
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
TESE DE DOUTORADO

Rodolfo Teixeira de Souza

EFEITOS DE SUPERFÍCIE EM NEMÁTICOS CONFINADOS:
SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL E TEORIA ELÁSTICA

Maringá, Fevereiro de 2012

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
TESE DE DOUTORADO

Rodolfo Teixeira de Souza

EFEITOS DE SUPERFÍCIE EM NEMÁTICOS CONFINADOS:
SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL E TEORIA ELÁSTICA

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista

Tese de Doutorado apresentada à Uni-
versidade Estadual de Maringá para a
obtenção do título de doutor em Física.

Maringá, Fevereiro de 2012

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

S729e Souza, Rodolfo Teixeira de
Efeitos de superfície em Nemáticos confinados : simulação
computacional e teoria elástica / Rodolfo Teixeira de
Souza. -- Maringá, 2012.
107 f. : figs., grafs., tabs.

Orientador: Profº Drº Luiz Roberto Evangelista.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá,
Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em
Física, 2012.

1. Cristal líquido nemático. 2. Dinâmica de fluídos. 3.
Transição de Fréedericksz. 4. Teoria elástica. 5. Simulação
de Monte Carlo. 6. Defeitos topológicos. I. Evangelista,
Luiz Roberto, orient. II Universidade Estadual de Maringá.
Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em
Física. III. Título.

CDD 22. ed. 530.429
masa-000765

Agradecimentos

Sou primeiramente grato a Deus por ter me concedido o dom da vida, ter me dado o presente de nascer na família que nasci e conhecido a mulher com que divido meu caminho.

À minha esposa e amiga Tatiane por me permitir estar ao seu lado e ajudar, todos os dias, a tornar-me um ser humano melhor.

À Marta, Bene e Flavia, pela educação, carinho e atenção.

Ao professor e amigo Luiz Roberto Evangelista pelas longas, estimulantes e valiosas discussões.

Ao Paolo Pasini e Cesare Chiccoli pela hospitalidade e atenção que dispuseram a mim e à minha esposa durante o período na Itália.

À Hatsumi Mukai a quem serei sempre grato.

Aos amigos que dividiram a sala de pós-graduação e me acompanharam naquele sempre oportuno e estimulante café!

Aos amigos de outrora, que tomaram os seus caminhos, mas que serão sempre lembrados.

À Akiko Nisida pela competência na secretaria do PFI.

Ao CNPq e à CAPES pelo suporte financeiro no Brasil e na Itália.

À todos que direta ou indiretamente contribuíram para esse trabalho.

*"Serenidade, simplicidade
e humildade..."*

Resumo

O perfil do vetor diretor do meio nemático é determinado a partir da minimização da densidade de energia livre de Frank e por meio de métodos de simulação computacional. Uma variedade de situações foram analisadas, focalizando os efeitos da superfície confinante. Em uma amostra cilíndrica, submetida a um campo elétrico radial, a transição de Fréedericksz e a criticalidade dessa transição são investigadas, sendo encontrados os expoentes críticos. A configuração do diretor é obtida de maneira analítica e texturas ópticas são construídas para uma amostra com pequenas inhomogeneidades nas superfícies. Situações dinâmicas são abordadas para investigar o papel da energia de ancoramento e da viscosidade de superfície sobre a relaxação do diretor em amostras planas. No caso em que os eixos fáceis possuem dependência temporal, o perfil do diretor é escrito por meio de funções de Green; em seguida, teoria de perturbação é utilizada para tratar o caso em que o campo elétrico varia no tempo.

O método de simulação de Monte Carlo é abordado e ilustrado com o modelo de Ising e com o modelo de Lebwohl-Lasher. A situação de uma amostra cilíndrica com ancoramento forte e condições de contorno antagonísticas é investigada para analisar os efeitos da inversão da orientação sobre as superfícies. Além disso, é analisada a transição na orientação sobre a parede quando a amostra possui também condições de ancoramento híbridas. Em ambos os problemas, teoria elástica e simulações de Monte Carlo foram utilizados para propiciar a comparação entre os métodos. Texturas ópticas são analisadas para estudar a formação de defeitos topológicos induzida pelas condições de contorno. O modelo de Lebwohl-Lasher é discutido para mostrar a relação entre o surgimento deles com a espessura da amostra. Os defeitos são também analisados com o pseudo-potencial anisotrópico de Grunh-Hess-Romano-Luckhurst. Diversos conjuntos de constantes elásticas foram analisados para investigar a relação entre elas, a formação e a carga topológica dos defeitos. Novamente, uma comparação com a teoria elástica é realizada.

PALAVRAS CHAVE: Teoria elástica, geometria cilíndrica, viscosidade de superfície, Simulações de Monte Carlo, Potencial de GHRL, defeitos topológicos.

Abstract

The profile of the vector through the nematic director is determined from minimizing the free energy density of Frank and simulation methods. A number of situations were analyzed focusing on the effects of the confining surface. In a cylindrical sample, subjected to a radial electric field, the transition from Fréedericksz and criticality of this transition are investigated, and found the critical exponents. The configuration of the director is obtained in an exact way and optical textures are built for a sample with small inhomogeneities on the surfaces. Dynamic situations are taken to investigate the role of the anchoring energy and surface viscosity on the relaxation of the director on flat samples. In the case that the axes have easy time dependence, the director profile is written by means of Green's functions, then perturbation theory is used to treat the case where the electric field varies in time.

The method of Monte Carlo simulation is discussed and illustrated with the Ising model and the Lebwohl-Lasher model. The situation of a cylindrical sample with strong anchoring and antagonistic boundary conditions are investigated to analyze the effects of reversing the orientation on the surfaces. Moreover, the transition is analyzed in the orientation on the wall when the sample also has hybrid anchoring conditions. In both problems, elastic theory and Monte Carlo simulations were used to provide a comparison between the methods. Optical textures are analyzed to study the formation of topological defects induced by the boundary conditions. The Lebwohl-Lasher model is discussed to show the relationship between their appearance with the sample thickness. The defects are also analyzed with the anisotropic pseudo-potential to Grunh-Hess-Romano- Luckhurst. Several sets of elastic constants were analyzed to investigate the relationship between them, the formation of defects and the topological charge. Again, a comparison with the elastic theory is performed.

KEY WORDS: elastic theory, cylindrical geometry, surface viscosity, Monte Carlo simulations, GHRL potential, topological defects.

Sumário

Resumo	5
Abstract	6
Introdução	9
1 Princípios fundamentais - fase nemática	12
1.1 Parâmetro de ordem	13
1.2 Elementos da teoria elástica	16
1.2.1 Aproximação elástica para a energia livre	16
1.2.2 Interação com campo elétrico	18
1.3 Efeitos de superfície	19
1.4 Condições de contorno	21
2 Geometria cilíndrica e viscosidade de superfície - problema elástico	23
2.1 Geometria cilíndrica	23
2.1.1 Criticalidade da transição de Freédericksz em geometria cilíndrica	23
2.1.2 Amostra inhomogênea	30
2.2 Efeitos dinâmicos	37
2.2.1 A relaxação da deformação elástica	38
2.2.2 Viscosidade de superfície - célula simétrica	41
2.2.3 Viscosidade de superfície - célula assimétrica	43
2.2.4 Abordagem perturbativa	53
2.3 Considerações sobre a teoria elástica	58
3 Simulações de Monte Carlo	61
3.1 Noções básicas	61
3.2 O algoritmo de Metropolis	62
3.3 Simulações aplicadas aos cristais líquidos	65
3.4 O modelo de Lebwohl-Lasher	66
3.5 O modelo de GHRL	67
3.6 Texturas simuladas	69

4	Simulações de Monte Carlo: cilindros concêntricos e defeitos topológicos	71
4.1	Cilindros Concêntricos	71
4.1.1	Ancoramento forte	72
4.1.2	Ancoramento fraco e a transição de ordem na superfície	79
4.2	Defeitos topológicos	87
4.2.1	Célula híbrida com o potencial de Lebwohl-Lasher	88
4.2.2	Defeitos com o potencial de GHRL	94
4.2.3	A Simulação dos defeitos	101
	Conclusões	102
	Referências Bibliográficas	104

Introdução

Uma das principais revoluções na área dos mostradores de informação deve-se à descoberta de uma classe de materiais que apresentam uma fase intermediária entre o estado sólido e líquido: **os cristais líquidos**. Hoje, nem é preciso destacar a importância desses materiais em virtude do grande uso principalmente nos mostradores de celulares e *tablets*, além de dispositivos simples como relógios e calculadoras.

Os cristais líquidos estão incluídos em uma classe de materiais chamados *fluidos complexos*, na qual também estão líquidos comuns como a água e o sangue. Historicamente, as primeiras observações das fases líquido-cristalinas deram-se em 1888 pelo austríaco Frederich Reinitzer e pelo alemão Otto Lehmann. De maneira geral, as mesofases dos cristais líquidos apresentam arranjo molecular semelhante ao de sólidos cristalinos além de birrefringência; apresentam ainda desordem posicional e fluidez, características de líquidos isotrópicos.

Com o avanço de tecnologias capazes de desenvolver e investigar filmes cada vez mais finos, a interação desses materiais com as superfícies passou a receber maior atenção dos pesquisadores. Embora os fenômenos de superfície sejam já conhecidos e muitos problemas tecnológicos que surgiram na fabricação de *displays* tenham sido superados, pouco se sabe acerca da natureza física dessa interação. De fato, torna-se um problema simplesmente definir com precisão onde está a superfície [1]. Desse modo, todo conhecimento que se acumular a respeito de fenômenos de superfície contribui para que seja possível compreender melhor essa interface.

Assim, nosso trabalho tem por objetivo estudar alguns problemas cujo enfoque está principalmente em efeitos de superfície representadas pelas condições de contorno. Os sistemas serão tratados do ponto de vista da teoria elástica e, em um segundo momento, por meio também de simulações de Monte Carlo.

A teoria elástica é uma das mais importantes linhas de pesquisas em fluidos complexos do grupo de Maringá [2, 3]. Além dos trabalhos mostrados nesta tese, participamos da investigação das respostas elétricas durante o processo de reorientação induzido pelo campo aplicado; estudamos o problema no caso de ancoramento forte [4, 5] onde encontramos que na transição de Fréedericksz a corrente elétrica apresenta uma descontinuidade cuja amplitude depende de propriedades do cristal líquido; outro problema trata da situação de ancoramento fraco [4, 6], onde sugerimos uma técnica experimental para determinar a intensidade do ancoramento medindo a corrente elétrica.

Já as simulações de Monte Carlo correspondem a uma abordagem nova dentro do grupo de

Maringá. Durante o período de doutoramento, desenvolvemos um projeto de doutorado sanduíche, financiado pela CAPES, com o grupo dos Drs. Paolo Pasini e Cesare Chiccoli, além de colaborar com o Prof. Dr. Claudio Zannoni, todos de Bolonha, Itália. Os três pesquisadores mundialmente reconhecidos atuam na área de simulações, principalmente utilizando o método de Monte Carlo, tendo, inclusive, editado diversos livros nesta área [7, 8, 9]. A simulação computacional é uma ferramenta bastante útil na busca por informações termodinâmicas, mas pode também ser de grande ajuda na descrição da organização molecular no interior da amostra. O nosso trabalho traz resultados de simulações envolvendo problemas com essa característica; a temperatura é fixa e baixa o suficiente para que a ordem da fase nemática se mantenha próximo da unidade. Buscamos, então, pela configuração média que os vetores, que representam os eixos longos das moléculas, adotam no sistema quando submetidos a determinadas condições de borda.

O presente trabalho, então, pode ser dividido em duas grandes partes. A primeira diz respeito a análises utilizando apenas a teoria elástica, enquanto na segunda incorporamos a ferramenta de simulação. Já no que tange aos problemas investigados, tratamos de diversos casos em geometria cilíndrica, o papel da viscosidade de superfície e os defeitos topológicos induzidos pela superfície.

Amostras cilíndricas têm apresentado diversos efeitos não observados em amostras planas [10, 11, 12, 13]. Efeitos como transição de Fréedericksz na ausência de campo, variando apenas parâmetros geométricos do sistema, podem ser encontrados nessa geometria. Torna-se, então, um ambiente rico em efeitos não usuais. Associado a essa geometria, consideramos ainda o caso em que as superfícies possuem inhomogeneidades na direção do eixo fácil. Superfícies não lisas têm despertado interesse desde o pioneiro trabalho de Berreman [14], que analisou o efeito de uma superfície em formato sinusoidal, com ancoramento forte, sobre a orientação do diretor nemático.

A geometria cilíndrica também pode modificar situações que seriam bastante simples em geometria plana. Um problema clássico de teoria elástica consiste em determinar a espessura crítica de uma amostra com condições de contorno antagonísticas e ancoramento híbrido [2]. Nesse caso, quando a espessura tem o mesmo valor do comprimento de extrapolação, a amostra torna-se completamente uniforme. Quando a amostra é cilíndrica, entretanto, a orientação nas paredes exercem muito mais influência sobre a configuração do diretor do que no caso plano. Isto é, no caso plano, não há qualquer diferença se o ancoramento planar é na parede superior ou inferior; no caso cilíndrico, contudo, é são situações bastante distintas se a condição planar está no cilindro interno ou no externo, em razão da quantidade de moléculas em cada superfície. Por esse motivo, o problema clássico da teoria elástica pode sofrer grandes modificações no caso cilíndrico, como será visto em detalhes.

Efeitos dinâmicos estão naturalmente presentes no meio nemático. Quando um campo elétrico é aplicado, ele produz um torque na molécula movendo o diretor e o fluido [15]. Torna-se então um problema matemático bastante complexo. O que se faz para contornar essa dificuldade é tratar apenas a situação de equilíbrio ou restringir a análise com algumas aproximações. Desse modo, efeitos viscosos podem ser estudados considerando a aproximação de pequenas distorções. Entretanto, na relaxação do sistema a partir de um estado deformado por um campo elétrico

para a condição de equilíbrio em que o campo é desligado abruptamente, há certos problemas de divergência na segunda derivada do ângulo do diretor [16]. Além disso, na superfície pode também existir uma oposição à variação do diretor, i.e., pode haver uma viscosidade na superfície que é diferente daquela do volume [17]. Nesse sentido, tanto campo elétrico quanto eixos fáceis devem ser tratados com certo cuidado para oferecer as condições adequadas para evitar as divergências.

Quando a amostra relaxa após passar por uma transição da fase isotrópica para a fase nemática, podem surgir vários domínios, i.e., regiões com orientações diferentes. Nas fronteiras entre domínios, as orientações podem favorecer o surgimento de defeitos topológicos [11]. Os defeitos, porém, podem-se formar por outras razões; uma delas, em virtude das condições de contorno associadas com a espessura fina de uma amostra plana [18]. Uma amostra plana que induz à desordem no arranjo das moléculas ancoradas em uma das placas, pode apresentar defeitos topológicos se as dimensões laterais da amostra forem muito maiores do que a espessura. Esse fenômeno pode ser abordado pelas simulações computacionais, na qual podemos simular uma textura óptica bastante rica em detalhes. É possível ainda que as constantes elásticas, presentes no cristal líquido, afetem a formação dos defeitos.

A tese está organizada como segue: no primeiro capítulo trataremos os principais aspectos da fase nemática e da teoria elástica, energia livre, interação com campo e superfície e condições de contorno; no segundo capítulo discutimos nossas pesquisas em geometria cilíndrica, investigando a criticalidade da transição de Fréedericksz e uma amostra inomogênea, além do problema da relaxação envolvendo viscosidade de superfície. O terceiro capítulo corresponde a um breve tutorial sobre como são feitas as simulações de Monte Carlo; nele abordamos o algoritmo de Metropolis, ilustrado com o modelo de Ising, além de discutir como são calculados o parâmetro de ordem e as texturas ópticas simuladas; discutimos também o clássico modelo de Lebwohl-Lasher e introduzimos brevemente o potencial anisotrópico. O quarto capítulo compreende nossas pesquisas utilizando as simulações de Monte Carlo, tanto no que concerne à geometria cilíndrica quanto aos defeitos topológicos.

O trabalho se encerra com um breve capítulo dedicado às conclusões.

Capítulo 1

Princípios fundamentais - fase nemática

De maneira geral, as moléculas de cristal líquido (CL) são moléculas anisotrópicas. Basicamente, em formato de bastão ou disco, tendem a manter-se paralelas umas às outras e gerando uma ordem orientacional. Claro que em considerando temperaturas mais baixas, a diminuição da agitação térmica faz com que essa nem sempre seja a situação estável e, desse modo, fases com outras simetrias podem ser observadas naturalmente. A fase ordenada com simetria mais simples é a fase nemática. Nessa fase, a ordem orientacional é de longo alcance e a ordem posicional é de curto alcance. As posições dos centros de massa das moléculas estão distribuídas aleatoriamente no espaço, enquanto que a distribuição das direções das moléculas permite definir uma direção média para a fase. Ao vetor unitário que representa essa direção média damos o nome de **diretor** e o representamos pelo vetor \vec{n} . Como as moléculas são apolares, há uma equivalência entre as direções \vec{n} e $-\vec{n}$. Quando consideramos uma amostra com ordem uniforme, podemos deixar de lado as interações em nível microscópico considerando seu efeito na amostra como um todo. A partir desse ponto de vista, é possível desenvolver uma teoria fenomenológica que leve em conta apenas as deformações em nível macroscópico; essa teoria é chamada de **teoria elástica de Frank**. Com a presença de um agente externo, por exemplo um campo elétrico (ou magnético) e ou uma superfície ancoradora, o campo vetorial do diretor pode ser função da posição. Nos casos em que a amostra está livre, uma solução trivial do tipo $\vec{n}(\vec{r}) = \vec{n}_0$ é, muitas vezes, encontrada. O estudo das deformações em amostras nemáticas é um campo extenso e já muito consolidado, no qual diversos trabalhos e livros mostram os princípios básicos e inúmeras aplicações [2, 15]. Nesse capítulo mostraremos como é introduzido o parâmetro de ordem, discutindo o modelo de Maier-Saupe para a transição da fase nemática para a fase isotrópica (transição N→I) e, em seguida, discutiremos os aspectos básicos para a obtenção da energia livre, alguns efeitos de superfície e campos elétricos, e como esses efeitos afetam as condições de contorno.

1.1 Parâmetro de ordem

Genericamente CLs podem ser separados em duas fases: orientada (anisotrópica) e desorientada (isotrópica) [19]. Para descrever como o sistema parte de um estado ordenado e atinge o estado desordenado, ou vice-versa, podemos associar a cada fase um valor de um parâmetro de ordem.

Para definir o parâmetro de ordem, tomamos um vetor, \vec{a} , que representa a direção do eixo longo de uma única molécula de CL e o já mencionado vetor \vec{n} que representa a orientação média das moléculas. Os vetores estão ilustrados na Fig. 1.1. Com estes dois vetores, notamos que o

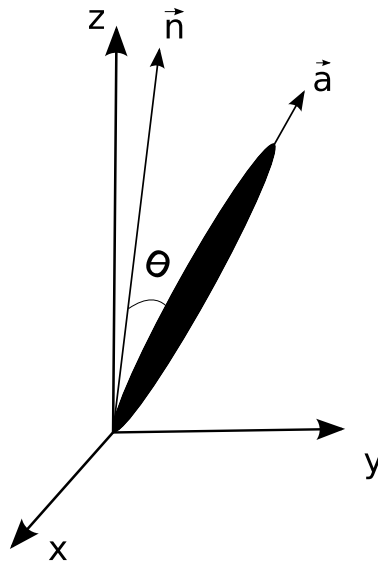


Figura 1.1: Ilustração dos vetores \vec{a} e \vec{n} para uma molécula calamítica (formato de bastão).

valor médio $\langle(\vec{n} \cdot \vec{a})\rangle$ é nulo, em virtude da simetria na inversão de \vec{n} por $-\vec{n}$ da fase nemática ou da fase isotrópica. Porém, quando computamos a quantidade

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

com θ o ângulo entre \vec{a} , obtemos uma medida não nula que indica o quanto a orientação das moléculas difere da orientação média. Na fase isotrópica, \vec{a} se orienta em todas as direções e

$$\langle(\vec{n} \cdot \vec{a})^2\rangle = \frac{\int \cos^2 \theta d\Omega}{\int d\Omega} = \frac{1}{3},$$

com $d\Omega$ o elemento de ângulo sólido. Em uma fase totalmente orientada, esta grandeza assume valor igual a $\langle(\vec{n} \cdot \vec{a})^2\rangle = 1$, já que todas as moléculas se orientam na mesma direção de \vec{n} . Desta maneira, esse valor médio pode ser usado para definir um parâmetro que mede a ordem do sistema, um parâmetro de ordem que caracteriza matematicamente em que fase o sistema se

encontra; assim, definimos

$$S = \frac{3}{2} \left(\langle (\vec{n} \cdot \vec{a})^2 \rangle - \frac{1}{3} \right) = \langle P_2(\cos \theta) \rangle, \quad (1.1)$$

no qual $P_2(\cos \theta)$ é polinômio de Legendre de segunda ordem de $\cos \theta$; na fase totalmente orientada $S = 1$ e $S = 0$ na fase isotrópica.

A interação entre um par de moléculas na fase nemática, em uma primeira aproximação, não dependeria da posição, apenas da orientação das moléculas vizinhas; assim, uma expressão que levasse em conta apenas os termos orientacionais contemplaria as principais características da fase nemática. Algumas aproximações foram propostas por Maier e Saupe numa série de trabalhos publicados entre os anos de 1958 e 1960 [20]. Eles sugeriram que a parte orientacional da interação de van der Waals, entre um par de moléculas apolares em formato de bastão, reduz-se a um campo interno sentido por uma molécula produzido pela média sobre as posições e orientações de todas as suas vizinhas, que nada mais é que a aproximação de campo médio; admitiram que não há anisotropia nas correlações posicionais (simetria cilíndrica). Essas aproximações resultam em um potencial efetivo que pode ser escrito, em forma simplificada, como:

$$U(\theta) = -\frac{A}{V^2} S P_2(\cos \theta), \quad (1.2)$$

com V é o volume molecular, A é uma constante que não depende da temperatura, volume ou pressão e tem dimensão de energia vezes volume ao quadrado e θ é o ângulo como definido anteriormente. Notamos que $U = 0$ se $S = 0$, não havendo ordem. Definindo $J = A/V^2$, podemos escrever a distribuição de probabilidades de se encontrar uma molécula com energia U e orientado com eixo longo tendo um ângulo θ em relação à média. Da teoria estatística de Maxwell-Boltzmann, encontramos

$$p(\theta) = \frac{1}{Z(T)} e^{\beta J S P_2(\cos \theta)}, \quad (1.3)$$

com $\beta = 1/K_B T$, sendo $Z(T)$ a função de partição do sistema, definida por

$$Z(T) = 2\pi \int_{-1}^1 d(\cos \theta) e^{\beta J S P_2(\cos \theta)} = 4\pi \int_0^1 d(\cos \theta) e^{\beta J S P_2(\cos \theta)}. \quad (1.4)$$

A distribuição de probabilidades $p(\theta)$ permite obter o valor médio de qualquer grandeza física presente no sistema, inclusive o valor médio de $P_2(\cos \theta)$, que fornece o parâmetro de ordem S . Usamos então a auto-consistência da teoria para obter a expressão:

$$\langle P_2(\cos \theta) \rangle = S = \frac{\int_0^1 d(\cos \theta) P_2(\cos \theta) e^{\beta J S P_2(\cos \theta)}}{\int_0^1 d(\cos \theta) e^{\beta J S P_2(\cos \theta)}}. \quad (1.5)$$

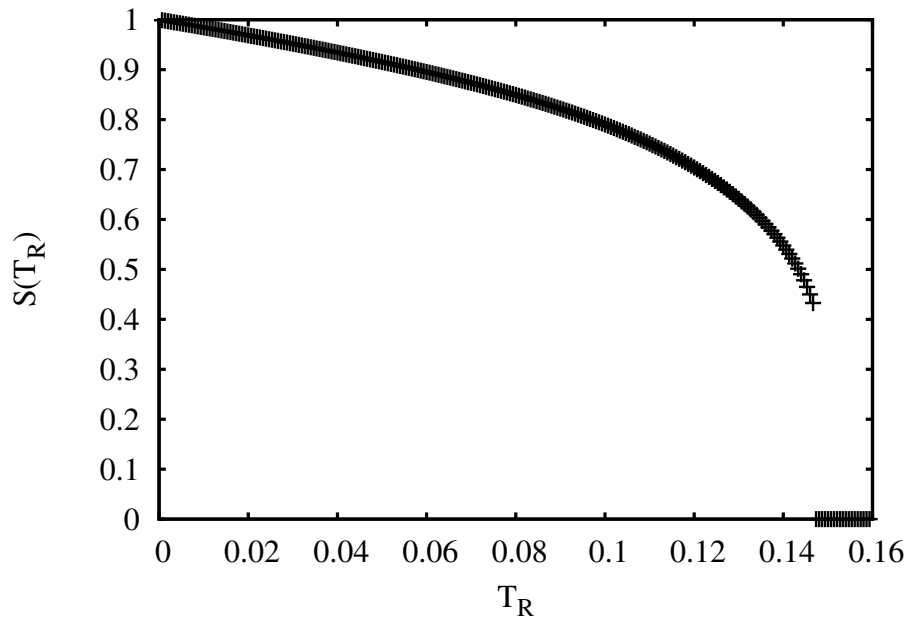


Figura 1.2: Gráfico de S em função da temperatura reduzida T_R . Podemos ver claramente um salto no andamento do parâmetro de ordem do sistema.

Definindo $T_R = 3K_B T / 2J$ construímos o perfil de S em função de T_R mostrado na Fig. 1.2. É notável que o parâmetro de ordem salte de $S \approx 0.43$ para $S = 0$ na temperatura de transição $T_{RC} = 0.1468$, o que indica transição de fase de primeira ordem, o primeiro grande resultado da teoria que coincide com o observado experimentalmente. Resolvendo para T obtemos $T_C = 0.2202JK_B$. Este resultado mostra a existência da fase orientada (fase nemática) para uma temperatura abaixo de T_C .

O parâmetro de ordem pode ser determinado experimentalmente com medidas de vários parâmetros: anisotropia diamagnética, anisotropia elétrica, birrefringência. Desse modo, é possível associar os resultados experimentais com esse parâmetro de ordem. A transição de fase N→I é descontínua, de primeira ordem, como predita pelo modelo de Maier-Saupe com a aproximação de campo médio é encontrada experimentalmente; além disso, o valor limite do parâmetro de ordem próximo à transição é em torno de 0.4 e o valor do parâmetro de ordem na mais baixa temperatura é em torno de 0.6; o modelo de Maier-Saupe é bastante simplificado e reproduz qualitativamente os dados da transição. No capítulo 3, vamos abordar essa mesma transição do ponto de vista simulacional, adotando o método de Monte Carlo associado ao modelo de Lebwohl-Lasher para encontrar a transição de fase.

No que segue, vamos admitir que o parâmetro de ordem é o mais próximo possível da unidade. Nesse cenário, as moléculas de CL podem ser observadas não mais como moléculas individuais, mas como um conjunto delas formando um campo vetorial, no qual a direção em todo ponto coincide com a orientação média das moléculas; a abordagem da teoria elástica do contínuo, muito adotada em meios cristalinos sólidos, pode ser usada para se obter o perfil das deformações

em amostras liquido-cristalinas submetidas a ações externas.

1.2 Elementos da teoria elástica

Para o CL que se encontra na fase nemática, uma abordagem fenomenológica permite determinar o perfil do diretor quando campos externos ou superfícies estão influenciando o sistema. Nesse caso, com parâmetro de ordem uniforme, a descrição do sistema passa por estabelecer o perfil do campo vetorial $\vec{n}(\vec{r})$ que, inevitavelmente, irá depender dos parâmetros de agentes externos, como a intensidade do campo elétrico, a intensidade da interação e a orientação imposta pela superfície.

1.2.1 Aproximação elástica para a energia livre

Como dissemos, se o meio está livre de distorções, então o vetor diretor é uniforme; essa configuração possui uma densidade de energia f_0 . Quando o sistema está distorcido, há um aumento dessa energia que muda de acordo com a forma da distorção. No entanto, se o objetivo é causar uma distorção, ou investigar a energia necessária para produzi-la, devemos considerar as variações (derivadas) espaciais do diretor. Consideramos então, que a densidade energia livre seja função das derivadas das componentes do diretor:

$$f \equiv f(n_{i,j}),$$

com $n_{i,j} = \partial n_i / \partial x_j$ o chamado tensor das deformações; assim, a energia livre é dada pela quantidade f integrada em todo o volume da amostra. Além disso, precisamos considerar que o campo vetorial \vec{n} seja um campo contínuo, isto é, definido em qualquer ponto no interior da amostra. Em um sistema grande, esta aproximação é bastante razoável. Para simplificar, sem perder, porém, a generalidade, consideramos o fluido com densidade e parâmetro de ordem uniformes. Um aspecto importante a ser ressaltado neste ponto é que, dado que agora as moléculas podem assumir direções diferentes no espaço, é possível que o parâmetro de ordem global, aquele em que se toma a média sobre TODAS as moléculas do volume, não seja necessariamente próximo de 1, nem mesmo uniforme, podendo ser até nulo. Entretanto, nos referimos aqui ao parâmetro de ordem local, aquele que é calculado sobre um elemento finito de volume ΔV no qual o parâmetro de ordem é tal que seu valor seja o mesmo em qualquer outro elemento de volume; ΔV é muito menor que o volume da amostra, mas grande o suficiente para que haja uma grande quantidade de moléculas. Para descrever as deformações, podemos desenvolver f em uma série de potências de $n_{i,j}$ e considerar que as deformações são pequenas de tal modo que potências de ordem superior a 2 são desprezíveis, isto é, $|n_{i,j}| \ll 1$. Se levarmos em consideração a simetria da fase nemática

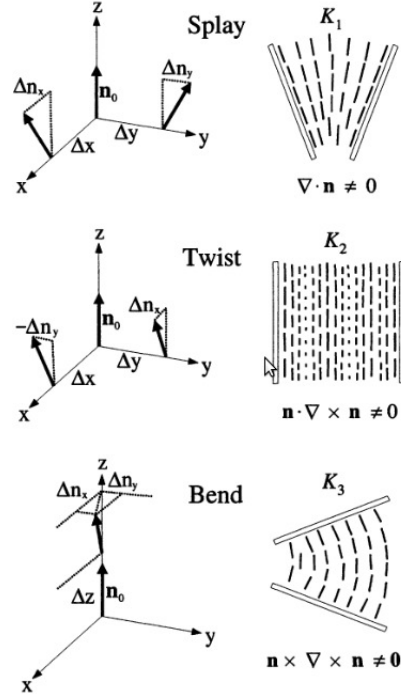


Figura 1.3: Ilustrações das constantes elásticas e das distorções a elas associadas.

uniaxial, isto é, o estado \vec{n} é equivalente ao estado $-\vec{n}$ encontramos a densidade de energia elástica como sendo [2, 15]

$$f_{FRANK} = \frac{1}{2} (K_1[\nabla \cdot \vec{n}]^2 + K_2[\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n}]^2 + K_3[\vec{n} \times \nabla \times \vec{n}]^2), \quad (1.6)$$

que é conhecida como energia livre de Frank, em que as constantes K_i são constantes elásticas, chamadas $i = 1$ *splay*, $i = 2$ *twist* e $i = 3$ *bend*, que representam a dificuldade em distorcer o diretor em determinadas direções, ilustradas pela Fig. 1.3.

É importante mencionar que durante o desenvolvimento para se obter a Eq. 1.6 para a densidade de energia livre, existe mais um termo, relacionado às deformações na superfície causadas pelo volume. No contexto desta tese, um termo de superfície tem particular importância. Contudo, o termo de superfície que vamos introduzir na seção 1.3, compreende, fenomenologicamente, a contribuição efetiva da superfície sobre a deformação do diretor nemático[2].

Para que a expressão da densidade de energia livre de Frank, como ressaltamos, seja razoável é importante que o diretor varie pouco ao longo de distâncias comparáveis às dimensões moleculares e que o parâmetro de ordem seja uniforme e próximo da unidade. Teorias mais gerais nas quais derivadas de ordem superior ou potências maiores são permitidas no desenvolvimento em série de potências da energia livre foram propostas por Nehring e Saupe [2], embora apareçam alguns problemas de interpretação das constantes que surgem durante esse desenvolvimento. Teorias com parâmetro de ordem que varia com a posição e temperatura também foram desenvolvidas e são muito utilizadas em vários estudos numéricos e analíticos; trata-se de uma teoria de Landau de Gennes modificada para incorporar a teoria de Frank [21]; de maneira geral, uma teoria com

essa abordagem consiste em considerar as constantes elásticas como dependentes do parâmetro de ordem, além de termos acoplados de S e \vec{n} . Uma teoria semelhante à de Frank também é possível obter para sistemas biaxiais, onde diversas outras constantes e termos surgem [22, 23].

1.2.2 Interação com campo elétrico

Muitas das aplicações tecnológicas de um CL dependem de campos elétricos externos. O campo tem o efeito de modificar a orientação das moléculas, de acordo com algumas propriedades do meio. As moléculas podem interagir também com campos magnéticos; de fato, a grande maioria dos CL são diamagnéticos e respondem muito fracamente aos estímulos magnéticos. As moléculas de CL são eletricamente neutras na ausência de campo elétrico; entretanto, quando um campo é aplicado, as cargas procuraram as extremidades das moléculas, gerando um dipolo induzido pelo campo. Contudo, há cristais líquidos polares, no qual o dipolo elétrico é permanente. O dipolo pode ser gerado em dois sentidos: paralelo ou perpendicular ao eixo longo, como ilustra a Fig. 1.4. Dependendo de como o dipolo for induzido, o campo pode orientar o diretor paralela ou perpendicularmente à sua direção; outro fator importante é que o campo aplicado na direção positiva ou negativa não deve causar diferença; assim, a energia livre de interação com o campo deve ter essa característica. Em alguns sistemas mais complexos, configurações bi-estáveis são alcançadas com aplicação de campos externos; nesses sistemas, o campo elétrico é ligado e o sistema adquire uma certa configuração, que é mantida mesmo quando o campo é desligado, sendo necessário outro campo para que o sistema volte à configuração inicial.

Para se determinar a contribuição à energia livre, o procedimento é semelhante ao anterior, com a diferença que f agora deve ser função de $n_{i,j}$ e \vec{E} . A energia livre de interação com o campo é, então,

$$f_{EL} = -\frac{1}{2}\epsilon_a(\vec{n} \cdot \vec{E})^2; \quad (1.7)$$

em que $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ é chamada **anisotropia dielétrica**, e \parallel e \perp referindo-se à direção de \vec{n} . Se $\epsilon_a > 0$, f_{EL} é mínima para o caso de \vec{n} paralelo a \vec{E} . Por outro lado, se $\epsilon_a < 0$, f_{EL} adquire o menor valor se o campo elétrico e o vetor diretor forem perpendiculares. Assim, no caso de um campo elétrico aplicado a uma amostra, temos que levar em conta as interações elásticas e o termo de interação com o campo, somando os dois.

Sem dúvida o uso de campos elétricos para orientar as moléculas tem um papel fundamental no uso de CL na tecnologia dos mostradores de informação. Quando campos elétricos ou magnéticos são aplicados em amostras planas (*slab*) cujas moléculas próximas às superfícies possuem direções fixas e perpendiculares à direção do campo (ou paralelos em caso de anisotropia dielétrica negativa), existe, nas regiões internas do volume, uma competição entre a direção imposta pela superfície e a direção imposta pelo campo. Se a intensidade do campo é pequena, a orientação da superfície se impõe à amostra inteira. Contudo, se a intensidade do campo elétrico for suficientemente grande, as moléculas do volume passarão a orientar-se na direção dele. Há,

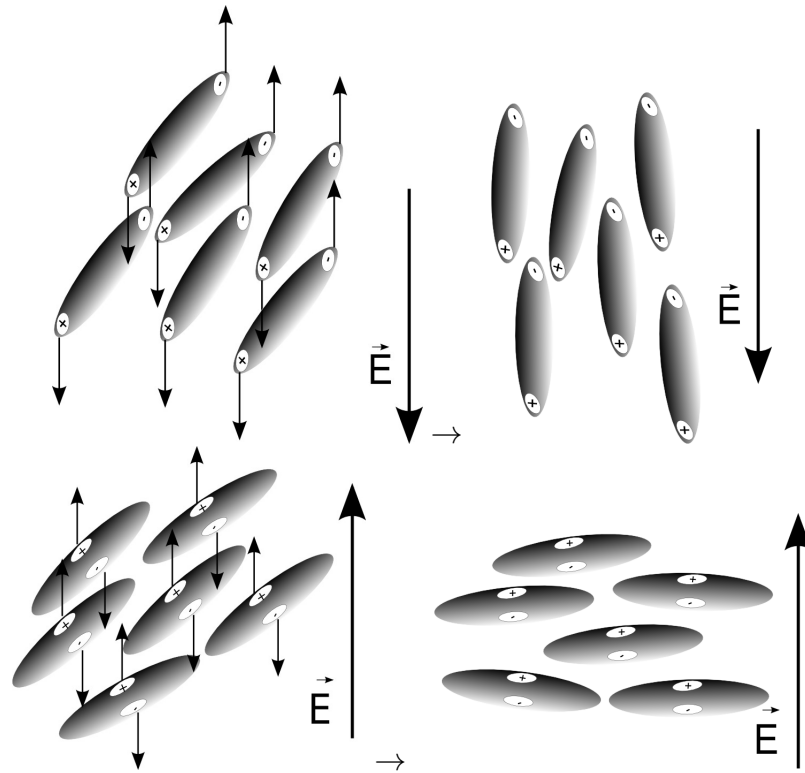


Figura 1.4: Dependendo do tipo de cristal líquido, o campo elétrico pode induzir nas moléculas uma orientação paralela ou perpendicular ao sentido do campo.

então, um valor crítico para o campo elétrico onde ocorre a transição de uma configuração para a outra. Para amostras típicas, de espessura da ordem de $1\mu m$, a voltagem capaz de fazer essa deformação é da ordem de $1V$. Esse fenômeno, conhecido como transição de Fréedericksz (TF), é um dos princípios para a construção dos mostradores de cristal líquido; quando uma amostra, adequadamente orientada, está localizada entre polarizadores cruzados, e um feixe de luz cruza o conjunto polarizador-amostra-analisador, a transição de Fréedericksz permite o controle entre a passagem ou não de luz através do conjunto. Esse controle vai definir se o pixel aparecerá acessado ou apagado no mostrador.

No próximo capítulo, estudaremos a transição de Fréedericksz para uma amostra cilíndrica, obtendo o valor do potencial crítico e analisando a criticalidade da transição. Além da transição de Fréedericksz, os efeitos de campos elétricos sobre a deformação de uma amostra e sobre a dinâmica de relaxação do ordenamento são problemas relevantes e serão consideradas em alguns problemas descritos também no próximo capítulo.

1.3 Efeitos de superfície

Se uma quantidade de CLN está em contato com outro material, uma superfície se forma nessa interface. Um dos efeitos que surge é a quebra de simetria quando as moléculas encontram

a superfície. Desse modo, há um acúmulo natural de moléculas na região próxima à superfície e, conseqüentemente, um aumento da ordem posicional. Outro efeito é a interação entre as moléculas do material do qual é composta a superfície com as moléculas de CL [1].

Ambos os fenômenos geram um efeito macroscópico: a orientação do diretor nas vizinhanças da superfície. Em outras palavras, a presença da superfície induz uma direção preferencial ao diretor; a esse fenômeno é dado o nome de ancoramento. Quando o sistema está na fase nemática, com temperatura bem inferior a temperatura de transição, o alcance da interação com a superfície é curto, se comparado com as dimensões da amostra, de modo que podemos considerar que a superfície atua apenas na região imediatamente próxima à superfície. Ou seja, dada uma amostra cuja placa esteja no plano $z = 0$, consideramos que nesse ponto a superfície influencia a orientação do diretor, que pode interferir na orientação de toda a amostra.

O potencial de superfície pode apresentar também um formato fenomenológico. A forma mais comum é a proposta por Rapini-Papoular [24]:

$$f_S = -\frac{W}{2}(\vec{n} \cdot \vec{n}_0)^2. \quad (1.8)$$

A Eq. 1.8 é uma das formas propostas e existem outras disponíveis na literatura [25]. W é um coeficiente que exprime o nível de acoplamento da superfície com as moléculas mais próximas e \vec{n}_0 é a direção do eixo fácil imposta pela superfície; geralmente, W vem dividido pela constante elástica, de modo que é definido o parâmetro $L = K/W$; L tem dimensão de comprimento e é chamado **comprimento de extrapolação**. Esse potencial consegue recuperar e reproduzir boa parte das propriedades elásticas encontradas experimentalmente.

Quando a temperatura está próxima da T_C (temperatura crítica) e as correlações começam a ficar muito maiores, o potencial de superfície se estende por distâncias maiores, amostra adentro. Uma grande discussão ainda está aberta na literatura sobre a natureza física e a forma matemática dessa interação. De fato, há trabalhos que consideram um potencial estérico do tipo delta [26, 27, 28], ou um potencial tipo lei de potência, com expoente -3 (Van der Waals) [29]; ambos os potenciais geram um parâmetro de ordem induzido pela superfície; isto é, se no volume o sistema está na fase isotrópica, próximo da superfície há um parâmetro de ordem não nulo, se a temperatura estiver próxima e acima da temperatura crítica. Contudo, dados experimentais recentes [30, 31] apresentam um comportamento diferente dos previstos pelas teorias. Isso mostra que, de acordo com os dados experimentais, o potencial não é nem do tipo delta nem lei de potência; é possível existir ainda a presença de um potencial não-local, isto é, um potencial efetivo que depende do potencial de todos os outros pontos da amostra.

Para fins práticos, com temperaturas fixas e bem abaixo da temperatura crítica, a forma de Rapini-Papoular consegue dar um amparo fenomenológico e os resultados apresentam boa concordância com os dados experimentais.

Uma aproximação é considerar que na parede o diretor não varia, independente do campo aplicado, ou independente das distorções de volume; esse caso é chamado ancoramento forte em

que consideramos $W \rightarrow \infty$ e $L \rightarrow 0$. Se W é finito, a situação é chamada de ancoramento fraco e L pode ser interpretada como a distância, virtual e externa à amostra, para o qual o ancoramento seria forte.

1.4 Condições de contorno

O problema de encontrar as deformações da amostra nemática passa por estabelecer qual, dentre todas as possíveis, minimiza a energia livre e satisfaz as condições de contorno. A energia livre da amostra é a soma das interações elásticas com as interações com agentes externos, sejam eles campos elétricos ou magnéticos, ou ainda a interação com superfícies; quando integrada sobre todo o volume da amostra, esse valor irá, obviamente, depender da forma matemática de $\vec{n}(\vec{r})$, ou seja, f é descrito por um funcional. Tais procedimentos correspondem ao cálculo variacional. No caso unidimensional, em que f é função de $g(x)$ e $g'(x) = dg/dx$, podemos escrever o funcional:

$$F[g(x)] = \int_{x_1}^{x_2} f(g, g'; x) dx,$$

na qual o ‘;’ indica que as funções g e g' são funções explícitas de x . A função que extremiza esse funcional é solução da equação diferencial de Euler-Lagrange

$$\frac{\partial f}{\partial g} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial g'} = 0. \quad (1.9)$$

Para definir as condições de contorno para o problema de ancoramento fraco, consideramos uma amostra com duas superfícies localizadas em $x = x_1$ e $x = x_2$ com energia de ancoramento escrita como $w(g)$ e que g_1 e g_2 são os valores para a função $g(x = x_1)$ e $g(x = x_2)$, respectivamente. Assim, as condições que a solução deve satisfazer são dadas por [2]

$$-\frac{\partial f}{\partial g'} + \frac{dw_1}{dg_1} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial f}{\partial g'} + \frac{dw_2}{dg_1} = 0. \quad (1.10)$$

No caso de ancoramento forte, o problema se reduz a considerar como condição de contorno apenas as condições

$$g(x = x_1) = g_1 \quad \text{e} \quad g(x = x_2) = g_2,$$

pois a superfície não permite variação do diretor na borda.

Do ponto de vista formal, a determinação da configuração de equilíbrio do perfil do diretor na situação de ancoramento forte corresponde ao problema de Dirichlet, enquanto que a situação de ancoramento fraco corresponde ao problema misto Dirichlet - Neumann. Neste trabalho, abordaremos problemas com ambos os tipos de ancoramento, discutindo inclusive amostras híbridas, com as duas situações presentes.

No próximo capítulo faremos uso da teoria elástica para tratar basicamente de dois problemas

distintos. O primeiro consiste em determinar algumas propriedades elásticas em um porção de CLN confinada em cilindros concêntricos; essa geometria tem-se mostrado rica em fenômenos não usuais como os que veremos aqui; por fenômenos não usuais, entendemos aqueles que não são obtidos em geometria plana, como em um *slab*. O segundo problema trata-se da relaxação do sistema para a situação de equilíbrio; esse problema leva em conta a contribuição da viscosidade de superfície. Diferentemente de certos problemas de contorno, as condições iniciais da amostra não podem ser quaisquer, mas devem satisfazer certas condições para evitar dificuldades envolvendo divergência das derivadas, como será visto em detalhes.

Capítulo 2

Geometria cilíndrica e viscosidade de superfície - problema elástico

Problemas elásticos têm por objetivo principal determinar o perfil do diretor. Em alguns sistemas, porém, o perfil depende de mais do que simplesmente as interações da fase nemática: dependem também de agentes externos e geométricos do confinamento. Neste capítulo mostramos alguns resultados que obtivemos utilizando a teoria elástica. O primeiro corresponde ao caso de uma amostra orientada da mesma forma nas duas superfícies com ancoramento forte, e aplicando um campo externo que força as moléculas a assumirem um sentido oposto ao da superfície. Além disso, estudamos o problema em ancoramento fraco, porém, com condições inomogêneas. Em seguida, o problema dinâmico da relaxação do sistema para a condição de equilíbrio é investigando, verificando a necessidade de se adotarem condições iniciais que respeitem também o problema elástico; por fim, consideramos a viscosidade de superfície e estudamos o problema em amostras planas, adotando dois métodos de solução: exata e a perturbativa.

2.1 Geometria cilíndrica

Investigar as deformações elásticas em meio nemático confinado em geometria cilíndrica é um problema clássico proposto por Meyer e estudado por diversos outros autores [10, 11, 12, 13, 32, 33, 34]. Alguns fenômenos não observados em geometria plana podem ocorrer devido ao confinamento e à organização das moléculas.

2.1.1 Criticalidade da transição de Freédericksz em geometria cilíndrica

Nesta seção, estudaremos a transição de Freédericksz (TF) em geometria cilíndrica com distorções permitidas apenas no plano polar, definindo um parâmetro de ordem para essa transição

e investigando seu comportamento próximo da transição [35].

Neste caso, a amostra nemática está contida entre dois cilindros de raios a e $b = \rho a > a$, com superfícies homogêneas; ρ é então a razão entre os raios dos cilindros. O alinhamento inicial é puramente radial. Na presença de um campo elétrico, para nemáticos com constante dielétrica negativa ($\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} < 0$), uma configuração distorcida pode ser encontrada no sistema se o campo for aplicado na direção radial. Vamos primeiro investigar a existência de uma TF sob essas condições e em seguida, verificar como se comporta o sistema nas vizinhanças dessa transição.

O diretor é definido como $\vec{n} = \cos \psi \hat{r} + \sin \psi \hat{\theta}$, com ψ é o ângulo entre \vec{n} e \hat{r} no plano polar. A geometria pode ser observada na Fig. 2.1

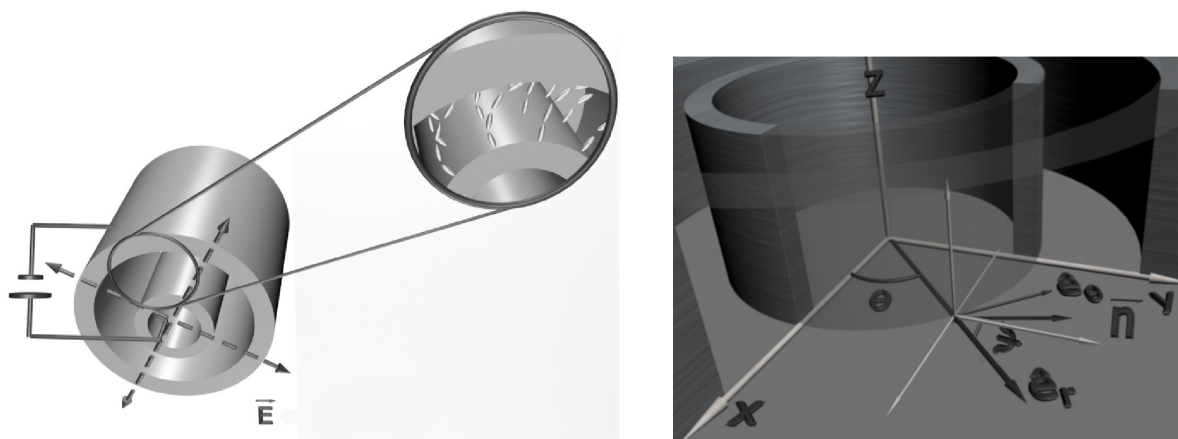


Figura 2.1: Amostra nemática limitada por dois cilindros de raio a e b . O ângulo ψ é mostrado para uma distorção no plano polar.

O problema a ser resolvido obedece a condições de contorno dadas por $\psi(a) = \psi(b) = 0$, considerando o caso de ancoramento forte. O campo elétrico é gerado por uma diferença de potencial $V = V(a) - V(b)$ entre os cilindros tal que:

$$\vec{E} = \frac{V}{(r \ln \rho)} \hat{r}.$$

A densidade de energia elástica é composta pela energia livre de Frank, com o termo de *twist* ausente, além do termo envolvendo o acoplamento elétrico. Desta forma, a energia livre por unidade de comprimento do cilindro no limite de pequenas distorções ($\psi \ll 1$) e desprezando termos constantes, é dada por

$$F = \pi K_3 \int_a^b \left[r \left(\frac{d\psi}{dr} \right)^2 - \frac{h}{r^2} \psi^2 \right] dr, \quad (2.1)$$

em que introduzimos as quantidades dimensionais

$$h = k - \frac{\epsilon_a V^2}{K_3 \ln^2 \rho} \quad \text{e} \quad k = \frac{K_1}{K_3} - 1,$$

com K_1 e K_3 , sendo, respectivamente, as constantes elásticas de *splay* e *bend*. Propomos a mudança de variável $r = ae^x$ (que será usada durante toda essa seção) que nos permite escrever (2.1) na forma mais simples

$$F = \pi K_3 \int_0^{\ln \rho} \left[\left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 - h\psi^2 \right] dx. \quad (2.2)$$

A equação de Euler-Lagrange utilizada na minimização do funcional acima reduz-se à equação diferencial

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + h\psi = 0, \quad (2.3)$$

cuja solução que satisfaz as condições de contorno é

$$\psi(x) = \psi_M \text{sen} \left[\frac{l\pi}{\ln \rho} x \right], \quad (2.4)$$

se $(l\pi)^2/(\ln \rho)^2 = h$, para $l = 1, 2, 3, \dots$. A quantidade ψ_M é a máxima amplitude de $\psi(x)$ e na aproximação de pequenas distorções deve ser considerada como muito pequena. Com a mudança de coordenada adotada, esse valor corresponde a ψ em um ponto intermediário da amostra, i. e., $\psi[(\ln \rho)/2] = \psi_M$, para $l = 1$.

A situação de menor energia corresponde a $l = 1$. Usando a definição de h dada acima, precisamos encontrar o valor que satisfaça $h = 0$; ao fazer isso, encontramos o valor crítico do potencial para a TF

$$V_c^2 = \frac{\pi^2 K_3}{|\epsilon_a|} \left(1 - \frac{\pi^2 k}{\ln^2 \rho} \right). \quad (2.5)$$

Se uma voltagem $V < V_c$ é aplicada, a energia elástica não admite outra configuração a não ser aquela puramente radial e o estado não distorcido é o que minimiza a energia livre. Se, por outro lado, $V > V_c$, a configuração radial fica instável e a solução que minimiza é aquela dada pela Eq. (2.4), com $l = 1$; isso quer dizer que a ação do campo elétrico externo consegue superar a contribuição elástica.

Uma importante característica da amostra confinada neste tipo de geometria é a possibilidade de existir uma TF na ausência de campo. Esse fenômeno foi teoricamente previsto em trabalhos anteriores de Willians e Halperin com distorções permitidas na direção axial [12]; eles definiram essa transição como *Fréedericksz-like transition*, ou transição do tipo Fréedericksz. Tomando, então, $V_c = 0$, a relação (2.5) fornece um valor para a espessura crítica dada por

$$\ln \rho_c = \frac{\pi}{\sqrt{k}}, \quad (2.6)$$

o que parece sugerir a existência de uma situação distorcida sem a existência de um campo elétrico.

Perceba que na aproximação de constante única esse comportamento não seria observado. Quanto a isso, contudo, é necessário que $k > 0$, o que implica $K_1 > K_3$, uma situação geralmente não encontrada para CLs comuns (liotrópicos e termotrópicos). Entretanto, para os CLs poliméricos, é possível que ocorra esse tipo de situação. De fato, há ainda uma dependência com a temperatura; para esse tipo de CLs a razão K_1/K_3 pode ser escrita como [37]:

$$\frac{K_1}{K_3} \propto \left(\frac{U_h}{K_B T} \right)^{7/4} e^{U_h/K_B T}. \quad (2.7)$$

A equação (2.7) mostra que, para esses materiais, k diminui com o aumento da temperatura.

A dependência do comportamento do diretor com os parâmetros relevantes da transição de fase nas imediações da transição pode ser analisada investigando ψ_M . A partir de uma situação não deformada, puramente radial ($\psi_M = 0$), podemos investigar os elementos que conduzem a uma situação deformada ($\psi_M \neq 0$). Por esta razão, ψ_M pode ser admitido como um parâmetro de ordem, como é feito para geometrias comuns e mostrado na Ref. [2]. Para tratar do comportamento crítico, vamos tomar o problema sem a aproximação de pequenos ângulos. Assim, seja uma amostra no espaço x , com espessura $d = \ln \rho$, cuja espessura crítica seja dada por d_c . A energia livre por unidade de comprimento, sem aproximações, é escrita como

$$F[\psi(x)] = \pi K_3 \int_0^d \left\{ \left(k - \delta^2 - k \left[\frac{d\psi}{dx} \right]^2 \right) \cos^2 \psi + (k + 1) \left[\frac{d\psi}{dx} \right]^2 \right\} dx, \quad (2.8)$$

com $\delta^2 = (V/V_c)^2/[k - (\pi/d)^2]$, com um termo constante omitido. Minimizando novamente a energia livre e depois de alguns cálculos, encontramos a seguinte equação diferencial:

$$\frac{1}{2} \text{sen} 2\psi \left\{ k - \delta + k \left[\frac{d\psi}{dx} \right]^2 \right\} + (1 + k \text{sen}^2 \psi) \frac{d^2 \psi}{dx^2} = 0. \quad (2.9)$$

Tomando em conta as relações $\psi(x/2) = \psi_M$ e $(d\psi/dx)_{x=d/2} = 0$, é possível integrar ambos os membros da Eq. (2.9), de modo que a função $\psi(x)$ pode ser dada por

$$\int_0^{\psi(x)} \sqrt{\frac{1 + k \text{sen}^2 \zeta}{\text{sen}^2 \psi_M - \text{sen}^2 \zeta}} d\zeta = xh. \quad (2.10)$$

Por meio da mudança de variáveis $\text{sen} \varphi = \text{sen} \zeta / \text{sen} \psi_M$ e integrando de $x = 0$ a $x = d/2$, a Eq. (2.10) pode ser posta na forma

$$\int_0^{\pi/2} \sqrt{\frac{1 + k \text{sen}^2 \psi_M \text{sen}^2 \varphi}{1 - \text{sen}^2 \psi_M \text{sen}^2 \varphi}} d\varphi = \frac{d}{2} h. \quad (2.11)$$

Esta equação fornece ψ_M como função dos parâmetros internos e geométricos do sistema que são relevantes para a transição. No limite em que $\psi_M \rightarrow 0$, recuperamos o potencial crítico para a

TF.

Para investigar de maneira analítica o comportamento do parâmetro de ordem nas vizinhanças da transição, podemos escrever a Eq. (2.11) em uma série de potências de ψ_M e desprezar termos de ordem superior a 2, para obter

$$\frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{8}(1+k)\psi_M^2 = \frac{d}{2}h, \quad (2.12)$$

o que fornece

$$\psi_M = \frac{2}{\sqrt{k+1}} \sqrt{\frac{d}{\pi} \sqrt{k - \frac{V^2}{V_c^2} \left(k - \frac{\pi^2}{d^2}\right)} - 1}. \quad (2.13)$$

Podemos concluir que o comportamento de ψ_M , quando $V \rightarrow V_c$, pode ser bem aproximado por

$$\psi_M \propto (V - V_c)^{1/2}. \quad (2.14)$$

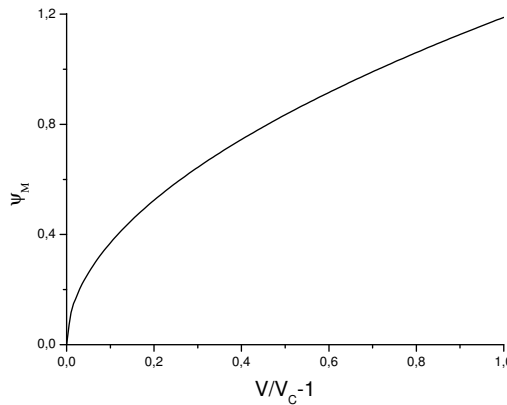


Figura 2.2: ψ_M vs $(V/V_c - 1)$ para $k = 1.5$ e $d = 1$. Observe que o parâmetro de ordem cresce com $(V/V_c - 1)^{1/2}$.

Esta afirmação fica muito bem evidente quando se observa o que é mostrado na Fig. 2.2. O comportamento crítico é o mesmo encontrado na teoria de campo médio e é o mesmo encontrado para a transição de Freédericksz e para a transição na célula híbrida quando geometria planar é considerada [2]. Além disso, como veremos adiante, esse mesmo problema de célula híbrida em amostra cilíndrica fornece o mesmo expoente em uma série de casos; o que mostra um comportamento crítico com caráter robusto não apenas dentro de geometria cilíndrica, mas de várias transições na teoria elástica. Vimos na seção anterior que, teoricamente, é possível encontrar uma transição de ordem na ausência de um campo elétrico ou magnético; tomando $V = 0$ na Eq. (2.13) e usando a definição de espessura crítica, o comportamento de ψ_M pode ser expresso como

$$\psi_M = f(k)(d - d_c)^\beta, \quad (2.15)$$

com

$$\beta = 1/2 \quad \text{e} \quad f(k) = 2\sqrt[4]{\frac{k}{\pi^2(k+1)^2}}.$$

Na Eq. (2.15), a espessura da amostra assume o papel de temperatura em uma transição de fase

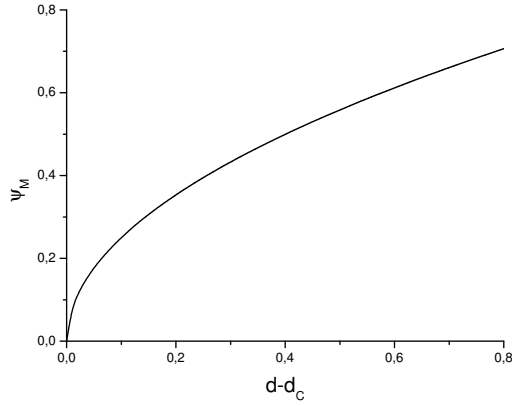


Figura 2.3: ψ_M como função de $(d - d_c)$ para $k = 1.5$.

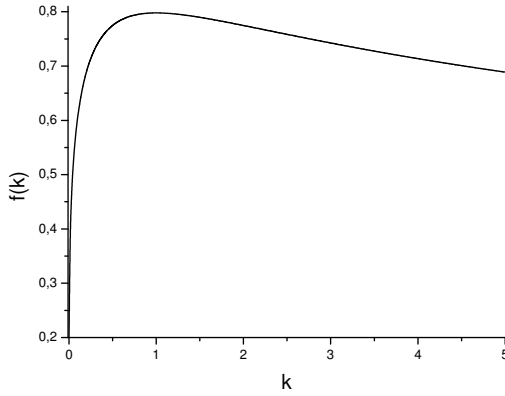


Figura 2.4: Comportamento de $f(k)$. O valor máximo de $f < 1$. O perfil do diretor é bem aproximado pela configuração obtida para o regime de pequenas distorções.

(termodinâmica) de segunda ordem [38]. Novamente, encontramos o expoente crítico clássico, i.e., $\beta = 1/2$ (Fig. 2.3). A função $f(k)$ é uma função não monótona como mostrado na Fig. 2.4, na qual podemos também observar que $f(k)$ tem um máximo em $k = 1$, i.e., $f(1) = \sqrt{\pi}/2 \approx 0.8$. Isto sugere que se $d \gtrsim d_c$, o perfil do diretor pode ser aproximadamente dado pela Eq. (2.4), com ψ_M dado pela Eq. (2.13) para valores de V que se encontram no intervalo de zero a V_c ou levemente superior.

A equação (2.7) mostra que o parâmetro k tem dependência com a temperatura. Desse modo, k pode ser tomado como um parâmetro controlável e que pode induzir uma transição na ordem do diretor. Para um valor fixo de d , é fácil encontrar que $k_c = \pi^2/d^2$. A substituição desse resultado na Eq. (2.13), para $V = 0$, fornece

$$\psi_M = \frac{2}{\sqrt{\frac{\pi^2}{d^2} + 1 + (k - k_c)}} \sqrt{\frac{d}{\pi} \sqrt{\frac{\pi^2}{d^2} + (k - k_c)} - 1} \quad (2.16)$$

que tem uma forma assintótica não usual nas vizinhanças da transição. Porém, quando d é pequeno, ψ_M pode ser aproximado por

$$\psi_M \approx \frac{\sqrt{2}d^2}{\pi^2} (k - k_c)^{1/2}. \quad (2.17)$$

Resultados numéricos apontam que esta aproximação é razoável para $d \lesssim 1.5$, sendo o erro da ordem de 2% para $k - k_c \sim 1$. Para este intervalo de espessuras, o expoente crítico é também 1/2 (Fig. 2.5). Sendo $d = \ln \rho$, o valor válido aproximado $d \approx 1.5$ é equivalente a $\rho = e^{1.5} \approx 4.5$, mostrando que o comportamento predito pela Eq. (2.17) é útil para um intervalo bastante grande da separação entre as superfícies cilíndricas.

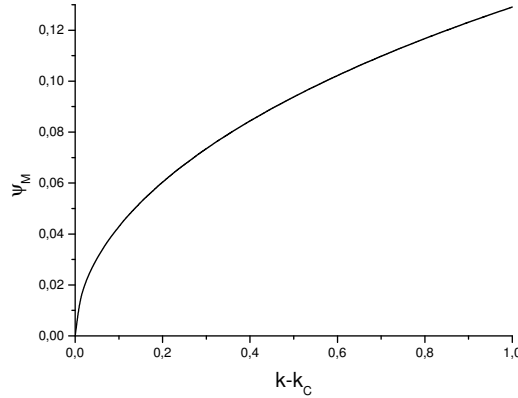


Figura 2.5: Dependência de ψ_M com $(k - k_c)$ para $d = 1$.

Essa abordagem indica um comportamento crítico que coincide com aquele da geometria planar mesmo para uma situação que não existe naquela geometria. De fato, geometrias não usuais podem gerar fenômenos não usuais, como a TF induzida pela superfície e o comportamento crítico. Entretanto, comportamentos robustos indicados pelo expoente crítico apontam que a teoria elástica torna-se invariante frente às mudanças de geometria, contemplando apenas a natureza da interação e não tanto seus efeitos externos. Na próxima seção, a mesma geometria será investigada, na qual abordaremos o caso de superfícies com ancoramento fraco não homogêneas.

2.1.2 Amostra inhomogênea

Vimos na seção anterior um exemplo bastante simples e claro de como os fenômenos em geometria cilíndrica podem ser diferentes daqueles observados em geometria plana. O problema agora consiste em investigar os efeitos de borda com mais cuidado: considerando efeitos de uma superfície com condições de contorno não homogêneas. Isso significa que, diferentemente do caso anterior, os cilindros possuem condições de contorno que são diferentes em diferentes pontos do cilindro.

Um problema muito semelhante ao que vamos tratar aqui foi considerado por alguns colaboradores [34]. Naquele caso, a amostra possuía direções de eixo fácil não homogêneas com ancoramento forte. Aqui, vamos considerar efeitos do acoplamento fraco entre as moléculas e as superfícies [39].

Podemos usar a aproximação de pequenos ângulos para encontrar a relação matemática mais geral possível que pode ser válida quando as deformações impostas pela superfície são pequenas; além disso, podemos utilizar um método numérico para comparar a precisão dos resultados sob essa aproximação. Com este objetivo no horizonte, usaremos métodos numéricos de solução de equações diferenciais para investigar o problema completo, sem nenhum tipo de aproximação. Essa comparação, como será verificado, mostra que a aproximação empregada é bastante razoável para a solução analítica do problema.

A amostra possui características geométricas iguais ao problema anterior, isto é, é uma porção de CL nemático que preenche o volume entre dois cilindros concêntricos de raios a e $b > a$, em que o eixo do cilindro é paralelo ao eixo z , como no caso anterior, ilustrado na Fig. 2.1. Como a amostra não possui invariância com respeito à direção radial, a variável θ deve também ser considerada. Além disso, o vetor diretor, na mais geral das condições, pode ser escrito como

$$\vec{n} = \cos[\psi(\rho, \theta, z)] \cos[\phi(\rho, \theta, z)] \hat{\rho} + \sin[\psi(\rho, \theta, z)] \cos[\phi(\rho, \theta, z)] \hat{\theta} + \sin[\phi(\rho, \theta, z)] \hat{z},$$

com ψ o ângulo entre o diretor e o eixo radial e ϕ o ângulo entre o diretor e o eixo \hat{z} e ρ , nesta subseção, diz respeito à variável radial). Tal como o caso anterior, o vetor diretor será teoricamente observado no plano polar ($\phi = \pi/2$). Além disso, a inhomogeneidade é presente na direção polar, mas é uniforme ao longo do eixo do cilindro; isto é, se tomarmos o valor do ângulo fácil em um dado θ ele será igual para todo ponto z correspondente a esse θ , assim, podemos considerar o problema como independente de z . Como discutimos, as superfícies fornecem condições de contorno com eixos fáceis não uniformes, mas variáveis, como função de θ . Por esse motivo, a solução geral irá depender da posição r e do ângulo θ . Para que o problema possa ser tratado analiticamente, consideramos o caso de pequenas distorções e a aproximação de constante única; o campo elétrico que vamos incluir ao sistema deve ter intensidade no máximo levemente superior ao campo crítico da transição de Freédericksz, visto na seção precedente, para que a aproximação

de pequenos ângulos seja razoável.

O campo elétrico considerado aqui é o mesmo campo considerado no caso anterior, que nesse caso escrevemos como $\vec{E} = (\tilde{C}/\rho) \hat{\rho}$ com $\tilde{C} = V/\ln(b/a)$.

A energia livre por unidade de comprimento é dada por

$$\begin{aligned}
F[\psi(\rho, \theta)] &= \int_0^{2\pi} \int_a^b \left[\frac{1}{2} K (\vec{\nabla} \psi(\rho, \theta))^2 + \frac{1}{2\rho^2} \epsilon_a \tilde{C}^2 \psi^2(\rho, \theta) \right] \rho d\rho d\theta \\
&+ \int_0^{2\pi} \left\{ \frac{W_a}{2} [\psi(a, \theta) - \Phi_a(\theta)]^2 + \frac{W_b}{2} [\psi(b, \theta) - \Phi_b(\theta)]^2 \right\} d\theta \\
&+ \int_0^{2\pi} \int_a^b \left[\frac{K}{\rho^2} \left(2 \frac{\partial}{\partial \theta} \psi(\rho, \theta) + 1 \right) \right] \rho d\rho d\theta, \tag{2.18}
\end{aligned}$$

em que W_a e W_b na segunda integral se referem às energias de ancoramento nos cilindros de raio a e b , respectivamente; além disso, $\Phi_{a,b}$ são os eixos fáceis em cada superfície cilíndrica. Minimizando a energia livre com a equação de Euler-Lagrange, encontramos a seguinte equação diferencial

$$\nabla^2 \psi(r, \theta) - \frac{\gamma^2}{r^2} \psi(r, \theta) = 0, \tag{2.19}$$

sujeita às condições de contorno

$$+L_b \frac{\partial \psi(r, \theta)}{\partial r} + \psi(r, \theta) \Big|_{r=\beta} = \Phi_b(\theta) \quad \text{e} \quad -L_a \frac{\partial \psi(r, \theta)}{\partial r} + \psi(r, \theta) \Big|_{r=\alpha} = \Phi_a(\theta), \tag{2.20}$$

com $L_{a,b} = K/(W_{a,b}(b-a))$ é um análogo adimensional ao comprimento de extrapolação, já que está reescalado pelo tamanho da amostra. A Eq. (2.19) é uma forma simplificada da equação obtida a partir da Eq. (2.18) em que submetemos o problema a seguinte mudança de variável $r = \rho/(b-a)$, $\alpha = a/(b-a)$ e $\beta = b/(b-a)$. Além disso, $\gamma^2 = \pi^2(E_0/E_c)^2$, com $E_0 = \tilde{C}/(b-a)$ e $E_c^2 = \pi^2 K/\epsilon_a(b-a)^2$ correspondendo ao campo crítico da transição de Freédericksz em uma amostra plana com espessura $(b-a)$, no caso de ancoramento forte [2].

Para resolver a Eq. (2.19), sujeita às condições de contorno mencionadas acima, podemos usar o procedimento de separação de variáveis para reduzir o problema de resolver uma equação diferencial parcial para o problema de resolver duas equações diferenciais ordinárias. Neste sentido, podemos desenvolver a solução em uma série das autofunções do operador espacial da Eq. (2.19), i.e., $\partial_\theta^2 \Theta_n = -k_n^2 \Theta_n$,

Assim, a solução da equação diferencial, aplicando as condições de contorno, é

$$\psi(r, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\tilde{\mathcal{A}}_n(r) \Theta_n^+(\theta) + \tilde{\mathcal{B}}_n(r) \Theta_n^-(\theta) \right), \tag{2.21}$$

com $\Theta_n^+(\theta) = \cos(m\theta)$ e $\Theta_n^-(\theta) = \sin(m\theta)$. As funções $\tilde{\mathcal{A}}_n(r)$ e $\tilde{\mathcal{B}}_n(r)$ são determinadas substituindo a solução acima na Eq. (2.19) e tomando as propriedades de ortogonalidade das autofun-

ções, junto com as condições de borda.

Depois de algumas manipulações algébricas, a solução geral é dada por

$$\begin{aligned}
\psi(r, \theta) = & \frac{\Delta_0 r^\gamma - \delta_0 r^{-\gamma}}{2\pi(\Delta_0 \sigma_0 - \eta_0 \delta_0)} \int_0^{2\pi} d\bar{\theta} \Phi_b(\bar{\theta}) + \frac{\sigma_0 r^{-\gamma} - \eta_0 r^\gamma}{2\pi(\Delta_0 \sigma_0 - \eta_0 \delta_0)} \int_0^{2\pi} d\bar{\theta} \Phi_a(\bar{\theta}) \\
& + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(m\theta)}{\pi(\Delta_m \sigma_m - \eta_m \delta_m)} \int_0^{2\pi} d\bar{\theta} \cos(m\bar{\theta}) f_{ab}(\bar{\theta}) \\
& + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin(m\theta)}{\pi(\Delta_m \sigma_m - \eta_m \delta_m)} \int_0^{2\pi} d\bar{\theta} \sin(m\bar{\theta}) f_{ab}(\bar{\theta}),
\end{aligned} \tag{2.22}$$

em que

$$f_{ab}(\bar{\theta}) = \Phi_b(\bar{\theta}) \left(\Delta_m r^{\xi_m} - \frac{\delta_m}{r^{\xi_m}} \right) + \Phi_a(\bar{\theta}) \left(\frac{\sigma_m}{r^{\xi_m}} - \eta_m r^{\xi_m} \right), \tag{2.23}$$

e

$$\begin{aligned}
\delta_0 &= (\alpha^\gamma - \gamma L_a \alpha^{\gamma-1}), & \Delta_0 &= (\alpha^{-\gamma} + \gamma L_a \alpha^{-(\gamma+1)}) \\
\sigma_0 &= (\beta^\gamma + \gamma L_b \beta^{\gamma-1}), & \eta_0 &= (\beta^{-\gamma} - \gamma L_b \beta^{-(\gamma+1)}) \\
\delta_m &= (\alpha^{\xi_m} - \xi_m L_a \alpha^{\xi_m-1}), & \Delta_m &= (\alpha^{-\xi_m} + \xi_m L_a \alpha^{-(\xi_m+1)}) \\
\sigma_m &= (\beta^{\xi_m} + \xi_m L_b \beta^{\xi_m-1}), & \eta_m &= (\beta^{-\xi_m} - \xi_m L_b \beta^{-(\xi_m+1)}),
\end{aligned} \tag{2.24}$$

com $\xi_m = \sqrt{\gamma^2 + m^2}$.

Analisamos a solução dada pela Eq. (2.22) considerando o primeiro caso em que a superfície, localizada em $r = \alpha$, como tendo um eixo constante, isto é, $\Phi_a(\theta) = \phi_0$ enquanto a superfície localizada em $r = \beta$, com distribuição periódica dos eixos, ou seja, $\Phi_b(\theta) = \phi_1 \sin(q\theta)$, com $q = 2\pi/\lambda$ um inteiro e λ sendo a periodicidade da distribuição; Nas figs.2.6(a) e 2.6(b) são mostradas as soluções para dois valores de λ , com duas diferentes maneiras de se observar a solução, o 3D e o *density plot*. Este último é uma simulação da intensidade de luz que atravessa a amostra entre dois polarizadores cruzados posicionados perpendicularmente ao eixo do cilindro; essas figuras foram construídas utilizando a ferramenta DensityPlot no Mathematica [®] da função $\sin^2 2[\Theta(r, \theta)]$ [41], no qual $\Theta = (\psi(r, \theta) + \theta)$ é o ângulo entre o diretor nemático e o eixo x . Por outro lado, os gráficos em 3D mostram diretamente o comportamento de ψ . Para pequenos valores de λ , (Fig. 2.6(a)), uma distorção periódica de curto alcance é imposta pela superfície externa; à medida que a periodicidade aumenta, (Fig. 2.6b), a distorção periódica atinge regiões bem maiores. Ambas as visualizações indicam que mesmo uma pequena deformação, como as que consideramos aqui, pode produzir um notável efeito nas orientações e, conseqüentemente, na forma como o experimentador verá a textura por meio de técnicas de microscopia óptica de luz polarizada; esse resultado é bastante diferente do que ocorre em geometria plana. Observe os

padrões ópticos e note que, no caso de uma amostra completamente orientada de maneira radial, seriam observadas quatro manchas escuras e quatro manchas claras sem deformação; os ângulos impostos pelas superfícies são pequenos, porém, o resultado óptico é consideravelmente afetado.

Se olharmos com mais detalhes para o sistema, veremos que existem alguns pontos em que a superfície externa impõe ao diretor um valor mínimo de distorção, por exemplo, em $\theta = 3\pi/(2q)$, no qual $\psi(r, \theta = 3\pi/(2q))$ apresenta um zero em algum valor de r . De alguma maneira, estes zeros indicam quão longe as distorções impostas pelas superfícies penetram na amostra. Desse modo, para investigar esse alcance em função da periodicidade, vamos procurar numericamente pelos zeros do ângulo neste valor de θ . Se ζ é a raiz do ângulo para um particular valor de λ , podemos interpretá-lo como sendo um comprimento sobre o qual a superfície externa estende sua distorção para dentro da amostra. Desse modo, ζ é medido a partir da superfície externa para dentro da amostra, como mostrado no *inset* da Fig. 2.7. Podemos ver que, quando λ aumenta (q diminui), as distorções se estendem por um grande intervalo. Para $q = 0$ não existe raiz, pois não há distorções na amostra. O comportamento assintótico de ζ como função de λ é do tipo lei de potência, com expoente aproximadamente igual a -0.9 .

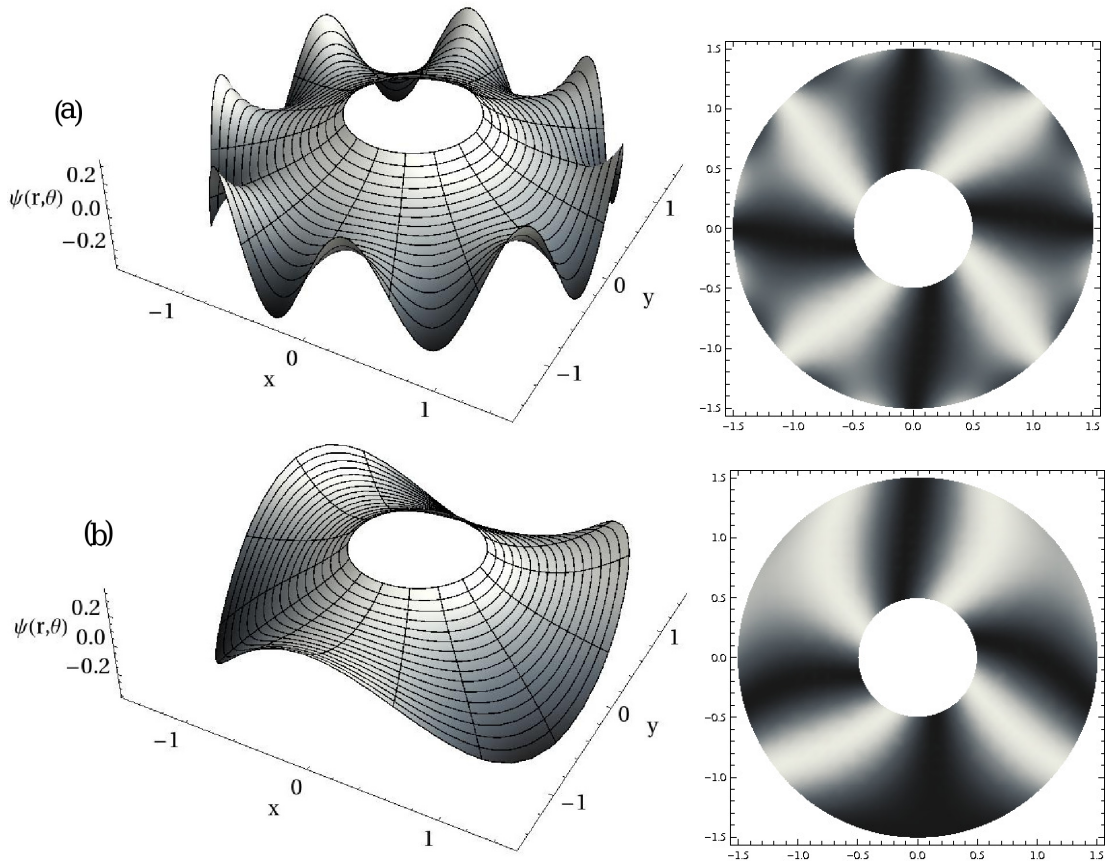


Figura 2.6: As figuras da esquerda mostram o comportamento de $\psi(r, \theta)$ (Eq. (2.22)) enquanto que as figuras da direita mostram os resultados ópticos de uma amostra entre polarizadores cruzados. Consideramos $L_a = 0.03\alpha$, $L_b = 0.02\beta$, $\phi_1 = \pi/10$, $\phi_0 = \pi/8$, $\alpha = 0.5$, $\beta = 1.5$ (o que implica que $b/a = 3$) e $\lambda = \pi/4$ (superior) e $\lambda = 3\pi/2$ (inferior). Além de $\gamma = 1$.

Na Fig. 2.8, estudamos o caso de uma célula híbrida, na qual uma superfície possui ancora-

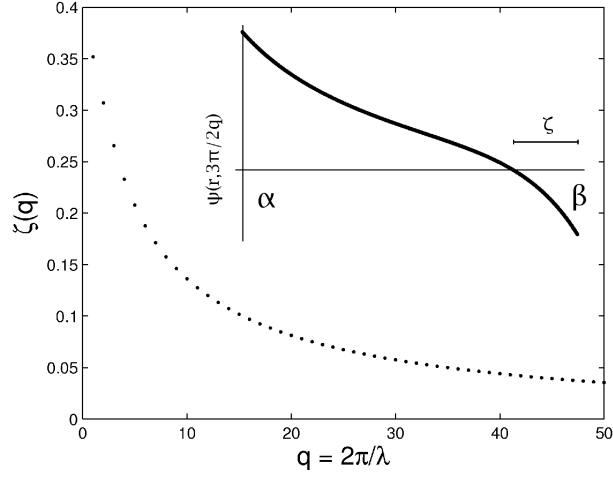


Figura 2.7: Conjunto de raízes ζ como função de λ . O inset mostra $\psi(r, \theta = 3\pi/2q)$ que indica como ζ é medido. Os parâmetros são os mesmos da Fig. 2.6.

mento forte e na outra ancoramento é fraco, para alguns valores de campo elétrico. Note que mesmo um campo pequeno aplicado na amostra produz distorções significativos na orientação da amostra.

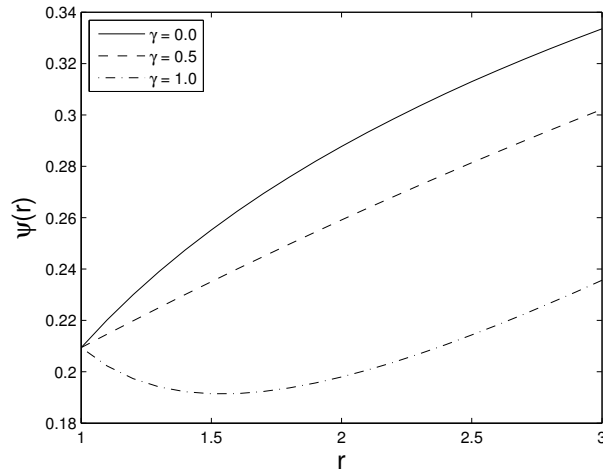


Figura 2.8: Comportamento da Eq. (2.22), com $L_a = 0$, $L_b = 12$, $\Phi_a = \pi/15$, $\Phi_b = \pi/4$, $\alpha = 1$ e $\beta = 3$.

Vamos abordar agora o problema na ausência de campo elétrico. Para isso, consideramos a Eq. (2.19) com $\gamma = 0$ e resolvemos a equação de Laplace, novamente, usando as condições de borda dadas pela Eq. (2.20). Se o procedimento de separação de variáveis for utilizado, encontraremos

$$\begin{aligned}
\psi(r, \theta) = & \frac{\alpha\beta(\ln(\alpha/r) - L_a/\alpha)}{\alpha\beta \ln(\alpha/\beta) - (\beta L_a + \alpha L_b)} \int_0^{2\pi} d\bar{\theta} \Phi_b(\bar{\theta}) - \frac{\alpha\beta(L_b/\beta + \ln(\beta))}{\alpha\beta \ln(\alpha/\beta) - (\beta L_a + \alpha L_b)} \int_0^{2\pi} d\bar{\theta} \Phi_a(\bar{\theta}) \\
& + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(m\theta)}{\pi(\varsigma\mu - \omega\nu)} \int_0^{2\pi} d\bar{\theta} \cos(m\bar{\theta}) g_{ab}(\bar{\theta}) \\
& + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\text{sen}(m\theta)}{\pi(\varsigma\mu - \omega\nu)} \int_0^{2\pi} d\bar{\theta} \text{sen}(m\bar{\theta}) g_{ab}(\bar{\theta}), \tag{2.25}
\end{aligned}$$

com

$$g_{ab}(\bar{\theta}) = \left[\Phi_b(\bar{\theta}) \left(\varsigma r^m - \frac{\nu}{r^m} \right) + \Phi_a(\bar{\theta}) \left(\frac{\mu}{r^m} - \omega r^m \right) \right], \tag{2.26}$$

e

$$\begin{aligned}
\nu &= \alpha^m - L_a m \alpha^{m-1} & \mu &= \beta^m + L_b m \beta^{m-1} \\
\varsigma &= \alpha^{-m} + L_a m \alpha^{-(m+1)} & \omega &= \beta^{-m} - L_b m \beta^{-(m+1)}. \tag{2.27}
\end{aligned}$$

Na Fig. 2.9, mostramos o comportamento de $\psi(r, \theta)$, dado pela solução (2.25), para alguns valores de L_b , considerando a superfície interna com ancoramento forte na presença de uma distribuição homogênea dos eixos fáceis.

Para o caso específico de ancoramento forte, $L_a = 0$ e $L_b = 0$, Eq. (2.25) fornece

$$\begin{aligned}
\psi(r, \theta) = & \frac{1}{2\pi \ln(\alpha/\beta)} \left\{ \int_0^{2\pi} d\bar{\theta} [\Phi_b(\bar{\theta}) \ln(\alpha) - \Phi_a(\bar{\theta}) \ln(\beta)] + \ln(r) \int_0^{2\pi} d\bar{\theta} [\Phi_a(\bar{\theta}) - \Phi_b(\bar{\theta})] \right\} \\
& + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(m\theta)}{\pi [(\beta/\alpha)^m - (\alpha/\beta)^m]} \int_0^{2\pi} d\bar{\theta} \cos(m\bar{\theta}) h_{ab}(\bar{\theta}) \\
& + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\text{sen}(m\theta)}{\pi [(\beta/\alpha)^m - (\alpha/\beta)^m]} \int_0^{2\pi} d\bar{\theta} \text{sen}(m\bar{\theta}) h_{ab}(\bar{\theta}), \tag{2.28}
\end{aligned}$$

em que

$$h_{ab}(\bar{\theta}) = \left[\Phi_b(\bar{\theta}) \left(\frac{r^m}{\alpha^m} - \frac{\alpha^m}{r^m} \right) + \Phi_a(\bar{\theta}) \left(\frac{\beta^m}{r^m} - \frac{r^m}{\beta^m} \right) \right]. \tag{2.29}$$

Esses perfis são mostrados na Fig. 2.10.

Os casos vistos até aqui são úteis para investigar as distorções de *splay-bend*, quando as distorções são pequenas; por essa razão, o campo aplicado deve ser no máximo levemente superior ao campo de Freédericksz, para garantir a validade dessa aproximação. Vamos agora tratar de resolver o problema completo numericamente, sem que haja aproximação de pequenas distorções, para investigar o quão próximos estão os resultados numéricos dos analíticos. A equação não linear a ser resolvida é

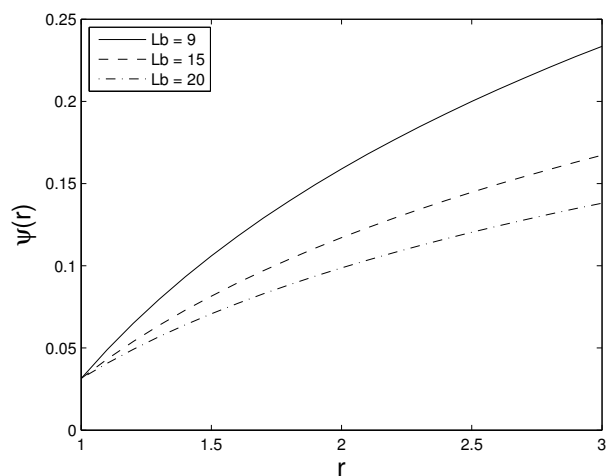


Figura 2.9: Comportamento de $\psi(r)$ dado pela Eq. (2.25) para $L_a = 0$, $\Phi_a = \pi/100$, $\Phi_b = \pi/4$, $\alpha = 1$ e $\beta = 3$.

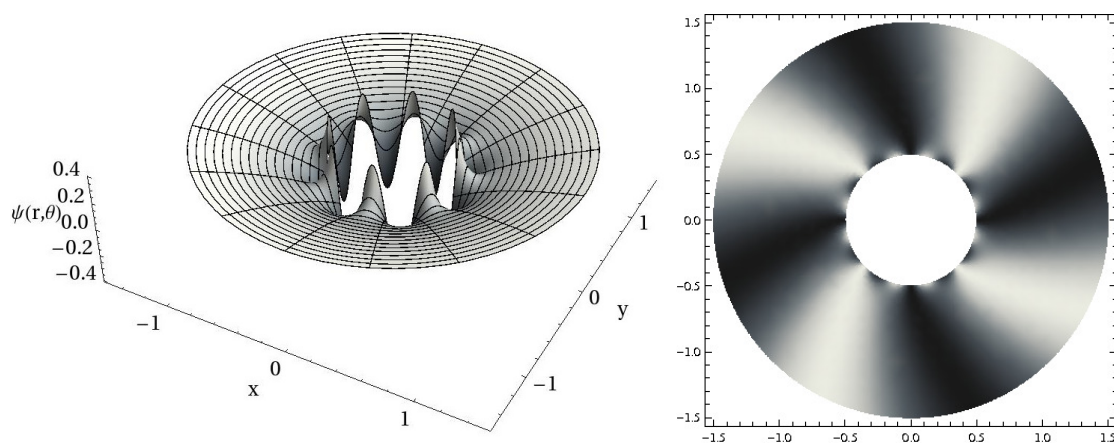


Figura 2.10: (Esquerda) comportamento de $\psi(r, \theta)$ dado pela Eq. (2.28). (Direita) Simulação dos padrões ópticos. Utilizamos $\Phi_b = \pi/8$, $\Phi_a = (\pi/10)\text{sen}(q\theta)$, $\alpha = 0.5$, $\beta = 1.5$, e $\lambda = \pi/4$.

$$\nabla^2 \psi(r, \theta) - \frac{\gamma^2}{2r^2} \sin(2\psi(r, \theta)) = 0, \quad (2.30)$$

com as condições de contorno

$$+L_b \frac{\partial \psi(r, \theta)}{\partial r} + \sin(\psi(r, \theta)) \Big|_{r=\beta} = \Phi_b(\theta) \quad \text{and} \quad -L_a \frac{\partial \psi(r, \theta)}{\partial r} + \sin(\psi(r, \theta)) \Big|_{r=\alpha} = \Phi_a(\theta). \quad (2.31)$$

Neste cenário, soluções da Eq. (2.30) serão buscadas por meio do procedimento numérico baseado no método de Runge-Kutha [42].

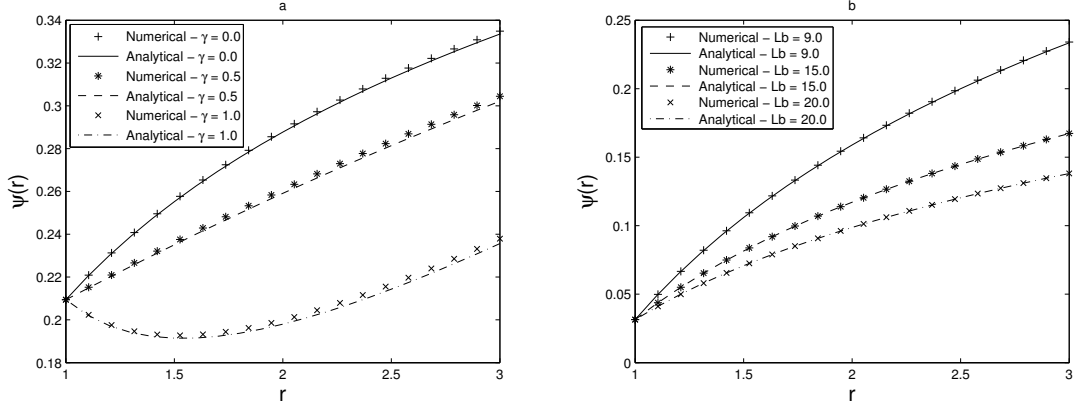


Figura 2.11: Resultados numéricos e analíticos obtidos para o ângulo de deformação mostrados na Fig. 2.10(a) e Fig. 2.10(b). Os resultados analíticos estão ilustrados na Fig. 2.8 e 2.9. Os resultados são obtidos resolvendo numericamente a Eq. (2.30) com as condições especificadas na Eq. (2.31).

As figuras 2.11(a) e 2.11(b) mostram o comportamento do perfil do diretor usando os métodos analítico e numérico, para uma comparação visual. Note que, dependendo da escolha dos parâmetros, encontramos um acordo melhor entre as duas abordagens. Vemos que, quanto mais fraco é o ancoramento, melhor é a aproximação. Este resultado sugere que, mesmo para a geometria cilíndrica, a aproximação que utilizamos para resolver o problema é bastante próxima do resultado numérico do problema exato.

Vemos então que, no caso de geometrias cilíndricas, fenômenos relevantes podem ser encontrados mesmo se os efeitos de superfície ou de campo forem pequenos. Na próxima seção veremos o caso de um efeito também bastante sutil, mas que pode interferir no processo de relaxamento da amostra.

2.2 Efeitos dinâmicos

No que diz respeito aos fenômenos nos quais as configurações de contorno e efeitos de campos externos estão presentes, a teoria elástica junto com o potencial de superfície, como adotado por Rapini-Papoular, fornecem as leis fundamentais para descrever a organização das moléculas

no interior da amostra, se a temperatura é fixa e muito menor que a crítica, de tal modo que o parâmetro de ordem local seja o mais próximo possível da unidade. Além disso, é preciso assegurar que o sistema tenha atingido o equilíbrio; caso contrário, efeitos dinâmicos devem ser considerados, o que não é banal. A teoria fenomenológica que envolve determinar a dinâmica de meio nemáticos é já muito bem fundamentada [15], porém muito pouco aplicável analiticamente, tendo em vista a complexidade das equações. De fato, trata-se de determinar oito incógnitas - três componentes do diretor, três componentes da velocidade, uma componente da pressão e um multiplicador de Lagrange - acopladas, em geral.

Alguns tipos de distorções e aproximações, como o caso de simples torção (*simple twist*), entretanto, permitem que efeitos dinâmicos não influenciem tanto e apenas a inserção do torque viscoso na equação de Euler-Lagrange torna-se uma aproximação razoável; uma aproximação desse tipo é a de pequenas distorções que consideramos nas seções anteriores. Porém, os efeitos na superfície, como os que estamos considerando ao longo de todo esse trabalho, podem também possuir uma dinâmica que é distinta daquela envolvida no volume; o eixo fácil, adotado pela superfície, pode também induzir algum tipo de torque viscoso. Esse termo foi inserido na literatura em 1979 por Derzhanskii e Petrov [43]: trata-se da *viscosidade de superfície*.

Nos últimos anos, diversas análises foram focadas sobre o papel desse parâmetro no comportamento dinâmico dos CLN [44, 45, 46, 47, 48, 49]. A viscosidade de superfície está geralmente conectada com um problema matemático que surge quando se investiga o relaxamento do sistema de uma condição estável, com campo elétrico constante e uniforme, para a condição de equilíbrio, quando o campo é desligado.[50, 51, 52, 53, 54, 16, 17]. Nesta seção abordaremos os efeitos da viscosidade de superfície na relaxação de amostras planas.

Para preparar o leitor para as subseções finais, discutiremos primeiramente o processo de relaxação quando o campo é desligado de maneira contínua, i.e., não abrupta [16]. Em seguida, o processo de relaxação é analisado levando em conta a dissipação que ocorre nas superfícies (idênticas) que limitam a amostra [17]. Nas subseções finais, analisaremos o problema mais geral, considerando as placas como fornecendo energias de acoplamento e eixos fáceis diferentes.

2.2.1 A relaxação da deformação elástica

O sistema, discutido na Ref. [16], é uma amostra plana de espessura d , com as superfícies perpendiculares ao eixo z e localizadas em $z = \pm d/2$. Como as placas são homogêneas e idênticas, o diretor é função apenas de z e, portanto, a intensidade de ancoramento W , o eixo fácil e o ângulo adotado pelo diretor na parede ($\phi(z = \pm d/2) = \phi_s$) são idênticos nas duas placas. O campo externo é $\vec{E} = E\vec{z}$, e a anisotropia dielétrica é considerada positiva e as constantes elásticas são todas iguais a K . O ângulo entre o diretor nemático e o eixo z é Φ .

O primeiro caso a ser investigado é o caso do campo constante (E_0) que é desligado subitamente. Nesse caso, para $t < 0$ o campo está ligado e a deformação, na aproximação de pequenas

distorções, precisa satisfazer a equação diferencial

$$K \frac{d^2}{dz^2} \Phi(z) - \epsilon_a E_0^2 \Phi(z) = 0, \quad (2.32)$$

sujeita às condições de contorno

$$\pm K \frac{d}{dz} \Phi(z) + W \Phi(z) \Big|_{z=\pm d/2} = W \phi_s. \quad (2.33)$$

A solução da Eq. (2.32) com as condições de contorno (2.33) é da forma

$$\Phi(z) = \frac{\phi_s u}{(d/\lambda) \sinh[d/2\lambda] + u \cosh[d/2\lambda]} \cosh[z/\lambda], \quad (2.34)$$

em que $\lambda = (1/E_0)/\sqrt{k/\epsilon_a}$ é o comprimento de coerência e $u = Wd/K$.

O perfil de $\Phi(z)$ fornecerá a condição inicial do problema dinâmico ($\phi(t = 0, x) = \Phi(x)$), a partir do qual o sistema relaxará até a condição de equilíbrio, sem campo ; a condição de equilíbrio, sem ação externa, conduz a $\phi(t \rightarrow \infty, x) = \phi_s$, já que o volume irá ser deformado apenas seguindo as condições de borda. O procedimento padrão, considerando apenas a difusão do ordenamento, consiste em resolver a seguinte equação diferencial:

$$K \frac{\partial^2}{\partial z^2} \phi_D(z, t) = \eta \frac{\partial}{\partial t} \phi_D(z, t), \quad (2.35)$$

já que o campo é desligado de maneira abrupta; η é o coeficiente de viscosidade rotacional do nemático. A Eq. 2.35 é resultado do balanço de torques da energia elástica e do atrito viscoso[15]. A condição de contorno do problema é, a princípio, a mesma do caso estático, isto é,

$$\pm K \frac{\partial}{\partial z} \phi_D(z, t) + W \phi_D(z, t) \Big|_{z=\pm d/2} = W \phi_s, \quad (2.36)$$

e as soluções terão a forma $\phi_D(z, t) = \phi_s + \delta\phi(z, t)$, sendo $\delta\phi(z, 0) = \Phi(z) - \phi_s$ e $\lim_{t \rightarrow \infty} \delta\phi(z, t) = 0$. É possível resolver esta equação considerando uma série do tipo

$$\delta\phi(z, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \mathcal{A}_n \cos(a_n z) e^{-\frac{k}{\eta} a_n^2 t}, \quad (2.37)$$

onde os autovalores são obtidos por meio das condições de contorno

$$(W/K) \cos(a_n d/2) - a_n \text{sen}(a_n d/2) = 0.$$

Os coeficientes \mathcal{A}_n são dados por

$$\mathcal{A}_n = \frac{1}{\mathcal{N}} \int_{-d/2}^{d/2} \cos(a_n z) (\Phi(z) - \phi_s) dz, \quad \text{com} \quad \mathcal{N}_n = \int_{-d/2}^{d/2} \cos^2(a_n z) dz = \frac{d}{2} \left(1 + \frac{\text{sen}(a_n d)}{a_n d} \right). \quad (2.38)$$

Aqui se pode notar uma pequena incoerência: imediatamente antes de desligar o campo elétrico ($t = 0^-$), o sistema estava em equilíbrio e não havia qualquer movimento do diretor; contudo, imediatamente após desligar o campo ($t = 0^+$), o sistema passa a obedecer a equação diferencial 2.36, desse modo, note que:

$$\left(\frac{\partial \phi_D}{\partial t} \right)_{t=0^-} = 0 \quad \text{e} \quad \left(\frac{\partial \phi_D}{\partial t} \right)_{t=0^+} = \frac{\eta}{K} \frac{d^2 \Phi}{dz^2} \neq 0, \quad (2.39)$$

conduzindo a uma segunda derivada temporal de ϕ com divergência em $t = 0$. Assim, o modelo deve ser modificado para resolver esse problema.

Quando se levam em conta processos dinâmicos é preciso considerar que os efeitos viscosos estão por toda a amostra, inclusive na superfície. Nesse caso, entretanto, esse efeito não é suficiente para que se resolva o problema da divergência temporal. Onde está, então, o problema? Uma forma de contornar o problema é considerar o sistema como estando em uma condição inicial, imposta pelo campo, e então desligar o campo de maneira gradual, isto é, com tempo finito. Assim, a equação diferencial que se deve resolver para o processo de relaxação deve ser

$$K \frac{\partial^2}{\partial z^2} \phi_E(z, t) - \epsilon_a E^2(t) \phi_E(z, t) = \eta \frac{\partial}{\partial t} \phi_E(z, t), \quad (2.40)$$

em que $E^2(t) = E_0^2 f(t)$, com $f(t \leq 0) = 1$ e $f(t \rightarrow \infty) \rightarrow 0$. Os autores consideraram o caso em que $f(t) = \exp(-t/\tau)$, com τ um tempo característico no qual o campo se reduz consideravelmente daquele valor inicial. Desse modo, a equação diferencial a ser resolvida pode ser simplificada por

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \phi_E(z, t) - \frac{1}{\lambda^2} f(t) \phi_E(z, t) = \frac{\eta}{K} \frac{\partial}{\partial t} \phi_E(z, t). \quad (2.41)$$

Se a condição inicial é construída desse modo, o problema da descontinuidade da derivada em $t = 0$ desaparece. No que refere à borda, o problema será tratado sem considerar os efeitos viscosos de superfície, e as condições de contorno serão

$$\pm K \frac{\partial}{\partial z} \phi_E(z, t) + W \phi_E(z, t) \Big|_{z=\pm d/2} = W \phi_s, \quad (2.42)$$

e novamente $\Phi(z)$ é a condição inicial.

Para resolver a Eq. 2.41, consideramos a seguinte solução

$$\phi_E(z, t) = \phi_s + \sum_{n=0}^{\infty} \mathcal{K}_n(t) \cos(a_n z), \quad (2.43)$$

com $\mathcal{K}_n(0) = \mathcal{A}_n(0)$.

Ao aplicar a solução na EDP encontramos uma EDO para a parte temporal

$$\frac{d}{dt}\mathcal{K}_n(t) + \mathcal{H}_n(t)\mathcal{K}_n(t) = -\mathcal{G}_n(t), \quad (2.44)$$

na qual

$$\mathcal{H}_n(t) = \frac{K}{\eta} [a_n^2 + \lambda^{-2}f(t)] \quad \text{e} \quad \mathcal{G}_n(t) = \frac{2K\phi_s f(t)}{\eta\lambda^2 a_n \mathcal{N}_n} \text{sen}(a_n d/2). \quad (2.45)$$

O método do fator integrante fornece como solução para a equação temporal

$$\mathcal{K}_n(t) = e^{-u_n(t)} \left[\mathcal{A}_n - \int_0^t e^{u_n(t')} \mathcal{G}_n(t') dt' \right] \quad \text{com} \quad u_n(t) = \int_0^t \mathcal{H}_n(t') dt'. \quad (2.46)$$

Note que se $t \rightarrow \infty$, $\mathcal{H}_n(t)$ é constante e $\mathcal{G}_n(t)$ vai a zero, recuperando o caso padrão - apenas difusivo - discutido logo acima. Perceba então que o problema dinâmico na presença de campo elétrico deve ser tratado de modo que a intensidade do campo diminua continuamente; se não for assim surgirá a inconsistência na derivada temporal.

2.2.2 Viscosidade de superfície - célula simétrica

Além da incoerência encontrada na subseção anterior, há ainda uma outra discutida por Sonnet e parceiros na Ref. [55]; naquele trabalho, eles propõem um modelo que denominaram *Dilution Model*. O modelo é proposto de modo que os efeitos viscosos impostos pela superfície não estão localizados na superfície, mas propagados por toda a amostra; desse modo, as condições de contorno correspondem às de ancoramento fraco, com potencial de superfície local nulo: apenas a derivada do ângulo do diretor na borda deve-se anular; os efeitos da superfície, desse modo, são considerados na expressão da energia livre no volume. Não vamos discutir o modelo em detalhes aqui; mas é importante comentar o motivo que os levou a propor o modelo, ao invés de tomar o caminho mais comum, discutido na seção anterior, levando em conta a viscosidade de superfície. O que eles perceberam é que há uma incompatibilidade na primeira variação temporal do diretor quando tomamos a condição de contorno e a equação diferencial para o volume. Na verdade, esse problema pode ser contornado, novamente, tomando as devidas condições iniciais além de cuidar para que, havendo campo externo, ele seja desligado com tempo finito. A incompatibilidade nas derivadas surge matematicamente, porque as ordens da derivada na equação diferencial e na condição de contorno são iguais. Quando fixamos o sistema com condições iniciais iguais ao problema estático, essa dificuldade é contornada.

Vamos discutir agora o problema abordado na Ref. [17], na qual foi considerado o sistema dinâmico sem campo, mas com a direção do eixo fácil variável no tempo. O sistema é formado por duas placas situadas em $z = \pm d/2$, tratadas de modo a fornecerem as mesmas condições de ancoramento. O ângulo ϕ está entre o eixo z e o diretor nemático. Como as placas são iguais, a

função que descreve o perfil do diretor deve ser uma função par, com máximo em $z = 0$, logo

$$\left. \frac{\partial}{\partial z} \phi(z, t) \right|_{z=0} = 0 \quad \text{e} \quad \phi(z, t) = \phi(-z, t).$$

Como não há campo externo aplicado ao volume, a EDP a resolver para se obter o perfil do diretor é

$$\eta_v \frac{\partial}{\partial t} \phi(z, t) = K \frac{\partial^2}{\partial z^2} \phi(z, t), \quad (2.47)$$

com K a constante elástica e η_v a viscosidade de volume do CL, que é um parâmetro intrínseco do tipo de CL usado. A condição de contorno é

$$\eta_s \frac{\partial}{\partial t} \phi(z, t) - K \frac{\partial}{\partial z} \phi(z, t) + W(\phi(z, t) - \phi_s(t)) \Big|_{z=-d/2} = 0. \quad (2.48)$$

com η_s a viscosidade da superfície, que é resultado do acoplamento entre as moléculas e a superfície; logo, dependerá tanto do tipo de CL quanto do material da parede confinante. Na Eq. 2.48 o eixo fácil é função do tempo, na forma

$$\phi_s(t \leq 0) = \phi_0 \quad \text{e} \quad \phi_s(t \geq 0) = \phi_0 + (\phi_0 - \phi_1)e^{-t/\tau}. \quad (2.49)$$

Assim, o agente responsável pela dinâmica, nesse caso, são os eixos fáceis, que variam no tempo por algum mecanismo externo.

A condição inicial deve ser tal que o problema estático seja recuperado. Como não há campo externo, a única solução possível é $\phi(z, 0) = \phi_0$. Note que, desse modo, as derivadas temporais no início da dinâmica não divergem e, além disso, coincidem na borda e no volume:

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial t} \right|_{\text{superf. } t=0} = \left. \frac{\partial \phi}{\partial t} \right|_{\text{vol. } t=0} = 0,$$

isso indica que o sistema, adotado nessas condições, não sofre as incoerências discutidas por Sonnet e colaboradores [55].

Para resolver a EDP (2.47), introduzimos as variáveis adimensionais $z_r = z/d$ e $t_r = t/\tau$ e os parâmetros $u = Wd/K$, $\nu = \eta_s/(\eta_v d)$ e $\tau_D = \eta d^2/K$; a equação diferencial e as condições a serem satisfeitas são, respectivamente,

$$\frac{\partial}{\partial t_r} \phi(z_r, t_r) = \frac{\partial^2}{\partial z_r^2} \phi(z_r, t_r) \quad (2.50)$$

$$\begin{aligned} \nu \frac{\partial}{\partial t_r} \phi(z_r, t_r) - \frac{\partial}{\partial z_r} \phi(z_r, t_r) + u(\phi(z_r, t_r) - \phi_s(t_r)) \Big|_{z_r=-1/2} &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial z_r} \phi(z_r, t_r) \Big|_{z_r=0} &= 0 \end{aligned} \quad (2.51)$$

Resolver esse problema não é simples. Para isso, vamos descrevê-lo brevemente agora e considerá-lo em mais detalhes adiante, quando formos afrontar o problema assimétrico. O procedimento corresponde a aplicar uma transformada de Laplace na parte temporal da equação e em seguida utilizar o método das funções de Green para a parte espacial. Quando a função de Green é encontrada como função de s - variável do espaço de Laplace - descobrimos que possui infinitos polos, o que nos permite usar o teorema dos resíduos para a transformada inversa de Laplace. Assim, a solução geral do problema é dada por

$$\phi(z'_r, t_r) = -\phi_0 \int_{-1/2}^0 dz_r \mathcal{G}(z_r, z'_r, t_r) - u \int_0^{t_r} d\tilde{t}_r \phi_s(t_r - \tilde{t}_r) \tilde{\mathcal{G}}(z'_r, t_r) - \nu \phi_0 \tilde{\mathcal{G}}(z'_r, t_r), \quad (2.52)$$

com

$$\mathcal{G}(z_r, z'_r, t_r) = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-k_n^2 t_r} \cos(k_n z'_r)}{\tilde{\mathcal{F}}'(k_n)} \left\{ \cos \left[k_n \left(\frac{1}{2} + z_r \right) \right] + \frac{1}{k_n} (u - \nu k_n^2) \text{sen} \left[k_n \left(\frac{1}{2} + z_r \right) \right] \right\},$$

para $-1/2 \leq z_r < z'_r$, e

$$\mathcal{G}(z_r, z'_r, t_r) = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-k_n^2 t_r} \cos(k_n z_r)}{\tilde{\mathcal{F}}'(k_n)} \left\{ \cos \left[k_n \left(\frac{1}{2} + z'_r \right) \right] + \frac{1}{k_n} (u - \nu k_n^2) \text{sen} \left[k_n \left(\frac{1}{2} + z'_r \right) \right] \right\},$$

para $z'_r \leq z_r < 0$, em que

$$\tilde{\mathcal{F}}'(k_n) = \frac{1}{2k_n} \left[1 + \frac{1}{2} (u - \nu k_n^2) \right] \text{sen} \left(\frac{1}{2} k_n \right) + \left(\frac{1}{4} + \nu \right) \cos \left(\frac{1}{2} k_n \right),$$

e k_n sendo os autovalores obtidos a partir de

$$(u - \nu k_n^2) \cos \left(\frac{k_n}{2} \right) - k_n \text{sen} \left(\frac{k_n}{2} \right) = 0.$$

E assim, a solução acima pode ser usada para investigar a influência de ν sobre a relaxação. Antes de fazê-lo, contudo, vamos considerar então o problema geral abordado em [56].

2.2.3 Viscosidade de superfície - célula assimétrica

A amostra novamente é formada por duas placas, espaçadas por uma distância d , normais ao eixo z , situadas em $z = \pm d/2$. O ângulo de distorção formado entre o diretor e o eixo z é indicado por ϕ e a aproximação de constante única é novamente utilizada além de admitir que as distorções são pequenas. A equação diferencial a ser resolvida é, novamente,

$$\eta_v \frac{\partial}{\partial t} \phi(z, t) = K \frac{\partial^2}{\partial z^2} \phi(z, t), \quad (2.53)$$

com K e η_v como na subseção anterior. Como as placas possuem condições de ancoramento diferentes, temos de resolver a equação estando atentos às duas condições de contorno

$$\pm K \frac{\partial}{\partial z} \phi(z, t) + W_{\pm} [\phi(z, t) - \phi_{s, \pm}(t)] + \eta_s \frac{\partial}{\partial t} \phi(z, t) \Big|_{z=\pm d/2} = 0, \quad (2.54)$$

com η_s sendo a viscosidade de superfície, que é considerada igual para as duas placas; aqui W_{\pm} (sinal + e - referem-se às superfícies localizadas em $d/2$ e $-d/2$) são os coeficientes de ancoramento e $\phi_{s, \pm}(t)$ são os eixos fáceis que caracterizam as duas superfícies da amostra. Como no caso anterior, estamos supondo que os eixos variam no tempo pela ação de algum agente externo, de acordo com

$$\phi_{s, \pm}(t \leq 0) = \phi_{i, \pm}, \quad \text{e} \quad \phi_{s, \pm}(t) = \phi_{f, \pm} + (\phi_{i, \pm} - \phi_{f, \pm}) e^{-t/\tau_{\pm}}, \quad (2.55)$$

em que i (f) indica a condição inicial (final) e τ_{\pm} são os tempos característicos típicos relacionadas à ação externa sobre as superfícies. Da Eq. (2.55), o perfil inicial do diretor é

$$\phi(z, 0) = \mathcal{A}_i + \mathcal{B}_i z. \quad (2.56)$$

A forma final do diretor pode ser obtida considerando o $\lim_{t \rightarrow \infty} \phi_{s, \pm}(t) = \phi_{f, \pm}$ para as condições de contorno, o que nos conduz à solução estacionária, $\lim_{t \rightarrow \infty} \phi(z, t) = \phi_{\text{est}}(z)$:

$$\phi_{\text{est}}(z) = \mathcal{A}_f + \mathcal{B}_f z, \quad (2.57)$$

com

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{i(f)} &= \frac{u_+(1+u_-/2)\phi_{i(f),+} + u_-(1+u_+/2)\phi_{i(f),-}}{u_+(1+u_-/2) + u_-(1+u_+/2)} \\ \mathcal{B}_{i(f)} &= \frac{2}{d} \frac{u_+u_-(\phi_{i(f),+} + \phi_{i(f),-})}{u_+(1+u_-/2) + u_-(1+u_+/2)}, \end{aligned} \quad (2.58)$$

com $u_{\pm} = W_{\pm}d/K$ são os parâmetros adimensionais relacionados à energia e $\phi_{i, \pm} = (\phi_{i,+}, \phi_{i,-})$.

Para $t \leq 0$, o perfil do diretor é dado pela Eq. (2.56). Para o sistema estabelecido desse modo, com a Eq. (2.87) e (2.88), concluímos que

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial t} \right)_{\text{superf.}, t=0} = \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} \right)_{\text{volume}, t=0} = 0, \quad (2.59)$$

e, novamente, não há incompatibilidade entre as derivadas temporais na borda, calculadas pela equação de volume, Eq. (2.87), e por meio das condições de borda, Eqs. (2.88), em $t = 0$.

Para prosseguir, escrevemos as Eqs. (2.87) e (2.88) na forma adimensional, como antes,

$$\frac{\partial}{\partial t_r} \phi(z_r, t_r) = \frac{\partial^2}{\partial z_r^2} \phi(z_r, t_r), \quad (2.60)$$

e

$$\pm \frac{\partial}{\partial z_r} \phi(z_r, t_r) + u_{\pm} [\phi(z_r, t_r) - \phi_{s,\pm}(t_r)] + v \frac{\partial}{\partial t_r} \phi(z_r, t_r) \Big|_{z_r=\pm 1/2} = 0, \quad (2.61)$$

novamente com $z_r = z/d$, $t_r = t/\tau_D$, $\tau_{r,\pm} = \tau_{\pm}/\tau_D$, e $v = \eta_s/(\eta_v d)$, com $\tau_D = \eta_v d^2/K$ é o tempo de difusão. Aplicamos a transformada de Laplace, definida como

$$\mathcal{L}\{\dots\} = \int_0^{\infty} dt_r e^{-st_r} \dots \quad \text{e} \quad \mathcal{L}^{-1}\{\dots\} = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} ds e^{st_r} \dots$$

e o método das funções de Green para obter uma solução para a Eq. (2.60). Isto pode ser aplicado de maneira mais simples se considerarmos primeiro uma condição inicial para a Eq. (2.60), $\Phi_0(z) = \phi(z, 0)$, dada pela Eq. (2.56). Aplicamos a transformada de Laplace nas Eqs. (2.60) e (2.61) para encontrar, respectivamente,

$$\frac{d^2}{dz_r^2} \phi(z_r, s) - s\phi(z_r, s) = -\Phi_0(z_r) \quad (2.62)$$

e

$$\pm \frac{d}{dz_r} \phi(z_r, s) + (u_{\pm} + vs)\phi(z_r, s) \Big|_{z_r=\pm 1/2} = v\Phi_0(z_r) \Big|_{z_r=\pm 1/2} + u\phi_{s,\pm}(s). \quad (2.63)$$

A função de Green associada às Eqs. (2.62) e (2.63) é solução da EDO

$$\frac{d^2}{dz_r^2} \mathcal{G}(z_r, z'_r; s) - s\mathcal{G}(z_r, z'_r; s) = \delta(z_r - z'_r), \quad (2.64)$$

com condições de borda

$$\pm \frac{d}{dz_r} \mathcal{G}(z_r, z'_r; s) + (u_{\pm} + vs)\mathcal{G}(z_r, z'_r; s) \Big|_{z_r=\pm 1/2} = 0. \quad (2.65)$$

E, desse modo, a solução da Eq. (2.62) pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \phi(z'_r, s) &= - \int_{-1/2}^{1/2} dz_r \Phi_0(z_r) \mathcal{G}(z_r, z'_r, s) - [v\Phi_0(z_r) + u_+ \phi_{s,+}(s)] \mathcal{G}(z_r, z'_r, s) \Big|_{z_r=1/2} \\ &\quad - [v\Phi_0(z_r) + u_- \phi_{s,-}(s)] \mathcal{G}(z_r, z'_r, s) \Big|_{z_r=-1/2}. \end{aligned} \quad (2.66)$$

Depois de fazer a integração da condição inicial e a substituição de $z_r = -1/2$ no segundo termo, substituímos z'_r por z_r , para obter $\phi(z_r, s)$, que é o perfil do diretor no espaço de Laplace.

O primeiro termo na Eq. (2.66) fornece a evolução temporal da condição inicial $\Phi_0(z_r)$, dada pela Eq. (2.62) e os demais termos são relacionados à superfície. Resolvendo a equação diferencial para a função de Green, encontramos que

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(z_r, z'_r; s) &= -\frac{1}{\sqrt{s}\mathcal{F}(s)} \left\{ \sqrt{s} \cosh \left[\sqrt{s} \left(\frac{1}{2} + z_r \right) \right] + (u_- + vs) \sinh \left[\sqrt{s} \left(\frac{1}{2} + z_r \right) \right] \right\} \\ &\times \left\{ \sqrt{s} \cosh \left[\sqrt{s} \left(\frac{1}{2} - z'_r \right) \right] + (u_+ + vs) \sinh \left[\sqrt{s} \left(\frac{1}{2} - z'_r \right) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (2.67)$$

para $-1/2 \leq z_r < z'_r$, e

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(z_r, z'_r; s) &= -\frac{1}{\sqrt{s}\mathcal{F}(s)} \left\{ \sqrt{s} \cosh \left[\sqrt{s} \left(\frac{1}{2} + z'_r \right) \right] + (u_- + vs) \sinh \left[\sqrt{s} \left(\frac{1}{2} + z'_r \right) \right] \right\} \\ &\times \left\{ \sqrt{s} \cosh \left[\sqrt{s} \left(\frac{1}{2} - z_r \right) \right] + (u_+ + vs) \sinh \left[\sqrt{s} \left(\frac{1}{2} - z_r \right) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (2.68)$$

para $z'_r < z_r \leq 1/2$, na qual

$$\mathcal{F}(s) = [s + (u_+ + vs)(u_- + vs)] \sinh(\sqrt{s}) + \sqrt{s}(u_+ + u_- + 2vs) \cosh(\sqrt{s}). \quad (2.69)$$

As equações (2.66), (2.67) e (2.68) representam a solução da Eq. (2.60) no espaço de Laplace. Para obter a transformada inversa de Laplace fechamos o contorno da integral no plano complexo sobre os polos de $\mathcal{F}(s)$ que surgem quando tomamos $s = -k_n^2$, levando aos autovalores que são solução da equação

$$[(u_+ - vk_n^2)(u_- - vk_n^2) - k_n^2] \sen(k_n) + k_n(u_+ + u_- - 2vk_n^2) \cos(k_n) = 0. \quad (2.70)$$

Como existem infinitos polos, podemos novamente usar o teorema de resíduos para encontrar a transformada inversa das Eqs. (2.67) e (2.68), no qual obtemos

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(z_r, z'_r; t_r) &= -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-k_n^2 t_r}}{k_n \tilde{\mathcal{F}}(k_n)} \left\{ k_n \cos \left[k_n \left(\frac{1}{2} + z_r \right) \right] \right. \\ &+ (u_- - vk_n^2) \sen \left[k_n \left(\frac{1}{2} + z_r \right) \right] \left. \right\} \\ &\times \left\{ k_n \cos \left[k_n \left(\frac{1}{2} - z'_r \right) \right] + (u_+ - vk_n^2) \sen \left[k_n \left(\frac{1}{2} - z'_r \right) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (2.71)$$

para $-1/2 \leq z_r < z'_r$, e

$$\begin{aligned}
\mathcal{G}(z_r, z'_r; t_r) &= - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-k_n^2 t_r}}{k_n \tilde{\mathcal{F}}(k_n)} \left\{ k_n \cos \left[k_n \left(\frac{1}{2} + z'_r \right) \right] \right. \\
&\quad + (u_- - vk_n^2) \text{sen} \left[k_n \left(\frac{1}{2} + z'_r \right) \right] \left. \right\} \\
&\quad \times \left\{ k_n \cos \left[k_n \left(\frac{1}{2} - z'_r \right) \right] + (u_+ - vk_n^2) \text{sen} \left[k_n \left(\frac{1}{2} - z'_r \right) \right] \right\}, \quad (2.72)
\end{aligned}$$

para $z'_r < z_r \leq 0$, em que

$$\begin{aligned}
\tilde{\mathcal{F}}(k_n) &= \frac{1}{2k_n} \left[k_n^2 (1 + v (6 + u_+ + u_- - vk_n^2)) - u_+(1 + u_-) - u_- \right] \cos(k_n) \\
&\quad + \frac{1}{2} \left[2 + u_+ + u_- + 2(u_+ + u_- - k_n^2) - 4k_n^2 v^2 \right] \text{sen}(k_n). \quad (2.73)
\end{aligned}$$

E a solução geral do problema é dada por

$$\begin{aligned}
\phi(z'_r, t) &= - \int_{-1/2}^{1/2} dz_r \Phi_0(z_r) \mathcal{G}(z_r, z'_r, t) \\
&\quad - v \left[\Phi_0(z_r) \Big|_{z_r=1/2} \tilde{\mathcal{G}}_+(z'_r, t) + \Phi_0(z_r) \Big|_{z_r=-1/2} \tilde{\mathcal{G}}_-(z'_r, t) \right] \\
&\quad - \int_0^t dt' \left[u_+ \phi_{s,+}(t') \tilde{\mathcal{G}}_+(z'_r, t - t') + u_- \phi_{s,-}(t') \tilde{\mathcal{G}}_-(z'_r, t - t') \right]. \quad (2.74)
\end{aligned}$$

com $\tilde{\mathcal{G}}_{\pm}(z'_r, t_r) = \mathcal{G}(z_r, z'_r, t_r) \Big|_{z_r=\pm 1/2}$.

Na Fig. 2.12(a), o comportamento de $\phi(z_r, t_r)$ é mostrado como função de z_r para diferentes valores de t_r a fim de ilustrar a evolução temporal do perfil do ângulo do diretor.

A assimetria na distribuição espacial do diretor é evidente para tempos intermediários entre os estados inicial e final. É também evidente a relaxação da solução para os conjuntos de parâmetros considerados na Fig. 2.12(b), em que o perfil do ângulo do diretor é mostrado para dois diferentes valores da viscosidade de superfície reduzida. Note que esses valores correspondem a uma razão entre a viscosidade de superfície e de volume $\eta_s/\eta_v = vd$ na ordem de microns para amostras típicas de CLN ($d \approx 1\mu\text{m}$) e podem ser considerados como muito grandes quando comparada com os valores empregados na Ref. [45], que é da ordem de nanômetros. Além disso, os dois valores ilustrativos que estamos usando aqui correspondem a $d = 10L$ e $d = L$, com L o comprimento de extrapolação típico já discutido nas seções anteriores. Estes valores representam, respectivamente, um ancoramento razoavelmente forte ($u = 10$) e relativamente fraco ($u = 1$).

Para que haja uma forma de testar experimentalmente os resultados mostrados aqui, podemos explorar propriedades mensuráveis. Um bom exemplo é o caso de um feixe polarizado incidindo normalmente sobre a amostra nemática; a diferença de caminho óptico Δl , entre os feixes ordinário e extraordinário, pode ser escrita como [57]

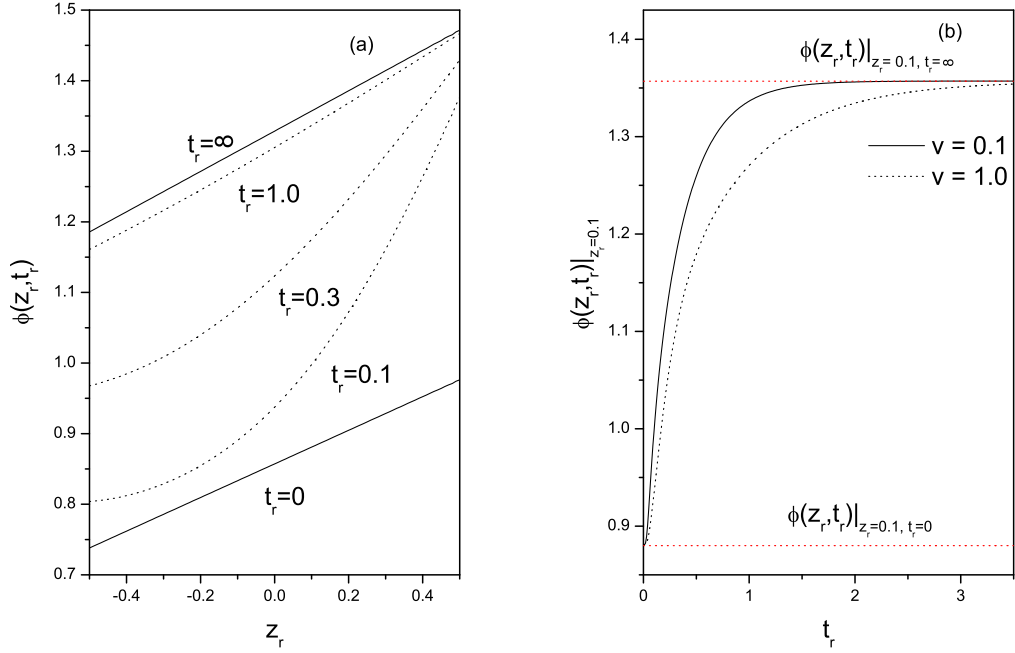


Figura 2.12: (a) $\phi(z_r, t_r)$ versus z_r para diferentes valores de t_r e $v = 0.1$ ilustrando a evolução temporal do perfil do diretor. As linhas sólidas representam as configurações inicial e final do diretor. As linhas pontilhadas representam o perfil do diretor para diferentes valores de t_r . (b) $\phi(z_r, t_r)|_{z_r=0.1}$ por t_r para dois diferentes valores de v ilustrando influência da viscosidade sobre a evolução do perfil. Para ambos os casos consideramos $u_+ = 10$, $u_- = 1$, $\phi_{i,+} = 1$, $\phi_{i,-} = 0.5$, $\phi_{f,+} = 1.5$, $\phi_{f,-} = 0.9$, $\tau_{r,+} = 0.01$ e $\tau_{r,-} = 0.05$.

$$\Delta l = \int_{-d/2}^{d/2} \Delta n(\phi) dz, \quad (2.75)$$

$$\text{em que } \Delta n(\phi) = n_{eff}(\phi) - n_0 = n_0 \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - r \sin^2(\phi)}} - 1 \right\},$$

com $r = 1 - (n_0/n_e)^2$ e n_0 e n_e são os índices de refração ordinário e extraordinário respectivamente. Os resultados obtidos acima podem ser usados para determinar a dependência temporal de Δl .

Na figura Fig. 2.13(a) mostramos o comportamento da derivada temporal de ϕ ($\dot{\phi}$) como função do tempo para dois valores da viscosidade de superfície reduzida $v = \eta_s/(\eta_v d)$ e para dois valores significativos da energia de ancoramento reduzida $u_{\pm} = W_{\pm} d/K$, os quais representam ancoramento relativamente forte na superfície localizada $z = d/2$ ($u_+ = 10$) e razoavelmente fraco na placa situada em $z = -d/2$ ($u_- = 1$).

Para tempos curtos não há muita diferença quando se varia o coeficiente v , note isso para os valores ($v = 0.1$) e ($v = 1.0$). Para tempos grandes, entretanto, isso já é bastante diferente. O comportamento de relaxação do sistema em direção à condição estacionária pode ser rápido

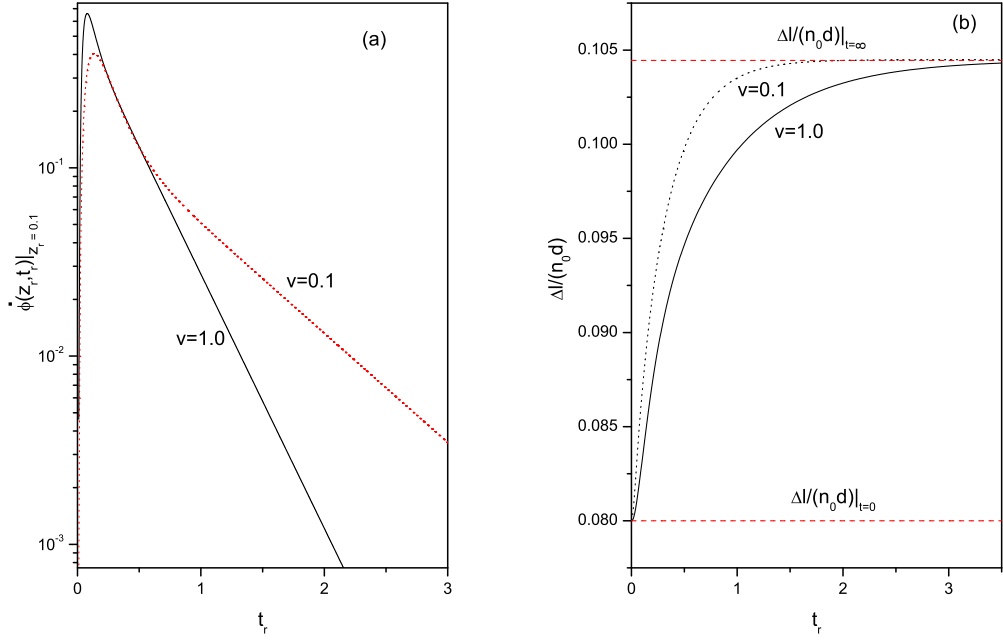


Figura 2.13: (a) $\dot{\phi}(z_r, t_r)|_{z_r=0.1}$ vs t_r e (b) $\Delta l/n_0 d$ vs t_r para dois valores diferentes de v . As curvas foram construídas com $u_+ = 10$, $u_- = 1$, $\phi_{i,+} = 1$, $\phi_{i,-} = 0.8$, $\phi_{f,+} = 1.2$, $\phi_{f,-} = 1$, e $\tau_{r,+} = \tau_{r,-} = 0.02$. Além de $n_0 = 1.53$ e $n_e = 1.71$.

ou lento, se a viscosidade de superfície for pequena ou grande. A diferença de caminho óptico, mostrada na Fig. 2.13(b), parece ser bastante sensível às variações de v , mostrando sua relevância no processo de relaxação da amostra. Além disso, como esperado, os tempos de relaxação induzidos pela superfície têm grande influência sobre todo o processo de relaxação da amostra, como pode ser visto pela Fig. 2.14(a), onde a quantidade $\dot{\phi}(z_r, t_r)|_{z_r=0.1}$ é mostrada. Na Fig. 2.14(b), a diferença de caminho óptico é mostrada para um conjunto de tempos característicos dos eixos fáceis.

A influência da energia de ancoramento sobre o relaxamento do sistema é mostrada na figura 2.15(a). Note que, enquanto a Fig. 2.15(a) mostra que o processo é rápido para grandes valores da energia de ancoramento reduzida, a Fig. 2.13 exhibe rápido comportamento também para grandes valores da viscosidade de superfície. Novamente, o comportamento da diferença de caminho óptico é mostrado para ambos os casos.

Podemos agora investigar os efeitos produzidos por um campo elétrico constante aplicado ao sistema. A equação a ser considerada é

$$\frac{\partial}{\partial t_r} \phi_E(z_r, t_r) = \frac{\partial^2}{\partial z_r^2} \phi_E(z_r, t_r) - \frac{1}{\lambda^2} \phi_E(z_r, t_r) \quad (2.76)$$

com $\lambda = 1/E_0 \sqrt{k/(\varepsilon_a d^2)}$. O campo elétrico considerado aqui é $\vec{E} = E_0 \hat{z}$ e a anisotropia dielétrica

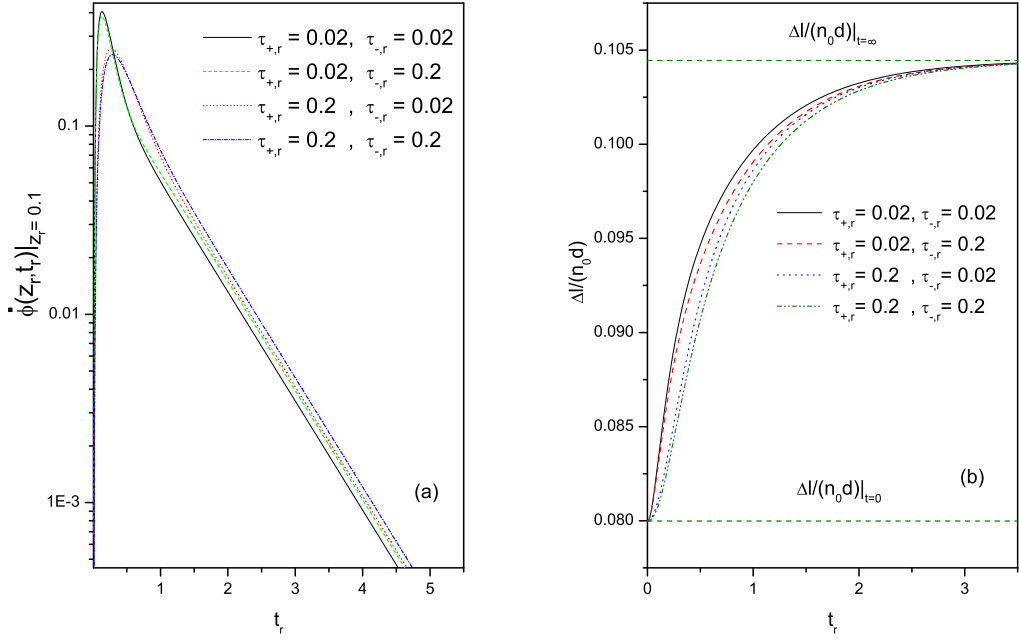


Figura 2.14: (a) $\dot{\phi}(z_r, t_r)|_{z_r=0.1}$ contra t_r e (b) $\Delta l/n_0 d$ por t_r para diferentes valores de $\tau_{r,+}$ e $\tau_{r,-}$. Os outros parâmetros são $u_+ = 10$, $u_- = 1$, $\phi_{i,+} = 1$, $\phi_{i,-} = 0.8$, $\phi_{f,+} = 1.2$, $\phi_{f,-} = 1$ além de $v = 1.0$.

é considerada positiva ($\varepsilon_a = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$). Para que a condição de pequenas distorções seja respeitada vamos considerar a intensidade do campo como pequena, o que corresponde a $\lambda \gg 1$. A Eq. (2.76) precisa ser resolvida considerando a condição de contorno dada pela Eq. (2.61). Como mostrado na seção anterior, para que seja evitado o problema da compatibilidade da derivada do ângulo do diretor sobre a superfície e sobre o volume, consideramos a condição inicial como sendo

$$\Phi_{E,i}(z_r) = \mathcal{A}_{E,i} e^{z/\lambda} + \mathcal{B}_{E,i} e^{-z/\lambda}, \quad (2.77)$$

na qual

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{E,i(f)} &= \frac{u_+ \lambda (1 + u_- \lambda) \phi_{i(f),+} e^{\frac{1}{2\lambda}} + u_- \lambda (1 + u_+ \lambda) \phi_{i(f),-} e^{-\frac{1}{2\lambda}}}{(1 + u_- \lambda)(1 + u_+ \lambda) e^{\frac{1}{\lambda}} - (1 - u_- \lambda)(1 - u_+ \lambda) e^{-\frac{1}{\lambda}}}, \\ \mathcal{B}_{E,i(f)} &= \frac{u_- \lambda (1 + u_+ \lambda) \phi_{i(f),-} e^{\frac{1}{2\lambda}} + u_+ \lambda (1 + u_- \lambda) \phi_{i(f),+} e^{-\frac{1}{2\lambda}}}{(1 + u_- \lambda)(1 + u_+ \lambda) e^{\frac{1}{\lambda}} - (1 - u_- \lambda)(1 - u_+ \lambda) e^{-\frac{1}{\lambda}}}. \end{aligned} \quad (2.78)$$

A solução (2.77) é obtida ao se resolver a equação

$$\frac{d^2}{dz_r^2} \Phi_E(z_r) - \frac{1}{\lambda^2} \Phi_E(z_r) = 0, \quad (2.79)$$

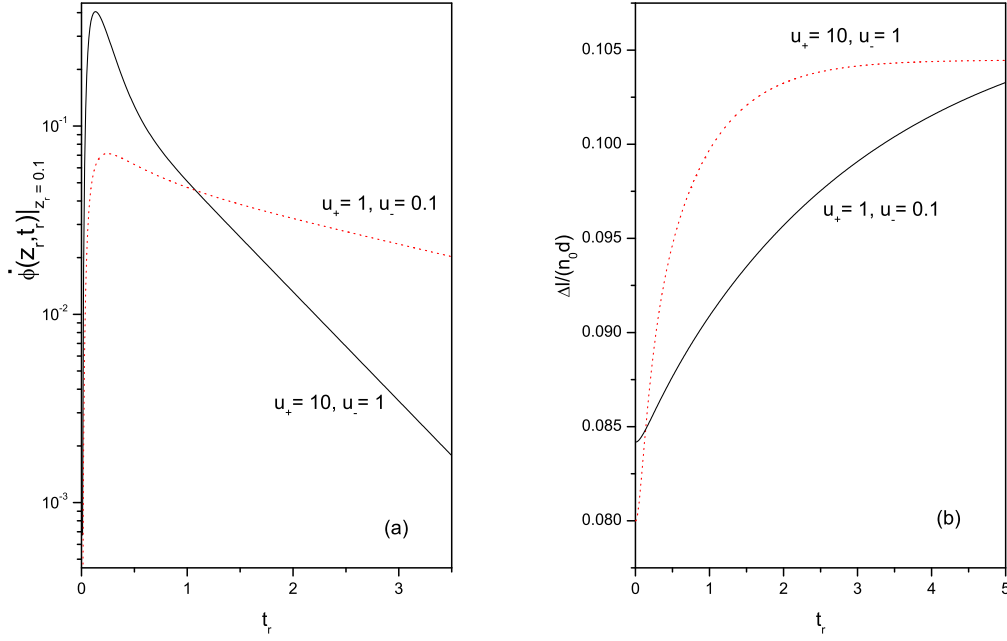


Figura 2.15: (a) $\dot{\phi}(z_r, t_r)|_{z_r=0.1}$ como função de t_r e (b) $\Delta l/n_0 d$ versus t_r para dois valores de u_+ e u_- . As curvas foram construídas com $\phi_{i,+} = 1$, $\phi_{i,-} = 0.8$, $\phi_{f,+} = 1.2$, $\phi_{f,-} = 1$, $v = 1$ e $\tau_{r,+} = \tau_{r,-} = 0.02$.

com condições de contorno dadas por

$$\pm \frac{d}{dz_r} \Phi_E(z_r) + u_{\pm} (\Phi_E(z_r) - \phi_{i,\pm}) \Big|_{z_r=\pm 1/2} = 0. \quad (2.80)$$

Similarmente ao caso sem campo, a situação estacionária é escrita como

$$\Phi_{E,f}(z_r) = \mathcal{A}_{E,f} e^{z/\lambda} + \mathcal{B}_{E,f} e^{-z/\lambda}. \quad (2.81)$$

Seguindo o procedimento de solução já descrito para o caso sem campo, é possível encontrar a solução

$$\begin{aligned} \phi_E(z'_r, t) &= - \int_{-1/2}^{1/2} dz_r \Phi_E(z_r) \mathcal{G}(z_r, z'_r, t) e^{-t/\lambda^2} \\ &- \int_0^t dt' e^{-(t-t')/\lambda^2} \left[u_+ \phi_{s,+}(t') \tilde{\mathcal{G}}_{E,+}(z'_r, t-t') + u_- \phi_{s,-}(t') \tilde{\mathcal{G}}_{E,-}(z'_r, t-t') \right] \\ &- v \left[\Phi_E(z_r) \Big|_{z_r=1/2} \tilde{\mathcal{G}}_{E,+}(z'_r, t) + \Phi_E(z_r) \Big|_{z_r=-1/2} \tilde{\mathcal{G}}_{E,-}(z'_r, t) \right], \end{aligned} \quad (2.82)$$

com $\tilde{\mathcal{G}}_{E,\pm}(z'_r, t_r) = \mathcal{G}_E(z_r, z'_r, t_r)|_{z_r=\pm 1/2}$, e a função de Green dada por

$$\begin{aligned}
\mathcal{G}_E(z_r, z'_r; t_r) &= - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-k_n^2 t_r}}{k_n \tilde{\mathcal{F}}(k_n)} \left\{ k_n \cos \left[k_n \left(\frac{1}{2} + z_r \right) \right] \right. \\
&+ \left. \left(u_- - \frac{v}{\lambda^2} - vk_n^2 \right) \text{sen} \left[k_n \left(\frac{1}{2} + z_r \right) \right] \right\} \\
&\times \left\{ k_n \cos \left[k_n \left(\frac{1}{2} - z'_r \right) \right] + \left(u_+ - \frac{v}{\lambda^2} - vk_n^2 \right) \text{sen} \left[k_n \left(\frac{1}{2} - z'_r \right) \right] \right\},
\end{aligned} \tag{2.83}$$

para $-1/2 \leq z_r < z'_r$, e

$$\begin{aligned}
\mathcal{G}_E(z_r, z'_r; t_r) &= - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-k_n^2 t_r}}{k_n \tilde{\mathcal{F}}(k_n)} \left\{ k_n \cos \left[k_n \left(\frac{1}{2} + z'_r \right) \right] \right. \\
&+ \left. \left(u_- - \frac{v}{\lambda^2} - vk_n^2 \right) \text{sen} \left[k_n \left(\frac{1}{2} + z'_r \right) \right] \right\} \\
&\times \left\{ k_n \cos \left[k_n \left(\frac{1}{2} - z'_r \right) \right] + \left(u_+ - \frac{v}{\lambda^2} - vk_n^2 \right) \text{sen} \left[k_n \left(\frac{1}{2} - z'_r \right) \right] \right\},
\end{aligned} \tag{2.84}$$

para $z'_r < z_r \leq 0$, com

$$\begin{aligned}
\tilde{\mathcal{F}}_E(k_n) &= \frac{1}{2k_n} \left[k_n^2 \left(1 + v \left(6 + u_+ + u_- - \frac{2}{\lambda^2} - vk_n^2 \right) \right) \right. \\
&- \left. \left(u_+ - \frac{1}{\lambda^2} \right) \left(1 + u_- - \frac{1}{\lambda^2} \right) + \frac{1}{\lambda^2} - u_- \right] \cos(k_n) \\
&+ \frac{1}{2} \left[2 + u_+ + u_- - \frac{2}{\lambda^2} + 2 \left(u_+ + u_- - \frac{2}{\lambda^2} - k_n^2 \right) - 4k_n^2 v^2 \right] \text{sen}(k_n).
\end{aligned} \tag{2.85}$$

Os k_n 's são obtidos de

$$(\mathcal{U}_+ \mathcal{U}_- - k_n^2) \text{sen}(k_n) + k_n (\mathcal{U}_+ + \mathcal{U}_-) \cos(k_n) = 0. \tag{2.86}$$

com $\mathcal{U}_+ = u_+ - v/\lambda^2 - vk_n^2$ e $\mathcal{U}_- = u_- - v/\lambda^2 - vk_n^2$.

A Fig. 2.16(a) mostra o perfil do diretor para diferentes tempos, de modo a ilustrar os efeitos produzidos pelo campo elétrico. O sistema relaxa de uma condição inicial, dada pela Eq. (2.77), para o estado estacionário, dado pela Eq. (2.81). Na Fig. 2.16b, o comportamento da derivada temporal do ângulo na presença e na ausência de campo elétrico para um valor arbitrário de v é mostrado. Note que para pequenos tempos ($t_r \ll 1$), a Fig. 2.16(b) mostra que os efeitos do campo elétrico não são muito distinguíveis quando comparados ao caso sem campo.

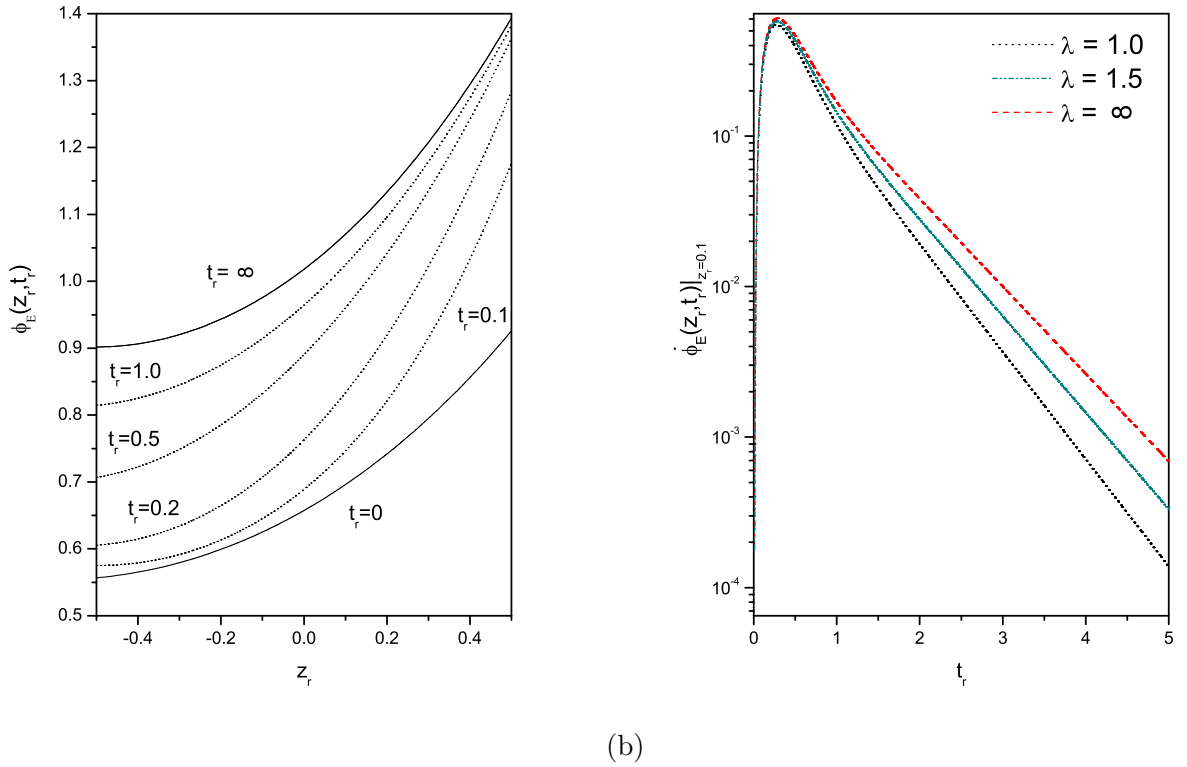


Figura 2.16: (a) $\phi_E(z_r, t_r)$ versus z_r para diferentes valores de t_r e $\lambda = 1$ para ilustrar a evolução temporal do perfil do diretor. As linhas pontilhadas representam o perfil do diretor para diferentes valores de t_r e podem ser comparadas às configurações inicial e estacionária representadas, respectivamente, pelas linhas sólidas em $t_r = 0$ e $t_r = \infty$. (b) $\phi_E(z_r, t_r)|_{z_r=0.1}$ por t_r para $\lambda = 1$, $\lambda = 1.5$, e $\lambda = \infty$ para ilustrar a influência do campo elétrico sobre o processo de relaxação do perfil do diretor. Para ambos os casos consideramos $u_+ = 10$, $u_- = 1$, $\phi_{i,+} = 1$, $\phi_{i,-} = 0.5$, $\phi_{f,+} = 1.5$, $\phi_{f,-} = 0.9$, $\tau_{r,+} = 0.2$, $v = 1$ e $\tau_{r,-} = 0.1$.

2.2.4 Abordagem perturbativa

A amostra é novamente como a descrita anteriormente (*slab* de espessura d , com placas localizadas em $z = \pm d/2$), sujeita a um campo elétrico $\mathbf{E}(t) = E(t)\mathbf{z}$. Os principais resultados estão publicados na Ref. [58]. A dinâmica do ângulo ϕ que o diretor faz com o eixo z é governada pela equação

$$\eta_b \frac{\partial}{\partial t} \phi(z, t) = K \frac{\partial^2}{\partial z^2} \phi(z, t) - \varepsilon_a E^2(t) \phi(z, t), \quad (2.87)$$

com K sendo a constante elástica, η_v a efetiva viscosidade de volume da amostra e ε_a a anisotropia dielétrica do material. Vamos considerar o caso de um campo elétrico variável no tempo, diferentemente do caso anterior em que o campo é constante; por esse motivo, também, a abordagem perturbativa é uma saída para se obter um resultado mais geral.

Para estudar o problema focando apenas no método perturbativo, vamos considerar o caso

simétrico, onde as duas placas fornecem condições de ancoramento e eixos fáceis iguais. Logo, a solução para ϕ deve, novamente, ser uma função par. As condições de contorno são, como antes, dadas por

$$\begin{aligned} -K \frac{\partial}{\partial z} \phi(z, t) + w (\phi(z, t) - \phi_s) + \eta_s \frac{\partial}{\partial t} \phi(z, t) \Big|_{z=-d/2} &= 0 \\ \text{e } \frac{\partial}{\partial z} \phi(z, t) \Big|_{z=0} &= 0, \end{aligned} \quad (2.88)$$

Na Eq. (2.88), ϕ_s é o ângulo do diretor na superfície. Como antes, η_s é o coeficiente de viscosidade de superfície. Para $t \leq 0$, o perfil do diretor é dado por $\phi(z, t) = \Phi(z)$, com $\Phi(z)$ obtido da solução da equação

$$K \frac{d^2}{dz^2} \Phi(z) - \varepsilon_a E_0^2 \Phi(z) = 0, \quad (2.89)$$

sujeito às condições

$$\begin{aligned} -K \frac{d}{dz} \Phi(z) + W (\Phi(z) - \phi_s) \Big|_{z=-d/2} &= 0 \\ \text{e } \frac{d}{dz} \Phi(z) \Big|_{z=0} &= 0. \end{aligned} \quad (2.90)$$

Em particular, a solução para $\Phi(z)$ é dada por

$$\Phi(z) = \frac{u \phi_s \cos(z/\lambda)}{\text{sen}(1/(2\lambda)) / \lambda + u \cos(1/(2\lambda))}, \quad (2.91)$$

com $u = Wd/K$ e $\lambda = 1/E_0 \sqrt{\varepsilon_a/K}$. O sistema descrito desse modo não sofre qualquer problema de incompatibilidade de derivada temporal em $t = 0$ em qualquer uma das superfícies.

Para abordar o problema por meio da teoria de perturbação, consideramos as Eq. (2.87) e (2.88) em forma adimensional

$$\frac{\partial}{\partial t_r} \phi(z_r, t_r) = \frac{\partial^2}{\partial z_r^2} \phi(z_r, t_r) - \frac{1}{\lambda^2} f(t_r) \phi(z_r, t_r), \quad (2.92)$$

e

$$-\frac{\partial}{\partial z_r} \phi(z_r, t_r) + u (\phi(z_r, t_r) - \phi_s) + v \frac{\partial}{\partial t_r} \phi(z_r, t_r) \Big|_{z_r=-1/2} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial}{\partial z_r} \phi(z_r, t_r) \Big|_{z_r=0} = 0, \quad (2.93)$$

com $z_r = z/d$, $t_r = t/\tau_D$, $v = \eta_s/(\eta_v d)$ e $f(t)$ representa a dependência temporal do campo elétrico; $\tau_D = \eta_v d^2/K$ é o tempo de difusão.

Vamos admitir que a viscosidade do sistema seja suficientemente pequena a ponto de podermos considerá-la como um parâmetro perturbativo. De fato, usando os parâmetros típicos de amostras de CL $d = 10^{-6}m$ e $\eta_s/\eta_b = 10^{-8}m$, obtemos $v = 0.01$, que é um valor pequeno e permite esse tipo de abordagem. Deste modo, a solução para o perfil do diretor pode ser escrita como [59]

$$\phi(z_r, t_r) = \phi^{(0)}(z_r, t_r) + v\phi^{(1)}(z_r, t_r), \quad (2.94)$$

em que $\phi^{(0)}(z_r, t_r)$ é o estado não perturbado e $\phi^{(1)}(z_r, t_r)$ corresponde à correção em primeira ordem para a solução não perturbada devido à viscosidade v . Substituindo a Eq. (2.94) nas Eqs. (2.92) e (2.93), obtemos para $\phi^{(0)}(z_r, t_r)$ a equação

$$\frac{\partial}{\partial t_r} \phi^{(0)}(z_r, t_r) = \frac{\partial^2}{\partial z_r^2} \phi^{(0)}(z_r, t_r) - \frac{1}{\lambda^2} f(t_r) \phi^{(0)}(z_r, t_r), \quad (2.95)$$

com as condições de contorno:

$$-\frac{\partial}{\partial z_r} \phi^{(0)}(z_r, t_r) + u(\phi^{(0)}(z_r, t_r) - \phi_s) \Big|_{z_r=-1/2} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial}{\partial z_r} \phi^{(0)}(z_r, t_r) \Big|_{z_r=0} = 0, \quad (2.96)$$

junto com a condição inicial $\phi^{(0)}(z_r, 0) = \Phi(z)$. Já $\phi^{(1)}(z_r, t_r)$ deve satisfazer à equação diferencial

$$\frac{\partial}{\partial t_r} \phi^{(1)}(z_r, t_r) = \frac{\partial^2}{\partial z_r^2} \phi^{(1)}(z_r, t_r) - \frac{1}{\lambda^2} f(t_r) \phi^{(1)}(z_r, t_r), \quad (2.97)$$

com as condições de contorno

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial z_r} \phi^{(1)}(z_r, t_r) + u\phi^{(1)}(z_r, t_r) \Big|_{z_r=-1/2} &= -v \frac{\partial}{\partial t_r} \phi^{(0)}(z_r, t_r) \Big|_{z_r=-1/2} \\ \text{e} \quad \frac{\partial}{\partial z_r} \phi^{(1)}(z_r, t_r) \Big|_{z_r=0} &= 0, \end{aligned} \quad (2.98)$$

e tendo por condição inicial $\phi^{(1)}(z_r, 0) = 0$. Note que esse procedimento não afeta a compatibilidade nas derivadas temporais; sendo $\phi^{(0)}(z_r, 0) = \Phi(z)$ é possível obter

$$\frac{\partial}{\partial t_r} \phi^{(0)}(z_r, t_r) \Big|_{\text{superf.}, t=0} = \frac{\partial}{\partial t_r} \phi^{(0)}(z_r, t_r) \Big|_{\text{vol.}, t=0} = 0 \quad (2.99)$$

e, conseqüentemente,

$$\frac{\partial}{\partial t_r} \phi^{(1)}(z_r, t_r) \Big|_{\text{superf.}, t=0} = \frac{\partial}{\partial t_r} \phi^{(1)}(z_r, t_r) \Big|_{\text{vol.}, t=0} = 0. \quad (2.100)$$

Começaremos por buscar soluções para o problema não perturbado, considerando que a solução tenha a seguinte forma

$$\phi^{(0)}(z_r, t_r) = e^{-\frac{1}{\lambda^2} \int_0^{t_r} f(\bar{t}_r) d\bar{t}_r} \psi(z_r, t_r) . \quad (2.101)$$

e substituindo o resultado em (2.95) e (2.96), obtemos

$$\frac{\partial}{\partial t_r} \psi(z_r, t_r) = \frac{\partial^2}{\partial z_r^2} \psi(z_r, t_r), \quad (2.102)$$

e

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial z_r} \psi(z_r, t_r) + u\psi(z_r, t_r) \Big|_{z_r=-1/2} &= \phi_s e^{\frac{1}{\lambda^2} \int_0^{t_r} f(\bar{t}_r) d\bar{t}_r} , \\ \frac{\partial}{\partial z_r} \psi(z_r, t_r) \Big|_{z_r=0} &= 0. \end{aligned} \quad (2.103)$$

Podemos usar do método das funções de Green, as quais devem satisfazer à equação:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial z_r^2} - \frac{\partial}{\partial t_r} \right) \mathcal{G}(z_r, z'_r; t_r, t'_r) = \delta(z_r - z'_r) \delta(t_r - t'_r), \quad (2.104)$$

com as condições

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial z_r} \mathcal{G}(z_r, z'_r; t_r, t'_r) + u\mathcal{G}(z_r, z'_r; t_r, t'_r) \Big|_{z_r=-1/2} &= 0 , \\ \frac{\partial}{\partial z_r} \mathcal{G}(z_r, z'_r; t_r, t'_r) \Big|_{z_r=0} &= 0, \end{aligned} \quad (2.105)$$

e são tais que $\mathcal{G}(z_r, z'_r; t_r, t'_r) = 0$, para $t_r < t'_r$. Depois de alguns cálculos encontramos

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(z_r, z'_r; t_r, t'_r) &= - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-k_n^2(t_r-t'_r)}}{\tilde{\mathcal{F}}'(k_n)} \left\{ \cos \left(k_n \left(\frac{1}{2} + z_r \right) \right) + \frac{u}{k_n} \text{sen} \left(k_n \left(\frac{1}{2} + z_r \right) \right) \right\} \\ &\times \cos(k_n z'_r) \theta(t_r - t'_r), \end{aligned} \quad (2.106)$$

for $-1/2 \leq z_r < z'_r$, e

$$\begin{aligned} \mathcal{G}(z_r, z'_r; t_r, t'_r) &= - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-k_n^2(t_r-t'_r)}}{\tilde{\mathcal{F}}'(k_n)} \left\{ \cos \left(k_n \left(\frac{1}{2} + z'_r \right) \right) + \frac{u}{k_n} \text{sen} \left(k_n \left(\frac{1}{2} + z'_r \right) \right) \right\} \\ &\times \cos(k_n z_r) \theta(t_r - t'_r), \end{aligned} \quad (2.107)$$

para $z'_r < z_r \leq 0$, com $\theta(x)$ a função degrau (ou θ de Heavside) e, por fim,

$$\tilde{\mathcal{F}}'(k_n) = \frac{1}{2k_n} \left(1 + \frac{1}{2}u \right) \text{sen} \left(\frac{1}{2}k_n \right) + \frac{1}{4} \cos \left(\frac{1}{2}k_n \right) . \quad (2.108)$$

Os k'_n s são determinados por meio de

$$k_n \text{sen}(k_n/2) - (u - vk_n^2) \cos(k_n/2) = 0. \quad (2.109)$$

E a solução pode ser escrita como

$$\psi(z'_r, t_r) = - \int_{-1/2}^0 dz_r \Phi(z_r) \mathcal{G}(z_r, z'_r; t_r, 0) - \phi_s \int_0^{t_r} dt'_r e^{\frac{1}{\lambda^2} \int_0^{t'_r} f(\bar{t}_r) d\bar{t}_r} \bar{\mathcal{G}}(z'_r; t_r, t'_r). \quad (2.110)$$

com

$$\bar{\mathcal{G}}(z'_r; t_r, t'_r) = \mathcal{G}(z_r, z'_r; t_r, t'_r)|_{z_r=-1/2}.$$

O perfil, $\phi^{(0)}(z_r, t_r)$, pode ser obtido substituindo-se a Eq. (2.110) na Eq. (2.101), o que conduz a

$$\begin{aligned} \phi^{(0)}(z'_r, t_r) &= -e^{-\frac{1}{\lambda^2} \int_0^{t_r} f(\bar{t}_r) d\bar{t}_r} \int_{-1/2}^0 dz_r \Phi(z_r) \mathcal{G}(z_r, z'_r; t_r, 0) \\ &- u\phi_s \int_0^{t_r} dt'_r e^{-\frac{1}{\lambda^2} \int_0^{t_r} f(\bar{t}_r) d\bar{t}_r} e^{\frac{1}{\lambda^2} \int_0^{t'_r} f(\bar{t}_r) d\bar{t}_r} \bar{\mathcal{G}}(z'_r; t_r, t'_r). \end{aligned} \quad (2.111)$$

A primeira correção para $\phi^{(0)}(z'_r, t_r)$, devida à viscosidade de superfície, $\phi^{(1)}(z'_r, t_r)$, pode ser obtida da Eq. (2.97) sujeita à Eq. (2.98). Especificamente, é dada por

$$\phi^{(1)}(z'_r, t_r) = v \int_0^{t_r} dt'_r e^{-\frac{1}{\lambda^2} \left(\int_0^{t_r} f(\bar{t}_r) d\bar{t}_r - \int_0^{t'_r} f(\bar{t}_r) d\bar{t}_r \right)} \left. \frac{\partial}{\partial t'_r} \phi^{(0)}(z'_r, t'_r) \right|_{z_r=-1/2} \bar{\mathcal{G}}(z'_r; t_r, t'_r), \quad (2.112)$$

que representa a solução com uma primeira correção em v . Substituindo esses resultados em Eq. (2.94), temos

$$\begin{aligned} \phi(z_r, t_r) &= -e^{-\frac{1}{\lambda^2} \int_0^{t_r} f(\bar{t}_r) d\bar{t}_r} \int_{-1/2}^0 dz_r \Phi(z_r) \mathcal{G}(z_r, z'_r; t_r, 0) \\ &- u\phi_s \int_0^{t_r} dt'_r e^{-\frac{1}{\lambda^2} \int_0^{t_r} f(\bar{t}_r) d\bar{t}_r} e^{\frac{1}{\lambda^2} \int_0^{t'_r} f(\bar{t}_r) d\bar{t}_r} \bar{\mathcal{G}}(z'_r; t_r, t'_r) \\ &+ v \int_0^{t_r} dt'_r e^{-\frac{1}{\lambda^2} \left(\int_0^{t_r} f(\bar{t}_r) d\bar{t}_r - \int_0^{t'_r} f(\bar{t}_r) d\bar{t}_r \right)} \left. \frac{\partial}{\partial t'_r} \phi^{(0)}(z'_r, t'_r) \right|_{z_r=-1/2} \bar{\mathcal{G}}(z'_r; t_r, t'_r). \end{aligned} \quad (2.113)$$

Restringimos nosso resultado à primeira ordem, uma vez que os valores usados para v são pequenos.

A Fig. 2.17(a) ilustra o perfil do diretor para diferentes valores da viscosidade, considerando a solução dada pela Eq. (2.112), enquanto a dependência temporal da primeira derivada temporal de ϕ em $z_r = -1/3$ é mostrada na Fig. 2.17(b) para três valores diferentes de v . Esta figura mostra os efeitos da viscosidade de superfície para um valor de u que representa um ancoramento

bastante fraco. A medida que v aumenta, a relaxação do sistema é mais lenta quando comparada

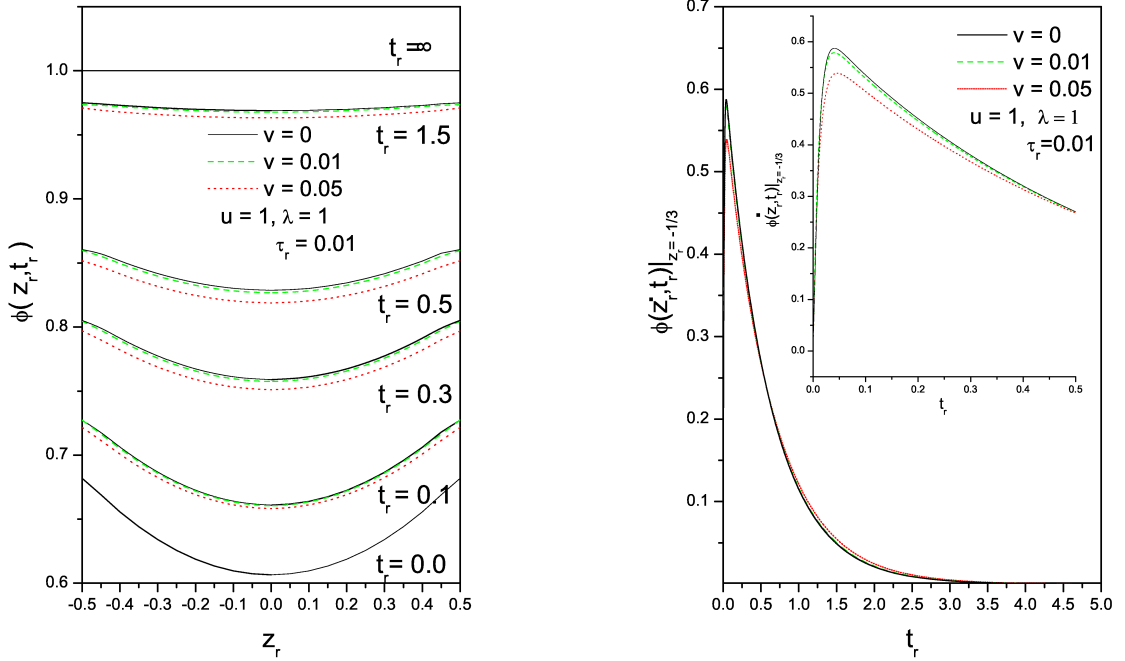


Figura 2.17: Esta figura mostra o perfil $\phi(z_r, t_r)$ por z_r para diferentes valores de t_r considerando alguns poucos valores de v . Nesta figura, os estados inicial e estacionário são indicados pelas linhas sólidas pretas. A direita $\dot{\phi}_{t_r}$ é mostrado com função de t_r em $z_r = -1/3$ para alguns valores da viscosidade de superfície v . Esta figura mostra que para um pequeno valor da viscosidade de superfície, o perfil do diretor, $\phi(z_r, t_r)$, relaxa mais rapidamente que para grandes valores da viscosidade de superfície.

ao caso de viscosidade nula. Esta mesma característica pode ser verificada na Fig. 2.17(a) onde é possível notar que, para pequenos valores de v , (valores próximos de $v = 0$), o sistema vai mais rapidamente para o estado estacionário, imposto pelas condições de contorno.

Novamente, podemos analisar os resultados por meio de um parâmetro acessível a medidas, como o caso da diferença de caminho óptico Δl , dada pela Eq.(2.75). A Fig. 2.18 ilustra o comportamento da solução dada pela Eq. (2.75) para diferentes valores da viscosidade de superfície. Note que os valores de Δl para $v = 0$ e $v = 0.01$ são essencialmente os mesmos. Para o caso de $v = 0.05$, a viscosidade de superfície tem um efeito significativamente maior sobre o sistema. Esses detalhes também podem ser verificados por meio das Figs. 2.17(a) e 2.17(b).

2.3 Considerações sobre a teoria elástica

Como vimos, a teoria elástica trata de situações que partem de uma configuração geralmente uniforme do diretor. Quando ocorre a transição de fase em uma amostra real, observamos, por

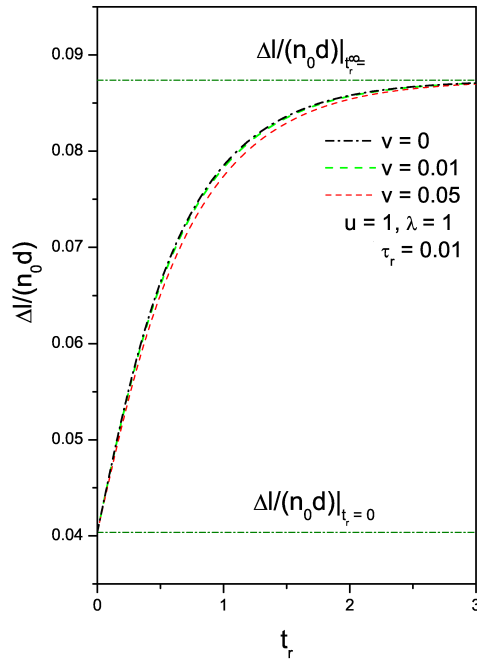


Figura 2.18: $\Delta l/(n_0 d)$ vs t_r para mostrar a influência da viscosidade de superfície.

meio da textura, pequenos domínios de ordem; em um primeiro momento, a ordem da fase é de curto alcance, dentro daquele domínio. Para que o sistema esteja na condição de alinhamento uniforme, como desejamos para iniciar os problemas, como o da transição de Freédericksz por exemplo, precisamos de um agente externo, como um campo elétrico, bastante intenso, que dê conta de orientar todos os domínios em uma única direção. A partir dessa situação, teremos apenas um domínio e poderemos então usar a teoria elástica.

Assim, uma amostra semi-infinita (uma gota sobre uma placa) cuja direção de eixo fácil imposta pela superfície é descrita por um vetor \vec{n}_0 , sem ação de qualquer outro campo externo, será representada por um diretor uniforme cujo eixo coincide com aquele da superfície. Desse ponto de vista, então, o problema consiste em determinar como o diretor pode ser escrito de acordo com as condições de borda e aplicá-lo na energia livre; a energia livre deve ser minimizada para encontrar a equação diferencial; finalmente, é preciso resolver a equação diferencial para obter a configuração do diretor com as condições de contorno adequadas. Apesar de o procedimento, geralmente, obedecer a esta ordem de processos, o problema não é, em absoluto, simples de resolver. Isto pode ser facilmente verificado nos problemas discutidos aqui: mesmo com a aproximação de pequenos ângulos, o problema envolve procedimentos matemáticos muitas vezes não triviais.

Um problema bastante simples de propor nesse contexto, é o de considerar as distorções em 3 dimensões e, assim, determinar dois ângulos. Mas esse problema, geralmente, consiste em obter soluções de equações acopladas. Mesmo um problema bem simples pode, muitas vezes, tornar-se

inviável do ponto de vista matemático.

Para investigar com mais detalhes algumas distorções que podem não ser bem descritas pela teoria elástica, algumas outras abordagens são possíveis. Como dissemos no início, teoria de Landau-de Gennes, dispõe de ferramentas capazes de fornecer resultados numéricos mais sofisticados. Há, ainda, extensões da teoria elástica para situações com parâmetro de ordem variável. Além desses, a simulação computacional é também uma das ferramentas mais usadas para se obterem resultados teóricos. As abordagens simulacionais de dinâmica molecular e dos métodos de Monte Carlo são, sem dúvida, os mais utilizados. Nesse assunto, o método de Monte Carlo, além de mostrar-se mais simples para programar e colher resultados, é bastante eficiente no que diz respeito ao tempo de programação. No próximo capítulo, descreveremos o método de Monte Carlo, sua origem, o algoritmo de Metropolis ilustrado pelo modelo de Ising, além de mostrar como aplicar o método no estudo de CLN, discutindo o modelo de Lebwohl-Lasher. Vamos discutir ainda brevemente, o modelo que leva em conta a anisotropia elástica da interação entre as moléculas.

Capítulo 3

Simulações de Monte Carlo

O uso de computadores para obter resultados em sistemas físicos cresceu muito nas últimas duas décadas em razão do aumento da capacidade de processamento dos computadores. Hoje em dia, é possível trabalhar, mesmo com um computador portátil, em problemas simples e que exijam pouco tempo de processamento. Nesse sentido, a simulação tem-se mostrado uma ferramenta muito útil na resolução de problemas físicos. Existem alguns métodos de simulação que podem ser mais bem ajustados dependendo do sistema que se deseja estudar. Podemos destacar, dentre eles, o método de Dinâmica Molecular (DM), onde as equações da dinâmica são resolvidas numericamente para todos os corpos do sistema, e as simulações de Monte Carlo (MC), onde processos estocásticos são gerados e um certo critério permite atingir o estado de equilíbrio. Historicamente, ambos os métodos, além de outros, foram usados na física dos CLs. Entretanto, o método de MC é bastante simples de se implementar, além de bastante versátil e por isso torna-se, em nosso entendimento, uma forte ferramenta simulacional. Além disso, compreende um primeiro passo na inserção dos métodos de simulações mais sofisticados.

Neste capítulo, introduziremos o método e discutiremos o algoritmo de Metropolis com uma rápida aplicação ao modelo de Ising em 2D; em seguida, já aplicando aos CLs, vamos discutir como o sistema líquido-cristalino pode ser estudado por simulações MC introduzindo-se o potencial de Lebwohl-Lasher (LL) aplicando o modelo para obter a transição de fase $N \rightarrow I$; discutiremos, ainda, o pseudo-potencial de Gruhn-Hess-Romano-Luckhurst, que incorpora a anisotropia elástica; por fim, discutiremos como obter uma textura óptica a partir dos resultados da simulação por meio das Matrizes de Mueller.

3.1 Noções básicas

Basicamente, o método de Monte Carlo consiste na utilização de números aleatórios para se obter informações a respeito do sistema. Podemos usar o método de Monte Carlo em uma gama

de sistemas para obter diversos resultados[60].

O método foi desenvolvido com o objetivo de resolver o problema da difusão de nêutrons em material fissionável [61] (*neutron diffusion in fissionable material*), na década de 1940. Desenvolvido por Stanislaw Ulam e Jonh Von Neumann, o nome do método foi sugerido por Nicholas Metropolis, em razão do bastante conhecido cassino de Monte Carlo em Mônaco. O motivo é bastante óbvio: números aleatórios e jogos de azar!

Um exemplo bastante simples é a utilização do método para resolver integrais numericamente. Para ilustrar, vamos utilizar do método para encontrar numericamente a integral de um semi-círculo de raio unitário. Para isso, tomamos uma região retangular de área A_R cujo semi-círculo está inscrito. Sorteamos pontos aleatórios dentro da região retangular e computamos como N_D o número de pontos que caem dentro da semicircunferência. Teremos um valor aproximado da área A_{SC} da semi-circunferência quando N números forem sorteados, pois é de se esperar que a área seja proporcional a N_D/N ; assim, após N pontos sorteados teremos que

$$A_{SC} = \frac{N_D}{N} A_R.$$

Nesse caso, a área em questão é $A_{SC} = \pi/2$, a Fig. 3.1 mostra o desvio padrão de sorteios de N pontos aleatórios; o sistema converge como $1/N^{1/2}$. O método é bastante simples e pode ser aplicado a qualquer curva, porém é bastante lento de convergência.

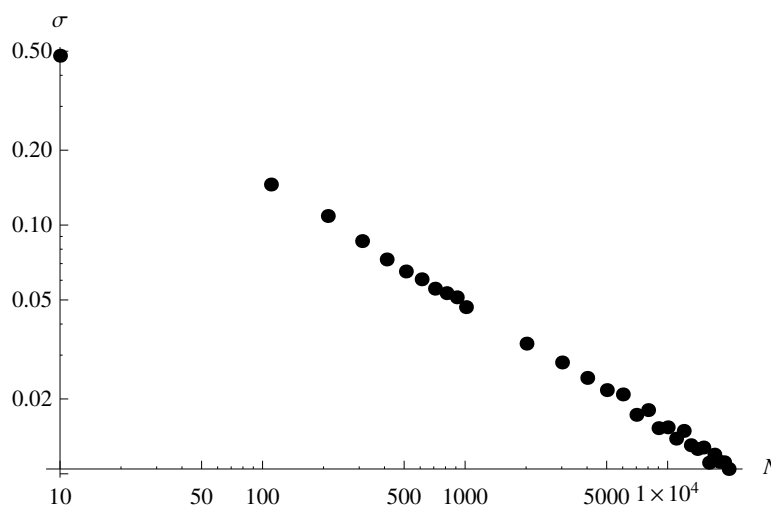


Figura 3.1: Desvio padrão de um conjunto de simulações para se obter a área de uma semicircunferência de raio unitário; a convergência ao valor médio tem uma lei de potência com $N^{-1/2}$.

3.2 O algoritmo de Metropolis

Sem dúvida, um dos algoritmos mais usados para atingir o estado de equilíbrio em sistemas físicos é o algoritmo de Metropolis, embora haja outros mais eficientes em relação ao tempo de convergência. O algoritmo é bastante simples e está baseado na mecânica estatística de Boltzman

e no cálculo de processos estocásticos [62, 63, 60]. Para descrevê-lo vamos considerar um exemplo clássico da física: o modelo de Ising.

O modelo de Ising corresponde a um conjunto de spins em uma rede, aqui considerada quadrada, cuja energia em uma partícula é dada por:

$$U_i = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \sigma_i \cdot \sigma_j,$$

em que o símbolo $\langle \rangle$ indica que a soma é feita sobre todos os primeiros vizinhos e σ_i é a componente em z do spin i ; assim $J_{ij} = J$ se i é primeiro vizinho de j e 0 em outro caso. Estamos considerando o sistema sem ação de campo externo.

Para resolver o problema utilizando o método de Monte Carlo, distribuimos o conjunto de spins em uma rede de $L_1 \times L_2$ sítios, e em cada sítio está um spin. Cada spin pode assumir apenas dois estados *up* e *down*, numericamente $\sigma = 1$ ou $\sigma = -1$. Distribuimos o sistema de algum modo qualquer, isto é, a forma inicial de como são organizados todos os spins não tem importância, tendo em vista que o sistema deve atingir o equilíbrio partindo de qualquer configuração, seja aleatório ou todos orientados em uma direção. Escolhemos aleatoriamente um spin em algum sítio da rede, e computamos a energia U_i , chamando-a de E_{old} ; produzimos uma inversão na sua direção, isto é, se ele estiver como $+1$, o tornamos -1 e vice-versa. Feito isso, computamos a energia U_i e chamamos essa energia de E_{new} . Se a energia do novo estado é menor que a energia do estado antigo, a configuração do spin escolhido passa a ser aquela invertida de seu estado original. Caso contrário, o sistema pode ou não ser modificado: essa probabilidade depende do fator peso p , o parâmetro de Boltzman: $p = \exp(-\Delta E/K_B T)$ em que T é a temperatura do sistema e K_B é a constante de Boltzman; logo, para determinar se a configuração invertida será ou não aceita, sorteamos um número aleatório s entre 0 e 1; se s for maior que p então o sistema não aceita a nova configuração e vamos escolher um novo spin, reiniciando o processo; caso contrário, o spin é invertido, um novo sítio é sorteado e o processo é reiniciado. Este processo trata-se do algoritmo de Metropolis [65]. Quando todos os sítios da rede forem sorteados, ou quando tiver sido feito um número de sorteios igual ao número de sítios, terá se completado 1 ciclo ou 1 passo de Monte Carlo. O número de passos para que haja o equilíbrio depende do tamanho da rede ou da natureza do sistema.

Em cada ciclo, diversas variáveis podem ser computadas, por exemplo a energia total ou o parâmetro de ordem. Nesse caso, o parâmetro de ordem corresponde ao valor médio de σ_i . Ou seja, tendo a configuração da rede, as variáveis termodinâmicas relevantes podem ser calculadas, utilizando os resultados da mecânica estatística. Para isso, consideramos um número mínimo de passos que possam ser desprezados, até que o sistema atinja o equilíbrio. A partir daí passamos a computar os dados ciclo após ciclo, para obtermos os valores médios com certa precisão, e caso precise, os desvios padrões. No caso do modelo de Ising, investigamos, apenas para ilustrar, o parâmetro de ordem como função da temperatura reduzida ($T_R = K_B T/J$) para 5 dimensões

diferentes de rede quadrada ($L_i = 20, 30, 40, 50, 60$). Nesse caso, consideramos 10K (dez mil) ciclos e desprezamos os primeiros 5K ciclos. O parâmetro de ordem é mostrado na Fig. 3.2 como função da temperatura reduzida.

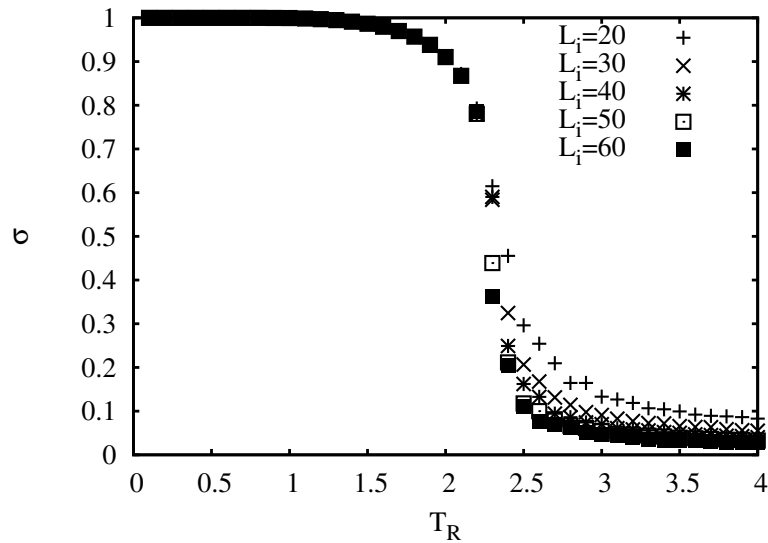


Figura 3.2: Parâmetro de ordem como função da temperatura reduzida ($T_R = K_B T/J$) para o modelo de Ising. Perceba a transição de fase e como a curva muda de acordo com o tamanho da rede.

É bastante fácil de observar a transição de fase do sistema; é possível observar também que o perfil do parâmetro de ordem σ depende do tamanho da rede. Nesse caso, quanto maior a rede, mais realista será o modelo.

Nessa simulação, usamos condições periódicas de contorno, o que significa que o sistema, ao atingir a borda, interage com a extremidade oposta, de modo que simulamos uma amostra infinita e efeitos de tamanho finito são reduzidos. Muitas vezes, há o interesse em se estudar efeitos de tamanho finito e essa aproximação não é mais utilizada.

Como uma informação adicional, o ambiente computacional em que as simulações são realizadas depende do usuário. São possíveis de serem feitas no Mathematica® ou no MatLab®; o problema que pode surgir é o tempo de espera para obtenção dos dados já que esses programas naturalmente consomem grande quantidade de memória e processamento. É conveniente então utilizar uma linguagem de programação mais crua, como Fortran®, C ou C++. Os códigos fonte de nossos programas foram desenvolvidos em C em máquinas com sistema operacional Linux. No caso dos procedimentos do modelo de Ising, em que 10K ciclos foram efetuados para cada temperatura, o resultado é obtido em pouco tempo, em torno de 2h para o maior sistema. No caso de algumas simulações de cristal líquido, por exemplo, houve casos de sistemas que permanecem em execução por até 30 horas, devido ao tamanho da rede. Mas quase todos os casos mostrados nesta tese são problemas rápidos, em torno de 4 horas. A espera maior está nas repetições; por exemplo, no modelo de LL que descreveremos em breve, utilizamos uma rede cúbica com várias dimensões, sendo a maior com 45 sítios em cada direção, o que corresponde a pouco mais de 90K

moléculas; fizemos 145 valores de temperatura e, para cada valor, foram feitos 10K ciclos; esse sistema levou 36h para completar todo o processo. Nosso departamento conta com um cluster de 20 núcleos. Alguns bem novos e velozes, outros mais velhos e lentos, mas mesmo assim, é possível obter resultados úteis em pouco tempo.

3.3 Simulações aplicadas aos cristais líquidos

No que concerne aos cristais líquidos, aparentemente, o primeiro trabalho usando esse método foi reportado por Lebwohl- e Lasher em julho de 1972 [64]. Esse estudo foi feito basicamente para encontrar a transição de fase que já havia sido encontrada em campo médio por Maier e Saupe, cujo modelo já foi aqui brevemente discutido. Vamos, primeiramente, descrever como é feita a simulação para nemáticos uniaxiais, como é aplicado o algoritmo de Metropolis além de discutir como é obtido o parâmetro de ordem [7].

Novamente, sob uma rede bi ou tridimensional cúbica situamos vetores que representam os eixos longos de moléculas individuais ou conjunto de moléculas. Por serem semelhantes a spins, muitas vezes nos referimos aos vetores como tais; são chamados spins sem cabeça (*headless spins*), pois não há distinção entre as direções positivas ou negativas deles. Embora, chamar os vetores de moléculas é também pertinente. A rede onde os spins estão localizados pode ser cúbica ou de qualquer outra estrutura, dependendo da simetria do problema; a dificuldade pode estar em construir essas redes. A rede cúbica é mais simples e fornece resultados satisfatórios e, portanto, optamos por usá-la durante todo esse trabalho.

Os vetores que representam os spins devem ser normalizados. Se vamos sortear um conjunto de vetores em direção aleatória, sorteamos as três direções, cada direção correspondendo a um número aleatório entre -1 e 1, e só então corrigimos a norma; esse método gera configurações completamente aleatória. Outro método que pode ser utilizado é o de sortear os ângulos θ e ϕ do sistema de geometria esférica; desse modo, as componentes dadas em termos de senos e cossenos desses ângulos são naturalmente normalizadas.

Existem algumas modificações em relação ao algoritmo de Metropolis usado no modelo de Ising e para o caso dos cristais líquidos. Depois de escolhermos uma molécula e calcularmos sua energia de interação com as vizinhas, sorteamos uma nova orientação para essa molécula. A escolha da nova configuração é feita sorteando uma direção \hat{x} , \hat{y} ou \hat{z} e causando um giro de um ângulo α radianos nessa direção; o intervalo em que o número α é sorteado, depende da taxa em que as novas configurações são escolhidas. Esse intervalo é ajustável durante a simulação para que a taxa de aceite de novas configurações esteja próxima dos 50%. Se deixarmos o sistema livre para escolher qualquer configuração, dependendo da temperatura, essa porcentagem pode ser muita pequena e isso afeta os resultados da simulação, deixando-os inválidos do ponto de vista da mecânica estatística.

Uma das variáveis que estamos interessados, na grande maioria das vezes, em sistemas líquido-cristalinos diz respeito ao parâmetro de ordem. Podemos calcular alguns parâmetros que permitem, de alguma maneira, determinar a ordem nesses sistemas. É o caso, por exemplo, do valor médio do segundo ou do quarto polinômio de Legendre, respectivamente escritos por:

$$P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1)$$

e

$$P_4(\cos \theta) = \frac{1}{8}(35 \cos^4 \theta - 30 \cos^2 \theta + 3),$$

nos quais θ é o ângulo entre o eixo longo da molécula e a direção média. O parâmetro de ordem que usamos é o valor médio de P_2 , referido como $\langle P_2 \rangle_\lambda$; em que λ diz respeito à orientação preferencial do sistema. A maneira mais eficiente de calcular é encontrando os autovalores da matriz:

$$Q_{ij} = \langle (u_{k,i}u_{k,j} - \frac{1}{3}\delta_{i,j}) \rangle, \quad (3.1)$$

em que $u_{k,i}$ corresponde à componente i da k -ésima molécula; o valor médio indica que a média é feita sobre todas as moléculas, isto é, construímos a matriz em que cada elemento corresponde à soma daquele parâmetro sobre todas as moléculas, dividimos então pelo número de moléculas e só então buscamos os autovalores. Essa matriz possui 3 autovalores, com dois valores distintos para o caso uniaxial; tomamos sempre o maior como o valor do parâmetro de ordem; o menor corresponde ao valor em relação à direção perpendicular, e por isso será sempre desprezado.

No caso de problemas elásticos, como veremos, podemos calcular o parâmetro de ordem com respeito a uma certa direção; esse caso é mais simples e pode ser calculado diretamente pela definição de valor médio junto com a forma explícita do segundo polinômio de Legendre. Esse caso será mais bem discutido no momento oportuno.

3.4 O modelo de Lebwohl-Lasher

A interação entre duas moléculas de cristal líquido, como já discutimos, pode ser aproximada por interações que levem em conta apenas aspectos orientacionais. Desse modo, as interações podem ser escritas como um desenvolvimento em série dos polinômios de Legendre. Não são raros trabalhos com potenciais que considerem combinações lineares desses polinômios. O modelo que esta seção trata considera que a interação seja proporcional ao polinômio de Legendre de segunda ordem. Esse potencial consegue contemplar diversos fenômenos e corresponde ao mais utilizado na literatura dos cristais líquidos. No modelo de Lebwohl-Lasher (LL) a interação entre as moléculas k e l é escrita por:

$$U_{kl} = \epsilon_{kl} \frac{1}{2}(3 \cos^2 \beta_{kl} - 1), \quad (3.2)$$

em que β_{kl} é o ângulo entre as moléculas k e l e geralmente $\epsilon_{kl} = \epsilon$, se k e l forem primeiros vizinhos, e $\epsilon_{kl} = 0$ em outros casos, com ϵ a intensidade da interação entre as moléculas. Na Fig. 3.3(a) mostramos o perfil do parâmetro de ordem como função da temperatura para uma rede cúbica com 4 dimensões diferentes. Da mecânica estatística, sabemos que na transição de fase as flutuações do sistema aumentam consideravelmente. Nas Fig. 3.3(b), o desvio padrão para a região próxima à transição para redes cúbicas com valores diferentes do tamanho da rede. Trabalhos muito precisos identificaram a transição ocorrendo em $T_R = K_B T / \epsilon = 1.1232$ [66].

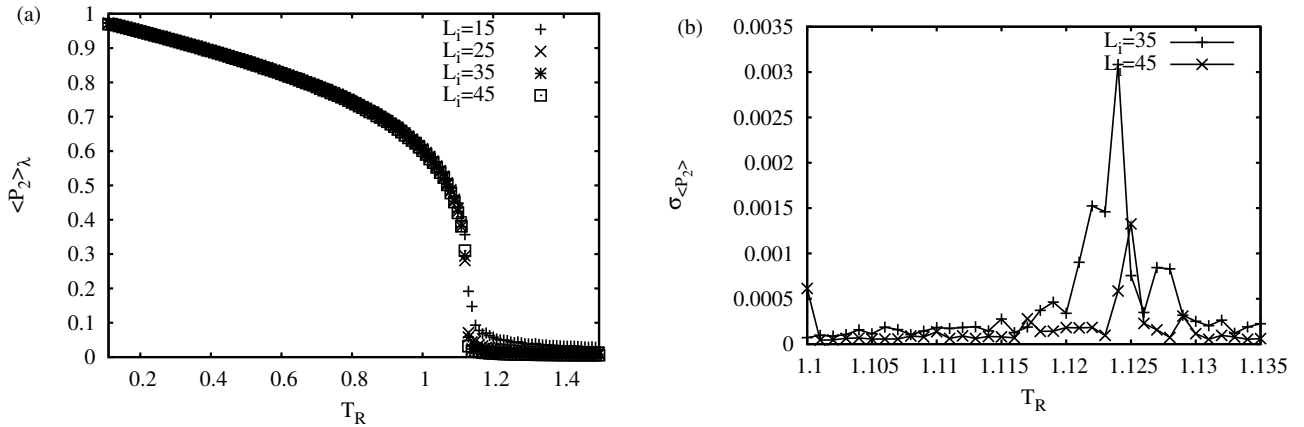


Figura 3.3: Parâmetro de ordem (a) e desvio padrão (b) como função da temperatura reduzida usando o modelo de LL para redes de diversos tamanhos. À medida que o sistema fica maior, a transição de fase vai se tornando cada vez mais evidente, mais descontínua. As flutuações nos valores do parâmetro de ordem indicadas pelo desvio padrão aumentam na região próxima da transição de fase.

3.5 O modelo de GHRL

O potencial de LL, do ponto de vista elástico, diz respeito a um potencial isotrópico. Isto é, as moléculas interagem apenas por meio de um potencial que não leva em conta a posição relativa entre elas. Isso corresponde a um caso especial da teoria elástica, em que consideramos as constantes elásticas como tendo valores iguais. No começo da década de 1990, Grunh e Hess desenvolveram o modelo de um pseudo-potencial, isto é, um potencial aproximado, que pode imitar o potencial elástico anisotrópico, associando os parâmetros do potencial às constantes elásticas da teoria de Frank. Nesta seção, discutiremos os passos para obter esse potencial [67].

Em um conjunto de moléculas dispostas em uma rede cúbica, consideramos a interação entre as moléculas \vec{u}_k e \vec{u}_j , que são vizinhas. Os parâmetros relevantes nessa interação são principalmente o ângulo entre elas e a direção de cada uma em relação ao vetor que as une. Se os vetores \vec{p}_k e \vec{p}_j representam o vetor correspondente ao ponto da rede em que elas se localizam, definimos o vetor

$\vec{r} = \vec{p}_k - \vec{p}_j$, e a partir dele, o vetor unitário $\vec{s} = \vec{r}/|\vec{r}|$. Definimos ainda os escalares:

$$a_j = \vec{u}_j \cdot \vec{s}, \quad a_k = \vec{u}_k \cdot \vec{s} \quad \text{e} \quad b_{ij} = \vec{u}_j \cdot \vec{u}_k. \quad (3.3)$$

O potencial Φ de interação entre duas moléculas vizinhas deve ser função dos escalares a_j , a_k e b_{jk} , além de preservar a simetria nemática. Desse modo, é possível desenvolver Φ em termos de uma série de potências até ordem 4, para encontrar:

$$\Phi - \Phi_0 = \tau_2 + \tau_3 + \tau_4 + \mathcal{O}(5), \quad (3.4)$$

com

$$\tau_2 = c_{2,1}(a_j^2 + a_k^2) + c_{2,3}b_{jk}^2 \quad (3.5)$$

$$\tau_3 = c_{3,1}a_ja_kb_{jk}$$

$$\tau_4 = c_{4,1}(a_j^2 + a_k^2)b_{jk}^2, \quad (3.6)$$

e termos desacoplados de quarta ordem são desprezados.

Agrupando os termos e reescrevendo em uma notação mais adequada, o potencial tem a forma:

$$\begin{aligned} \Phi_{jk} &= \lambda[P_2(a_j) + P_2(a_k)] + \mu(a_ja_k + b_{jk} - 1/9) \\ &+ \nu P_2(b_{jk}) + \rho[P_2(a_j) + P_2(a_k)]P_2(b_{jk}), \end{aligned} \quad (3.7)$$

na qual os parâmetros λ , μ , ν , ρ devem ser reconhecidos como combinação das constantes elásticas. O reconhecimento das constantes é feito tomando uma configuração apropriada do problema elástico em uma versão discretizada, levemente distorcida em uma direção com relação a camada adjacente. Ao fazer isso, é possível reconhecer as constantes como sendo:

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{1}{3}\Lambda(2K_1 - 3K_2 + K_3); \\ \mu &= 3\Lambda(K_2 - K_1); \\ \nu &= \frac{1}{3}\Lambda(K_1 - 3K_2 - K_3); \\ \rho &= \frac{1}{3}\Lambda(K_1 - K_3), \end{aligned}$$

com Λ uma constante com dimensão de comprimento e que é usada para ajustar a constante $\nu = -1$. Desse modo, caso as constantes sejam iguais, o modelo de LL é recuperado; note que, devido ao parâmetro Λ , é possível escalar as constantes por uma delas, tendo apenas dois parâmetros variáveis, digamos K_1/K_3 e K_2/K_3 .

3.6 Texturas simuladas

Por meio da simulação temos acesso a diversas variáveis, inclusive a configuração das moléculas em todos os pontos da rede. Isso pode ser bastante útil para se analisar tanto a configuração direta dos vetores, quanto simular experimentos. Sem dúvida, uma das características mais marcantes dos cristais líquidos é a formação de texturas verificadas quando um feixe de luz cruza a amostra observada entre polarizadores cruzados. Desse modo, torna-se uma ferramenta interessante à qual é possível ter acesso por meio das simulações. Para isso, fazemos uso das matrizes de Muller [68, 69].

O feixe de luz é representado como um vetor de Stokes de 4 componentes, que representa a direção da luz incidente não polarizada

$$\mathbf{s}_{\text{in}} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

A ideia é que o feixe se propaga pela rede e interage com todos os vetores ao longo de uma linha reta, dentro da rede, modificando a direção de polarização; o elemento óptico capaz de fazer essa modificação chama-se retardador. O retardador é responsável por dividir a luz em dois feixes perpendiculares, um atrasado em relação ao outro. Sendo o cristal líquido um meio birrefringente, pode ser tratado como um retardador. A matriz de Muller que representa um retardador linear é dada por

$$\mathbf{M}_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2(2\theta_k) + \sin^2(2\theta_k) \cos \delta_k & (1 - \cos \delta_k) \cos(2\theta_k) \sin(2\theta_k) & -\sin(2\theta_k) \sin \delta_k \\ 0 & (1 - \cos \delta_k) \cos(2\theta_k) \sin(2\theta_k) & \cos^2(2\theta_k) \cos \delta_k + \sin^2(2\theta_k) & \cos(2\theta_k) \sin \delta_k \\ 0 & \sin(2\theta_k) \sin \delta_k & -\cos(2\theta_k) \sin \delta_k & \cos \delta_k \end{pmatrix}$$

com

$$\delta_k = \frac{2\pi h}{\lambda_e} n_0 \left(\frac{n_e}{n_{e,k}} - 1 \right) \quad \text{e} \quad n_{e,k} = \sqrt{n_0^2 + (n_e^2 - n_0^2) \cos^2 \theta_k}.$$

sendo h a espessura de uma camada e λ_e o comprimento de onda da luz incidente. n_0 é o índice de refração ordinário do cristal líquido, n_e o índice extraordinário e θ_k é o ângulo entre a direção do feixe incidente e a molécula.

Os polarizadores são também representados por matrizes de Muller. Um polarizador com

direção de polarização ϕ em relação ao eixo x é representada por:

$$\mathbf{P}_\phi = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \cos(2\phi) & \sin(2\phi) & 0 \\ \cos(2\phi) & \cos^2(2\phi) & \sin(2\phi)\cos(2\phi) & 0 \\ \sin(2\phi) & \sin(2\phi)\cos(2\phi) & \sin^2(2\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Assim, escolhemos as direções do polarizador e do analisador e, por fim, podemos determinar a intensidade de uma linha perpendicular à direção do feixe e, dessa forma, construir um pixel. A intensidade é dada pelo primeiro elemento da matriz \mathbf{s} dada por

$$\mathbf{s} = \mathbf{P}_{\text{pol}} \prod_k \mathbf{M}_k \mathbf{P}_{\text{an}} \mathbf{s}_{\text{in}}. \quad (3.8)$$

Essa matriz é obtida para todos os pixels da amostra e assim, uma imagem é construída. Geralmente, para suavizar a imagem, tomamos a média sobre uma pequena quantidade de ciclos, em torno de 50. O resultado, como é possível perceber, gera apenas uma matriz de intensidades com apenas um padrão de cores, em que, por simplicidade, trabalhamos sempre com o grau cinza. No capítulo 2, nós mostramos os padrões ópticos calculando uma função simples. Naquele caso é permitido pois ao longo da direção de propagação da luz supomos que a amostra esteja ordenada.

Apresentaremos figuras dessas texturas simuladas no próximo capítulo, onde mostraremos as texturas em cilindros concêntricos e belas figuras de defeitos topológicos em amostras utilizando o potencial de GHRL.

Capítulo 4

Simulações de Monte Carlo: cilindros concêntricos e defeitos topológicos

A grande vantagem das simulações é observar fenômenos muitas vezes não acessíveis por métodos analíticos. Mas, pode também ser usada como uma ferramenta paralela, para averiguar se fenômenos obtidos por outras abordagens podem ser reproduzidos pela simulação e vice-versa.

Neste capítulo, primeiro vamos usar a simulação para obter resultados em geometria cilíndrica usando tanto ancoramento forte quanto fraco e, ainda, na ausência ou na presença de anisotropia elástica. Por fim, o problema de defeitos topológicos formados pela ação da superfície será também investigado.

4.1 Cilindros Concêntricos

Sistemas confinados tem atraído a atenção de muitos pesquisadores tanto teóricos quanto experimentais [7, 70]. Nossos colaboradores investigaram diferentes geometrias como gotas, filmes finos, cilindros para diversas condições de contorno, intensidade de ancoramento e campos externos [18, 69, 71, 72, 73, 74].

Como mencionamos, as simulações não são úteis somente para determinar as variáveis termodinâmicas, mas também para determinar a organização molecular. Nesta seção abordaremos as deformações em amostras cilíndricas e o problema da transição no ordenamento da uma amostra híbrida, onde uma das paredes fornece ancoramento forte enquanto que a outra fornece ancoramento fraco, combinando os resultados da teoria elástica na investigação do problema de um CLN confinado entre superfícies cilíndricas concêntricas.

O modelo que será descrito a seguir é bastante simples embora nossos colaboradores mostraram ser suficiente para descrever adequadamente sistemas confinados com resultados experimentais disponíveis. Os principais resultados do primeiro problema está publicado na Ref. [75]; o segundo

está em fase de conclusão para submissão.

4.1.1 Ancoramento forte

Nosso problema agora consiste em estudar o efeito de condições de contorno antagonísticas em duas superfícies cilíndricas e qual a diferença entre a troca das condições de contorno sobre a organização molecular; as distorções podem ser afetadas fortemente apenas com a troca entre as condições de contorno, tendendo a ser mais semelhantes quando a diferença entre os raios diminui.

A amostra cilíndrica \mathcal{S} usada na simulação é usada tomando duas superfícies cilíndricas dentro de uma rede cúbica, nos quais os spins interagem pelo potencial de Lebwohl-Lasher, já discutido em detalhes anteriormente [64]. O efeito das superfícies interna e externa é modelada com duas camadas externas de “spins fantasmas” (“ghost” spins), \mathcal{G}_{in} e \mathcal{G}_{out} , com orientações fixas escolhidas para imitar as condições desejadas. As camadas do contorno atuam sobre as partículas internas de acordo com a interação de par

$$U_{i,j} = -\epsilon_{ij}J\left[\frac{3}{2}(\vec{u}_i \cdot \vec{u}_j)^2 - \frac{1}{2}\right], \quad (4.1)$$

para $i \in \mathcal{S}, j \in \mathcal{G}_{in}$ ou $j \in \mathcal{G}_{out}$,

em que \vec{u}_i, \vec{u}_j são as orientações dos spins nos sítios i , e J denota a intensidade relativa do acoplamento entre um nemático e a superfície, comparada com a intensidade entre dois nemáticos do volume. Assim, quando $J = 1$ a interação entre os dois vizinhos do volume possui a mesma intensidade da interação de um nemático com a superfície, enquanto $J = 0$ corresponde a um filme no vácuo. Como nosso objetivo aqui é estudar as distorções; então, por simplicidade, usaremos $J = 1$.

Nesta subseção, usaremos duas condições de contorno diferentes, referidas como

- i*) **(R-Z-BC)** Condições de Contorno Radial - Homeotrópico (*Radial boundary conditions - homeotropic*) na superfície externa as moléculas são ancoradas de maneira radial (RBC), enquanto que na superfície interna a orientação é vertical, com os spins alinhados ao longo de z (ZBC) .
- ii*) **(Z-R-BC)** Os alinhamentos nas superfície são invertidas com respeito ao caso anterior, i.e. ao longo de z na superfície externa e radial na superfície interna. A Fig. 4.1 mostra um esquema gráfico de ambas as condições.

Para cada caso, as simulações foram realizadas a temperatura reduzida $T^* = 0.2$, bem abaixo da temperatura de transição N→I; nessas condições, o parâmetro de ordem orientacional $\langle P_2 \rangle_\lambda$, obtido para uma rede cúbica é, ≈ 0.99 , ou seja, muito próximo de 1.0 [7].

Para examinar o ordenamento dentro do filme cilíndrico, vários parâmetros de ordem foram calculados. O parâmetro de ordem ordinário $\langle P_2 \rangle_\lambda$ não é apropriado nesse caso, porque não existe um diretor uniforme dentro da amostra. Assim, podemos calcular outros parâmetros de ordem que possam ser mais úteis. Podemos definir uma configuração idealizada e calcular o parâmetro de

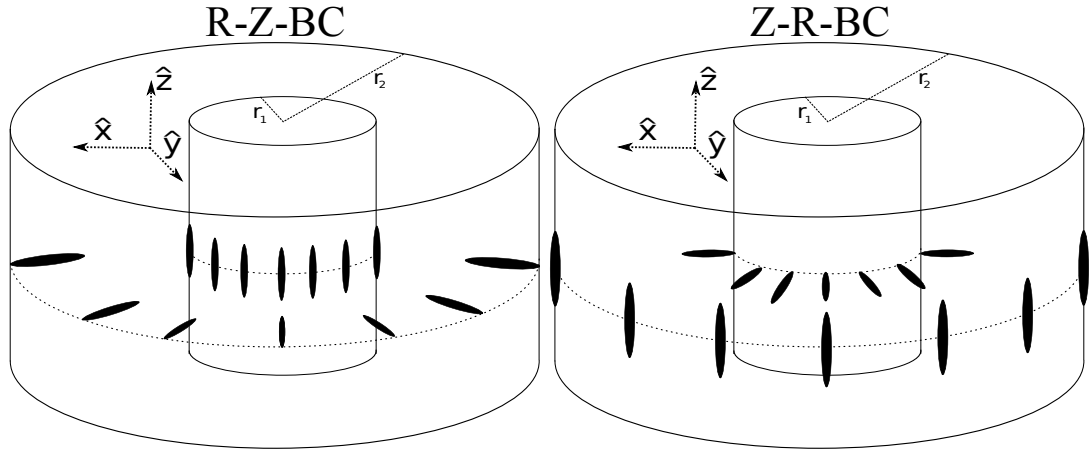


Figura 4.1: Representação das duas condições estudadas nesta subseção.

ordem com respeito a essa configuração. Em caso da configuração do diretor estar perfeitamente ordenada com esta configuração idealizada, esse parâmetro de ordem tende à unidade e tende a $-1/2$ caso esteja completamente perpendicular a esta configuração. Assim

$$\langle P_2 \rangle_C = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N P_2(\vec{u}_i \cdot \vec{c}_i), \quad (4.2)$$

em que \vec{c}_i é o vetor que representa a configuração idealizada no sítio i .

Analisaremos aqui dois parâmetros de ordem relevantes para esse caso; relativo ao eixo z $\langle P_2 \rangle_z$ com $\vec{c}_i = \vec{z}$ que corresponde à ordem perfeita ao longo do eixo z ; o outro diz respeito à direção radial, em que consideramos o parâmetro $\langle P_2 \rangle_r$ que tende à unidade, quando o sistema é perfeitamente alinhado ao eixo \vec{r}_i , i.e. $\vec{c}_i = \vec{r}$, e vai a $-1/2$, quando o sistema está alinhado com z .

As simulações foram feitas mantendo-se constante o raio do cilindro externo, com $r_2 = 21$ e variando o raio do cilindro interno r_1 de 1 a 18, e os dados dos sistemas estão reportados na tabela 4.1. Ao longo de z , o número de camadas das amostras foi sempre mantido em 8 e condições de contorno periódicas foram impostas, imitando uma amostra infinita. A configuração inicial foi escolhida como completamente alinhada ao longo de z e o procedimento para atualizar a rede foi o algoritmo de Metropolis [65].

A amostra foi dividida em regiões com distâncias aproximadamente iguais do centro dos cilindros para que seja possível construir os parâmetros de ordem como função da distância ao centro. Como exemplo, o comportamento de $\langle P_2 \rangle_\lambda$, $\langle P_2 \rangle_R$ e $\langle P_2 \rangle_z$, com respeito à distância a partir do centro dos cilindros para dois diferentes valores dos raios do cilindro interno, são mostrados na Fig. 4.2 para o caso **R-Z-BC**, e na Fig. 4.3 para o caso **Z-R-BC**. É claro, a partir dos gráficos na Fig. 4.2, que o parâmetro de ordem radial tem um comportamento oposto em comparação com o $\langle P_2 \rangle_z$ que é máximo ao cilindro interno e aproxima-se de -0.5 na superfície externa, onde as moléculas alinham-se na direção z . O parâmetro de ordem padrão, calculado com respeito à direção média dos spins é próximo de 1 nas imediações da superfície interna e, depois de diminuir

a um mínimo próximo ao centro da amostra, cresce até o valor limite de aleatoriedade em duas dimensões. A diferença nas espessuras não parece afetar o comportamento dos três parâmetros de ordem.

Tabela 4.1: Dados para os cilindros simulados. N_{LC} , N_{S1} e N_{S2} são o número de moléculas livres e o número de spins fixos na superfície S_1 e S_2 respectivamente.

r_1	1	2	4	6	8	10	12	14	16	18
N_{LC}	10208	10144	9824	9344	8576	7712	6656	5312	3744	2080
N_{S1}	32	64	160	224	352	384	544	736	800	800
N_{S2}	928	928	928	928	928	928	928	928	928	928

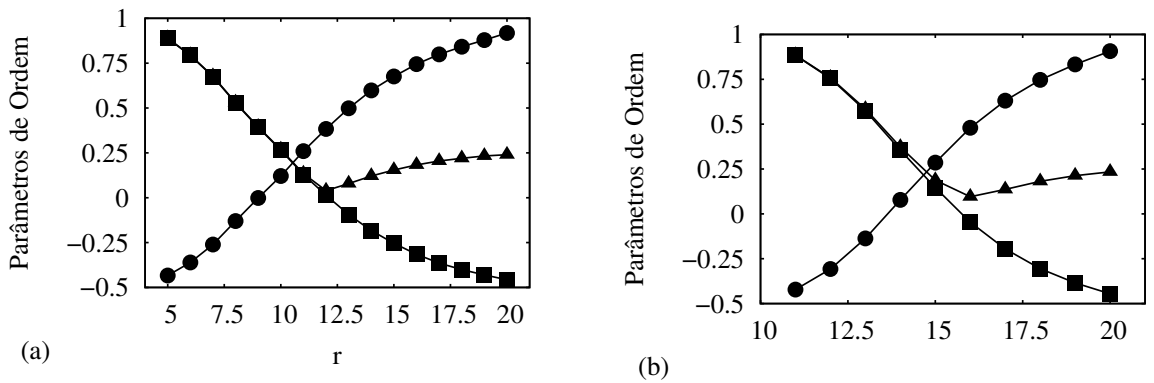


Figura 4.2: Parâmetros de ordem $\langle P_2 \rangle_\lambda$ (triângulos), $\langle P_2 \rangle_R$ (círculos), e $\langle P_2 \rangle_z$ (quadrados) no caso **R-Z-BC**. Os resultados são para dois diferentes valores dos raios do cilindro interno: $r_1 = 5$ (a) e $r_1 = 11$ (b) com $r_2 = 21$.

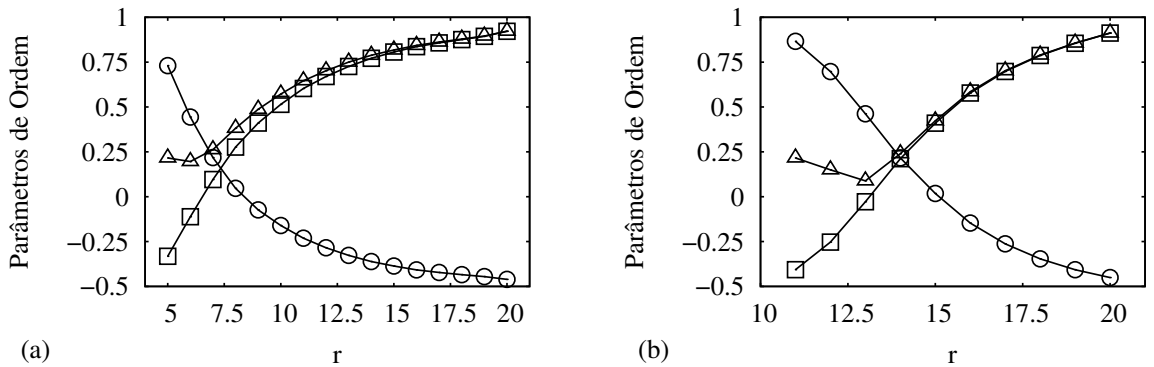


Figura 4.3: Como na figura 4.2 para o caso **Z-R-BC**.

Invertendo os alinhamentos nas superfícies dentro da amostra, o ordenamento torna-se muito diferente quando a espessura do filme aumenta. Para grandes espessuras, a orientação ao longo de z , das moléculas da superfície externa, se sobrepõe em praticamente toda a amostra, mesmo em regiões mais próximas ao cilindro interno, no qual a orientação das moléculas da superfície é

radial. Isto pode ser visto na Fig. 4.4 na qual mostramos os dados de $\langle P_2 \rangle_z \times \langle P_2 \rangle_R$ para vários valores de r_1 nos casos de **R-Z-BC** e **Z-R-BC**. No primeiro caso, (Fig. 4.4(a)) todos os dados permanecem sobre a reta $\langle P_2 \rangle_z = -\langle P_2 \rangle_R + 1/2$ enquanto que para o caso **Z-R-BC** (Fig. 4.4(b)) existem fortes desvios desta linha para o menor valor do raio r_1 correspondente a grande espessura do filme.

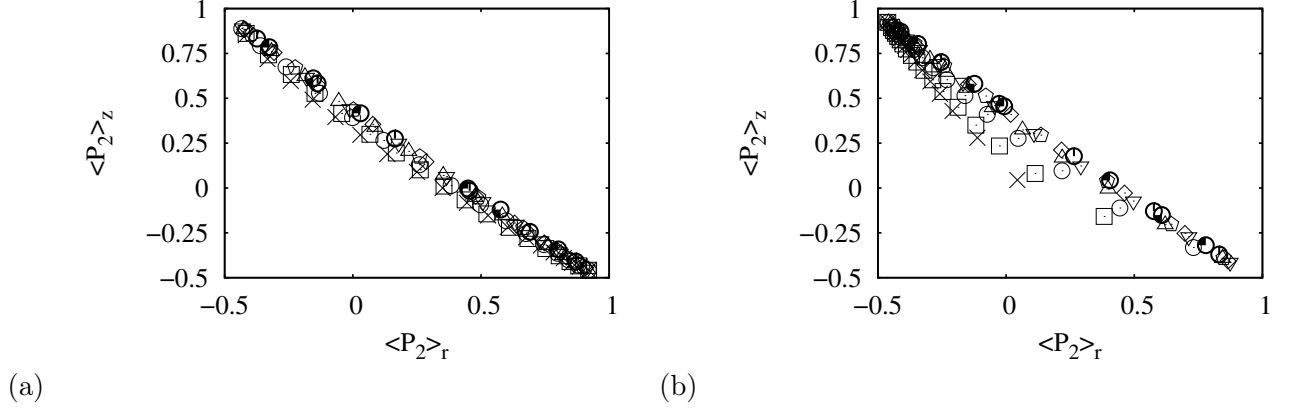


Figura 4.4: Parâmetros $\langle P_2 \rangle_z$ vs $\langle P_2 \rangle_R$ para o caso **R-Z-BC** (a) e **Z-R-BC** (b). Os desvios da reta $\langle P_2 \rangle_z = -\langle P_2 \rangle_R + 1/2$ para o caso **Z-R-BC** é bastante evidente para os valores de raio maiores: $r_1 = 1$ (cruzes), $r_1 = 2$ (quadrados), $r_1 = 3$ (círculos).

Podemos dizer que quando a espessura do filme é suficientemente pequena, o comportamento é similar àquele de um filme planar para o qual não há diferenças entre a troca dos alinhamentos nas superfícies. Essa propriedade é mais evidente quando colocamos no mesmo gráfico todos os parâmetros de ordem de mesmo raio, como mostrado na Fig. 4.5.

Vamos tratar o problema investigado pelas simulações por meio da teoria elástica. Como nas condições utilizadas na simulação, o diretor permanece no plano polar e pode ser escrito como $\vec{n} = \text{sen}\phi\hat{r} + \text{cos}\phi\hat{z}$, com ϕ sendo o ângulo entre \vec{n} e \hat{z} . Os cilindros são homogêneos em θ e z então ϕ varia apenas com a direção radial. As simulações foram feitas com as condições de contorno fixas e as moléculas vizinhas à superfície interagindo com potencial igual ao de volume. Assim, consideramos o ancoramento como sendo forte, com as condições $\phi(r_1) = \Phi_1$ e $\phi(r_2) = \Phi_2$, para $\Phi_{1,2} = \pi/2$ e $\Phi_{2,1} = 0$, de acordo com a situação a ser considerada.

Do ponto de vista elástico, como já discutimos anteriormente, o potencial de LL corresponde à aproximação de constante única ($K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$) e a densidade de energia elástica pode ser escrita como

$$f_{EL} = \frac{K}{2} \left[(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + (\vec{\nabla} \times \vec{n})^2 \right]. \quad (4.3)$$

Para a geometria que estamos considerando aqui, a energia livre por unidade de área pode ser escrita como

$$F = \pi K \int_{r_1}^{r_2} \left(\frac{\text{sen}^2\phi(r)}{r^2} + \left[\frac{d\phi}{dr} \right]^2 \right) r dr, \quad (4.4)$$

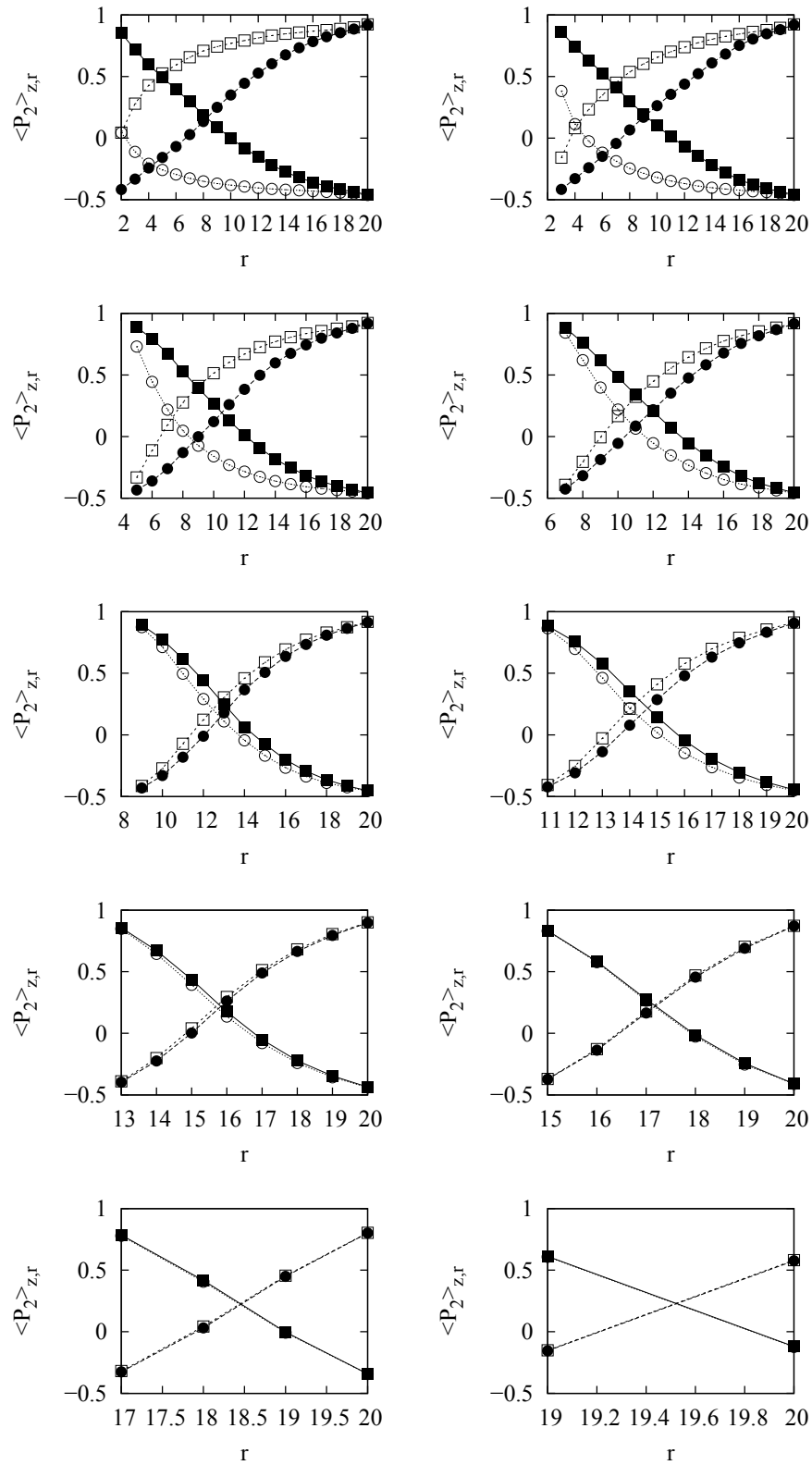


Figura 4.5: Parâmetros $\langle P_2 \rangle_z$ e $\langle P_2 \rangle_R$ para o casos **Z-R-BC** (símbolos vazios) e **R-Z-BC** (símbolos preenchidos) para todos os valores do cilindro interno investigados $r_1 = 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18$.

e que ao ser minimizada conduz à seguinte equação diferencial não-linear

$$\frac{d^2\phi}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\phi}{dr} - \frac{\text{sen}2\phi}{2r^2} = 0. \quad (4.5)$$

Uma integração da equação acima fornece

$$\int_{\phi(r_1)}^{\phi(r)} \frac{d\xi}{\sqrt{\zeta - \cos^2 \xi}} = \ln \left[\frac{r}{r_1} \right], \quad (4.6)$$

na qual ζ é uma constante de integração a ser determinada pelas condições de contorno. Assim, a solução de $\phi(r)$ pode ser numericamente obtida por meio da Eq. (4.6).

Para comparar os dados com as predições da teoria elástica, definimos os parâmetros de ordem com respeito à direção radial como

$$\langle P_2 \rangle_R(r) = \frac{3}{2} \cos^2 \phi(r) - \frac{1}{2}, \quad (4.7)$$

e com respeito a direção azimutal como

$$\langle P_2 \rangle_Z(r) = \frac{3}{2} \cos^2 \left[\frac{\pi}{2} - \phi(r) \right] - \frac{1}{2} = -\langle P_2 \rangle_R(r) + \frac{1}{2}. \quad (4.8)$$

Estas quantidades são mostradas junto com os dados da simulação para comparar ambos os procedimentos (Figs. 4.6 e 4.7).

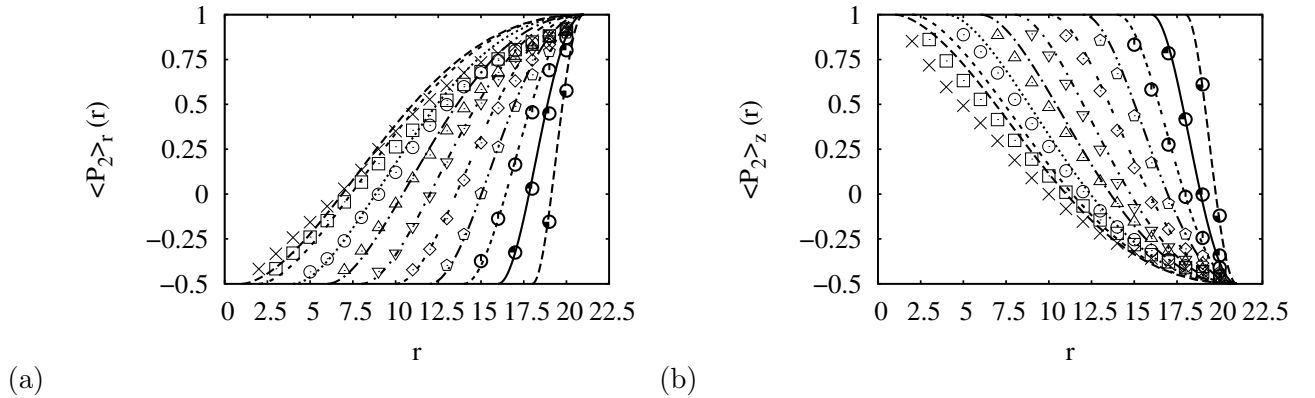


Figura 4.6: Parâmetros $\langle P_2 \rangle_R$ e $\langle P_2 \rangle_z$ como função da distância para o caso **R-Z-BC**. As várias curvas referem-se aos diferentes raios internos. As linhas correspondem à teoria e os pontos correspondem à simulação.

As predições da teoria elástica estão em bom acordo com as simulações para as menores espessuras (maiores valores de r_1), para os quais os resultados de ambos procedimentos são muito similares. Para as maiores espessuras investigadas há alguns desvios, embora o comportamento qualitativo seja bastante semelhante. Provavelmente, isto ocorre devido ao fato de que o potencial de LL aplicado na simulação aqui é de primeiros vizinhos e os efeitos de uma determinada ordem se propagam por uma ou duas camadas da rede, de tal maneira que ao meio da amostra o efeito de alinhamento do potencial de volume se sobrepõe aos efeitos da superfície.

É ainda possível apreciar os resultados das simulações de maneira qualitativa analisando as texturas simuladas de microscopia óptica. Usando as matrizes de Muller, discutidas no capítulo

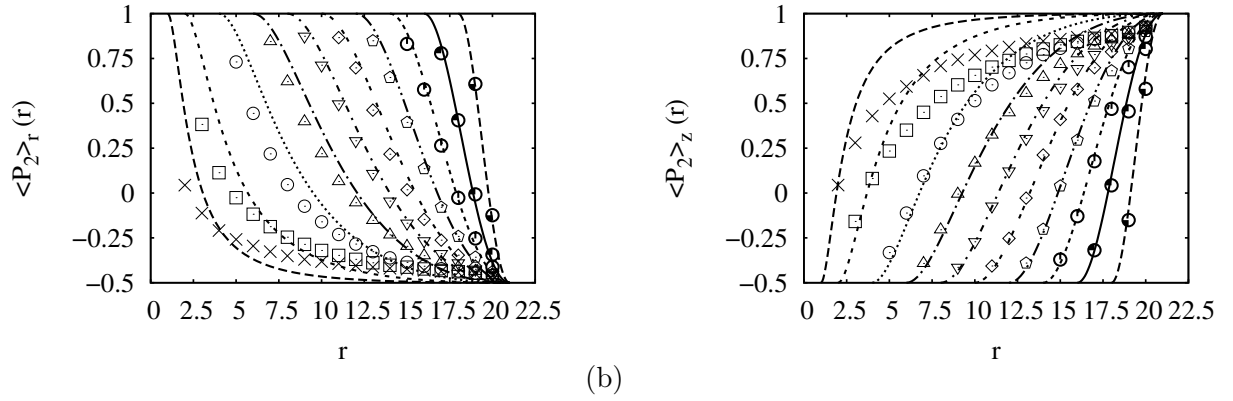


Figura 4.7: Parâmetros $\langle P_2 \rangle_R$ e $\langle P_2 \rangle_z$ versus r para o caso Z-R-BC. As várias curvas referem-se aos diferentes raios internos. As linhas correspondem à teoria e os pontos correspondem à simulação

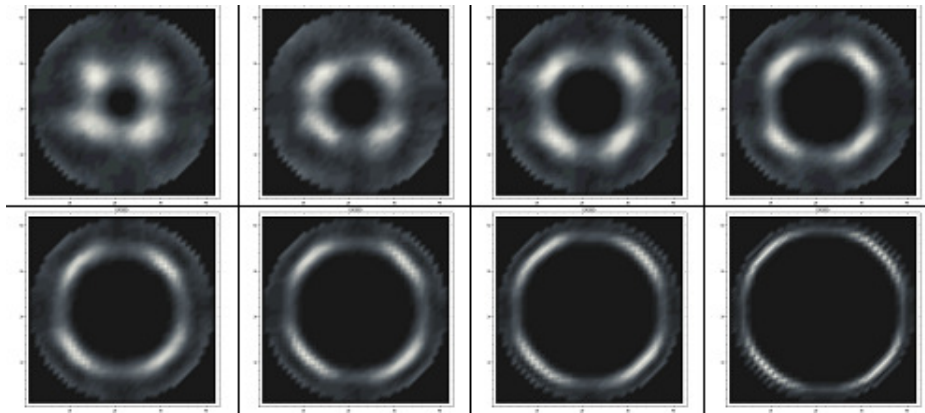


Figura 4.8: Imagens ópticas (visão superior) para o caso R-Z-BC para $r_1 = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16$ (superior esquerda para inferior direita).

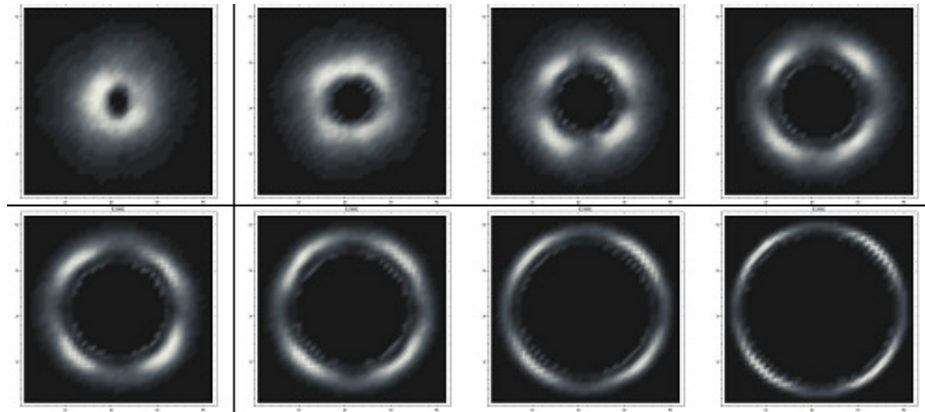


Figura 4.9: Imagens ópticas (visão superior) para o caso Z-R-BC para $r_1 = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16$ (superior esquerda para inferior direita).

anterior, consideramos que a espessura do filme é $d = 5.3\mu\text{m}$, os índices de refração ordinário e extraordinário são, respectivamente, $n_o = 1.5$ e $n_e = 1.66$ e o comprimento de onda $\lambda_0 = 545\text{nm}$ [18, 76]. Os resultados são mostrados nas figuras 4.8, 4.9, e 4.10.

Podemos ver que no caso do modelo simples de LL, a teoria e a simulação têm concordâncias

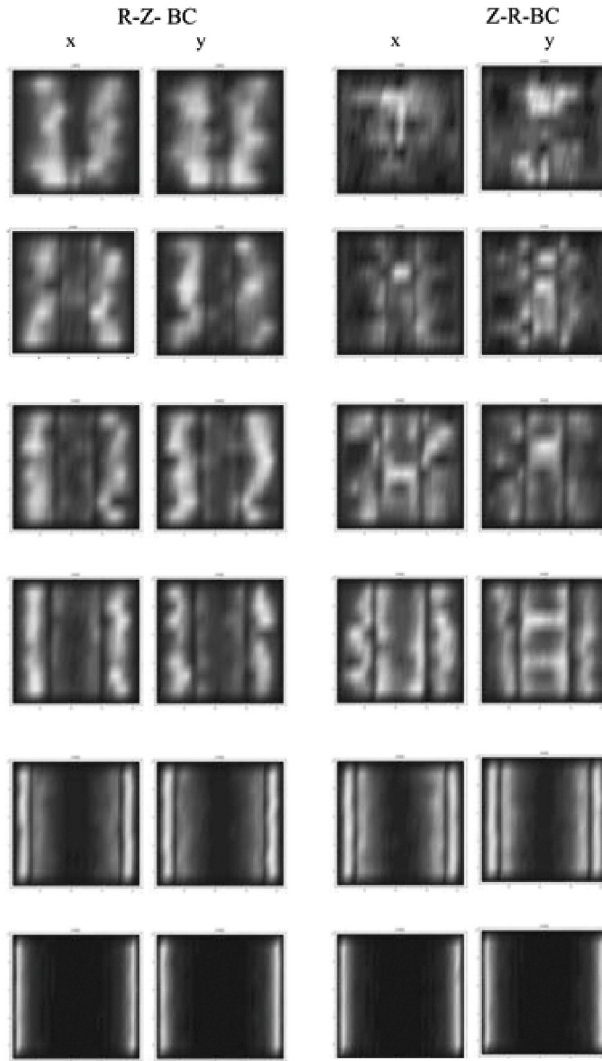


Figura 4.10: *Imagens ópticas, com polarizadores localizados laterais.*

numéricas em alguns casos. O que não acontece, como vamos ver, com o caso discutido a seguir.

4.1.2 Ancoramento fraco e a transição de ordem na superfície

O problema da célula híbrida plana, no qual uma das placas favorece ancoramento homeotrópico e forte e a outra placa planar e fraco, é um problema clássico da teoria elástica e fornece um método experimental para se determinar a energia de ancoramento de uma amostra [25]. Além disso, é um problema didático bastante relevante pois permite estudar uma transição de segunda ordem e obter analiticamente o expoente crítico $1/2$ da transição, que é o mesmo daquele obtido na transição de Fréedericksz, e que já mostramos aqui ser o mesmo encontrado em geometria cilíndrica.

Do mesmo modo, podemos analisar do ponto de vista elástico como é o comportamento de uma célula cilíndrica com essa característica. Como vimos na subseção anterior, as condições de

contorno exercem um papel extremamente relevante no que diz respeito a como é o ordenamento interno da amostra. Nesta subseção, investigamos o perfil do diretor na superfície e analisamos como se comporta o diretor na superfície que aplica um fraco ancoramento das moléculas, considerando quatro situações distintas que serão definidas no momento oportuno. Vamos investigar o problema por meio da teoria elástica e em seguida comparar com os resultados da simulação.

O problema é como antes, duas superfícies cilíndricas de raio r_1 e $r_2 = \rho r_1 > r_1$ com o interior preenchido com CLN. O comprimento do cilindro L é muito maior que r_2 e pode ser tomado como infinito. As superfícies são homogêneas, então o diretor depende apenas da componente radial e pode ser escrito como $\vec{n} = \text{sen}\phi(r)\hat{r} + \text{cos}\phi(r)\hat{z}$, com ϕ sendo o ângulo formado entre o diretor e o eixo z . O acoplamento entre as moléculas e a superfície é da forma de Rapini-Papoular [24]:

$$f_{s1,2} = -\frac{W_{1,2}}{2}(\vec{n}_{s1,2} \cdot \vec{n}_{01,2})^2, \quad (4.9)$$

com $W_{1,2}$ os coeficientes de ancoramento e $\vec{n}_{s1,2}$ as direções do diretor na superfície e $\vec{n}_{01,2}$ a direção do eixo fácil nas superfícies r_1 e r_2 respectivamente.

A energia livre por unidade de comprimento é escrita como

$$F[\phi(r)] = 2\pi \int_{r_1}^{r_2} f_B(\phi, \phi') r dr, \quad (4.10)$$

em que

$$f_B(\phi, \phi') = \frac{K_{33}}{2} \left\{ \kappa \frac{\text{sen}^2\phi}{r^2} + \phi'^2 [\kappa + (1 - \kappa)\text{sen}^2\phi] \right\},$$

é a densidade de energia por unidade de volume sendo $\kappa = K_1/K_3$ e $\phi' = d\phi/dr$. Se produzirmos a mudança de variável $r = r_1 e^x$, a equação (4.10) torna-se

$$\frac{F[\phi(x)]}{\pi K_3} = \int_0^{\ln \rho} dx \left\{ \kappa \text{sen}^2\phi + \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 [\kappa + (1 - \kappa)\text{sen}^2\phi] \right\}, \quad (4.11)$$

No processo de minimização desse funcional, a equação de Euler-Lagrange, depois de alguns cálculos, adquire a forma

$$\frac{\text{sen}2\phi}{2} \left[\kappa - (1 - \kappa) \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 \right] - \frac{d^2\phi}{dx^2} [\kappa + \kappa \text{sen}^2\phi] = 0. \quad (4.12)$$

É possível integrar a Eq. (4.12), para obter

$$\pm \int_{\phi(0)}^{\phi(x)} \left(\frac{\text{sen}^2\xi + \kappa \text{cos}^2\xi}{C_{\phi_s} - \kappa \text{cos}^2\xi} \right)^{1/2} d\xi = \int_0^x dx', \quad (4.13)$$

com C_{ϕ_s} uma constante de integração que deve ser determinada por meio das condições de contorno.

A condição de ancoramento fraco fornece

$$C_{\phi_s} = \kappa \cos^2 \phi_{s1,2} + \frac{(r_{1,2}/L_{1,2})^2 \text{sen}^2 [2(\phi_{s1,2} - \Phi_{1,2})]}{\text{sen}^2 \phi_{s1,2} + \kappa \cos^2 \phi_{s1,2}}, \quad (4.14)$$

com $\phi_{si} = \phi(r = r_i)$, Φ_i o ângulo imposto pela superfície e L_i o comprimento de extrapolação K_3/W_i . A Eq.(4.13) associada com a Eq.(4.14) deve ser numericamente tratada para determinar a orientação nas superfícies (ϕ_{s1} e ϕ_{s2}) e assim encontrar a completa configuração do diretor.

Nosso interesse aqui é observar os efeitos de orientações antagonísticas e condições de contorno híbridas; especificamente, temos interesse em saber como a orientação na superfície com ancoramento fraco ϕ_{si} muda com L, r_1, r_2 e κ ; dessa forma, analisamos quatro situações distintas para estabelecer a diferença entre essas modificações. Definimos:

*i) **Rw-Zs*** Na superfície externa, o ancoramento é fraco com direção fácil homeotrópica, enquanto que na superfície interna o ancoramento é forte e planar, paralelo a \vec{z} . Este caso corresponde a $\Phi_1 = \phi_{s1} = 0, \Phi_2 = \pi/2$.

*ii) **Zw-Rs*** As condições de ancoramento são as mesmas do caso anterior, mas as condições de contorno são trocadas; este caso corresponde a $\Phi_1 = \phi_{s1} = \pi/2, \Phi_2 = 0$.

*iii) **Rs-Zw*** Ancoramento fraco está presente na superfície interna na qual o eixo fácil é paralelo a \vec{z} ; na superfície externa, o ancoramento forte mantém o o diretor com direção radial. Este caso corresponde a $\Phi_1 = 0, \Phi_2 = \phi_{s2} = 0$.

*iv) **Zs-Rw*** Ancoramento forte e planar é imposto pela superfície externa enquanto o ancoramento fraco e homeotrópico é imposto pela superfície interna. Este caso corresponde a $\Phi_1 = \pi/2$ e $\Phi_2 = \phi_{s2} = 0$.

É relevante notar que no caso planar, com isotropia elástica, não há diferença entre o diretor com essas quatro situações.

Vamos primeiro considerar o caso especial no qual as constantes elástica são iguais; nesta situação, $\kappa = 1$ e a Eq. (4.13) reduz-se a

$$\pm \int_{\phi(0)}^{\phi(\ln \rho)} \frac{d\xi}{\left[\left(\frac{r_{1,2}}{L_{1,2}} \right)^2 \text{sen}^2 2\phi_{s1,2} + \cos^2 \phi_{s1,2} - \cos^2 \xi \right]^{1/2}} = \ln \rho. \quad (4.15)$$

As Figs. 4.11(a) e 4.11(b) mostram o comportamento de $\phi_{s1,2}$ com L para $r_2 = 20$ e alguns poucos valores de r_1 . Note que há uma transição em $\phi_{s1,2}$ quando L atinge um valor denotado por $L = L_c$, o qual, indica a figura, depende dos valores dos raios. Nas Figs. 4.12, os perfis de L_c como função de r_1 para r_2 fixo são mostrados para todas as condições de contorno. Quando L e r_2 são mantidos fixos e ϕ_{si} é investigado variando-se r_1 , podemos encontrar também um comportamento transicional. A Fig. 4.13 apresenta este perfil para dois casos distintos.

Todas as condições de contorno apresentam grandes diferenças entre si, especificamente:

*i) **Rw-Zs*** Quando o ancoramento forte está sobre o cilindro interno, a quantidade de moléculas

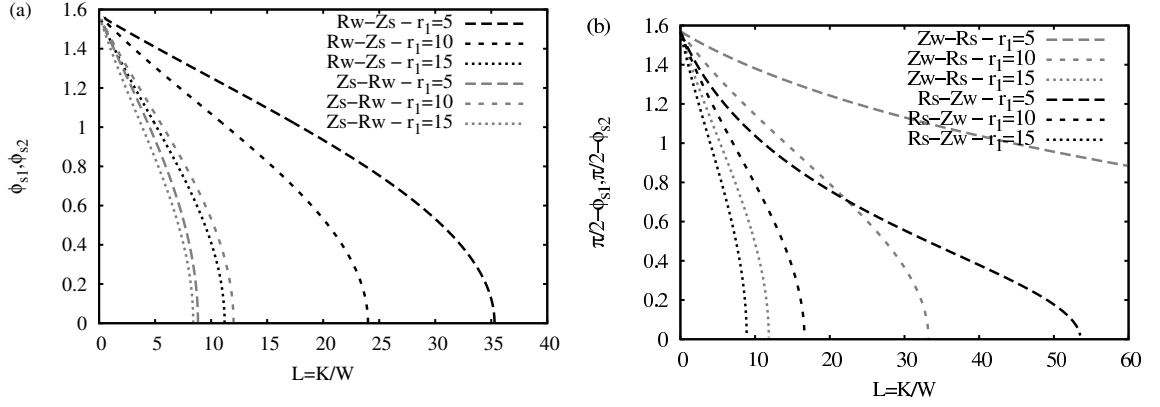


Figura 4.11: $\phi_{s1,2}$ com função de L para todas as condições de borda. É possível notar o comportamento transicional quando L atinge um determinado valor L_c . Podemos observar também que $\phi_{s1,2} \rightarrow 0$ ($\phi_{s1,2} - \pi/2 \rightarrow 0$) como uma lei de potência de expoente $\beta \approx 1/2$. Usamos aqui $r_2 = 20$.

com orientações fixas é pequena quando confrontada com a densidade de moléculas da superfície externa. Então, a intensidade do ancoramento para o qual a orientação na superfície externa tende a tornar-se paralelo a z , deve ser maior do que o caso oposto. De fato, encontramos que L_c é menor quando r_1 se aproxima de r_2 . Este fato pode ser observado na Fig. 4.13, para um L fixo e r_1 variável.

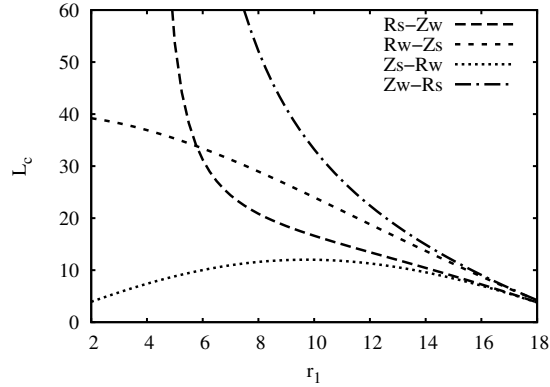


Figura 4.12: Fixamos o valor de $r_2 = 20$ e buscamos o valor L_c para cada r_1 , construindo o perfil de L_c versus r_1 . Note que para o caso **Zs-Rw** a curva exibe um comportamento não monótono.

ii) Zw-Rs Este caso é similar ao anterior, mas há outra característica que diminui o efeito do cilindro interno. O ancoramento radial tem energia maior que o caso azimutal. Assim, a superfície externa precisa de um ancoramento muito menor para atingir a situação completamente radial. Logo, quando r_1 diminui L_c deve aumentar.

iii) Rs-Zw Este caso é intermediário entre os casos *i* e *ii*, como pode ser visto na Fig. 4.12. Há uma competição do ancoramento radial sobre a superfície externa e o azimutal, mas fraco, sobre o cilindro interno.

iv) Zs-Rw Este é o caso mais interessante. Quando o raio interno é pequeno, a influência da orientação radial atinge uma curta região, fazendo com que L_c seja pequeno. Quando a densidade

de moléculas com orientação radial aumenta, a orientação é propagada para uma região um pouco maior e L_c também aumenta. Contudo, quando r_1 aproxima-se de r_2 , o ancoramento forte sobre a superfície externa domina e o L_c diminui. Então, o perfil de L_c com r_1 não é uma função monótona, mas deve possuir um máximo. Quando L é fixo, investigamos o comportamento de ϕ_{s1} com r_1 , como indicado na Fig. 4.13.

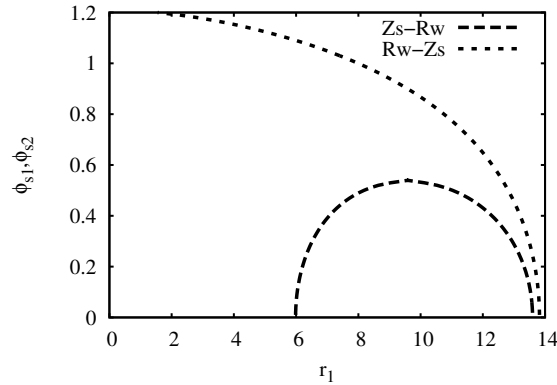


Figura 4.13: $\phi_{s1,2}$ por r_1 . Fixamos $L = 10$, e $r_2 = 20$. Note também aqui o comportamento não monótono para o caso **Rw-Zs**. Aqui também o expoente $1/2$ pode ser encontrado.

Para todos os casos, um comportamento robusto é encontrado: quando os ângulos na superfície com ancoramento mais fraco tendem a orientação da superfície externa, o expoente crítico é sempre próximo de $1/2$. Isto pode ser observado para todos os casos mostrados nas figuras 4.11 e 4.13. Este resultado parece ser natural da teoria elástica. De fato, como a densidade de energia livre corresponde a uma função de segunda ordem nas componentes do diretor, é natural que expoentes $1/2$ surjam quando o ângulo é investigado com respeito a certos parâmetros. O que observamos aqui, é que a geometria e consequentemente os efeitos não usuais que surgem em virtude do confinamento, guardam esse comportamento fundamental.

Esse fenômeno, como dissemos, é encontrado em superfícies planas e a transição ocorre quando d atinge L , porém, não há qualquer diferença entre o ancoramento planar ou homeotrópico. Aqui, encontramos uma classe de fenômenos muito mais rica. Na maioria dos casos, L_c é maior que a diferença $r_2 - r_1$, e para alguns casos, o comprimento de extrapolação, a partir da superfície interna, não está no espaço real. Contudo, este comprimento é apenas um valor do sistema, não correspondendo a uma medida real de espaço.

Podemos obter resultados diferentes quando a anisotropia elástica está presente. Este caso pode diminuir ou aumentar o L_c para a transição. Podemos ver que um valor maior de κ induz a um menor valor de $\phi_{s1,2}$, o que faz \vec{n} ser mais paralelo a \vec{z} . Assim, nos casos **Rw-Zs** e **Zs-Rw**, maiores valores de κ induzem a uma distorção uniforme, enquanto nos outros casos, isto é obtido com menores valores de κ . Além disso, se tomarmos valores fixos para L , r_1 e r_2 e variarmos κ , o mesmo expoente crítico é encontrado. Todos esses resultados podem ser vistos nas Figs. 4.14(a) e 4.14(b).

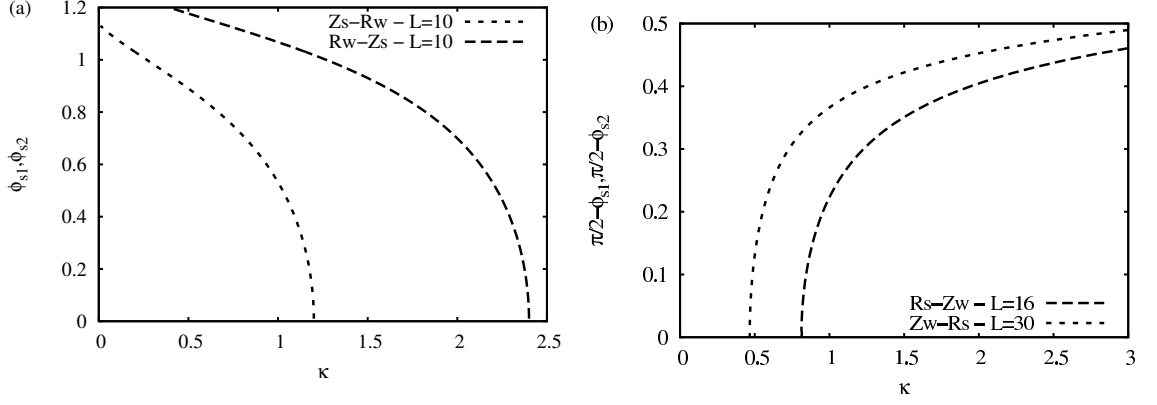


Figura 4.14: $\phi_{s1,2}$ contra κ para $r1 = 10$, $r2 = 20$.

Podemos abordar o problema também por meio das simulações de MC. O modelo corresponde a uma rede cúbica \mathcal{S} onde são construídas duas superfícies cilíndricas com um conjunto de spins fantasmas, como no caso precedente, \mathcal{S}_{in} e \mathcal{S}_{out} com direções fixas para simular as condições de contorno. A região interna é nomeada por \mathcal{F} . A Hamiltoniana do sistema é escrita como

$$U_N = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \in \mathcal{F} \\ i \neq j}} \Phi_{ij}^B + \sum_{\substack{i \in \mathcal{F} \\ j \in \mathcal{S}_{in}}} \Phi_{ij}^{S1} + \sum_{\substack{i \in \mathcal{F} \\ j \in \mathcal{S}_{out}}} \Phi_{ij}^{S2}, \quad (4.16)$$

com N sendo o número total de spins livres. As moléculas de volume interagem por meio do potencial de GHRL escrito como

$$\begin{aligned} \Phi_{ij}^B &= \varepsilon_{ij}^B \lambda [P_2(a_j) + P_2(a_k) + \mu [a_j a_k b_{jk} - 1/9]] \\ &+ \nu P_2(b_{jk}) + \rho [P_2(a_j) + P_2(a_k)] P_2(b_{jk}). \end{aligned} \quad (4.17)$$

com $\varepsilon_{ij}^B = \varepsilon^B$ para vizinhos próximos e $\varepsilon_{ij}^B = 0$ para as demais, além disso,

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{1}{3} \Lambda (2K_1 - 3K_2 + K_3); \\ \mu &= 3\Lambda (K_2 - K_1); \\ \nu &= \frac{1}{3} \Lambda (K_1 - 3K_2 - K_3); \\ \rho &= \frac{1}{3} \Lambda (K_1 - K_3), \end{aligned}$$

com os escalares a_i, a_j, b_{ij} , como antes::

$$a_i = \vec{u}_i \cdot \vec{s}; \quad a_j = \vec{u}_j \cdot \vec{s}; \quad b_{ij} = \vec{u}_i \cdot \vec{u}_j,$$

em que $\vec{s} = \vec{r}/|\vec{r}|$, $\vec{r} = \vec{x}_i - \vec{x}_j$, com \vec{x}_i, \vec{x}_j representando coordenadas adimensionais i -ésimo e

j -ésimo sítios da rede; \mathbf{u}_i , \mathbf{u}_j são os vetores unitários de direção dos spins e P_2 o segundo polinômio de Legendre. Λ é um fator de comprimento escalado para obter sempre $\nu = -1$.

Sobre a superfície, para adotar um potencial anisotrópico, consideramos as moléculas interagindo via potencial de LL, que é similar ao potencial de Rapini-Papoular, escrito como

$$\Phi_{ij}^{S1,2} = -\varepsilon_{1,2}^S P_2(b_{ij}). \quad (4.18)$$

Como estamos interessados no comportamento em relação à intensidade do ancoramento, teremos dois parâmetros nos potenciais relacionado às interações e que devem ser cuidadosamente diferenciados; um do volume, que nomeamos aqui como ε^B , que deve ser absorvido na temperatura reduzida, e um outro de superfície, nomeado por ε^S ; além disso, esse último tem diferentes valores em cada uma das superfícies, por essa razão, definimos ε_1^S e ε_2^S .

Realizamos as simulações à temperatura reduzida $T_R = K_B T / \varepsilon^B = 0.2$, muito menor que a temperatura de transição $T_R = 1.1232$ [66]. Ao longo de \vec{z} , realizamos as simulações com 10 camadas e condições periódicas de contorno e atualizamos a rede por meio de algoritmo de Metropolis [65]. As condições iniciais correspondem a todas as moléculas em \mathcal{F} ao longo de \vec{z} . As simulações foram feitas com 100K ciclos de Monte Carlo, e a média é tomada para os últimos 60K ciclos. Para obter os ângulos na superfície, em todos os 60K ciclos, tomamos os parâmetros de ordem com respeito a \vec{z} , como segue:

$$\langle P_{2Z} \rangle_r = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \theta \rangle_r - 1); \quad (4.19)$$

com θ o ângulo entre o spin e a direção do eixo z e a média é calculada para todos os spins com distância r do centro do cilindro. Então

$$\phi_{s1,2} = \cos^{-1} \sqrt{\langle \cos^2 \theta \rangle_{r1,2}} = \cos^{-1} \sqrt{\frac{2 \langle P_2 \rangle_{r1,2} + 1}{3}} \quad (4.20)$$

Investigamos este valor como função do parâmetro $(\varepsilon^B / \varepsilon_{1,2}^S)$. Este parâmetro é, em algum sentido, proporcional ao $L_{1,2}$ da teoria elástica. Além disso, é um parâmetro que depende da temperatura. Nosso interesse aqui não é encontrar essa proporcionalidade, até porque para tal, seria mais sensato utilizar a geometria plana. Nosso objetivo é investigar algumas similaridades entre o resultado teórico e das simulações de MC com o potencial de GHRL.

A primeira análise corresponde ao sistema na aproximação de LL para o potencial de volume, variando o parâmetro $(\varepsilon^B / \varepsilon_{1,2}^S)$, cujos resultados estão mostrados nas Figs. 4.15 e 4.16 para um conjunto de valores r_1 mantendo fixo r_2 . Para todos os casos, investigamos o sistema para o intervalo de $\varepsilon^B / \varepsilon_i^S$ variando de 1.0 a 24.5 com passos de 0.5. Podemos observar que a célula tende a um valor estável, muito próximo daquele com ancoramento forte. Esse valor é atingido para uma certa razão $(\varepsilon^B / \varepsilon_{1,2}^S)_c$. É possível notar que os comportamentos qualitativos das conclusões obtidas com a teoria elástica podem ser também aqui encontradas.

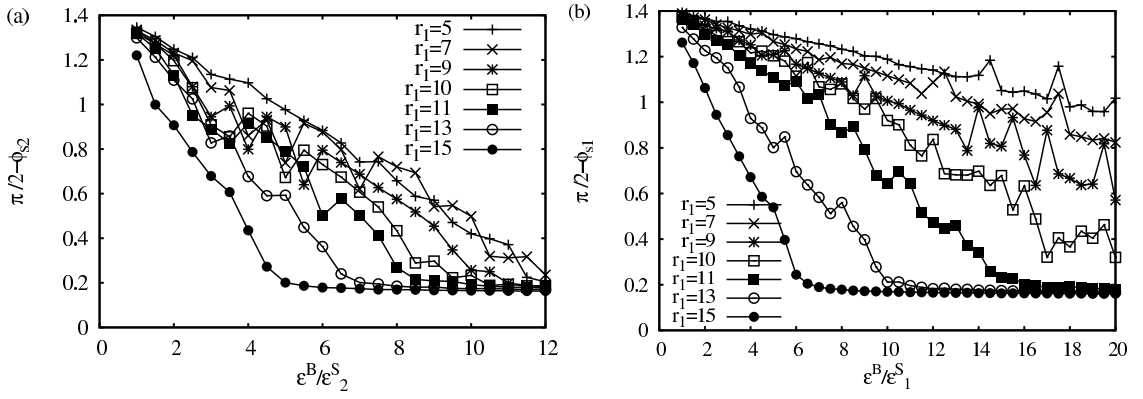


Figura 4.15: Perfil de $\phi_{s1,2}$ como função de $(\varepsilon_b/\varepsilon_s)$, para $r_2 = 20$ e alguns poucos valores de r_1 . (a) **Rs-Zw** e (b) **Zw-Rs**. Note que para o caso (b) mesmo um fraco ancoramento, o sistema não atinge a configuração uniforme para os menores valores de r_1 .

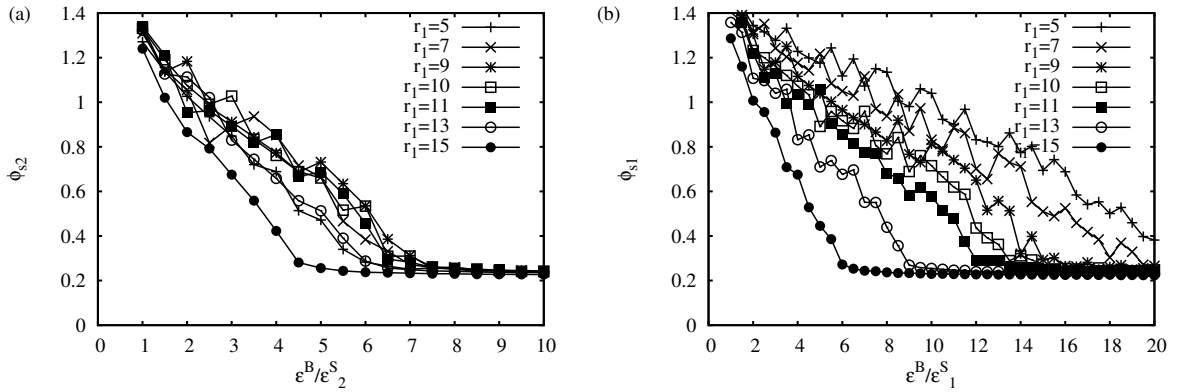


Figura 4.16: $\phi_{s1,2}$ contra $(\varepsilon_b/\varepsilon_s)$, para $r_2 = 20$ e alguns valores de r_1 . (a) **Zs-Rw** e (b) **Rw-Zs**. O caso ilustrado em (b) mostra um comportamento não monótono para os valores críticos de L_c , como previsto pela teoria elástica.

Mesmo no caso **Zs-Rw** podemos observar que as curvas exibem um comportamento não monótono para o valor crítico de $\varepsilon^B/\varepsilon_s^S$.

Quando a anisotropia elástica está presente, algumas fortes divergências entre teoria e simulação são encontradas. A primeira é que, por construção, K_2 não afeta as deformações para a teoria elástica, o que não é o caso para as simulações, como pode ser visto nas Figs. 4.17 e 4.18. Além disso, para alguns valores das constantes, é possível observar um comportamento semelhante ao previsto teoricamente, mas não é o caso para todas. Essas discrepâncias numéricas entre as duas abordagens podem estar em vários detalhes. Talvez, o modelo de GHRL seja adequado para verificar as transições de fase, mas não seja adequado para determinar certos fenômenos elásticos. Outro problema pode estar na simulação de uma superfície cilíndrica construída em uma rede cúbica, por ser um modelo isotrópico, pode não ser uma aproximação razoável. Além disso, durante nossas simulações, percebemos alguns casos em que a ordem nemática é perdida apenas variando as constantes elásticas. Esse não é um fenômeno real, mas ocorre devido às constantes do potencial. Se a constante Λ ficar muito grande, (se $K_1 \rightarrow 3K_2 + K_3$), a constante ν que

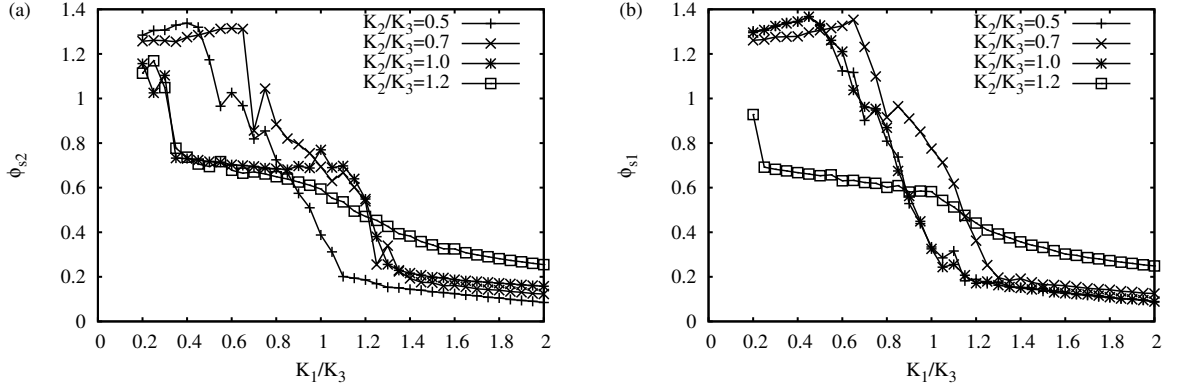


Figura 4.17: Perfil de ϕ_{s2} como função de K_1/K_3 para alguns valores de K_2/K_3 para os casos (a) **Zs-Rw** e (b) **Rw-Zs**. Tomamos os valores $r_1 = 10$, $r_2 = 20$, $L_2 = 4.0$ para (a) e $L_1 = 8.0$ para (b). O sistema é fortemente afetado por variações de K_2 , diferente da teoria elástica.

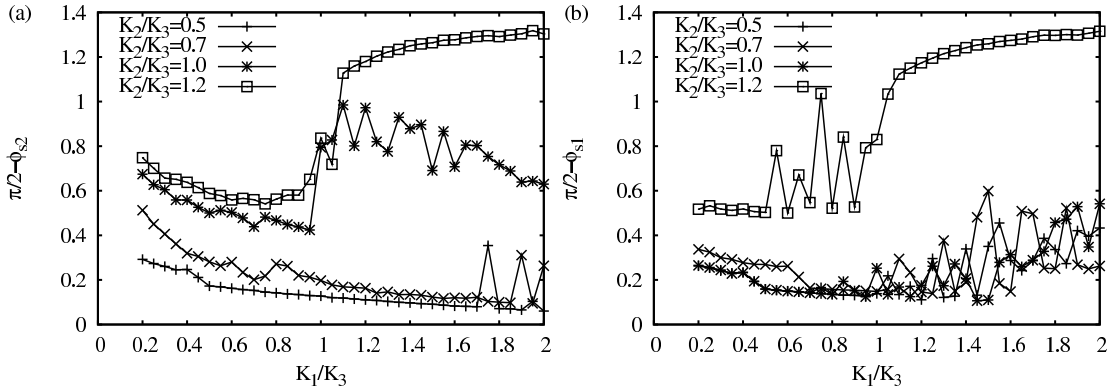


Figura 4.18: Perfil de ϕ_{s2} por K_1/K_3 para alguns valores de K_2/K_3 para o caso (a) **Rs-Zw** e (b) **Zw-Rs**. Novamente, os parâmetros da simulação são $r_1 = 10$, $r_2 = 20$, $L_2 = 4.0$ para (a) e $L_1 = 8.0$ para (b).

acompanha o termo de $P_2(b_{jk})$, que é o responsável pela ordem, fica muito pequena comparada às demais. Um de nossos objetivos futuros é submeter esse potencial a problemas elásticos clássicos envolvendo anisotropia elástica, para investigar a consistência com a teoria elástica, embora tenha sido construído com base nela.

Na próxima seção, o problema dos defeitos topológicos será investigado por meio das simulações e verificar as previsões da teoria elástica. Considerando o modelo mais simples, de LL, e em seguida o problema mais geral, considerando o potencial de GHRL.

4.2 Defeitos topológicos

Defeitos topológicos são domínios com parâmetro de ordem diferente daquele encontrado na maior parte da amostra e aparecem geralmente na fase nemática. De maneira simples, um defeito constitui-se de pontos, ou regiões, de uma determinada fase imersa em outra. Nesta seção estu-

daremos o problema por meio das simulações. A princípio, discutiremos o problema da Ref. [18], para depois tratar do problema com anisotropia elástica, publicado na Ref. [77].

4.2.1 Célula híbrida com o potencial de Lebwohl-Lasher

Existem três mecanismos conhecidos que fazem com que surjam defeitos no meio nemático. O primeiro deles é o rápido esfriamento da amostra fazendo com que passe por uma transição da fase isotrópica para a fase nemática, por exemplo [18, 78]. Outro mecanismo é o surgimento natural de estruturas estáveis que minimizam a energia livre de volume, como é o caso das “*blue phases*”. Em ambos os processos, as interações com a superfície não possuem qualquer relevância na formação do defeito. De maneira diferente, o outro mecanismo de formação constitui-se basicamente como uma resposta do sistema ao confinamento por superfícies fechadas.

O estudo que será descrito nesta seção reporta resultados com simulação de Monte Carlo de interações moleculares entre primeiros vizinhos, onde há o surgimento de defeitos, aparentemente, sem que nenhum dos três mecanismos destacados acima estejam presentes: os defeitos aparecem em filmes finos de nemáticos com condições de contorno híbridas. Esses filmes têm a espessura h do filme muito menor que sua lateral. A técnica de Monte Carlo permite o estudo da evolução da estabilidade da configuração inicial para verificar se ela evolui para outra de menor energia livre, e em caso positivo, como é a evolução.

Como antes, o modelo consiste de vetores com componentes em três dimensões que permanecem em sítios de uma rede cúbica e que interagem por meio do potencial de Lebwohl-Lasher (LL) de segunda ordem:

$$U_{ij} = -\epsilon_{ij}P_2(\cos \beta_{ij}), \quad (4.21)$$

em que $\epsilon_{ij} = \epsilon > 0$ para primeiros vizinhos e $\epsilon_{ij} = 0$ para as demais partículas. Além disso, β_{ij} é o ângulo entre os eixos longos (\vec{u}_i, \vec{u}_j) de duas moléculas vizinhas. Esse potencial reproduz muito bem a interação orientacional de curto alcance e, utilizando-o no ensemble canônico, é possível obter a transição de primeira ordem da fase Nemática para a fase Isotrópica, como visto no capítulo anterior.

A característica fundamental para que sejam observados esses resultados está nas condições de contorno impostas pelas superfícies. O modelo imita uma célula com condições de alinhamento nemático híbrido (HAN - “hybrid aligned nematic”). Na superfície $z = 0$, as moléculas são distribuídas aleatoriamente no plano, de modo que a componente em z é nula; o parâmetro de ordem nessa superfície é próximo de 0.25, pois a desordem é em apenas duas dimensões. Na superfície superior, $z = h$, o alinhamento é uniforme ($S = 1$) e homeotrópico, ou seja, normal à superfície. O ancoramento das moléculas na superfície é descrito também pelo potencial de LL. Nas extremidades dos planos paralelos ao plano xy as condições de contorno são abertas, isto é, espaço vazio é adotadas para as quatro regiões que circundam a amostra. Não se aplica

o uso de condições de contorno periódicas, ou condições fechadas, pois, se forem periódicas (ou fechadas) o sistema é análogo a uma amostra infinita (ou finita e ancorada) e não seria possível então investigar os efeitos em relação à dimensão da amostra.

O sistema é iniciado com todos os vetores paralelos ao eixo z , exceto claro, aqueles da superfície inferior que são mantidos fixos. Desse modo, imagina-se o sistema como se esquentando a medida que a rede vai sendo atualizada. Para atualizar a rede foi utilizado o algoritmo de Metropolis discutido no capítulo anterior. Para investigar as propriedades das amostras em relação ao tamanho da rede, foram tomadas 6, 8 e 10 camadas livres na direção de z . Para investigar a relação com a espessura h , o número de camadas em z é mantido constante, variando apenas as componentes x e y , que, por simplicidade e sem perda de generalidade, serão iguais com tamanho L . Para a comparação com experimentos reais, texturas ópticas são produzidas simulando um feixe de luz cruzando a amostra entre polarizadores cruzados.

A primeira análise é feita para um sistema de $100 \times 100 \times 12$, a temperatura reduzida $T^* = kT/\epsilon = 0.4$. Nessas condições surgem os defeitos; embora alguns apareçam e logo depois desapareçam, alguns persistem até mesmo depois de 120000 passos. Na Fig. 4.19, é possível observar que as texturas na parte inferior quase não se alteram em 30000 passos, o que mostra a estabilidade do defeito. Eventualmente, os defeitos podem-se deslocar para fora da amostra, mas eles continuam existindo.

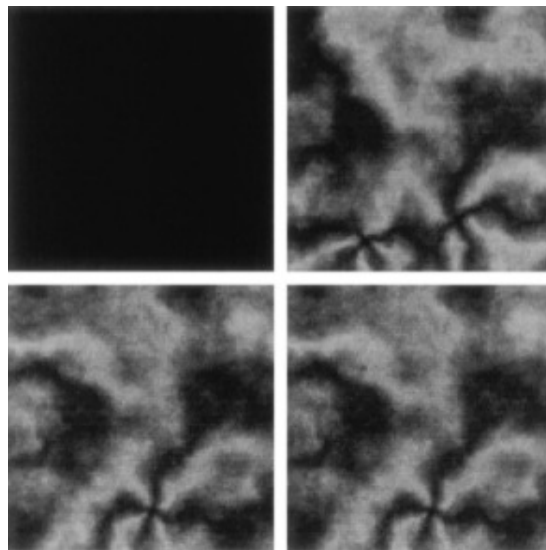


Figura 4.19: *Imagens ópticas da evolução do defeito para uma rede de $100 \times 100 \times 12$ depois de 100, 6 000, 50 000 e 80 000 ciclos, da esquerda superior para direita inferior.*

Como principal resultado, observa-se que os defeitos surgem apenas quando a relação L/h aumenta significativamente. Na Fig. 4.20, é possível notar que a formação de defeitos se dá apenas para $L \leq 50$ quando $h = 10$. Amostras com $L=10, 20, 30, 40, 50$ e 60 são mostradas e apenas nas duas últimas os defeitos estão presentes.

Para examinar o comportamento molecular das texturas exibidas, as orientações das moléculas são mostradas individualmente. Na Fig. 4.21 referente à organização molecular que origina a

fig.4.20 (superior esquerda), é possível perceber que, para um sistema $10 \times 10 \times 10$, o diretor é fortemente deformado no plano vertical, como deveria ser em razão das condições de contorno. O campo horizontal é uniforme; embora não perfeitamente, é possível observar pequenas variações do diretor.

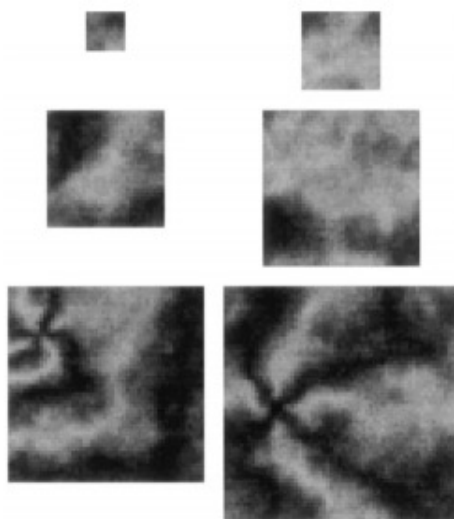


Figura 4.20: *Imagens simuladas para configurações de $10 \times 10 \times 10$, $20 \times 20 \times 10$, $30 \times 30 \times 10$, $40 \times 40 \times 10$, $50 \times 50 \times 10$, $60 \times 60 \times 10$.*

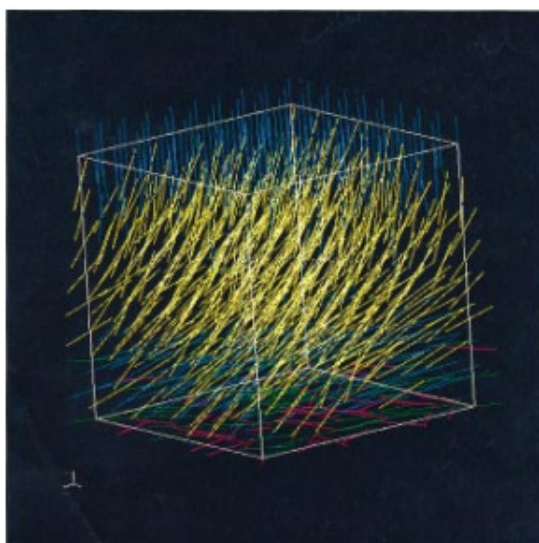


Figura 4.21: *Representação tridimensional para os spins da rede de $10 \times 10 \times 10$. As cores acompanham a norma da componente z , amarelo, ciano, verde, vermelho e azul.*

A situação muda substancialmente quando L/h fica maior. Nas Figs. 4.22 e 4.20 (inferior esquerda) é possível observar fortes e estáveis deformações horizontais associados com defeitos topológicos. Os defeitos são de carga topológica $|m| = 1$. O núcleo do defeito está localizado na superfície inferior, as distorções vão diminuindo à medida em que z aumenta.

Na Fig. 4.23 é mostrado o parâmetro de ordem como função de z , ou seja, do número de

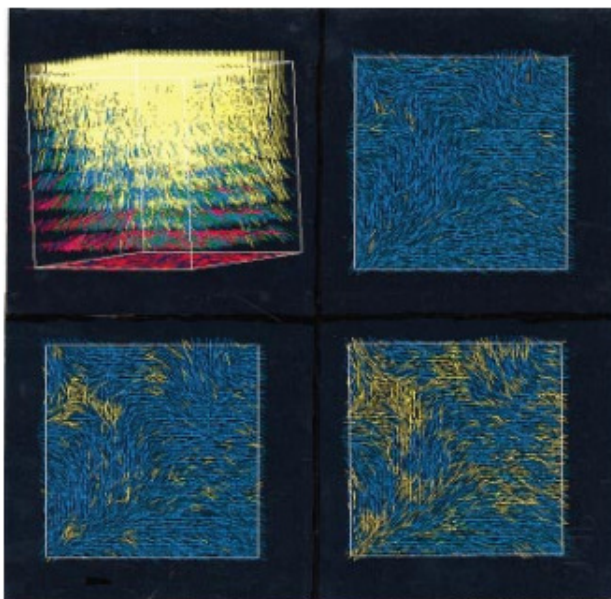


Figura 4.22: (superior esquerda) Representação da organização dos spins contendo uma rede de $25 \times 25 \times 10$, retirada de uma rede de $50 \times 50 \times 10$, com mesmo código de coloração da Fig. 4.21. As outras três figuras indicam o primeiro (sup. direita), segundo (inf. esquerda) e terceiro (inf. direita) planos a partir do plano inferior (aleatório) e estão coloridas com amarelo se a componente em z é superior a 0.7 e ciano para inferiores.

camadas. Pode-se perceber que quando $L = 10, 20, 30$ e 40 o parâmetro de ordem muda pouco ao longo da amostra. Quando $L > 50$, ao contrário, há uma significativa variação do parâmetro de ordem. Se condições de contorno idênticas em ambas as placas tivessem sido usadas, não haveria

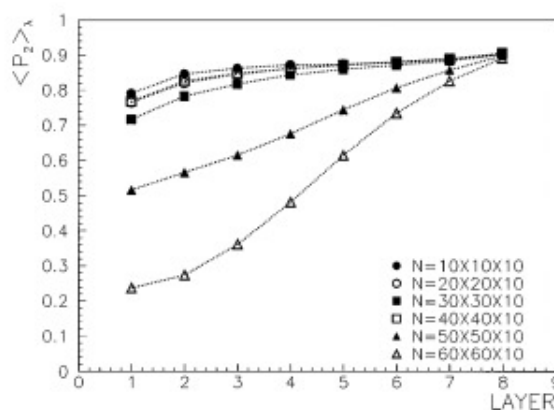


Figura 4.23: Parâmetro de ordem $\langle P_2 \rangle_\lambda$ através da amostra.

o aparecimento de defeitos. Ao invés disso, o sistema relaxaria para uma amostra nemática uniforme.

Para investigar se a configuração com defeito é realmente uma configuração estável, é possível usar a teoria elástica para mostrar que em determinadas condições, a situação em que um defeito está presente é preferida. O primeiro passo é usar a aproximação de constante única, que é o equivalente fenomenológico do potencial de LL. Nessas condições, a energia livre é usada na forma

$$F = \frac{K}{2} \int ((\nabla \cdot \vec{n})^2 + (\nabla \times \vec{n})^2) dV. \quad (4.22)$$

Na situação sem defeito, a amostra tem condições de contorno híbridas, com ancoramento forte. Se θ for o ângulo entre o diretor nemático e o eixo z , então $\theta(0) = \theta_1$ e $\theta(L) = \theta_2$. Se $\theta(0) = \theta_1 = \pi/2$, o sistema não tem assimetria polar, não há por que supor que θ dependa de x e y . Assim, θ é apenas função de z . Então, $\vec{n} = \text{sen}\theta(z)\hat{i} - \cos\theta(z)\hat{z}$.

Assim, a solução que minimiza a energia livre sob essas condições é:

$$\theta(z) = \theta_1 - \frac{\alpha z}{h}. \quad (4.23)$$

em que $\alpha = \theta_1 - \theta_2$. Considerando a situação antagonística, $\theta_1 = \pi/2$ e $\theta_2 = 0$, e usando essa solução na energia livre, para uma amostra de raio $R \approx L$, a energia será

$$F_0 = \pi^3 K R^2 / (8h).$$

Para investigar a possibilidade ou não da estabilidade de defeitos, supõe-se que pode ser desacoplada a parte polar da parte axial do vetor diretor. Essa aproximação é boa para regiões distantes do núcleo do defeito. Desse modo, o diretor tem dois ângulos θ e ψ , que são, nessa aproximação, independentes. Primeiro, toma-se $\theta = \pi/2$ e resolve-se o problema, e em seguida, toma-se $\psi = 0$ e resolve-se o problema. Assim, $\psi(x, y) = m\phi + c$, com ϕ o ângulo polar ($\phi \equiv \arctan(y/x)$) e m a intensidade do defeito (que será usado apenas com valor 1) e c uma constante que controla a distribuição radial vs cilíndrica ao redor do defeito. Desse modo, o diretor passa a ser escrito como:

$$\begin{aligned} \vec{n} = & \text{sen} \left[\frac{\pi}{2} \left(1 - \frac{z}{h} \right) \right] \cos[\phi + c] \hat{i} \\ & + \text{sen} \left[\frac{\pi}{2} \left(1 - \frac{z}{h} \right) \right] \text{sen}[\phi + c] \hat{y} - \cos \left[\frac{\pi}{2} \left(1 - \frac{z}{h} \right) \right] \hat{z}, \end{aligned}$$

que fornece como energia elástica (lembrando a dependência de ϕ com x e y e depois voltando para coordenadas polares para fazer a integração)

$$F_1 = \frac{\pi K}{8} \left(4\pi(r_c - R) \cos c + 4h \ln \left[\frac{R}{r_c} \right] + \pi^2 \frac{(R^2 - r_c^2)}{h} \right) \quad (4.24)$$

ou

$$F_1 = F_0 + \frac{\pi K}{8} \left(-4\pi R \cos c + 4h \ln \left[\frac{R}{r_c} \right] \right) + F_c, \quad (4.25)$$

com $F_c = +4h\pi r_c - \pi^2 r_c^2 / h$ e r_c a energia e o raio do núcleo do defeito, respectivamente. Deixando explícita a dependência da energia com o termo R/h , escrevemos

$$F_1 = F_0 + F_c + \frac{\pi K h}{8} \left(-4\pi \frac{R}{h} \cos c + 4 \ln \left[\frac{R}{h} \right] + \ln \left[\frac{h}{r_c} \right] \right), \quad (4.26)$$

que pode ainda ser escrita na forma

$$F_1 = F_0 + \tilde{F}_c + \frac{\pi Kh}{8} \left(-4\pi \frac{R}{h} \cos c + 4 \ln \left[\frac{R}{h} \right] \right), \quad (4.27)$$

em que

$$\tilde{F}_c = +4h\pi r_c - \pi^2 r_c^2/h + (\pi Kh/8) \ln[h/r_c].$$

O termo \tilde{F}_c depende apenas de parâmetros do sistema, ou seja, não depende de R , ou da razão R/h , que é a variável de interesse. Desse modo, se na Eq. 4.27 houver situações em que $F_1 - F_0 < 0$, a configuração com defeito pode ser privilegiada. Para tratar explicitamente essa situação, fazemos $\tilde{F}_c = f$ e escrevemos a quantidade $F_1 - F_0 = \Delta F$, assim

$$\Delta F = f + \kappa (\ln [\xi] - \xi\pi \cos c) = f + \kappa g(\xi). \quad (4.28)$$

com $g(\xi) = (\ln [\xi] - \xi\pi \cos c)$ e $\xi = R/h$. Note que a dependência no sinal de ΔF está principalmente na função $g(\xi)$. Como f depende de r_c e $R \gg r_c$, então f deve ser pequeno. De modo que para grandes ξ é provável que $\Delta f < 0$.

Na Fig. 4.24 é mostrado um gráfico da função $g(\xi)$ para diversos valores de c . Conclui-se, então, que dadas as aproximações, a configuração com defeito é uma configuração energeticamente estável desde que $\xi = R/h$ seja grande.

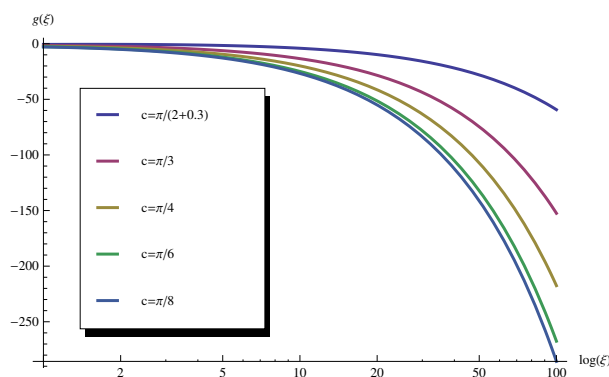


Figura 4.24: Perfil de $g(\xi)$ para alguns valores de c

Em casos onde há configurações iguais nas duas placas, $\alpha = 0$, o termo linear em ϕ não aparece e, por essa razão, não há por que supor que defeitos sejam estáveis. Isso parece sugerir que os defeitos são estabilizados pelo balanço energético das interações de volume com as interações de superfície e das condições por elas oferecidas. De fato, a simulação de Monte Carlo segue a tendência qualitativa da teoria elástica, embora uma abordagem teórica mais rigorosa seja necessária o que, pela natureza do problema, traz sérias dificuldades matemáticas. Diversas tentativas foram feitas até o momento, porém, sem sucesso, tentando usar inclusive a teoria de Laudau-de Gennes com S variável e acoplado ao diretor.

Na subseção seguinte veremos um pequeno avanço nesse sentido; entretanto, do ponto de

vista simulacional, mostrando algumas limitações da teoria elástica ao tratar matematicamente o problema dos defeitos topológicos.

4.2.2 Defeitos com o potencial de GHRL

A teoria elástica tem sido uma teoria de sucesso ao longo de muitos anos. De maneira simples, ela consegue explicar as deformações encontradas na fase nemática por meio de três constantes elásticas de volume já bastante discutidas anteriormente.

No que tange às simulações, entretanto, o potencial de Lebwohl-Lasher corresponde a um potencial isotrópico, cuja interação é tomada apenas entre as orientações e são iguais para todos os vizinhos, independentemente da posição relativa no espaço. Como discutimos anteriormente, do ponto de vista elástico, essa aproximação corresponde à aproximação de constante única.

Essa aproximação é bastante útil quando se deseja investigar efeitos globais, acessíveis a todos os CLs, como a formação dos defeitos já discutidos acima, ou mesmo a resposta do volume a superfícies cilíndricas inomogêneas. Entretanto, diversos fenômenos podem estar escondidos por detrás da anisotropia elástica, como vimos no segundo capítulo, onde estudamos os efeitos da transição de Freédericksz em uma amostra cilíndrica, ou mesmo na seção anterior, para o caso das amostras cilíndricas híbridas.

O mesmo argumento pode ser discutido para as simulações; embora diversos fenômenos puderam ser observados por meio do potencial de LL, é possível que alguns fenômenos sejam ocultados por essa simplificação e, portanto, uma abordagem anisotrópica poderia ser mais realista. Enquanto que para CLs com massa molar pequena a aproximação de constante única é razoável, isso não é necessariamente verdade para importantes classes de CLs, como os poliméricos [79, 80], ou CLs originados de longas cadeias semelhantes às de vírus (*long virus like*) TMV [81], nanotubos [82], outras suspensões de nanocristais [83] ou mesmo simples CLs próximos da fase esméctica, onde a constante elástica de *bend* supostamente diverge [11].

Para ir além do caso limite de constante única no modelo de rede com simulações de Monte Carlo, empregaremos o modelo introduzido por Gruhn e Hess [84] e parametrizado para simulações por Romano e Luckhurst [67, 85, 86]. Este potencial depende diretamente das constantes elásticas da teoria elástica e, por isso, pode ser útil para investigar o efeito da anisotropia elástica [87, 88, 89] por exemplo em sistemas confinados. Esse mesmo modelo foi aplicado por nossos colaboradores no estudo de um filme fino com condições de borda planares e aleatórias [89].

O objetivo do procedimento detalhado nesta seção é estudar um filme nemático híbrido fino (HAN) confinado entre duas superfícies com condições de contorno antagonísticas (normal e tangencial) [74] onde as várias constantes elásticas podem produzir diferentes defeitos topológicos nas texturas de microscopia polarizada. Em experimentos reais, um filme HAN pode ser realizado não apenas entre placas confinantes tratadas adequadamente, mas também depositando um nemático em um substrato isotrópico (água ou glicerina por exemplo) o que fornece o alinhamento aleatório

enquanto a superfície livre no topo induz orientações homeotrópicas [90].

O potencial (GHRL) consiste de um sistema de centros interagentes (“spins”) localizados em sítios de uma certa rede regular. A Hamiltoniana é escrita como

$$U_N = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \in F \\ i \neq j}} \Phi_{ij} + J \sum_{\substack{i \in F \\ j \in S}} \Phi_{ij}, \quad (4.29)$$

na qual F e S denotam o conjunto de partículas no volume e na superfície, respectivamente, e o parâmetro J modela a intensidade do acoplamento entre as superfícies. Por simplicidade, adotaremos $J = 1$. Note que, escolhendo-o menor que a unidade, estamos tratando de uma amostra com ancoramento fraco; esse ancoramento poderia mascarar a relação com as dimensões do sistema pois o ancoramento fraco faz com que efetivamente a amostra seja mais espessa do que seria realmente. As partículas interagem por meio do potencial atrativo de segunda ordem:

$$\begin{aligned} \Phi_{jk} &= \epsilon\lambda[P_2(a_j) + P_2(a_k) + \mu[a_j a_k b_{jk} - 1/9]] \\ &+ \nu P_2(b_{jk}) + \rho[P_2(a_j) + P_2(a_k)]P_2(b_{jk}), \end{aligned} \quad (4.30)$$

no qual

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{1}{3}\Lambda(2K_1 - 3K_2 + K_3); \\ \mu &= 3\Lambda(K_2 - K_1); \\ \nu &= \frac{1}{3}\Lambda(K_1 - 3K_2 - K_3); \\ \rho &= \frac{1}{3}\Lambda(K_1 - K_3), \end{aligned}$$

com os parâmetros iguais aos já discutidos anteriormente.

As placas são formadas por um plano de moléculas orientadas adequadamente para simular a condição de contorno que são mantidas fixas durante a simulação. Usaremos uma rede cúbica com $100 \times 100 \times 10$ moléculas. Como antes, as condições impostas pelas superfícies são planar e aleatória na superfície inferior homeotrópico (paralelo a z) na superfície superior.

A situação inicial corresponde a todas as moléculas alinhadas ao longo de z e a evolução segue o algoritmo de Metropolis. As texturas são construídas seguindo o procedimento das matrizes de Muller, discutidas no capítulo anterior; para tanto, os seguintes parâmetros foram empregados: espessura do filme $d = 5.3\mu\text{m}$, índices de refração ordinário e extraordinário $n_o = 1.5$ e $n_e = 1.66$, e comprimento de onda $\lambda_0 = 545\text{nm}$.

Como discutido na subseção anterior, a competição entre os alinhamentos induzidos pelas duas superfícies é suficiente para criar um defeito puntual estável quando a dimensão lateral do sistema é muito maior que sua espessura. Vamos, então, investigar os efeitos das constantes elásticas nas formações desses defeitos.

Primeiramente, consideramos os valores das constantes do PAA em 120°C, como podem ser encontradas no livro de de Gennes e Prost [11], e usado por Romano [67]. As texturas resultantes são mostradas na Fig. 4.25

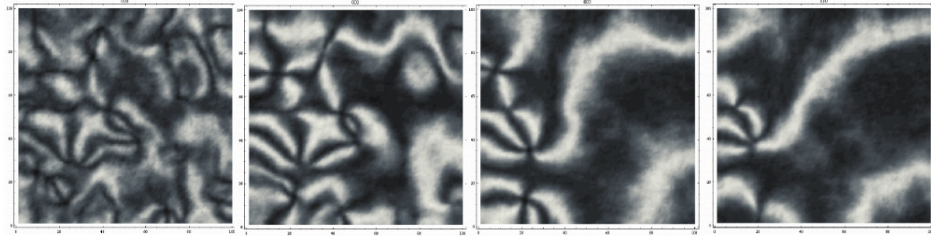


Figura 4.25: Padrões ópticos simulados para um filme nemático híbrido, com as constantes elásticas do PAA: $K_1 = 7 \times 10^{-12} N$, $K_2 = 4.3 \times 10^{-12} N$, $K_3 = 17 \times 10^{-12} N$. As figuras são mostradas para 1 000, 2 000, 5 000 e 10 000 MC ciclos.

Iniciando com esses valores, modificamos então os valores relativos de K_1 , K_2 e K_3 para observar os efeitos dessas modificações sobre as texturas. Os resultados são mostrados na Fig. 4.26. Quando a constante de *splay* (K_1) e *bend* (K_3) são aproximadamente iguais e muito maiores do que a constante de *twist* (K_2) existe também o aparecimento de defeitos de carga $\pm 1/2$, como pode ser visto na Fig. 4.26 (segunda linha); essa carga está também pode estar presente quando a constante de *bend* é muito maior do que as outras duas, embora possam não ser estáveis como as de carga inteira, como pode ser visto na Fig. 4.26 (terceira linha). Para detalhar um pouco mais as análises, simulamos vários casos, variando K_i^* de 1 a 9, como mostrado na Tab.4.2 onde os valores correspondentes de λ , μ , ν e ρ são também mostrados.

K_1^*	K_2^*	K_3^*	1 KCycles	2 KCycles	5 KCycles	10 KCycles
7.0	1.4	5.7				
21	1.4	5.7				
7.0	12.9	51				

Figura 4.26: Padrões ópticos simulados para vários conjuntos de constantes $K_1^* = K_1/10^{-12} N$.

Os resultados desses testes são mostrados nas figuras 4.27 e 4.28; a partir dessas figuras podemos determinar alguns outros padrões

Tabela 4.2: Valores das constantes elásticas simuladas ($K_i^* = K_i \times 10^{12}N$) e os correspondentes parâmetros que aparecem no potencial.

K_1^*	K_2^*	K_3^*	λ	μ	ν	ρ
3	1	1	-4.0000	18.0000	1.0000	-2.0000
1	3	1	0.6667	-2.0000	1.0000	0.0000
1	1	3	-0.4000	0.0000	1.0000	0.4000
9	1	1	3.2000	-14.4000	1.0000	1.6000
1	9	1	0.8889	-2.6667	1.0000	0.0000
1	1	9	-0.7273	0.0000	1.0000	0.7273
3	3	1	0.2857	0.0000	1.0000	-0.2857
3	1	3	-2.0000	6.0000	1.0000	0.0000
1	3	3	0.3636	-1.6364	1.0000	0.1818
9	9	1	0.4211	0.0000	1.0000	-0.4211
9	1	9	-8.0000	24.0000	1.0000	0.0000
1	9	9	0.4571	-2.0571	1.0000	0.2286

- Quando a constante K_2 é maior que K_1 e K_3 nenhum defeito puntual é observado nas texturas do filme HAN.
- Quando K_2 é muito menor que as outras duas constantes defeitos com intensidade $\pm 1/2$ podem surgir.
- Se K_1 ou K_3 são maiores que as outras duas constantes, apenas defeitos ± 1 são produzidos.
- Se K_1 é muito maior que as outras duas nenhum defeito parece surgir.
- Se K_3 é muito maior que as outras duas, entretanto, defeitos com intensidade ± 1 podem ainda surgir.

Além dos casos ideais, simulamos alguns outros casos de constantes reais retiradas da literatura [80, 91] para o 5CB, MBBA e TMV, mostrados na Fig. 4.29.

Podemos comparar os resultados da simulação com os resultados obtidos pela teoria elástica. O procedimento que se pode fazer é análogo àquele usado na seção anterior; tomamos a configuração de um defeito de intensidade m e computamos a energia e comparamos todas para estabelecer qual configuração é mais estável e sob quais condições. A configuração é obtida supondo que o diretor no plano perpendicular às placas não está acoplado com aquela perpendicular. Nesta aproximação, o diretor pode ser escrito como

$$\mathbf{n} = \cos[m\theta]\text{sen}[\pi/2(1 - z/d)]\mathbf{i} + \text{sen}[m\theta]\text{sen}[\pi/2(1 - z/d)]\mathbf{j} + \cos[\pi/2(1 - z/d)]\mathbf{k}$$

no qual m é a carga do defeito. Esta configuração garante que para $z = 0$ o diretor permanece no plano polar e é perpendicular à placa para $z = d$.

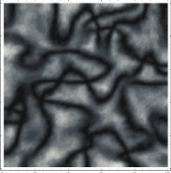
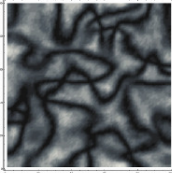
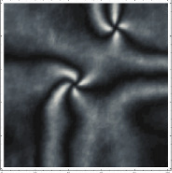
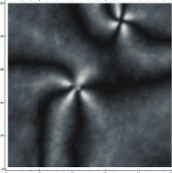
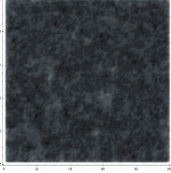
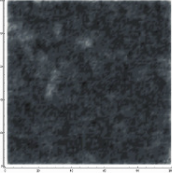
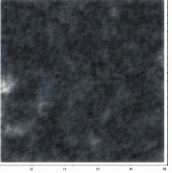
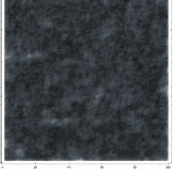
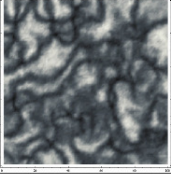
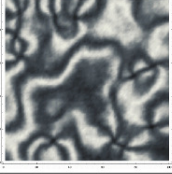
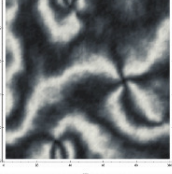
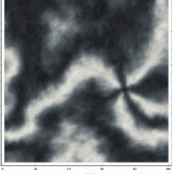
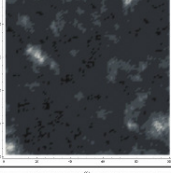
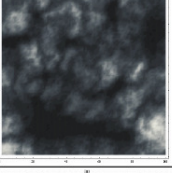
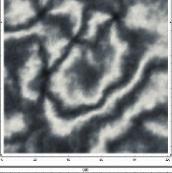
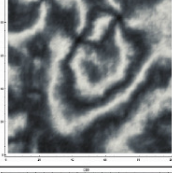
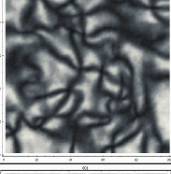
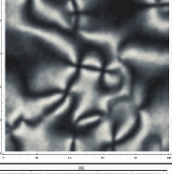
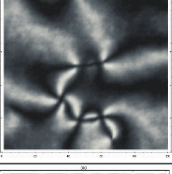
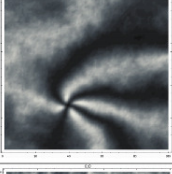
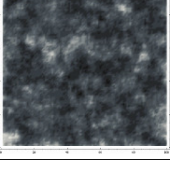
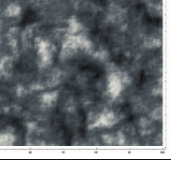
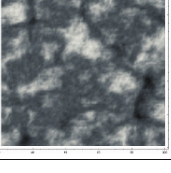
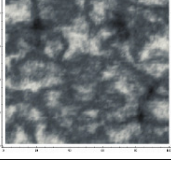
K_1^*	K_2^*	K_3^*	1 KCycles	2 KCycles	5 KCycles	10 KCycles
3	1	1				
1	3	1				
1	1	3				
3	3	1				
3	1	3				
1	3	3				

Figura 4.27: *Texturas para varios valores de teste das constantes elásticas.*

Para analisar a estabilidade dos defeitos, computamos a energia por integração direta da densidade de energia livre

$$f_{\text{Frank}} = \frac{1}{2} [K_{11}(\nabla \cdot \vec{n})^2 + K_{22}(n \cdot \nabla \times \vec{n})^2 + K_{33}(\vec{n} \times \nabla \times \vec{n})^2].$$

em uma superfície cilíndrica de raio R e altura d , onde uma superfície cilíndrica de raio r ao interior é removida para evitar divergências. Para os casos de $m = 0, 1/2, 1$, a energia livre g_m

K_1^*	K_2^*	K_3^*	1 KCycles	2 KCycles	5 KCycles	10 KCycles
9	1	1				
1	9	1				
1	1	9				
9	9	1				
9	1	9				
1	9	9				

Figura 4.28: *Texturas para um conjunto de constantes.*

pode ser escrita como

$$g_0 = -\frac{\pi^3(K_1 + K_3)(r^2 - R^2)}{16d} \quad (4.31)$$

$$g_{1/2} = \frac{\pi d^2(4K_1 + K_2 + 3K_3) \ln[R/r] + 4\pi^3(K_1 + K_3)(R^2 - r^2)}{64d} \quad (4.32)$$

$$g_1 = \frac{\pi \{8d^2 K_1 \ln[R/r] - \pi(r - R)[\pi(K_1 + K_3)(r + R) - 8dK_1]\}}{16d}. \quad (4.33)$$

Quando g_1 é comparado com g_0 , como reportado em [18] e discutido na seção anterior, o caso com $m = 1$ é energeticamente favorável quando $R \gg d$, para quaisquer valores físicos das constantes. Note que em ambos os casos o termo de *twist* desaparece, o que sugere que esse termo não influencia na formação desses tipos de defeitos. Entretanto, quando $g_{1/2}$ é confrontado

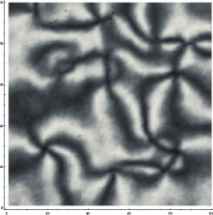
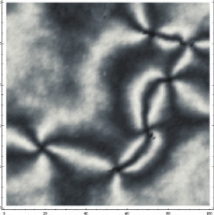
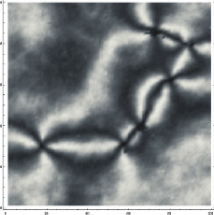
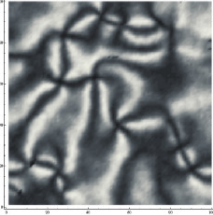
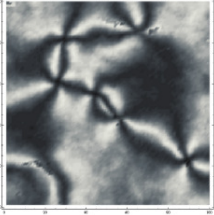
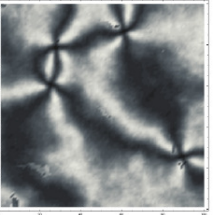
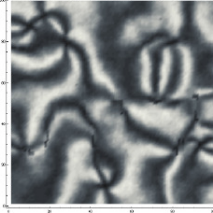
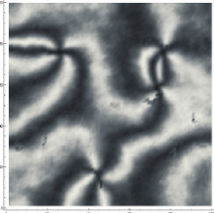
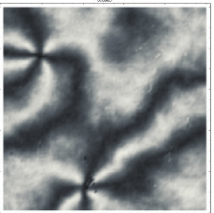
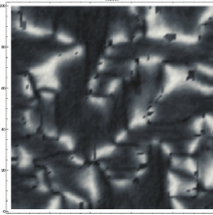
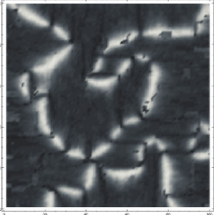
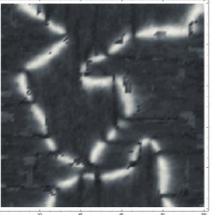
K_1^*	K_2^*	K_3^*	2 KCycles	5 KCycles	10 KCycles
7.0	4.4	9.7			
6.4	3.6	8.2			
1.0	0.6	1.6			
1.0	0.22	8.8			

Figura 4.29: Texturas simuladas para um o seguinte conjunto de constantes de sistemas reais: 5CB e MBBA da Ref. [91] (primeira e segunda linhas, respectivamente), MBBA e TMV obtidos de [86] (terceira e quartas linhas).

com g_1 ou g_0 , não há valores com sentido físico que fazem com que essa configuração torne-se energeticamente favorável em relação às outras duas; isso ocorre mesmo se compararmos com g_{-1} or $g_{-1/2}$. Isto parece sugerir que, para qualquer conjunto de valores das constantes elásticas, apenas defeitos do tipo $m = 1$ e conseqüentemente $m = -1$ poderiam ser encontrados em uma célula HAN. Este resultado está em acordo com a referência [90], que afirma que defeitos com intensidade meio-inteiro são proibidas para este tipo de condições de contorno.

Ambas as afirmações estão em desacordo com nossos resultados simulacionais, para os quais defeitos de carga $m \pm 1$ e $\pm 1/2$ bem como situações livres de defeitos puderam ser encontradas na célula HAN para apropriados valores das constantes. Este conflito pode ser em parte devido à hipótese de pequenas distorções caracterizadas pela aproximação da energia livre de Frank, como discutimos no primeiro capítulo. Essa hipótese está enraizada no desenvolvimento da teoria elástica, onde, ao considerar que a energia livre seja função do tensor das deformações, consideramos com sendo pequenos e descartamos termos de ordem superior a 2.

Células, como as discutidas aqui, possuem espessura muito pequenas quando comparadas com o volume, e mudanças bruscas no diretor ocorrem em um intervalo muito pequeno, o que conduz a uma derivada brusca do diretor e potências de ordem superiores na deformação podem não ser desprezíveis. Além disso, há o efeito que um parâmetro de ordem não uniforme pode causar. Esse fato, a princípio, pode não afetar o problema quando a anisotropia elástica é ausente, mas pode ser relevante quando presente.

O problema dos defeitos analisados do ponto de vista teórico é ainda um problema em aberto e, hoje em dia, diversos tratamentos numéricos foram desenvolvidos para estudá-los. Entretanto, a abordagem do ponto de vista da Teoria de Landau-de Gennes talvez seja mais sensata, pois permite que sejam incorporados efeitos de um parâmetro de ordem não uniforme. Esse é sem dúvida um trabalho que desejamos rever no futuro.

4.2.3 A Simulação dos defeitos

Vimos que os estudos feitos com simulação mostraram a possibilidade de formação dos defeitos a partir de uma competição e rápida variação do parâmetro de ordem. Nesse aspecto, alguns futuros trabalhos podem ser realizados na tentativa de entendê-los ainda mais, tanto no que refere à distribuição de defeitos e anti-defeitos, além da própria dinâmica de formação e aniquilação. Essas análises possuem contrapartidas experimentais, onde os defeitos surgem pela formação de domínios durante a transição de fase $I \rightarrow N$. Deixando claro que o mecanismo de formação é completamente diferente, esses resultados possuem diversas propriedades em comum e resultados parciais indicam que há a possibilidade de traçar um paralelo entre os resultados simulados e os experimentais.

Conclusões

Neste trabalho, investigamos diversos problemas envolvendo a determinação do perfil do diretor de uma fase nemática. Para isso, utilizamos tanto abordagens de teoria elástica quanto de simulações de Monte Carlo. Em todos os problemas tratados, ficaram sempre em destaque os efeitos da superfície e do confinamento sobre a orientação das moléculas.

Nos problemas envolvendo apenas a teoria elástica, determinamos o comportamento do diretor nemático em geometria cilíndrica e investigamos o papel da viscosidade de superfície no processo de relaxação do meio nemático. Em relação à geometria cilíndrica, determinamos o campo crítico para a transição de Fréedericksz, e obtivemos, de maneira exata, os expoentes críticos do parâmetro de ordem que definimos como sendo o valor máximo da distorção; o expoente $1/2$ foi encontrado para todos os diversos casos investigados. Além disso, investigamos os efeitos de uma amostra com condições de contorno inhomogêneas. Ali, determinamos o perfil do diretor para a aproximação de pequenos ângulos.

Concluimos que mesmo distorções sutis são capazes de gerar grandes deformações na textura da amostra quando observada entre polarizadores cruzados. Fizemos, ainda, uma comparação dos resultados com o problema completo, sem aproximação de pequenos ângulos, resolvido de maneira numérica. A aproximação mostrou-se bastante razoável e melhor para ancoramentos mais fracos.

Depois dos casos estudados em geometria cilíndrica, tratamos do problema relacionado com a dinâmica, principalmente a relaxação do sistema a partir de um estado inicial.

O papel da viscosidade de superfície foi estudado em uma situação em que as placas localizadas em $z = d/2$ e $z = -d/2$ favorecem eixos fáceis e energia de ancoramento diferentes. O perfil do diretor foi determinado de maneira exata para o caso em que os eixos fáceis variam no tempo.

Pudemos constatar que tanto se a viscosidade de superfície quanto se a energia de ancoramento aumentarem, o tempo de relaxamento diminuirá. O caso em que o responsável pela dinâmica é um campo elétrico variável no tempo foi investigado com o método perturbativo. Em ambos os problemas, as equações diferenciais foram resolvidos com métodos de funções de Green.

Quanto aos sistemas tratados por meio de simulação, estudamos também problemas em geometria cilíndrica. Utilizamos o modelo de Lebwohl-Lasher na situação de ancoramento forte com condições antagonísticas, em que as moléculas se ancoram de maneira radial sobre uma superfície e de maneira azimutal sobre a outra. Analisamos principalmente as diferenças que ocorrem na

inversão das condições de contorno. Concluimos que os sistemas são análogos apenas no limite em que a diferença entre os raios é pequena.

Um outro caso investigado em geometria cilíndrica foi o de uma das superfícies fornecendo ancoramento fraco enquanto na outra, ancoramento forte. Encontramos uma transição na orientação do diretor na superfície com ancoramento fraco, para um certo valor do parâmetro de ancoramento; consideramos o ângulo na superfície como um parâmetro de ordem e conseguimos determinar numericamente o expoente crítico utilizando a teoria elástica. Novamente encontramos um valor muito próximo de $1/2$. Quanto as simulações, utilizamos o potencial de Grunh-Hess-Romano-Luckhurst que leva em conta a anisotropia elástica e, qualitativamente, concluimos que os resultados estão em acordo com a teoria elástica, embora haja problemas quantitativos.

O problema dos defeitos topológicos induzidos pela superfície foi estudado também sob o enfoque da anisotropia elástica. Considerando diversos conjuntos de constantes elásticas, pudemos concluir que a formação e a carga topológica dos defeitos dependem fortemente das constantes elásticas, além de depender da espessura da amostra, como já havia sido investigado anos atrás por nossos colaboradores.

De maneira geral, teoria e simulação tiveram mais fatores em comum do que discrepâncias. Contudo, faz-se ainda necessária uma investigação mais profunda dos limites do potencial de GHRL, no que diz respeito às configurações do diretor e também aos problemas com parâmetro de ordem variável.

Nossas pesquisas mostraram alguns fenômenos que ocorrem devido ao confinamento e à interação das moléculas com a superfície. Fizemos ainda, informalmente, algumas análises na tentativa de verificar a dependência espacial do potencial de superfície, nas vizinhanças da transição, porém, sem sucesso. Existem diversos dados experimentais disponíveis na literatura e, sem dúvida, com a ferramenta de simulação e com a bagagem teórica, poderemos afrontar os problemas nas diversas frentes possíveis.

Referências Bibliográficas

- [1] B. Jerome, *Rep. Prog. Phys.* **54**, 391 (1991).
- [2] G. Barbero and L. R. Evangelista, *An Elementary Course on the Continuum Theory for Nematic Liquid Crystals* (World Scientific, Singapore, 2001).
- [3] G. Barbero and L. R. Evangelista, *Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals* (Taylor & Francis, London, 2006).
- [4] R. Teixeira de Souza, Dissertação de Mestrado - PFI/UEM (2009).
- [5] R. Atasiei, A.L. Alexe-Ionescu, C. Dascalu, J.C. Dias, R. Teixeira de Souza, *Phys. Lett. A* **372**, 6116 (2008).
- [6] R. Teixeira de Souza, M. M. A. de Jesus, J. C. Dias, L. R. Evangelista, *Phys. Rev. E* **80**, 041702 (2009).
- [7] P. Pasini and C. Zannoni (Eds.) *Advances in the Computer Simulations of Liquid Crystals* (Kluwer, Dordrecht, 2000).
- [8] O. D. Lavrentovich, P. Pasini, C. Zannoni and S. Zumer, *Defects in Liquid Crystals: Computer simulations, Theory and Experiments* Eds. (Kluwer, Dordrecht, 2001) .
- [9] P. Pasini and C. Zannoni (Eds.) *Computer Simulations of Liquid Crystals and Polymers* (Kluwer, Dordrecht, 2003).
- [10] H. Tsuru, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 1600 (1990)
- [11] P. G. De Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* (Oxford Science Publications, New York, 1993).
- [12] D. R. M. Williams and A. Halperin, *Phys. Rev. E* **48** R2366 (1993).
- [13] D. R. M. Williams, *Phys. Rev. E* **50**, 1686 (1994).
- [14] W. Berreman, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 1683 (1972).

- [15] I. W. Stewart, *The Static and Dynamical Continuum Theory of Liquid Crystals* (Taylor and Francis, London, 2004).
- [16] E. K. Lenzi and G. Barbero, *Eur. Phys. Lett.* **88**, 58003 (2009).
- [17] G. Barbero and E. K. Lenzi, *Phys. Lett. A* **374**, 1565 (2010).
- [18] C. Chiccoli, O. D. Lavrentovich, P. Pasini, and C. Zannoni, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4401 (1997).
- [19] I. C. Khoo, *Liquid Crystals - Physical Properties and Non Linear Optical Phenomena* (Wiley & Sons, Second Edition. New York, 2007).
- [20] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals* (Cambridge University Press, New York, Second Edition, 1992).
- [21] E.B. Priestley, P. J. Wojtowicz, and P. Sheng *Introduction to liquid crystals*, (Plenum Press, New York, 1975).
- [22] U.D. Kini and S. Chandrasekhar, *Physica A*, **156** 364 (1989).
- [23] L. Longa, J. Stelzer, D. Dunmur, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **323**, 191 (1998).
- [24] A. Rapini and M. J. Papoular, *J. Physique Coll.* 30 **C4**, 54 (1969).
- [25] A. A. Sonin, *The Surface Physics of Liquid Crystals* (Gordon and Breach, Philadelphia, 1995).
- [26] Ping Sheng, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1059 (1976).
- [27] Ping Sheng, *Phys. Rev. A* **26**, 1610 (1982).
- [28] A. Mauger, G. Zribi and D. L. Mills, *Phys. Rev. Lett.*, **53** 2485 (1984).
- [29] G. Barbero and L. R. Evangelista, *Phys. Rev. E*, **65**, 031708 (2002).
- [30] J. H. Lee, T. J. Atherton, V. Barna, A. De Luca, E. Bruno, R. G. Petschek, and C. Rosenblatt, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 167801 (2009).
- [31] V. Barna, A. De Luca and C. Rosenblatt, *Nanotechnology* **19**, 325709 (2008).
- [32] I. K. Kotov, M. V. Khazimullin and A. P. Krekhova, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **366**, 2737 (2001).
- [33] R. Rossato, M. K. Lenzi, L. R. Evangelista, and E. K. Lenzi, *Phys. Rev. E* **76**, 032102 (2007).
- [34] C. A. R. Yednak, E. K. Lenzi, and L. R. Evangelista, *Braz. J. Phys.* **39**, 312 (2009).

- [35] R. Teixeira de Souza, J. C. Dias, R. S. Mendes and L. R. Evangelista, *Physica A*, **389**, 945 (2010).
- [36] P. G. de Gennes, in *Polymeric Liquid Crystals*, edited by A. Ciferri, W. R. Krigbaum, and R. B. Meyer (Academic Press, New York, 1982).
- [37] R. G. Petschek and E. M. Terentjev, *Phys. Rev. A* **45**, 930 (1992).
- [38] H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena* (Oxford University Press, Oxford, 1971).
- [39] C. A. R. Yednak, R. Teixeira de Souza, G. G. Lenzi, E. K. Lenzi, and L. R. Evangelista, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **526**, 82 (2010).
- [40] J. Hobdell and A. H. Windle, *Liquid Crystals*, **19**, 401 (1995); **23**, 157 (1997).
- [41] K. K. Loh, I. Krauss and R. Meyer, *Phys. Rev. E* **62**, 5115 (2000).
- [42] L. F. Shampine, *Numerical Solution of Ordinary Differential Equations* (Chapman & Hall/CRC, New York, 1994).
- [43] A. I. Derzhanskii and A. G. Petrov, *Acta Phys. Pol. A* **55**, 747 (1979).
- [44] A. G. Petrov, A. Th. Ionescu, C. Versace, and N. Scaramuzza, *Liq. Cryst.* **19**, 169 (1995).
- [45] A. Mertelj and M. Copic, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5844 (1998).
- [46] S. Faetti, M. Nobili, and I. Raggi, *Eur. Phys. B* **11**, 445 (1999).
- [47] Y. Marinov, N. Shonova, C. Versace, and A. G. Petrov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **329**, 533 (1999).
- [48] Y. Marinov, N. Shonova, N. Naydenova, and A. G. Petrov, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **351**, 411 (2000).
- [49] A. Mertelj and M. Copic, *Phys. Rev. E* **61**, 1622 (2000).
- [50] G. E. Durand and E. G. Virga, *Phys. Rev. E*, **59**, 4137 (1999).
- [51] A. Sonnet, E. G. Virga, and G. E. Durand, *Phys. Rev. E* **62**, 3694 (2000).
- [52] G. Barbero, I. Dahl, and L. Komitov, *J. Chem. Phys.* **130**, 174902 (2009).
- [53] G. Barbero and L. Pandolfi, *Phys. Rev. E* **79**, 051701 (2009).
- [54] A. L. Alexe-Ionescu, G. Barbero, and L. Komitov, *Phys. Rev. E* **77**, 051701 (2009).
- [55] E. G. Virga, *Variational Theories for Liquid Crystals* (Chapman and Hall, London, 1994).

- [56] R. Teixeira de Souza, E. K. Lenzi and L. R. Evangelista, *Liq. Cryst.* **37**, 1559 (2010).
- [57] G. Barbero and R. Barberi, in *The Physics of Liquid Crystalline Materials*, I. Choo, F. Simoni (Gordon and Breach, Philadelphia, 1988).
- [58] R. Teixeira de Souza, E. K. Lenzi and L. R. Evangelista, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **546**, 571612 (2011).
- [59] H. W. Wyld, *Mathematical Methods for Physics* (Perseus Books Publishing, L.L.C., 1976).
- [60] D. Landau and K. Binder *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics* (Cambridge, 3rd Edition, New York, 2009).
- [61] H. Metropolis, *Los Alamos Science*, Special Issue, 125 (1987).
- [62] T. Tomé e M. J. de Oliveira, *Dinâmica estocástica e Irreversibilidade* (Edusp, São Paulo, 2001).
- [63] C. Sherer, *Métodos Computacionais da Física* (ED. Livraria da Fisica, São Paulo, 2005).
- [64] P.A. Lebowhl and G. Lasher, *Phys. Rev. A* **6**, 426 (1972).
- [65] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [66] U. Fabbri and C. Zannoni, *Mol. Phys.* **58**, 763 (1986).
- [67] S. Romano, *Int. J. Mod. Phys. B* **12**, 2305 (1998); *Phys. Lett. A* **302**, 203 (2002).
- [68] J. M. Bennet and R. A. Chipman in *Handbook of Optics* M. Bass (Mc Grall Hill, New York, 2010).
- [69] E. Berggren, C. Chiccoli, P. Pasini, F. Semeria, and C. Zannoni, *Phys. Rev. E* **50**, 2929 (1994).
- [70] G.P. Crawford and S. Zumer, eds., *Liquid Crystals in Complex Geometries* (Taylor & Francis, London, 1996) e referencias lá citadas.
- [71] C. Chiccoli, P. Pasini, F. Semeria, and C. Zannoni, *Phys. Lett. A* **150**, 311 (1990).
- [72] E. Berggren, C. Zannoni, C. Chiccoli, P. Pasini, and F. Semeria, *Chem. Phys. Lett.* **197**, 224 (1992).
- [73] C. Chiccoli, P. Pasini, I. Feruli, and C. Zannoni, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **398**, 195 (2003).
- [74] C. Chiccoli, P. Pasini, A. Sarlah, C. Zannoni and S. Zumer, *Phys. Rev. E* **67**, 050703 (2003).

- [75] C. Chiccoli, P. Pasini, R. Teixeira de Souza, L. R. Evangelista, and C. Zannoni, *Phys. Rev. E* **84**, 041705 (2011).
- [76] E. Berggren, C. Zannoni, C. Chiccoli, P. Pasini and F. Semeria, *Int. J. Mod. Phys. C* **6**, 135 (1995).
- [77] C. Chiccoli, P. Pasini, R. Teixeira de Souza, L. R. Evangelista, and C. Zannoni, *Int. J. of Mod. Phys. B* **22**, 505 (2011).
- [78] M. Kleman, *Points, Lines and Walls* (Wiley, New York, 1983).
- [79] M. Kleman, in *Liquid Crystallinity in Polymers. Principles and Fundamental Properties*, A. Ciferri, (VCH, New York, 1991) p. 365.
- [80] W. H. Song, H. J. Tu, G. Goldbeck-Wood and A. H. Windle, *Liq. Cryst.* **30**, 775 (2003).
- [81] A. J. Hurd, S. Fraden, F. Lonberg and R. B. Meyer, *J. de Physique* **46**, 905 (1985).
- [82] W. H. Song, I. A. Kinloch and A. H. Windle, *Science* **302**, 1363 (2003).
- [83] L. S. Li, J. Walda, L. Manna and A. P. Alivisatos, *Nano Lett.* **2**, 557 (2002).
- [84] T. Gruhn and S. Hess, *Z. Naturforsch.* **A51**, 1 (1996).
- [85] G.R. Luckhurst and S. Romano, *Liq. Cryst.* **26**, 871 (1999).
- [86] P. J. Le Masurier, G. R. Luckhurst and G. Saielli, *Liq. Cryst.* **28**, 769 (2001).
- [87] R. K. Goyal and M. A. Denn, *Phys. Rev. E* **78**, 021706 (2008).
- [88] Z. D. Zhang and Y. J. Zhang, *Phys. Lett. A* **372**, 498 (2008).
- [89] C. Chiccoli, P. Pasini, C. Zannoni, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **516**, 1 (2010).
- [90] O.D. Lavrentovich and V.M. Pergamenschik, *Int. J. Mod. Phys. B* **9**, 2389 (1995).
- [91] D. A. Dunmur, in *Physical Properties of Liquid Crystals: Nematics*, D. A. Dunmur, A. Fukuda, G. R. Luckhurst (INSPEC, IEE, London, 2001) p. 216.