



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE U.F.C.G.**

**CENTRO DE CIÊNCIAS E DE TECNOLOGIA C.C.T.**

**UNIDADE ACADÊMICA DE FÍSICA U.A.F.**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA P.P.G.F.**

**PERÍODO: 2015.2**

**DISSERTAÇÃO: INTRODUÇÃO À FÍSICA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS**

**ORIENTADOR: Prof. Dr. CLEVERSON FIGUEIRAS**

**ALUNA: EVERLANE BATISTA MARIANO**

**CAMPINA GRANDE**

**- Agosto de 2015 -**



Universidade Federal de Campina Grande  
Centro de Ciências e de Tecnologia  
Unidade Acadêmica em Física

## **DISSERTAÇÃO**

# **INTRODUÇÃO À FÍSICA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS**

Everlane Batista Mariano

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Cleverson Filgueiras e apresentada à Unidade Acadêmica de Física em complementação aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Campina Grande - PB -

Agosto de 2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

M333i      Mariano, Everlane Batista.  
              Introdução à física de cristais líquidos / Everlane Batista Mariano. –  
              Campina Grande, 2016.  
              80 f. : il. color.

              Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Campina  
              Grande, Centro de Ciências e de Tecnologia, 2015.  
              "Orientação: Prof. Dr. Cleverson Filgueiras".  
              Referências.

              1. Cristais Líquidos - Física. 2. Física da Matéria Condensada. 3.  
              Cristais Líquidos – Transição de Ordem e de Fase. I. Filgueiras, Cleverson.  
              II. Título.

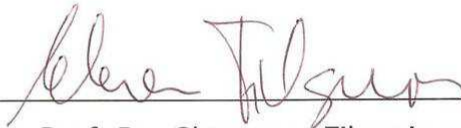
CDU 532.78(043)

**EVERLANE BATISTA MARIANO**

**INTRODUÇÃO À FÍSICA DE CRISTAIS LÍQUIDOS**

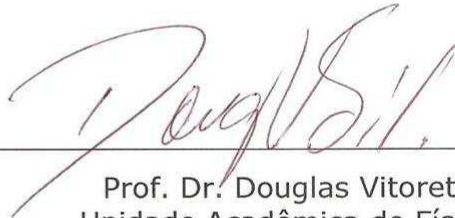
Dissertação aprovada em 26/08/2015

**BANCA EXAMINADORA**



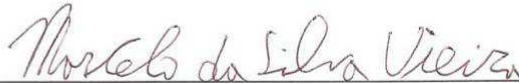
---

Prof. Dr. Cleverson Filgueiras  
Unidade Acadêmica de Física – UFCG  
(Presidente)



---

Prof. Dr. Douglas Vitoreti da Silva  
Unidade Acadêmica de Física – UFCG  
(Membro interno)



---

Prof. Dr. Marcelo da Silva Vieira  
Centro de Ciências Exatas e Aplicadas – UEPB  
(Membro externo)



## Resumo

Essa dissertação tem como principal objetivo reunir todo o conhecimento possível, sobre a física dos Cristais Líquidos de forma teórica. Fazendo uma revisão geral, das várias informações interessantes e diversificada à cerca dos Cristais Líquidos. Aqui descrevo o comportamento físico dos seus constituintes, propriedades descrição os quais estão obtidos em contextos da Física da Matéria Condensada. Apresentaremos a matemática existente na literatura sobre o meio líquido-cristalino onde é feita toda uma análise geral dos seus parâmetros físicos. Também descreveremos a Teoria Elástica do Contínuo desenvolvida no século passado por E.C. Frank e apresentados registros feitos sobre os defeitos topológicos que surgem devido à quebra de simetria nas transições de fases e as mudanças de ordenamento do diretor característico dos cristais líquidos. Esse trabalho será uma introdução muito importante para auxiliar em futuros projetos, voltados à física dos cristais líquidos e da matéria condensada mole. Levaremos em consideração os processos de transição de ordem e de fase por meio dos cristais líquidos, principalmente os tipos que apresentam quebra de simetria o que permitem o surgimento de novas configurações de defeitos topológicos, das quais, muitas dessas configurações são análogas aos sistemas cosmológicos que nos permite fazer simulações observacionais, que vão desde da formação desses defeitos até o desaparecimento dos mesmos nos cristais líquidos. Isso tudo, permite aplicações, de cunho teórico e experimental em várias áreas de conhecimento da física entre outras. Devido às pesquisas desenvolvidas para o estudo das propriedades presentes nos Cristais Líquidos, muitas aplicações tecnológicas e de melhoramento do mesmo surgirão, de um modo geral, como os Displays e as telas de LCD para aparelhos eletro-eletrônicos.

**Palavras-Chaves:** Cristais Líquidos, Transições de Fases, Birrefringência, Displays.

# Conteúdo

<b>Lista de Figuras</b>	<b>3</b>
<b>Agradecimentos</b>	<b>6</b>
<b>Resumo</b>	<b>7</b>
<b>Abstract</b>	<b>8</b>
<b>Introdução</b>	<b>9</b>
<b>1 Cristais Líquidos</b>	<b>12</b>
1.1 Histórico . . . . .	12
1.2 Classificação dos Tipos de Cristais Líquidos . . . . .	15
1.2.1 Cristais Líquidos Termotrópico - C.L.T . . . . .	16
1.2.2 Cristal Líquido Liotrópico - C.L.L. . . . .	17
1.2.3 Cristal Líquido Polimérico . . . . .	19
<b>2 Mesofases dos Cristais Líquidos</b>	<b>22</b>
2.1 Mesofases . . . . .	22
2.1.1 Esméticos . . . . .	22
2.1.2 Colestérica . . . . .	23
2.1.3 Nemáticos . . . . .	24
2.1.4 Fases Azuis(ou Blue Phases) . . . . .	25
2.2 Nomeclatura das Cristais Líquidos . . . . .	26

# Abstract

This dissertation aims to gather all possible knowledge about the physics of Liquid Crystals in a theoretical way. Doing a general review, of the various interesting and diversified information about the Liquid Crystals. Here I describe the physical behavior of its constituents, describing properties which are obtained in contexts of the Physics of Condensed Matter. We will present the mathematics in the literature on the liquid crystalline medium where a general analysis of its physical parameters is made. We will also describe the Elastic Continuous Theory developed in the last century by F.C. Frank and presented recordings on the topological defects that arise due to the symmetry breaking in the phase transitions and the ordering changes of the characteristic director of the liquid crystals. This work will be a very important introduction to assist in future projects focused on the physics of liquid crystals and soft condensed matter. We will take into account the order and phase transition processes through liquid crystals, especially the types that show symmetry breaking which allow the emergence of new configurations of topological defects, many of which are analogous to cosmological systems that allow us to make observational simulations, ranging from the formation of these defects to the disappearance of them in liquid crystals. All this, allows theoretical and experimental applications in various areas of knowledge of physics, among others. Due to the research developed for the study of the properties present in Liquid Crystals, many technological applications and improvement of the same will generally appear as the Displays and the LCD screens for electro-electronic devices.

**Key-Words:** Liquid Crystals, Phase Transitions, Birefringence, Displays.



<b>3</b>	<b>Teoria dos Cristais Líquidos</b>	<b>28</b>
3.1	Vetor Diretor $\vec{n}$ . . . . .	28
3.2	Parâmetro de Ordem em Cristais Líquidos . . . . .	29
3.3	Parâmetro de Ordem Microscópico (S) . . . . .	30
3.4	Parâmetro de Ordem Macroscópica(Q) . . . . .	33
<b>4</b>	<b>Teoria Elástica do Contínuo e Densidade de Energia Livre Elástica</b>	<b>37</b>
<b>5</b>	<b>Defeitos Topológicos</b>	<b>44</b>
5.1	Formação dos Defeitos Topológicos . . . . .	44
5.1.1	Comportamento Matemático da Configuração de $\vec{n}$ ao redor de um de- feito . . . . .	45
5.1.2	Conservação da Carga Topológica . . . . .	49
5.1.3	Energia e Interação dos defeitos . . . . .	50
5.1.4	Aniquilação de defeitos topológicos . . . . .	54
<b>6</b>	<b>Texturas</b>	<b>59</b>
6.1	Uma Definição para Texturas . . . . .	59
6.2	Configurando o Vetor Diretor de acordo com Texturas . . . . .	61
6.3	Técnica Experimental de Microscopia Óptica de Luz Polarizada <b>M.O.PL</b> . . . . .	62
6.4	Caracterização dos Defeitos em Texturas . . . . .	64
<b>7</b>	<b>Aplicações</b>	<b>68</b>
7.1	Birrefringência . . . . .	69
7.1.1	Definição de Birrefringência . . . . .	69
7.1.2	Birrefringência em meios Líquido-Cristalino . . . . .	69
7.2	Displays . . . . .	73
<b>8</b>	<b>Considerações Finais e Perspectivas Futuras</b>	<b>76</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>77</b>

# Lista de Figuras

1.1	Botânico Austríaco Friedrich Reinitzer [71] . . . . .	13
1.2	à esquerda à uma temperatura de $145^{\circ}C$ e $179^{\circ}C$ (aspecto leitoso fase líquida cristalina) e à direita é Benzenoato de Colesterila acima $179^{\circ}C$ (fase Líquida) [70].	13
1.3	Físico Alemão Otto Lehmann[72] . . . . .	14
1.4	Esquema da localização térmica do estado Cristal Líquido da Matéria de acordo com a variação da temperatura. . . . .	15
1.5	Formato geral da estrutura molecular que formam cristais líquidos: a) Calamítica e b) Discótica e (c) Cristal Líquido tipo-tijolo. . . . .	16
1.6	(a) Estrutura de uma Molécula Anfifílica. (b) Mostra como funciona a bipolaridade das moléculas anfifílicas. . . . .	17
1.7	Em a) Podemos ver uma micelas formada por moléculas anfifílicas. Em (b) algumas estruturas básicas de micelas como o lipossoma. . . . .	18
1.8	(a) Estrutura Hexagonal e (b) Esponja estruturas complexas formadas por aglomerados de micelas. . . . .	19
1.9	Estrutura de Cristal Líquido Polimérico[1]. . . . .	20
2.1	Representação da mesofase esmética. (a) Esmética A; (b) Esmética C; (c) Esmética C*. . . . .	23
2.2	Estrutura Moléculas de Cristal Líquido Clolestérico . . . . .	23
2.3	Representação das fases Nemáticas . . . . .	24
2.4	Representação das Fases Azuis . . . . .	25
3.1	Vetor Diretor e sua representação usual onde a representação da direita é uma amostra de moléculas Calamíticas e a da esquerda são Discóticas. [1] . . . . .	29

3.2	Representação do vetor unitário $\vec{a}$ em relação ao diretor $\vec{n}$ em coordenadas polares. . . . .	30
3.3	Perfil para um sistema de bastões na mesofase nemática [4]. . . . .	31
3.4	Diagrama esquemático dos diferentes estados do parâmetro de ordem microscópico. . . . .	33
3.5	Comportamento do Parâmetro de Ordem na transição de fase: à direita, Primeira ordem e à esquerda, Segunda ordem [33]. . . . .	36
4.1	$K_{11}$ (Splay), $K_{22}$ (Twist) e $K_{33}$ (Bend)[74]. . . . .	43
5.1	Representação dos Tipos de Defeitos. . . . .	45
5.2	Representação de apenas uma molécula/micela, em um dado ângulo $\theta$ em função de $\phi$ . . . . .	46
5.3	Algumas configurações do vetor em torno de um defeito axial [2], [4]. . . . .	49
5.4	Configuração com dois defeitos, 1 e 2 de sinais opostos $\pm m$ . Se o ponto de observação $M$ faz um circuito fechado $C$ sem cruzar o 'Corte', o ângulo $\theta$ que define o diretor fica inalterado. Se o circuito $C$ cruza o corte, $\theta$ muda por ângulo $\pi$ em cada volta. Na aproximação da constante única, $\theta = (\phi_1 - \phi_2)/2$ [4][37]. . .	53
5.5	: Definição do co-diretor $\vec{c}$ da mesofase esméctica-C[4]. . . . .	56
6.1	Textura de Schlieren . . . . .	60
6.2	Declinações dos pontos fortes. . . . .	60
6.3	Alguns pontos têm um quatro os feixes de luz pretas, enquanto outros têm apenas dois [73]. . . . .	61
6.4	Esquema de polarizadores cruzados no estudo da amostra de CL. . . . .	62
6.5	Foto da textura de Schlieren[55]. . . . .	63
6.6	Texturas Características das Mesofases[64]. . . . .	64
6.7	Foto da textura [55] . . . . .	64

6.8	Textura Schlieren onde identificamos os defeitos de intensidade $\pm 1$ como sendo os círculos vermelhos e os de $\pm 1/2$ estão identificados como sendo os quadrados azuis. . . . .	66
6.9	Figura esquemática do ordenamento do vetor direto $\vec{n}$ de singularidades dos tipos $\pm 1/2$ [5],55]. . . . .	66
6.10	Exemplo de Defeito e anti-defeito $\pm 1$ . Aqui vemos a tendência das manchas escuras se moverem em sentido anti-horário caso o analisador se mova no sentido horário no defeito que está na parte inferior. E o contrário acontece no que está na parte superior dessa imagem [11]. . . . .	67
6.11	Vários Cristais Líquidos e suas Texturas. . . . .	67
7.1	Descrição da Birrefringência em Cristais. . . . .	69
7.2	Ilustração da indicatriz de um material uniaxial . . . . .	70
7.3	Imagens Duplas em um cristal de calcita provocadas por causa da propagação da luz em diferentes direções. . . . .	71
7.4	Representação para se determinar o índice de refração [21]. . . . .	72
7.5	Aplicação de Cristais Líquidos Termotrópicos na Mesofase Colestérica. . . . .	73
7.6	Representação de uma placa de Cristal Líquido [76]. . . . .	74
7.7	Diferentes configurações de um mostrador de cristais líquidos. Com este tipo de mostrador podem representar-se algarismos e letras. . . . .	75
7.8	Twisted Nematic Cell(T.N.C.): de 4 subpixels (Basic colours+brightness) e de 3 subpixels(basic colours) respectivamente. . . . .	75
7.9	Conventional Back Light Unit(célula base de uma tela LED [75]. . . . .	75

# AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus pela presença constante em minha vida.

Em memória de meu querido Pai que continua sendo um exemplo à ser seguido por todos.

Ao meu orientador e grande amigo o Prof. Cleverson Filgueiras, pela honrrar trabalhar com um profissional de excelência como ele. Obrigada pela acolhida, pelo apoio, pelo incentivo e confiança.

A instituição UFCG que me lapidou em todos os sentidos.

A CAPES pela ajuda financeira, sem ela seria impossível seguir adiante com a pós-graduação.

Aos Muitos Amigos dentro e fora de toda a UFCG que estiveram ao meu lado. Em especial aos amigos do DF (alunos, funcionários e professores), pelo o entreterimento das conversas por todos os dias durante todos esses anos que aliviavam o stress do dia-à-dia. As discussões que sempre enriqueceram nosso conhecimento. À todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

# Resumo

Essa dissertação tem como principal objetivo reunir todo o conhecimento possível, sobre a física dos Cristais Líquidos de forma teórica. Fazendo uma revisão geral, das várias informações interessantes e diversificada à cerca dos Cristais Líquidos. Aqui descrevo o comportamento físico dos seus constituintes, propriedades descrição os quais estão obtidos em contextos da Física da Matéria Condensada. Apresentaremos a matemática existente na literatura sobre o meio líquido-cristalino onde é feita toda uma análise geral dos seus parâmetros físicos. Também descreveremos a Teoria Elástica do Contínuo desenvolvida no século passado por F.C. Frank e apresentados registros feitos sobre os defeitos topológicos que surgem devido à quebra de simetria nas transições de fases e as mudanças de ordenamento do diretor característico dos cristais líquidos. Esse trabalho será uma introdução muito importante para auxiliar em futuros projetos, voltados à física dos cristais líquidos e da matéria condensada mole. Levaremos em consideração os processos de transição de ordem e de fase por meio dos cristais líquidos, principalmente os tipos que apresentam quebra de simetria o que permitem o surgimento de novas configurações de defeitos topológicos, das quais, muitas dessas configurações são análogas aos sistemas cosmológicos que nos permite fazer simulações observacionais, que vão desde da formação desses defeitos até o desaparecimento dos mesmos nos cristais líquidos. Isso tudo, permite aplicações, de cunho teórico e experimental em várias áreas de conhecimento da física entre outras. Devido às pesquisas desenvolvidas para o estudo das propriedades presentes nos Cristais Líquidos, muitas aplicações tecnológicas e de melhoramento do mesmo surgirão, de um modo geral, como os Displays e as telas de LCD para aparelhos eletro-eletrônicos.

**Palavras-Chaves:** Cristais Líquidos, Transições de Fases, Birrefringência, Displays.

# Abstract

This dissertation aims to gather all possible knowledge about the physics of Liquid Crystals in a theoretical way. Doing a general review, of the various interesting and diversified information about the Liquid Crystals. Here I describe the physical behavior of its constituents, describing properties which are obtained in contexts of the Physics of Condensed Matter. We will present the mathematics in the literature on the liquid crystalline medium where a general analysis of its physical parameters is made. We will also describe the Elastic Continuous Theory developed in the last century by F.C. Frank and presented recordings on the topological defects that arise due to the symmetry breaking in the phase transitions and the ordering changes of the characteristic director of the liquid crystals. This work will be a very important introduction to assist in future projects focused on the physics of liquid crystals and soft condensed matter. We will take into account the order and phase transition processes through liquid crystals, especially the types that show symmetry breaking which allow the emergence of new configurations of topological defects, many of which are analogous to cosmological systems that allow us to make observational simulations, ranging from the formation of these defects to the disappearance of them in liquid crystals. All this, allows theoretical and experimental applications in various areas of knowledge of physics, among others. Due to the research developed for the study of the properties present in Liquid Crystals, many technological applications and improvement of the same will generally appear as the Displays and the LCD screens for electro-electronic devices.

**Key-Words:** Liquid Crystals, Phase Transitions, Birefringence, Displays.

# Introdução

Sólidos, líquidos e gases são os estados físicos fundamentais da matéria. E ao contrário do que muitas pessoas costumam pensar, eles não são os únicos estados físicos da matéria que existe na natureza. As diferenças entre os três estados fundamentais se observa devido ao grau de agregação molecular característico de cada um, em condições específicas de Temperatura, Pressão e Concentração molecular dependendo da natureza de cada uma das substâncias que existe no universo. Da mesma forma outros estados físicos da matéria, como o estado de Plasma, por exemplo, também apresenta seu próprio grau de agregação molecular. Permitindo com que qualquer substância existente no universo possa ser descoberta e diferenciada uma da outra a partir do estado físico em que se encontra[1].

Sendo assim, Cristal Líquido é uma mesofase da matéria, termicamente encontrada entre o estado líquido isotrópico e o sólido cristalino. Os Cristais Líquidos mesmo apresentando fluidez como os líquidos, possuem também uma agregação molecular um pouco mais desordenado que os sólidos e mais orientado se comparado com os líquidos. Esse ordenamento se caracteriza através do Vetor Diretor, com ele as demais propriedades físicas são obtidas. Hoje os cristais líquidos estão agrupados em três grandes classes que são: Cristais Líquidos Termotrópicos, Cristais Líquidos Liotrópicos e Poliméricos. Substâncias que apresentam a fase CL também se moldam naturalmente de acordo com a forma do recipiente no qual se encontra confinado devido a sua fluidez. Possuem algumas propriedades ópticas as quais são comportamentos próprios dos sólidos cristalinos, como a birrefringência. A birrefringência é uma propriedade apresentada por certos cristais transparentes anisotrópicos, que têm como propriedade de decompor a luz em dois raios de polarização cruzada [1].



As técnicas experimentais e teóricas utilizadas, são desenvolvidas pela física da matéria condensada nos estudos que envolvem o ordenamento das moléculas, também são aplicados nos estudos dos Cristais Líquidos. Dessa forma, os CLs podem ser utilizados como simulador em muitas pesquisas envolvendo Teoria de Campos e Cosmologia, devido à presença das transições de fase com quebra de simetria. Quando a simetria é quebrada no processo da transição de fase e esse sistema busca se reorganizar em uma configuração de mínima energia, faz com que surjam nesse processo os chamados Defeitos Topológicos. Além disso, dependendo da temperatura, pressão ou da concentração relativa dos seus componentes, podemos observar diferentes padrões para a ordem posicional e orientacional das simetrias formadas em uma determinada amostra, isso nos permitiu que sejam feitas análises em diferentes configurações de defeitos topológicos.

### **Transições de Fase**

Inumeros fenômenos da natureza surgem por causa das mudanças de estado físico que ocorrem devido às variações das condições do ambiente ou até mesmo das condições de interesse imposto à uma determinada pesquisa. No caso dos cristais líquidos onde várias transições de fases intermediárias podem ocorrer, pode ser descrita por meio da teoria fenomenológica de Landau. Com a teoria de Landau define-se um parâmetro de ordem a partir da simetria de cada fase envolvida do sistema, com o objetivo de obter a energia livre em função desse parâmetro. Dessa forma, é possível com a teoria de Landau fazer, facilmente, uma interpretação com um modelo simples dos sistemas complexos. Embora aconteça muitas transições nos cristais líquidos, podemos dizer que a mais seja a transição nemática-isotrópica (Iso-Nem ou I-N), onde são descritas pela teoria fenomenológica de Landau-De Gennes. Nessa teoria Pierre G. de Gennes fez uma adaptação na teoria de Landau que serve como base para todas as outras transições. Além da teoria de Landau-De Gennes também podemos descrever a transição Iso-Nem por meio de outros modelos como a teoria de Maier-Saupe e outras.

Os estudos com os cristais líquidos estão possibilitando trabalhos com resultados experimentais com a Teoria de Campos e Cosmologia. Servindo como laboratório para o estudo de outros sistemas complexos com modelos de sistemas simples [2]. Hoje em dia, sabe-se que muitos cristais líquidos contêm moléculas com dipolos elétricos e momento dipolar que podem ser alinhados através da manipulação de um campo elétrico. Determinados tipos de cristais líquidos exibem algumas outras propriedades como cores fortes que mudam com a influência de temperatura, pressão e campos externos aos quais possuem resposta rápida eletro-óptica. Motivo pelo qual, o cristal líquido é utilizado em larga escala pela indústria eletrônica, sendo usados para a fabricação de displays em eletrônicos de todos os tipos, como relógios. Outros tipos de CLs, como CL Liotrópicos também são altamente susceptíveis a vibrações. Uma aplicação deste peculiar material, é o de utilização como sensor de vibrações para baixas frequências mecânicas, como os batimentos cardíacos, tal qual uma tecnologia alternativa e viável ao estetoscópio. Podendo, ser usados também em sismógrafos e ou em dispositivos de segurança[5].

Por fim, essa dissertação pretende introduzir teoricamente as principais características e aplicações sobre Cristais Líquidos. Abordando também os conceitos básicos sobre a dinâmica dos defeitos topológicos em meio líquido cristalinos através de texturas da mesofase nemática. Seguimos nesse trabalho em uma cronologia que se inicia com um breve histórico onde também incluímos a principal classificação dos cristais líquidos e conseqüentemente com as principais mesofases dos cristais líquidos, e depois fizemos a descrição da teoria dos cristais líquidos descrevendo seus parâmetros de ordem microscópico e macroscópico, da teoria elástica do contínuo e a teoria que envolve as definições dos defeitos topológicos e as texturas. Encerramos apresentando apenas algumas das diversas aplicações e por fim as considerações finais.

# Capítulo 1

## Cristais Líquidos

Nesse primeiro capítulo começaremos relatando os principais fatos históricos desde a descoberta dos cristais líquidos até as principais pesquisas da atualidade. Logo após desse breve Histórico, introduziremos as definições básicas da Classificação dos Cristais Líquidos, identificando a natureza dos constituídos cada uma dessas classes e de suas respectivas mesofases.

### 1.1 Histórico

Os cristais líquidos tiveram seu primeiro registro formal dado pelo pesquisador botânico e austríaco Friedrich Reinitzer (Fig.1.1), em 1888. Sua descoberta se deu por um acaso, quando Friedrich investigava moléculas de éster-ácido benzóico do colesterol e o acetato de coles-terila (Fig.1.2) que apresentaram uma aparência muito colorida durante o seu processo de fusão. Quando um fato chamou a sua atenção: Reinitzer observou que ao se elevar a temperatura dessas substâncias, elas apresentaram o que ele descreveu como sendo dois pontos de fusão (Fig. 1.2). Porém, esse fenômeno não condizia com o que se conhecia até então sobre as transições de fase da matéria. Ele descreveu o fato da seguinte maneira [6]:

*Eu notei, entretanto, que o composto não fundiu para um líquido claro, transparente, mas sempre para um turvo, somente translúcido [...], aumentando ainda mais sua temperatura, rapidamente o aspecto turvo desaparece [...] . Esse estranho fenômeno da existência de dois pontos de fusão, caso possa-se afirmar isso, e a ocorrência do coloramento, foram as principais razões para concluir que aqui, e para o acetato, o isomerismo físico*

*deve estar presente [...]* [7]



Figura 1.1: Botânico Austríaco Friedrich Reinitzer [71]



Figura 1.2: à esquerda à uma temperatura de  $145^{\circ}\text{C}$  e  $179^{\circ}\text{C}$  (aspecto leitoso fase líquida cristalina) e à direita é Benzenoato de Colesterila acima  $179^{\circ}\text{C}$  (fase Líquida) [70].

Depois de mais algumas análises, Reinitzer comunicou esse fato ao físico alemão Otto Lehmann enviando-lhe algumas amostras e resultados por meio de cartas, para que a suas suspeitas de que havia realmente dois pontos de fusão fosse confirmada. Otto Lehmann (Fig.1.3), um especialista em óptica de cristais sólidos, repetiu os procedimentos e os resultados de Reinitzer. Inclusive em outros processos e aparatos experimentais. Alíás, foi nesse momento que Otto Lehmann, desenvolveu o primeiro Microscópio Óptico de Luz Polarizada, no intuito de estudar melhor os Cristais Líquidos e que nos dias atuais também é muito utilizado inclusive em várias outras áreas científica. Entre tantos fatos, o que mais chamou

atenção de Lehmann foi de que uma das amostras apresentou a birrefringência óptica. Otto se encarregou de nomear o novo estado físico da matéria como sendo **Cristal Líquido**, enfatizando ser um estado intermediário e que se encontrava entre a fase sólida cristalina e a fase líquida isotrópica [8].



Figura 1.3: Físico Alemão Otto Lehmann[72]

No início do século passado, George Friedel, um cristalógrafo francês, conduziu inúmeros experimentos para detectar e catalogar substâncias que apresentavam a fase líquido cristalina. Foi o primeiro a explicar os efeitos de orientação das moléculas dos CLs sob à presença de campo elétrico e o surgimento de defeitos topológicos. Foi ele também que registrou em 1922, a primeira classificação para os CLs baseada nas diferentes formas de ordenamento de suas moléculas. Em 1933, C. W. Oseen e H. Zöcher desenvolveram uma base matemática, aprimorada em 1958 por F. C. Frank, que hoje é conhecida como Teoria Elástica do Contínuo, de onde surge a Energia Livre Frank. Em 1968, o engenheiro elétrico Americano George H. Helmeier junto aos cientistas da Radio Corporation of America (R.C.A) conseguiram construir o primeiro mostrador digital (display) de CL.

Contudo, o físico teórico Pierr-Gilles de Gennes em 1991, recebeu o prêmio Nobel de Física, ao demonstrar utilizando cristais líquidos como modelo, vários métodos no estudo de fenômenos em sistemas simples que geralmente são utilizados como simplificações de siste-

mas que são mais complexos. Isto abriu caminho para todo um desenvolvimento moderno de pesquisas e inovação tecnológica especialmente para os CLs. Nesse mesmo ano, Ericksen formulou a Teoria do Contínuo modificada para os nemáticos, que é capaz de descrever os defeitos topológicos de um modo mais geral [1], [3].

## 1.2 Classificação dos Tipos de Cristais Líquidos

Agora, introduziremos os conceitos fundamentais das propriedades necessária utilizadas para a classificação geral dos cristais líquidos. Como foi visto, os materiais ditos líquido cristalinos são fluídos parcialmente ordenados, termodinamicamente anisotrópicos, cuja mesofases estão localizadas entre os estados dos sólidos cristalinos e dos líquidos isotrópicos(Fig.1.4). Os cristais líquidos exibem propriedades de ambas fases, onde os constituintes fundamentais dessas mesofases estão com o ordenamento posicional de curto alcance e de longo alcance o ordenamento orientacional. Portanto, se por um lado fluem como um líquido, por outro, um ordenamento médio padrão que usualmente são características dos sólidos cristalinos. Tais materiais são exemplos típicos de sistemas de matéria-mole, cujo o fornecimento de uma pequena quantidade de energia ao sistema pode causar resposta em escalas macroscópicas [3],[13].

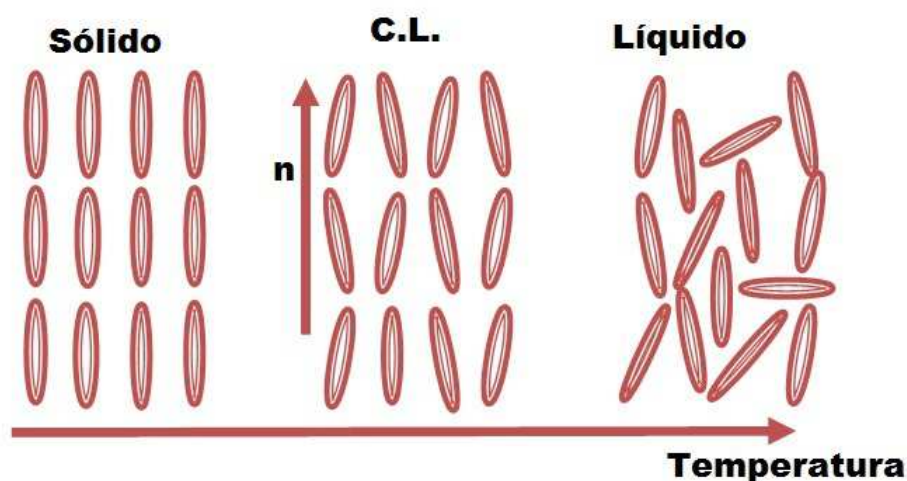


Figura 1.4: Esquema da localização térmica do estado Cristal Líquido da Matéria de acordo com a variação da temperatura.

Em uma primeira observação se faz necessária determinar a composição básica dos cristais líquidos. Características importantes dá aos cristais líquidos uma classificação que os separa em 3 grandes classes, que são **Termotrópicos, Liotrópicos e Poliméricos**[1].

### 1.2.1 Cristais Líquidos Termotrópico - C.L.T

A importância dos termotrópicos não está apenas nos aspectos existentes para pesquisas básicas de Física e Química, mas também, em suas aplicações tecnológicas, como na fabricação de mostradores digitais (**displays**)[4]. Os cristais líquidos termotrópicos, correspondem a grande maioria dos cristais líquidos já encontrados e são constituídos por moléculas orgânicas anisométricas. Tal material é classificado de acordo com o formato da estrutura molecular. "Assim sendo, são chamados de calamíticos para as moléculas que possuem uma estrutura do tipo-bastão(Banana), discótico para moléculas com estrutura do tipo-disco, e sanídicos para moléculas tipo-tijolo (Fig.1.6). Os tipos mais comuns são os dois primeiros (Fig.1.5). Moléculas Calamíticas possuem sua estrutura característica (Fig. 1.5-a) comum, as quais possuem um núcleo rígido que geralmente incorporando grupos fenis e bi-fenis e dois grupos terminais flexíveis" [4].

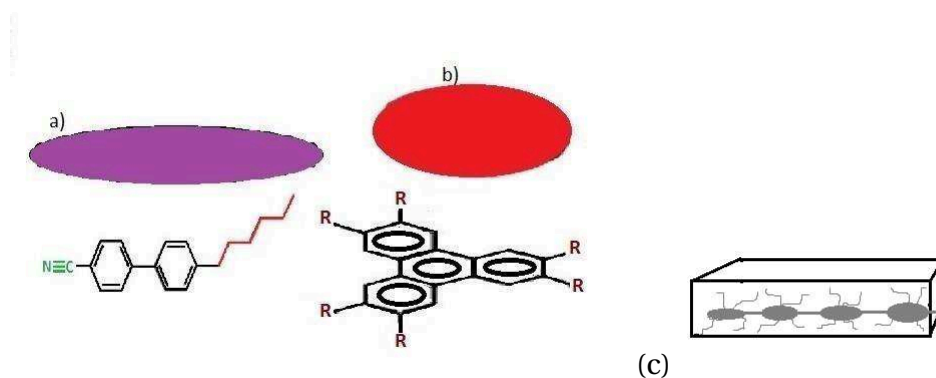


Figura 1.5: Formato geral da estrutura molecular que formam cristais líquidos: a) Calamítica e b) Discótica e (c) Cristal Líquido tipo-tijolo.

As moléculas discóticas (Fig.1.5-b)) possuem seis grupos terminais flexíveis, tais grupos são anexados a um núcleo rígido, tipo-disco. Obviamente, numerosas variações dessas estruturas moleculares podem ser preparadas, levando a uma vasta variedade de compostos. Além disso, também podemos dizer que a temperatura é um dos principais fatores para que

as transições de fases ocorra em um cristal líquido termotrópico. Porém, podemos observar também mesmo que com menos frequência, transições de fases em CLTs devido à variação da pressão. Os cristais líquidos termotrópicos ainda são subclassificados em outras diversas mesofases, das quais podemos citar como sendo nemáticas, colestérica, esmética, além da chamada Blue Phases(ou fases azuis).

### 1.2.2 Cristal Líquido Liotrópico - C.L.L.

Na década de 1950, Elliotte e Ambrose, observaram em um líquido onde foi dissolvido em poli- $\gamma$ -benzil-L-glutamato (PBLG) em clorofórmio, a formação de uma fase birrefringente. A partir de então, surgiram inúmeras técnicas para sintetizar os Cristais Líquidos aos quais chamamos de **Cristais Líquidos Liotrópicos C.L.L.** Suas características dependem da natureza dos compostos adicionados às misturas com mais de dois reagentes diferentes. Esses compostos químicos são constituídos por moléculas anfifílicas figura 1.6(a), que apresentam a chamada auto-agregação molecular, formando estruturas complexas representadas, como por exemplo na Figura 1.6(b). Os constituintes da mistura possuem ao mesmo tempo propriedades físicas de solventes polares e não-polares [13].

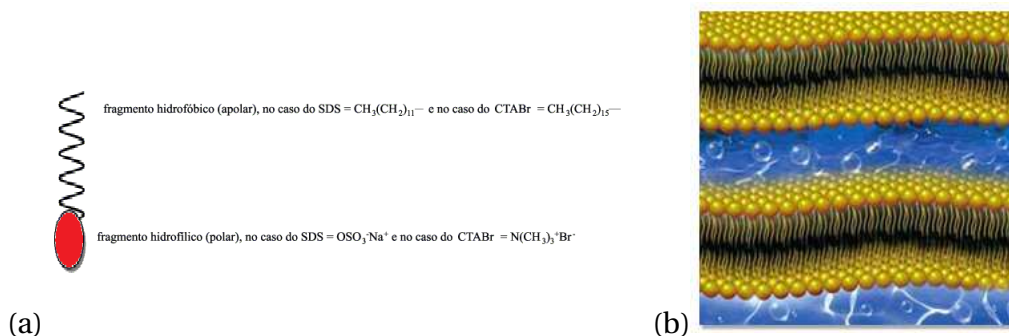


Figura 1.6: (a) Estrutura de uma Molécula Anfifílica. (b) Mostra como funciona a bipolaridade das moléculas anfifílicas.

As moléculas anfifílicas, também são conhecidas como moléculas surfactantes. Formadas por uma cabeça hidrofílica (solúvel em água e polar) e uma cauda hidrofóbica (não solúvel em água, carbônica apolar). A cauda é solúvel em óleo e quimicamente ligada à parte hidrofílica (Fig.1.6). Um dos fatos que mais influenciam nas propriedades e nas estruturas físicas



de uma amostra de C.L.L. é a variação da concentração molecular de seus componentes [9] [10].

No dicionário: "Surfactante é uma palavra derivada da contração da expressão *surface active agent*", termo que significa literalmente, como sendo um agente de atividade superficial. Sendo um **tensoativo**, ele possui a capacidade interagir entre duas mesofases ao mesmo tempo, ou seja, é um composto que pode alterar as propriedades superficiais e interfaciais de um sistema. O termo interface é o nome dado para a região delimita duas fases distintas, enquanto que superfície remete à dizer que uma das fases é gasosa (Fig.1.7(b)) [10]. Devido a bipolaridade das moléculas, os Surfactantes possuem a tendência de formar agregados chamado por micelas. Essa propriedade fundamental se formam à baixas concentrações de água. Uma das principais propriedades que os surfactantes apresentam é a *concentração mínima micelar* que inicia a formação de micelas [11]. Devido à essas propriedades os surfactantes são muito utilizados na indústria de higiene, limpeza, cosmética e farmacêutica [10].

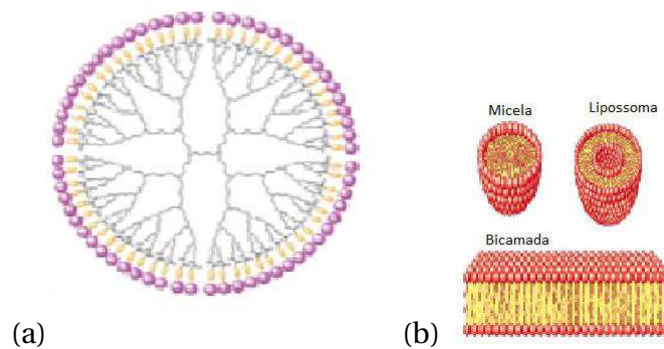


Figura 1.7: Em a) Podemos ver uma micelas formada por moléculas anfifílicas. Em (b) algumas estruturas básicas de micelas como o lipossoma.

Quando a quantidade de micelas ultrapassa a chamada **Concentração Micelar Crítica**, elas formam aglomerados de moléculas com estruturas simétricas e mais complexas formando as mesofases para os CLLs de acordo com cada simetria. Se a estrutura do aglomerado de micelas tiverem a forma de cilindros, teremos a mesofase nemática calamítica (NC), também conhecida como nemática cilíndrica. Equivalente à isso, as micelas consenguiriam

organizar-se no formato de discos, produzindo a mesofase nemática discótica (ND). Essas estruturas são formadas devido a grande concentração de micelas que se formam[11]. Também podemos definir as mesofases para os CLLs, de acordo com a simetria dos aglomerados de micelas que podem serem nemáticas, lamelar, hexagonal, cúbica e esponja Figura 1.8

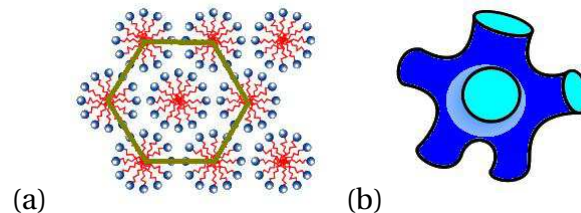


Figura 1.8: (a)Estrutura Hexagonal e (b)Esponja estruturas complexas formadas por aglomerados de micelas.

Os cristais líquidos liotrópicos possuem propriedades tais como a birrefringência. As estruturas formadas são muito sensíveis à vibrações de baixa frequência. Por causa dessa peculiaridade ele pode ser usado em equipamentos como sismógrafos ou dispositivos de segurança. Além disso, a fase **Lamelar** (Figura 1.7(c))é constituída por camadas planas e paralelas de bicamadas de tensoativo separadas pelas camadas de solvente, originando uma rede unidimensional. Apresenta-se como um líquido viscoso, que possui uma enorme semelhança com as membranas celulares (Fig. 1.7). Esses são aplicados no meio biológico na fabricação de fármacos e cosméticos. Por meio da microscopia de luz polarizada podemos distinguir as mesofases que os cristais líquidos apresentam, onde consegue se detectar a isotropia óptica. Quando um determinado sistema possui a capacidade de desviar o plano da luz incidente, significa que o sistema é anisotrópico e, quando não desvia a luz, o sistema é dito como sendo isotrópico. Devido às essas propriedades que os cristais líquidos liotrópicos possuem Figura (1.8-b), eles permitem que sejam usados no transporte de fármacos prolongando a liberação dos princípios ativos dentro do organismo na região de interesse[17].

### 1.2.3 Cristal Líquido Polimérico

Sabe-se particularmente que os polímeros são as macromoléculas construídas a partir de arranjos moleculares menores (os monômeros). Esses monômeros, formam na macromolé-

cula polimérica com unidades repetitivas chamadas "meros". Esses meros são a característica principal de um polímero. E de acordo com o número de unidades estruturais repetidas nomeia-se os polímeros. De acordo com o número de meros contidos na estrutura de uma macromolécula é conhecido como **grau de polimerização**. Os polímeros são compostos com os mesmos elementos químicos em quantidades correspondentes aos seus monômeros[12] [13].

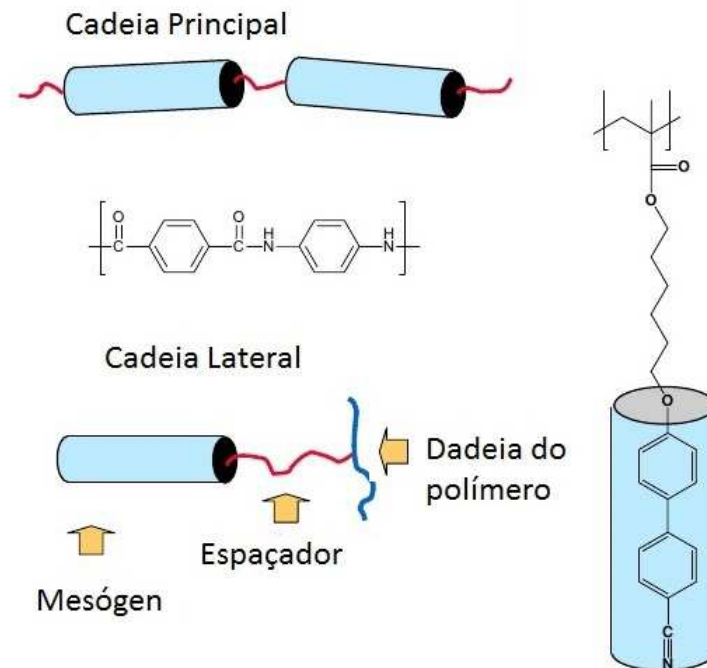


Figura 1.9: Estrutura de Cristal Líquido Polimérico[1].

Os cristais líquidos poliméricos se apresentam em duas versões. Como o próprio nome indica, o cristal líquido polimérico é o tipo de material constituído por cadeias poliméricas que apresentam flexibilidade dependente dos vínculos em sua estrutura. Esses vínculos são determinados apenas pela composição química dos monômeros. Com isso é possível encontrar cadeias poliméricas bastante flexíveis e outras com estrutura rígida. Diferentemente dos termotrópicos, onde os polímeros de cadeia rígida não originam mesofases líquido-cristalinas. Entretanto, é possível reduzir a sensibilidade térmica desses materiais por meio da inserção de partes flexíveis nas macromoléculas, desse modo, os cristais líquidos poliméricos adquirem o perfil de materiais termotrópicos [4].

Podemos encontrar cristais líquidos poliméricos de dois tipos. Um geralmente chamado de **polímero de cadeia principal**, constituídos por moléculas mesogênicas com baixa densidade molar, utilizadas como monômeros- que são inseridos nas extremidades da cadeia polimérica principal- deixando-a mais flexível. Onde fator determinante para a formação da mesofases de CLs, é a rigidez da estrutura polimérica como um todo; o segundo chamado de **polímero de cadeia lateral**, onde os radicais mesogênicos são inseridos lateralmente na cadeia principal polimérica. Aqui o fator determinante para a formação de mesofases de CLs, é a estrutura individual dos radicais, de forma à tornar a cadeia mais flexível.

# Capítulo 2

## Mesofases dos Cristais Líquidos

Existem muitos fatores que pode ser usados para determinar uma mesofase de cristal líquido. Mesmo assim, é preciso se perguntar, quais as características mais importante que devemos levar em consideração no momento em que é feita identificação. Neste capítulo abordaremos um pouco, como as mesofases dos CLs são classificadas de acordo com a posição e a orientação das moléculas.

Essa classificação foi desenvolvida 1922, quando Georges Friedel que classificou e denominou experimentalmente diferentes fases dos cristais líquidos. Tais fases, seguem um padrão estrutural, de ordem e de posicionamento molecular que se encontram presentes tanto nos Termotrópicos como nos Liotrópicos. Dentre tantas mesofases, podemos citar as principais como: as fases **Esméticas**, **Colestéricas**, **Nemáticas** e ainda uma em especial chamada de **Blue Phases**[4], [14]. Essas mesofases podem ser observadas, em teoria, considerando apenas as propriedades de simetria macroscópica do vetor diretor característico.

### 2.1 Mesofases

#### 2.1.1 Esméticos

As moléculas de cristais líquidos que se encontram no estado esmético, encontram-se como estruturas moleculares compactadas em camadas empilhadas umas sobre as outras. Essas camadas são caracterizadas por uma ordem orientacional periódica bem definida em cada camada. No interior de cada camada, onde ordem posicional de longo alcance está em uma dimensão. É o estado mais parecido com o estado sólido, tem o aspecto turvo e

é observada com alta viscosidade. Existem fases esmétricas diferentes entre si, que depende restritamente da direção mais em comum entre as moléculas de uma dada amostra [14] [16]. Podemos assim citar três delas que são: a fase esmétrica A, a esmétrica C e a esmétrica C\*

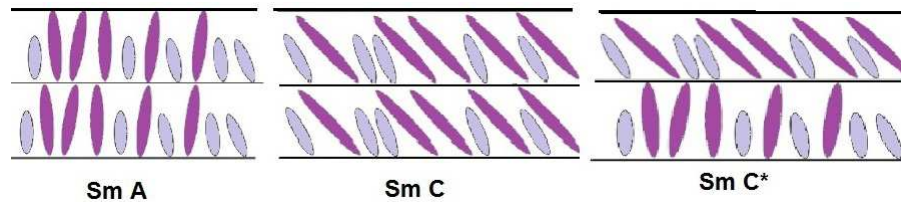


Figura 2.1: Representação da mesofase esmétrica. (a) Esmética A; (b) Esmética C; (c) Esmética C\*.

Na figura 2.1, podemos observar que a fase esmétrica A (SmA) as moléculas de cada camada estão alinhadas perpendicularmente em relação ao plano da camada que por sua vez são paralelas entre si; Na Esmética C (SmC) as moléculas possuem uma certo ângulo em relação ao plano das camadas. Por fim a Esmética C\* constituída por moléculas quirais compactadas nas camadas com a orientação em várias direções.

### 2.1.2 Colestérica

Encontrado em alguns derivados químicos do colesterol. Essa mesofase, tem as moléculas dispostas em camadas cujo ordenamento se dá em direções diferentes. Se caracteriza com estruturas, cujo o vetor diretor resultante segue um caminho helicoidal devido a disposição das moléculas quirais de cada camada.

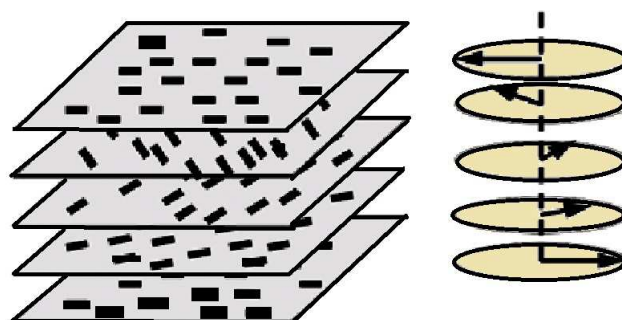


Figura 2.2: Estrutura Molecular de Cristal Líquido Colestérico

Moléculas quirais são moléculas que não possuem simetria especular, quer dizer, são objetos que depois de uma rotação de  $180^\circ$  exibem uma outra estrutura molecular (Fig. 2.2) [13]. Este tipo de CL apresenta cores fortes que podem ser alteradas sob ação de temperatura, pressão, campo elétrico e magnético [18]-[20].

### 2.1.3 Nemáticos

Geralmente esta mesofase dos cristais líquidos se encontra mais viscosa que o Esmético, porém, ainda apresenta uma aparência turva. Os nemáticos possuem seus constituintes dispostos em uma única dimensão e não se observa a formação de camadas. Em uma amostra de cristal líquido na mesofase nemático cada molécula possui orientação própria. Com isso pode-se dizer que na fase nemática ordem orientacional é de longo alcance e a posicional de curto alcance, seguindo uma orientação média característica da amostra  $\vec{n}$  [3][21].

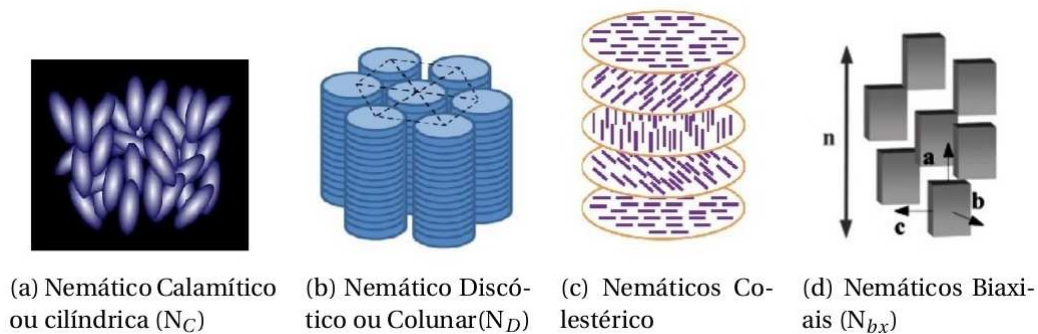
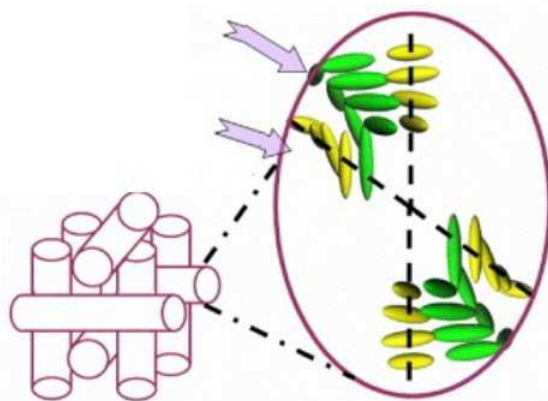


Figura 2.3: Representação das fases Nemáticas

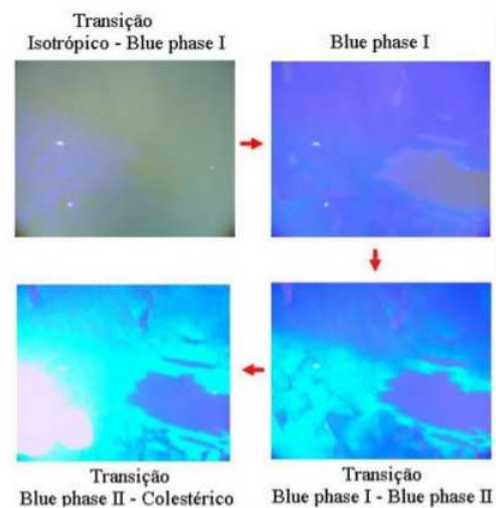
Como CLTs existem duas fases nemáticas uniaxiais, que seguem a mesma simetria da molécula em questão: Nemática uniaxial calamítica ou cilíndrica ( $N_C$ ), no caso de uma molécula ser alongada; ou nemática uniaxial discótica ( $N_D$ ) e também biaxiais ( $N_b$ ), no caso de uma molécula achatada (ou em forma de disco). E nos Liotrópicos que em uma dada concentração pode aparecer as fases nemáticas em uma dimensão ( $N_C$  e  $N_D$ ) e biaxiais ( $N_{bx}$ ), todas estão representadas na figura 2.3 [21].

### 2.1.4 Fases Azuis(ou Blue Phases)

Constituída por moléculas quirais, a blue phase é uma fase tridimensional, onde o diretor sofre uma torção entre planos sucessivos ou planos perpendiculares. As fases azuis (ou Blue Phases) aparecem em um pequeno número de cristais líquidos colestéricos, tornando ainda mais ricas em efeitos do que as fases colestéricas usuais. Possuem propriedades completamente diferentes à medida que a concentração de moléculas quirais nas substâncias aumentam(fig.2.4) [5]. São observadas dentro de variações infinitésimas de temperatura, entre as fases coléstérica e isotrópica dos cristais líquidos colestéricos. Na maioria dos casos, as fases azuis ocorre somente uma ou outra fases azuis, mesmo assim, é possível se visualizar até três blue phases distintas em um único composto [22].



(a) Uma configuração da propagação da luz em duas direções.



(b) Diferentes fases azuis observadas devido a variação de temperatura.

Figura 2.4: Representação das Fases Azuis

Essa interessante mesofase dos CLs acontece devido ao fato de algumas substâncias possuírem mais de um eixo de polarização para a propagação da luz (Fig. 2.4-a)). Na figura 2.4-b) quando a substância aumenta de temperatura os agregados moleculares tendem à se afastar uns dos outros, isso faz com que a luz se propague com maior liberdade dentro da amostra à tornando mais clara.



## 2.2 Nomenclatura dos Cristais Líquidos

Em alguns materiais líquidos cristalinos, cuja a transição fase inicia-se a partir do estado sólido, onde observa-se que o centro de massa relativo das moléculas da amostra está dentro uma rede. Então, vemos que os eixos moleculares estarão apontando cada um para alguma. Portanto, podemos dizer que essa amostra apresenta ordem posicional e orientacional de longo alcance. Quando na fase líquida(ou mesmo sendo chamada de fase Isotrópica I) por causa ausência de simetria não existirá nenhum desses tipos de ordem. E dependendo da variação da temperatura muitas mesofases distintas podem aparecer em se tratando de cristais líquidos, podendo continuar ou se tornar sistemas estáveis. Esses são os principais critérios utilizados para que se observe e se caracterize os cristais líquidos [22].

De acordo com **Dierking**, a nomenclatura dos cristais líquidos pode ser considerada, por si só, uma área para pesquisas, pois a denominação das mesofases dos cristais líquidos pode mudar à qualquer momento[21].

Para nomeá-los precisamos primeiramente observar a qual classe ele pertence. Já as mesofases são analisadas pelas texturas típicas obtidas por meio da microscopia óptica de luz polarizada. Após isso, deve-se caracterizar a mesofase, que pode ser a nemática, a colestérica ou esmélicas [14]. Basicamente as moléculas dos cristais líquidos das primeiras mesofases são análogas do ponto de vista termodinâmico. E a terceira é do tipo nemática constituída por moléculas quirais ou que exibem estrutura helicoidal.

Muitas propostas foram sugeridas ao longo do tempo, para que os cristais líquidos fossem classificados e catalogados de acordo com as peculiaridades de cada composto investigado. E por fim, hoje a Sociedade Internacional de Cristais Líquidos (ILCS, em inglês) e a União Internacional de Química Pure e Aplicada (IUPAC, em inglês)[23], seguem as seguintes recomendações para a nomenclatura dos cristais líquidos, referentes às mesofases que mais foram experimentalmente detectadas[14][23]:

## Mesofases Cristalinas

- Cr para mesofases cristalinas  $Cr_1, Cr_2, Cr_3, \dots$  se várias modificações no cristal são observadas;
- $Cr^*$  para mesofases cristalinas compostas de moléculas quirais;

### **Cristais 'Macios'**(com ordem posicional de longo alcance):

- $B, E, G, H, J, K$ , e  $SmB^{cryst}, SmB, SmG, \dots$ ;
- $B^*, E^*, G^*, H^*, J^*, K^*$  para as mesofases 'Macias' cristalinas compostas de moléculas quirais;

### **Cristais Líquidos Esméticos**

- $SmA, SmB, SmC, SmI, SmF$  para as mesofases esméticas não-quirais;
- $SmA^*, SmB^*, SmC^*, SmI^*, SmF^*$  para mesofases esméticas quirais;

### **Mesofases Nemática:**

- A mesofase nemática será denotada como  $N$  e sua versão quiral como  $N^*$ , assim como para a mesofase colerética;

### **Fase Isotrópica:**

- A fase isotrópica será denominada por  $I_{so}$  para a mesofase não-quiral e  $I_{so}^*$  para as que possuem moléculas quirais.

## Capítulo 3

# Teoria dos Cristais Líquidos

Leva-se em consideração apenas as propriedades de simetria macroscópicas referentes as mesofases, quando se quer caracterizar a natureza de um Cristal Líquido. Mesmo com as diferenças entre as classes e entre as mesofases, os procedimentos aplicados para tal caracterização são os mesmos. Para estudar as quebras de simetrias exibidas pelos cristais líquidos como é o caso da mesofase nemática, é preciso nos familiarizar com as propriedades que envolve o vetor diretor característico da amostra. Afinal os campos contínuos podem também determinar as estruturas dos CLs e dos defeitos topológicos[4]. Então, de acordo com as condições de simetria macroscópicas, vamos descrever nesse capítulo os conceitos importantes como Vetor Diretor  $\vec{n}$ , Parâmetro de Ordem Microscópico e Macroscópico respectivamente.

### 3.1 Vetor Diretor $\vec{n}$

Falamos até aqui brevemente sobre algumas das características das classes dos CLs, porém, é preciso se conhecer o Vetor Diretor  $\vec{n}$  de um cristal líquido. O Vetor Diretor  $\vec{n}$  é uma propriedade de suma importância devido a sua enorme relação com os sistemas cuja a ordem orientacional é de longo alcance. O  $\vec{n}$  é um versor que está apontando em uma determinada direção que é associada ao alinhamento médio dos constituintes dentro de uma amostra. E a partir dele os demais parâmetros, microscópico e macroscópico, deverão ser determinados[3] definindo completamente a amostra.

O vetor diretor é sempre representado como um vetor no centro de massa de um aglomerado de moléculas da amostra, como está na figura 3.1

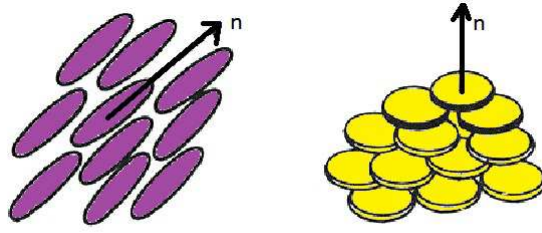


Figura 3.1: Vetor Diretor e sua representação usual onde a representação da direita é uma amostra de moléculas Calamíticas e a da esquerda são Discóticas. [1]

Quando se encontrar na mesofase nemática, devido a disposição das moléculas o vetor diretor será invariante sob uma rotação  $\pi$  em torno do eixo perpendicular à  $\vec{n}$ , tornando equivalentes,  $\vec{n} \equiv -\vec{n}$ . Assim, a física do sistema também se torna invariante e equivalente experimentalmente nessas condições.

Tantos os CLTs como os CLLs, apresentam inúmeras mesofases onde as moléculas/Micelas apresentam uma direção preferencial de alinhamento, tal direção será quantificada pelo *Vetor Diretor*  $\vec{n}$ .

### 3.2 Parâmetro de Ordem em Cristais Líquidos

A partir do vetor diretor é possível definir novos parâmetros e as propriedades físicas. Onde podemos distinguir diferentes propriedades em uma mesma amostra. Tais parâmetros de ordem são classificados como sendo um escalar, porém, microscópico ou macroscópico [27].

O Parâmetro de Ordem é um parâmetro qualquer que permite a distinção existentes entre as fases ordenadas e desordenadas. Em princípio, usa-se um operador compatível com as simetrias do Hamiltoniano que possuem valor médio diferente de zero na fase ordenada e nulo na fase desordenada[29]. Portanto, aqui introduziremos os parâmetros de ordens, microscópico e macroscópico, correspondentes à fase nemática.

### 3.3 Parâmetro de Ordem Microscópico (S)

Analisando para a mesofase nemática, temos que o Parâmetro de Ordem Escalar identificado por  $S$  indica o grau de ordenamento molecular total. Para a construção do parâmetro  $S$ , utilizaremos coordenadas polares e considerando que o eixo- $z$  está na mesma direção do  $\vec{n}$  junto com o referencial do laboratório. Considerando uma molécula em forma de bastão, caracterizado por um vetor unitário  $\vec{a}$  que faz um ângulo  $\theta$  com o diretor  $\vec{n}$ , e possui um ângulo azimutal  $\phi$  junto ao eixo de coordenada  $x$ , como mostra a figura 3.2.

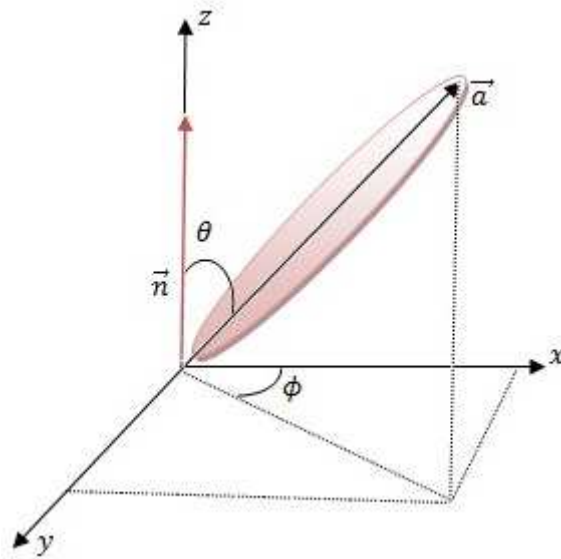


Figura 3.2: Representação do vetor unitário  $\vec{a}$  em relação ao diretor  $\vec{n}$  em coordenadas polares.

Nesse estado de alinhamento da amostra poderá ser descrito por uma função de distribuição  $f(\theta, \phi)d\Omega$  que nos dá a probabilidade de encontrar moléculas em um ângulo sólido  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$  apontando na direção caracterizada por  $\theta$  e  $\phi$ , onde:

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

De acordo com essas condições, dizemos que a maior quantidade de moléculas dentro de uma determinada amostra se encontra com seu vetor característico  $\vec{a}$ , com um ângulo  $\pi$  ou 0 ao  $\vec{n}$ , ou seja, paralelo ou anti-paralelo ao vetor diretor  $\vec{n}$  característico da amostra. A figura 3.3 descreve essa análise através da função de distribuição  $f(\theta, \phi) d\Omega$

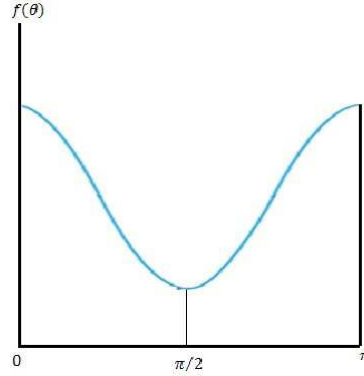


Figura 3.3: Perfil para um sistema de bastões na mesofase nemática [4].

Para caracterizar o alinhamento das moléculas por meio de um parâmetro numérico, precisa-se preferencialmente de um parâmetro de ordem escalar cujos os valores estão dentro um intervalo, entre 0 (fase isotrópica) e 1 (mesofase perfeitamente ordenada). Para a fase isotrópica temos que a função de distribuição da média  $f(\theta)$  é uma constante  $c$ , assim

$$\langle \vec{n} \cdot \vec{a} \rangle = \langle \cos \theta \rangle = \frac{\int f(\theta) \cos \theta d\Omega}{\int f(\theta) d\Omega} = \frac{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi c \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi c \sin \theta d\theta} = 0 \quad (3.3.1)$$

Em uma mesofase perfeitamente ordenada, temos que  $\theta = 0$  ou igual à  $\theta = \pi$ , tais que seus resultados em  $\langle \vec{n} \cdot \vec{a} \rangle = \langle \cos 0 \rangle = 1$ . Entretanto,  $\langle \vec{n} \cdot \vec{a} \rangle = \langle \cos \pi \rangle = -1$ , que não satisfaz as condições iniciais de invariância do vetor  $\vec{n}$ . Assim,  $\langle (\vec{n} \cdot \vec{a})^2 \rangle$  que é uma medida de dispersão de  $\vec{a}$  em torno de vetor  $\vec{n}$ , também não satisfaz à invariância presente no sistema. Então, para mesofase completamente ordenada,  $\langle (\vec{n} \cdot \vec{n})^2 \rangle = 1$ , com  $\theta = 0$  ou  $\pi$ . Porém, na fase isotrópica podemos dizer que

$$\langle (\vec{n} \cdot \vec{a})^2 \rangle = \langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta \cos^2 \theta d\theta}{\int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta} = \frac{1}{3} \quad (3.3.2)$$

nessas condições, para que o resultado da fase isotrópica não seja nulo, pois esses resultados permitem introduzir um parâmetro de ordem escalar como um Polinômio de Legendre, da seguinte forma

$$S(\vec{r}) = \frac{3}{2} \left[ \langle (\vec{n} \cdot \vec{a})^2 \rangle - \frac{1}{3} \right] = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \langle P_2(\cos \theta) \rangle \quad (3.3.3)$$

Onde,  $\vec{a}$  indica a direção que a  $i$ -ésima molécula/micela aponta e  $\theta$  é o ângulo entre  $\vec{a}(\vec{r})$  e  $\vec{n}(\vec{r})$  como mostrado na figura 3.4.

Observa-se, de acordo com a equação(3.3.3), que o parâmetro de ordem poderá ser tanto positivo ou negativo [25], assim como, os mesmos valores absolutos, mesmo que correspondam à estados diferentes. A partir do momento em que as moléculas ficam em um plano de forma aleatoriamente orientadas por ele, a função de distribuição que é dada por  $f(\theta) = \delta(\theta - \frac{\pi}{2})$ , terá as seguintes características [26]:

- $\delta(\theta - \pi/2) = \infty$  quando  $\theta = \pi/2$ ,
- $\delta(\theta - \pi/2) = 0$  quando  $\theta \neq \pi/2$ ;
- o parâmetro de ordem é  $S = 1/2 (3 \cos^2(\pi/2) - 1) = -1/2$ . Que nesse caso, a direção média das moléculas não é bem definida;
- quando o estado com função de distribuição  $f(\theta) = (35/16) [\cos^4 \theta + (1/35)]$ , onde o parâmetro de ordem é  $S = 1/2$ .

Essas condições estão muito bem representadas na figura à seguir:

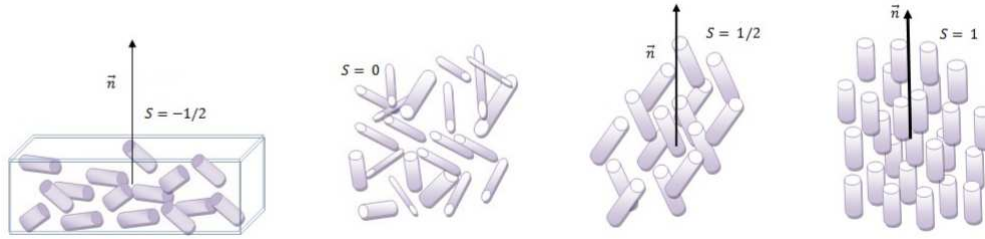


Figura 3.4: Diagrama esquemático dos diferentes estados do parâmetro de ordem microscópico.

### 3.4 Parâmetro de Ordem Macroscópica(Q)

Esse parâmetro é obtido com a finalidade de caracterizar os cristais líquidos com um tensor de ordem dois, com simetria quadrupolar, que contém os elementos de simetria da mesofase nemática. Um tensor desse tipo é utilizado por ser proporcional aos parâmetros físicos obtidos experimentalmente, como por exemplo, a susceptibilidade diamagnética  $\chi$ , o coeficiente de difusão e a mobilidade iônica dos nemáticos. Essas propriedades que são descritas por meio de tensores são quantidades físicas proporcionais ao **Parâmetro de Ordem Macroscópico**[10].

Por exemplo: se uma função resposta atribuída a uma anisotropia de susceptibilidade diamagnética é dada por  $\chi$ , o que para um líquido isotrópico seria  $\chi_{\alpha\beta} = \chi\delta_{\alpha\beta}$ , onde  $\alpha, \beta = 1, 2, 3$  são os três eixos cartesianos e  $\delta_{\alpha\beta}$  é o delta de Kronecker. As medidas para a susceptibilidade diamagnética terão valores iguais para as três componentes. E dessa forma, para a fase nemática uniaxial, de forma que o eixo z seja paralelo ao eixo de simetria da mesofase, teríamos que susceptibilidade para um líquido isotrópico será representada da seguinte forma

$$\chi_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{bmatrix} \quad (3.4.4)$$

onde  $\chi_{\perp}$ , equivale a susceptibilidade perpendicular ao eixo de simetria e  $\chi_{\parallel}$  é o paralelo. Dessa forma, a anisotropia da susceptibilidade diamagnética referentes as fases nemáticas uniaxiais poderá ser calculado por  $\chi_a = \chi_{\perp} - \chi_{\parallel}$ . Portanto, quando um campo magnético é



aplicado na amostra, a resposta vai depender apenas da magnitude e do sinal de  $\chi_a$ . Pois quando temos valores positivos, significa que as moléculas será uma orientação paralelas ao eixo-z. Por outro lado, quando temos valores negativos o alinhamento está sendo perpendicular. Sendo definido do ponto de vista macroscópico, um parâmetro de ordem tensorial  $Q_{\alpha\beta}$  de acordo com os termos da função resposta susceptibilidade diamagnética, extraindo-se a parte anisotrópica de  $\chi_{\alpha\beta}$ :

$$Q_{\alpha\beta} = G \left( \chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} \chi_{\gamma\gamma} \right) \quad (3.4.5)$$

O tensor  $Q_{\alpha\beta}$  é um tensor real, simétrico e de traço nulo. Cujas constantes de normalização é definida para que  $Q_{zz} = 1$ , equivalente a um sistema completamente ordenado. Então, para os eixos  $\alpha$  e  $\beta$  serão escolhidos para a diagonalização do tensor do parâmetro de ordem. Com isso, é descrito de maneira mais geral que inclua todas as prováveis simetrias da fase nemática como sendo

$$Q_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} Q_1 & 0 & 0 \\ 0 & Q_1 & 0 \\ 0 & 0 & -(Q_1 + Q_2) \end{bmatrix} \quad (3.4.6)$$

Generalizando, o Parâmetro de Ordem Macroscópica  $Q$  é uma grandeza anisotrópica, descrita por elementos  $Q_{ij}$ , caracterizando o ordenamento macroscópico do material. Tal que, se  $Q = 0$  estaremos lidando com uma mesofase com mais simetria (isotrópica) e quando  $Q \neq 0$  se trata de mesofases com menos simetria no ordenamento (nemática). É uma matriz quadrada, sendo  $3 \times 3$ , sendo também um tensor cartesiano de ordem dois, com traço zero e simétrico [52].

Nos nemáticos, os elementos de simetria encontrados do tensor  $Q$ , são escritos como uma combinação linear dos termos de elementos de simetria. Por meio de combinações lineares e dos produtos apropriados dos componentes do diretor  $\vec{n}$  pelo delta de Kronecker,  $\delta_{ij}$ , e do tensor antissimétrico de Levi-Civita,  $\epsilon_{ijk}$ . Obtemos a seguinte descrição

$$Q_{ij} = q_1 n_i n_j + q_2 \delta_{ij} + q_3 n_k \epsilon_{ijk} \quad (3.4.7)$$

onde,  $q_1$ ,  $q_2$  e  $q_3$  são escalares desconhecidos.

A mesofase nemática exige que  $\vec{n}$  e  $-\vec{n}$  representem fisicamente situações com as mesmas características e tal propriedade nos permite, por simetria que  $Q_{ij} = Q_{ji}$ . Essa igualdade não é satisfeita por  $\epsilon_{ijk}$ , que é antissimétrico em sua condição. Assim, precisamos fixar  $q_3 = 0$ . Também temos que o traço de  $Q_{ij}$  deve ser nulo ( $Q_{ii} = 0$ ), ou seja,

$$Q_{ii} = q_1 + 3q_2 = 0 \longrightarrow q_2 = -\frac{1}{3}q_1 \quad (3.4.8)$$

Então, o parâmetro de ordem macroscópico pode ser escrito como

$$Q_{ij} = q_1 \left( n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \quad (3.4.9)$$

Observe que,  $Q_{ij}$  tem valores entre 0 (para uma fase isotrópica) e 1 (para a mesofase nemática perfeitamente ordenada) derivada tal qual em relação à rigidez molecular.

A relação entre os parâmetros  $Q_{ij}$  e  $S$  fornece a informação que nas mesofases nemáticas, essas medidas da ordem de longo alcance estão relacionadas, como por esse exemplo, estão relacionadas por meio da anisotropia diamagnética [4]. A relação entre elas pode ser obtida também por meio de ressonância magnética nuclear e, desta forma o parâmetro de ordem macroscópico será dado através da seguinte expressão

$$Q_{ij} = \frac{3}{2} S \left( n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \quad (3.4.10)$$

O parâmetro de ordem macroscópico  $Q$  está diretamente relacionado com os processos de transições de fases. É a partir do tensor  $Q_{ij}$  que podemos classificar se uma transição de fase apresenta descontinuidades ou não no processo. Basicamente, quando ocorre o surgimento

de uma descontinuidade pode-se dizer que é uma transição de fase de primeira ordem. E quando não ocorre é denominada de transição de segunda ordem (Fig.3.5)[33].

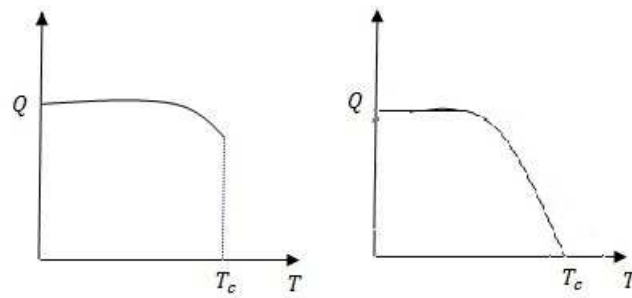


Figura 3.5: Comportamento do Parâmetro de Ordem na transição de fase: à direita, Primeira ordem e à esquerda, Segunda ordem [33].

## Capítulo 4

# Teoria Elástica do Contínuo e Densidade de Energia Livre Elástica

Certos cristais líquidos mantém o ordenamento molecular em uma mesofase anisométrica não uniforme. Quando a não-uniformidade do vetor diretor  $\vec{n}$  for pequena poderemos introduzir uma teoria contínua. Nesse Capítulo, descrevemos a teoria do contínuo que não considera o argumento que os cristais líquidos serão tratados como um meio contínuo. Devido ao fato de que a ordem de escalas possuem comprimentos superiores se comparada às distorções no meio nemático em relação às dimensões moleculares. Contudo, a energia para que sejam possíveis essas distorções é muito menor que a energia de interação entre as moléculas. Essa teoria, foi primeiramente desenvolvida por Oseen e Zöcher sendo depois aperfeiçoada por Frank. Onde eles descreveram a densidade de energia livre elástica em um cristal líquido necessária para distorcer as moléculas em torno de uma determinada região da amostra. Esta densidade de energia é uma grandeza que depende diretamente do vetor diretor [3][4][27].

Vamos considerar para os cristais líquidos nemáticos, que é o caso mais simples de se caracterizar, uma densidade de energia livre elástica com ausência de campos externos. Nos Nemáticos, o parâmetro  $S$  é espacialmente constante e da ordem de unidades. As deformações espaciais presentes no sistema aparecem de variações locais do diretor, onde  $\vec{n}$  é independente da posição, pois, nessas condições o meio nemático não sofre distorção. Com isso, as derivadas parciais das componentes do  $\vec{n}$  serão diferentes de zero [15],[26],[41], isto

é:

$$n_{i,j} = \begin{bmatrix} \frac{\partial n_x}{\partial x} & \frac{\partial n_x}{\partial y} & \frac{\partial n_x}{\partial z} \\ \frac{\partial n_y}{\partial x} & \frac{\partial n_y}{\partial y} & \frac{\partial n_y}{\partial z} \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \Rightarrow n_{i,j} = \frac{\partial n_i}{\partial x_i} \neq 0. \quad (4.0.1)$$

Por isso, a teoria elástica despreza essas derivadas da equação (4.0.1) se caso resultem em valores altos. Porém, às condições físicas dos nemáticos permite somente que tais derivadas resultem em valores pequenos, de forma que podemos expandi-las em séries de potências em termos de  $n_{i,j}$  em torno do estado de referência, que é indicado por  $N_{i,j} = 0$ . O primeiro termo é a parte uniforme que independe das distorções, considerado como o estado de referência  $F_0$ . Devido a presença de distorções se leva em consideração que a densidade de energia livre elástica possui termos à mais[40]. Então, podemos assumir que a densidade de energia elástica será calculada a partir das derivadas parciais com relação às componentes do vetor diretor[3]. Daí, dizemos que a forma da densidade elástica é

$$F_d \sim F_d(n_{i,j}, n_i) \quad (4.0.2)$$

Para um fluido incompressível e uma deformação isotérmica como

$$\left( n_i \frac{\partial F}{\partial n_j} + n_{i,k} \frac{\partial F}{\partial n_{j,k}} + n_{k,i} \frac{\partial F}{\partial n_{k,j}} \right) - \left( n_j \frac{\partial F}{\partial n_i} + n_{j,k} \frac{\partial F}{\partial n_{i,k}} + n_{k,j} \frac{\partial F}{\partial n_{k,i}} \right) \approx 0.$$

Já que a função é muito pequena da ordem ( $\sim 1$ ) devemos fazer uma expansão em série de potências, de modo que [4]:

$$\begin{aligned} F_d &= F_0 + F_1 + F_2 + \dots \\ F_d &= F_0 + \left( \frac{dF}{dn_{i,j}} \right)_0 n_{i,j} + \frac{1}{2} \left( \frac{d^2F}{dn_{i,j}dn_{k,l}} \right)_0 n_{i,j}n_{k,l} + \dots \\ F_d &\approx F_0 + L_{ij}n_{i,j} + \frac{1}{2}K_{ijkl}n_{i,j}n_{k,l} \geq F_0 \end{aligned} \quad (4.0.3)$$

Na equação 4.0.3, foram introduzidos os tensores elásticos

$$L_{i,j} = \left( \frac{dF}{dn_{i,j}} \right)_0 \text{ e } K_{ijkl} = \left( \frac{d^2F}{dn_{i,j}dn_{k,l}} \right)_0,$$

onde o índice 0 indica que as derivadas são calculadas no estado de referência, ou seja, no estado não-deformado.

Tais tensores elásticos  $L_{i,j}$  e  $K_{ijkl}$  não são conhecidos, porém, também são escritos como sendo função da simetria da mesofase nemática. Em os termos práticos, podemos escrever esses tensores como combinações de produtos que satisfazem as componentes de  $\vec{n}$ , no delta de Kronecker,  $\delta_{ij}$ , e do tensor antissimétrico de Levi-Civita,  $\epsilon_{ijk}$ , da mesma forma que o parâmetro de ordem macroscópico  $Q$ . Então, o tensor de segunda ordem  $L_{ij}$ , ficará como sendo

$$L_{ij} = L_1 n_i n_j + L_2 \delta_{ij} + L_3 n_k \epsilon_{ijk},$$

$L_i$  como sendo escalares desconhecidos.

Substituindo os dois primeiros termos de  $L_{ij}$  na equação (4.0.3), nota-se que a expressão não satisfaz a condição de indistinguibilidade entre os estados de simetria  $\vec{n}$  e  $-\vec{n}$ . Para que essa condição seja satisfeita, é necessário que  $L_1 = L_2 = 0$ . Dessa forma, o último termo, contribui para a energia livre de maneira linear, na primeira derivada do diretor, como está descrito à logo à seguir:

$$F_1 = L_{ij} n_{i,j} = L_3 n_k \epsilon_{ijk} n_{i,j} = -L_3 (\vec{n} \cdot \nabla \times \vec{n}). \quad (4.0.4)$$

O segundo tensor  $K_{ijkl}$  é um o tensor de quarta ordem  $K_{ijkl} = K_{klij}$  e que possui oitenta e uma componentes. Ele pode ser decomposto de maneira semelhante daquela empregada para decompor  $L_{ij}$ , então:

$$K_{ijkl} = k_1 n_i n_j n_k n_l + k_2' n_k n_l \delta_{kl} + k_2'' n_k n_l \delta_{ij} + k_3 n_i n_k \delta_{jk} + k_4' n_i n_l \delta_{jk} + k_4'' n_j n_k \delta_{kl} + k_5 n_j n_l \delta_{ik} + k_6 \delta_{ij} \delta_{kl} + k_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + k_8 \delta_{il} \delta_{jk}.$$

Foram introduzidos dez coeficientes desconhecidos e equivalentes a dez termos possíveis. Entretanto, os coeficientes indicados com uma ou duas linhas(′) são termos múltiplos que dão a mesma contribuição simétrica[40]. Daí

$$K_{ijkl} = k_1 n_i n_j n_k n_l + \frac{1}{2} k_2 (n_i n_j \delta_{ij} + n_k n_l \delta_{kl}) + k_3 n_i n_k \delta_{jl} + \frac{1}{2} k_4 (n_i n_l \delta_{jk} + n_j n_k \delta_{il}) + k_5 n_j n_l \delta_{ik} + k_6 \delta_{ij} \delta_{jl} + k_7 \delta_{ik} \delta_{jl} + k_8 \delta_{il} \delta_{jk}. \quad (4.0.5)$$

Isso difere da decomposição feita a partir  $L_{ij}$ , onde  $K_{ijkl}$  e o tensor Levi-Civita não foram aplicados, tendo em vista que ele gera contribuições incoerentes com a simetria de  $\vec{n} \equiv \vec{n}$ .

Aplicando a equação (4.0.5), podemos observar que o  $K_{ijkl}$  fica caracterizado por oito números. Mas, considerando que  $\vec{n} \cdot \vec{n} = n_i n_i = 1$ , os termos que têm a forma  $n_i n_j$  se anulam, ou seja,  $n_i n_{i,j} = \frac{1}{2} \frac{\partial(n_i n_i)}{\partial n_j} = 0$ . Então, ao substituirmos (4.0.5) em (4.0.3), observaremos que  $K_i = 0$  quando  $i = 1, 2, 3, 4$ , restando apenas os seguintes termos e sendo reescritos como segue:

$$k_5 n_j n_l \delta_{ik} = k_5 \left( \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n} \right)^2,$$

$$k_6 \delta_{ij} \delta_{jl} n_{i,j} n_{k,l} = k_6 \left( \vec{\nabla} \cdot \vec{n} \right)^2,$$

$$k_7 \delta_{ij} \delta_{jl} n_{i,j} n_{k,l} = k_7 n_{k,j} n_{k,j},$$

$$k_8 \delta_{il} \delta_{jk} n_{i,j} n_{k,l} = k_8 n_{l,j} n_{j,l},$$

Apresentando uma contribuição quarática para a densidade de energia elástica com a primeira derivada, onde:

$$F_2 = \frac{1}{2} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} = \frac{1}{2} \left[ k_5 \left( \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n} \right)^2 + k_6 \left( \vec{\nabla} \cdot \vec{n} \right)^2 + k_7 n_{k,j} n_{k,j} + k_8 n_{l,j} n_{j,l} \right]. \quad (4.0.6)$$

Considerando que

$$n_{k,j} = n_{k,j} n_{j,k} + \left( \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n} \right)^2 + \left( \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n} \right)^2$$

e

$$n_{k,j} n_{j,k} = \left( \vec{\nabla} \cdot \vec{n} \right)^2 - \vec{\nabla} \cdot \left( \vec{n} \vec{\nabla} \cdot \vec{n} + \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n} \right),$$

Substituindo em (4.0.6), encontramos que

$$F_2 = \frac{1}{2} (k_6 + k_7 + k_8) \left( \vec{\nabla} \cdot \vec{n} \right)^2 + \frac{1}{2} k_7 \left( \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n} \right)^2 + \frac{1}{2} (k_5 + k_7) \left( \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n} \right)^2 - (k_7 + k_8) \vec{\nabla} \cdot \left( \vec{n} \vec{\nabla} \cdot \vec{n} + \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n} \right), \quad (4.0.7)$$

Finalmente, podemos reescrever (4.0.7) usando as seguintes definições:

$$k_6 + k_7 + k_8 = K_{11}, \quad k_7 = K_{22}, \quad k_5 + k_7 = K_{33}, \quad k_8 = K_{24}$$

Agora, podemos concluir que

$$F_2 = \frac{1}{2} K_{11} \left( \vec{\nabla} \cdot \vec{n} \right)^2 + \frac{1}{2} K_{22} \left( \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n} \right)^2 - (K_{22} + K_{24}) \vec{\nabla} \cdot \left( \vec{n} \vec{\nabla} \cdot \vec{n} + \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n} \right) \quad (4.0.8)$$

Essa expressão é conhecida como sendo a Densidade de Energia Elástica de um Cristal Líquido Deformado, divulgada por Frank em 1958[42]. Onde, as quantidades  $K_{11}, K_{22}, K_{33}$  e  $(K_{22} + K_{24})$  são conhecidas como constantes elásticas de *splay*(divergência ou afunilamento), de *twist*(torção), de *blend*(flexão) (Fig. 4.1) e de *saddle-splay*(divergência de sela) respectivamente.

Quando substituirmos as equações (4.0.4) e (4.0.8) em 4.0.3), obtemos a densidade de energia elástica como sendo

$$F_d = -L_3 \left( \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n} \right) + \frac{1}{2} K_{11} \left( \vec{\nabla} \cdot \vec{n} \right)^2 + \frac{1}{2} K_{22} \left( \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n} \right)^2 + \frac{1}{2} K_{33} \left( \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n} \right)^2 - (K_{22} + K_{24}) \vec{\nabla} \cdot \left( \vec{n} \vec{\nabla} \cdot \vec{n} + \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n} \right) \quad (4.0.9)$$



A partir daqui podemos considerar que o termo de um estado não-distorcido pode ser desprezado, pois ele não convém ao que é do nosso interesse aqui. E também que na Equação (4.0.9) o termo  $\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n} = 0$ , na variação do vetor diretor  $\vec{n}$  e  $-\vec{n}$ .

Temos que o último termo da equação (4.0.9) um termo de divergência que pode ser definido da seguinte forma:

$$F_{24} = -(K_{22} + K_{24})\vec{\nabla} \cdot (\vec{n}\vec{\nabla} \cdot \vec{n} + \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n}) = \vec{\nabla} \cdot \vec{T}_{24} \quad (4.0.10)$$

com

$$\vec{T}_{24} = -(K_{22} + K_{24}) (\vec{n}\vec{\nabla} \cdot \vec{n} + \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n}). \quad (4.0.11)$$

Em uma dada amostra nemática típica de volume  $V$ , contida dentro uma superfície  $S$ , tal que, pelo o Teorema de Gauss é tratada como sendo

$$\int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{T}_{24} dV = \oint_S \vec{T}_{24} \cdot \hat{k} dS, \quad (4.0.12)$$

$\hat{k}$  é a normal com relação à superfície  $S$ , isso nos diz que  $F_{24}$  gera uma única contribuição de superfície. A constante elástica  $K_{24}$  é definida de acordo com a deformação da superfície, por exemplo, uma deformação "tipo-cela". Porém, se tratando do volume (ou bulk) do material, essa contribuição será desprezada, já que em nosso sistema a amostra está confinada em um recipiente cuja simetria da superfície é constante.

Desse modo, com o quadrado das derivadas espaciais do diretor sendo proporcionais à densidade de energia elástica que dependerá somente das três constantes elásticas,  $K_{11}$ ,  $K_{22}$  e  $K_{33}$ . Essas constantes são equivalentes às constantes elásticas de um sistema massa-mola[4]. Mas, para o estudo dos cristais líquidos essa abordagem para essas constantes representam a dificuldade de torcer o vetor diretor do cristal líquido. As constantes  $K_{11}$ ,  $K_{22}$  e  $K_{33}$  são positivas e dependentes da temperatura. Sua dimensão é energia por unidade de comprimento

e com ordem de grandeza de magnitude dessas constantes é  $10^6 \text{ dynas}$ , atribuído tanto para os cristais líquidos termotrópicos quanto para os liotrópicos [43].



Figura 4.1:  $K_{11}$  (Splay),  $K_{22}$  (Twist) e  $K_{33}$  (Bend)[74].

À partir dessa expressão para a densidade de energia livre elástica, podemos utilizá-la, descrevendo apenas em termos convenientes e atribuídos ao estudo de interesse, como por exemplo, aqui tratamos sobre as deformações que a direção do vetor diretor pode sofrer.

$$F_d = \frac{1}{2}K_{11} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22} (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{33} (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2. \quad (4.0.13)$$

- O termo  $(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2$  descreve a quantidade de energia capaz de fazer as moléculas que estão empilhadas em camada de se desdobrar perpendicularmente em torno do vetor diretor.
- Já o termo  $(\vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2$  descreve a quantidade de energia capaz de fazer com que as moléculas se distorçam ao redor do vetor diretor.
- E por último, o termo  $(\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2$  é a energia capaz de distorcer paralelamente o vetor diretor em um determinada região.

# Capítulo 5

## Defeitos Topológicos

Nesse capítulo falaremos como é tratado o parâmetro de ordem Macroscópico e do comportamento do vetor diretor característico do CL. Investigaremos como é determinado a formação dos defeitos, assim como o Comportamento Matemático do vetor diretor do cristal ao redor do defeito. A Energia e a Interação entre dois defeitos em uma amostra de C.L., assim como sua Aniquilação.

Essa descrição será feita apenas para a mesofase nemática. Nessa teoria, as micelas/moléculas apresentam uma direção preferencial de alinhamento e tal direção é conhecida como Vetor Diretor  $\vec{n}$ , o qual apresenta invariância de sentido, ou seja,  $\vec{n} = -\vec{n}$ . Na próxima Seção detalharemos o comportamento desta grandeza[2].

### 5.1 Formação dos Defeitos Topológicos

Em uma amostra de Cristal Líquido, em determinados pontos não fácil definir qual é a direção do vetor diretor  $\vec{n}$ . Esses muitos pontos não definidos existem devido às deformações elásticas. Esses pontos extrapolados definem as descontinuidades da amostra. Nos CLs essas regiões caracterizadas por linhas e pontos é onde os parâmetros de ordem e o vetor diretor possuem descontinuidades e possíveis quebra de simetrias aos que chamamos de **Defeitos Topológicos**.

Os Defeitos tipo Cordas Cósmicas(Linha) são singularidade caracterizadas através da presença de regiões finas como tubos fechados, ou são comprimentos limitados ou infinitos de

um estado imerso em outro. Têm a propriedade de fazer divergir ou convergir raios luminosos. Este efeito conhecido como Lente Gravitacional, cujo, o espaço-tempo próximo à Linha é deformado formando uma estrutura cônica. Quando há convergência dos feixes luminosos, a posição aparente de um objeto será diferente da posição real devido à nova geodésica do sistema. Ao passo que, quando houver divergência dos raios, haverá uma duplicação da imagem. Este efeito também tem sido investigado com bons resultados em cristais líquidos. Defeitos topológicos tipo Pontos (Monopolos) surgem durante diversos tipos de transições de fases, caracterizados por "pontos" de uma fase que está imersa em outra(Fig.5.1) [27].

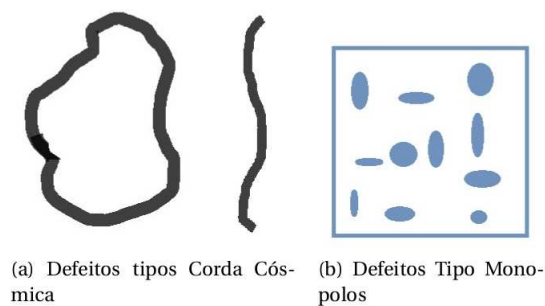


Figura 5.1: Representação dos Tipos de Defeitos.

Nos CLs os Defeitos Topológicos que surgem por diferentes motivos, são formados energeticamente quando existe a aplicação de um campo externo ou dinamicamente quando é sem a influência de um campo externo [40].

### 5.1.1 Comportamento Matemático da Configuração de $\vec{n}$ ao redor de um defeito

Para analisarmos os defeitos topológicos de acordo com a orientação do  $\vec{n}$ , levaremos em consideração apenas o plano que contém os eixos x-y e também que o defeito está situado na origem desse plano. Assim, em cada ponto do plano, o diretor tem uma específica orientação. Neste caso, representaremos um aglomerado de moléculas/micelas como apenas por uma molécula/micela, em um dado ângulo  $\theta$ . Este ângulo é medido em sentido anti-horário a partir do eixo x e está representado na (Fig. 5.2). Então, temos que as componentes do diretor são [2], [4], [10].

$$n_x = \cos[\theta(x, y)], n_y = \sin[\theta(x, y)], n_z = 0 \quad (5.1.1)$$

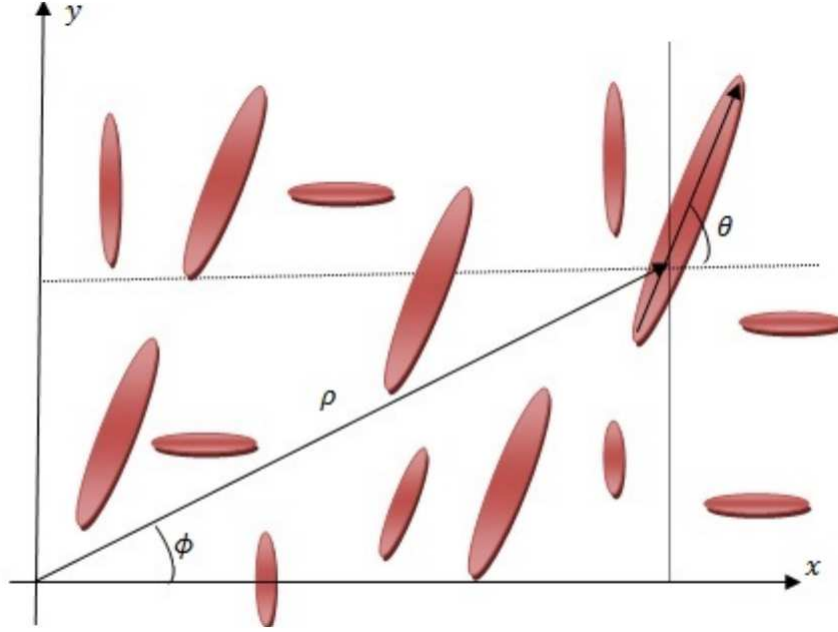


Figura 5.2: Representação de apenas uma molécula/micela, em um dado ângulo  $\theta$  em função de  $\phi$

A partir da relação da densidade de energia livre elástica, podemos fazer uma aproximação de constante única, onde  $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$ . Essa aproximação é possível, pelo fato das constantes elásticas serem da mesma ordem de grandeza [52]. Assim, a Densidade de energia livre descrita pela expressão (4.0.13) poderá ser reescrita como

$$F_d = \frac{K}{2} \left[ (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 \right], \quad (5.1.2)$$

e, a partir da equação 5.2.1 desenvolvendo cada termo da equação acima obtemos

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{n} &= -\sin\theta \frac{\partial\theta}{\partial x} + \cos\theta \frac{\partial\theta}{\partial y}, \\ \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n} &= 0, \\ \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n} &= \left( \sin\theta \cos\theta \frac{\partial\theta}{\partial x} + \sin^2\theta \frac{\partial\theta}{\partial y} \right) \hat{i} - \left( \cos^2\theta \frac{\partial\theta}{\partial x} + \sin\theta \cos\theta \frac{\partial\theta}{\partial y} \right) \hat{j}. \end{aligned}$$

Utilizando esses resultados, obtemos a expressão:

$$F_d = \frac{K}{2} \left[ \left( \frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial \theta}{\partial y} \right)^2 \right] = \frac{K}{2} |\vec{\nabla} \theta|^2. \quad (5.1.3)$$

Para que a densidade de energia livre elástica seja minimizada, o vetor diretor ao redor do defeito precisa ser configurado de modo que se obtenha uma função  $\theta(x, y)$  que minimize  $F_d$ . Devemos então, aplicar a equação de Euler-Lagrange na equação(5.2.3) [2][10].

$$\frac{\partial F_d}{\partial \theta} - \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial F_d}{\partial \theta'_x} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial F_d}{\partial \theta'_y} \right) = 0 \quad (5.1.4)$$

Onde

$$\theta'_x = \frac{\partial \theta}{\partial x}; \theta'_y = \frac{\partial \theta}{\partial y}.$$

Substituindo (5.2.3) em (5.2.4), obtemos

$$0 - \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} = \nabla_{x,y}^2 \theta = 0, \quad (5.1.5)$$

Resolvendo a expressão (5.2.5) que é a equação de Laplace em duas dimensões, encontramos uma função  $\theta(x, y)$  que nos permita visualizar como o vetor diretor está se comportando ao redor do defeito. Para tirar proveito da simetria desse sistema em especial, podemos reescrever a expressão (5.2.5) em coordenadas polares  $(\rho, \theta)$ ,

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{\partial \theta}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial \phi^2} = 0, \quad (5.1.6)$$

e que

$$x = \rho \cos \phi; y = \rho \sin \phi; \rho = \sqrt{x^2 + y^2}; \phi = \tan^{-1} \frac{y}{x}.$$

Considerando que a orientação depende apenas do "ângulo de Defasagem"  $\theta(\phi)$  em relação ao vetor diretor  $\vec{n}$ , e utilizando o Método de Separação de Variáveis obtemos uma expressão do tipo

$$\frac{d^2\theta}{d\phi^2} = 0$$

que satisfaz solução linear

$$\boxed{\theta(\phi) = m\phi + \theta_0} \quad (5.1.7)$$

$$m = \pm\frac{1}{2}, \pm 1, \pm\frac{3}{2}$$

Nesta expressão,  $\phi = \arctan(\frac{y}{x})$  e  $\theta_0$  representa uma constante[33][34] e  $m$  é uma constante que quantifica como se dá o enrolamento do vetor diretor  $\vec{n}$  no defeito. De acordo com a eq.(5.2.7), o sistema poderá exibir outras configurações singulares em outros pontos na mesma amostra, devido à um determinado defeito topológico. Exemplos estão representadas na figura 5.3. A expressão (5.2.7) está associada às regiões singulares do parâmetro de ordem, que são conhecidas como *Declinações*. Desse modo, relacionamos os defeitos à um parâmetro  $m$ , apresentando a interferência direta do fator constante. Aqui, com  $m$  também podemos definir a intensidade da declinação e que pode ser entendida como o "Enrolamento" do vetor diretor  $\vec{n}$  em torno do coração da singularidade.

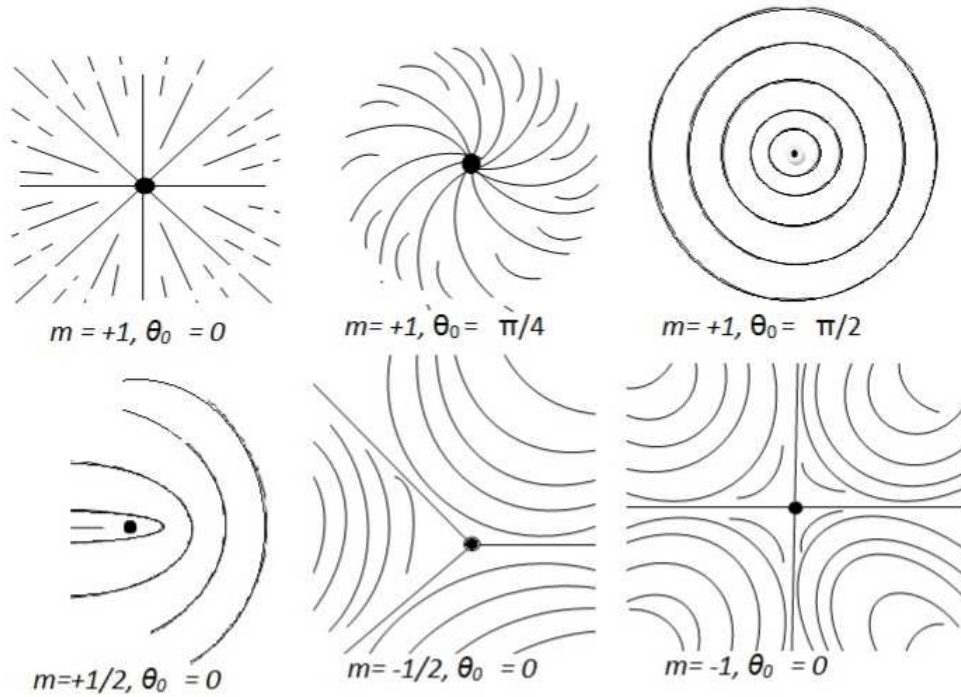


Figura 5.3: Algumas configurações do vetor em torno de um defeito axial [2], [4].

### 5.1.2 Conservação da Carga Topológica

Dado pelo Teorma de Noether:

**"Para cada simetria temos uma lei de conservação correspondente e vice-versa."**[50]

A conservação para a carga topológica  $q$  é atribuída à simetria de Gauge, que também é chamada invariância de gauge. Esta é a propriedade de teoria de campos na qual configurações diferentes dos campos fundamentais resultam em uma certa quantidade de observáveis idênticas. Mesmo que estas não sejam diretamente observáveis[49].

Portanto,  $q$  é a carga topológica que em um sistema isolado é uma propriedade precisa ser conservada [37]. Assim, é possível obter dentro de uma amostra de CL, uma formação de grupos de defeitos com intensidades variadas de  $m$ , com sinal (+) e para os negativos (-) os antidefeitos, de maneira que

$$\sum_{q_i} q_i = 0 \tag{5.1.8}$$



essa soma é calculada para todos os defeitos presentes na amostra. Garantindo que teremos o mesmo número de defeitos e antidefeitos em uma mesma região do sistema.

Por conveniência de cálculo, devemos considerar que o valor de  $m(\pm 1/2, \pm 1, etc)$  represente a carga topológica de um defeito, que para defeito tipo corda que tem a carga  $q = +1/2$ , de forma que o antidefeito correspondente apresente  $q = -1/2$ . E para um defeito tipo ponto que têm carga  $\pm 1$ .

Sobre as cargas topológicas que permitem a estabilidade dos defeitos e que garante a conservação do sistema de acordo com a eq.(5.3.8) é a análoga às leis de conservação da carga elétrica. Essa lei faz com que haja um certo equilíbrio entre a criação e a aniquilação dos defeitos, do mesmo modo com as transformações de umas nas outras[11].

### 5.1.3 Energia e Interação dos defeitos

A energia e a força existentes devido a presença de defeitos topológicos em cristais líquidos na mesofase nemática, está relacionada ao movimento de tais defeitos e pode ser definida através da força do atrito viscoso.

A densidade de energia elástica de um defeito topológico pode ser obtida a partir da energia livre elástica por unidade de volume em coordenadas polares, da seguinte forma:

$$F_d = \frac{1}{2}K \left[ \left( \frac{\partial \theta}{\partial \rho} \right)^2 + \frac{1}{\rho^2} \left( \frac{\partial \theta}{\partial \phi} \right)^2 \right]. \quad (5.1.9)$$

Substituindo a equação (5.2.7) na (5.4.9), obtemos

$$F_d = \frac{1}{2}K \frac{m^2}{\rho^2} \quad (5.1.10)$$

Isso é o que define a energia livre por unidade de volume para um defeito representado por ponto em duas dimensões [1].

A eq.(5.4.10), mostra que a densidade de energia livre elástica de um defeito é proporcional ao quadrado do valor  $m$  e que ela diverge no centro ou no núcleo do defeito quando  $\rho \rightarrow 0$ . Dessa forma, um sistema líquido-cristalino energeticamente viável assume defeitos com valores de  $m$  possíveis. Isso nos permite que os defeitos sejam visualizados experimentalmente. Em cristais líquidos liotrópicos os defeitos são em sua maioria defeitos do tipo  $\pm 1/2$ . Nos termotrópicos, a configuração é geralmente com defeitos do tipo  $\pm 1$  [46].

Com simetria polar, podemos integrar a equação (5.4.10) sobre uma área circular de raio  $\rho_{max}$ . Podemos também obter a energia livre elástica  $\tau$  associada à presença de um defeito na amostra dado por

$$\tau = \int_{R_c}^{\rho_{max}} \frac{1}{2} K \frac{m^2}{\rho^2} 2\pi \rho d\rho \quad (5.1.11)$$

Onde, a integral tem um limite inferior  $R_c$ , representando o raio médio do núcleo do defeito e um limite superior  $\rho_{max}$ , é a distância entre um defeito e as paredes do porta-amostra, ou distância de um defeito em relação à outros que se formaram na amostra - seja qual for a menor [4]. Desta forma temos

$$\tau = \pi K m^2 \ln \left( \frac{\rho_{max}}{R_c} \right), \quad (5.1.12)$$

sendo  $\tau$  proporcional à constante elástica única  $K$ . O Fator logarítmico é da ordem 10, e  $\tau \sim 10 - 30K$ . Essa equação despreza as contribuições de regiões dentro do núcleo do defeito (para  $\rho < R_c$ . Essa contribuições não são fáceis de serem calculadas com precisão, mas, elas são da ordem de  $U/R_c \sim K$ , onde:  $U$  é a energia de ligação molecular.

Vamos calcular a energia de dois defeitos, 1 e 2 (Fig. 5.4), com valores de  $m$  opostos, que estão em um mesmo plano e separados por uma distância  $D$ . Como os defeitos são caracterizados por  $m$  e  $m$  respectivamente, onde o ângulo  $\theta$  defini a direção do vetor diretor que obedece a expressão (5.2.7), pode ser tomado na forma

$$\theta = m(\phi_1 - \phi_2) + cte, \quad (5.1.13)$$

sendo,  $\phi_1$  e  $\phi_2$  são as projeções azimutais obtidas por meio do plano tangente aos defeitos topológicos que são também vistos na próxima figura 5.4. Para integrar a densidade de energia elástica, é preciso que  $\theta$  ou  $\phi_1 - \phi_2$  sejam substituídos por  $2\pi$  e também que a função seja de valor único. Precisamos ainda introduzir um corte de 1 e 2: Cruzando por baixo seguindo C", az com que diminuam os defeitos que não passa pelo corte, demonstrado pelo caminho C. Com isso, recuperamos o mesmo valor de  $\phi_1 - \phi_2$  depois de uma volta. Assim, a energia elástica da expressão (5.2.3) pode, ser integrada por partes usando-se a Primeira identidade de Green dada por:  $\int (\phi \nabla \psi + \vec{\nabla} \phi \cdot \vec{\nabla} \psi) d\vec{r} = \int \phi \hat{n} \cdot \vec{\nabla} \psi da$ . No nosso estudo temos como sendo,  $\hat{n} \cdot da = d\vec{\sigma}$  e  $\psi = \phi = \theta$ . Então,

$$\frac{1}{2}K \int (\vec{\nabla} \theta)^2 d\vec{r} = -\frac{1}{2}K \int \theta \nabla^2 \theta d\vec{r} + \frac{1}{2}K \oint \theta \vec{\nabla} \theta \cdot d\vec{\sigma} \quad (5.1.14)$$

Na integral acima, o 1º termo à direita resulta em  $\nabla^2 \theta = 0$ . A segunda integral considerada, está dentro de uma região muito próxima do corte, pois é de nosso interesse apenas a contribuição referente à energia devido da interação isolada dos defeitos, em que a distância é muito grande e esse termo é da ordem de  $R(\frac{1}{R})^2$ , que tende à zero [37]. No corte, exibe uma descontinuidade,  $\theta_2$ , em ambos os vetores  $d\vec{\sigma}$  e  $\vec{\nabla} \theta$  que são paralelos ao eixo y (Fig.5.4). Assim, temos a energia para distorcer, (por unidade de comprimento dos defeitos) é reduzida à

$$F_{12} = \frac{K}{2} \int_a^{D-a} \theta m \left\{ \frac{1}{\rho_1 + \frac{1}{D-\rho_1}} d\rho_1, (5.1.15) \right.$$

onde foi introduzido, um limite satisfatório para o raio do núcleo do defeito. Isso nos conduz a

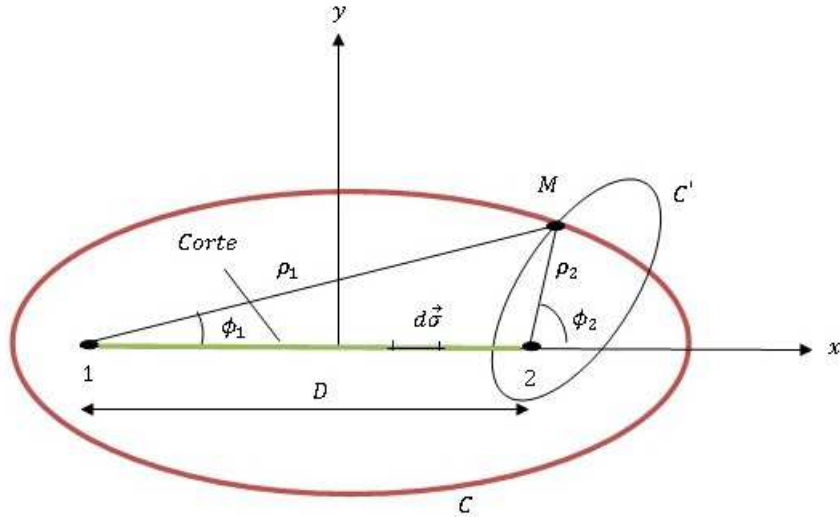


Figura 5.4: Configuração com dois defeitos, 1 e 2 de sinais opostos  $\pm m$ . Se o ponto de observação  $M$  faz um circuito fechado  $C$  sem cruzar o 'Corte', o ângulo  $\theta$  que define o diretor fica inalterado. Se o circuito  $C$  cruza o corte,  $\theta$  muda por ângulo  $\pi$  em cada volta. Na aproximação da constante única,  $\theta = (\phi_1 - \phi_2)/2$  [4] [37].

De forma que a energia de distorção (por unidade de comprimento dos defeitos) é reduzida à

$$F_{12} = \frac{K}{2} \int_a^{D-a} \{\theta\} m \left\{ \frac{1}{\rho_1 + \frac{1}{D - \rho_1}} \right\} d\rho_1, \quad (5.1.16)$$

que introduzido, um limite apropriado para o raio do núcleo do defeito. Isso nos conduz a

$$F_{12} = 2\pi m^2 \ln\left(\frac{D}{R_c}\right). \quad (5.1.17)$$

Pois, quando a energia aumenta logaritmicamente em função do aumento de  $D$ . A força de interação é definida como sendo  $-\partial F_{12}/\partial D$  é atrativa entre dois defeitos de intensidades opostas e descrita por

$$F_a = -\frac{\partial F_{12}}{\partial D} = -\frac{2\pi K m^2}{D} \quad (5.1.18)$$

Essa força é muito importante para a dinâmica de aniquilação dos defeitos, que será discutidas à seguir.

#### 5.1.4 Aniquilação de defeitos topológicos

É grande o interesse pelos defeitos topológicos que se formam à partir da transição de fase com quebra de simetria. Essa dinâmica em nosso estudo, é representada por uma transição isotrópico-nemática. Essa transição faz o sistema passe de um estado com alta temperatura e desordenado para um de mais baixa temperatura e ordenado. Por uma quebrada de simetria de fase desordenada contínua é quebrada, passando para outra, onde a simetria é ordenada. Nesse processo os defeitos topológicos dessa transição parecem com pontos, com configurações bidimensional. Essa fenômeno são visualizados em um cristal líquido liotrópico[4].

Segundo Lifschitz, dependendo da região analisada da amostra pode ser levado em consideração a necessidade uma análise bidimensional para sistemas com defeitos topológicos apresentam-se em duas dimensões[16]. Portanto, utilizando a lei de potência para os defeitos em processo de aniquilação em função de  $t^{1/2}$ , onde  $t$  é o tempo restante. O termo "restante" significa o tempo é contado de forma regressiva, onde o tempo  $t_0 = 0$  representa o fim da aniquilação. Em 1990, as equações foram concluídas para determinar a distância  $D$  de separação entre um defeito e um antidefeito como função de  $t$ . E a partir da equação de movimento isolando um par defeito-antidefeito, calculada quando igualamos as forças atrativas e de atrito que age sobre cada defeito. Tal força de atração, geralmente descrita por  $F_a \propto -1/D$ , equivale ao que foi calculado na equação anterior. Já força de atrito, atribuída a viscosidade do meio, leva em consideração em um primeiro momento, como sendo proporcional à velocidade de defeito, com  $F_{at} \propto v$ , em que  $v = \frac{1}{2} \frac{dD}{dt}$ . Dai,

$$-\frac{1}{D} = \frac{1}{2} \frac{dD}{dt} \longrightarrow -2dt = DdD$$

$$-2 \int_{t_0}^{t'} dt'' = \int_0^D D' dD' \longrightarrow -2(t' - t_0) = \frac{D^2}{2}$$

$$D^2 = 4(t_0 - t') = 4t$$

Por fim,

$$D(t) \propto t^{1/2} \quad (5.1.19)$$

Para o comportamento de  $D(t)$  ser mais lento do que  $t^{1/2}$ , obtêm-se por meio das correções das forças atrativas e de atrito, de acordo com a referência[63]. Onde uma força de atrativa é da mesma forma que a equação (5.4.17) e para a força de atrito como uma correção logarítmica. Estas considerações, foram introduzidas em 1988 por Leiner, que considerou um cristal líquido na mesofase esmética-C, que apresenta as moléculas/micelas dispostas em camadas, tendo alinhamento molecular médio dado pelo diretor  $\vec{n}$ , inclinado em relação à normal das camadas com um ângulo de equilíbrio  $\theta_E$ [16]. Aqui, considera-se que não existem diferenças significativas entre os dois parâmetros de alinhamento  $\vec{n}$  e  $\vec{c}$  das mesofases nemática e esmética-C respectivamente. Isso é uma aproximação razoável, das equações de movimento dos sistemas que se tornam isomórficos. Em sistemas como esses, formam-se filmes suspensos de espessura  $\beta$ , onde a projeção de  $\vec{n}$  e no plano do filme define-se um campo vetorial bidimensional dado por  $\vec{c}(x, y)$ . Assim, poderemos descrever através de sua orientação azimutal escalar  $\phi_c(x, y)$  de acordo com a Fig.(5.5)

Pleiner considerou as equações e nematodinâmicas para o campo vetorial do diretor e os movimentos que determinam e difusivo de um defeito isolado. Sendo um defeito com um núcleo de raio  $R_c$ , foi desenvolvida uma equação de movimento para a coordenada  $\vec{r}(t)$  desse núcleo.

A equação é a de Langevin, uma equação diferencial estocástica, utilizada para descreve o movimento Browniano de uma partícula na influência de um potencial[35], que para um única partícula [36], teremos:

$$m_{c_{ff}} \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} + \Gamma \frac{d\vec{r}}{dt} - C\vec{r} = m_{eff} \vec{\xi}(t). \quad (5.1.20)$$

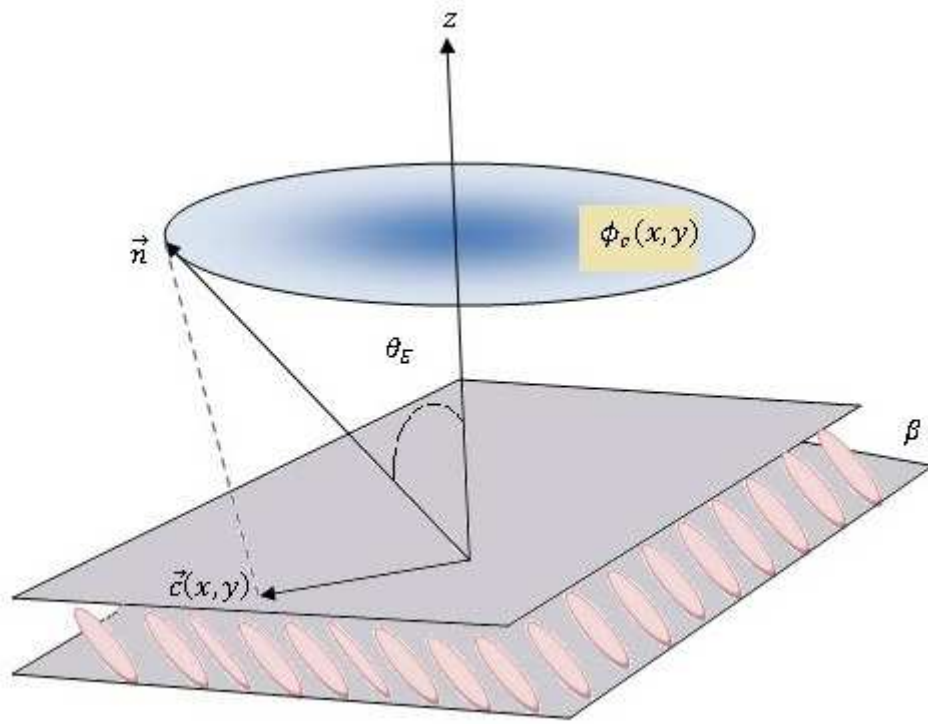


Figura 5.5: : Definição do co-diretor  $\vec{c}$  da mesofase esmética-C[4].

Aqui, de acordo com ele[54],  $m_{eff}$  que representa a massa efetiva do defeito,  $\Gamma = v/F_{at}$  é a mobilidade do defeito (uma velocidade por unidade de força de atrito) e  $\vec{\xi}(t)$  como sendo uma força estocástica que descreve a influência de todos os graus de liberdade microscópicos sobre a variável macroscópica  $\vec{r}$ . A massa efetiva de defeito  $m_{eff}$  pode ser obtida a partir da energia cinética associada com a mudança de  $\theta_E$  conforme o defeito se move, e  $\Gamma$  surgindo por causa da orientação do co-diretor  $\vec{c}$ . Por causa da dinâmica do defeito, as moléculas voltam a orientar-se de forma contínua dentro do campo  $\phi_c$ .

A mobilidade do defeito está relacionada com a força de atrito que age sobre ele. Esse parâmetro de interesse é obtido através da integração da energia local dissipada [48]. Considerando que a velocidade  $\vec{v}$  do defeito aponta na direção do seu deslocamento  $\vec{r}$ , essa energia é dada por

$$\gamma \left( \frac{d\phi_c}{dt} \right)^2 = \gamma_n \beta [\sin^2 \theta_E] \left( \frac{\vec{v} \cdot \vec{r}}{r^2} \right)^2 = \gamma_n \beta [\sin^2 \theta_E] v^2 \frac{1}{r^2}. \quad (5.1.21)$$

em que  $\gamma = \gamma_n \beta [\sin^2 \theta_E]$ , aqui temos a viscosidade nemática bidimensional efetiva com  $\gamma_n$  como sendo a viscosidade nemática em três dimensões. A integral é feita sobre uma área circular com raio  $R$ , correspondente ao tamanho de defeito. Então,

$$2\pi \int_{R_c}^R \gamma_n \beta [\sin^2 \theta_E] \frac{v^2}{r} dr = 2\pi v^2 \gamma_n \beta [\sin^2 \theta_E] \ln \left( \frac{R}{R_c} \right). \quad (5.1.22)$$

Agora, basta substituir esse resultado em  $v^2/\Gamma$  [48], portanto

$$\frac{v^2}{\Gamma} = 2\pi v^2 \gamma_n \beta [\sin^2 \theta_E] \ln \left( \frac{R}{R_c} \right).$$

$$\frac{1}{\Gamma} = 2\pi \gamma \ln \left( \frac{R}{R_c} \right) \quad (5.1.23)$$

Sendo  $\Gamma = v/F_{at}$ , encontramos então a força de atrito dado por

$$F_{at} = \frac{v}{\Gamma} = 2\pi \gamma \ln \left( \frac{R}{R_c} \right) v = \mu \ln \left( \frac{R}{R_c} \right) v \quad (5.1.24)$$

cujo,  $v = dD/dt$  é a quantitativamente a velocidade do defeito, com  $\mu$  sendo proporcional à viscosidade do material. A mobilidade  $\Gamma = v/F_{at}$  depende logaritmicamente do tamanho do defeito ( $\Gamma \propto (\ln R) - 1$ ). Em que dois defeitos estão se aniquilando, temos  $R \sim D$ . Como são equivalentes as forças de atrito e de atração, podemos obter a equação de movimento da seguinte forma:

$$2\mu \ln \left( \frac{D}{R_c} \right) \frac{dD}{dt} = -\frac{2\pi m^2 K}{D}. \quad (5.1.25)$$

em seguida integrando por partes, obtemos

$$D^2 \left[ \ln \left( \frac{D}{R_c} \right) - \frac{1}{2} \right] = \frac{2\pi m^2 K}{\mu} (t_0 - t').$$

$$D(t) = \frac{2\pi m^2 K}{\mu} \left[ \frac{1}{\ln(D/R_c - 1/2)} \right]^{1/2},$$

$$D(t) = const \times \left[ \frac{t}{\ln(D/R_c) - 1/2} \right]^{1/2}, \quad (5.1.26)$$



Utilizando  $(t_0 - t') = t$ , que é o tempo restante para a aniquilação.

É uma equação transcendental (5.5.25), onde  $D$  cresce assintoticamente com  $t^{1/2}$ , com o expoente efetivo, dado por  $\alpha = d \ln D / d \ln t$  [16], menor do que 1/2 e se aproxima do valor lentamente, devido ao termo logarítmico. Entre outras pesquisas [15,14] também obtemos os mesmos resultados.

Essa lei pode ser ajustada por uma lei de potência do tipo

$$D(t) \propto t^\alpha \quad (5.1.27)$$

Com a equação (5.1.27) é possível fazer as simulações numéricas e experimentais, [40], [44], [45], [46], [47], onde  $\alpha$  é uma constante e  $t$  é o tempo restante para a aniquilação.

# Capítulo 6

## Texturas

Nesse capítulo, faremos várias observações em relação as Texturas de Schlieren em amostras de Cristais Líquidos Nemáticos. Descreveremos como é feita a identificação dos Defeitos Topológicos. Após a Definição para Texturas saberemos como é feita a Configuração do Vector Diretor nas Texturas, em seguida veremos como é que se dá a Técnica Experimental de Microscopia Óptica de Luz Polarizada (M.O.L.P) importante para fazermos a Identificação e Localização dos Defeitos em tais Texturas respectivamente.

### 6.1 Uma Definição para Texturas

A Fig. 6.1 mostra uma típica textura da mesofase Nemática, sob condições de contornos planares e que podem ser vistos em meio a um fluído sob um microscópio. Em filmes finos impressados entre placas de vidro estes tópicos podem se ver, um exemplo típico das texturas em um filme plano de espessura cerca de 10 entre polarizadores cruzados as estruturas de um Noyaux ou Texturas Schlieren que é representada também na Figura 6.1, são feixes de luz negras originárias de pontos e que por sua vez serem devidas à linha de singularidades perpendicular à camada (Fig.6.1) [1], [11].

Em analogia com luxações em cristais, Frank propôs as suas aversões. Desde então, tem sido modificados para disclinações no uso corrente. A força de uma disclination é definido como  $s$  (número de listras). Apenas disclinações dos pontos fortes  $s = +1/2, -1/2, +1$  e  $-1$  e são geralmente observadas. Disclinações vizinhos conectados por os feixes de luz pretos que são de sinais opostos e a soma dos pontos fortes de todos as disclinações em uma amostra

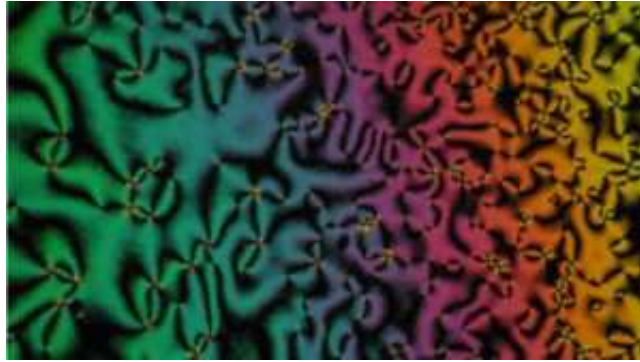


Figura 6.1: Textura de Schlieren

tende a ser zero. A temperaturas próximas a  $T_{NI}$ , disclinações de sinais opostos para atrair uns aos outros e se aglutinam. Eles podem, em seguida, desaparecer por completo ( $s_1 + s_2 = 0$ ) ou formar uma nova singularidade ( $s_1 + s_2 = s'$ ) [11], [55].

O significado destas texturas foi entendida por Lehmann e Friedel, mas uma descrição matemática para a configuração real em torno das disclinações foi dada por Ossen e Frank. As texturas já foram tratadas com mais detalhe por Nehring e Saupe, e avaliação num certo número de artigos exaustivamente.

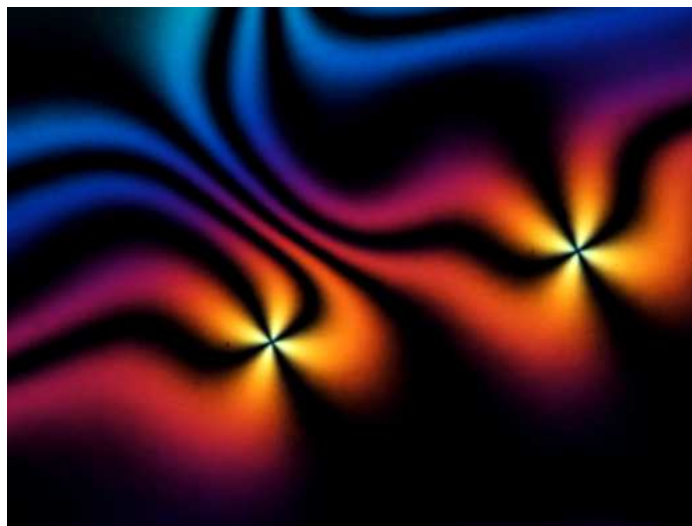


Figura 6.2: Declinações dos pontos fortes.

Os feixes de luz são regiões em que o diretor (ou o eixo óptico local) pode ser paralelo ou perpendicular ao plano de polarização do feixe de luz incidente. A polarização é inalterada pelo material nessas regiões e, portanto, é extinto pelos analisadores cruzados. Alguns

pontos têm quatro feixes de luz pretos, enquanto outros têm apenas dois. As posições dos pontos permanecem inalteradas com a rotação dos polarizadores cruzados, mas os feixes de luz em si giram continuamente e a orientação do diretor muda continuamente sobre as declinações. O sentido de rotação pode ser a mesma que a dos polarizadores (declinações positivas) ou opostas (declinações negativas). A rotação é aproximadamente igual à dos polarizadores quando a declinação tem quatro feixes de luz e é duas vezes mais curtas quando se tem apenas duas [55].

## 6.2 Configurando o Vetor Diretor de acordo com Texturas

Na isotrópica, as moléculas/micelas são desordenadas um vez sabendo que se trata da fase nemática, devemos levar em consideração a influência do formato da superfície na orientação das moléculas/micelas do CL. À exemplo, em uma orientação planar, o vetor diretor  $\vec{n}$  está orientada paralelamente à extensão da amostra confinada em um capilar de vidro.

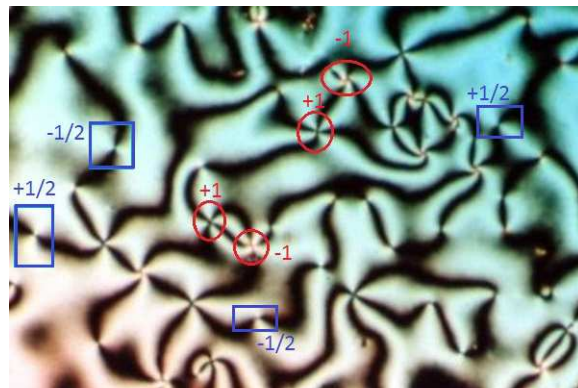


Figura 6.3: Alguns pontos têm um quatro os feixes de luz pretas, enquanto outros têm apenas dois [73].

Então as micelas/moléculas que possuem dimensões próximas as comprimento de onda da luz, se elas formam um arranjo molecular orientacional e/ou posicional, podem modificar o plano de polarização da luz. Essa é uma configuração do vetor direto  $\vec{n}$ , como ocorre na fase nemática. Ela implica uma distorção do plano de polarização da luz, caracterizando uma propriedade física conhecida como Birrefringência (ou Anisotropia Óptica).

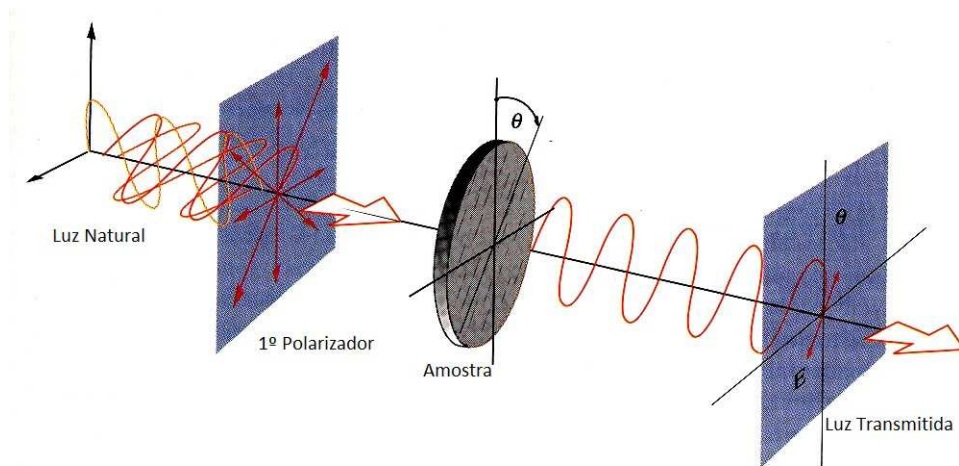


Figura 6.4: Esquema de polarizadores cruzados no estudo da amostra de CL.

### 6.3 Técnica Experimental de Microscopia Óptica de Luz Polarizada M.O.P.L

Graças à Birrefringência, é possível se observar em uma amostra de Cristal Líquido quando se encontra entre polarizadores cruzados em um microscópio, pela técnica que é chamada como sendo **Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)**. Método que é o mais utilizado na caracterização de propriedades dos CLs, as amostras que estão confinadas em capilares de vidro disposta em um microscópio. Cujo o principal objetivo seja ficar entre dois polarizadores cruzados, sendo um o Polarizadores e o outro um Analisador (Fig.6.4) [55].

No esquema apresentado na figura 6.4 podemos ver que, temos dois polarizadores cruzados impedindo a transmissão de luz. A direita, a amostra torce o plano do polarização da luz, permitindo que haja transmissão para segundo polarizador e analisador. Portanto, assim se dará a observação da textura [57].

Temos os seguintes tipos de regiões em texturas:

1. **Região Escura:** Quando a região está escura significa que todas as moléculas/micelas estão totalmente dispostas de forma desordenadas, ou então, estão todas alinhadas perpendicularmente ao plano do capilar. Não sendo possível modificar o plano de polarização da luz. O padrão da figura será vista através do analisador será como a figura

6.5 totalmente escura. Em primeira análise, indicará que a amostra está na mesofase isotrópica, ou então, que a luz polarizada incidente na amostra não sofreu nenhum tipo de desvio, caracterizando a presença da mesofase nemática homeotrópico na região;

2. **Região Clara e Nítida:**A amostra indica que está na fase anisotrópica: as moléculas/micelas possuem uma orientação planar aos polarizadores ou inclinada em relação ao plano da amostra. Então, a amostra apresenta que quando a luz incide, estruturas orientacionais ou posicionais capazes de desviar seu plano de polarização, de modo que parte da luz possa atravessar o analisador. Nessa região caracteriza a presença de mesofase não isotrópica (Fig.6.5) [55].



Figura 6.5: Foto da textura de Schlieren[55].

Portanto, a **MOLP** fornece uma textura. E quando se examina uma mesofase nemática calamítica, encontramos uma típica textura que é chamada de *Textura de Schlieren*. Essa textura também pode ser identificada em outra mesofase.

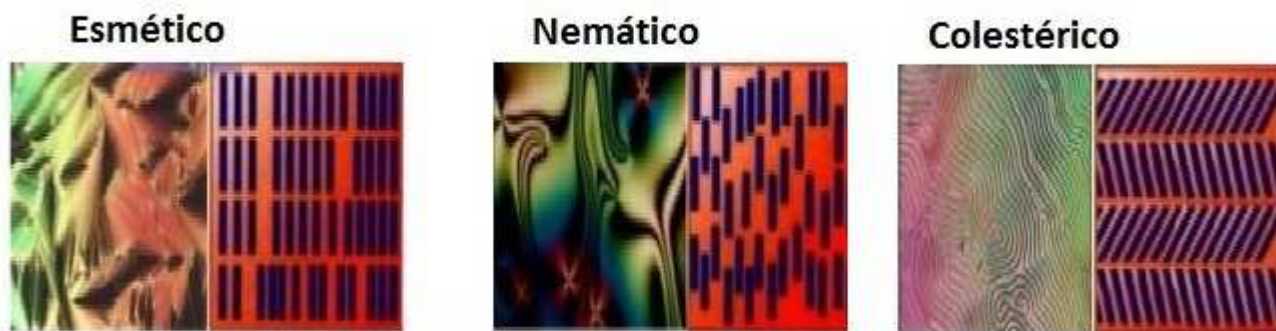


Figura 6.6: Texturas Características das Mesofases[64].

## 6.4 Caracterização dos Defeitos em Texturas

Em texturas podemos identificar regiões escuras emersas em regiões claras. E também, podemos ver que as manchas escuras estão unidas por pequenos pontos ao longo de sua extensão. Estes pontos são os *defeitos topológicos*. A produção dos defeitos na mesofase calamítica, por exemplo, é caracterizada por uma textura típica, a que está ilustrada abaixo.

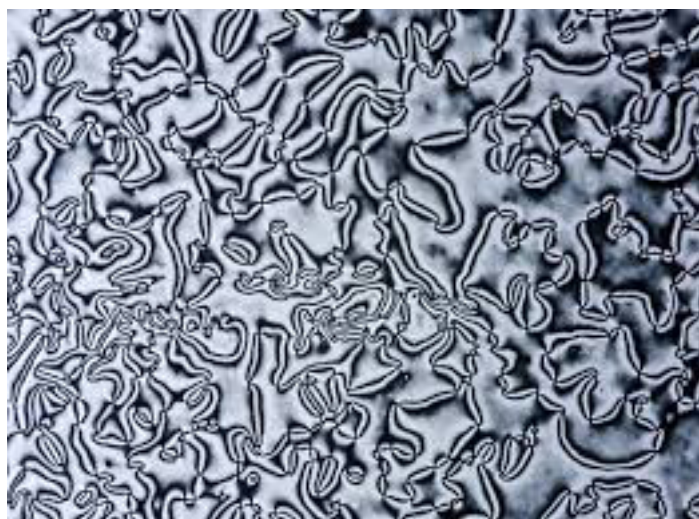


Figura 6.7: Foto da textura [55]

As moléculas/micelas que estão nas regiões das manchas escuras estão alinhadas paralelamente ou perpendicular ao eixo de polarização do polarizador. Neste exemplo, os defeitos representado pelos pontos são equivalentes as singularidades no ordenamento molecular/micelar, e as extensão da mancha corresponde ao grau de ordenamento micelar [13], [58],

[59], como sendo uma forma "suavizada da singularidade".

São influenciados por fatores característicos do confinamento, onde podemos ter dois tipos de defeitos em texturas Schlieren em CLN uniaxiais [15] [16] :

1. **Defeitos de intensidade  $\pm \frac{1}{2}$** : São pontos que se formam a partir de duas manchas escuras. São chamados como sendo *Defeito Tipo Linha*, pois, quando estendida para uma configuração planar no espaço tridimensional, os pontos "esticam" em linhas de simetria axial ao longo do eixo  $z$ . Assim, é definido um comprimento de declinação é quantificar o vetor diretor  $\vec{n}$  que rotaciona sobre uma curva fechada em torno da singularidade.
2. **Defeitos de intensidade  $\pm 1$** : são os pontos formados por quatro manchas e são chamados como sendo *Defeitos Pontuais*, pois, essa extensão tridimensional de tais declinações continuam sendo singularidades pontuais de simetria radial que possuem ainda duas subclasses que são: - Os *Heidgehogs*, que trata-se de uma referência à configuração do diretor ser sempre normal a uma pequena esfera em torno da singularidade; E - *Boojums*, semelhantes ao um Hedgehog na superfície da amostra, porém, sendo o diretor representado por uma semiesfera em torno da singularidade (Fig. 6.9).

Para esse caso, podemos definir a partir daqui os defeitos e os anti-defeitos analisando a textura Schlieren utilizando um método muito simples [10] :

*Girando o analisador no sentido horário e as manchas pretas se moverem no mesmo sentido, teremos um defeito positivo, nesse caso temos apenas um defeito. Porém, se a mancha girar contrário ao movimento da textura teremos assim um defeito negativo, isto é, um anti-defeito. Agora, girando o analisador no sentido anti-horário, e as manchas pretas se moverem no mesmo sentido teremos um defeito positivo (um defeito) e caso contrário teremos um defeito negativo (um anti-defeito).*, Tudo isso se encontra ilustrado na figura seguinte.



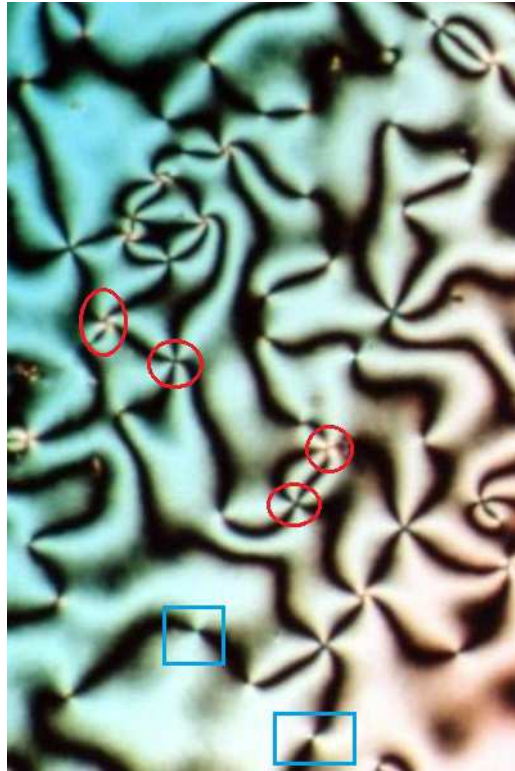


Figura 6.8: Textura Schlieren onde identificamos os defeitos de intensidade  $\pm 1$  como sendo os círculos vermelhos e os de  $\pm 1/2$  estão identificados como sendo os quadrados azuis.

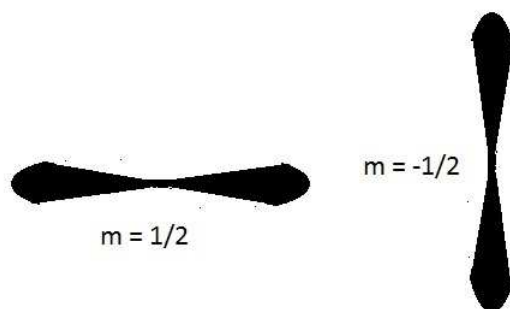


Figura 6.9: Figura esquemática do ordenamento do vetor direto  $\vec{n}$  de singularidades dos tipos  $\pm 1/2$  [5], [55].

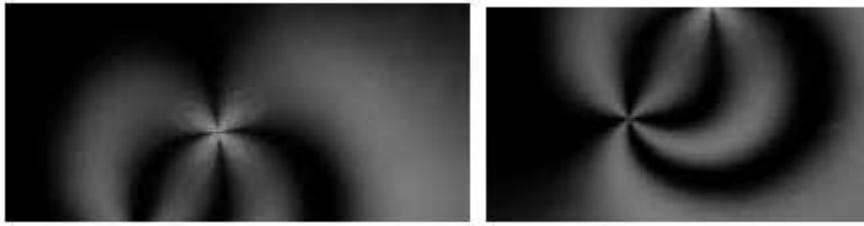


Figura 6.10: Exemplo de Defeito e anti-defeito  $\pm 1$ . Aqui vemos a tendência das manchas escuras se moverem em sentido anti-horário caso o analisador se mova no senti horário no defeito que está na parte inferior. E o contrário acontece no que está na parte superior dessa imagem [11].

Portanto, diferença no ordenamento molecular/micelar existentes próximo às singularidades que possuem intensidades positivas e negativas do vetor diretor, se comporta como está ilustrado de acordo com seguinte imagem.

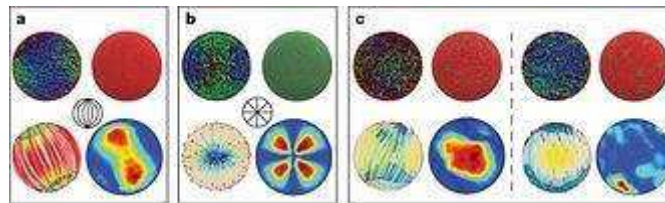


Figura 6.11: Vários Cristais Líquidos e suas Texturas.

# Capítulo 7

## Aplicações

As mesofases dos cristais líquidos podem ser facilmente manipuladas para a observação experimental, devido a sua semelhança com os líquidos, pelo fato de que podemos limitá-los usando superfícies, como capilares de vidro. Ao fato de que dessa forma, sua estrutura poderá ser influenciada por campos externos com respostas em escalas macroscópicas. Isso possibilita várias medidas de uma anisotropia óptica. Por serem transparentes, os CLs mostraram uma anisotropia óptica fortemente ligada à anisotropia elétrica e/ou magnética que são parâmetros acessíveis experimentalmente utilizando-se um microscópio óptico[6].

Existem tantas aplicações, inclusive as que fazem parte do nosso cotidiano ou apenas aplicações científicas, tanto para os CLs termotrópicos quanto para os liotrópicos. Muitas dessas aplicações apresentam-se como tecnologias de ponta do mundo moderno e evoluem dia após dia. Neste capítulo apresentaremos apenas algumas aplicações para os Cristais Líquidos no intuito de fazer menção da importância de se estudar o promissor mundo dos Cristais Líquidos. Eles possibilitam além do estudo com Defeitos Topológicos, assim como estudos com a Birrefringência atribuídas à grandes inovações tecnológicas como os Displays. Para os Liotrópicos existem muito mais aplicações tecnológicas devido à sua semelhanças com membranas da mesofase lamelar as quais são utilizadas em sistemas biológicos na administração de fármacos e em cosméticos. Como são moléculas anfífilas os agentes modificadores que alteram a sensibilidade da pele humana quando entram em contato com os produtos. Também são ótimos sensores de vibração podendo monitorar o bombeamento de sangue em hemodiálise onde esses dispositivos possuem o efeito birrefringente sob ação

externa de um gradiente de velocidade[6].

## 7.1 Birrefringência

### 7.1.1 Definição de Birrefringência

A birrefringência é uma propriedade apresentada por alguns materiais anisotrópicos que conseguem decompor a luz incidente em dois raios de polarização cruzados. Esta dupla refração é devida ao fato do material possuir uma direção particular (eixo de birrefringência) em que o índice de refração  $n_o$ , dito raio ordinário seja diferente do índice de refração dos constituintes que estão nas direções perpendiculares  $n_e$ , dito extraordinário.

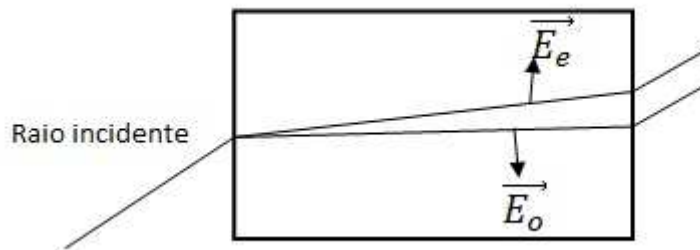


Figura 7.1: Descrição da Birrefringência em Cristais.

Nota:  $n_e$  e  $n_o$  dependem do comprimento de onda da luz.

### 7.1.2 Birrefringência em meios Líquido-Cristalino

Quando um feixe de luz incide em um cristal líquido uniaxial, podemos estudá-lo como sendo duas ondas linearmente independentes e polarizadas. Em CLs o raio extraordinário  $n_e$  coincide paralelamente com o vetor diretor  $\vec{n}$  e o raio ordinário  $n_o$  se apresenta perpendicular ao  $\vec{n}$ . Quantitativamente a birrefringência é obtida pela diferença entre os índices de refração dos raios extraordinários e ordinário, ou seja,  $\Delta = (n_e - n_o)$ .

Considera-se como um líquido comum, quando a amostra possui um índice de refração independente de qualquer direção do feixe de luz que incide sobre sua superfície. Esse feixe de luz é refratado, segue sua trajetória de acordo com a lei de Snell da refração [65].

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_r \quad (7.1.1)$$

onde,  $\theta_i$  e  $\theta_r$  são os ângulos de incidência e refração, respectivamente,  $n_1$  e  $n_2$  os índices de refração dos dois meios.

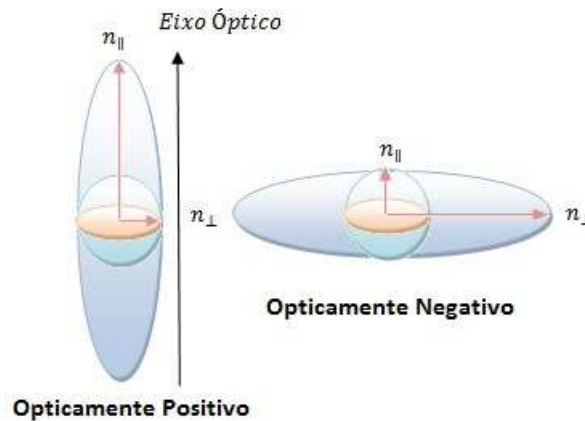


Figura 7.2: Ilustração da indicatriz de um material uniaxial

Este fato não acontece quando se trata de materiais cristalinos, que são anisotrópicos. Significa que os índices de refração deles depende da direção de propagação da luz. E é justamente essa condição que os CLs compartilha com os líquidos. Pois a maioria dos líquidos comuns são isotrópicos e seu índice de refração independe da direção de um feixe de luz incidente(Fig.7.2)[21]. A maioria das mesofases líquido-cristalinas são opticamente positivas, com isso podemos dizer que o índice de refração paralelo ao eixo óptico,  $n_{||}$ , é maior do que o perpendicular a ele,  $n_{\perp}$ . Do contrário definimos os materiais opticamente negativos. A situação é geralmente ilustrada pela indicatriz, de um elipsóide com seus eixos longos e curtos, iguais a  $n_{\perp}$  e  $n_{||}$  para um meio positivo ou iguais a  $n_{\perp}$  e  $n_{||}$  para um meio negativo mostrados na 7.2 no caso de uma mesofase uniaxial.

Quando um feixe de luz incide sobre uma superfície dividindo-se em dois feixes, devemos observar que um dois raios produzidos segue de acordo com a lei de Snell da refração e que é chamado de **Raio Ordinário**. Entretanto, com o outro raio não acontece o mesmo, à esse

denominamos como sendo **Raio Extraordinário**. Esse fenômeno demonstrado diariamente em cristais de calcita permite à observação direta das conhecidas imagens duplas(Fig.7.3) [64] [65].

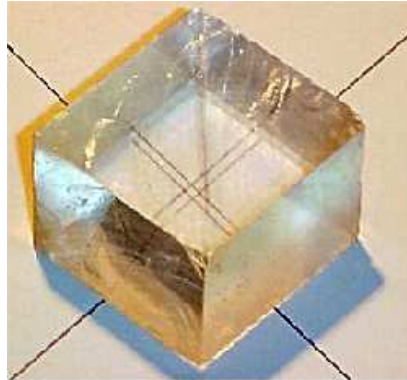


Figura 7.3: Imagens Duplas em um cristal de calcita provocadas por causa da propagação da luz em diferentes direções.

Além disso, devido aos raios serem perpendiculares entre si, quando o meio de propagação se trata de um meio líquido cristalino, os raios ordinário e extraordinário se propagam com diferentes velocidades. Com isso, experimentam diferentes índices de refração,  $n_o$  e  $n_e$  respectivamente [9] gerando à uma diferença de fase  $\delta$ , que é dada por

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} d (n_e - n_o) \quad (7.1.2)$$

dado que  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz no vácuo e  $d$  é a distância percorrida pelo feixe de luz no meio. E os índices de refração  $n_o$  e  $n_e$  estão relacionados aos índices principais de refração  $n_{\parallel}$  e  $n_{\perp}$  através da seguinte expressão

$$n_e = N(\phi) = \frac{n_{\parallel} n_{\perp}}{\sqrt{n_{\parallel}^2 \cos^2 \phi + n_{\perp}^2 \sin^2 \phi}} \quad (7.1.3)$$

Sendo  $\phi$  o ângulo entre o eixo óptico e a direção de propagação da luz (Fig.7.4) é onde determina-se os índices de refração para um meio ópticamente positivo. Aqui, a indicatriz corta o plano perpendicular à direção de propagação da luz exatamente no centro do elip-

sóide. Um Elipsóide, cujo o eixo longo coincide com raio extraordinário  $n_e$  da propagação da luz no meio líquido cristalino, assim como, o eixo curto coincide com o raio ordinário  $n_o$ .

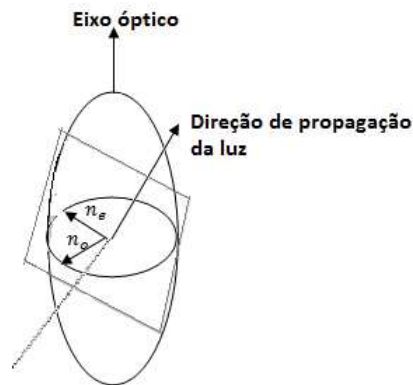


Figura 7.4: Representação para se determinar o índice de refração [21].

Sendo uma fase isotrópica,  $\Delta n$  deve ser nulo, por não possuírem um ordenamento posicional de longo alcance.

A Birrefringência é quantificada pela variação  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ . Então, podemos dizer que,  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} = n_e - n_o$  quando  $\phi = \frac{\pi}{2}$ . Para cristais líquidos termotrópicos, é relativamente alta, da ordem de  $10^{-1}$  [8], e os liotrópicos da ordem de  $10^{-3}$ .

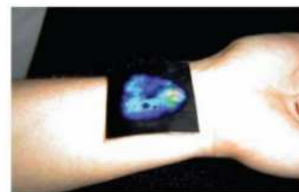
As mesofases dos cristais líquidos podem ser facilmente manipuladas para a observação experimental, devido ao sua semelhança com os líquidos, e muito facilmente, podendo ser limitá-las usando superfícies, como capilares de vidro. Suas estruturas sendo influenciadas por campos externos têm respostas em escalas macroscópicas. Tendo várias medidas uma anisotropia óptica são usadas, porque os cristais líquidos são transparentes e mostram uma anisotropia óptica fortemente ligada à anisotropia elétrica e/ou magnética que são parâmetros acessíveis em experimentos convencionais onde se utiliza um microscópio óptico.

## 7.2 Displays

Otto Lehmann observou que um cristal líquido pode ter sua orientação induzida em uma direção preferencial, se em contato com uma superfície sólida. Principalmente se essa superfície estiver em contato com algum campo externo. Esta observação foi crucial diante da produção dos mostradores à base de cristais líquidos. O americano chamado James L. Ferguson também notou que alguns CLs, os (chamados colestéricos) podiam ser usados como sensores de temperatura. Ao mesmo tempo George Heilmair da RCA, descobriu a chamada "*dispersão dinâmica*" da luz através dos cristais líquidos na presença de um campo elétrico. Então em 1968, George apresentou o primeiro mostrador feito de cristais líquidos que funcionava em temperatura ambiente. Isso pelo fato dos CLs serem susceptíveis, ora de permitem, ora de impedem, a transmissão da luz através em função apenas de uma modificação o **switching**, tecnologicamente banal em determinadas condições físicas. E devido a isso tudo, que apenas na década de 60 retornou-se o interesse pelos cristais líquidos do mundo científico [67].



(a) Termomêtro Digital com um Display



(b) Adesivo Digital

Figura 7.5: Aplicação de Cristais Líquidos Termotrópicos na Mesofase Colestérica.

Para cristais líquidos termotrópicos além dos mostradores digitais, como por exemplo, também temos a janelas ópticas, usados em telas de notebooks e netbooks, relógios, termômetros utilizando cristais líquidos que apresentam a mesofase colestérica (Fig. 7.5). A parte principal de um mostrador feito como cristais líquidos é a célula onde se coloca o material



líquido cristalino. Os mostradores CLs da primeira geração baseavam-se no princípio da chamada **dispersão dinâmica**. Pois, para funcionar neste modo é necessário que o cristal líquido tenha determinadas impurezas iônicas. Desse modo, ao ser aplicado um campo elétrico adequado nos eletrodos, de modo que as moléculas de cristais líquidos se orientem paralelamente à eles. Quando a tensão aplicada aumentava, os íons das impurezas migram através da amostra perturbando a ordem já existente. Mas, nas regiões da amostra em que o campo mais intenso não for aplicado e(ou mesmo) a ordem se manter, a amostra mantém-se transparente e a luz é transmitida. E pelo contrário, nessas regiões onde houve imigração de impurezas e a ordem local é modificada, a amostra torna-se turva e a luz é dispersa. Dessa maneira, se cria um contraste entre zonas turvas e transparentes, que permite a representação de números e símbolos, como podemos ver no esquema da figura 7.6 [67].

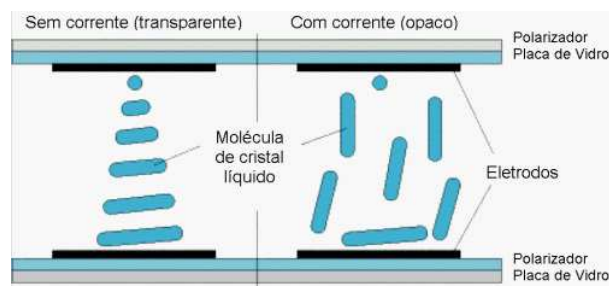


Figura 7.6: Representação de uma placa de Cristal Líquido [76].

Os mostradores baseados neste princípio da dispersão dinâmica, se faz necessário inverter constantemente a polaridade dos eletrodos para evitar a sobrecargas. Para representar números, letras e outros símbolos, o mostrador precisa ter os eletrodos dotados com algum constituinte que permita o contraste entre as regiões transparentes e as turvas, e também que permita às representações pretendidas. Na figura 7.7 representam-se três concepções diferentes de mostradores.

Quer se trate de mostradores de segmentos (a e b na figura) quer de mostradores de matriz de pontos (c na figura). Essas representações obtidas são resultado da ativação seletiva, com o campo elétrico, das diferentes regiões[67].

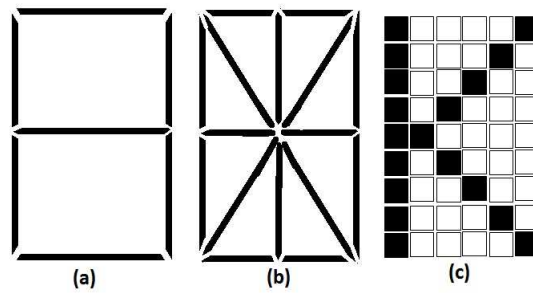


Figura 7.7: Diferentes configurações de um mostrador de cristais líquidos. Com este tipo de mostrador podem representar-se algarismos e letras.

A segunda geração de mostradores a base de cristais líquidos, operam de acordo com um princípio diferente designada por "**twisted nematic cell**"(TNC). A vantagem deste tipo de mostradores é sobretudo a de se conseguir um contraste muito superior ao dos mostradores baseados na dispersão dinâmica. A diferença fundamental é o fato de se introduzirem polarizadores cruzados no exterior de cada uma das placas de vidro dos elétrodos. Existem muitas variantes destes mostradores TNC, assim como existem mostradores que operam segundo princípios diferentes também (Fig. 7.8 e 7.9)[68].

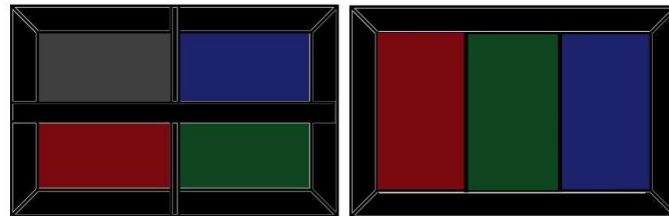


Figura 7.8: Twisted Nematic Cell(T.N.C.): de 4 subpixels (Basic colours+brightness) e de 3 subpixels(basic colours) respectivamente.

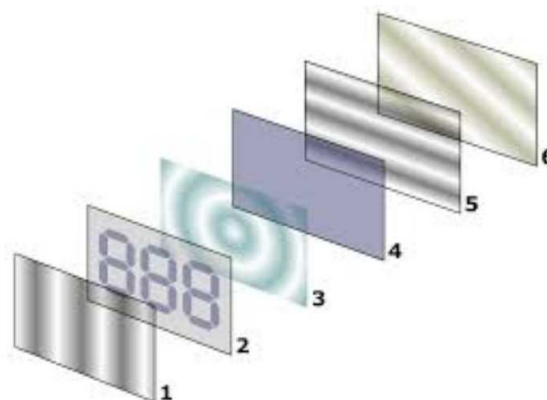


Figura 7.9: Conventional Back Light Unit(célula base de uma tela LED [75].

## Capítulo 8

# Considerações Finais e Perspectivas Futuras

Desenvolvemos um trabalho de reconhecimento dos Cristais Líquidos. Principalmente como um trabalho teórico, onde foram explicados as Classes e as Mesofases dos CLs, descrevendo as regras para a identificação completa da natureza dos CLs. Um roteiro que seguiu-se de características dos parâmetros microscópicos até os macroscópicos. Parâmetros esses que possuem a ordem do comprimento de onda da luz. Abordamos também o tratamento matemático dado pela Teoria Elástica do Contínuo, que define a energia necessária para que seja possível uma distorção do Vetor Diretor  $\vec{n}$  de uma dada amostra de CL. E com isso, poder compreender melhor o que é um Defeito Topológico que surgem em um sistema com transições de fases com quebras de simetria. Assim, podemos apresentar como se dão as leis de formação, aniquilação e também saber como se pode calcular a energia de interação entre dois defeitos topológicos em Texturas de meios líquido-cristalinos. Observando que esses sistemas podem ser análogos à problemas simples como as interações eletromagnéticas. Vimos também, como o vetor diretor se comporta diante de um defeito topológico. As discontinuidades que envolve fenômenos com transições fases em modelos que poderá beneficiar outras áreas de pesquisas científicas como Teoria de Campos. A descrição feita à cerca da birrefringência nos dá os princípios necessários, para entender melhor como se funciona os **Displays** muito utilizado em tecnológicas contemporâneas. Esse trabalho foi somente o início, porém indispensável, porque em breve, estarei expandindo todos esses conhecimentos em novos trabalhos tanto teóricos, experimentais e de aplicação tecnológica.

# Bibliografia

- [1] Collings, Peter J. , 1947 - *Liquid crystals : nature's delicate phase of matter* 2nd ed. /Peter J. Collings.
- [2] S. Chandrasekhar. *Liquid Crystals*. Secound. Edition. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1980.
- [3] T. Sluckin. *Fluidos Fora da Lei, A história dos cristais líquidos: de curiosidade a tecnologia*. Hamilton, Canada: IST Press, 2006;
- [4] R. R. Guimarães; *Investigação da dinâmica de defeitos topológicos em sistema líquido-cristalino*; U. E. M. Maringá-PR, 2012;
- [5] F. Reinitzer. Beiträge zur kenntniss des cholesterins. *Monatsh. Chem.* 9, 421-441 (1888).
- [6] V. N. Tsvetkov. *Acta Physicochim* **16**, 132-147 (1942).
- [7] Deng-Ke Yang and Shin-Tson Wu. *Fundamentals of liquid crystal devices*. Chicester, England: Wiley, 2006.]
- [8] P. A. Santoro. *Medidas de Índice de Refração em uma Fase Nemática Calamítica*. Dissertação de Mestrado, DFI/UEM-PR, 2002.
- [9] I. Dierking. *Textures of Liquid Crystals*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2003.
- [10] B.F. de Oliveira in: *Estudos em meio líquido cristalino como um laboratório para análise cosmológica*, Dissertação de Mestrado, Univ. Est. de Maringá, Paraná, Brasil (2006); H. Mukai, P.R.G. Fernandes, B.F. de Oliveira and G.S. Dias. *Phys. Rev. E*, 75, 061704 (2007).

- [11] <http://www.ifsc.usp.br/lavfis2/BancoApostilasImagens/ApEfKerr/figura6.jpg>
- [12] <http://escience.anu.edu.au/lecture/cg/Display/Image-LCDOff.gif>.
- [13] R. Repnik, L. Mathelitsch, M. Svetec and S Kralj. *Eur. J. Phys.*, 24, 481 (2003);
- [14] R. Ribotta, A. Belaidi and A. Joets, in: *Geometry and Topology of Caustics – Caustics '02*, Banach Center Publications, 62, Warszawa (2004);
- [15] S. Chandrasekhar and G.S. Ranganath, *Adv. in Phys.*, 35, 507 (1986);
- [16] O.D. Lavrentovich, *Nematic Liquid Crystal: Defects*, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Science Direct Ltd., 6071 (2001);
- [17] J. L. Ericksen. *Liquid Crystals and Ordered Fluids*. New York, USA: Plenum Press, 1970. p. 181.
- [18] A. N. Pargellis, P. Finn, J. W. Goodby, P. Panizza, B. Yurke, and P. E. Cladis. *Defect dynamics and coarsening dynamics in smectic-c films*. *Phys. Rev. A* 46, 7765-7776 (1992).
- [19] S. Digal, R. Ray, and A. M. Srivastava. *Observing correlated production of defects and antidefects in liquid crystals*. *Phys. Rev. Lett.* 83, 5030-5033 (1999).
- [20] D. K. Ding and E. L. Thomas. *Structures of point integer disclinations and their annihilation behavior in thermotropic liquid-crystal polyesters*. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci.*
- [21] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Mechanics. Course of theoretical physics*. Butterworth-Heinemann, 1976.
- [22] <http://cronicasdaciencia.blogspot.com.br/2011/03/cristais-liquidos-liquid-crystal.html>;
- bibitem M. Báron. *Definitions of basic terms relating to low-molar-mass and polymer liquid crystals - (iupac recommendations 2001)*. *Pure Appl. Chem.* 73, 845-895 (2001).

- [23] M. M. B. Cardoso. Contribuição para o Estudo da Fase Nemática Biaxial em Dendrímeros Líquido-Cristalinos Termotrópicos. Dissertação de Mestrado, Instituto Superior Técnico - Universidade Técnica de Lisboa, 2007.
- [24] V. N. Tsvetkov. *Acta Physicochim* 16, 132-147 (1942).
- [25] Deng-Ke Yang and Shin-Tson Wu. *Fundamentals of liquid crystal devices*. Chichester, England: Wiley, 2006.
- [26] G. Barbero and L. R. Evangelista. *Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals*, Taylor Francis, London (2006);
- [27] C. Sátiro and F. Moraes, *Eur. Phys. J.*, E20, 173(2006); C. Sátiro, *Influência da Geometria na Propagação da Luz em Cristais Líquidos com Defeitos Topológicos*, Tese de Doutorado, DFI/UFPb (2007); G. S. Dias, in: *Interação entre Cosmologia e Cristais Líquidos*, Trabalho de Conclusão de Curso, Maringá, (2007)
- [28] R. Repnik, L. Mathelitsch, M. Svetec and S Kralj. *Eur. J. Phys.*, 24, 481 (2003);
- [29] V. N. Tsvetkov. *Acta Physicochim* 16, 132-147 (1942).
- [30] F. C. Frank. *On the theory of liquid crystals*. *Discussions of the Faraday Society* 25, 19-28 (1958).
- [31] T. R. N. B. de Melo; *Defeitos Topológicos em Teorias Clássicas de Campos e suas Aplicações*. Trabalho de Conclusão ao Curso de Graduação em Licenciatura em Física da U.E.PB., Campina Grande-PB, 2014.
- [32] N. M. Kimura, P. A. Santoro, P. R. G. Fernandes, R. C. Viscovini, S. L. Gómez, and A. J. Palangana. *Nonlinear refractive index measurements of discotic and calamitic nematic lyotropic phases*. *Phys. Rev. E* 74, 062701 (2006).
- [33] P. A. de Castro, A. J. Palangana, and L. R. Evangelista. *Micellar shape anisotropy and elastic constants in discotic lyotropic liquid crystals*. *Phys. Rev. E* 60, 6195-6198 (1999).

- [34] J. Kezdziński, Z. Raszewski, E. Nowinowski-Kruszelnicki, M. A. Kojdecki, W. Piecek, P. Perkowski, and E. Miszczyk. Composite method for measurement of splay, twist and bend nematic elastic constants by use of single special in-plane-switched cell. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 544, 57-68 (2011).
- [35] J. L. Ericksen. *Liquid Crystals and Ordered Fluids*. New York, USA: Plenum Press, 1970. p. 181.
- [36] P. G. de Gennes and J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals*. 2. ed. Oxford, UK: Clarendon Press, 1995.
- [37] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Mechanics. Course of theoretical physics*. Butterworth-Heinemann, 1976.
- [38] A. Pargellis, N. Turok, and B. Yurke. Monopole-antimonopole annihilation in a nematic liquid-crystal. *Phys. Rev. Lett.* 67, 1570-1573 (1991).
- [39] I. Chuang, R. Durrer, N. Turok, and B. Yurke. Cosmology in the laboratory: defect dynamics in liquid crystals. *Science* 251, 1336-1342 (1991).
- [40] B. F. de Oliveira, P. P. Avelino, F. Moraes, and J. C. R. E. Oliveira. Nematic liquid crystal dynamics under applied electric fields. *Phys. Rev. E* 82, 041707 (2010).
- [41] B. Yurke, A. N. Pargellis, T. Kovacs, and D. A. Huse. Coarsening dynamics of the xy model. *Phys. Rev. E* 47, 1525-1530 (1993).
- [42] F. C. Frank. On the theory of liquid crystals. *Discussions of the Faraday Society* 25, 19-28 (1958).
- [43] M. Zapotocky, P. M. Goldbart, and N. Goldenfeld. Kinetics of phase ordering in uniaxial and biaxial nematic films. *Phys. Rev. E* 51, 1216-1235 (1995).
- [44] T. Shiwaku, A. Nakai, H. Hasegawa, and T. Hashimoto. Ordered structure of thermotropic liquid-crystal polymers .1. characterization of liquid-crystal domains texture. *Macromolecules* 23, 1590-1599 (1990).

- [45] K. Minoura, Y. Kimura, K. Ito, and R. Hayakawa. Dynamics of annihilation process of disclination pairs in nematic liquid crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 302, 345-355 (1997).
- [46] R. E. Blundell and A. J. Bray. Phase-ordering dynamics of nematic liquid crystals. *Phys. Rev. A* 46, R6154-R6157 (1992).
- [47] C. D. Muzny and N. A. Clark. Direct observation of the brownian motion of a liquid-crystal topological defect. *Phys. Rev. Lett.* 68, 804-807 (1992).
- [48] P. J. Collings and M. Hird. *Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics*. London, UK: Taylor Francis, 1997.
- [49] Disponível em: <[http://en.wikipedia.org/wiki/introduction\\_to\\_gauge\\_theory](http://en.wikipedia.org/wiki/introduction_to_gauge_theory)>. acesso em : 28set .2012.
- [50] Disponível em: <[http://pt.wikipedia.org/wiki/teorema\\_de\\_noether](http://pt.wikipedia.org/wiki/teorema_de_noether)>. acesso em: 28set.2012.
- [51] Luiz Roberto Evangelista. *A Short Course on Elastic Theory, Adsorption Phenomena, and Diffusion Problems in Liquid Crystals*. Notas de Aula, Departamento de Física, UEM, 2012;
- [52] J. Kezdzierski, Z. Raszewski, E. Nowinowski-Kruszelnicki, M. A. Kojdecki, W. Piecek, P. Perkowski, and E. Miszczyk. Composite method for measurement of splay, twist and bend nematic elastic constants by use of single special in-plane-switched cell. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 544, 57-68 (2011).
- [53] H. Pleiner. Dynamics of a disclination point in smectic-c and -c liquid-crystal films. *Phys. Rev. A* 37, 3986-3992 (1988);
- [54] F. J. Antônio; *Estudo de Defeitos Topológicos em Cristais Líquidos do Ponto de Vista Cosmológico*. Dissertação de Mestrado, DFI/UEM-PR, 2009.
- [55] <http://tede.biblioteca.ufpb.br/bitstream/tede/5713/1/parte1.pdf>
- [56] <http://escience.anu.edu.au/lecture/cg/Display/Image-LCDoff.gif>.



- [57] R. Repnik, L. Mathelitsch, M. Svetec, and S. Kralj. Physics of defects in nematic liquid crystals. *Eur. J. Phys.* 24, 481-492 (2003).
- [58] R. Ribotta, A. Belaidi and A. Joets, in: *Geometry and Topology of Caustics – Caustics '02*, Banach Center Publications, 62, Warszawa (2004).
- [59] <http://www.ifsc.usp.br/lavfis2/BancoApostilasImagens/ApEfKerr/figura6.jpg>.
- [60] S. Chandrasekhar and G. S. Ranganath. The structure and energetics of defects in liquidcrystals. *Adv. in Phys.* 35, 507-596 (1986).
- [61] O.D. Lavrentovich, and M. Kleman, chapter 5 in: *Chirality in liquid crystals*. Edited by H-S. Kitzerow, and B. Christian, *Chirality in Liquid Crystals*, 115-157, Spring-Verlag, New York(2001);
- [62] B. Yurke, A. N. Pargellis, T. Kovacs, and D. A. Huse. Coarsening dynamics of the xy model. *Phys. Rev. E* 47, 1525-1530 (1993).
- [63] <<http://es.wikipedia.org/wiki/birrefringencia>>. acesso em: 28 set.2012.
- [64] <https://pt.slideshare.net/MarioTimotius/lc-ds-plasmasmonitores>.
- [65] <<http://www.ige.org/epages/igeorg.sf/eses/?objectpath=/shops/igeorg/products/curso03gemologi>>
- [66] P. A. Santoro. Medidas de Índice de Refração em uma Fase Nemática Calamítica. Dissertação de Mestrado, DFI/UEM-PR, 2002.
- [67] JOAQUIM J. MOURA RAMOS; <http://www.spq.pt/magazines/BSPQ/572/article/3000564/pdf>.
- [68] Prof.Dr.AloirA.Merlo, Instituto de Química-UFRGS[http](http://www.igq.ufrgs.br).
- [69] [//www.iq.ufrgs.br/lasomi/seminarios/Seminario-Toledo-2008-2.pdf](http://www.iq.ufrgs.br/lasomi/seminarios/Seminario-Toledo-2008-2.pdf).
- [70] <https://www.google.com.br/search?q=Benzoato+deColesterila>.
- [71] <http://userscontent2.emaze.com/images>.
- [72] <https://ugc.kn3.net/i/origin/http://quimica-urjc>.

[73] <http://lex.staticserver2.com/static/en/800/liquid-crystal.jpg>

[74] <https://lcp.elis.ugent.be/tutorials/lc/lc2>

[75] <https://www.tecmundo.com.br/televisao/2058-como-funcionam-as-telas-de-lcd-.htm>

[76] <http://www.hardware.com.br/livros/hardware-manual/como-funciona-lcd.html>