



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Câmpus Apucarana/Londrina  
Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de  
Materiais



GUSTAVO HENRIQUE XAVIER MASSO

**EFEITOS DE SUPERFÍCIE E QUIRALIDADE NAS ESTRUTURAS EM GOTAS DE  
CRISTAL LÍQUIDO**

APUCARANA

2023

GUSTAVO HENRIQUE XAVIER MASSO

EFEITOS DE SUPERFÍCIE E QUIRALIDADE NAS ESTRUTURAS EM GOTAS DE  
CRISTAL LÍQUIDO

*SURFACE EFFECTS AND CHIRALITY ON STRUCTURES IN LIQUID CRYSTAL  
DROPS*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia dos materiais

Área de Concentração: Fluidos complexos.

Linha de Pesquisa: Materiais Nanoestruturados

Orientador: Prof. Dr. Rodolfo Teixeira de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Rafael Soares Zola

APUCARANA

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



---

GUSTAVO HENRIQUE XAVIER MASSO

**EFEITOS DE SUPERFÍCIE E QUIRALIDADE NAS ESTRUTURAS EM GOTAS DE  
CRISTAL LÍQUIDO**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Ciência E Engenharia De Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Materiais Para Aplicação Em Engenharia E Tecnologia.

Data de aprovação: 11 de Dezembro de 2023

Rodolfo Teixeira De Souza, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Andre Luiz Tessaro, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Michely Patricia Rosseto, Doutorado - Universidade Estadual de Ponta Grossa (Uepg)

Rafael Soares Zola, - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 11/12/2023.

## RESUMO

Este trabalho se dedica a revisar as deformações em gotas de cristais líquidos e o comportamento dos defeitos topológicos que surgem devido a características intrínsecas do material e às diferentes condições impostas a ele pela superfície. Para isso, foram utilizadas simulações baseadas na versão quiral do potencial GHRL (Gruhn, Hess, Romano e Luckhurst) e do método de Monte Carlo. As simulações desenvolvidas por Biagio *et al* (2021) foram utilizadas como fonte para avaliar a eficiência do método de Monte Carlo na convergência da amostra, a partir de sistemas inicialmente aleatórios. O foco do trabalho é estudar os regimes de baixa (colestéricos) ou nenhuma quiralidade (nemáticos). Sendo assim, parte do objetivo deste trabalho é compreender o comportamento das estruturas e dos defeitos nas gotas, uma vez que essas estruturas afetam diretamente suas propriedades ópticas. Esse modelo se mostrou um bom candidato para a obtenção das configurações de equilíbrio com simulações em sistemas de baixa quiralidade. Apresentamos um estudo bastante completo de como diferentes materiais líquido cristalinos, caracterizados aqui por suas constantes elásticas, apresentam comportamento claramente diferentes entre si.

**Palavras-Chave:** Cristais líquidos colestéricos, gotas de cristais líquidos, defeitos em cristais líquidos, método de Monte Carlo, método GHRL.

## ABSTRACT

This work reviews the deformations in liquid crystal droplets and the behavior of topological defects that arise due to intrinsic characteristics of the material and the different conditions imposed on it by the surface. For this, simulations based on the chiral version of the GHRL potential (Gruhn, Hess, Romano, and Luckhurst) and the Monte Carlo method were used. The simulations developed by Biagio *et al* (2021) were used as a source to evaluate the efficiency of the Monte Carlo method in the convergence of the sample, from initially random systems. The focus of the work is to study the regimes of low (cholesteric) or no chirality (nematic). Therefore, part of the objective of this work is to understand the behavior of structures and defects in droplets, since these structures directly affect their optical properties. This model proved to be a good candidate for obtaining the equilibrium configurations with simulations in low-chirality systems. We present a fairly complete study of how different liquid crystal materials, characterized here by their elastic constants, exhibit clearly different behavior from each other.

**Keywords:** Cholesteric liquid crystals, liquid crystal droplets, defects in liquid crystals, Monte Carlo method, GHRL method.

## LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

$\lambda$	Constante elástica de comprimento
$\langle E \rangle$	Valor médio da energia absoluta
$\langle E^2 \rangle$	Valor médio da energia ao quadrado
$\langle M \rangle$	Valor médio da Magnetização absoluta
$\langle M^2 \rangle$	Valor médio da Magnetização ao quadrado
Cv	Calor específico
E	Energia
$f_{FRANK}$	Energia livre de Franck
GHRL	Gruhn, Hess, Romano e Luckhurst
$H$	Hamiltoniana
$\sigma_i$	Carga da magnetização. representam a direção dos spins
$\sigma_j$	Carga da magnetização. representam a direção dos spins
$J_{ij}$	Intensidade de interação entre spins vizinhos
$K_{11}$	Constante elástica relacionada em <i>Splay</i>
$K_{22}$	Constante elástica relacionada em <i>Twist</i>
$K_{33}$	Constante elástica relacionada em <i>Bend</i>
$k_B$	Constante de Boltzmann
kMcs	Mil passos de Monte Carlo
LS	Luckhurst e Saieli
m	Carga do spin
M	Magnetização
n	Vetor diretor
Ns	Número de spins
N	Quiralidade
OCA	Modelo de gota de cristal líquido de variáveis unitárias ( <i>One Constant Approach</i> )
T	Temperatura
TRc $k_B$	Temperatura de transição de fase do material
u.c.	Unidade de comprimento

$\vec{u}_i$	Direção do spin vizinho em relação à linha da matriz
$U_{ij}$	Energia de interação entre dois vizinhos
$\vec{u}_j$	Direção do spin vizinho em relação à coluna da matriz
$\chi$	Susceptibilidade
$S$	Parâmetro de ordem das moléculas no método Lebwohl-Lasher

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>8</b>
<b>2 CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS .....</b>	<b>10</b>
2.1 Propriedades elásticas dos cristais líquidos .....	13
2.2 Superfícies e Ancoramento .....	14
2.3 Propriedades ópticas .....	17
2.4 Polarizadores .....	17
2.5 Defeitos Topológicos.....	18
2.6 Aplicações dos cristais líquidos.....	21
<b>3. SIMULAÇÕES: MÉTODOS E MODELOS.....</b>	<b>23</b>
3.1 O método de Monte Carlo .....	23
3.1.1 Histórico .....	24
3.1.2 Características gerais.....	24
3.1.3 Geração de números aleatórios .....	26
3.1.4 Aplicações.....	27
3.1.5 Exemplo detalhado: Valor simulado de $\pi$ .....	28
3.2 O Algoritmo de Metropolis e o modelo de Ising .....	33
3.2.1 Histórico do modelo de Ising .....	34
3.2.2 Modelo de Ising e o Algoritmo de Metropolis .....	34
3.2.3 Modelo de Lebwohl-Lasher .....	39
3.2.4 MÉTODO DE GHRL e Modelo LS .....	40
<b>4. GOTAS DE CRISTAIS LÍQUIDOS .....</b>	<b>43</b>
4.1 Quiralidade $N=0$ .....	45
4.2 Quiralidade $N=1.00$ .....	46
4.3 Quiralidade $N=2.00$ .....	48
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>52</b>
5.1 Comportamento térmico.....	54
5.2 Gotas Nemáticas ( $N=0$ ) - Ancoramento Planar Degenerado.....	56
5.3 Gotas Quirais ( $N=1$ ) - Ancoramento Planar Degenerado.....	59
5.4 Gotas Nemáticas ( $N=0$ ) - Ancoramento Homeotrópico.....	62
5.5 Gotas Quirais ( $N=1$ ) - Ancoramento Homeotrópico .....	64
<b>6. CONCLUSÃO.....</b>	<b>68</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>70</b>



## 1 INTRODUÇÃO

O primeiro registro de um cristal líquido (CL) foi feito pelo botânico alemão Friedrich Reinitzer, em 1888, quando, analisando o benzoato de colesterila, verificou que apresentava dois pontos de fusão com propriedades distintas, conforme Bechtold (2005). Nessa observação, foi identificado que o benzoato de colesterila transita de fase a 145,5 °C, mostrando-se como um líquido turvo e, em seguida, ao aumentar a temperatura para 178,5 °C, apresentando-se como um líquido transparente.

No mesmo período, Otto Lehmann, após trocas de correspondências com Reinitzer, em 1889, observou a fundição entre o oleato de amônio e o p-azoxi-fenetol, na qual observou a característica de birrefringência dessa mistura. A birrefringência, que até então era propriedade exclusiva de sólidos cristalinos, é a propriedade a qual o material possui diferentes índices de refração em diferentes direções em relação à direção de propagação.

A partir dessa experiência, Lehmann denominou esse tipo de material como “cristal líquido” pois ele sugeria que a diferença principal entre esses cristais líquidos e os cristais sólidos fosse sua fluidez.

Hoje em dia os estudos de cristais líquidos estão relacionados às pesquisas emergentes e desenvolvimento de novos dispositivos sendo utilizados na melhoria de rendimento dos componentes para telas de celulares, computadores e *tablets* dobráveis, como explica Jones (2018).

Além disso, existem inovações como elastômeros para biomedicina (Ambulo, 2020), cristais líquidos oriundos de óxido de grafeno (Yun, 2020), janelas inteligentes (Jung, 2017), óculos 3D (Mazur, 2017), tecidos inteligentes que variam a cor a partir da temperatura externa (Wang, 2017), óculos que modificam a polarização a partir de sinais elétricos (Taheri, 2020), entre outros, conforme veremos na seção de aplicações.

Neste trabalho, nos propomos a estudar gotas esféricas preenchidas com cristal líquido a partir de um ponto de vista simulacional. Conforme relata Sivakumar e colaboradores (2016), essas gotas podem ser usadas como detectores ópticos de vírus e bactérias, além de refletores para autenticação segura, biosensores e geradores de micro-laser, como destacado por Biagio *et al* (2021).

Do ponto de vista de pesquisa básica, como é o nosso caso, o interessado central está na forma como as moléculas se arranjam no interior dessas gotas e como surgem e se estabilizam estruturas com defeitos topológicos. Ademais, se faz relevante reconhecer como tais estruturas se comportam na presença de quiralidade e nas diferentes formas com que as moléculas mais próximas às superfícies interagem com ela.

Sendo assim, este trabalho de dissertação se dedicará a estudar parte do trabalho de Biagio *et al* (2021) como um ponto de partida para investigações aprofundadas.

Para isso, contemplar-se-á, inicialmente, em descrever como são as fases líquido-cristalinas e algumas de suas propriedades. Em seguida, dentro da abordagem teórica no campo de pesquisa deste tipo de material, destaca-se a área de simulação.

Para tratar o problema com um viés simulacional, vários conceitos são abordados, como citam Omori (2018) e Cruz (2011) como o método de Monte Carlo e modelo de *Ising*, usados aqui como uma clássica aplicação do método. Em seguida, já nos aproximando dos métodos dedicados aos cristais líquidos, aborda-se o modelo de *Lebwohl-Lasher*, modelo de GHRL com e sem quiralidade.

Em 4. Gotas de Cristais Líquidos, dedica-se a apresentar alguns dos resultados em gotas de cristais líquidos, em alguns materiais líquido-cristalinos, em regime de baixa e moderada quiralidade. Esses resultados indicam que o método de Monte Carlo pode ser uma ferramenta poderosa para encontrar as deformações de equilíbrio nesse tipo de sistema.

Finalmente, ao final deste trabalho apresenta-se um estudo detalhado de como efeitos elásticos, isto é, propriedades intrínsecas de diferentes tipos de cristal líquido, interferem nas deformações, no aparecimento e características dos defeitos topológicos que surgem nessas amostras.

## 2 CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Os estados físicos da matéria podem ser separados em três fases principais: sólida, líquida e gasosa. Porém, em certas temperaturas, alguns materiais podem ser encontrados com características que pertencem tanto às propriedades líquidas quanto às sólidas e, quando isto ocorre, dizemos que o material se encontra em uma mesofase, como pode ser observado em Chen (2011) e Souza (2013).

A partir dessas características, um dos materiais que se comportam assim são os cristais líquidos. Eles apresentam propriedades mecânicas semelhantes às dos líquidos isotrópicos, pois não suportam cisalhamento. Já a principal diferença entre eles é que a distribuição das moléculas dos líquidos é feita ao acaso, enquanto que em um cristal líquido possuem uma distribuição organizada com correlação, principalmente, orientacional entre as moléculas.

Do ponto de vista teórico, se pode definir um vetor unitário “**n**”, chamado de diretor, que representa a direção preferencial de alinhamento das moléculas nos cristais líquidos. Conforme ilustrado na Figura 2.1, é possível identificar a mudança das propriedades das fases e, também, a ordem orientacional entre as moléculas, como representa Casaroto (2021) entre as fases sólida, líquido-cristalina e líquido isotrópico.

Segundo Kroin (1985), à natureza das suas ligações intermoleculares e anisotropias ópticas, elétricas e magnéticas, os cristais líquidos se assemelham aos sólidos cristalinos. E devido a essa anisotropia óptica e fluidez existe a possibilidade da mudança de suas propriedades ópticas e elétricas a partir da aplicação de campos elétricos ou magnéticos.

As moléculas de cristal líquido possuem formas anisométricas, geralmente com uma dimensão, no caso de moléculas com formato de bastões, ou duas, no caso de moléculas com formato de disco, muito maior que as demais, conforme citam Dalcol (2016) e Omori (2018).

Mas a principal propriedade é a simetria entre as duas extremidades, de forma que não há distinção entre as duas extremidades das moléculas, matematicamente relatada na Figura 2.1 com a simetria  $\mathbf{n} \equiv -\mathbf{n}$ , ou seja, “**n**” é semelhante à “-**n**”.

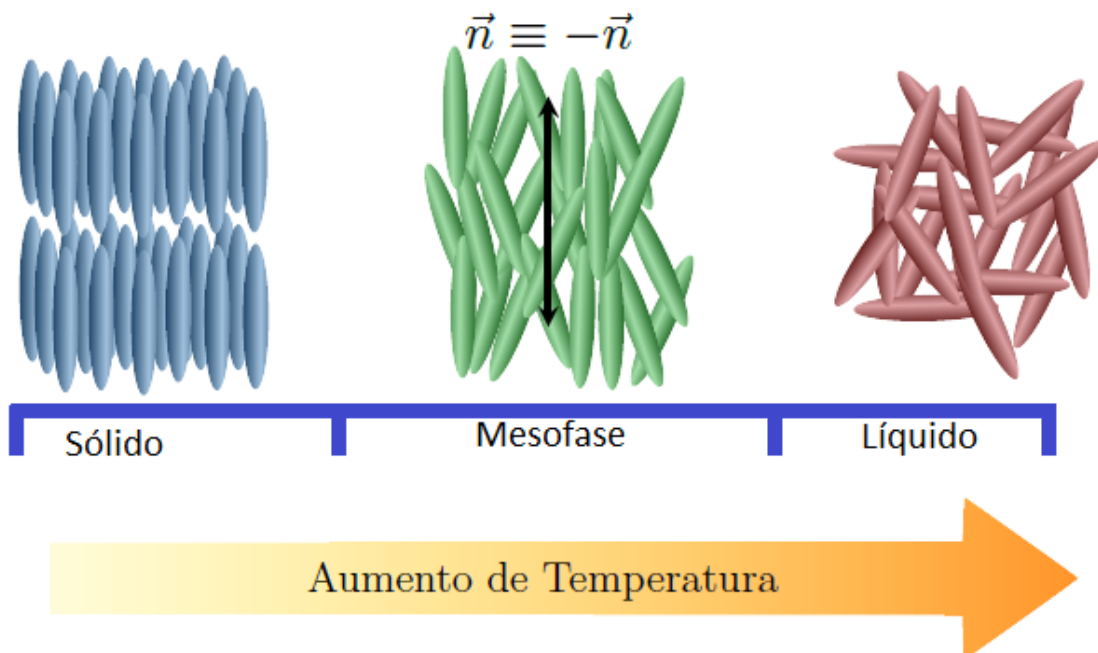


Figura 2.1: Representação da transição de fase dos cristais líquidos e seu vetor diretor.  
Fonte: Adaptado de Casaroto (2021).

Dessa forma, a maneira com que se organizam podem variar de acordo com estímulos externos, dando lugar a diferentes mesofases, segundo Omori (2018) e Souza (2013):

1. Fase esmética: é a fase que possui ordem orientacional e, também, posicional, que origina a formação de camadas de moléculas, conforme a Figura 2.2a. Assim, essa fase apresenta organização por planos. Devido à ordem posicional, pode-se afirmar que esta fase se comporta como um sólido em uma direção, porém como fluido nas outras duas direções, além disso a fase esmética possui algumas variações como esmética A e esmética C, as quais se diferem pelo ângulo de inclinação das moléculas;
2. Fase nemática: Fase onde o cristal líquido apresenta ordem na orientação, como dos esméticos, em que os sentidos das maiores dimensões das moléculas ficam, na média, paralelos em uma mesma direção, conforme a Figura 2.2b, mas não há ordem posicional
3. Fase colestérica: Fase que se assemelha com a nemática, também chamada de nemática quiral. Porém, nessa fase há rotação entre os planos sequenciais, conforme a Figura 2.2c. A formação desta sequência de planos apresenta uma estrutura helicoidal, que se repete

a cada comprimento “ $p$ ”, chamado **passo**. Podemos tratar a fase nemática como uma fase colestérica com passo infinito, ou seja, quiralidade nula.

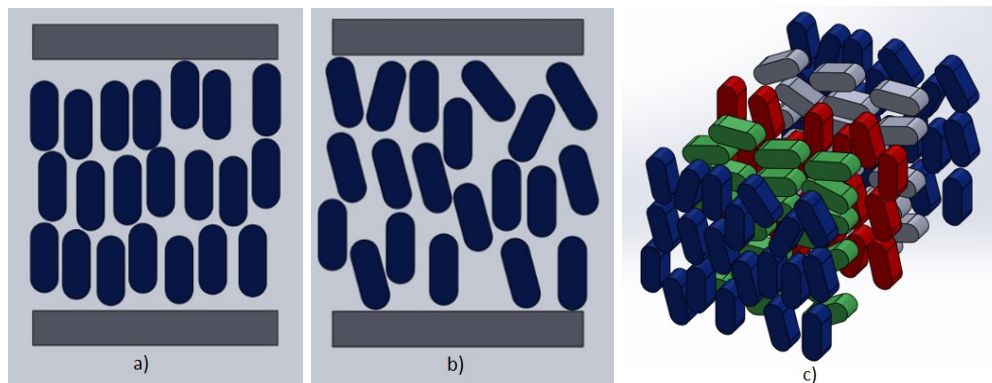


Figura 2.2: Tipos de cristais líquidos termotrópicos: a) Esmético A b) Nemático c) Colestérico. Fonte: Autoria Própria (2023).

Em relação à sua composição, os cristais líquidos são classificados como termotrópicos ou liotrópicos, embora existam outros *meros* estudados como os cristais líquidos poliméricos (FERNANDES, 2001).

De forma geral, as transições entre as mesofases ocorrem através da ação, principalmente, da temperatura (termotrópicos), ou por ação da temperatura associadas à concentração de um solvente e um soluto (liotrópicos).

Os cristais líquidos termotrópicos são bastante sensíveis às variações de temperatura, que resulta em alteração de propriedades óticas que os deixam com características ideais para a construção de mostradores óticos. Este tipo de cristal líquido é dividido em outros grupos, classificados de acordo com a forma das moléculas onde estão principalmente os calamíticos, que são moléculas alongadas em forma de bastão, discóticos, que possuem formato de disco, ou ainda, formas mais complexas como a bent-shape. isto é, possui o centro dobrado, como uma banana (ROSA, 2018).

Em relação aos cristais líquidos liotrópicos, são materiais compostos por um solvente e um soluto e sua fase depende da temperatura e da concentração deste solvente. Geralmente esse tipo de cristal líquido é composto por moléculas anfífilas, que possuem uma parte hidrofóbica e a outra hidrofílica. A parte hidrofóbica (apolar) do material evita o contato com a água enquanto a hidrofílica (polar) se mantém em contato com o meio aquoso, permitindo assim aglomerados de moléculas para reduzir

a energia, dando origem a micelas anisométricas que vão formar as mesofases líquido cristalinas (SANTOS, 2006).

## 2.1 Propriedades elásticas dos cristais líquidos

A elasticidade de um material pode ser descrita como sua capacidade de deformação, a partir da aplicação de uma força externa, e se restaurar com a retirada desta tensão externa, ato que propicia a volta ao seu estado original (CALLISTER, 2016). No entanto, caso o material sólido seja deformado a partir de uma tensão acima de seu limite de escoamento, existirá uma mudança de forma do material de maneira permanente, já que suas orientações moleculares e posições internas também sofrem modificação.

Conforme explicado anteriormente, líquidos e sólidos possuem diferenças, também em suas capacidades de sofrer deformações, já que nos líquidos, há o livre deslocamento entre as moléculas, enquanto nos sólidos, na média, elas são fixas.

Como mencionado, os cristais líquidos possuem características de sólidos e de líquidos. Uma dessas características está em sua elasticidade, que segue características de ambos. Na fase nemática, as configurações que o diretor assume podem ser associadas a três tipos de deformações. Assim, cada tipo de deformação é associada a uma constante elástica, semelhante à lei de Hooke.

Quando não ocorre deformação, as moléculas mantêm configuração de equilíbrio onde mantêm a ordem posicional e orientacional. Na ilustração da Figura 2.3a ocorre uma deformação nas direções dos vetores do material devido a um alargamento para fora do padrão geométrico original, fenômeno chamado de *splay*, cuja constante elástica é chamada  $K_{11}$ .

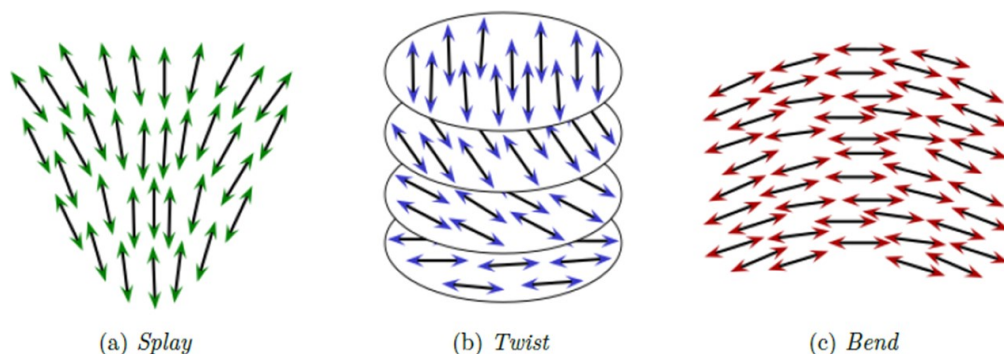


Figura 2.3: Tipos de deformações elásticas: a) *Splay* b) *Twist* c) *Bend*.  
Fonte: Casaroto (2021)

O *twist*, cuja constante elástica é denominada  $K_{22}$ , é a deformação em camadas que resulta em uma torção, como pode ser observado na Figura 2.3b. A terceira forma de elasticidade de cristais líquidos, relacionada à constante  $K_{33}$  é a deformação do tipo *bend* (flexão), em que ocorre uma deformação em forma de arco no material, visto na Figura 2.3c (CHEN, 2011).

Nesse caso, geralmente, as deformações são uma combinação entre *splay*, *twist* ou *bend*. Entretanto, na fase colestérica, pode ser associada a um *twist* espontâneo, onde a configuração de equilíbrio é naturalmente torcida, com um passo definido pela estrutura molecular. Nesse caso, qualquer deformação de torção causada por um agente externo aumentando ou mesmo diminuindo o passo, se deve a uma deformação do tipo *twist*.

Do ponto de vista matemático, a energia livre associada a essas deformações, conhecida como densidade de energia livre (energia de Frank), pode ser escrita como:

$$f_{FRANK} = \frac{1}{2}K_{11}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2,$$

nessa perspectiva, métodos variacionais podem ser utilizados para determinar a configuração de  $\mathbf{n}$  que minimiza a energia e de acordo com os demais elementos de energia que estiverem presentes, como superfícies e campos externos.

## 2.2 Superfícies e Ancoramento

Ancoramento pode ser definido como a energia resultante da interação das moléculas de cristal líquido com superfícies que confinam a amostra, inclusive na interface com o ar.

Do ponto de vista teórico, as superfícies são tratadas como condições de contorno. As moléculas de cristais líquidos próximas à área superficial interagem com a superfície de forma diferente da interação entre elas próprias. Esta relação cria uma densidade de energia superficial, chamada de *energia de ancoramento* que depende da orientação do vetor diretor  $\mathbf{n}$  próximo à interface, com a orientação que é imposta pela superfície, chamada de *eixo fácil*. A energia de interação com a superfície é mínima quando a direção das moléculas próximas às superfícies coincide com o eixo fácil mas, essa configuração depende de um balanço energético entre as energias de volume, de superfície e agentes externos, como campos elétricos, por exemplo (OMORI, 2018).

A interação entre a superfície (substrato) e o cristal líquido gera uma energia de interação entre eles. Segundo Biagio (2016) a expressão mais comum é determinada por Rapini e Papoular, descrita em 1969. Nesta expressão, existem duas variáveis que devem ser consideradas:

- A primeira relaciona a energia com a orientação do vetor diretor próximo à superfície, ou seja, com o eixo fácil.
- A segunda variável é ligada à intensidade da interação da superfície com o cristal líquido. Essas variáveis determinam se o ancoramento é forte ou fraco.

Essas variáveis determinam se o ancoramento é forte ou fraco. Neste caso, o ancoramento será fraco quando as moléculas da superfície tendem a se alinhar na mesma direção do eixo fácil, mas essa orientação é afetada também pelas deformações de volume e agentes externos, como campos elétricos.

Porém, ao aumentar a intensidade da energia de ancoramento, as moléculas próximas à superfície devem ser influenciadas cada vez menos pelo volume e agentes externos e mais pela superfície, até que chegue a um valor tal que a orientação será aquela imposta pela superfície. Esse regime é conhecido como ancoramento forte.

Superfícies podem ser tratadas de modo apropriado para oferecer qualquer eixo fácil em uma gama de possibilidades. Alguns casos são mais comuns e recebem um nome diferenciado, como destacado na Figura 2.4.

O ancoramento homeotrópico ocorre quando há o alinhamento perpendicular entre as moléculas dos cristais líquidos e a superfície do substrato que contém estas moléculas. Desta forma, o ângulo entre a direção da molécula e o substrato é de 90 graus (PRAKASH, 2022). No caso de uma superfície esférica, como uma gota, um ancoramento homeotrópico corresponde ao caso onde as moléculas assumem uma orientação radial.

O ancoramento planar ocorre quando as moléculas de cristal líquido são orientadas paralelamente em relação ao substrato. Assim, o ângulo entre a direção da molécula e o substrato é nulo (PRAKASH, 2022). Nesse caso há outras possibilidades, já que como as moléculas permanecem no plano, há duas dimensões de liberdade.



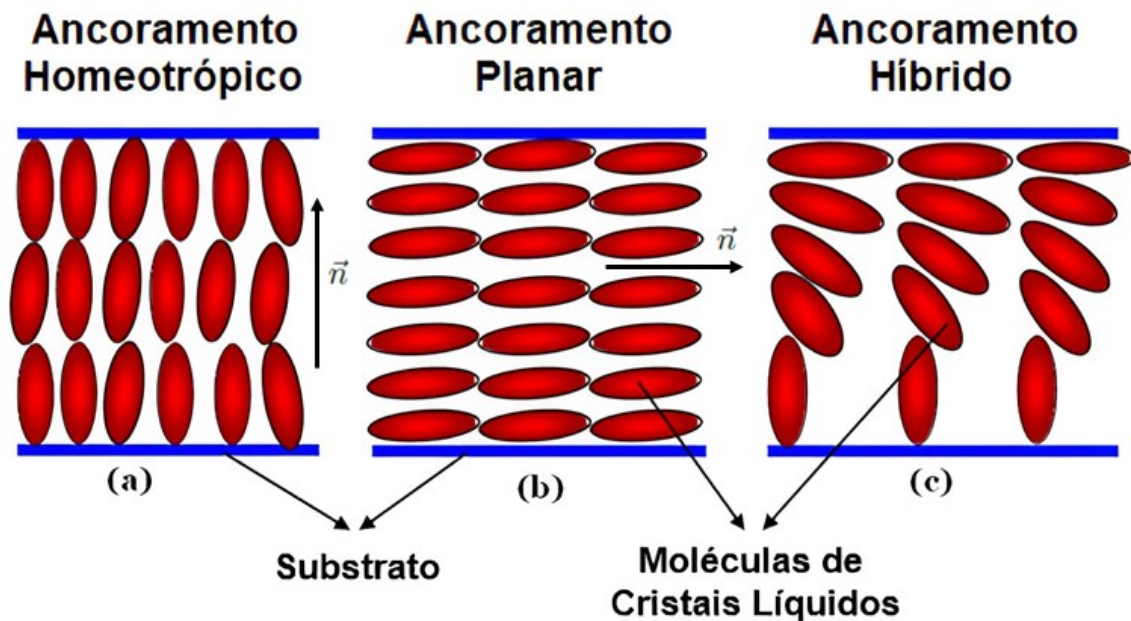


Figura 2.4: Tipos de ancoramento: a) Homeotrópico b) Planar c) Híbrido.  
 Fonte: Adaptado de Prakash (2022)

Em um ancoramento planar homogêneo, ou planar uniforme, as moléculas assumem uma única orientação. Em relação à orientação planar degenerada, as moléculas podem assumir diferentes orientações em diferentes regiões da superfície, e não tem restrição de energia ao girar em torno do seu eixo para acomodar alguma deformação de volume, desde que permaneçam no plano da superfície.

Amostras com duas superfícies podem apresentar ancoramento híbrido. Esse caso corresponde a superfícies que oferecem ancoramentos diferentes, uma planar e outra homeotrópico, por exemplo. Casos como esse tendem a deformar naturalmente um cristal líquido nemático e é a forma mais simples em se produzir um mostrador de cristal líquido, como os que são encontrados em calculadoras de bolso.

Como destacado por Prakash (2022), é importante o estudo dos substratos que são utilizados para limitar o cristal líquido, já que a organização das moléculas de cristais líquidos vai depender fortemente de como elas interagem.

### 2.3 Propriedades ópticas

A propriedade óptica é essencial para as aplicações de cristais líquidos devido à sua birrefringência, característica encontrada nesses materiais, que consiste em possuir dois índices de refração. Os dois índices de refração são:

- Perpendicular ao eixo óptico, chamado de índice de refração ordinário;
- Paralelo ao eixo óptico, chamado de índice de refração extraordinário.

No eixo óptico, que nos cristais líquidos coincide com a direção do vetor diretor  $\mathbf{n}$ , é uma linha imaginária que define o caminho de propagação da luz, como ilustra a Figura 2.5 (CASAROTO, 2021).

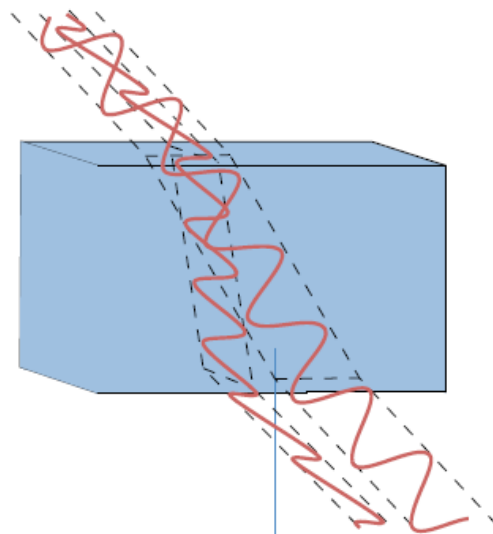


Figura 2.5: Exemplo de birrefringência de raios de luz ordinário e extraordinário.  
Fonte: Adaptado de Casaroto (2021)

## 2.4 Polarizadores

O polarizador mais antigo que existe é a turmalina. Segundo Omori (2018) os polarizadores funcionam como filtros que permitem que apenas uma das componentes da luz seja transmitida.

Essa polarização pode barrar a passagem de luz em uma direção, devido ao posicionamento das moléculas nos cristais líquidos ou permitir a passagem de luz quando o cristal líquido está orientado em outra direção. Essa orientação ocorre a partir de uma superfície, como discutido na seção anterior, ou de um estímulo dado pela variação do campo elétrico ou magnético externo ao cristal líquido.

Existem polarizadores lineares, circulares e elípticos. O polarizador linear bloqueia a passagem de luz em uma direção, enquanto permite a passagem de luz quando ela está alinhada ao eixo óptico do polarizador.

## 2.5 Defeitos Topológicos

Uma característica marcante das imagens ópticas obtidas a partir de polarizadores cruzados em cristais líquidos é a observação de defeitos topológicos. Eles são formados a partir de fatores energéticos como a influência de moléculas vizinhas, interação com a superfície ou até mesmo devido à diminuição de temperatura de forma rápida, fato que não fornece tempo suficiente para que o cristal líquido seja uniformizado (CASAROTO, 2021).

Os defeitos topológicos são, basicamente, regiões com bem pouca ordem dentro de uma amostra ordenada. Nessas regiões, não se pode definir um diretor. Pode-se fazer uma analogia com o campo elétrico de uma carga pontual, sendo o campo elétrico as direções do vetor diretor e o defeito o ponto onde está a carga.

O estudo de defeitos topológicos é uma área bastante fundamentada e detalhada da física dos cristais líquidos e uma análise mais detalhada foge do escopo deste trabalho. No entanto, é importante reconhecer algumas características de defeitos que serão importantes para entender os resultados que serão apresentados.

Uma das mais importantes características a se reconhecer em defeitos é a carga topológica  $m$ . A carga topológica pode assumir números múltiplos de  $\frac{1}{2}$ , positivos ou negativos, e descreve como o campo diretor se comporta ao redor do ponto de defeito.

De forma geral, a carga pode ser entendida como o enrolamento em torno do ponto singular, isto é, o número de voltas que o diretor apresenta em torno do ponto onde se localiza o defeito (GUIMARÃES, 2012). Assim, quanto maior o número, em valor absoluto, mais o diretor se deforma ao redor do defeito. Este trabalho limita-se aos valores mais comumente encontrados,  $m = \pm 1/2, \pm 1$ .

O primeiro caso é de um defeito do tipo linha (ou parede), que possui a carga topológica  $m = \pm 1/2$ . Uma característica desse defeito é que a seção reta perpendicular ao plano da linha do defeito tem o campo diretor como ilustrado nas figuras 2.6 e 2.7. Aqui, é possível notar que o diretor dá meia volta em torno do defeito, o que devido à simetria  $n \equiv -n$  o campo diretor mantém a continuidade.

Esse tipo de defeito é possível observar em um volume, isto é, o conjunto dos pontos singulares formam uma linha ao longo da amostra, conforme representado nas Figuras 2.6 e 2.7, porque a simetria em torno do defeito é bidimensional.

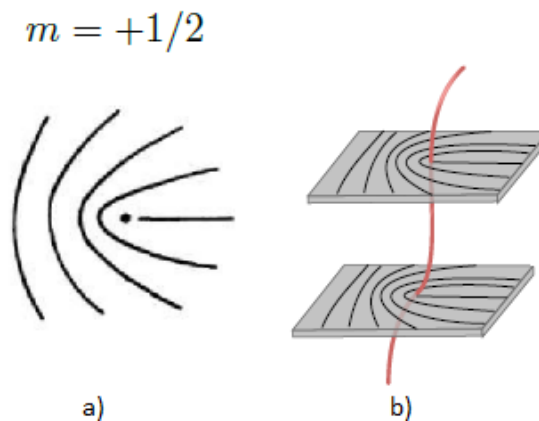


Figura 2.6: Defeitos do tipo linha com carga  $m=+1/2$ . a) Representação 2D. b) Comportamento do vetor diretor nesse tipo de defeito.

Fonte: Adaptado de Guimarães (2012) e Casaroto (2021)

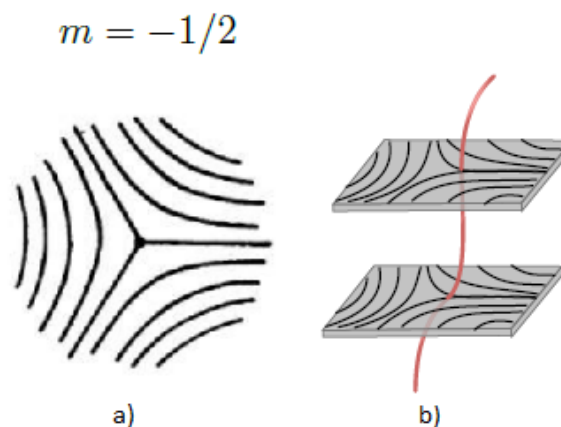


Figura 2.7: Defeitos do tipo corda com carga  $m=-1/2$ . a) Representação 2D dos defeito. b) Comportamento do vetor diretor nesse tipo de defeito

Fonte: Adaptado de Guimarães (2012) e Casaroto (2021)

Tais defeitos podem ser encontrados em inúmeros cenários experimentais, e, inclusive, nas gotas. No caso de uma amostra com ancoramento híbrido em que uma superfície oferece ancoramento planar uniforme e a outra oferece ancoramento homeotrópico, em razão da simetria, o diretor pode relaxar em dois estados de mesma energia (estados degenerados). As linhas de defeitos surgem na região de interface entre os dois estados, como indicado na Figura 2.8.



Figura 2.8: Defeitos do tipo linha surgem próximos à superfície planar.  
Fonte: Adaptada de Chiccoli (2015).

O segundo tipo de defeito que estudaremos aqui é o pontual. Nesse caso a carga topológica do defeito possui valores inteiros  $m = \pm 1$  (GUIMARÃES, 2012) e pode ser observado na figura 2.9. Na figura, é possível observar que o diretor realiza uma volta completa em torno do ponto singular. Diferente do caso de carga  $\pm 1/2$ , defeitos do tipo  $\pm 1$  são pontuais, e não geram linhas, porque a simetria é tridimensional.

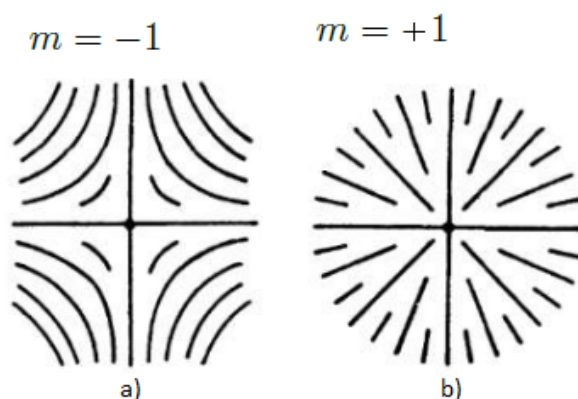


Figura 2.9: Defeitos do tipo ponto. a) Carga  $m = -1$  b) Carga  $m = +1$ .  
Fonte: Adaptado de Guimarães (2012)

Essa situação pode ser percebida na textura ótica como um ponto preto, envolto de faixas alternando clara e escura (SOUZA, 2012). Esse tipo de estrutura é geralmente observada logo após a transição de fase, onde as moléculas estavam aleatoriamente distribuídas e começam a ordenar. Com o passar do tempo, o sistema relaxa e os defeitos tendem a desaparecer. No entanto, a superfície pode induzir também esses defeitos e fazê-los estáveis.

Uma superfície que ofereça uma configuração planar degenerado aleatória e fixa (ou seja, o eixo fácil é aleatório em uma das superfícies) e a outra superfície a

orientação é homeotrópica (normal à superfície) é possível encontrar defeitos topológicos estáveis em filmes finos.

Esse problema foi estudado por meio de simulação computacional e o resultado pode ser visto na Figura 2.10 em que os defeitos podem ser vistos nas intersecções entre as linhas escuras.

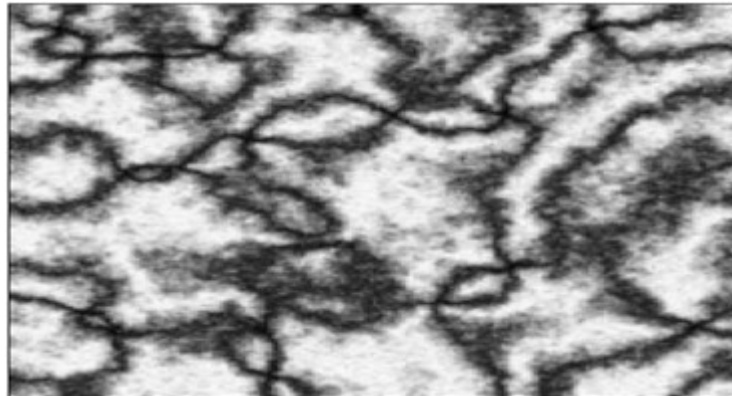


Figura 2.10: Amostra simulada com condição planar aleatória na superfície inferior e homeotrópico na superfície superior.

Fonte: Acervo do orientador.

Defeitos podem se somar ou se aniquilar. Linhas de defeitos semi-inteiro pode convergir para um defeito pontual, ou defeitos de sinais opostos podem se aniquilar. Dependendo da geometria ou das condições de contorno, no entanto, a carga topológica total deve ser conservada.

Em uma gota com condições de contorno homeotrópica, a geometria impõe uma estrutura que, se levada de forma homogênea ao centro, se formará um defeito pontual no centro.

Dessa forma, a carga topológica do sistema deve ser igual a 1, ou seja, ou será observado um defeito pontual, no centro, ou uma linha de defeito  $+1/2$ , de modo que, em uma seção reta no centro da gota, se observem dois defeitos.

## 2.6 Aplicações dos cristais líquidos

Na área de robótica, pode-se explicar a aplicação dos cristais líquidos em atuadores, já que suas propriedades são utilizadas para que esses atuadores recebam sinais mais rápidos e precisos. Os atuadores de cristais líquidos melhoram a movimentação, identificação sensorial de robôs, que vem sendo desenvolvidos para realidade híbrida ou Mixed Reality (MR) (ZHU,2021).

Nas áreas de pesquisa de realidade aumentada (AR) e realidade virtual (VR) há também aplicações de cristais líquidos. Para a nova geração de plataformas digitais, os cristais líquidos se diferenciam do que há atualmente, que são os dispositivos de telas planas.

Para isso, os novos dispositivos devem ser vívidos, o foco deve ser adaptável automaticamente e também possuir percepção 3D. Possuir tais características é desafiador sem a utilização dos cristais líquidos, pois eles possuem as propriedades óticas necessárias para atender tais requisitos (XIONG, 2021).

Com o estudo de gotas de cristais líquidos, há o estudo para identificação de mercúrio em meio aquoso através do ancoramento homeotrópico, de forma simples e precisa (HONG, 2021).

Há na literatura, teses voltadas à sustentabilidade para a identificação de gases ácidos inorgânicos na atmosfera pelo sistema de monitoramento de pH fundamentado em gotas de cristais líquidos. An (2020), enfatiza que quando ocorre a reação química, há uma modificação da orientação visual dos cristais, de forma homeotrópica, fato que identifica a alteração de pH com alta precisão.

De acordo com Kos (2022), os computadores de cristais líquidos foram comparados com os computadores quânticos. Isso ocorre pela alta capacidade de controlar os defeitos topológicos nos cristais líquidos nemáticos. Desta forma parece ser possível substituir os transistores por estruturas de cristais líquidos, já que há possibilidade de controlar a orientação das moléculas de cristais líquidos e, a partir disso, efetuar o controle da energia e campo elétricos gerados por eles. Esse é o conceito para aumentar a velocidade de processamento de dados e eficiência dos processos.

### 3. SIMULAÇÕES: MÉTODOS E MODELOS

#### 3.1 O método de Monte Carlo

Com a evolução dos processadores dos computadores houve também o desenvolvimento dos estudos ligados à área de simulação já que hoje em dia a quantidade de cálculos efetuados pelos computadores é muito maior do que na época em que, por exemplo, o método de Monte Carlo foi desenvolvido. Isso possibilitou a simulação de problemas que envolvam processos matemáticos em sistemas cada vez maiores. No mais, o custo da elaboração de protótipos é geralmente muito maior que o custo de se simular as fragilidades dos projetos, além da liberdade em se propor modelos e sistemas novos que possam estimular a produção de novos produtos e materiais.

Nesse contexto, Paula (2014) argumenta que o método de Monte Carlo consiste, em geral, em realizar simulações através de números aleatórios para se encontrar, estatisticamente, uma maior probabilidade de um evento se concretizar. Nesse contexto, a simulação de Monte Carlo é utilizada de forma ampla em várias áreas como médica, biológica, financeira, materiais, entre outros.

Em acréscimo da grande flexibilidade nas áreas de aplicação, que é um dos maiores benefícios do método de Monte Carlo, ele possui ainda várias vantagens como:

- i) Os algoritmos, geralmente, são simples de escrever e executar;
- ii) A precisão dos resultados pode ser controlada pelo programador que manipula o código;
- iii) Em sistemas simples é possível estudar sistemas grandes sem a necessidade de grande quantidade de memória RAM; e
- iv) a complexidade da geometria a ser estudada depende basicamente da programação.

As poucas desvantagens residem na grande quantidade de execuções de um mesmo programa, embora existam métodos disponíveis para reduzir essas execuções. Também por ser uma análise aproximada podem existir erros de aproximação (BIELAJEW, 1994; FONTE, 2011; COX, 1981). Contudo, é comum que se trabalhe sempre buscando modelos que mais se aproximem da realidade.



Será destacado o histórico desse método, suas características, a formação de números aleatórios e, como uma aplicação, um método de integração numérica que será usado para estimar o valor numérico de  $\pi$ .

### 3.1.1 Histórico

A primeira aplicação do método de Monte Carlo aparece ainda no século XVIII. Segundo Salgado (2018), a simulação foi desenvolvida com a finalidade encontrar o valor numérico de  $\pi$ , da forma como será discutido em detalhes a seguir.

No entanto, havia a dificuldade em se simular de forma manual já que se faz necessário gerar números aleatórios em grande escala de forma manual. Em 1944, época considerada como a criação do método, os matemáticos Stanislaw Ulam e John Von Neumann auxiliaram no desenvolvimento da bomba atômica aplicando o método Monte Carlo no cálculo de difusão de nêutrons em matérias nucleares (OMORI, 2018).

Esse nome foi estabelecido em razão dos jogos de baralho nos cassinos do Principado de Mônaco para se estabelecer um padrão de cálculo para identificar a probabilidade de vencer no jogo *Solitaire* (Paciência). Para isso, os matemáticos refletiram sobre simular uma quantidade muito grande de jogos de maneira aleatória para se obter as chances de vitória no jogo (REZENDE, 2018).

Omorí (2018), relata que a tecnologia aplicada para a randomização dos números era realizada por roletas, cartões numerados retirados manualmente ou pelos computadores da época. Desde então, o método se propagou para as outras áreas como será abordado na próxima seção, sempre associado à área de probabilidade.

### 3.1.2 Características gerais

A metodologia de Monte Carlo, geralmente, é utilizada para otimizar o processo de encontrar soluções numéricas para problemas em diversas áreas. Nessa perspectiva, as simulações geram grandes probabilidades de acerto por causa da quantidade de iterações e dados fornecidos para efetuar tais simulações.

A partir disso, afirma Lima (2006), são apresentadas respostas numéricas para equações pré-determinadas que, nesse caso, utilizou o método para determinar a porcentagem de porosidade em uma reserva de petróleo.

De forma geral, a simulação de Monte Carlo consiste em realizar grandes quantidades de iterações para a resolução de um problema. Isso deve ser realizado através de uma estrutura que depende da capacidade de se formular o problema no qual utilizam-se números aleatórios para obter uma solução.

Para a utilização do método é necessário o desenvolvimento de um código com base em equações relacionadas à aplicação que gere números aleatórios que respeitem o domínio das funções relacionadas ao problema a ser resolvido.

Esses cálculos são repetidos na quantidade de vezes, à critério do programador (ciclos do programa). Quando uma grande quantidade de ciclos (Nciclo vezes) for calculada, deve-se obter a média dos resultados - desde que a média convirja para o valor esperado - visto que as variáveis são flutuantes (TAKEDA, 2001). Devido ao estudo probabilístico, pode ser necessário determinar outras variáveis estatísticas como o desvio padrão.

A regra para se executar uma simulação de Monte Carlo se resume a respeitar algumas etapas, conforme adaptação de Salgado (2018) e Soares (2006):

1. Criar um modelo matemático que relaciona o objetivo do procedimento com as variáveis associadas a ele, ou seja, elaborar algumas funções para gerar indicadores para a solução do problema;
2. Determinar as variáveis dos processos e definir o domínio da função elaborada no modelo matemático;
3. Realizar um levantamento estatístico sobre a função estabelecida;
4. Calcular o modelo determinado no item 1, a partir da aplicação das variáveis aleatórias.
5. Repetir o processo várias (Nciclo) vezes; e
6. Analisar os resultados por recursos gráficos, por comparação de valores ou outros indicadores estatísticos;

No que diz respeito ao problema de gerar números aleatórios, existem requisitos importantes para que sejam escolhidas sequências realmente aleatórias, ou o mais próximo disso. Para que ocorra esse fato, se faz necessário que:

- i) Os números não se repitam com frequência definível;
- ii) Não seja utilizada grande memória computacional;
- iii) Possua velocidade de geração de dados, possua programação cíclica;

iv) Não exista correlação entre esses números gerados anteriormente com os eventos cíclicos seguintes.

Para isso, os programadores devem gerar programas que gerem números que se aproximem ao máximo dessas características.

### 3.1.3 Geração de números aleatórios

Os computadores não conseguem gerar números aleatórios pois há uma função por trás de todo o processo da geração desses números que, mesmo que pareça, não é aleatório. Isso ocorre devido à programação desse tipo de número pois determina uma sequência de aleatoriedade que segue um padrão determinado nos programas. Essa aleatoriedade pode vir de uma leitura da programação oriunda de uma previsão do tempo, chuvas e trovoadas, som gerado por relógios, entre outros.

Conforme Vieira (2004), o objetivo da geração de números aleatórios é que os números gerados sejam independentes uns dos outros e que essas variáveis sejam uniformemente distribuídas em seu domínio. Com tais condições, há menor probabilidade de que não existam sorteios de números viciados, ou seja, repetição ou correlação temporal de números.

Entende-se então, que não há fórmula que gere números completamente aleatórios, sendo esta geração de números classificada como pseudo-aleatórios, devido à sua programação.

Por conseguinte, pode-se diferenciar a aleatoriedade dos números como aleatórios, pseudoaleatórios e quasi-aleatórios:

- Números aleatórios: É a geração de números com a aleatoriedade original como jogos de roletas em cassinos,
- Números pseudoaleatórios: É a forma de aleatoriedade que melhor simula a geração de números aleatórios. Devido à sua imprevisibilidade, podem exibir uma repetição nos números gerados.
- Números quasi-aleatórios: São números simulados através de séries quasi-aleatórias, nas quais os números são gerados. Durante essa simulação ocorre também um preenchimento de espaços deixados entre esses números gerados, ou seja, existe uma ordem ao programa de efetuar a leitura de

números que ainda não foram gerados e sorteá-los. Esta característica difere este dos outros métodos. Este preenchimento dos espaços deixados aumentam a eficiência do processo, reduz o desvio-padrão dos números, aumenta a distribuição desses números e aumenta a velocidade de convergência da série (ROCHMAN,1998; MORIM,2009).

A geração desses números é extremamente importante para a aplicação do método de Monte Carlo pois um dos fatores primordiais para um bom índice de acerto da simulação é sua capacidade de aleatoriedade dos números. Além do método de Monte Carlo, existem outras aplicações para aleatoriedade de números como segurança computacional, geradores de ruídos para testes de sistemas de telecomunicações, jogos, entre outros.

Ademais, existem outros métodos de geração de números aleatórios mais modernos baseados em propriedades quânticas, mas o custo para a geração deste tipo de número é muito alto e por isso pouco utilizado (SOARES, 2013).

#### *3.1.4 Aplicações*

Há diversas aplicações para o método de Monte Carlo, desde jogos de azar, biologia, medicina, investimentos, metalmecânica, elétrica, entre outros. Alguns desses tópicos foram reunidos para uma compilação de trabalhos que demonstram a grande abrangência da metodologia.

Fatores relacionados ao gosto do brasileiro, como o futebol, o método de Monte Carlo pode ser utilizado para a previsão de resultados esportivos em um campeonato (FARIAS, 2008). Em relação a área financeira existem pesquisas sobre o cálculo de risco em aplicações sobre renda variável e gestão de custos em sistemas bélicos (MORAIS, 2011).

Já a aplicação na área médica consiste em cálculos da dose absorvida em tratamentos de câncer e determinação de parâmetros de feixes de radiação, (YORIYAZ, 2009), além de simular movimentação de prótons, nêutrons e elétrons em projetos de radioterapia, reatores, de detectores de metais (TELLES, 2005).

Os autores Chen (2020) e Caramelo (2020) estudaram Monte Carlo para a determinação da curva de casos da contaminação pelo vírus Sars-Cov2,

demonstração de simulações para a taxa de crescimento da Sars-Cov2 na cidade de Wuhan, na China, e simulação do índice de mortalidade relacionado ao vírus.

Na área de engenharia é possível aplicar o método de Monte Carlo em gestão de projetos de construção civil para otimização da produção de tubos em metalúrgica e a detecção da incerteza de medição e propagação de erros de cores no setor têxtil (URIBE, 2013; SILVA,2004).

Especificamente na área de materiais, a qual é a razão principal deste estudo, há a simulação da orientação dos cristais líquidos e seus estudos termodinâmicos de equilíbrio, estudados por Biagio *et al* (2021), Santana (2014) e Omori (2018), por exemplo.

### 3.1.5 Exemplo detalhado: Valor simulado de $\pi$

Como uma ilustração do método, foi desenvolvido um programa para estimar o valor numérico de  $\pi$  com base em um método de integração numérica. Nesse sentido se faz necessário desenvolver uma equação base e o programa para a sua simulação.

Para isso são assumidas algumas situações como a simulação ser executada a partir de um plano cartesiano onde será estimado o valor de  $\pi$  através de uma circunferência inscrita em um quadrado de lado igual a 2 unidades de comprimento, ou seja, o raio da circunferência será igual a 1 unidade de comprimento, conforme a Figura 3.1.

O que se fará é utilizar o método para calcular a área de uma circunferência. Assim, adaptado de Brodd (2018), sabemos que a área da circunferência  $A_c$  é igual a:

$$A_c = \pi \cdot r^2 \quad (1.1)$$

Como o raio da circunferência é igual a 1 unidade de comprimento (*u.c.*), a área da circunferência é numericamente igual ao valor de  $\pi$ , conforme a equação:

$$A_c = \pi (u.c.)^2 \quad (1.2)$$

Inscrevemos essa circunferência em um quadrado de lado 2, de modo que a área do quadrado ( $A_q$ ) é igual ao lado ( $l$ ) ao quadrado:

$$A_q = l^2 \quad (1.3)$$

Ou seja:

$$A_q = 2^2 = 4 (u. c.)^2 \quad (1.4)$$

Para estabelecer essa simulação, devemos considerar que a circunferência é representada pela seguinte equação:

$$x^2 + y^2 = 1 \quad (1.5)$$

No quadrado em que está inscrita a circunferência, os dados devem estar entre os valores de -1 e 1 para x e y em um plano cartesiano mas podemos simular apenas o primeiro quadrante, multiplicando o resultado por 4, de modo que podemos determinar o domínio como  $\{0, 1\}$ , para os intervalos de x e y.

A partir de sorteios aleatórios dos valores do par ordenado x e y, pode-se determinar quando o par está contido na circunferência ou não. Para isto usa-se a equação 1.5 para verificar se o ponto sorteado está dentro ou fora da circunferência. Dessa forma, sorteia-se um par ordenado (x,y) e aplica-se ao lado esquerdo da equação 1.5.

Se esse resultado for igual a um valor menor do que 1 o ponto estará dentro da circunferência. Se for maior que 1, estará fora da circunferência. Repetindo esse procedimento muitas vezes, a cada vez que o ponto cair dentro da circunferência, uma variável chamada Ndentro, que inicialmente é zero, ganha uma unidade. Os sorteios de pontos que caírem fora serão contados para realizarmos o cálculo total de números simulados.

Com esta variação e através das equações é possível determinar os valores em que os pontos estarão contidos ou não-contidos em uma semi-circunferência. Para realizar o método de Monte Carlo é necessário simular os pares ordenados conforme a Figura 3.1, onde os pontos vermelhos representam os pares ordenados que estão dentro da circunferência e os pontos pretos os que estão fora da circunferência (Nfora):

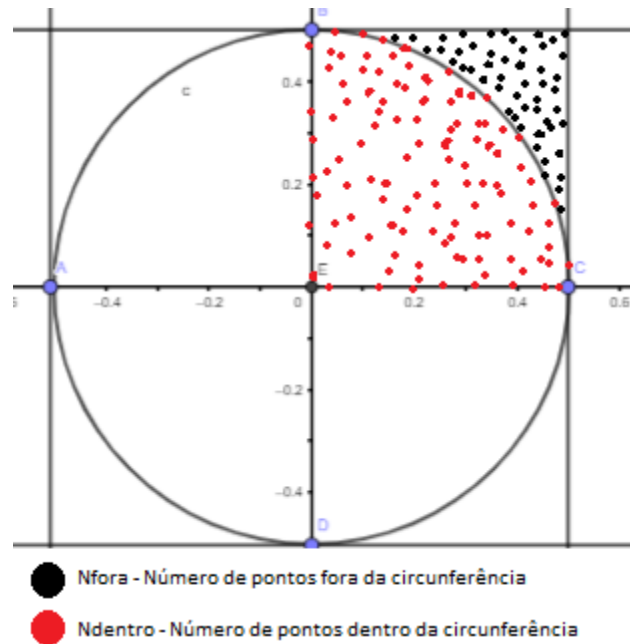


Figura 3.1: Exemplo de pontos da simulação de Monte Carlo para valores de  $\pi$   
 Fonte: Autor (2023)

Assim, é possível determinar a quantidade total de números gerados pela equação 1.6:

$$N_{total} = N_{dentro} + N_{fora} \quad (1.6)$$

A partir da Figura 3.1 se pode obter uma aproximação de área com a divisão da quantidade de pontos que estão dentro da circunferência e a quantidade de pontos que estão dentro ou fora da circunferência:

$$\frac{A_c}{A_q} = \frac{N_{dentro}}{N_{total}} \quad (1.7)$$

Substituindo as equações 1.2 e 1.4 na equação 1.7, temos:

$$\frac{\pi}{4} = \frac{N_{dentro}}{N_{total}} \quad (1.8)$$

Partindo dessa equação percebe-se que o valor de  $\pi$  será, no limite dos valores aleatórios gerados tendendo ao infinito, calculado conforme a equação 1.9:

$$\pi = 4 \cdot \frac{N_{dentro}}{N_{total}} \quad (1.9)$$

A cada vez que sorteia-se  $N_{total}$  de vezes, obtêm-se um valor estimado de diferente, em razão da aleatoriedade dos dados. Nessa perspectiva, assim que é aumentada a quantidade de  $N_{total}$ , há melhor aproximação e precisão do número de pontos em relação à área calculada para chegar ao valor de  $\pi$ .

Por conseguinte, é importante que a ação de sortear  $N_{total}$  pontos e de calcular o valor de  $\pi$  seja feito por muitas vezes, para se obter uma média. Quanto maior o número de vezes que o programa é repetido, menos a média varia. Dos nossos testes, identifica-se o experimento com 10 mil repetições como número adequado, tanto no que refere ao tempo de simulação quanto à variação da média.

Para isto é executado no programa os seguintes cálculos:

$$Média = \frac{\pi_1 + \pi_2 + \dots + \pi_{10000}}{10000}, \quad (1.10)$$

e

$$Média2 = \frac{\pi_1^2 + \pi_2^2 + \dots + \pi_{10000}^2}{10000} \quad (1.11)$$

Que se tratam da média e da média quadrada das variáveis obtidas nas diversas vezes que o programa foi executado. Para tanto, a fim de uma melhor explicação, o fluxograma do cálculo do valor é estabelecido conforme a Figura 3.2. A partir do cálculo da média e da média quadrada, podemos calcular também o desvio padrão:

$$Dp = \sqrt{\frac{(\pi_1 - Média)^2 + (\pi_2 - Média)^2 + \dots + (\pi_{10000} - Média)^2}{10000}} \quad (1.12)$$

De modo que a variância,  $Var$  é dada por:

$$Var = Dp^2 \quad (1.13)$$

Por meio dos cálculos das equações 1.11, 1.12 e 1.13, é possível determinar os valores da média, desvio padrão e variância de alguns exemplos das simulações, conforme consta na Tabela 1.



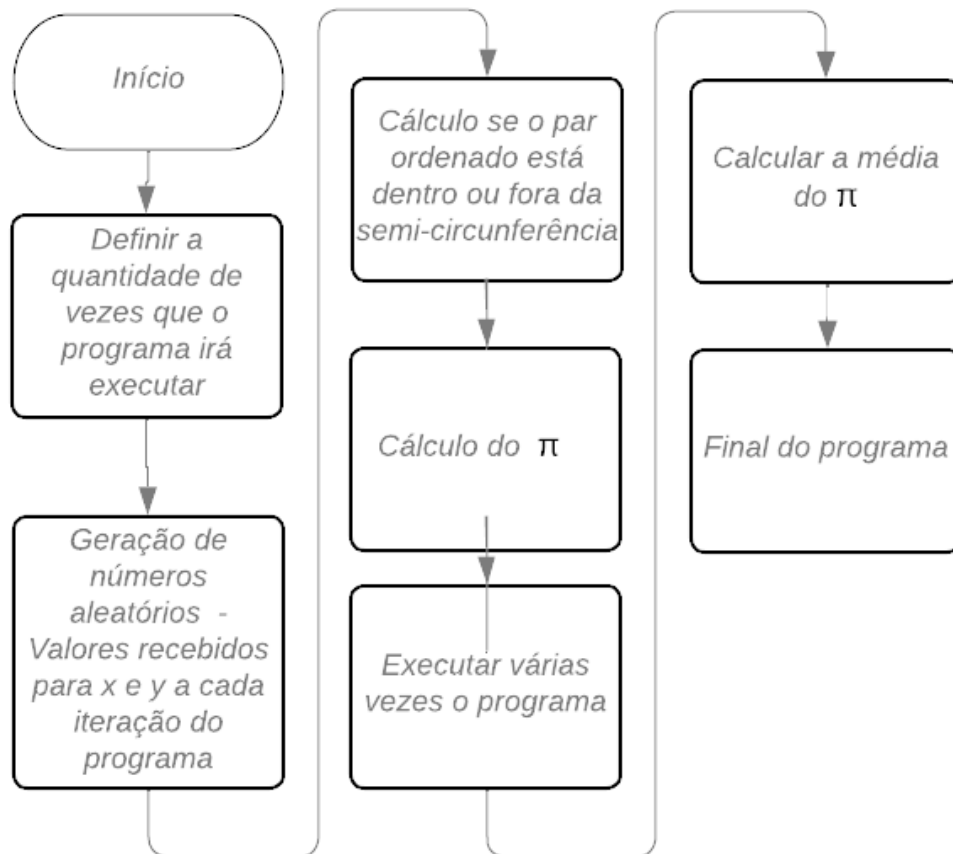


Figura 3.2: Fluxograma de execução do algoritmo para calcular valores de  $\pi$   
 Fonte: Autor (2023).

Tabela 1 – Dados da simulação dos valores de  $\pi$

Ordem de Simulação	Nº de programas executados (Nciclo)	Nº de pontos por iteração	Média	Desvio padrão (Dp)	Variância (Var)	Tempo de simulação
Simulação 1	10000	10	3,155253	0,514892	0,265114	< 1 minuto
Simulação 2	10000	100	3,145158	0,163065	0,02659	< 1 minuto
Simulação 3	10000	1000	3,14506	0,05162	0,002665	< 1 minuto
Simulação 4	10000	10000	3,14554	0,016416	0,000269	2 minutos
Simulação 5	10000	100000	3,145273	0,005158	0,000027	3 minutos
Simulação 6	10000	1000000	3,145270	0,001625	0,000003	5 minutos
Simulação 7	10000	10000000	3,145199	0,000518	0,0000003	8 minutos

Fonte: Autor (2023)

O valor de  $\pi$  dentro da precisão que é trabalhado é 3,141593. Dessa maneira, se constatou que dados se aproximaram suficientemente dentro de uma margem de erro dentro da terceira casa decimal.

Essa tabela mostra que a relação da variância com a quantidade de pontos de iteração sorteados é inversamente proporcional, ou seja, quanto maior a quantidade de pontos, menores são a variância e o desvio padrão dos valores requisitados, assim como pode ser notado no gráfico 1, que apresenta, em escala logarítmica, demonstrando que o desvio padrão é inversamente proporcional à raiz quadrada do número de pontos sorteado em cada simulação:

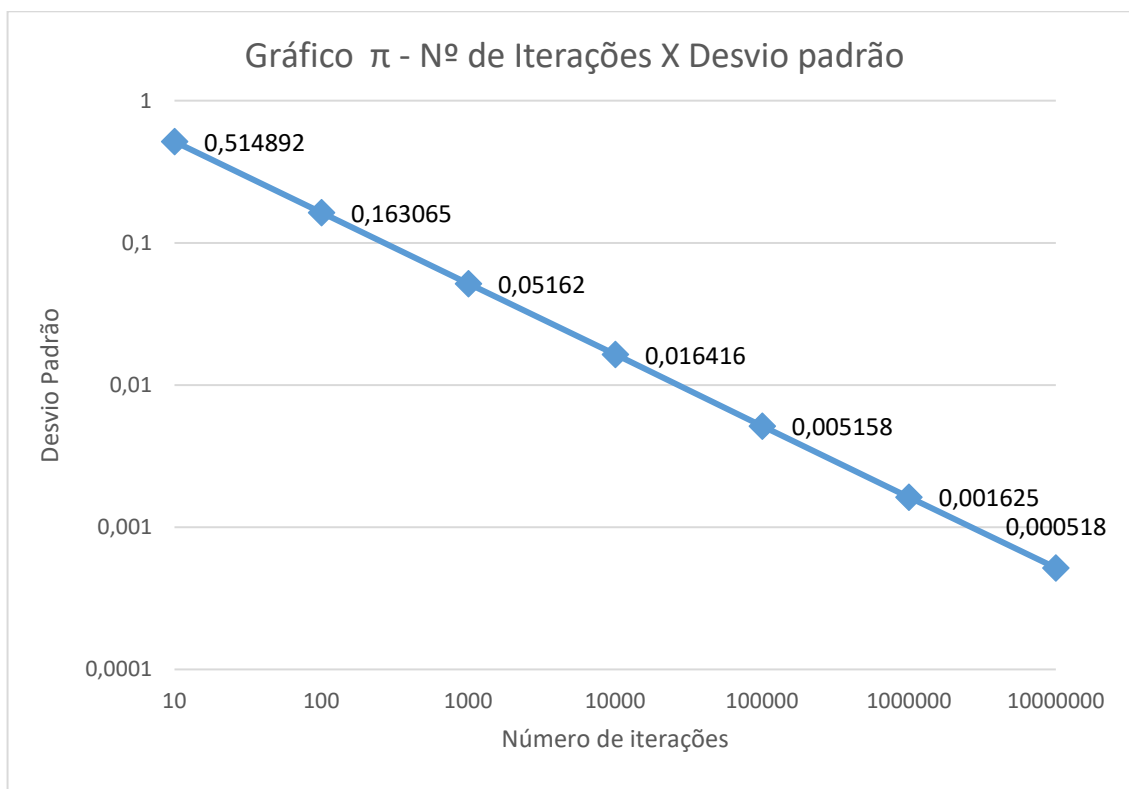


Gráfico 1 - Gráfico  $\pi$  - Nº de Iterações X Desvio padrão  
Fonte: Autor (2023)

A partir dessas informações, é possível compreender o poder que uma grande quantidade de dados possui, em um domínio determinado. Nesses problemas, o poder da aleatoriedade pode ser realmente útil para obter uma aproximação suficientemente boa do problema em questão.

### 3.2 O Algoritmo de Metropolis e o modelo de Ising

O algoritmo de Metropolis é um procedimento muito utilizado em métodos de Monte Carlo para conduzir o sistema a partir de um estado qualquer para um estado de menor energia para uma dada temperatura conhecida *a priori*.

Esta seção, dedica-se a apresentar o algoritmo e aplicar no modelo magnético de Ising, um precursor dos modelos que serão apresentados posteriormente para cristais líquidos.

### *3.2.1 Histórico do modelo de Ising*

Como uma segunda aplicação historicamente importante do método de Monte Carlo e, mais próximo ao que será apresentado, o modelo de Ising é um modelo criado nos anos de 1920 no qual Ernst Ising desenvolveu seu trabalho a partir de um modelo proposto por Wilhelm Lenz, relacionado ao estudo do magnetismo em materiais.

Ising resolveu algebricamente este modelo de Lenz para uma dimensão (1D), em 1925, em que mostrou uma solução com transição de fase de um material paramagnético para um material ferromagnético em seu modelo (OMORI, 2018).

Se constitui um modelo bastante simples no que se refere à programação e implementação do método de Monte Carlo, com resultados bastante concretos no que trata da organização dos elementos e transição de fase. No modelo, se faz o uso do algoritmo de Metropolis, que é um método baseado em Monte Carlo, no qual se utiliza da quantidade de iterações para aumentar a probabilidade de acerto em relação a um procedimento tomando em conta a diferença de energia e temperatura.

Este método é uma ferramenta versátil para as simulações numéricas em vários ramos da ciência. Essa modelagem representa precursor dos modelos que foram aplicados posteriormente aos cristais líquidos.

### *3.2.2 Modelo de Ising e o Algoritmo de Metropolis*

Para compreender o estudo sobre o modelo de Ising é necessário que se estabeleçam conceitos importantes. Neste trabalho será considerada uma rede quadrada em que em cada ponto é posicionado um spin em um sistema isolado.

Um spin  $\sigma$  é um vetor unitário cuja direção é comum a todos os spins da rede, e o sentido pode ser positivo ou negativo, podendo assim assumir o valor de  $\sigma=+1$  ou  $\sigma=-1$ . A partir disso, Costa (2006) ressalta que, em altas temperaturas, há desordem na magnetização dos materiais magnéticos.

Entretanto, outro fator importante é a influência dos elementos vizinhos na interação magnética desses materiais, pois a orientação do sistema de spins vizinhos

causa uma interação entre eles. A energia do sistema de spins, que se refere à soma da energia de interação entre os spins próximos, é chamada de Hamiltoniano. A equação é dada por:

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j \quad (3.1)$$

Nesse cenário,  $\sigma_i$  e  $\sigma_j$  representam a direção dos spins e possuem os valores de +1 quando orientado para cima e -1 quando orientado para baixo, enquanto o  $J_{ij}$  representa a intensidade de interação entre os primeiros vizinhos. Podemos verificar na Figura 3.3 uma ilustração de uma parte do sistema e seus vizinhos:

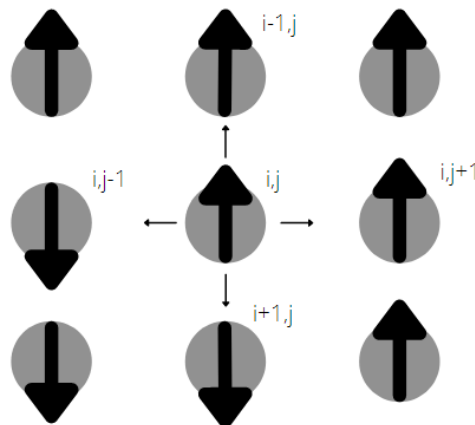


Figura 3.3 – Representação dos spins no sistema e seus vizinhos  
Fonte: Autor (2022)

Enfatiza-se também a possibilidade de calcular as propriedades do calor específico ( $c_v$ ), que define qual a capacidade de transferência de calor para um material, e a susceptibilidade do material ( $X$ ), que é a capacidade de um material de ser magnetizado (OMORI, 2018), pois eles são proporcionais à variância de energia e do magnetismo do material, respectivamente:

$$c_v = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{N k_b T^2} \quad (3.2)$$

$$X = \frac{\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2}{N k_b T} \quad (3.3)$$

Nessa equação,  $\langle E \rangle$  é o valor médio da energia absoluta,  $\langle E^2 \rangle$  é o valor médio da energia ao quadrado,  $\langle M \rangle$  é o valor médio da magnetização absoluta e

$\langle M \rangle^2$  representa o valor médio da magnetização ao quadrado,  $k_b$  é a constante de Boltzmann, enquanto  $N$  e  $T$  é o número de spins e a temperatura do sistema, respectivamente.  $M$  é calculado a partir da soma dos valores de  $\sigma$ . Já  $E$  é calculado a partir da equação 3.1.

Para atualizar a rede levando o sistema a atingir as configurações de equilíbrio termodinâmico é necessário desenvolver o algoritmo de Metropolis, que é um algoritmo utilizado para testar e aceitar ou então, recusar novas configurações, levando em conta flutuações térmicas.

Na perspectiva de Omori (2018), para o início do algoritmo, são gerados aleatoriamente os valores para spins (apenas +1 ou -1) em cada um dos sítios (pontos da rede) de sistema, para que não exista tendência inicial na matriz.

No entanto, para simular uma amostra com temperatura baixa, é possível partir de um estado completamente ordenado. A partir disso, inicia-se o processo de atualização da rede, conhecido como Algoritmo de Metropolis, onde:

1. Um sítio é sorteado aleatoriamente e sua energia, resultado da interação entre os vizinhos, é calculada;
2. Inverte-se o valor do spin calcula-se novamente a energia e a variação de energia gerada por esta inversão;
3. Caso este novo estado possua uma energia menor do que a inicial, a inversão deste spin é aceita;
4. Há outra maneira de se aceitar a inversão do spin: quando houver aumento de energia é sorteado um número aleatório entre 0 e 1 e se este número for menor que  $p = e^{\left(\frac{-\Delta E}{k_b T}\right)}$ , que corresponde à função probabilidade de Boltzmann, então o novo estado é aceito;
5. Caso nenhuma das condições sejam satisfeitas, o sistema se mantém no estado inicial e um novo sítio é sorteado.

A partir do momento que esse processo for repetido por um número de vezes igual ao número de spins da rede, dizemos que o sistema cumpriu um passo de Monte Carlo, ou ainda um ciclo de Monte Carlo.

Simulações, em geral, tomam algumas dezenas de milhares de passos de Monte Carlo para atingir a situação de equilíbrio. Um primeiro conjunto de passos,

chamado transiente, determina um conjunto de passos de Monte Carlo necessários para esse regime atingir o equilíbrio em que há o monitoramento da energia em cada passo.

Logo após o sistema atingir o equilíbrio, o programa executa mais alguns milhares de passos de Monte Carlo, monitorando e acumulando os valores de energia, magnetização, para, ao término, calcular os valores médios desses parâmetros, bem como suas variâncias.

Em seguida, pode variar a temperatura, em um intervalo pequeno, para começar novamente o processo. O programa termina após ter feito uma varredura em um grande intervalo de temperatura.

Foi desenvolvido um programa para determinar a transição de fase e organização no modelo de Ising. A partir da aplicação do algoritmo de Metropolis e o modelo de Ising, nos foi possível identificar a susceptibilidade e o magnetismo dos materiais, conforme os gráficos 3.1 e 3.2:

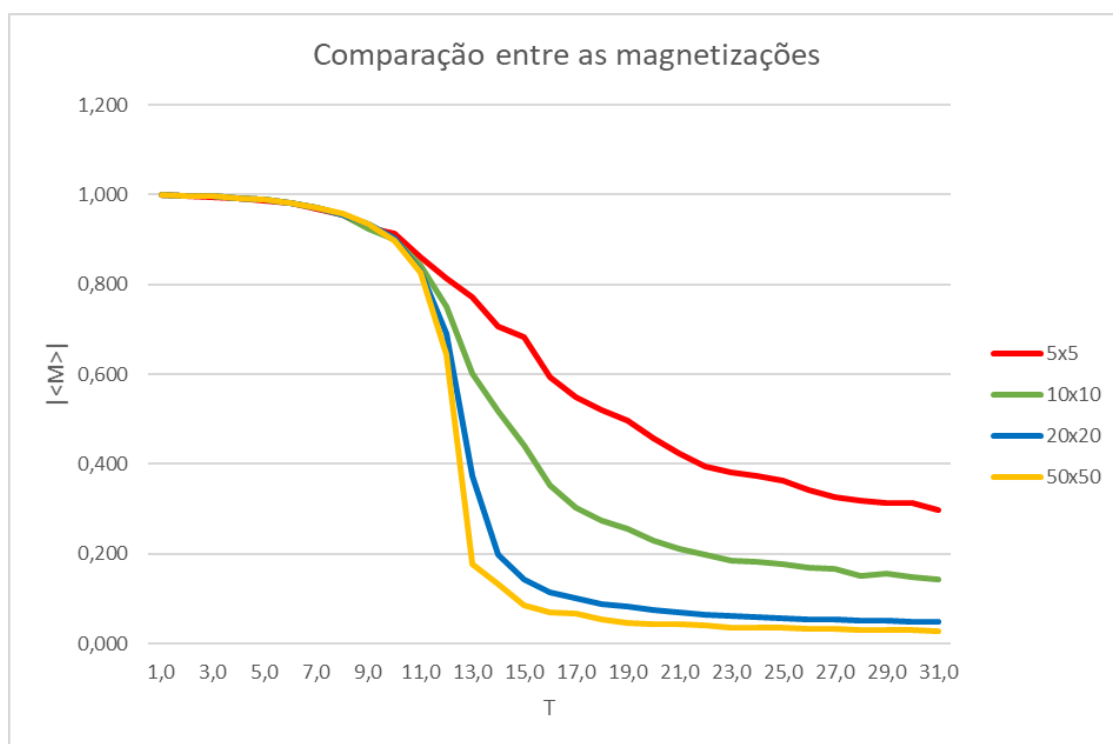


Gráfico 3.1 – Magnetização a partir do modelo de Ising  
Fonte: Autor (2023)

Com relação aos dados apresentados no Gráfico 3.1 são demonstrados os valores das comparações das magnetizações do sistema, além da susceptibilidade do mesmo.

As condições apresentadas foram redes quadradas de lados 5, 10, 20 e 50. Nesse contexto, pode ser notado que em baixas temperaturas o sistema possui uma

alta magnetização, ou seja, há uma grande quantidade de spins com uma mesma orientação, positiva ou negativa.

À medida que a temperatura aumenta, o sistema passa a apresentar uma magnetização menor, até que há uma diminuição brusca, como mais evidenciado na curva verde, da rede de lado 50, e, aumentando ainda mais a temperatura, a magnetização tende a zero, onde não há mais ordem alguma no sistema e os spins estão distribuídos aleatoriamente.

Esse comportamento é mais pronunciado quanto maior o tamanho da rede. De fato, ao olharmos para a susceptibilidade, no Gráfico 2, vemos que o pico torna-se bastante pronunciado para a rede maior. Esse pico indica que, neste ponto de temperatura, o sistema apresenta uma transição de fase. A transição ocorre entre uma fase ordenada, magnética espontânea, para uma fase desordenada, não magnética.

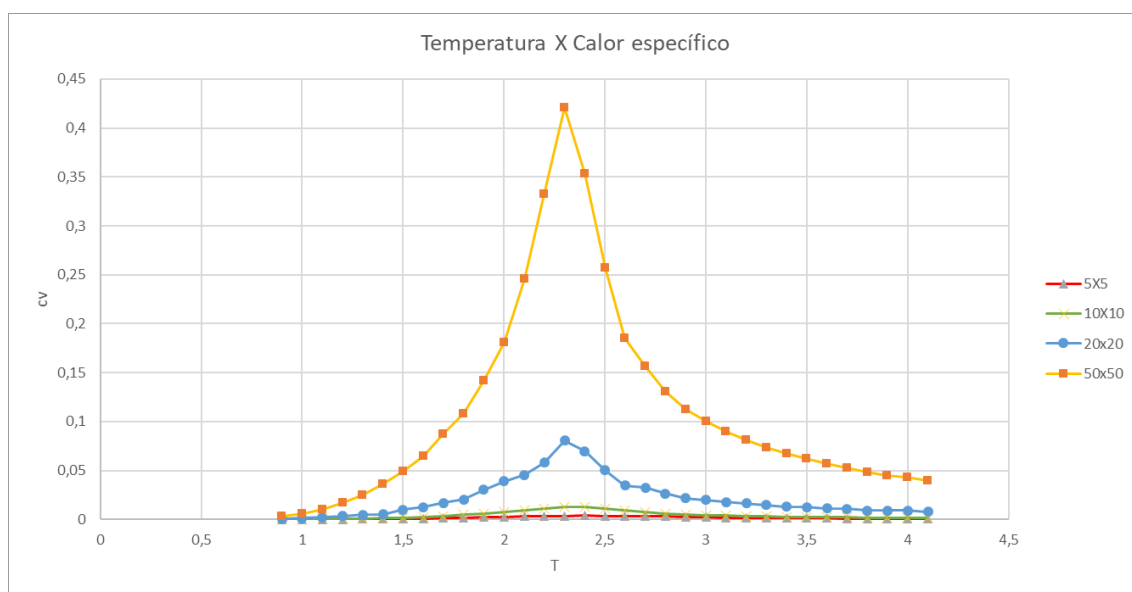


Gráfico 3.2 – Modelo de Ising: Temperatura x Calor específico  
Fonte: Autor (2023)

A partir da apresentação desse modelo, foi possível realizar simulações de cristais líquidos utilizando o que foi demonstrado.

### 3.2.3 Modelo de Lebwohl-Lasher

Partindo da solução do modelo de Ising, Gordon Lasher desenvolveu estudos para aplicar este método em cristais líquidos, em março de 1972. Este foi o ponto

inicial de publicação de artigos para a simulação computacional nos cristais líquidos (OMORI, 2018).

O modelo utilizado também segue os conceitos de aproximação de campo médio de Maier e Saude onde a influência dos spins para a simulação ocorre apenas entre os primeiros vizinhos e o método de Monte Carlo foi utilizado para a simulação.

Em julho de 1972, Lebwohl e Lasher publicaram os resultados das simulações nas quais os spins poderiam rotacionar livremente, seja ela simulada em duas ou três dimensões. Esta programação tem poucas diferenças em relação àquela publicada por Lasher, no início de 1972. Neste estudo foi obtida a temperatura de transição de fase do material  $TR_c=1,33$  (aproximadamente), valor que será comparado com os outros estudos, posteriormente (CASAROTO, 2021).

Em relação a essa programação, houve diferença no tipo de rede que foi simulada. Quando elas eram em duas dimensões, o formato escolhido foi o retangular, já em três dimensões, o formato foi o cúbico. Em acréscimo, outra condição de contorno é que a primeira coluna de uma malha também possuía influência da última coluna desta mesma malha, ou seja, eram periódicas.

A partir dessa estrutura, é necessário estabelecer as condições iniciais em relação das moléculas em um sistema isolado, com temperatura definida pelo usuário. Já as direções dos spins podem ser definidas de forma aleatória ou forçada. O objetivo da simulação é que o sistema evolua para um estado de equilíbrio (OMORI, 2018).

É possível argumentar que o modelo de Lebwohl-Lasher (LL) é uma extensão do modelo de Ising. Neste último, o spin pode assumir apenas duas orientações, representadas por +1 ou -1. Já no modelo para cristais líquidos, utiliza-se a mesma nomenclatura spin para representar o vetor posicionado em um ponto da rede que, nesse caso, pode girar livremente em qualquer direção e sentido.

Como é da natureza do material que apresenta a fase cristal líquido, as direções  $\mathbf{n}$  e  $-\mathbf{n}$  do diretor são equivalentes, essa característica deve ser representada também nesse modelo. Sendo assim, os spins que são simulados em cristais líquidos são chamados de spins-sem-cabeça (*headless spins*). Levando isso em consideração, a interação entre dois vizinhos é dada por:

$$U_{ij} = -JP_2(\vec{u}_i, \vec{u}_j) \quad (3.4)$$



com  $P_2(x) = (3x^2 - 1)/2$ , o segundo polinômio de Legendre,  $u_i$  e  $u_j$  são as direções dos dois spins vizinhos e  $J$  a intensidade da interação.

Nesse caso, identifica-se a fase ordenada por meio do parâmetro de ordem ( $S$ ) da amostra, calculado a partir do valor médio de  $P_2(\cos \Theta)$ , onde  $\Theta$  é o ângulo entre as moléculas e a orientação média na amostra.

Em redes cúbicas bastante grandes, ao simular uma amostra sem ancoramento, o sistema apresenta transição de fase fracamente de primeira ordem, com temperatura crítica próxima de  $TR_c = k_B T/J = 1,12$  (ZANNONI, 2021).

Esse modelo mostrou-se muito útil ao longo dos anos, desde o seu desenvolvimento décadas atrás. Como o modelo é simples, de fácil aplicação e programação, o modelo foi aplicado em diversos sistemas para estudar efeitos de superfície e organização molecular dos spins submetidos a inúmeros confinamentos e aplicação de campos externos (SOUZA, 2012). Uma limitação, no entanto, é que o modelo LL não diferencia os diversos tipos de deformações de *splay*, *twist* e *bend* discutidas anteriormente, que são intrínsecos desses materiais. Dessa forma, os resultados deste método estão bastante relacionados a comportamentos gerais de fases líquido-cristalinas. Para estudar sistemas de forma mais próxima e evidenciar sutilezas observadas em um tipo específico de cristal líquido, se faz necessário incorporar outros ingredientes a este modelo.

### 3.2.4 MÉTODO DE GHRL e Modelo LS

O método GHRL foi desenvolvido para aplicar melhorias em relação ao método de Lebwohl-Lasher, o qual não é considerada a variação das constantes elásticas do material (CASAROTO, 2021; OMORI, 2018). Para resolver este problema, Gruhn, Hess, Romano e Luckhurst contribuíram com o modelo de GHRL.

Em 1996, Gruhn e Hess apresentaram, a partir da energia livre de Frank, uma interação generalizada do método de Lebwohl-Lasher. Em seguida Romano reparametrizou o potencial e o descreveu conforme os termos do segundo polinômio de Legendre (CASAROTO, 2021).

Para finalizar o modelo, Luckhurst encontrou esse potencial a partir do resultado de uma série de potência que age sobre os primeiros vizinhos. Finalmente, em 1998 Romano e Luckhurst continuaram os estudos de Gruhn e Hess.

Na sequência, Luckhurst desenvolveu este potencial, a partir de uma série de potência dos escalares invariantes que agem sobre os primeiros vizinhos. Desta forma, o modelo foi batizado como GHRL. Alguns anos depois, Luckhurst e Saieli propuseram um potencial que generaliza o potencial GHRL. Esse potencial, que ficou conhecido como LS, inclui interações quirais, considerando que a condição de menor energia deixa de ser aquela em que dois spins são paralelos, mas ligeiramente torcidos um em relação outro, de modo que produza uma rotação de  $q0$  radianos por unidade de comprimento.

De maneira geral, o método para obter o potencial consiste em considerar uma determinada deformação, calcular a energia livre por meio da energia livre de Frank, calculada em termos de derivadas discretizadas e comparar com o obtido a partir do cálculo da energia por meio da interação obtida de uma série de potências de termos que são relevantes para o potencial, como o produto interno entre os vetores dos dois spins interagentes, representado por  $b_{ij}$ , do produto interno entre cada vetor e o vetor unitário ( $\mathbf{r}_{ij}$ ) que os une representados por  $\mathbf{a}_i$  e  $\mathbf{a}_j$  e a componente quiral, que depende do parâmetro  $c_{ij}$ , que resulta do produto interno entre o spin e o produto vetorial entre o spin vizinho e  $\mathbf{r}_{ij}$ , sempre levando em conta a simetria entre os estados  $+n$  e  $-n$ . Dessa forma, encontra-se um potencial em que as constantes elásticas podem ser inseridas, *a priori*, nos sistemas simulados, que é dado por:

$$U_{ij} = \lambda[P_2(a_i) + P_2(a_j)] + \mu(a_i a_j + b_{ij} - 1/9) + \nu P_2(b_{ij}) + \rho[P_2(a_i) + P_2(a_j)]P_2(b_{ij}) + \sigma \cos(c_{ij}) \operatorname{sgn}(b_{ij}), \quad (3.5)$$

com

$$\lambda = \frac{1}{9} \Lambda(2K_{11} - 3K_{22} + K_{33}), \quad (3.6)$$

$$\mu = \Lambda(K_{22} - K_{11}), \quad (3.7)$$

$$\nu = \frac{1}{9} \Lambda(K_{11} - 3K_{22} + K_{33}), \quad (3.8)$$

$$\rho = \frac{1}{9} \Lambda(K_{11} - K_{33}), \quad (3.9)$$

$$\sigma = -K_{22} q_0 \Lambda^2, \quad (3.10)$$

em que  $\Lambda$  uma constante com dimensão de comprimento e que é usada para ajustar a constante  $\nu = -1$ , e  $\operatorname{sgn}(x)$  a função sinal,  $+1$  se  $x > 0$  e  $-1$  se  $x < 0$ . Desse modo, se todas as constantes elásticas forem iguais, e na ausência de quiralidade ( $\sigma = 0$ ), o sistema retorna para o modelo de LL.

Serão apresentados resultados de cristais líquidos quirais confinados em superfícies esféricas, simulando gotas de cristais líquidos, a partir do modelo de Luckhurst e Saieli.

#### 4. GOTAS DE CRISTAIS LÍQUIDOS

As gotas de cristais líquidos são elementos dispersos em meio líquido, muitas vezes em meio aquoso, que possuem formato esférico. Assim como em placas planas, a direção da orientação das moléculas de cristais líquidos em gotas também varia a sua transmitância e, dessa forma, é importante identificar em quais direções desta orientação que o material se comporta permitindo a passagem de luz.

O fato da cavidade da gota ser de geometria esférica, modifica a refração da luz que incide em seus pontos, por isso é importante a análise dos tipos de ancoramento, seja ele homeotrópico (H) (radial), planar degenerado (PD). Quanto à energia de superfície, considerou-se a interação entre os spins próximos à superfície com aqueles da superfície é elasticamente isotrópico. Em outras palavras, foi usado uma interação do tipo LL entre esses spins. Além disso, incorpora-se o parâmetro  $J_s$  que determina a intensidade dessa interação. Assim sendo, se  $J_s=0$  a amostra seria livre de superfície. Valores típicos correspondem a  $J_s \sim 1$  e um pouco maior ou menor.

Além do formato e tipo de ancoramento superficial do cristal líquido, outras variáveis como o raio da gota, constantes elásticas e temperatura são variáveis que modificam a configuração de equilíbrio da gota de cristal líquido (BIAGIO et. al, 2021). Espera-se que o vetor diretor execute uma rotação como em uma helicóide e, assim que ele percorre 180 graus, no comprimento de um passo ( $p$ ), de modo que podemos estabelecer a equação:

$$N = \frac{4 \cdot R}{p} \quad (4.1)$$

em que  $p = 2\pi/q_0$ , essa equação determina a quantidade de vezes ( $N$ ) que é esperado que a rotação dê meia volta das moléculas dentro da gota, ou seja, esse valor determina se o cristal líquido será nemático ( $N=0$ ) ou colestérico ( $N$  diferente de 0) e o grau de quiralidade da gota. Esse número é o esperado, uma vez que a estrutura deve equilibrar as deformações naturais com as induzidas pela superfície em um balanço energético bastante delicado.

Quanto maior o número  $N$ , que não necessariamente precisa ser inteiro, maior a quiralidade e também mais complexas se tornam as deformações, e por consequência, mais provável o sistema ficar preso em estados metaestáveis, ou seja,

estados deformados e que se mantém por muito tempo de simulação, mas não necessariamente o estado de menor energia.

Existem algumas técnicas que podem ajudar a diminuir as chances de o sistema ficar preso nesses estados metaestáveis. Uma delas é partir de uma alta temperatura e reduzi-la de maneira lenta, de modo que as agitações térmicas ajudem o sistema a aniquilar ou organizar as linhas de defeitos e as estruturas metaestáveis quando eles ainda têm deformações menos definidas.

A partir disso, Biagio et. al (2021) realizou simulações com condições de contorno que passam pela variação dessa inclinação,  $N=0$  até  $N=4$ , tanto em ancoramento homeotrópico quanto em planar degenerado, raio igual a 40 u.c. em, inicialmente, alta temperatura ( $T_r=0,700$ ) para obtenção de um sistema desordenado com o decréscimo de  $dT=0,100$  a cada grande quantidade de passos de Monte Carlo.

Para as simulações analisadas, o padrão estabelecido de relaxamento foi de 200.000 passos de Monte Carlo. Os parâmetros de elasticidade dos cristais líquidos escolhidos foram referentes ao CCN-37, que possui como propriedade elástica  $K_{11}/K_{22}= 1.20$ ,  $K_{33}/K_{22}= 1,60$ , e também o OCA (modelo de uma constante elástica - *one constant approach*), que possui como propriedades elásticas  $K_{11}=K_{22} =K_{33}$ .

Em relação às análises, são utilizados alguns métodos de visualização. Um deles, é por meio direto da observação dos spins, de modo que os padrões na formação podem ser identificados. Outro método bastante útil é por meio das texturas, isso é, dos padrões ópticos formados quando um feixe luminoso polarizado (linear ou circular) cruza a amostra e é captado após passar por um outro polarizador, muitas vezes, perpendicular à direção do feixe inicial. Esse resultado pode ser simulado pelo uso das Matrizes de Mueller, e o resultado é um padrão em tons de cinza da intensidade de luz (SOUZA, 2012).

Já quanto à identificação dos defeitos, um método importante é o uso das isosuperfícies do parâmetro de ordem. O parâmetro de ordem local, somente entre os primeiros vizinhos de um determinado spin, é calculado e é criado um mapa dos valores desses defeitos.

Defeitos são, por natureza, regiões onde o parâmetro de ordem é menor. Dessa forma, se faz possível identificar essas regiões traçando uma região onde o valor do parâmetro de ordem é menor que determinado valor limiar. Assim, é possível identificar as linhas de defeito dentro de uma estrutura tridimensional. Uma vez que temos as informações de todos os spins do sistema, podemos criar isosuperfícies

também os diretores apresentam maior orientação em uma direção. Assim, são apresentadas também figuras onde as componentes x, y e z dos diretores apresentam maior valor.

As análises efetuadas pelos autores indicam o tipo e intensidade de ancoramento, formato de defeitos, tipo de distorção apresentada pelo defeito. Nesta seção, a quiralidade estudada ocorreu a partir dos parâmetros  $N = 0, 1$  e  $2$ .

#### **4.1 Quiralidade $N=0$**

Como um ponto de partida, apresentam-se os dados de gotas nemáticas, para identificar o que é naturalmente esperado de deformações com o conjunto de constantes elásticas utilizado, para, em seguida, identificar o que se altera quando a quiralidade está presente.

Na figura 4.1, temos os resultados relacionados a Ancoramento Homeotrópico (4.1a) e Planar degenerado (4.1b), com passo de decréscimo de temperatura  $0,100$  a cada  $200.000$  passos de Monte Carlo ( $200$  kMCs). Nessas figuras, os spins são coloridos de acordo com o parâmetro de ordem, partindo de cores azuladas em regiões de baixa ordenação, próximos a defeitos, a cores em tons de laranja em regiões de alta ordenação.

A partir disso é possível verificar, na gota com ancoramento Homeotrópico, uma pequena linha de defeito em formato de anel no centro da gota, que ocorre devido ao alinhamento radial desses spins.

Nessas condições há uma dificuldade na obtenção de defeito pontual, no centro da gota. Já em relação à sua textura, o ancoramento homeotrópico (H) apresenta bloqueio de luz característico do seu defeito. Em ambos os quadros, a textura superior simula luz circularmente polarizada, enquanto a textura inferior simula luz linearmente polarizada.

No caso da amostra H (esquerda) os anéis de intensidade indicam uma amostra bem orientada radialmente, enquanto no caso PD, vemos as linhas deformadas pelos defeitos nos polos.

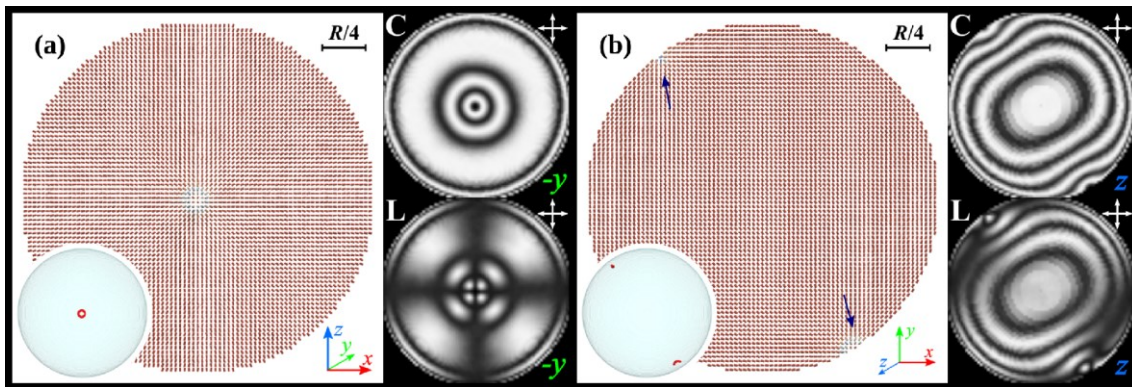


Figura 4.1 – Gota de cristal líquido nemático, quiralidade  $N=0$ , Ancoramento: a) Homeotrópico b) Planar Degenerado  
Fonte: Biagio *et al* (2021)

Na gota com condições de contorno planar degenerado, as moléculas são presas, planar à superfície, mas podem girar livremente para acomodar as deformações que são induzidas pelo volume. Nessa situação, defeitos pontuais na superfície são observados e são conhecidos na literatura como Boojuns.

A estrutura é conhecida como bipolar, onde os spins tendem a se alinhar, em grande maioria, em uma direção preferencial e, nos polos, surgem esses defeitos. Na figura 4.1b é possível identificar os defeitos nos polos da gota com defeitos do tipo ponto,  $s=+1$ , encontrados em posições opostas um ao outro, nas quais são indicadas pelas setas azuis. Além disso, existem dois tipos de distorções que podem ser observadas através desses defeitos pontuais. A distorção *bend* é perceptível a partir das linhas formadas próximas à superfície externa da gota, enquanto a distorção *splay* se forma devido à interação entre os defeitos.

#### 4.2 Quiralidade $N=1.00$

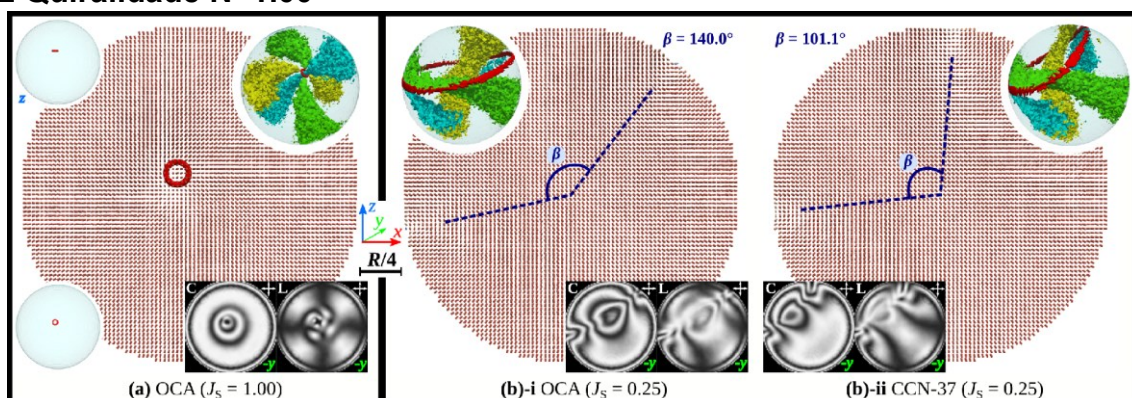


Figura 4.2: Gota de cristal líquido colestérico, quiralidade  $N=1$ , Ancoramento: a) Homeotrópico b) Planar Degenerado  
Fonte: Biagio *et al* (2021)

O caso  $N=1$  corresponde ao caso de baixa quiralidade. No caso H, a partir do aumento da torção no caso da amostra OCA, podemos perceber um aumento da quiralidade através do resultado da simulação do ancoramento homeotrópico, apresentado na Figura 4.2a.

O resultado da simulação nessas condições possui semelhanças com aquele visto nos nemáticos ( $N=0$ ), pois demonstra a geração de um defeito do tipo anel, porém há diferenças perceptíveis como o deslocamento desse defeito em relação ao centro da gota, no posicionamento do anel.

O anel de defeito é visto em várias posições no quadro à esquerda e ainda vemos que no centro do anel, a isosuperfície em azul, representando a componente  $y$  do diretor cruza toda a região. O efeito da quiralidade também pode ser verificada nas texturas simuladas. A posição dos defeitos depende da intensidade das interações elásticas, ou seja, das constantes elásticas. Mas também, deve depender da energia de ancoramento.

Para uma comparação foram efetuadas simulações dos materiais OCA e CCN-37, conforme a Figura 4.2b, com o ancoramento um pouco mais fraco ( $J_s=0,25$ ), homeotrópico. Nas duas figuras é possível verificar que são apresentados defeitos do tipo anel, como indicados em vermelho nos quadros acima dos *snapshots*, que tem raios maiores e estão próximos da superfície diferentes do caso com maior ancoramento, conforme indicado nas figuras acompanhadas das isosuperfícies.

Contudo, vemos ainda que no caso do CCN-37 e OCA, o ângulo da posição relativa entre os defeitos, em um corte, é diferente. Dessa forma, é possível afirmar que a diferença desse posicionamento é determinada pelo fato da elasticidade do material CCN-37 possuir maior elasticidade tipo *splay* ( $K_{11}$ ) do que *bend* ( $K_{33}$ ), porém qualquer tipo de torção no material geraria um alto custo, já que apareceriam distorções do tipo *bend*. Este resultado nos estimula a estudar com mais atenção os efeitos elásticos nesse sistema.

Ainda com a quiralidade baixa ( $N=1$ ) foi realizada a simulação a partir de um ancoramento mais forte ( $J_s=2,0$ ), planar degenerado, conforme a figura 4.3.



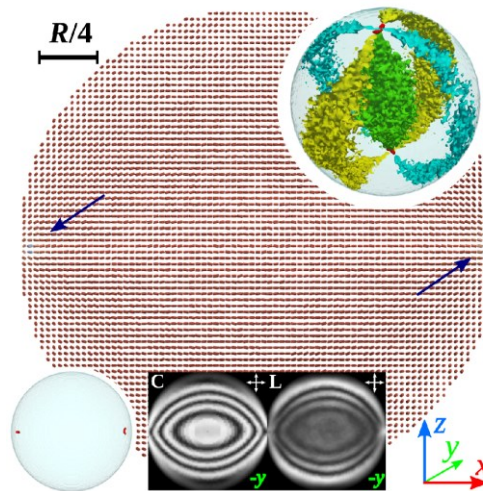


Figura 4.3: Gota de cristal líquido colestérico, quiralidade  $N=1$ , ancoramento forte ( $J_s=2,0$ ), planar degenerado.  
Fonte: Biagio *et al* (2021)

Percebe-se que os defeitos são apresentados nas bordas da gota de cristal líquido, assim como na situação em que não houve quiralidade ( $N=0$ ) e ancoramento planar degenerado. A localização dos defeitos é de fato diferente nas duas situações. Entretanto, a deformação da gota é diferente, como pode ser verificado, principalmente, pelas texturas, onde padrões elipsoidais são observados. Nesse caso, o tipo de deformação que surge é conhecido como bipolar torcido (*twisted bipolar structure* - TBS) e ele é caracterizado por uma torção dos spins ao longo da gota, como pode ser visto pelas isosuperfícies das componentes.

Perceba também que nas bordas da gota os spins tendem às direções  $y$  e  $z$  (azul e verde, respectivamente) diametralmente opostas enquanto no centro estão mais voltados para a direção  $x$ , indicando uma rotação de  $180^\circ$  ao longo da gota.

### 4.3 Quiralidade $N=2.00$

Para o caso em que a quiralidade é  $N=2.00$ , a hélice efetuará uma rotação de  $360$  graus ao longo do diâmetro da gota de cristal líquido, caso não houvesse ancoramento e o sistema pudesse deformar livremente.

Inicialmente foi executada a simulação da gota de CCN-37, o ancoramento do tipo homeotrópico com  $J_s = 1,0$ ,  $200$  kMCs e decréscimos de temperatura de  $0,100$ . A partir disso, a Figura 4.4 nos mostra que há um defeito no formato de anel observado no ancoramento H, que possui simetria em torno do eixo  $z$ .

No plano XZ, observável na figura 4.4a, há o defeito em formato de anel que possui a tendência de se expandir até a superfície. Nessa figura, é possível identificar o defeito e a estrutura no entorno característico de defeito tipo  $+1/2$ , como discutido na seção 2.5.

Além disso, é possível identificar o quanto o raio do anel aumentou devido ao aumento da quiralidade. Na figura 4.4b, vemos que os maiores valores das componentes x e y dos spins giram em torno do anel de defeito, que possui, em seu centro, os maiores valores dos spins em z. Esse maior valor da componente z no centro do anel é o responsável por empurrar o anel de defeito em direção à borda da gota.

Nas figuras 4.4c e 4.4d, é possível verificar que o anel tem um raio menor em relação ao da gota, ou seja, não está na superfície, como no caso de ancoramento fraco, mas dentro da gota, enquanto que a figura 4.4d demonstra os vetores diretores se alinhando radialmente na borda da gota. O raio do defeito do anel é de cerca de 35 u.c. no caso do material CCN-37.

As simulações realizadas com o material OCA apresentam resultados semelhantes para este tipo de estudo. Já em relação ao ancoramento fraco ( $J_s=0,25$ ), tanto as amostras de CCN-37 quanto OCA apresentam o defeito de anel, nas suas respectivas gotas. A diferença está apenas nas dimensões do seu defeito, isso ocorre devido à baixa energia de ancoramento que permite que o defeito se expanda até próximo à superfície, assim como no caso  $N=1,00$ .

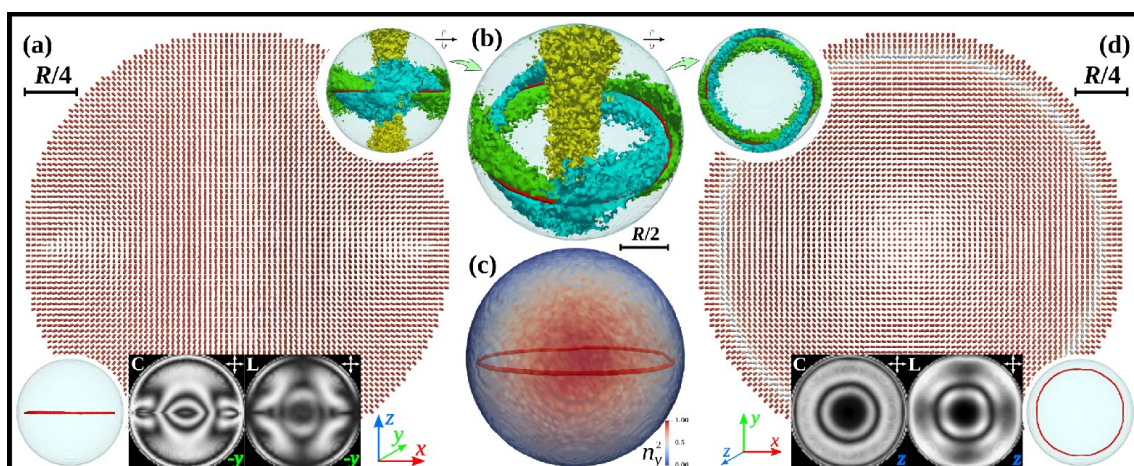


Figura 4.4: Gota de cristal líquido colestérico, quiralidade  $N=2$ , ancoramento planar degenerado. a) ancoramento fraco ( $J_s=1,0$ ) b) Spins giram em torno do anel de defeitos c) Defeitos apresentados dentro da gota d) ancoramento forte ( $J_s=2,0$ )

Fonte: Biagio *et al* (2021)

Para simulações em que a quiralidade é 2,00, a partir de ancoramento planar degenerado ( $J_s=2,0$ ), podem ser verificadas na figura 4.5. Após o tratamento térmico ( $dT=0,100$ ) possui um resultado similar ao caso da quiralidade igual a 1,00 com o ancoramento planar degenerado na gota de cristal líquido, com a mesma estrutura bipolar torcida.

No entanto, verifica-se que os spins torcem mais em relação ao caso anterior, causando duas manchas escuras nas texturas, próximas às superfícies e diminuindo a excentricidade das elipses.

No mais, é possível identificar que, nas isosuperfícies das componentes dos spins, que as formas não são tão circulares como no caso  $N=1,00$ , mas oscilam, projetando um símbolo semelhante a um  $\infty$  no plano, como visto na figura 4.5c.

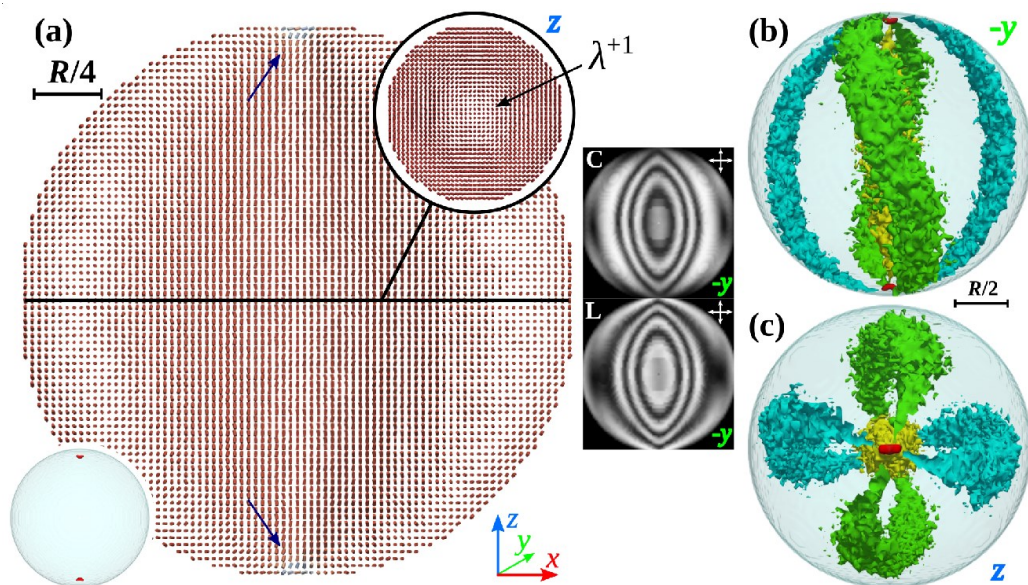


Figura 4.5: Gota de cristal líquido colestérico, quiralidade  $N=2$ , ancoramento planar degenerado

Fonte: Biagio *et al* (2021)

Por fim, foi possível verificar que mesmo o sistema em baixa quiralidade apresentam diferenças cruciais em seus padrões de deformação que são detectados por meio de técnicas experimentais como o de microscopia. Sistemas com quiralidades maiores ( $N>3$ ) podem apresentar bastante dificuldade em determinar os estados estáveis e podem requerer maiores investigação.

Para o presente trabalho, limita-se nossos estudos para o caso  $N<3$ , pois o interesse é em como diferentes tipos de cristais líquidos, caracterizados em diferentes conjuntos de constantes elásticas, poderão afetar as deformações apresentadas aqui.

Apresenta-se resultados para diferentes tipos de materiais líquido-cristalinos e como suas características elásticas podem interferir nas deformações que são comumente observadas em gotas esféricas. Tais materiais são caracterizados por suas constantes elásticas e por sua quiralidade.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foi constatado que as gotas de cristal líquido, quando submetidas às mesmas condições de ancoramento e quiralidade, apresentavam deformações diferentes quando se tratavam de compostos diferentes, caracterizados por suas constantes elásticas.

Movidos por essas diferenças, na tentativa de compreender mais a fundo o quanto essa característica intrínseca do material pode alterar esses estados de equilíbrio, foi desenvolvido uma série de simulações com um vasto conjunto de constantes elásticas nos regimes de baixa ( $N=1$ ) ou nenhuma ( $N=0$ ) quiralidade.

Nas duas condições de ancoramento distintas, isto é, no homeotrópico (H), onde as moléculas assumem uma orientação perpendicular em toda a extensão da superfície, bem como, na Planar Degenerado (P) onde as moléculas permanecem no plano da superfície, podendo girar livremente neste plano para melhor acomodar as deformações que surgem no volume.

Desta forma, foram analisados os tipos de defeitos gerados em vários cristais líquidos com diferentes elasticidades em relação à sua condição de ancoramento. Os resultados aqui apresentados foram publicados na revista *Liquid Crystals*, conforme Omori *et al* (2023).

Para uma melhor orientação de leitura das figuras, é apresentada a Figura 5.1 como referência padrão das outras figuras que ilustram as simulações das gotas de cristais líquidos, seus defeitos e densidade de energia, onde:

- A Figura 5.1a), que representa a direção dos vetores diretores (em vermelho: paralelo ao plano de corte; em azul: perpendicular ao plano de corte).
- As figuras à esquerda superior (figura 5.1b) representam as linhas de defeitos (isosuperfícies) representadas em formato 3D, na cor vermelha; e
- As figuras 5.1c) e d) demonstram a densidade de energia de *splay* e *bend*, respectivamente.



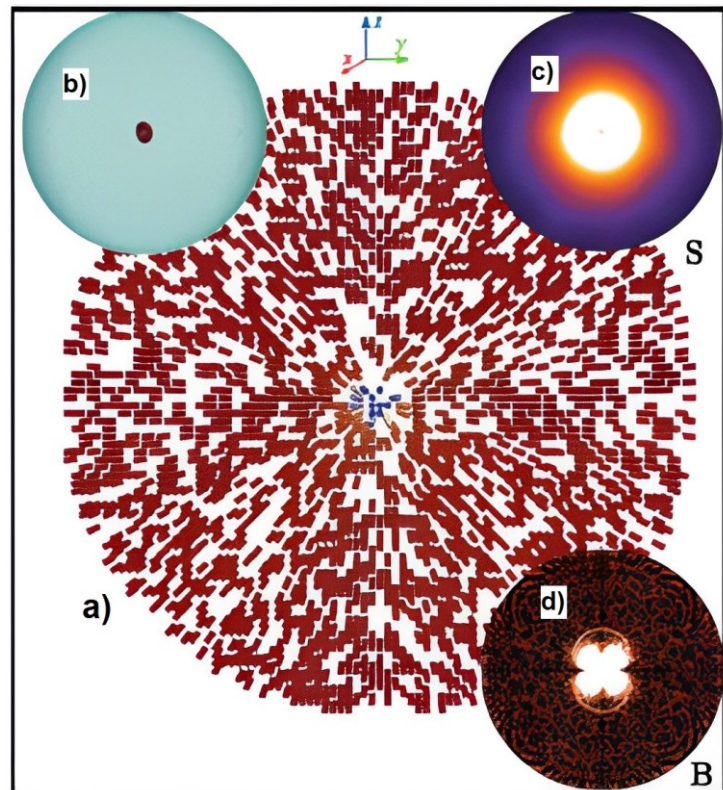


Figura 5.1: a) Corte perpendicular da gota que demonstra a direção dos vetores diretores. b) Demonstração dos defeitos nas gotas de cristais líquidos a partir das isosuperfícies. c) Representação densidade de energia relacionada ao *Splay* d) Representação densidade de energia relacionada ao *Bend*

Fonte: Próprio autor e Adaptado de Omori *et al* (2023).

Para todas as gotas foi utilizado o raio igual a 25 u.c. e intensidade de ancoramento  $J_s=1,0$ . A temperatura inicial para cada caso foi configurada para assumir um valor apenas ligeiramente menor que a temperatura crítica (determinada separadamente para cada conjunto de constantes), e foi resfriada em direção a  $T=0,1$  em 50 etapas de 300 kMcs para gotas com  $N=0$  e 1000 kMcs para gotas com  $N=1$ .

Para cada combinação de ancoramento e regime de quiralidade, executou-se um total de 49 gotas, variando a razão das constantes elásticas de *splay* para *twist* ( $K_{11}/K_{22}$ ), e *bend* para *twist* ( $K_{33}/K_{22}$ ) de 0,25 a 4,0, mais especificamente, ambas as razões assumem os seguintes valores: 0,25; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 3,00 e 4,00.

A cada temperatura, o sistema evolui uma quantidade de passos de Monte Carlo, tipicamente 300.000 para nemáticos e 1.000.000 para nemáticos quirais, até atingir a temperatura reduzida de 0,1, para todos os conjuntos de constantes elásticas.

Inicia-se com estudos termodinâmicos para identificar a temperatura crítica em cada amostra. Em seguida, foram discutidos os resultados para a amostra com

ancoramento planar degenerado nos dois regimes de quiralidade e, em seguida, os resultados para o caso homeotrópico.

Nesses resultados, foi aplicado um método de análise baseado principalmente na energia elástica associada a cada tipo de deformação. Depois de o sistema ter estabilizado, realizou-se um corte ao longo de um dos eixos ordenados e foi efetuada a análise da configuração dos diretores nesse plano.

Além disso, obteve-se um mapa da energia, calculando localmente, ponto a ponto, o valor das energias de *splay*, *twist* e *bend* e construindo uma figura colorida em que a cor indica a intensidade de cada energia de modo que quanto mais claro, mais alta a energia. Dessa forma, temos acesso aos pontos de maior deformação de cada tipo, permitindo discutir onde se concentram as deformações.

Para comparar os diferentes conjuntos de constantes elásticas e seus efeitos, as energias globais das deformações foram calculadas e os valores foram escalados, nas mesmas condições, com o caso isotropicamente elástico, onde as constantes são iguais. Novamente, um gráfico colorido foi criado para melhor identificar essas diferenças. Na próxima seção, é demonstrado o caso para as gotas nemáticas com ancoramento planar degenerado.

## 5.1 Comportamento térmico

Durante o desenvolvimento das simulações foi identificado que devido à complexidade da geometria esférica e todas as frustrações causadas por ela, o sistema facilmente fica preso em estados metaestáveis. Esses estados podem ser identificados pela configuração desorganizada e linhas de defeitos enlaçadas ou desordenadas.

Uma maneira possível de o sistema conseguir fugir de tais estados é evitar qualquer viés inicial partindo de uma configuração aleatória, simulando uma fase isotrópica. No entanto, o sistema precisa partir de uma temperatura próxima à da transição, para aumentar a agitação térmica e assim o sistema conseguir aniquilar os defeitos que surgem e descartar os possíveis estados metaestáveis. Esse procedimento aumenta a chance de o sistema estabilizar em um estado de mínima energia, embora em alguns casos pode ser necessário aumentar novamente a temperatura após o sistema já ter passado por um resfriamento.

Foram realizadas simulações para obter a temperatura crítica aproximada da transição Nemática para Isotrópica (NI) para o conjunto de constantes elásticas usadas ao longo deste trabalho. Para esta tarefa, foi aplicado o caso sem quiralidade ( $N=0$ ). Ao desligar a quiralidade, podemos agilizar a simulação e nossos testes indicam que a quiralidade não afeta a temperatura de transição.

Por conseguinte, foi simulada uma rede  $20^3$  partículas, com condição de contorno periódica, executando processos de 100 kMCs, em pequenos intervalos de temperatura, monitorando o valor médio da energia ( $U$ ), sua flutuação ( $\sigma_U$ ), e o parâmetro de ordem  $S$ , para identificar a temperatura limite.

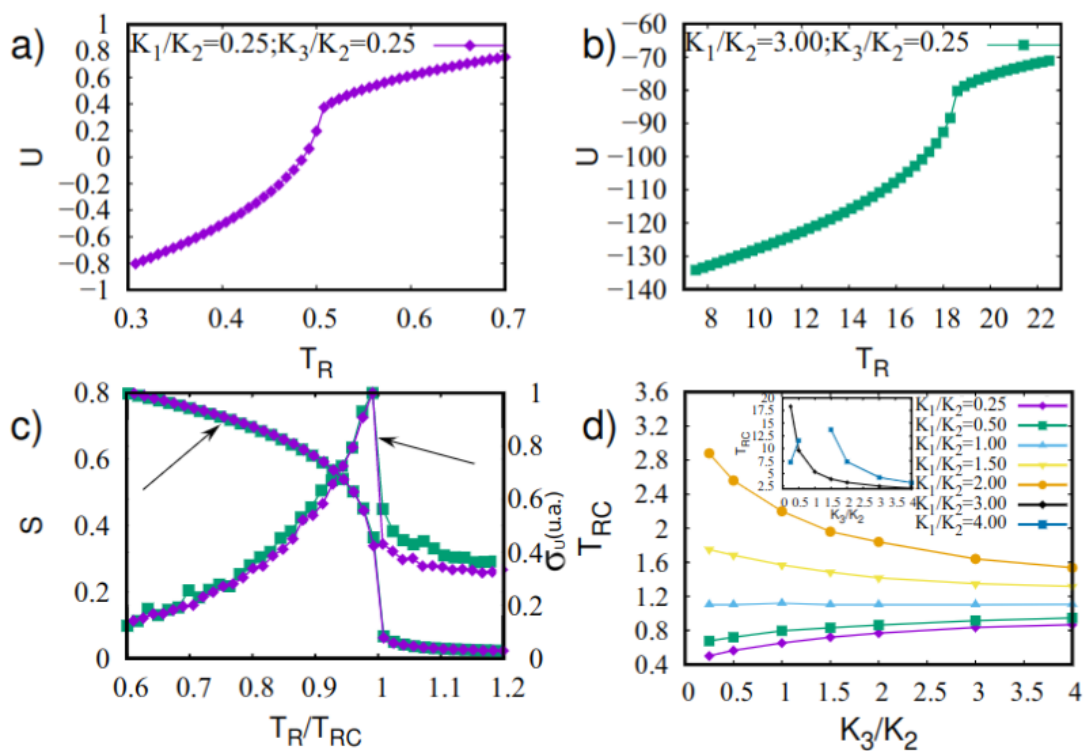


Figura 5.2 Dados sobre termodinâmica de amostras de CL aquiral para identificar a temperatura de transição NI. O valor médio de energia é mostrado para o conjunto de constantes elásticas  $K_{11}/K_{22} = K_{33}/K_{22} = 0,25$  em (a) e  $K_{11}/K_{22} = 3$ ,  $K_{33}/K_{22} = 0,25$  em (b). O parâmetro de ordem e a variação de energia para ambos os conjuntos de constantes elásticas são mostrados em (c). Em (d) a temperatura de transição NI versus  $K_{22}/K_{33}$  para diferentes valores de  $K_{11}/K_{33}$ . O ponto  $K_{11}/K_{22} = 4$ ,  $K_{33}/K_{22} = 1,0$  está ausente porque o parâmetro  $v$  desaparece para esses valores

Fonte: Próprio autor e Adaptado de Omori *et al* (2023).

Foi optado demonstrar o comportamento térmico da energia para dois conjuntos de constantes elásticas,  $K_{11}/K_{22}=K_{33}/K_{22}=0.25$  na Figura 5.2(a), e  $K_{11}/K_{22}=3$



$K_{33}/K_{22}=0.25$  na Figura 5.2(b), pois apresentam o menor e o maior valor de temperatura de transição NI, respectivamente.

Na Figura 5.2(c), foi escalado o  $T_R$  com a temperatura de transição NI para mostrar que, como esperado, o comportamento térmico não é afetado pelas constantes elásticas, como pode ser visto também com a variação de energia  $\sigma_U$ , escalada com seu valor máximo em cada caso.

Finalmente, na Figura 5.2(d), o valor crítico da temperatura  $T_R$ , denotado como  $T_{RC}$ , é apontado vs  $K_{33}/K_{22}$ , e para diferentes valores de  $K_{11}/K_{22}$ , fornecendo o valor crítico para toda a faixa de constantes elásticas usadas aqui. É importante mencionar que a temperatura de transição NI de um cristal líquido típico é afetada por muitos fatores, como, por exemplo, sua estrutura química.

Esses resultados refletem apenas um aspecto desse modelo computacional, especificamente, e a temperatura na qual devemos definir para obter uma pequena ordem no início das simulações. Então, para alcançar configurações estáveis de menor energia das gotas, as simulações começam em uma temperatura próxima, mas abaixo do limiar de transição descrito na figura Figura 5.2(d).

## 5.2 Gotas Nemáticas (N=0) - Ancoramento Planar Degenerado

Foram discutidos os dados apresentados por Biagio et.al (2021), que corrobora resultado bastante conhecido na literatura, em que o ancoramento planar degenerado sem quiralidade, normalmente, apresenta a estrutura bipolar, que possui deformações de *bend* espalhadas perto das superfícies e uma grande quantidade de deformações de *splay* localizadas perto dos dois pólos, formando defeitos pontuais na superfície, também conhecidos como *boojums*.

Na figura 5.3, foram apresentados os resultados para as 4 situações extremas de constantes elásticas ( $K_{11}/K_{22}=0,25$  e  $K_{33}/K_{22}=0,25$ ;  $K_{11}/K_{22}=0,25$  e  $K_{33}/K_{22}=4,00$ ;  $K_{11}/K_{22}=4,00$  e  $K_{33}/K_{22}=0,25$ ;  $K_{11}/K_{22}=4,00$  e  $K_{33}/K_{22}=4,00$ ).

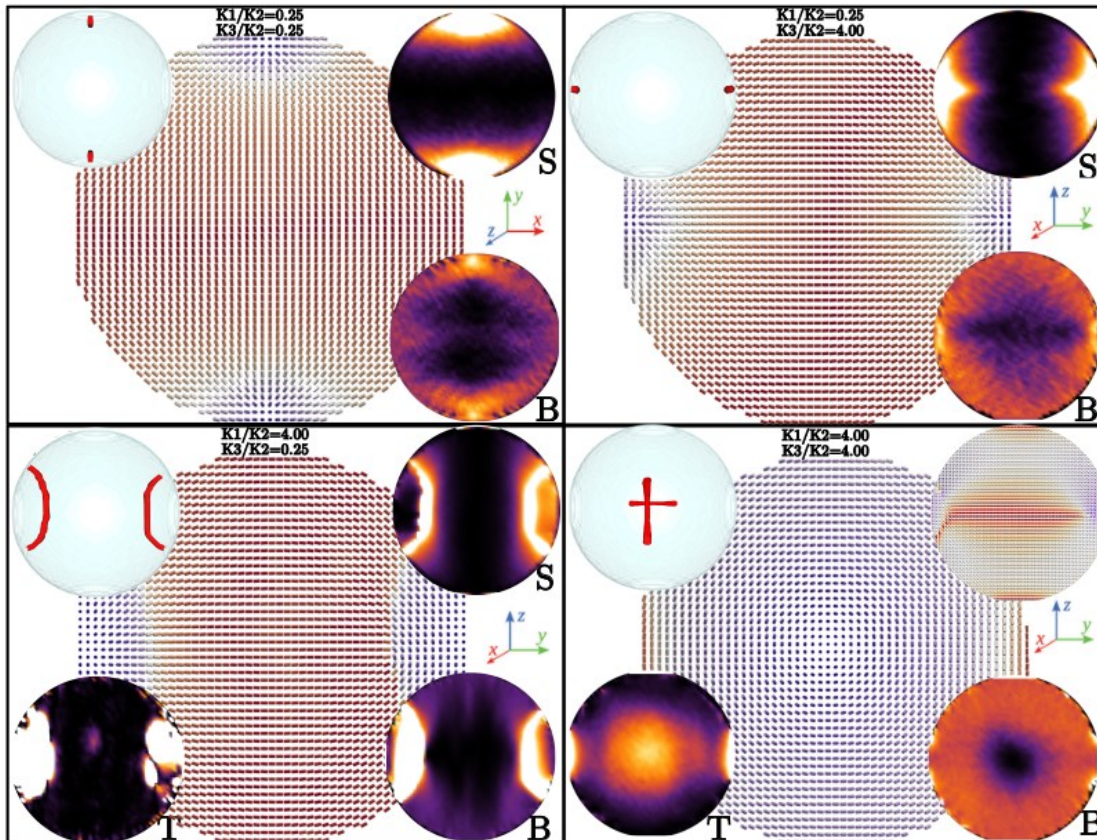


Figura 5.3 Gotas  $N=0$  simuladas para ancoramento P. A figura superior esquerda mostra  $K_{11}/K_{22}=0,25$  e  $K_{33}/K_{22}=0,25$ , a figura superior direita mostra o caso em que  $K_{11}/K_{22}=0,25$  e  $K_{33}/K_{22}=4,00$ , a figura inferior esquerda a figura representa o caso  $K_{11}/K_{22}=4,00$  e  $K_{33}/K_{22}=0,25$ , e a imagem inferior direita mostra  $K_{11}/K_{22}=4,00$  e  $K_{33}/K_{22}=4,00$ . S significa "Splay", T significa "Twist" enquanto B significa "Bend"

Fonte: Próprio autor e Adaptado de Omori *et al* (2023).

Para pequenas constantes de *splay* e *bend*, a estrutura bipolar ainda é preferida, ou seja, para  $K_{11}/K_{22}=0,25$  e  $K_{33}/K_{22}=0,25$ , uma quantidade considerável de deformações de *splay* e *bend* ocorrem perto dos polos, como mostrado na Figura 5.3 no canto superior esquerdo.

Para  $K_{11}/K_{22}=0,25$  e  $K_{33}/K_{22}=4,00$  (canto superior direito), a constante de *splay* pequena resulta em deformações de *splay* maiores perto dos polos. Neste caso, as deformações de *bend* ainda existem, mas são distribuídas de maneira mais uniforme ao redor da gota, conforme exigido pela energia de ancoramento.

Por outro lado, ao considerar  $K_{11}/K_{22}=4,00$  e  $K_{33}/K_{22}=0,25$ , Figura 5.3 no canto inferior esquerdo, o *bend* necessário ao redor da gota é facilmente realizado, mas a distribuição em torno dos polos, onde os boojums estão localizados, são muito custosos energeticamente.

Há um resultado na literatura, apresentado por DRZAIC (1999), mostrando que quando  $K_{33}/K_{11} < 1$ , a configuração bipolar torcida (TBS) deve ser preferida à estrutura bipolar, portanto, algum *twist* deve ser observado para compensar o alto *splay* dentro da gota.

Nas simulações realizadas, em vez de dois boojums, foram observados dois defeitos de arco quase diametralmente opostos nos pólos, reduzindo assim a quantidade de deformação de *splay*, mas aumentando o *bend* e algumas deformações de *twist*, mas não o suficiente para que a estrutura TBS se forme, que é a deformação bipolar torcida, apresentada em Biagio *et al* (2021), com  $N=1$ .

Dessa forma, a gota ainda assume a configuração bipolar, mas observe como ocorre muito menos *splay* quando comparada às outras duas gotas. De fato, observa-se a estrutura TBS apenas para os casos em que  $K_{11}/K_{22}$  é alto, mas  $K_{33}/K_{22}$  é comparável (mas menor) a  $K_{11}/K_{22}$ . Além disso, acredita-se que a estrutura do defeito de arco poderia representar outro arranjo, não considerado antes e, portanto, poderia ser uma estrutura entre os casos BS (bipolar) e TBS (bipolar torcido).

Finalmente, se  $K_{11}/K_{22}=4,00$  e  $K_{33}/K_{22}=4,00$ , Figura 5.3 no canto inferior direito, os dois arcos ainda se formam, já que *splay* é alto, mas agora, como *bend* também é grande, uma quantidade considerável de *twist* é observada. Neste caso, a estrutura do tipo TBS é alcançada, mas com dois defeitos de arco em vez de dois boojums.

O fato é que os dois arcos estão a 90 graus um do outro e, portanto, o sistema compensa o *splay* e *bend* induzidos pela geometria por *twist* ao longo do diâmetro da gota.

Se pode observar que nessa figura o mapa de densidade do *splay* não é mostrado, pois o *splay* ocorre apenas próximo aos defeitos do arco, que estão fora do plano representado por este corte x. Em vez disso, a inserção no canto superior direito mostra os diretores de corte z, exibindo a estrutura torcida da gota TBS, enquanto o mapa de densidade de *twist* mostra a grande quantidade de *twist* na gota causada pela estrutura TBS.

Para uma melhor compreensão do efeito da alteração das constantes elásticas, foi comparado diretamente a quantidade total de *splay*, *twist* e *bend* de cada gota com a configuração obtida na amostra com as constantes iguais ( $K_{11}/K_{22}=1,00$  e  $K_{33}/K_{22}=1,00$ ), chamada de OCA (One Constant Approach).

Para constatação, se apresenta os dados como um mapa de densidade com os eixos  $K_{11}/K_{22}$  x  $K_{33}/K_{22}$ . A Figura 5.4 indica os três mapas para a gota P com  $N=0$ .

Em todos os mapas, o quadrado preto corresponde ao caso em que  $K_{11}/K_{22}=4,00$  e  $K_{33}/K_{22}=1,00$ , o que resulta no parâmetro  $\Lambda$  indefinido e, portanto, é proibido dentro do modelo (Equação 3.5).

No mais, a figura mostra a energia total normalizada, indicando que a maior quantidade de *splay* ocorre para  $K_{11}/K_{22}=4,00$  e  $K_{33}/K_{22}=2,00$ , que corresponde ao menor  $K_{33}/K_{22}$  acima do qual os dois arcos se formam, mas não torcem 90 graus um do outro. Consequentemente, *splay* é alto, mas a quantidade de *twist* não é o maior possível.

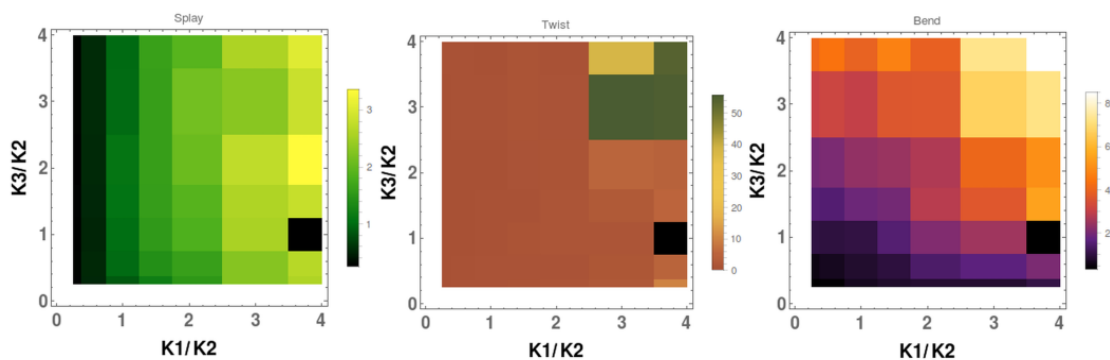


Figura 5.4 Energia total dividida pela energia total da gota com aproximação constante para a gota P com  $N=0$ . O mapa mostra  $K_{33}/K_{22}$  no eixo y vs  $K_{11}/K_{22}$  no eixo x. A figura da esquerda mostra o *splay* total, a figura central mostra o *twist* total, enquanto a figura da direita mostra o *bend* total.

Fonte: Próprio autor e Adaptado de Omori *et al* (2023).

À medida que  $K_{33}/K_{22}$  cresce, pode ser observado maior tendência da deformação do tipo *twist*, conforme fica claro no mapa de *twist*. Com relação ao *bend* total, o comportamento é quase linear, ou seja, ao aumentar  $K_{33}/K_{22}$ , a quantidade de distorção do *bend* aumenta na mesma proporção, o que é consequência da inerente distorção do *bend* presente neste tipo de gota.

### 5.3 Gotas Quirais (N=1) - Ancoramento Planar Degenerado

Nesse caso, em especial, demonstrou-se bastante difícil de ser analisado porque a maioria das gotas encontraram o estado de equilíbrio com o plano conectando os dois *boojums* sem coincidir com os planos cartesianos. Em geral, as gotas formam algum tipo de estrutura bipolar, mas as deformações mudam drasticamente entre os diferentes conjuntos de constantes elásticas estudadas.



Na figura 5.5, assim como no caso anterior, são mostradas as amostras com os valores extremos de constantes elásticas ( $K_{11}/K_{22}=0,25$  e  $K_{33}/K_{22}=0,25$ ;  $K_{11}/K_{22}=0,25$  e  $K_{33}/K_{22}=4,00$ ;  $K_{11}/K_{22}=4,00$  e  $K_{33}/K_{22}=0,25$ ;  $K_{11}/K_{22}=4,00$  e  $K_{33}/K_{22}=4,00$ ).

Iniciando do caso  $K_{11}/K_{22}=0,25$  e  $K_{33}/K_{22}=0,25$ , canto superior esquerdo, a quiralidade se mostra presente tornando mais significativas as deformações de *bend* e *splay*, embora pouco *twist*. Se faz importante ressaltar que em um caso em que é esperado uma torção natural, por conta da quiralidade, a ausência de torção, ou desvio do passo natural, a energia de *twist* torna-se bastante relevante. O que se observa na figura é que a camada colestérica, representada pela região em vermelho na gota central, é dobrada e assim não se observa deformação de *twist*.

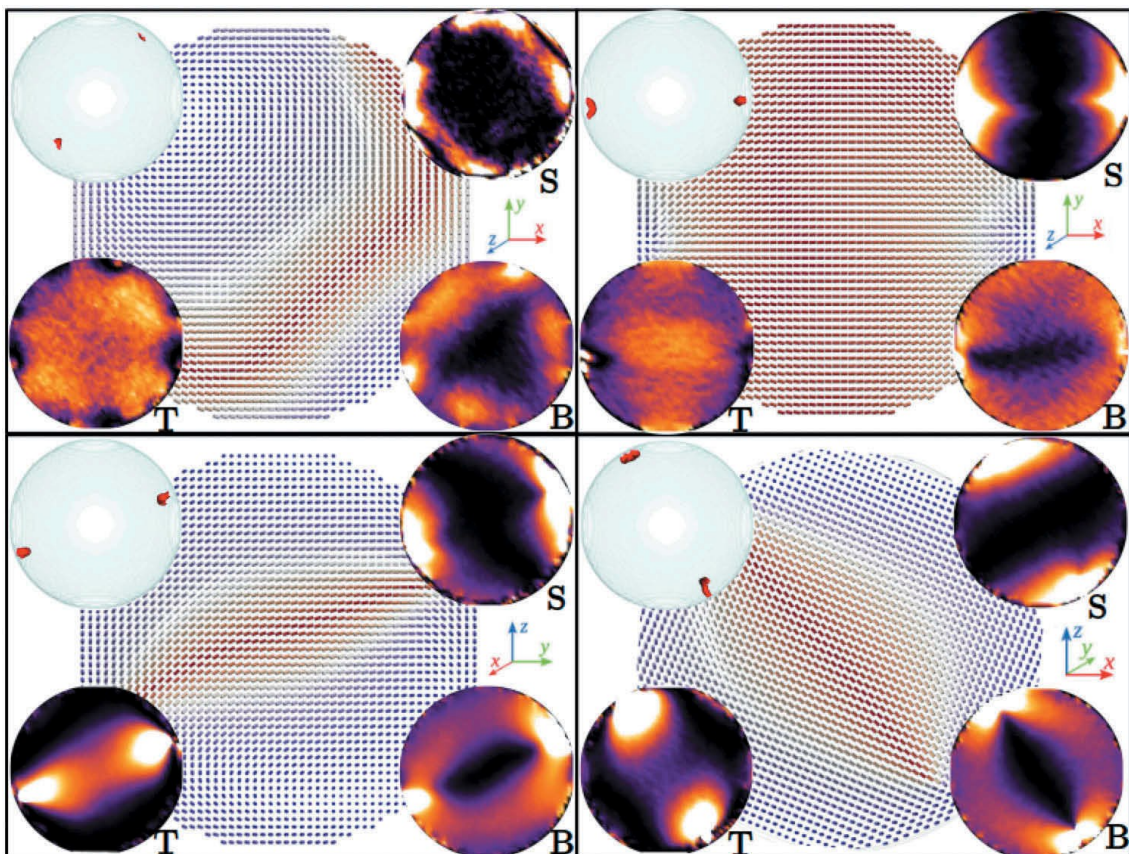


Figura 5.5 A simulação quando a quiralidade é  $N=1$ , em gotas com ancoramento planar. A figura à esquerda superior mostra  $K_{11}/K_{22} = 0,25$  e  $K_{33}/K_{22} = 0,25$ . A figura à direita superior apresenta o caso em que  $K_{11}/K_{22} = 0,25$  e  $K_{33}/K_{22} = 4,00$ . Já na figura inferior esquerda, a figura representa o caso em que  $K_{11}/K_{22} = 4,00$  e  $K_{33}/K_{22} = 0,25$ . Por último, a figura inferior direita apresenta o caso em que  $K_{11}/K_{22} = 4,00$  e  $K_{33}/K_{22} = 4,00$ . As abreviações S, T e B, significam 'Splay', 'Twist' e 'Bend', respectivamente.

Fonte: Próprio autor e Adaptado de Omori *et al* (2023).

Quando se eleva  $K_{33}/K_{22}$  para 4,0, mantendo  $K_{11}/K_{22}=0,25$ , a estrutura bipolar torcida (TBS) é formada, como visto na Figura 5.5 no canto superior direito, já que deformações de *splay* custam pouco, elas são bem pronunciadas próximo aos boojums e um pouco de *twist* se faz presente, principalmente próximo dos polos e no volume, já que deformações de *bend* são mais custosas e mais pronunciadas próximo das superfícies.

No caso oposto, em que se aumenta  $K_{11}/K_{22}$  para 4,0, mantendo  $K_{33}/K_{22}=0,25$ , Figura 5.5 no canto inferior esquerdo, é o caso mais comumente verificado para CL comuns, porém, o grande valor da constante de *splay* diminui deformações desse tipo próximo aos boojuns que não se encontram diametralmente opostos.

Na situação em que  $K_{11}/K_{22} = K_{33}/K_{22} = 4,0$ , uma vez que *twist* é menos custoso, essa deformação, ou desvios do passo natural, são mais evidentes próximos aos defeitos, onde dois arcos se formam, torcidos um em relação ao outro e também na região central da gota. Geralmente, a estrutura é semelhante à TBS, exceto pelos arcos de defeitos.

Na Figura 5.6 identificam-se as energias normalizadas obtidas para esse caso, em que se nota que os casos com maiores valores de *splay* e *bend* ocorrem quando, ambos  $K_{11}/K_{22}$  e  $K_{33}/K_{22}$  são maiores, como esperado.

No mapa de *twist* há uma separação na região de baixo  $K_{11}/K_{22}$  e alto  $K_{33}/K_{22}$  resultando em menor energia que o caso OCA enquanto que o caso oposto ( $K_{11}/K_{22}$  alto e  $K_{33}/K_{22}$  baixo) as energias são maiores comparadas ao caso OCA.

Assim, nesse último caso, deformações bTBS são frequentes devido ao extra *twist* que surge para evitar as deformações de *splay*, que são mais custosas.

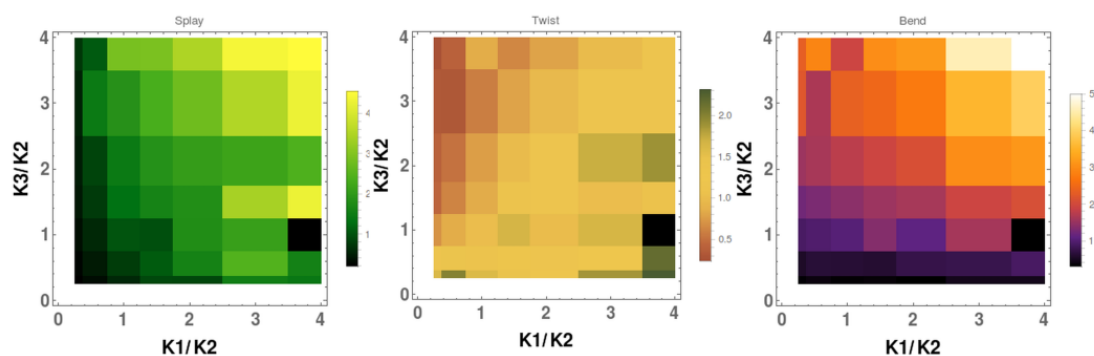


Figura 5.6 Relação entre as energias apresentadas para a gota de OCA, de ancoramento planar ( $N=1$ ). A figura demonstra o impacto que as relações de elasticidade impactam na energia da gota. As relações  $K_{11}/K_{22}$  são apresentadas no eixo x e  $K_{33}/K_{22}$  são apresentadas no eixo Y. A figura da esquerda mostra a simulação em relação ao *splay*, a figura central mostra a partir da perspectiva do *twist*, enquanto a figura da direita mostra a simulação de *bend*.

Fonte: Próprio autor e Adaptado de Omori *et al* (2023).

#### 5.4 Gotas Nemáticas ( $N=0$ ) - Ancoramento Homeotrópico

No ancoramento homeotrópico, como já discutido previamente, os spins são orientados perpendicularmente ao plano da gota e permanecem nessa posição.

Devido a essa imposição, deve ser observada uma quantidade grande de deformação do tipo *splay*, e quando essa deformação custa pouco, ou seja quando  $K_{11}/K_{22}$  é pequeno, a configuração com defeito pontual (ou quase pontual) no centro deve ser favorecida.

Na figura 5.7 foi demonstrado as figuras para os mesmos 4 conjuntos de constantes elásticas apresentadas anteriormente. No caso indicado no canto superior esquerdo, com o conjunto  $K_{11}/K_{22}=0,25$  e  $K_{33}/K_{22}=0,25$ , como tanto *splay* quando *bend* não custam muita energia, é observado o defeito de anel central da configuração *hedgehog*, com o defeito contrário. Como esperado, deformações de *splay* ocorrem principalmente em torno da região central, conforme mostrado pela pequena inserção no canto superior direito.

Aumentando o valor de  $K_{33}/K_{22}$  para 4,0, deformações de *bend* tornam-se bem mais custosas e o raio do anel diminui a praticamente um ponto, como mostrado na figura 5.7 superior direita, como visto na parte central da gota, destacada na figura.

Se, por outro lado,  $K_{11}/K_{22}$  para 4,0, mantendo  $K_{33}/K_{22}$  em 0,25, um cenário diferente é observado. Nesse caso, *splay* é custoso e se observa principalmente próximo à superfície, enquanto que no volume esse tipo de deformação é evitada, o que leva ao crescimento do raio do anel, já que próximo ao defeito observa-se mais deformação tipo *bend*, que é pouco custosa.

No entanto, ao aumentar as duas constantes para 4,0, o balanço entre as duas situações é observado, ou seja, o sistema evita tanto *splay* quando *bend*, embora a geometria imponha essas deformações. Sendo assim, o raio do anel diminui de tamanho, em um caso intermediário entre os demais observados nos conjuntos mostrados para esse caso.



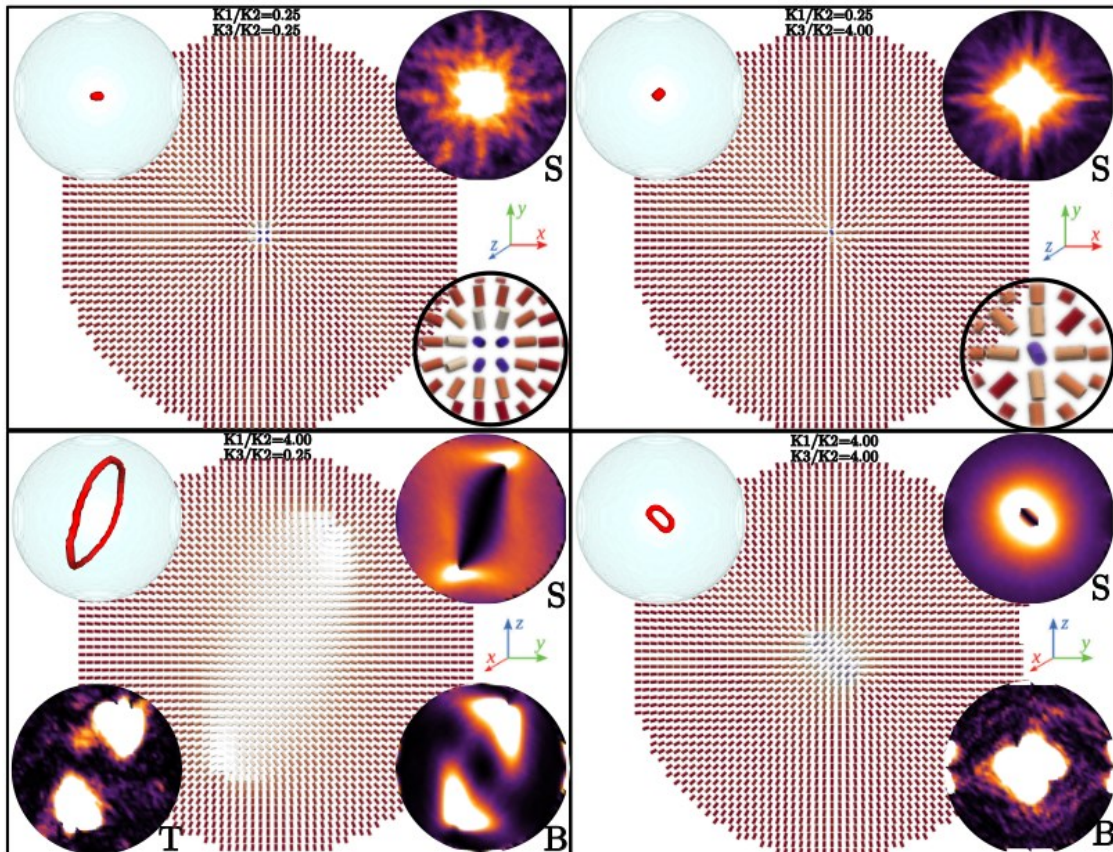


Figura 5.7 Simulação em quiralidade  $N=0$  de uma gota com ancoramento homeotrópico. A figura superior esquerda apresenta a relação  $K_{11}/K_{22} = 0,25$  e  $K_{33}/K_{22} = 0,25$ . Já a figura superior direita apresenta o caso em que  $K_{11}/K_{22} = 0,25$  e  $K_{33}/K_{22} = 4,0$ . A figura inferior esquerda representa o caso  $K_{11}/K_{22} = 4,00$  e  $K_{33}/K_{22} = 0,25$ . Enfim, a figura inferior direita demonstra a simulação do caso  $K_{11}/K_{22} = 4,00$  e  $K_{33}/K_{22} = 4,00$

Fonte: Próprio autor e Adaptado de Omori *et al* (2023).

A Figura 5.8 mostra os três mapas para a gota H sem quiralidade. A figura mostra que a energia de *splay* parece aumentar linearmente com  $K_{11}/K_{22}$ , consequência das deformações na gota homeotrópica, que é induzida pela superfície.

Em relação à energia de *twist*, parece não variar muito, exceto para  $K_{11}/K_{22}$  grandes e pequenos  $K_{33}/K_{22}$ . Nesses casos, *bend* e *twist* são usados para aumentar o raio do anel. Em relação à energia de *bend*, os maiores valores ocorrem quando  $K_{11}/K_{22}=4,0$  e  $K_{33}/K_{22}=1,5$ , situação em que o anel está mais próximo da superfície, tem maior comprimento e, conseqüentemente, maior quantidade de *bend*.



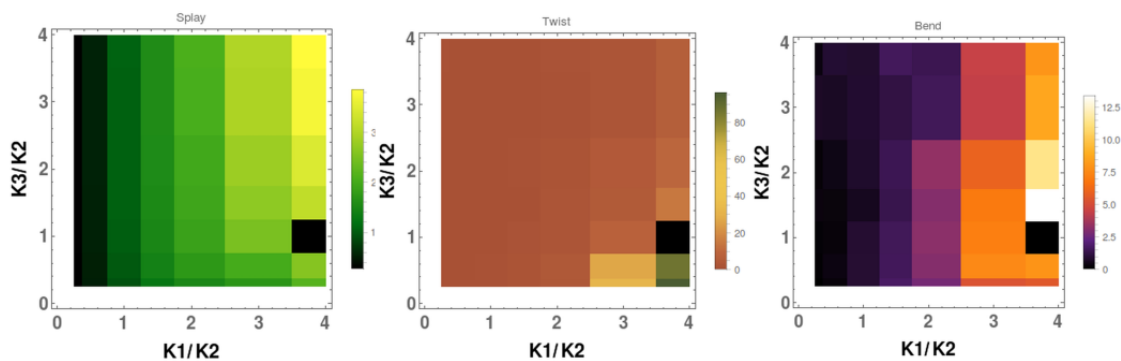


Figura 5.8 Relação entre as energias apresentadas para a gota OCA, de ancoramento homeotrópico ( $N=0$ ). As relações  $K_{11}/K_{22}$  são apresentadas no eixo x e  $K_{33}/K_{22}$  são apresentadas no eixo Y. A figura da esquerda mostra a simulação em relação ao *splay*, a figura central mostra a partir da perspectiva do *twist*, enquanto a figura da direita mostra a simulação de *bend*.  
Fonte: Próprio autor e Adaptado de Omori *et al* (2023).

## 5.5 Gotas Quirais ( $N=1$ ) - Ancoramento Homeotrópico

No último caso a ser discutido nesse trabalho, foi incorporado uma pequena quiralidade à gota com ancoramento homeotrópico. Essa circunstância é bastante interessante porque o ancoramento homeotrópico frustra a configuração torcida que naturalmente surgiria em um sistema livre, e a gota poderia apresentar uma deformação que se assemelha a um nemático sem quiralidade.

Contudo, nossos resultados mostraram que a anisotropia elástica parece interferir nessa organização. No caso dos menores valores de razão entre as constantes elásticas,  $K_{11}/K_{22}=0,25$  e  $K_{33}/K_{22}=0,25$  mostrado na figura 5.9, canto superior esquerdo. Como as deformações *splay* e *bend* custam pouco, o que permite que a quiralidade se mostra presente por toda a amostra.

O defeito em formato de anel, que era pequeno para o caso não quiral, torce e aumenta e, praticamente, atinge a superfície. Dos mapas de energia, percebemos que próximos à linha de defeito deformações do tipo *bend* são mais acentuadas.

Por outro lado, deformações de *splay* são mais presentes próximos à superfície e *twist* estão mais presentes próximos do anel de defeito e no centro, onde o passo é comprimido e esticado, onde necessário, para satisfazer a borda homeotrópica.

Todavia, aumentando a constante de *bend*,  $K_{33}/K_{22}=4,00$  (Figura 5.9 superior direita), a liberdade mostrada no caso com a constante de *bend* pequena é perdida e o defeito pontual volta a aparecer, o que faz com que o sistema permaneça frustrado, isto é, sem quiralidade.

Nessa perspectiva, deformações de *bend* são muito pequenas comparadas às outras e deformações de *splay* são mais acentuadas próximo ao defeito enquanto deformações estão por toda a amostra em razão da ausência de quiralidade.

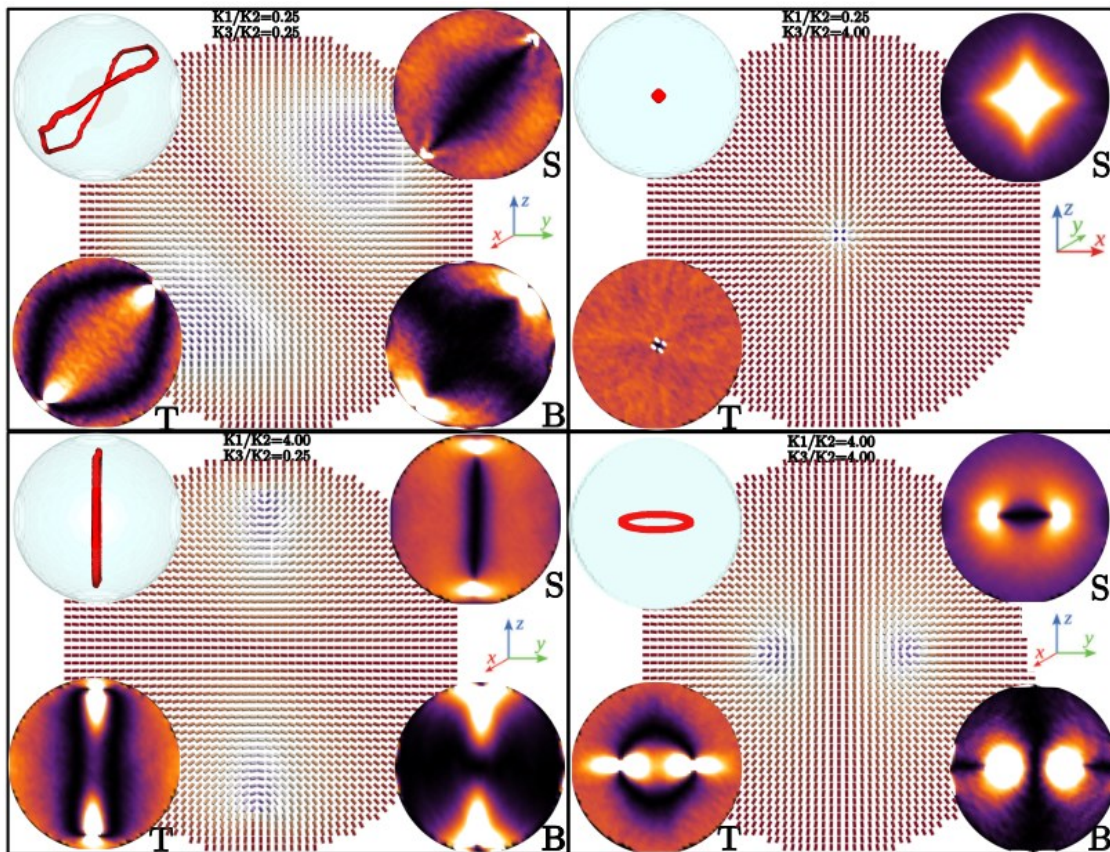


Figura 5.9 Simulação de gotas de ancoramento homeotrópico e quiralidade  $N=1$ . A figura superior esquerda mostra a relação  $K_{11}/K_{22} = 0,25$  e  $K_{33}/K_{22} = 0,25$ , A figura superior direita demonstra a simulação para o caso em que  $K_{11}/K_{22} = 0,25$  e  $K_{33}/K_{22} = 4,00$ . A figura inferior esquerda representa o caso  $K_{11}/K_{22} = 4,00$  e  $K_{33}/K_{22} = 0,25$ . Enfim, a figura inferior direita demonstra a simulação do caso  $K_{11}/K_{22} = 4,00$  e  $K_{33}/K_{22} = 4,00$ . Em cada imagem, as letras S, T e B representam 'Splay', 'Twist' e 'Bend', respectivamente.

Fonte: Próprio autor e Adaptado de Omori *et al* (2023).

O caso em que foi aumentado  $K_{11}/K_{22}$  para 4,00 mantendo em  $K_{33}/K_{22}=0,25$  claramente indica como as constantes de *splay* e *bend* afetam a posição e formação da linha de defeitos. Já que deformar em *splay* é muito custoso, o sistema evita a formação de defeito próximo do centro.

Além disso, como a quantidade de energia de *bend* é mais pronunciada próximo ao anel de defeito, como já discutido, e para manter a hélice desenrolada também é utilizada uma grande quantidade de *twist*, todos esses efeitos somados levam a aumentar o raio do defeito até próximo à superfície, como se pode ser visto na Figura 5.9 inferior esquerda.

Dos mapas de energia, se pode destacar as que energias de *twist* são encontradas próximo das superfícies e das linhas de defeito, regiões onde o passo desvia do valor natural. Quando as duas razões entre as constantes são muito maiores,  $K_{11}/K_{22} = K_{33}/K_{22} = 4,00$ , o anel não forma no centro para evitar grande *splay*, mas nem se forma próximo à superfície para evitar *bend*.

O resultado é uma estrutura com anel em uma região intermediária da gota, conforme mostrado na Figura 5.9 inferior direita. Essa configuração evita a completa frustração da hélice, embora alguma quantidade considerável de *twist* é identificada próximo da superfície.

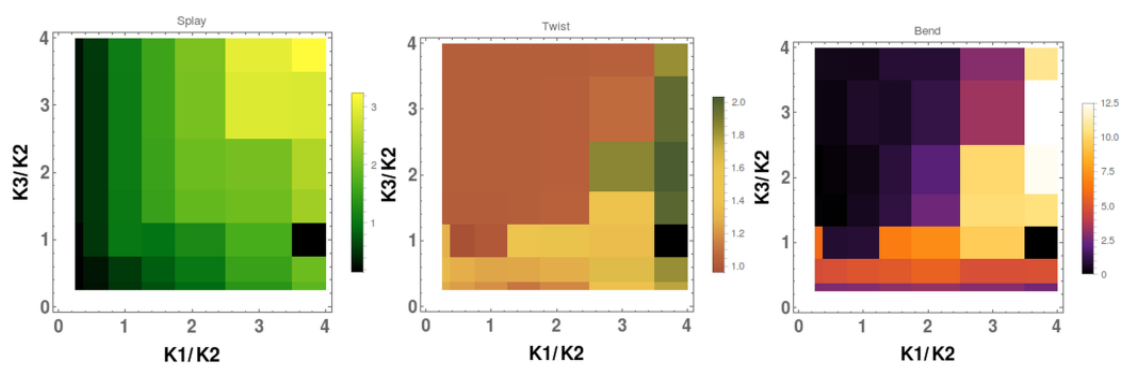


Figura 5.10 Relação entre as energias apresentadas para a gota OCA, de ancoramento homeotrópico ( $N=1$ ). As relações  $K_{11}/K_{22}$  são apresentadas no eixo x e  $K_{33}/K_{22}$  são apresentadas no eixo Y. A figura da esquerda mostra a simulação em relação ao *splay*, a figura central mostra a partir da perspectiva do *twist*, enquanto a figura da direita mostra a simulação de *bend*.

Fonte: Próprio autor e Adaptado de Omori *et al* (2023).

Na figura 5.10 se pode visualizar as energias totais normalizadas, às quais indicam que, como no caso nemático, a quantidade de deformação de *splay* parece crescer quase que linearmente com  $K_{11}/K_{22}$ , enquanto que *bend* e *twist* apresentam seus maiores valores para valores altos de  $K_{11}/K_{22}$  indicando que a gota com ancoramento homeotrópico troca deformações *splay* com os outros dois modos.

No mais, é interessante notar como o quadro de energia de *twist* e de *bend* se parecem, indicando que as duas deformações tendem a ocorrer juntas, isto é, onde ocorre *twist* deve ocorrer também *bend*.

## 6. CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou as várias das características e aplicações dos cristais líquidos e alguns conceitos básicos. Entre esses pontos estão a classificação, transição de fase, defeitos, formação do material, suas estruturas e as correlações físicas que ocorrem entre suas moléculas.

Foi abordado o modelo de Ising, utilizado para estudar a magnetização em materiais ferromagnéticos, tomado aqui como ponto de partida para métodos de simulação em rede. Abordamos o modelo Lebwohl-Lasher que é o mais simples modelo que descreve a orientação das moléculas de cristais líquidos e transição de fase.

Foi contemplado, também, o modelo de GHRL que já incorpora alguns ingredientes a mais, como as constantes elásticas, a sua versão quiral, conhecido como Modelo LS. Por fim e, em acréscimo, foi analisada a configuração e formação de defeitos a partir do tipo de ancoramento estimulado em gotas nemáticas e colestéricas quando ocorre variação de temperatura.

Quanto a gotas, foi constatado que são várias as aplicações que podem ser dadas a dispositivos baseados em gotas preenchidas com material líquido-cristalino, dando destaque para cavidades emissoras de laser, cuja frequência de emissão depende da estrutura das moléculas em seu interior.

Foi estudado o trabalho de Biagio et. al (2021) que, conforme esperado, diferentes estruturas surgem de acordo com a maneira que as moléculas próximas às superfícies interagem com ela. Se o ancoramento é homeotrópico, na ausência de quiralidade, é esperado uma amostra quase que completamente radial no alinhamento dos spins. Exceção feita ao centro da gota, onde um pequeno anel de defeito surge.

Ao inserir quiralidade, no caso  $N=1$ , o anel de defeito se desloca do centro e, caso o ancoramento seja fraco, pode atingir a superfície, de modo que o raio depende das interações elásticas do material. Aumentando ainda mais a quiralidade, as deformações aumentam aumentando o raio do anel mesmo em valores moderados da energia de ancoramento. Nesse caso, a linha anelar de defeito é menor que o raio da gota, sustentando o alinhamento radial na borda, na região externa ao anel.

Na situação de uma gota com ancoramento planar degenerado, uma estrutura bipolar é encontrada, de modo que dois defeitos situados nos pólos são encontrados. Embora o aumento da quiralidade não altere as posições desses defeitos, as estruturas coletivas dos spins são sutilmente alteradas, passando de uma estrutura bipolar, para uma estrutura bipolar torcida para o caso de  $N=1$  e torcendo ainda mais, para o caso  $N=2$ .

Esses resultados nos estimulam a estudar os efeitos de diferentes tipos de materiais líquidos cristalinos e como sistemas com baixa quiralidade são afetadas por elas.

Em relação às simulações demonstradas no tópico 5, podemos concluir que, ao utilizar o método de Monte Carlo, houve estabilidade nas gotas de cristais líquidos nemáticos e colestéricos ao realizar as simulações. Outro ponto de estudo é a realização das distribuições de energia nos três modos elásticos de cristais líquidos.

Em seguida foi desenvolvido o estudo sobre várias gotas de cristais líquidos de diferentes elasticidades, tanto para cristais líquidos quirais quanto aquirais e até mesmo ancoramentos planar ou homeotrópico. Além disso, nesse trabalho também foram demonstradas as deformações e suas energias em relação ao tipo de gota representada.

Em relação ao método estatístico utilizado, a metodologia Monte Carlo é um sistema de simples implementação, rápida execução e confiável. A partir desse método também é possível adicionar novos parâmetros físicos à análise em comparação.

Este trabalho poderá contribuir para a pesquisa básica em materiais líquido-cristalinos e possíveis aplicações das gotas em diversos sistemas como, por exemplo, em biossensores. Outro ponto é a criação de bibliotecas de imagens que será utilizada como base para identificação dos defeitos comuns nas gotas de cristais líquidos de baixa ou nenhuma quiralidade.

## REFERÊNCIAS

- AMBULO, C. P.; TASMIM, S.; WANG, S.; ABDELRAHMAN, M. K.; ZIMMERN, P. E.; WARE, T. H.; Processing advances in liquid crystal elastomers provide a path to biomedical applications. **Journal of Applied Physics**, v. 128, n. 14, p. 140901, 2020.
- AN, Z.; JANG, C. H., Liquid-crystal-droplet-based monitoring system for water-soluble inorganic acidic gases from the atmosphere. **BioChip Journal**, v. 14, n. 3, p. 258-267, 2020.
- Bechtold, I. H., Cristais Líquidos: Um sistema complexo de simples aplicação, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Instituto de Física, Programa de Pós Graduação em Física, São Paulo, 2005
- BIAGIO, R. L.. Formação de listras na transição de fase isotrópica-colestérica pelo método de Monte Carlo, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2016.
- BIAGIO, R. L., SOUZA, R. T., EVANGELISTA, L. R., ZOLA, R. S. Frustrated structures and pattern formation after thermal quenches in cholesteric liquid crystal droplets. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 9, n. 27, p. 8623-8639, 2021.
- CALLISTER J. R., William D, RETHWISCH, D. G. Ciência e engenharia de materiais – Uma introdução. LTC, 9 ed., Rio de Janeiro, 2016.
- CARAMELO, F.; FERREIRA, N.; OLIVEIROS, B. Estimation of risk factors for COVID-19 mortality-preliminary results. **MedRxiv**, p. 2020.02. 24.20027268, 2020.
- CHEN, D.; ZHOU, T. Control efficacy on COVID-19. **arXiv preprint arXiv:2003.00305**, 2020.
- DA COSTA, L. M. O Modelo de Ising 2D. Física Estatística, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, p. 1, 2006.
- DA ROSA, R. R. Isoxazolinás e Isoxazóis como reais candidatos na preparação de cristais Líquidos polares, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.
- DRZAIC, P. S. A case of mistaken identity: spontaneous formation of twisted bipolar droplets from achiral nematic materials, **Liquid Crystals**, 26:5, 623-627, 1999.
- FABBRI, U.; ZANNONI, C. A Monte Carlo investigation of the Lebwohl-Lasher lattice model in the vicinity of its orientational phase transition. **Molecular Physics**, v. 58, n. 4, p. 763-788, 1986.

- FARIAS, F. F. Análise e previsão de Resultados de Partidas de Futebol. Departamento de Métodos Estatísticos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.
- HONG, P. T.; YUN, K. J. Liquid crystal-based droplet sensor for the detection of Hg (II) ions using an aptamer as the recognition element. **BioChip Journal**, v. 15, n. 2, p. 152-161, 2021.
- JONES, J. C. The fiftieth anniversary of the liquid crystal display. **Liquid Crystals Today**, v. 27, n. 3, p. 44-70, 2018.
- JUNG, D.; CHOI, W.; PARK, J. Y.; KIM, K. B.; LEE, N.; SEO, Y.; Kong, N. K. Inorganic gel and liquid crystal based smart window using silica sol-gel process. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 159, p. 488-495, 2017.
- KOS, Ž.; DUNKEL, J.. *Nematic bits and universal logic gates*. **Science Advances**, v. 8, n. 33, 2022.
- LUCKHURST, G. R.; SAIELLI, G. A pairwise additive potential for the elastic interaction energy of a chiral nematic. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 395, n. 1, p. 183-192, 2003.
- MAZUR, R.; PIECEK, W.; RASZEWSKI, Z.; MORAWIAK, P.; GARBAT, K.; CHOJNOWSKA, O.; WEGLOWSKA, D;. Nematic liquid crystal mixtures for 3D active glasses application. **Liquid Crystals**, v. 44, n. 2, p. 417-426, 2017.
- MORAIS, G. J. Análise da Teoria dos Valores Extremos e da Simulação de Monte Carlo para o cálculo do Value-at-Risk em carteiras de investimentos de ativos de renda variável. Dissertação. PUC-Rio, 2011.
- OMORI, E. K. Análise Computacional de Cristais Líquidos sob Ancoramento Periódico-Planar, Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2018.
- OMORI, E. K., MASSO, G.H., BIAGIO, R. L., SOUZA, R. T., EVANGELISTA, L. R., ZOLA, R. S.. Monte Carlo simulations of chiral and achiral nematic droplets: thermal quenches and role of the elastic constants, **Liquid Crystals**, 2023.
- PRAKASH, J. K.; CHAUHAN, S. Aligning Liquid Crystal Materials through Nanoparticles: A Review of Recent Progress. **Liquids**, 2, 50–71, 2022.
- RUAN, K., ZHONG, X., SHI, X., DANG, J., GU, J.; Liquid crystal epoxy resins with high intrinsic thermal conductivities and their composites: a mini-review. **Materials Today Physics**, v. 20, p. 100456, 2021.

- SIVAKUMAR, P. M.; COMETA, S.; ALDERIGHI, M.; SURESH, J.; KARTHIK, S.; ARUN, A. Photocrosslinkable polymer based on 4-(3-(2,4-dichlorophenyl)-3-oxoprop-1-enyl) phenylacrylate: synthesis, reactivity ratio, and crosslinking studies. **Materials Science Poland**, Wroclaw, v. 34, n. 4, p. 834-844, 2016.
- SKAČEJ, G.; ZANNONI, C. The nematic-isotropic transition of the Lebwohl–Lasher model revisited. **Philosophical Transactions of the Royal Society**, v. 379, 2021.
- SOUZA, R. T. Efeitos de superfície em nemáticos confinados: Simulação computacional e teoria elástica. Tese de Doutorado, Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2012.
- SOUZA, R. T.; CHICCOLI, C.; PASINI, P.; EVANGELISTA, L. R.; ZANNONI, C. Nematics in Hybrid Cylindrical Cells. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* (Philadelphia, Pa. : 2003), v. 576, p. 42-52, 2013.
- TAHERI, B.; DERR, M. e-Tint in automotive applications. 27th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays and Devices (AM-FPD). IEEE, p. 17-18, 2020.
- TELLES, L. F.; BRAZ, D.; LOPES, R. T.; DA SILVA, A. X.; OSTI, N. Simulação por Monte Carlo dos feixes de 6 e 15 MV do CLINAC 2100 utilizando o código MCNP 4B. Santos, SP, Brazil, 2005. **International Nuclear Atlantic Conference–INAC**. 2005.
- URIBE, J. C., Envoltórias probabilísticas da estanqueidade de conexões de revestimento de poços. 2020. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- WANG, J.; JÁKLI, A.; GUAN, Y.; FU, S.; WEST, J. Developing Liquid-Crystal Functionalized Fabrics for Wearable Sensors. **Information Display**, v. 33, n. 4, p. 16-20, 2017.
- XIONG, J.; WU, S. Planar liquid crystal polarization optics for augmented reality and virtual reality: from fundamentals to applications. **ELight**, v. 1, n. 1, p. 1-20, 2021.
- YORIYAZ, H. Método de Monte Carlo: princípios e aplicações em Física Médica. *Revista Brasileira de Física Médica*, v. 3, n. 1, p. 141-149, 2009.
- YUN, T.; JEONG, G. H.; PADMAJAN, S.; KIM, S. O. 2D graphene oxide liquid crystal for real-world applications: Energy, environment, and antimicrobial. **APL Materials**, v. 8, n. 7, p. 070903, 2020.
- ZHU, C.; LU, Y.; JIANG, L. Liquid crystal soft actuators and robots toward mixed reality. **Advanced Functional Materials**, v. 31, n. 39, p. 2009835, 2021