



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

Lidiane Maria de Souza

Efeito Hall Térmico Anômalo em Cristais Líquidos de Núcleo Encurvado

Recife/PE

2021



EFEITO HALL TÉRMICO ANÔMALO EM CRISTAIS LÍQUIDOS DE NÚCLEO ENCURVADO

Lidiane Maria de Souza

Trabalho submetido ao Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada do Departamento de Física, da Universidade Federal Rural de Pernambuco, para a obtenção do grau de Mestre em Física Aplicada.

Orientador: Erms Rodrigues Pereira

Recife/PE

2021

Lidiane Maria de Souza

Efeito Hall Térmico Anômalo em Cristais Líquidos de Núcleo Encurvado

O presente trabalho ao nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Erms Rodrigues Pereira
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof. Dr. Anderson Luiz Rocha e Barbosa
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof. Dr. Marcone Isidorio de Sena Júnior
Escola Politécnica de Pernambuco - UPE

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Física.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada

Prof. Dr. Erms Rodrigues Pereira
Orientador

Recife, 2021.

Dedico à minha mãe e amigos.

Agradecimentos

Não se conquista nada na solidão, dito isto gostaria de externar meus agradecimentos às pessoas que contribuíram com a realização de mais um sonho sem minha vida.

Primeiramente, agradeço imensamente a Deus, o arquiteto do Universo.

Ao meu orientador, Erms Pereira, pela paciência e ensinamentos sobre o mundo sublime e árduo da pesquisa científica.

À minha mãe, Maria José, e meus sobrinhos, que me amam mesmo na ausência.

Aos companheiros da jornada acadêmica na UFRPE, que levarei para a vida, em especial, Marcos Gabriel, João Chakrian e Leilane.

Minha gratidão à Manuela Andrade e à Manuella Farias, que me acolheram em sua casa no início da graduação.

Às minhas “bússolas acadêmicas”: Énery Melo, Jeane Melo, Giselle Nanes e Paulo Fernando.

Agradeço a assistência estudantil e as amigas verdadeiras da Residência Estudantil da UFRPE.

Ao Programa de Educação Tutorial - Conexões de Saberes: “A Ciranda da Ciência”, pelas trocas de conhecimentos e vivências, ademais aos amigos: Nomager, Wellington e Rodrigo Caitano.

Ao Colégio Militar do Recife, pela oportunidade de aprender com o professor Ronaldo de Melo e demais professores de Física.

Ao grupo de cristais líquidos, nas pessoas: Eduardo Viana, Jair Andrade, Vinicius Fernando e Wallysson Barros.

Aos meus queridos professores que me ensinaram diariamente que o conhecimento só é válido quando ele é disseminado: Michael L. Sundcheimer, Pedro Hugo, Adauto de Souza, Sara Rodrigues, Antonio C. Miranda, Fernando Moraes e demais professores que contribuíram com a minha formação na UFRPE.

Ao coordenador e secretário do Programa de Pós Graduação em Física Aplicada, Anderson Gomes e Antógenes Neto.

Ao Instituto Nacional de Fluídos Complexos, por me permitir conhecer a professora Lia do Amaral, pioneira nos estudos de cristais líquidos no Brasil.

Ao apoio financeiro da Fundação de Amparo a Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco - FACEPE -, que contribuí com o desenvolvimento científico do Estado.

Fazer ou não fazer. Tentativa não há.

Mestre Yoda, *Star Wars*

Resumo

Os sensores demonstram ser de importância fundamental na coleta de dados de um sistema. São amplamente aplicados em indústrias de todo o mundo, e isto implica a utilização de diferentes propriedades físicas. Por exemplo, alguns destes sensores, como os sensores térmicos, utilizam materiais diferentes que podem dificultar o domínio da técnica. Conseqüentemente, o aumento do custo de sua fabricação, assim impede a industrialização e a comercialização. Neste trabalho, prevemos a ocorrência do efeito Hall térmico anômalo em cristais líquidos de núcleo dobrado. Este é um análogo ao efeito Hall clássico e pode ser caracterizado como um surgimento de uma diferença de temperatura transversal (diferença de temperatura Hall - HTD) numa fita, quando o calor flui através dela, sem a aplicação de um campo magnético externo. Utilizamos a teoria de fases de cristais líquidos de núcleo dobrado e transições de fases, baseada em um tensor de terceira ordem T^{ijk} . Mostramos algébrica e computacionalmente, através de *software* de elementos finitos, a ocorrência desse fenômeno físico. Assim, foram obtidos os valores de HTD para uma fita micrométrica, preenchida com material na fase nemática biaxial quiral, com a variação da área da fita e da intensidade do fluxo de calor externo. Determinamos a relação destes parâmetros com o HTD. Assim, identificamos o efeito de Hall térmico anômalo nestes materiais e apontamos esta mesofase como uma boa candidata para a construção de novos sensores térmicos.

Palavras-chave: Cristais Líquidos, Efeito Hall Térmico Anômalo, Sensores Térmicos.

Abstract

Sensors have been shown to be of fundamental importance in data collection from a system. They are widely applied in industries around the world and this implies in use of different physical properties. For example, some of these sensors, as the thermal sensors, use different materials that can make it difficult to the mastery of technique. Consequently, the cost increase of your manufacture thus prevents industrialization and marketing. In this work, we predict the occurrence of the anomalous thermal Hall effect in folded core liquid crystals. This is an analogue to the classical Hall effect, and can to be characterized as an emergence of a transverse temperature difference (Hall temperature difference - HTD) in a tape, when heat flows through it, without the application of an external magnetic field. We use the phase theory of bent-core liquid-crystal phases and phase transitions, based on a third-order tensor T^{ijk} . We showed algebraically and computationally, using finite element *software*, the occurrence of this physical phenomenon. Thus, the HTD values for a micrometer tape, filled with material in the chiral biaxial nematic phase, were obtained with the variation of the tape area and the intensity of the external heat flux. We determine the relationship of these parameters to the HTD. Thus, we identify the anomalous thermal Hall effect in these materials and point this mesophase as a good candidate for the construction of new thermal sensors.

Keywords: Liquid Crystals, Thermal Hall Effect, Sensors Thermal.

Lista de ilustrações

Figura 1 – A fase líquido-cristalina na escala da temperatura	5
Figura 2 – Representação dos cristais líquidos calamíticos e discóticos.	7
Figura 3 – Os principais agregados anfílicos que formam os cristais líquidos liotrópicos.	8
Figura 4 – Representação dos cristais líquidos termotrópicos.	9
Figura 5 – Representação da fase SmC^*	10
Figura 6 – Estrutura de uma molécula biaxial e arranjo de uma fase nemática biaxial.	12
Figura 7 – Arranjo de moléculas em foma de V formando fase nemática biaxial.	18
Figura 8 – Modelo de três átomos de uma molécula <i>bent-core</i> e um sistema fixo de coordenada ortonormal.	19
Figura 9 – Esquema das reduções de simetrias em mesógenos líquido-cristalinos.	25
Figura 10 – Gráfico de calor em uma fita.	26
Figura 11 – Demonstração da implementação da matriz no <i>COMSOL Multiphysics</i>	29
Figura 12 – Demonstração das malhas geométricas do <i>COMSOL Multiphysics</i>	30
Figura 13 – Modelagem 3-D da fita, sob ação de um fluxo térmico de baixo para cima, eixo $+z$	31
Figura 14 – HTD versus Gradiente de Temperatura.	33
Figura 15 – HTD versus Largura.	34
Figura 16 – Demonstração do fluxo de calor através da superfície.	35
Figura 17 – HTD versus Espessura.	36

Lista de tabelas

Tabela 1 – Fases de núcleo curvo, simetrias e parâmetros de ordem.	24
Tabela 2 – Parâmetros inseridos no <i>COMSOL Multiphysics</i>	30
Tabela 3 – Dados referentes à Figura HTD versus Gradiente de Temperatura. . . .	33
Tabela 4 – Dados referentes à Figura HTD versus Largura.	34
Tabela 5 – Dados referentes à Figura HTD versus Espessura.	36

Lista de abreviaturas e siglas

Cristais Líquidos: CL

Cristais Líquidos Liotrópicos: CLL

Cristais Líquidos Termotrópicos: CLT

Mesofase nemática: N

Cristal Líquido Nemático 4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl: 5CB

Mesofase nemática tetraédrica: N_T

Mesofase *banana-shaped*: B

Mesofase polar: V

Mesofase esmética: S

Mesofase esmética A: SmA

Mesofase esmética B hexagonal: SmB_{hex}

Mesofase esmética B: SmB

Mesofase esmética C: SmC

Mesofase esmética C^* : SmC^*

Mesofase esmética E: SmE

Mesofase esmética F: SmF

Mesofase esmética G: SmG

Mesofase esmética H: SmH

Mesofase esmética I: SmI -

Mesofase esmética J: SmJ

Mesofase esmética K: SmK

Mesofase esmética O: SmO

Diferença de Temperatura Hall: HTD

Largura da fita: w

Espessura da fita: d

Altura da fita: h

Sumário

1	INTRODUÇÃO	2
1.1	Motivação	2
1.2	Problemas Propostos	3
1.3	Objetivo	3
1.3.1	Objetivo Geral	3
1.3.2	Objetivos Específicos	3
1.4	Estrutura do Trabalho	4
2	OS CRISTAIS LÍQUIDOS	5
2.1	A descoberta de Reinitzer e Lehmann	5
2.2	Classificação dos Cristais Líquidos	6
2.3	Cristais Líquidos Liotrópicos	7
2.4	Cristais Líquidos Termotrópicos	8
2.4.1	Cristais Líquidos Esméticos	9
2.4.2	Cristais Líquidos Nemáticos	11
2.4.3	Parâmetro de ordem	12
2.4.3.1	Parâmetro de ordem quadrupolar	14
3	TEORIA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS DE NÚCLEO CURVO	16
3.1	Fases de núcleo encurvado	16
3.2	Tipos de Ordem	17
3.2.1	Ordem Polar	17
3.2.2	Ordem Biaxial	18
3.2.3	Ordem Quiral	18
3.2.4	Ordem Octupolar	19
3.3	Modelo de três átomos de Lubensky e Radzihovsky	19
3.4	Fases e Simetrias	23
4	EFEITO HALL TÉRMICO ANÔMALO	26
4.1	Analogia com o Efeito Hall Clássico	26
4.2	Metodologia	27
5	RESULTADOS	32
5.1	Resultados e Discussão	32
6	CONCLUSÃO	37

REFERÊNCIAS	38
APÊNDICE A – OPERAÇÕES COM OS PARÂMETROS DE ORDEM.	42
ANEXO A – FASES <i>BENT-CORE</i> E SEUS TENSORES PARÂMETROS DE ORDEM.	45

1 Introdução

As pesquisas com cristais líquidos iniciaram por volta de 1880, quando Friederich Reinitzer e Otto Lehmann investigavam um composto encontrado em raiz de cenoura, o benzoato de colesterila, e este mostrava características exóticas no momento em que era aquecido (REINITZER, 1989). Posteriormente, George Friedel divide as fases líquido-cristalinas termotrópicas em esmética, nemática e colestérica (Friedel, G., 1922). Apenas em 1950, Elliot e Ambrose observaram as fases de cristais líquidos liotrópicos (NETO; SALINAS, 2010).

Na primeira metade do século XX, Daniel Vorländer sintetizou alguns compostos aromáticos e percebeu que algumas características se assemelhavam aos fenômenos que ele costumava evidenciar em cristais líquidos (VORLÄNDER, 1929). Estes materiais passaram a se chamar de “substâncias de Voländer” e contemplam as fases *banana-shaped*. Além de apresentarem propriedades similares às mesofases nemática e esmética, esta categoria pode formar estruturas quirais de suas moléculas aquirias (TAMILENTHI, 2010; TAKEZOE; TAKANISHI, 2006; THISAYUKTA et al., 2000; JÁKLI; LAVRETOVICH; SELINGER, 2018).

Em associação destas propriedades, propomos investigar o efeito Hall térmico anômalo em cristais líquidos de núcleo dobrado na fase nemática biaxial quiral $(N_T + 2)^*$ via *software* de elementos finitos. Este fenômeno é análogo ao efeito Hall clássico e pode ser caracterizado como um surgimento de uma diferença de temperatura transversal (diferença de temperatura Hall - HTD) numa fita, quando o calor flui através dela, sem a aplicação de um campo magnético externo. A identificação deste fenômeno pode apontar esta mesofase como boa candidata para construção de novos sensores térmicos.

1.1 Motivação

Boa parte dos dispositivos propostos tendem a lidar com formas de energias específicas - luminosa ou térmica. Do ponto de vista econômico, estes sensores geram altos dispêndios em suas técnicas de fabricação. Desta forma, neste trabalho, propomos fundamentos teóricos de um novo fenômeno físico em cristais líquidos quirais de núcleo encurvado, o efeito Hall térmico anômalo. A medida que estes materiais são maleáveis, esperamos arcaibouço material para o desenvolvimento de novos dispositivos que atendam energia na forma de calor.

1.2 Problemas Propostos

Na literatura podemos encontrar diversos trabalhos relacionados ao efeito Hall, sejam os materiais classificados como semicondutores, ferromagnéticos (KARPLUS; LUTTINGER, 1954) ou quase antiferromagnético (THIEL; POEPELMEIER, 1990). Em nossos estudos buscamos a identificação de efeito Hall térmico anômalo em cristais líquidos cujas moléculas possuem núcleos curvos, *bent-core*. A importância deste fenômeno em mesofases líquido-cristalinas promove artefatos teóricos para novos dispositivos eletrônicos de custo mais baixo quando comparados as técnicas atuais, como os biossensores (SAPTI, 2019).

Utilizamos a teoria efetiva proposta por Lubensky e Radzihovsky, onde são definidos os parâmetros de ordem que caracterizam as fases de cristais líquidos de núcleo curvo, sendo estes: p^i , Q^{ij} e T^{ijk} . Visto que, as interações entrópicas exercem influência nos cristais líquidos *bent-core*, o formato molecular, forma de “V”, também possibilita interatividade, diferente do que acontece nos metais ou semicondutores, em que há interação com os dipolos elétricos (LUBENSKY; RADZIHOVSKY, 2002).

1.3 Objetivo

1.3.1 Objetivo Geral

Identificar, por simulações computacionais, a ocorrência do efeito Hall térmico anômalo em cristais líquidos quirais de núcleo encurvado. Estes materiais são conhecidos de longa data e são de fácil manipulação industrial. Com isso, esperamos que, a partir dos resultados obtidos, provável aplicação tecnológica na criação de sensores e elaboração de fundamentos teóricos deste fenômeno.

1.3.2 Objetivos Específicos

Com o desenvolvimento do trabalho e o objetivo geral apresentado, destacam-se os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar qual a melhor descrição do tensor condutividade térmica de cristais líquidos de núcleo encurvado na fase nemática biaxial quiral;
- Desenvolver arcabouço teórico de um novo fenômeno físico em cristais líquidos de núcleo curvo, efeito Hall térmico anômalo;
- Utilizar o *software* de elementos finitos, *COMSOL Multiphysics*, para analisar os campos e fluxos térmicos provenientes da simulação geradas.

- Variar os parâmetros do modelo computacional - largura, espessura e gradiente de temperatura -, a fim de obtenção do sistema físico que melhor descreve o fenômeno.

1.4 Estrutura do Trabalho

Esta dissertação foi estruturada em 6 capítulos. No segundo capítulo, constam a história dos cristais líquidos liotrópico e termotrópico, algumas aplicações tecnológicas e as definições microscópica e macroscópica do parâmetro de ordem quadrupolar, usual na mesofase nemática. No capítulo 3, tratamos da teoria dos cristais líquidos *bent-core*, onde apresentamos os parâmetros de ordem desses materiais: polar, biaxial, quiral e octupolar. Posteriormente, no capítulo 4, mencionamos sobre o efeito Hall clássico, em seguida, apresentamos a analogia a partir do tensor de susceptibilidade magnética com a condutividade térmica anisotrópica e as equações que regem o efeito Hall elétrico, que foram utilizadas para comparar nossos resultados. Então, finalizamos o capítulo com a apresentação das grandezas definidas no *software COMSOL Multiphysics*. No quinto capítulo, apresentamos e discutimos os resultados obtidos através das simulações computacionais. Finalmente, no capítulo 6, abrangemos as conclusões deste trabalho.

2 Os Cristais Líquidos

Neste capítulo, iremos descrever as primeiras observações do estado mesomórfico da matéria que foi denominado de cristal líquido. Iremos apontar os índices históricos, as classes das mesofases, suas principais características anisotrópicas e algumas aplicações tecnológicas.

2.1 A descoberta de Reinitzer e Lehmann

Em 1888, Friederich Reinitzer, botânico austríaco, ao estudar a função do colesterol em plantas, através de um composto conhecido como benzoato de colesterila, notou um comportamento atípico. Ao aquecer a amostra sólida, o composto sofria uma transição de fase e se tornava um líquido turvo, ao aumentar a temperatura acontecia um clareamento do líquido até que o mesmo se tornava transparente (REINITZER, 1989).

No mesmo período, Reinitzer encaminhou algumas amostras do material que ele havia investigado para Otto Lehmann, físico alemão. Lehmann, munido de um microscópio equipado com um polarizador e uma placa aquecedora, analisou as propriedades microfísicas da substância e observou um comportamento birrefringente na amostra quando esta fundia com oleato de amônia e p-azoxi-fenetol.

O físico alemão concluiu que a substância se tratava de um líquido, mas na presença de luz polarizada tinha comportamento de um cristal. Sendo assim, ele considerou que a diferença entre o cristal sólido e o composto investigado se dava pelo grau de fluidez. Com isso, ele denominou a substância de cristal líquido.

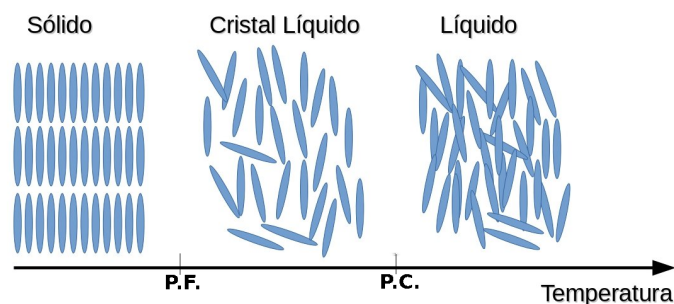


Figura 1 – A fase líquido-cristalina na escala da temperatura T , onde P.F. é o ponto de fusão, e P.C., o ponto de clareamento, onde o líquido turvo torna-se transparente quando submetido a uma temperatura crítica T_c (CHIPOT; SHELL; POHORILLE, 2007). Nesta ilustração podemos notar que o aumento de temperatura influencia a desordem molecular.

Em 1922, George Friedel, famoso cristalógrafo francês, publicou um trabalho intitulado “*Mesomorphic States of Matter*”, no *Annales of Physique* (Friedel, G., 1922), baseado nas observações, de Reinitzer e Lehmann, a respeito do material chamado de cristal líquido que se tratava de um novo estado da matéria (OSWALD; PIERANSKI, 2005a). No trabalho em questão foram propostas as primeiras categorias das mesofases termotrópicas.

A terminologia proposta foi crucial aos estudiosos da época, por diminuir a confusão que faziam com a nomenclatura dada por Otto e contribuir para a classificação das mesofases, sendo inicialmente categorizadas como esmétrico, fase líquida com formato cônico, e nemático, líquido com filamentos. Neste último, ele percebeu existir duas fases, que denominou nemáticos positivo e negativo (colestérico), por este possuir torção e descontinuidade em seus eixos ópticos.

O estado mesomórfico da matéria compartilha das propriedades do sólido cristalino e o do líquido ordinário, como birrefringência, capacidade que os cristais possuem de polarizar luz, e, a baixa viscosidade dos líquidos isotrópicos. Atualmente, as fases condensadas são classificadas de acordo com a simetria que apresentam relativas à fase líquida isotrópica - distribuição de densidade, orientação molecular ou dipolo eletromagnético (OSWALD; PIERANSKI, 2005a). Existem duas grandes classes dessas mesofases: os termotrópicos, geralmente são compostos por moléculas alongadas que se alinham paralelamente uma às outras, e os liotrópicos, compostos por agrupamentos moleculares (micelas) ou surfactantes.

2.2 Classificação dos Cristais Líquidos

Desde as primeiras observações das fases líquido-cristalinas foram visto que a temperatura era uma das grandezas físicas importantes na indução de transformações desses materiais (Friedel, G., 1922). Por esta razão, podemos classificar o comportamento dos constituintes moleculares quando submetidos a fatores como variação de temperatura, pressão e mudança na concentração de determinados solventes, estes fatores são chamados indutores de fases.

Outra característica importante é anisometria molecular, que pode ser explicada devido ao fato dos centros de massa das moléculas, que constituem esses materiais, terem três graus de liberdade translacionais, desta maneira são distribuídas aleatoriamente. Quanto às formas, os cristais líquidos podem ser denominados calamíticos, cujas moléculas são alongadas (bastões), discóticos, com forma de discos, além disso, existem os que lembram o formato de uma banana.

No primeiro caso, as moléculas tendem a se alinhar em uma direção preferencial, denominada vetor diretor \hat{n} . Entre o eixo maior da molécula e o vetor diretor \hat{n} é definido um ângulo θ , o qual pode variar entre 0 e 90° na fase líquida. Por outro lado, os constituintes

com estruturas que se assemelham a discos, podemos notar um certo ordenamento, pois, os eixos normais ao plano, são orientados paralelamente entre si, Figura 2. A última, diz respeito às moléculas que constituem as chamadas “fases não convencionais” e estas serão vistas com mais detalhes no próximo capítulo.

Veremos que os cristais líquidos são caracterizados por ordens de curta e longa distância. No instante em que o sistema se encontra próximo ao estado crítico, isto é, na eminência da transição de fase, ele se torna correlacionado. Sendo assim, seja a distância \vec{r} , $1/r^\gamma$, onde γ é um inteiro positivo, no estado crítico, o comprimento de correlação cresce e diverge. Então, teremos ordem de curto alcance quando o comportamento resultante for análogo ao decaimento exponencial e de longo alcance, se houver convergência para um valor no momento que $r \rightarrow \infty$.

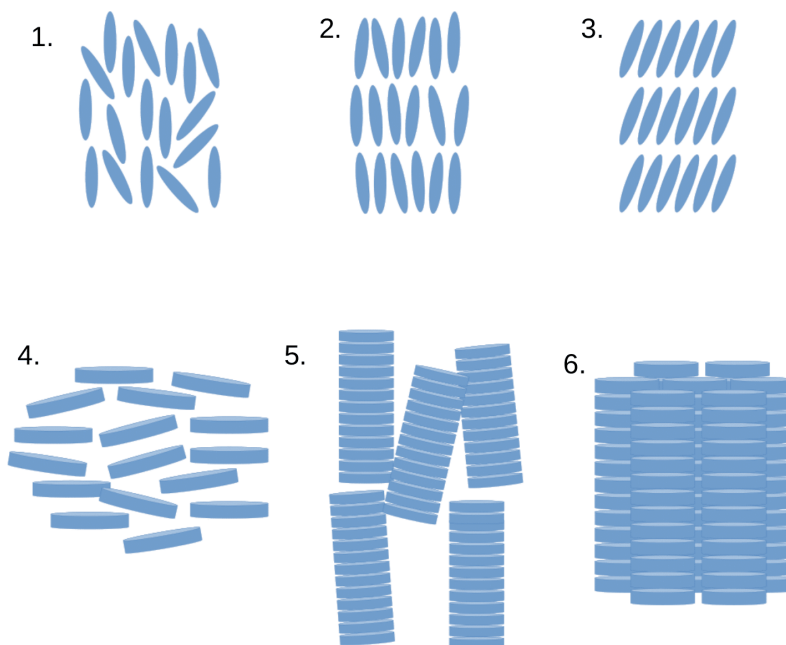


Figura 2 – Representação dos cristais líquidos calamíticos, fases esmécticas e nemática, de 1 à 3, e os discóticos, nemático discótico (ND) e fases colunares, de 4 à 6 (CHIPOT; SHELL; POHORILLE, 2007).

2.3 Cristais Líquidos Liotrópicos

Em 1950, Elliot e Ambrose observaram uma fase líquida birrefringente ao dissolver poli(γ -benzil-L-glutamato) em clorofórmio. Esses sistemas químicos compostos por dois ou mais constituintes foram chamados de cristais líquidos liotrópicos (CLL), Figura 3, cujos parâmetros indutores de transição de fase são: temperatura, pressão e concentração relativa dos componentes.

O mesomorfismo de suas soluções faz surgir estruturas mistas compostas por moléculas anfífilas e solventes. A principal característica destas partículas são às duas

regiões distintas, presentes na mesma molécula, uma parte é solúvel em meio aquoso e a outra insolúvel. Em contrapartida, elas são solúveis em lipídios e solventes orgânicos. Quando combinadas, as miscelâneas formam aglomerados com formas e dimensões distintas, onde pode ser encontrada, no interior, as regiões apolares, e na parte externa, as polares.

Essa classe de materiais não são tão usados em larga escala quanto os termotrópicos. Contudo, a compreensão das propriedades físico-químicas desse estado mesomórfico contribui significativamente com aspectos tecnológicos de cosméticos, alimentos, recuperação de petróleo bruto, produção de sabonetes, detergentes, entre outros (NETO; SALINAS, 2010). Além de aplicações biológicas, já que os aglomerados são análogos à composição celular. Por ora, vamos restringir nossa discussão nos cristais líquidos termotrópicos (CLT), os quais são usados para a investigação fenomenológica pretendida neste trabalho.

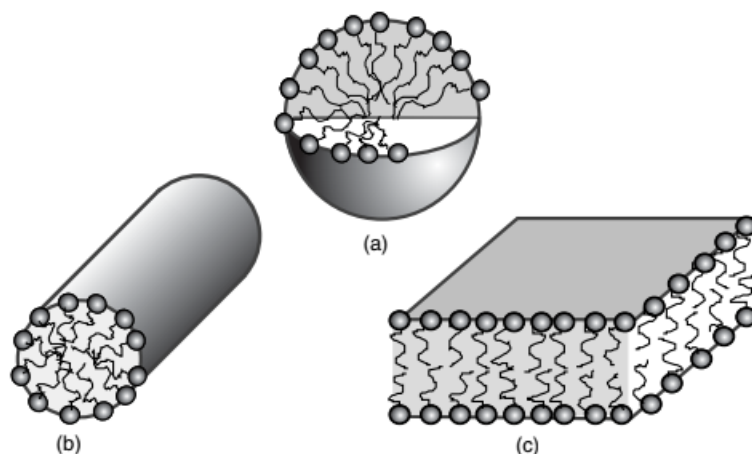


Figura 3 – Os principais agregados anfífilos que formam os cristais líquidos liotrópicos (a) esfera (b) cilindro e (c) bicamada ou fase lamelar (OSWALD; PIERANSKI, 2005a).

2.4 Cristais Líquidos Termotrópicos

Os cristais líquidos apresentam transições de fases quando ocorre mudança na temperatura e pressão. Estes materiais são compostos por moléculas anisométricas, em forma de bastões, discos e de bananas alongadas. Entre as fases líquido-cristalinas termotrópicas destacamos as seguintes: esmética, nemática e colestérica (nemática quiral), Figura 4.

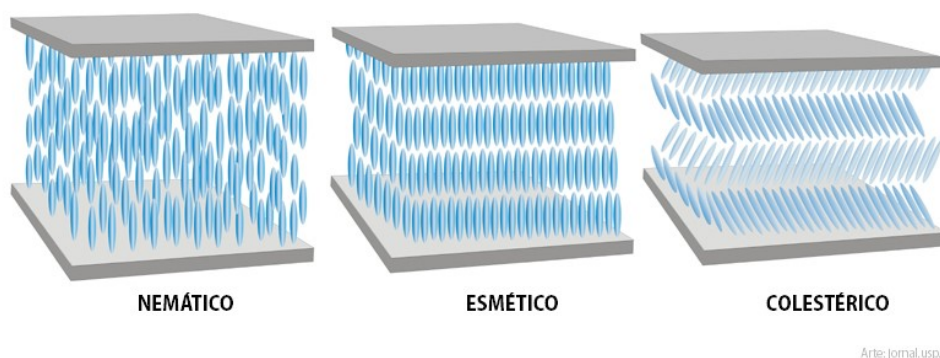


Figura 4 – Representação dos cristais líquidos termotrópicos. Fonte: jornal.usp.br

2.4.1 Cristais Líquidos Esméticos

As fases esméticas (Sm) apresentam ordenamento orientacional e posicional, em pelo menos uma direção, isso faz com que seus constituintes se organizem em camadas. Quanto à distribuição molecular, visto que a força entre as camadas é menor que a força entre as moléculas, em relação ao plano normal, os planos equidistantes podem conter moléculas inclinadas ou ortogonais (OSWALD; PIERANSKI, 2005b).

A mesofase esmética possui subdivisões de acordo com alguns aspectos: orientação da direção preferencial das moléculas, com respeito ao plano normal; organização dos centros das moléculas nas camadas; direção preferencial, dada pelo vetor diretor \hat{n} . O resultado são as categorias: SmA, SmB, SmC, SmE, SmF, SmG, SmH, SmI, SmJ, SmK e SmO. Ainda temos as fases SmB_{hex} e SmC^* , que são versões exóticas das fases SmB e SmC, respectivamente.

Similarmente a fase nemática, a orientação das moléculas nas camadas determinam se elas serão opticamente uniaxial ou biaxial. Sendo assim, quando temos mesofases com moléculas perpendiculares às camadas, elas serão uniaxiais - SmA, SmB e SmB_{hex} -, e inclinadas - SmC, SmE, SmF, SmG, SmG, SmH, SmI, SmJ e SmO -, biaxiais. Neste último caso, a formação de uma inclinação em relação ao plano normal da camada gera uma correlação de longo alcance entre as camadas.

Na fase SmA, as moléculas são, em média, perpendiculares ao plano normal e suas camadas podem deslizar sobre as outras. Além disso, possui ordem posicional lamelar, de curto alcance, nas camadas, com eixo óptico normal à camada, desta forma, é uma mesofase opticamente uniaxial.

Na fase SmB_{hex} , as moléculas são ortogonais às camadas e ficam cercadas, em média, por outras seis, que se assemelham aos vértices de um hexágono, daí o índice *hex*. No que lhe concerne, as configurações vizinhas são paralelas entre si. Existe ordem orientacional de quase longa distância entre suas moléculas vizinhas mais próximas, também possuem ordem posicional tridimensional, em relação aos eixos maiores dos seus componentes. As

moléculas da fase SmB sofrem rotação no eixo maior, todavia giram livremente na rede hexagonal.

Enquanto na fase SmC, as moléculas possuem inclinação em uma dada direção e fazem um ângulo em relação à camada normal. Seus constituintes possuem ordem de ligação entre os vizinhos mais próximos e suas camadas podem deslizar sobre as outras. Apesar de ela ter ordem posicional lamelar, de curto alcance, nas camadas, do mesmo modo que a fase SmA, esta mesofase é opticamente biaxial.

Ademais, existe uma versão torcida (*twisted*) da fase SmC, a SmC*. Nela, as moléculas tendem a se desviar do plano normal, deste modo as camadas são dispostas em direções distintas entre si, Figura 5. Essa torção característica contribui com o aparecimento de propriedades físicas interessantes, tais como a ferroeletricidade.

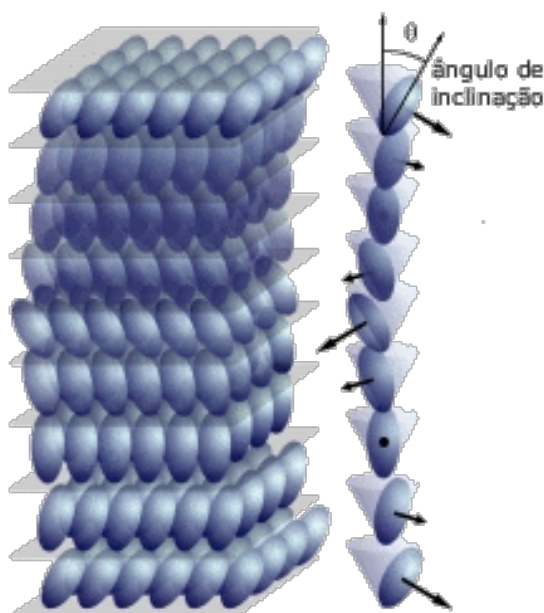


Figura 5 – Representação da fase SmC*. Fonte: CFTC – Centro de Física Teórica e Computacional

Em resumo, temos as seguintes características nas mesofases esmécticas:

- Ordem orientacional dos eixos moleculares e ordem posicional entre as camadas, de longo alcance, em todas as fases.
- Ordem posicional nas camadas, de longo alcance: SmB, SmE, SmG, SmH, SmJ e SmK.
- Ordem posicional nas camadas, de curto alcance: SmA, SmC, SmB_{hex}, SmF, SmI e SmO.
- Ordem posicional lamelar: SmA, SmC e SmO.

- Ordem orientacional de ligação, de curto alcance, nas moléculas vizinhas mais próximas: SmA, SmC e SmO.
- Ordem orientacional de ligação, de longo alcance, nas moléculas vizinhas mais próximas: , SmB, SmE, SmG, SmH, SmJ e SmK
- Ordem orientacional de ligação, de quase longo alcance, nas moléculas vizinhas mais próximas: Sm*B_{hex}*, SmF, SmI.

2.4.2 Cristais Líquidos Nemáticos

Os cristais líquidos nemáticos são uma das mesofases mais fluidas. A razão disso acontecer se deve ao fato de seus constituintes não terem ordem posicional, o que os tornam mais próximos da fase líquida isotrópica. Quanto às anisotropias em suas propriedades físicas, podemos citar as condutividades elétrica e térmica, birrefringência (índices de refração na direção paralela e perpendicular), entre outras.

Certamente, a maioria dos cristais líquidos encontrados são formados por moléculas alongadas. Além desse formato, esta fase líquido-cristalina pode ser formada por compostos com formas de disco e em forma de banana. Outro comportamento mesomórfico que merece destaque é o fato dos mesógenos possuírem ordem orientacional de longo alcance, isto é, as moléculas se encontram em equilíbrio, dada uma orientação média.

Em 1970, Marvin Freiser propôs que a redução de simetria molecular poderia formar outras categorias de fases nemáticas (FREISER, 1999). A fase já conhecida na época, nemática uniaxial Figura 4, possuía simetria $D_{\infty h}$. O termo uniaxial indica que a luz polarizada no plano está submetida a viajar ao longo de apenas um eixo, sem que haja mudança na polarização, logo também pode ser chamado como eixo óptico.

Sendo tratado ao nível molecular, equivale ao eixo conhecido como o diretor, onde se define o vetor unitário \hat{n} , ao longo do qual as moléculas tendem a se alinhar, tornando o sistema orientacionalmente ordenado. Essa ordenação, ou a redução dela, medida ao longo de uma ou duas direções preferenciais, subdivide essa mesofase em uniaxial e biaxial. Desta forma, a nemática biaxial reduz a simetria $D_{\infty h}$ a D_{2h} , implica em dependência de dois eixos ópticos, e um diretor secundário $\mp \hat{m}$. O ordenamento molecular preferencial é dado pelos vetores unitários $(\hat{l}, \hat{m}, \hat{n})$.

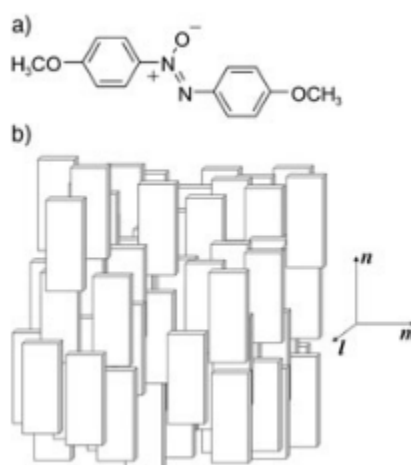


Figura 6 – a. Estrutura de uma molécula biaxial e em b. Arranjo de uma fase nemática biaxial N_B . Extraída de (LUCKHURST, 2005).

O primeiro material visto por Reinitzer e Lehmann, o benzoato de colesterila, deu origem a mesofase chamada colestérica. O comportamento mesomórfico é próximo à fase nemática e esta é a razão de eles serem conhecidos como nemáticos quirais. O termo quiralidade diz respeito a simetria molecular que impede as moléculas de serem sobrepostas às suas imagens espaciais.

A fase colestérica apresenta ordem orientacional, porém o vetor diretor \hat{n} varia ao longo de seus planos sucessivos, o que forma uma estrutura periódica chamada “eixo helicoidal” ou “passo de hélice”. Em contrapartida, do ponto de vista tecnológico, os *displays* que existem no mercado utilizam os cristais líquidos nemáticos calamíticos uniaxiais, pois na presença de campos externos - elétrico, magnético ou térmico -, são facilmente modulados.

2.4.3 Parâmetro de ordem

Materiais anisotrópicos necessitam de um objeto matemático denominado tensor, que se trata de uma generalização dos vetores. Por exemplo, um escalar é um tensor de ordem zero, um vetor é um tensor de primeira ordem e assim por diante. Neste sentido, nesta seção iremos apresentar o conceito de parâmetro de ordem, que contribui com a compreensão das propriedades macroscópicas desses materiais.

As deformações que os CLs podem sofrer foi estudada na década de 20, por Oseen e, em seguida, foi desenvolvida por Frank e Ericksen (JÁKLI, 2013). Eles introduziram em cada ponto do espaço um vetor unitário $n_i(\vec{r})$ que possibilitava descrever a orientação das moléculas em cada ponto. Frank considerou um funcional de dependência da energia livre em relação ao diretor, onde $n_i(\vec{r})$ e $-n_i(\vec{r})$ teriam configurações equivalentes. Deste modo,

surgiu a expressão para a energia livre de Frank dos CLNs:

$$\mathcal{F} = \frac{1}{2} \int d^3r \{ K_{11} (\vec{\nabla} \cdot \hat{n})^2 + K_{22} [\hat{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \hat{n})]^2 + K_{33} [\hat{n} \times (\vec{\nabla} \times \hat{n})]^2 - (K_{22} + K_{24}) [(\vec{\nabla} \cdot \hat{n})^2 - \vec{\nabla}_i \hat{n}_j \vec{\nabla}_j \hat{n}_i] \}. \quad (2.1)$$

Quando acontece variação da posição do diretor podem surgir deformações no material. Na equação acima, equação 2.1, os termos K_{11} , K_{22} e K_{33} são chamadas de constantes elásticas de Frank, onde cada termo está associado a um defeito, *splay* (alargamento), *twist* (torção), *bend* (flexão). Enquanto K_{24} é a contribuição do volume da energia livre (GENNES; PROST, 1992; OSWALD; PIERANSKI, 2005a; LUBENSKY, 1970). Essa expressão é usada para tratar muitas propriedades de equilíbrio dessa mesofase. No entanto, de Gennes propôs que a maneira mais adequada para descrever a ordem macroscópica dos cristais líquidos era através de um tensor simétrico, de traço nulo (GENNES; PROST, 1993).

No livro, *Nematic and Cholesteric liquid crystals* (OSWALD; PIERANSKI, 2005a), encontramos a descrição microscópica referente ao alinhamento molecular, onde se considera um vetor unitário \vec{a} , paralelo ao diretor \hat{n} , com referencial situado no laboratório (x, y, z) e tomando o sistema de coordenada polar.

$$a_x = \sin\theta \cos\phi; \quad a_y = \sin\theta \sin\phi \quad e \quad a_z = \cos\theta.$$

Uma função distribuição f permite descrever o estado de alinhamento molecular é dada por $f(\theta, \phi)$, sendo o ângulo sólido $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$, cujas posições das moléculas ficam em torno de (θ, ϕ) . Podemos escolher o eixo z, paralelo a \hat{n} . Neste caso, dado a simetria em torno do diretor, a função $f(\theta, \phi)$ não depende de ϕ , e pode ser reescrita na forma $f(\theta) = f(\pi - \theta)$, já que a molécula possui igual probabilidade de ser encontrada em qualquer direção, o que torna \hat{n} e $-\hat{n}$ equivalentes.

Em sistemas com anisotropias em suas propriedades físicas é comum usarmos parâmetros de ordem para melhor categorizá-los em um determinado grupo ou subgrupo. Sendo assim, para a construção do parâmetro de ordem orientacional, que define a maneira como as moléculas se alinham, temos que:

$$S_{ij} = \langle a_i a_j \rangle - \frac{1}{3} \delta_{ij}, \quad (2.2)$$

i, j diz respeito as coordenadas de referência e δ_{ij} é o delta de Kronecker.

A equação 2.2 é não-nula para a fase nemática, e nula para a fase isotrópica. Podemos notar que $\langle a_i^2 \rangle = \frac{1}{3}$ e $\langle a_i a_j \rangle = 0$ para $i \neq j$. Logo, S_{ij} é um tensor simétrico, então diagonalizável, e com traço nulo. Na base dos autovetores $(\hat{l}, \hat{m}, \hat{n})$ com uma amplitude S dada por:

$$S = \frac{1}{2} \langle \cos^2 \theta - 1 \rangle = \int_0^\pi \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) 2\pi \sin \theta d\theta. \quad (2.3)$$

Considerando uma base arbitrária, $(\hat{e}_1, \hat{e}_2, \hat{e}_3)$, onde $n_i = \hat{n}_i \cdot \hat{e}_i$, os componentes ficam na forma:

$$S_{ij} = S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right). \quad (2.4)$$

O tensor S_{ij} , invariante por transformação $\hat{n} \rightarrow -\hat{n}$ e possui traço nulo. Ele depende da amplitude S , que varia com a temperatura e de dois dos três componentes do diretor \hat{n} . Em termos gerais, S mede o grau de alinhamento molecular ao longo de \hat{n} . Logo, para $S = 1$ as moléculas estão todas alinhadas paralelamente a \hat{n} , com $\cos \theta = \pm 1$, quando $S = -\frac{1}{2}$, $\cos \theta = 0$, as moléculas estão alinhadas perpendicularmente à \hat{n} . Por fim, na fase líquida isotrópica, $S = 0$. Esses valores implica dizer que podemos usar este parâmetro para investigar as fases de transição nemática-isotrópica.

Um outro tratamento pode ser feito ao considerar cada molécula como uma distribuição de carga elétrica localizada $e_\alpha(\vec{r}_\alpha)$, com α denotando a partícula, por seus vetores de posição \vec{r}_α , em relação ao centro de massa molecular. Dito isso, temos que as expressões matemáticas da eletrostática associadas à $e_\alpha(\vec{r}_\alpha)$ são dadas por:

$$e = \sum_\alpha e_\alpha; \quad p_i = \sum_\alpha e_\alpha r_{\alpha i} \quad e \quad q_{ij} = \frac{1}{2} \sum_\alpha e_\alpha (3r_{\alpha i} r_{\alpha j} - \vec{r}_\alpha^2 \delta_{ij}), \dots \quad (2.5)$$

As expressões acima, equações 2.5, diz respeito as anisotropias e a orientação espacial de $\{e_\alpha\}$ das moléculas e são importantes para uma abordagem mais completa dos conceitos associados com a ordem orientacional desses materiais.

2.4.3.1 Parâmetro de ordem quadrupolar

Os sistemas que apresentam ordem orientacional de longa distância estão associados a uma função de correlação multipolo-multipolo, e a condição básica é que esta função tenha um valor finito quando o vetor posição tenda ao infinito. A ordem quadrupolar na fase nemática, que significa dizer que esta é a ordem mais baixa do multipolo, torna a função de correlação não-nula, $Q_{ij} = \langle q_{ij} \rangle$, no limite em que $\vec{r} \rightarrow \infty$.

À vista disso, o tensor Q_{ij} , simétrico e sem traço, para a mesofase nemática uniaxial, possui dois autovalores iguais e, similarmente ao S_{ij} , podem ser escritos na base dos autovetores. Caso tenhamos um nemático biaxial, os três autovalores são distintos. Tendo em vista a equação 2.4, Q representa a amplitude. Deste modo, a forma geral pode ser expressa por:

$$Q_{ij} = Q \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right). \quad (2.6)$$

Tomamos a simetria em torno do eixo z, podemos escrever na base dos autovetores $(\hat{l}, \hat{m}, \hat{n})$. Desta maneira, sendo Q e L as amplitudes, $L = 0$ teremos o correspondente

da fase uniaxial, consideramos uma mesofase biaxial, com a diagonal principal da forma $Q_{xx} \neq Q_{yy} \neq Q_{zz}$ (OSWALD; PIERANSKI, 2005a). De forma geral, teremos:

$$Q_{ij} = \begin{pmatrix} \frac{-Q+L}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-Q-L}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2Q}{3} \end{pmatrix}.$$

3 Teoria dos Cristais Líquidos de Núcleo Curvo

Dentre as mesofases mais exóticas, temos os materiais que são formados por moléculas aquirais que geram compostos quirais e diversas propriedades físicas peculiares. Estas fases são ditas “não convencionais” e este capítulo iremos apontar as principais fases, simetrias e parâmetros de ordem, que servem de alicerce a proposta deste trabalho.

3.1 Fases de núcleo encurvado

No capítulo anterior, vimos que o formato dos constituintes era um fator muito importante. Neste sentido, começaremos a tratar dos elementos que configuram as propriedades físicas dos estados mesomórficos conhecidos como “cristais líquidos não convencionais” (TAMILENTHI, 2010; TAKEZOE; TAKANISHI, 2006; THISAYUKTA et al., 2000; JÁKLI; LAVRETOVICH; SELINGER, 2018). Estes materiais possuem moléculas de núcleo curvo, cuja peculiaridade do formato de seus constituintes designa a maneira que podem ser encontrados na literatura, *banana-shaped* ou *bent-core*. Além disso, podemos seguir a nomenclatura que foi atribuída no *Workshop Banana-Shaped Liquid Crystals: Chirality by Achiral Molecules*, que ocorreu em Berlim, no ano 1997, no qual foi atribuída a letra B para referir a estas mesofases (PELZL; DIELE; WEISSFLOG, 1999).

Na primeira metade do século XX, Daniel Vorländer, químico alemão, sintetizou alguns compostos aromáticos e observou que algumas características eram similares aos fenômenos que ele costumava evidenciar em cristais líquidos (VORLÄNDER, 1929). O objetivo inicial era investigar quais eram as estruturas moleculares que permitiam a formação de mesofases e se existia alguma relação entre a estrutura química e o comportamento dos compostos (PELZL; WIRTH; WEISSFLOG, 2001). Com isso, ele se tornou o pioneiro no campo de sínteses de cristais líquidos, além de ter sido o primeiro a mencionar sobre a baixa estabilidade térmica das mesofases. Por este motivo, muitos chamam os compostos sintetizados de “substâncias de Vorländer”.

Em 1991, Matsunaga e colaboradores refizeram as sínteses elaboradas por Vorländer (PELZL; WIRTH; WEISSFLOG, 2001), isto abriu uma nova era da ciência dos cristais líquidos (TAKEZOE; TAKANISHI, 2006). Logo após, Brand, Cladis e Pleiner se debruçaram sobre discussões a cerca das simetrias e defeitos de fases Sm (BRAND et al., 1992). Assim, perceberam que estas consistiam de várias categorias de moléculas, incluindo núcleos planos e curvos, mais tarde foi sabido que essas considerações se baseavam em ordens biaxiais que emergiam à fase polar (TAKEZOE; TAKANISHI, 2006; LEUBE;

FINKELMANN, 1990).

Em 2018, um trabalho de revisão feito por Antal Jákli, Oleg D. Lavrentovich e Jonathan V. Selinger, do Instituto de Cristal Líquido, da Universidade Estadual de Kent, *Physics of liquid crystals of bent-shaped molecules* (JÁKLI; LAVRETOVICH; SELINGER, 2018), que possibilita a compreensão de algumas características desses compostos, que vêm sendo estudados nas últimas duas décadas e indicam as perspectivas futuras para tais materiais. Neste aspecto, podemos considerar os novos parâmetros que esses materiais apresentam dentre as suas propriedades.

Os cristais líquidos não convencionais são formados por moléculas calamíticas ou discóticas distorcidas. A grande diferença dessas categorias está ligada a posição que pode ser encontrado segmentos covalentes aos anéis benzênicos (LINK et al., 2016). Significa dizer que se atribuí uma angulação característica do elemento mesogênico em relação ao centro do núcleo benzênico. Estes materiais podem apresentar ordem de vários tipos, então faremos uma breve explanação para fins práticos.

3.2 Tipos de ordem

As fases líquido-cristalinas com moléculas de núcleos curvos apresentam propriedades físicas macroscópicas. O cristal líquido calamítico, na fase nemática uniaxial, possui apenas uma ordem orientacional das moléculas ao longo do diretor local \hat{n} . As fases esmélicas possuem ordem posicional e orientacional com respeito ao eixo óptico.

Por outro lado, quando os constituintes com formato curvo formam uma fase nemática pode adicionar sob o diretor \hat{n} outros ordenamentos, um deles é a ordem polar. Em particular, caso essas moléculas formem uma fase esmélica, os parâmetros dessa mesofase podem interagir com a estrutura dos constituintes (JÁKLI; LAVRETOVICH; SELINGER, 2018). Sejam quais forem as fases formadas, os mesógenos com núcleos curvos possibilitam a existência da quiralidade.

A relação intrínseca entre o espalhamento e a polarização elétrica foi demonstrada por Frank, através da exibição de simetria polar, onde foi notado que em estruturas de menor energia, uniformizavam o espalhamento dos constituintes e contribuía com o aparecimento de ferroeletricidade nesses materiais (MEYER, 1969). Os fenômenos que envolviam alteração da estrutura interna dos cristais líquidos pela ação de campo elétrico, em específico, a anisotropia dielétrica, não podiam ser explicados individualmente.

3.2.1 Ordem Polar

A ordem polar \vec{p} caracteriza a ordem estatística da orientação molecular, onde \vec{p} é um vetor unidimensional, e este está diretamente associado ao diretor \hat{n} . Esta ordem

pode ser perpendicular \vec{p}_\perp ou paralela \vec{p}_\parallel a \hat{n} . Em ambos os casos, o diretor deixa de ser uniforme e o ordenamento polar se destaca. Estes parâmetros não são necessariamente componentes de polarização eletrostática. Contudo, em situações que as moléculas possuam momento dipolar, a presença deste ordenamento pode induzir uma polarização eletrostática macroscópica (JÁKLI; LAVRETOVICH; SELINGER, 2018).

Quando a ordem polar é normal a \hat{n} , o sistema passa a ter uma curvatura (*bend*) específica, que acopla no diretor, através de um mecanismo chamado de efeito flexoelétrico de curvatura. Esse mecanismo gera uma anisotropia no plano perpendicular a \hat{n} , com uma direção especial e \vec{p}_\perp tende a se alinhar na mesma direção. No caso de ordem polar paralela \vec{p}_\parallel , as moléculas tendem a se alinhar na direção que correspondem a menor energia livre do sistema. Há um surgimento de assimetria entre as moléculas, que forma um espalhamento específico no sistema. O mecanismo que acopla \vec{p}_\parallel a \hat{n} é denominado efeito flexoelétrico de espalhamento (MEYER, 1969).

3.2.2 Ordem Biaxial

Os eixos moleculares maiores são alinhados ao longo de um diretor primário \hat{n} , e na direção transversal são alinhados por um diretor secundário \hat{m} . Essa mesofase é menos simétrica do que a fase nemática uniaxial, mas possui mais simetria do que a fase polar. Ela necessita de um tensor de segunda ordem para representar a ordem ao longo de $\mp\hat{m}$.

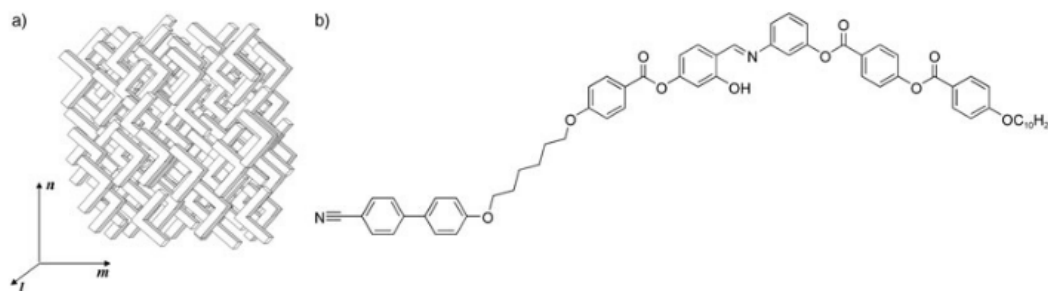


Figura 7 – a. Arranjo de moléculas em forma de V formando fase nemática biaxial. b. Assimetria molecular de mesógeno forma de “V”. Extraída de (LUCKHURST, 2005).

3.2.3 Ordem Quiral

No momento em que as moléculas exibem atividade óptica, como é o caso da mesofase colestérica, atribui-se o termo de quiralidade (GENNES; PROST, 1993). Neste sentido, vistas individualmente, as moléculas são aquirais. Todavia, as estruturas moleculares exibem propriedades não usuais, tais como: ferroeletricidade, antiferroeletricidade ou estruturas quirais (TAKEZOE; TAKANISHI, 2006; LINK et al., 2016; RAUCH et al., 2002; JÁKLI, 2013). Do ponto de vista teórico, algumas interpretações chegam a

introduzir uma escala macroscópica através do parâmetro de ordem tetraédrico (LONGA; PAJAK; WYDRO, 2009), que dão margem à compreensão da estabilidade de fases com simetria tetraédrica, T e N_T (LUBENSKY; RADZIHOVSKY, 2002).

3.2.4 Ordem Octupolar

A ordem octupolar pode ser entendida como uma expansão de multipolos, sendo que a mais baixa ordem é a polar \vec{p} representada por um tensor de primeira ordem, a outra diz respeito a quadrupolar, representada por um tensor de segunda ordem Q_{ij} . A expansão continua até a octupolar, que é representada por um tensor de terceira ordem T^{ijk} . Se a ordem octupolar existir associada com outra, significa que o sistema possui a mais complexa fase distorcida (LUBENSKY; RADZIHOVSKY, 2002). Desse modo, na presença de ordem octupolar e quadrupolar, o parâmetro T^{ijk} pode acoplar com gradientes na direção de \hat{n} , através de um efeito flexoelétrico generalizado (JÁKLI; LAVRETOVICH; SELINGER, 2018).

3.3 Modelo de três átomos de Lubensky e Radzihovsky

Vimos que as moléculas de núcleo curvo contribuem com aspectos inerentes a polaridade e quiralidade, tendo em vista que os materiais, cujas moléculas são aquirais, podem sofrer quebra de simetria espontânea em suas estruturas macroscópicas e passam a ter domínios quirais (LINK et al., 2016; PELZL; DIELE; WEISSFLOG, 1999; TAKEZOE; TAKANISHI, 2006). Utilizaremos o formalismo contido no artigo *Theory of bent-core liquid-crystal phases and phase transitions*, de (LUBENSKY; RADZIHOVSKY, 2002), onde propuseram um modelo teórico de três átomos de uma molécula *banana-shaped*, com corpo fixado em um sistema de coordenadas ortonormais, Figura 8, visto que essa discussão corrobora com as propriedades do material que investigamos.

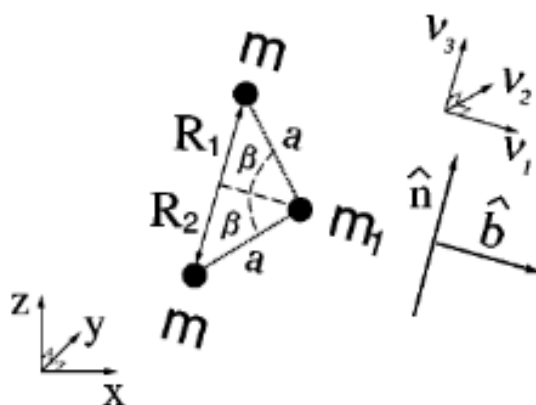


Figura 8 – Modelo de três átomos de uma molécula *bent-core* e um sistema fixo de coordenada ortonormal. Extraída de (LUBENSKY; RADZIHOVSKY, 2002)

Sabemos que as transições de fases em cristais líquidos são de origem entrópica. A teoria proposta por Lubensky e Radzihovsky considera que o mecanismo de ordenamento dominante das fases *banana-shaped* se associa com a forma das moléculas e as interações entrópicas, não com o dipolo elétrico molecular. Neste sentido, associados a cada molécula existe o termo α , que está associado a coordenada ortonormal do sistema $(\vec{v}_{\alpha,1}, \vec{v}_{\alpha,2}, \vec{v}_{\alpha,3})$, cujo ângulo de abertura $\beta \approx 60^\circ$, m sendo a massa de cada partícula e a , a distância que separa cada átomo. Deste modo, foi definido as coordenadas dos três átomos $R_{\alpha,a}$ e um tensor massa-momento com respeito ao centro de massa R_{cm}^α , respectivamente:

$$\vec{R}_{\alpha,1} = \vec{v}_{\alpha,1}(a \cos \beta), \quad (3.1)$$

$$\vec{R}_{\alpha,2} = -\vec{v}_{\alpha,3}(a \sin \beta), \quad (3.2)$$

$$\vec{R}_{\alpha,3} = \vec{v}_{\alpha,3}(a \sin \beta) \quad (3.3)$$

$$\vec{R}_{cm}^\alpha = \frac{1}{2m + m_1} \sum_{\mu=1}^3 m_\mu \vec{R}_{\alpha,\mu}. \quad (3.4)$$

O tensor \vec{R}_{cm}^α está relacionado com o ordenamento das moléculas e pode ser classificado como parâmetro crítico de primeira ordem. As posições dos átomos μ em relação ao centro de massa são dadas por: $\vec{r}_{\alpha,\mu} = \vec{R}_{\alpha,\mu} - \vec{R}_{cm}^\alpha$. Quanto ao tensor massa-momento de segunda ordem, relativo ao centro de massa, ele se decompõem em um escalar e um tensor de traço simétrico, então:

$$C_{2,\alpha}^{ij} = \sum_{\mu=1}^3 m_\mu \left(r_{\alpha,\mu}^i r_{\alpha,\mu}^j - \frac{1}{3} r_{\alpha,\mu}^2 \delta_{ij} \right). \quad (3.5)$$

O tensor massa-momento de terceira ordem se divide em duas partes, um vetor e e um tensor de traço simétrico de terceira ordem respectivamente:

$$C_{1,\alpha}^i = \sum_{\mu=1}^3 m_\mu r_{\alpha,\mu}^2 r_{\alpha,\mu}^i, \quad (3.6)$$

$$C_{3,\alpha}^{ijk} = \sum_{\mu=1}^3 m_\mu \left[r_{\alpha,\mu}^i r_{\alpha,\mu}^j r_{\alpha,\mu}^k - \frac{1}{3} r_{\alpha,\mu}^2 (\delta_{ij} r_{\alpha,\mu}^k + \delta_{jk} r_{\alpha,\mu}^i + \delta_{ki} r_{\alpha,\mu}^j) \right]. \quad (3.7)$$

De forma geral, temos que:

$$C_{\alpha,1}^i = c_1 \vec{v}_{\alpha,1}^i, \quad (3.8)$$

$$C_{\alpha,2}^{ij} = c_{23} Q_{\alpha,3}^{ij} + c_{22} (Q_{\alpha,3}^{ij} - Q_{\alpha,2}^{ij}), \quad (3.9)$$

$$C_{\alpha,3}^{ijk} = c_{31} T_{\alpha,1}^{ijk} + c_{32} T_{\alpha,2}^{ijk}. \quad (3.10)$$

As expressões acima podem ser entendidas em termos das relações de completezas, associadas aos vetores $\{\vec{v}_{\alpha,1}, \vec{v}_{\alpha,2}, \vec{v}_{\alpha,3}\}$,

$$\sum_{\mu=1}^3 \vec{v}_{\alpha}^{\mu} \vec{v}_{\alpha}^{\mu} = \delta_{ij} \quad e \quad \sum_{\mu=1}^3 Q_{\alpha,a}^{ij} = 0,$$

Os elementos das matrizes $c_{\alpha,\alpha}$ dependem das massas m e do ângulo de abertura, $Q_{\alpha,a}^{ij}$ e $T_{\alpha,a}^{ijk}$ são definidos como sendo:

$$Q_{\alpha,a}^{ij} = \vec{v}_{\alpha,a}^i \vec{v}_{\alpha,a}^j - \frac{1}{3} \delta_{ij}, \quad a = 1, 2, 3 \quad (3.11)$$

$$T_{\alpha,1}^{ijk} = \vec{v}_{\alpha,1}^i \vec{v}_{\alpha,1}^j \vec{v}_{\alpha,1}^k - \frac{1}{5} (\delta_{ij} \vec{v}_{\alpha,1}^k + \delta_{jk} \vec{v}_{\alpha,1}^i + \delta_{ki} \vec{v}_{\alpha,1}^j), \quad (3.12)$$

$$T_{\alpha,2}^{ijk} = \vec{v}_{\alpha,3}^i \vec{v}_{\alpha,3}^j \vec{v}_{\alpha,1}^k + \vec{v}_{\alpha,3}^i \vec{v}_{\alpha,1}^j \vec{v}_{\alpha,3}^k + \vec{v}_{\alpha,1}^i \vec{v}_{\alpha,3}^j \vec{v}_{\alpha,3}^k - \frac{1}{5} (\delta_{ij} \vec{v}_{\alpha,1}^k + \delta_{jk} \vec{v}_{\alpha,1}^i + \delta_{ki} \vec{v}_{\alpha,1}^j). \quad (3.13)$$

Neste modelo, as moléculas possuem simetria aquiral C_{2v} , que implica em invariância nas operações de reflexão, definidas pela direção apolar \vec{v}_3 , sendo elas: $\vec{v}_{\alpha,3} \rightarrow -\vec{v}_{\alpha,3}$ e $\vec{v}_{\alpha,2} \rightarrow -\vec{v}_{\alpha,2}$; operação rotação de π (sobre $\vec{v}_{\alpha,1}$), $\vec{v}_{\alpha,2} \rightarrow -\vec{v}_{\alpha,2}$ e $\vec{v}_{\alpha,3} \rightarrow -\vec{v}_{\alpha,3}$. Todavia, a operação de reflexão não é admitida sobre $\vec{v}_{\alpha,1} \rightarrow -\vec{v}_{\alpha,1}$. Com a escolha de uma base vetorial $\vec{v}_{\alpha,a}$ conveniente, apenas dois tensores de terceira ordem são necessários para caracterizar cada molécula. Em contrapartida, uma orientação arbitrária necessita de cinco tensores massa-momento independentes.

A energia potencial de interação molecular definida por Lubensky e Radzihovsky foi expressa em termos dos tensores $\vec{v}_{\alpha,a}^i$, $Q_{\alpha,a}^{ij}$, $T_{\alpha,a}^{ijk}$ e outros tensores de ordem superior. No entanto, em nosso trabalho utilizaremos até a terceira ordem, a saber: p_i , vetor que caracteriza ordem orientacional macroscópica das moléculas; Q^{ij} , tensor parâmetro de ordem orientacional usual dos nemáticos e T^{ijk} , tensor de terceira ordem. Sendo as bases ortonormais $(\hat{n}_1, \hat{n}_2, \hat{n}_3) \equiv (\hat{l}, \hat{m}, \hat{n})$, com $\hat{m} \times \hat{l} = \hat{n}$. Os tensores foram definidos como segue:

$$p_i(\vec{x}) = \frac{1}{\rho} \sum_{\alpha} \vec{v}_{\alpha,1}^i \delta(\vec{x} - \vec{x}_{\alpha}), \quad (3.14)$$

$$Q_a^{ij}(\vec{x}) = \frac{1}{\rho} \sum_{\alpha} Q_{\alpha,a}^{ij} \delta(\vec{x} - \vec{x}_{\alpha}), \quad (3.15)$$

$$T_a^{ijk}(\vec{x}) = \frac{1}{\rho} \sum_{\alpha} T_{\alpha,a}^{ijk} \delta(\vec{x} - \vec{x}_{\alpha}). \quad (3.16)$$

Temos que \vec{x}_{α} é a posição do laboratório referente ao centro de massa da molécula α e ρ , a densidade molecular.

Algumas equivalências reduzem o número de parâmetro de ordem com p_i , $Q_{ij} \equiv Q_3^{ij}$ e $T^{ijk} \equiv T_2^{ijk}$. Por último, foram introduzidos J_{μ}^{ij} e I_{μ}^{ijk} , tensor de segunda e terceira ordem de base ortonormal e traço nulo, que representam transformações sob grupo de

rotação, bidimensional e tridimensional, respectivamente.

$$J_1^{ij} = \sqrt{\frac{3}{2}} \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right), \quad (3.17)$$

$$J_2^{ij} = \sqrt{\frac{1}{2}} (m_i m_j - l_i l_j), \quad (3.18)$$

$$J_3^{ij} = \sqrt{\frac{1}{2}} (n_i m_j + m_i n_j), \quad (3.19)$$

$$J_4^{ij} = \sqrt{\frac{1}{2}} (n_i l_j + l_i n_j), \quad (3.20)$$

$$J_5^{ij} = \sqrt{\frac{1}{2}} (m_i l_j + l_i m_j), \quad (3.21)$$

$$I_1^{ijk} = \sqrt{\frac{5}{2}} \left[n_i n_j n_k - \frac{1}{5} (\delta_{ij} n_k + \delta_{jk} n_i + \delta_{ki} n_j) \right], \quad (3.22)$$

$$I_2^{ijk} = \frac{1}{2} (m_i m_j m_k - m_i l_j l_k - m_j l_k l_i - m_k l_i l_j), \quad (3.23)$$

$$I_3^{ijk} = \frac{1}{2} (l_i l_j l_k - l_i m_j m_k - l_j m_k m_i - l_k m_i m_j), \quad (3.24)$$

$$I_4^{ijk} = \sqrt{\frac{5}{12}} \left[m_i n_j n_k + m_j n_k n_i + m_k n_i n_j - \frac{1}{5} (m_i \delta_{jk} + m_j \delta_{ik} + m_k \delta_{ij}) \right], \quad (3.25)$$

$$I_5^{ijk} = \sqrt{\frac{5}{12}} \left[l_i n_j n_k + l_j n_k n_i + l_k n_i n_j - \frac{1}{5} (l_i \delta_{jk} + l_j \delta_{ik} + l_k \delta_{ij}) \right], \quad (3.26)$$

$$I_6^{ijk} = \frac{1}{\sqrt{6}} [n_i (m_j m_k - l_j l_k) + n_j (m_i m_k - l_i l_k) + n_k (m_i m_j - l_i l_j)] \quad (3.27)$$

$$I_7^{ijk} = \frac{1}{\sqrt{6}} (n_i m_j l_k + n_i l_j m_k + m_i l_j n_k + m_i n_j l_k + l_i n_j m_k + l_i m_j n_k). \quad (3.28)$$

A normalização destes tesnsores são da forma:

$$\sum_{ij} J_\mu^{ij} J_{\mu'}^{ij} = \delta_{\mu\mu'}, \quad (3.29)$$

$$\sum_{ijk} I_\mu^{ijk} I_{\mu'}^{ijk} = \delta_{\mu\mu'}. \quad (3.30)$$

Enquanto isso, as relações dos parâmetros de ordem com suas respectivas bases são:

$$p^i = \sum_{\mu} p_{\mu} n_{\mu}^i, \quad (3.31)$$

$$Q^{ij} = \sum_{\mu} Q_{\mu} J_{\mu}^{ij}, \quad (3.32)$$

$$T^{ijk} = \sum_{\mu} T_{\mu} I_{\mu}^{ijk}. \quad (3.33)$$

Veremos adiante que tratamos a teoria do efeito Hall térmico anômalo usando a ordem quadrupolar, equação 2.6, e o tensor simétrico de terceira ordem com a sua base ortonormal correspondente,

$$T^{ijk} = \sum_{ijk} T_{6,7} I_{6,7}^{ijk}.$$

De modo geral, veremos que as equações seguintes serão importantes na composição do tensor condutividade térmica,

$$Q_{ij} = S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) + B_1 (m_i m_j - l_i l_j) + B_2 (m_i l_j + l_i m_j), \quad (3.34)$$

$$T^{ijk} = T_0 (\cos \theta_1 I_1^{ijk} + \sin \theta_1 \cos \theta_2 I_2^{ijk} + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_3 I_6^{ijk} + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \sin \theta_3 I_7^{ijk}) \quad (3.35)$$

3.4 Fases e Simetrias

Na literatura podemos encontrar trabalhos que descrevem as fases B (YELAMAGGAD et al., 2004; PELZL; DIELE; WEISSFLOG, 1999; TAKEZOE; TAKANISHI, 2006; WALBA, 2001; LUCKHURST, 2005). Em particular, Pelzl e colaboradores, fizeram um extenso e detalhado trabalho destas fases, onde classificaram-nas de acordo com o número de anéis aromáticos e ordem de descobrimento/síntese (PELZL; DIELE; WEISSFLOG, 1999). As moléculas *bent-core* costumam ser encontradas empilhadas, permitindo a formação de mesofases nemáticas e esmélicas.

A primeira classificação desses materiais foi dada a partir da ordem de descobrimento ou síntese. Nomeadas de B_1 a B_7 , temos como características das mesofases B_1 , B_2 e B_7 , o fato de elas formarem fases esmélicas de alta temperatura. A fase B_1 pode ser encontrada contendo até cinco anéis aromáticos das séries dos homólogos pentiloxi e hexiloxi. A mesofase B_2 é comutável de homólogos de cadeias mais longas e possui simetria C_2 , que garante a fase polarização espontânea ao longo de dois eixos ópticos. Enquanto a B_7 podem formar superestrutura helicoidal.

Entre as fases de baixas temperaturas, na faixa de 70 à 125°C, são incluídas a B_3 e B_4 , cuja ordem é posicional de longa distância, elas formam superestruturas helicoidais e visível reflexão seletiva da luz (WALBA, 2001). A B_6 forma camadas esmélicas sem ordem no plano e inclinação ao longo do diretor. Os mesógenos que formam a B_5 possuem quiralidade, como a B_2 , isto resulta da ordem polar combinada com moléculas inclinadas.

Na Tabela abaixo temos as fases tratadas por Lubensky e Radzihovsky, onde foram destacadas suas simetrias e parâmetros de ordem.

Tabela 1 – Fases de núcleo curvo, simetrias e parâmetros de ordem. Extraída de (LUBENSKY; RADZIHOVSKY, 2002).

Fases	Simetrias	Parâmetros de ordem
N	$D_{\infty h}$	S
V	$C_{\infty v}$	p_3, S, T_1
T	T_d	T_6, T_7
N_T	D_{2d}	S, T_6, T_7
$N + 2$	D_{2h}	S, B_1, B_2
$N + 3$	D_{3h}	S, T_2, T_3
$(N_T + 2)^*$	D_2	S, B_1, T_6, T_7
$V + 2$	C_{2v}	p_3, S, B_1, T_1, T_6 ; ou p_1, S, B_1, T_2, T_4
$V + 3$	C_{2v}	p_3, S, T_1, T_2, T_3
$(V_T + 2)^*$	C_2	S, B_1, T_1, T_6, T_7 ; ou $p_1, S, B_1, T_2, T_4, T_5$
$N + V$	C_{1h}	$p_1, p_3, S, B_1, Q_3, T_1, T_2, T_4, T_6$

Algumas destas fases são equivalentes à outra, a partir de operações de rotação, translação ou quebra de simetria. Por exemplo, a fase $V + 2$, com simetria C_{2v} , equivale à fase $N + 1$, após duas reflexões no plano perpendicular (LUBENSKY; RADZIHOVSKY, 2002). Por este motivo, as simetrias mais comuns, que formam as fases polares V, são C_{2v} , C_2 , C_{1h} ou C_1 , que dão origem as propriedades ferro-, ferri- ou antiferroelétricas (BRAND et al., 1992). Ao passo que V é polar uniaxial; $V+2$, sofre duas reflexões no plano perpendicular; $V+3$, sofre três reflexões e $(V_T + 2)^*$, fase polar espontaneamente quiral.

As mesofases nemáticas N possuem simetrias $D_{\infty h}$, D_{2h} , D_{3h} , D_{2d} e D_2 . Analogamente às fases polares, teremos as nemáticas N, uniaxial; $N+2$, biaxial; $N+3$, sofre rotação nos três eixos ópticos; N_T , 4 rotações sobre seu eixo nemático e $(N_T + 2)^*$, biaxial, polar e espontaneamente quiral. A fase $N+V$, simetria C_{1h} , não possuem planos alinhados, paralela ou perpendicularmente, podem ser fases SmC.

A fase T, simetria D_{2d} , possui ordenamento e são opticamente isotrópica tetraédrica, T_d . Caracterizada pelos parâmetros $T_{6,7}^{ijk}$, com $\vec{p} = 0$ e $Q^{ij} = 0$. Ao sofrerem uma distorção em um dos seus eixos podem desenvolver a fase N_T , que é apolar. Uma síntese de algumas dessas simetrias podem ser vistas na Figura 9.

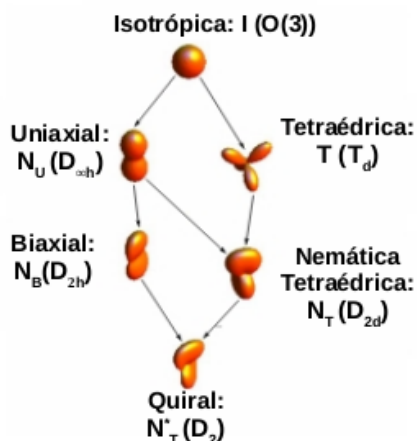


Figura 9 – Esquema das reduções de simetrias em mesógenos líquido-cristalinos. Extraída e adaptada de (LONGA; PAJAK; WYDRO, 2009).

Em resumo, as fases *banana-shaped* descritas nesse trabalho podem ser caracterizadas pelo vetor e tensor parâmetro de ordem, de segunda e terceira ordem, Tabela 1 e Anexo A. Por outro lado, a combinação de ordem polar e quiral, em associação com a forma molecular, permite o surgimento de substâncias com ferro ou antiferroeletricidade em suas estruturas, que induz o surgimento do parâmetro de ordem T_1^{ijk} .

4 Efeito Hall Térmico Anômalo

Neste capítulo descreveremos as etapas de desenvolvimento deste trabalho, que trata-se de investigar a teoria de um novo fenômeno físico em cristais líquidos de núcleo curvo, o efeito Hall térmico anômalo, com intuito de demonstrar os resultados encontrados e, assim, sermos capazes de comparar com outros materiais.

4.1 Analogia com o Efeito Hall Clássico

Em 1879, Edwin Herbert Hall propôs que ao aplicar um campo magnético em um fio condutor seria gerado “um estado de tensão no condutor” (CHIEN; WESTGATE, 2013). Embora a descoberta do elétron tenha ocorrido apenas em 1897, por J. J. Thomson, Hall já tinha intuição da eletricidade. Em seu experimento, ele descobriu que um campo elétrico transversal era proporcional ao produto da densidade de corrente e o fluxo magnético normal à superfície.

Para o seu análogo térmico, teremos o surgimento de uma diferença de temperatura transversal, a qual chamamos de diferença de temperatura Hall (HTD), no momento em que um fluxo de calor percorre uma fita de um material de interesse, Figura 10, sem campo magnético externo à fita. Isto significa dizer que o formato das moléculas influenciará com a deflexão da corrente térmica.

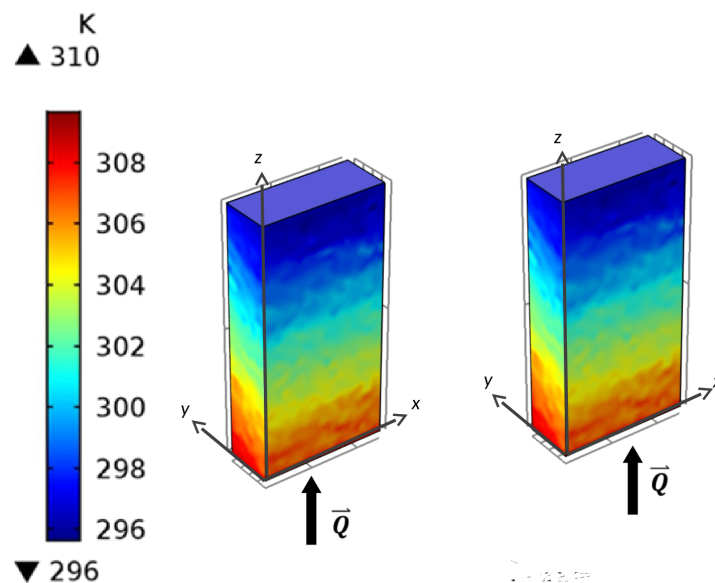


Figura 10 – Gráfico de calor em uma fita, com as seguintes dimensões: largura (w) = 0,005 m, espessura (d) = 0,002 m e altura (h) = 0,01 m.

O desenvolvimento tecnológico tem crescido de maneira acentuada nas últimas décadas, conseqüentemente, o aumento do uso de sensores para coletar dados de inúmeros sistemas. Contudo, os materiais utilizados no desenvolvimento de sensores (ou biossensores), na maioria das vezes, são circuitos integrados ou micro-estruturas artificiais, por esta razão acaba ocasionando o encarecimento de sua produção (SAPTI, 2019; FUMERON; PEREIRA; MORAES, 2014; SANTOS; ANDRADE; PEREIRA, 2018).

Neste sentido, propomos verificar a existência do efeito Hall térmico anômalo em cristais líquidos de núcleo dobrado na fase nemática biaxial quiral $(N_T + 2)^*$. A escolha dessa categoria pode ser justificada por moléculas com núcleo curvado, em forma de “V”, exibirem mesofases semelhantes às mostradas por cristais líquidos calamíticos clássicos. Enquanto mesógenos em forma de banana exibem novas fases esmécticas, incluindo as bidimensionais (TAMILENTHI, 2010).

No estado mínimo de ordenamento, as propriedades moleculares destes materiais podem ser sentidas macroscopicamente, o que possibilita no desenvolvimento de propriedades físicas anisotrópicas (térmicas, dielétricas e acústicas). Estas particularidades são fundamentais para desenvolvimento de equipamentos tecnológicos como sensores e *displays*. Assim, podemos encontrar assimetrias na propagação térmica, expressadas algebricamente pelo tensor condutividade térmica, que é diretamente dependente dos vetores unitários $(\hat{l}, \hat{m}, \hat{n})$.

4.2 Metodologia

No capítulo anterior, vimos algumas propriedades físicas das mesofases líquido-cristalinas de núcleo dobrado. Grandezas como condutividade térmica k e índice de refração n , em materiais homogêneos, são constantes que variam de acordo com o material. Em meios anisotrópicos, temos que os valores mudam com a orientação molecular. Como é o caso dos cristais líquidos, essas quantidades são representadas por um tensor, que depende das propriedades anisotrópicas e isotrópicas do meio. Por exemplo, o tensor susceptibilidade magnética (GENNES; PROST, 1993), nos dá a seguinte expressão:

$$\chi_{ij} = (X_{xx} + Y_{yy} + Z_{zz})\frac{1}{3}\delta_{ij} + (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})(n_i n_j - \frac{1}{3}\delta_{ij}). \quad (4.1)$$

Sendo $\chi_{ij} = A\delta_{ij} + BQ_{ij}$, onde χ_{\parallel} e χ_{\perp} são as susceptibilidades moleculares em relação ao diretor \hat{n} e Q_{ij} , equação 2.6, é o parâmetro de ordem quadrupolar.

Usamos esse raciocínio e adaptamos a equação 4.1 para o caso térmico. Com o modelo de três átomos de Lubensky e Radzihovsky, desprezamos o termo B_2 e obtivemos

o tensor parâmetro de ordem Q_{ij} , dado por:

$$Q_{ij} = S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) + B_1 (m_i m_j - l_i l_j) + T^{ijk} \partial_k T, \quad (4.2)$$

os primeiros termos dizem respeito ao parâmetro de ordem usual das nemáticas; B_1 representa a fase *bent-core*, e T^{ijk} , parâmetro de ordem octupolar, tensor de terceira ordem.

Ainda assim, foi preciso manipular o tensor T^{ijk} , tornando-o de segunda ordem, para isto utilizamos I_6^{ijk} e I_7^{ijk} que são tensores de bases ortogonais, conforme apresentado no Apêndice A. Algebricamente, isto significa:

$$T^{ijk} = T_0 (\sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_3 I_6^{ijk} + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \sin \theta_3 I_7^{ijk}), \quad (4.3)$$

T_0 é a amplitude, θ_1 , θ_2 e θ_3 são os ângulos de parametrização dos eixos moleculares (LUBENSKY; RADZIHOVSKY, 2002). Os termos que auxiliam na transformação de ordem de T^{ijk} são, respectivamente:

$$I_6^{ijk} = \frac{1}{\sqrt{6}} [n_i (m_j m_k - l_j l_k) + n_j (m_i m_k - l_i l_k) + n_k (m_i m_j - l_i l_j)]$$

$$I_7^{ijk} = \frac{1}{\sqrt{6}} (n_i m_j l_k + n_i l_j m_k + m_i l_j n_k + m_i n_j l_k + l_i n_j m_k + l_i m_j n_k)$$

Posteriormente, incorporamos a equação 4.2 na condutividade térmica Λ_{ij} , relacionando devidamente seus valores isotrópico k_{iso} e anisotrópico k_{an} ,

$$\Lambda_{ij} = k_{iso} \delta_{ij} + k_{an} \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) + B_1 (m_i m_j - l_i l_j) + \sum_k T^{ijk} \partial_k T, \quad (4.4)$$

$$k_{ij} = k_{iso} \delta_{ij} + k_{an} \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right), \quad (4.5)$$

$$k_{iso} = \frac{k_{\parallel} + 2k_{\perp}}{3}, \quad (4.6)$$

$$k_{an} = k_{\parallel} - k_{\perp}. \quad (4.7)$$

Sendo que os termos k_{\parallel} e k_{\perp} , representam os valores das condutividades térmicas nas direções paralela e perpendicular (AHLERS et al., 1994a).

O transporte de calor é descrito pela lei de Fourier, onde a quantidade de calor \vec{q} que atravessa uma parede, sob uma diferença de temperatura constante ($\Delta T = T_2 - T_1$), é diretamente proporcional à área da seção transversal (STROHM; RIKKEN; WYDER, 2005; BODINEAU; GALLAGHER; SAINT-RAYMOND, 2019). Por sua vez, o tensor condutividade térmica Λ_{ij} tem relação direta com a condução de calor. Desta forma, temos

a expressão para a lei de Fourier e a equação de condução de calor, com os parâmetros associados, são respectivamente:

$$\vec{q} = -\hat{\Lambda} \cdot \vec{\nabla}T, \quad (4.8)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{q} = -(\partial_i \Lambda^{ij}) \partial_j T - \Lambda^{ij} \partial_i \partial_j T = 0. \quad (4.9)$$

Por fim, na forma matricial, tomando o eixo de simetria z , temos que:

$$\vec{q} = - \begin{pmatrix} k_{iso} + \frac{2k_{an}}{3} & T_7^{xyz}(-\partial_z T) & T_6^{xzz}(-\partial_z T) \\ T_7^{xyz}(-\partial_z T) & k_{iso} + \frac{2k_{an}}{3} & 0 \\ T_6^{xzz}(-\partial_z T) & 0 & k_{iso} - \frac{4k_{an}}{3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \partial_x T \\ \partial_y T \\ \partial_z T \end{pmatrix}. \quad (4.10)$$

Posteriormente, a matriz acima foi implementada no *software COMSOL Multiphysics 11*, módulo *Heat Transfer in Fluids*, onde ajustamos os parâmetros do modelo computacional para obtenção do sistema físico que melhor descrevesse o fenômeno. O *COMSOL Multiphysics* é baseado no método de elementos finitos, que consiste em malhas geométricas que envolvem os materiais a serem estudados, Figura 12. Este *software* possui recursos internos que resolvem as equações de Fourier e Laplace, com a possibilidade de avaliar os sistemas em regime estacionário e na ausência de fontes externas.

As grandezas definidas pelo *software* de forma padronizada foram: razão do calor específico $\gamma = 1,0$, capacidade de calor a pressão constante $C_p = C_p(T[1/K]) [J/(kgK)]$ e densidade $\rho = 1,008 [kg/m^3]$.

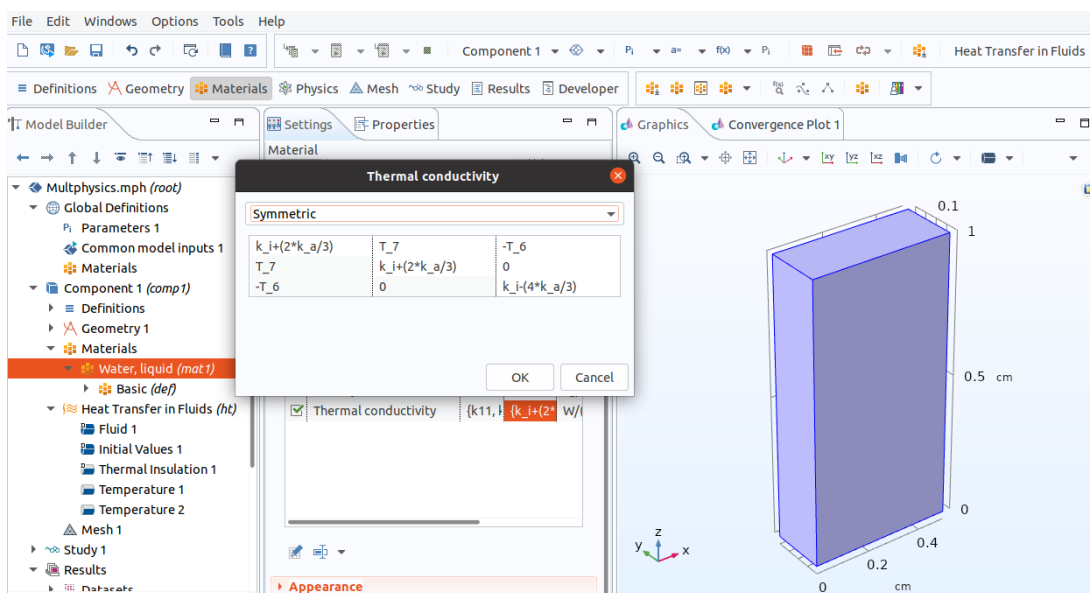


Figura 11 – Demonstração da implementação da matriz no *COMSOL Multiphysics*.

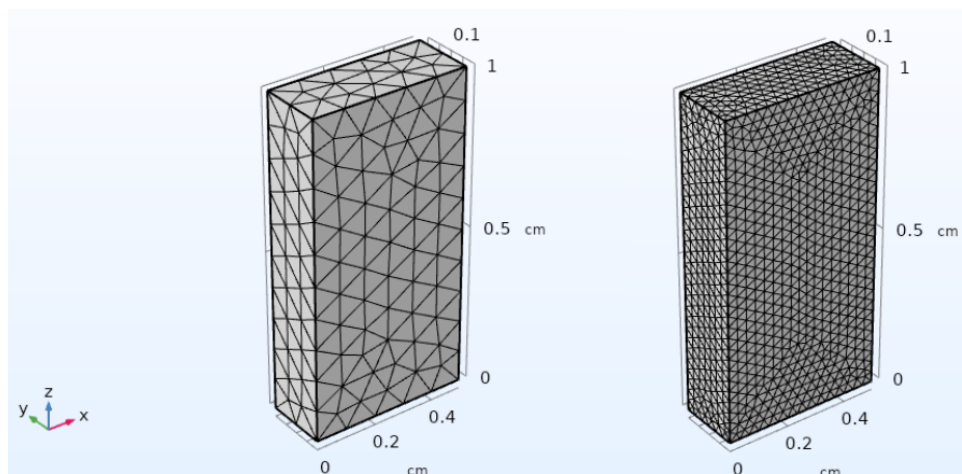


Figura 12 – Demonstração das malhas geométricas que envolvem os materiais investigados no *COMSOL Multiphysics*. Podemos perceber como se distinguem a malha esquerda (*mesh normal*) da direita (*mesh extra fino*). A malha da direita foi a utilizada nas simulações, isto representa maior precisão.

Na Tabela abaixo constam os parâmetros correspondentes às equações definidas anteriormente.

Tabela 2 – Parâmetros inseridos no *COMSOL Multiphysics*.

Nome	Expressão	Descrição
d	$0,2[cm]$	espessura da fita
w	$0,5[cm]$	largura da fita
grad	$12,5[K]$	gradiente de temperatura
k_a	$0,09732777[W/(mK)]$	condutividade térmica anisotrópica
k_i	$0,1563095[W/(mK)]$	condutividade térmica isotrópica
I_6	$\sqrt{\frac{1}{6}}$	termo de normalização do tensor ortonormal
I_7	$\sqrt{\frac{1}{6}}$	termo de normalização do tensor ortonormal
λ_6	$T_0 \sin(\theta_1) \sin(\theta_2) \cos(\theta_3) grad$	termos do tensor parâmetro de ordem T_6
λ_7	$T_0 \sin(\theta_1) \sin(\theta_2) \sin(\theta_3) grad$	termos do tensor parâmetro de ordem T_7
T_0	1	amplitude
T_6	$\lambda_6 I_6$	tensor parâmetro de ordem
T_7	$\lambda_7 I_7$	tensor parâmetro de ordem
θ_1	$90[^\circ]$	ângulo de parametrização
θ_2	$90[^\circ]$	ângulo de parametrização
θ_3	$60[^\circ]$	ângulo de parametrização

O modelo tridimensional 13 foi submetido a um fluxo de calor no sentido positivo do eixo z. As temperaturas iniciais foram $T_{fixo} = 295,65 K$ e $T_{var} = 308,15 K$, onde variamos a temperatura da tampa inferior T_{var} , 308,15 à 295,65 K. Quanto às dimensões da fita: altura de $h = 0,01 m$, largura $w = 0,005 m$ e espessura $d = 0,002 m$.

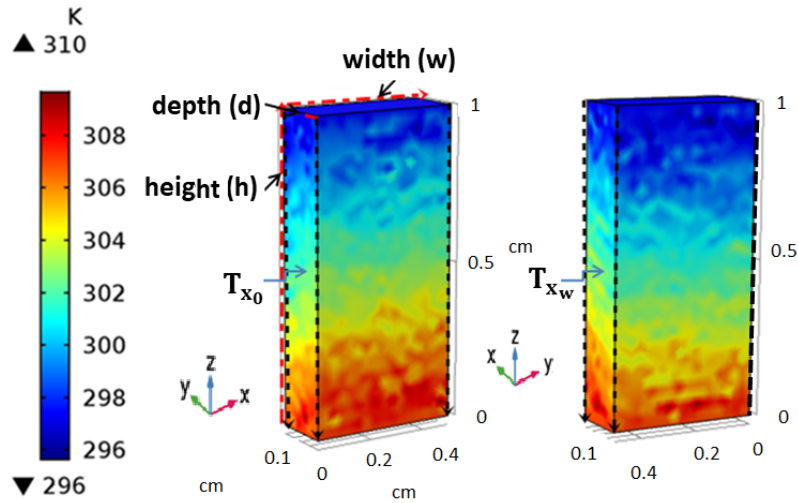


Figura 13 – Modelagem 3-D da fita, sob ação de um fluxo térmico de baixo para cima, eixo $+z$, onde $T_{fixo} = 295,65 K$ e $T_{var} = 308,15 K$. Usamos os seguintes valores para as dimensões da fita: $w = 0,005 m$, $d = 0,002 m$ e $h = 0,01 m$. Com as variações de temperaturas nas laterais dadas por: T_{x_0} e T_{x_w} . Calculamos a HTD com a relação $\Delta HTD = T_{x_w} - T_{x_0}$.

Com isso, verificamos a diferença de temperatura transversal em relação à variação da largura, espessura e gradiente de temperatura, com intuito de avaliar o comportamento térmico nas laterais (HTD), que foram definidas como T_{x_0} e T_{x_w} . Após as simulações, recorreremos à equação do efeito Hall clássico para comparar os resultados obtidos.

$$V_H = \frac{iB}{ned}, \quad (4.11)$$

$$\Delta V_H = Ew. \quad (4.12)$$

Temos que V_H é equivalente à diferença de temperatura Hall (HTD), [13](#), medido nas laterais da fita; i , a corrente elétrica; B , a magnitude do campo magnético perpendicular; n , ao número de portadores de carga; e , a carga elétrica; E , a magnitude do campo elétrico; d e w , a espessura e a largura da fita, respectivamente.

5 Resultados

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos a cerca das investigações do efeito Hall térmico anômalo, em cristais líquidos de núcleo curvo, através de simulações computacionais via *software COMSOL Multiphysics*. Discutiremos os dados obtidos relacionados a HTD em relação ao gradiente de temperatura, largura e espessura.

5.1 Resultados e Discussão

Os equipamentos que funcionam com base nos princípios do efeito Hall podem ser encontrados em larga escala, como monitores, sensores, entre outros dispositivos eletrônicos. Portanto, a definição dos parâmetros usados na fabricação destes instrumentos eletrônicos é de extrema relevância. Diante disso, visamos a aplicação tecnológica dos cristais líquidos de núcleo dobrado, com base no efeito Hall térmico anômalo, e possível contribuição de fundamentos teóricos desse efeito, a partir dos resultados obtidos com as simulações via *software COMSOL Multiphysics*.

A analogia com a susceptibilidade magnética, de de Gennes, equação 4.1, nos induziu a algumas manipulações algébricas e estas permitiram obter o tensor condutividade térmica, equação 4.10. Enquanto as simulações que executamos, mostraram evidências do fenômeno. Utilizamos os valores das condutividades isotrópica e anisotrópica dos cristais líquidos 5CB (AHLERS et al., 1994b; FAN et al., 2015), $k_{iso} = 0,1563 W/mK$ e $k_{an} = 0,0097 W/mK$, respectivamente.

A obtenção dos resultados partiu de alterações em alguns parâmetros, a área da fita e a intensidade do calor externo. Obtivemos as relações da HTD com a variação da largura e espessura da fita e, finalmente, com o gradiente de temperatura. Medimos a HTD através dos valores das temperaturas nas paredes laterais da fita, T_{x_0} e T_{x_w} . Depois, calculamos a diferença de temperatura Hall (HTD) com $\Delta HTD = T_{x_0} - T_{x_w}$. Em seguida, utilizamos os dados obtidos para traçar os gráficos que correspondem às especificações mencionadas anteriormente.

O gradiente de temperatura é frequentemente usado no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos que medem a diferença de corrente térmica (SANTOS; ANDRADE; PEREIRA, 2018). A dependência da diferença de temperatura Hall (HTD) com o gradiente de temperatura pode ser vista na Figura 14. Simulamos uma fita com comprimento de $h = 0,01 m$, espessura $d = 0,002 m$ e largura $w = 0,005 m$. Foi mantida a temperatura na tampa superior da fita, $T_1 = 295,65 K$, e alterada a temperatura na tampa inferior, T_2 , Tabela 3.

Tabela 3 – Dados referentes à Figura 14, obtidos ao mantermos as seguintes grandezas fixas: $d = 0,0002\text{ m}$, $w = 0,0005\text{ m}$, $h = 0,0,01\text{ m}$ e $T_1 = 295,65\text{ K}$.

T_2 [K]	T_{x_0} [K]	T_{x_w} [K]	HTD [K]	$(T_{x_0} - T_{x_w})/h$ [K/m]
308,15	302,117711295031	302,310575452055	0,192864157024019	1250,00
308	302,040050759491	302,23060054663	0,190549787138991	1235,00
307	301,468645177323	301,642643263603	0,173998086279994	1135,00
306	300,954227100028	301,112894958442	0,158667858413992	1035,00
305	300,439809022728	300,583146653276	0,14333763054799	935,00
304	299,92539094544	300,05339834812	0,128007402680055	835,00
303	299,410972868139	299,523650042954	0,112677174814962	735,00
302	298,896554790841	298,99390173779	0,097346946949017	635,00
301	298,382136713544	298,464153432627	0,082016719082958	535,00
300	297,867718636243	297,93440512746	0,066686491217013	435,00
299	297,353300558945	297,404656822297	0,051356263351977	335,00
298	296,838882481648	296,874908517135	0,036026035486998	235,00
297	296,324464404353	296,345160211972	0,020695807618949	135,00
296	295,810046327055	295,815411906808	0,005365579753004	35,00
295,65	295,629999999985	295,629999999985	0,00	0,00

Na figura abaixo podemos observar o comportamento linear, que obedece à lei de Fourier, equação 4.8. Este resultado está de acordo com seu similar elétrico e com outros trabalhos que utilizam o efeito Hall térmico e geometria com torção (GROMOV; ABANOV, 2015; CHIEN; WESTGATE, 2013).

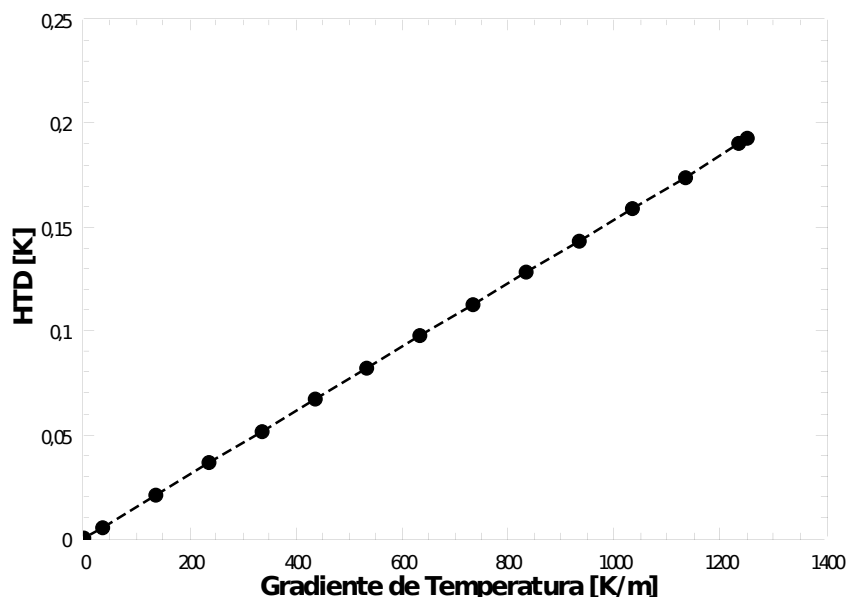


Figura 14 – HTD versus Gradiente de Temperatura. Podemos notar o comportamento linear, que obedece à lei de Fourier, equação 4.8.

A largura da fita é um parâmetro relevante na construção de sensores Hall. A dependência da diferença térmica (HTD) com a largura pode ser vista na Figura 15.

Simulamos uma fita com comprimento de $h = 0,01 \text{ m}$ e espessura $d = 0,002 \text{ m}$. As temperaturas nas tampas superior e inferior, $T_1 = 295,65 \text{ K}$ e $T_2 = 308,15 \text{ K}$, respectivamente. A linha de ajuste está representada pela linha vermelha, com $y = Ax + B$, B (interceptação em y) = $-0,00346253 \pm 0,0857998$ e A (inclinação) = $38,3969 \pm 14,9927$.

Tabela 4 – Dados referentes à Figura 15, obtidos ao mantermos as seguintes grandezas fixas: $d = 0,0002 \text{ m}$, $h = 0,01 \text{ m}$ e $T_1 = 295,65 \text{ K}$ e $T_2 = 308,15 \text{ K}$.

$w \text{ [m]}$	$T_{x_0} \text{ [K]}$	$T_{x_w} \text{ [K]}$	$HTD \text{ [K]}$
0,0025	301,801352246752	301,903537687353	0,102185440600465
0,003	302,149008259852	302,274945803305	0,125937543453006
0,0035	301,5235949524	301,6588030678	0,135208115414969
0,004	302,0545229472	302,1979960955	0,143473148266992
0,0045	301,8077533771	301,9827204210	0,174967043860988
0,005	302,1177112950	302,3105754521	0,192864157024019
0,0055	301,817961541492	302,023285026368	0,205323484876374
0,006	303,6778124209	303,7908820604	0,113069639512617
0,0065	301,9531935276	302,2267061974	0,273512669884155
0,007	300,598795747322	300,952142754843	0,353347007521165
0,0075	301,8583302832	302,1590009446	0,300670661387016
0,008	302,1922097669	302,4587591979	0,266549431048986

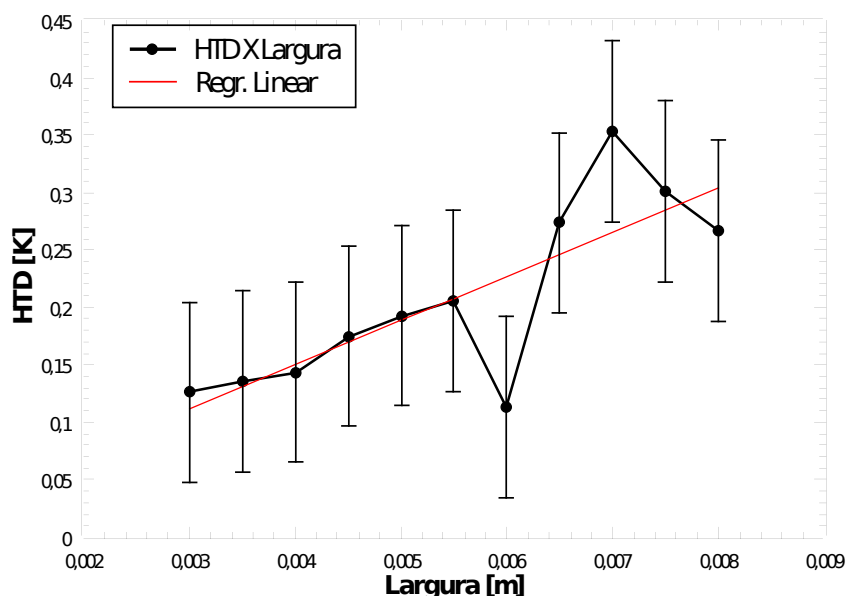


Figura 15 – HTD versus Largura. Regressão linear utilizando a função: $Ax + B$, com $x = 0,003$ a $x = 0,008 \text{ m}$, B (interceptação em y) = $-0,00346253 \pm 0,0857998$ e A (inclinação) = $38,3969 \pm 14,9927$.

Podemos observar o aumento do HTD com o incremento da largura de $w = 0,003$ a $w = 0,008 \text{ m}$, esse aumento na HTD corrobora com o fato de que ao aumentarmos a largura do objeto teremos mais material para desviar o fluxo de calor. Este resultado

corresponde com seu similar elétrico, dado pela equação 4.11, e com o efeito Hall térmico fônon-vidro (SUGII et al., 2017).

Na Figura 16, podemos notar o comportamneto do fluxo do calor na superfície do material simulado. Tomamos o valor em que acontece um pico decrescente na Figura 15, $w = 0,006 m$.

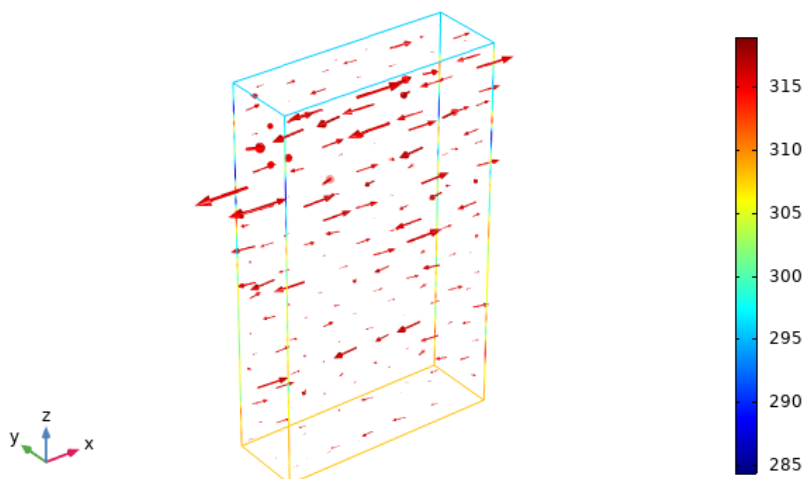


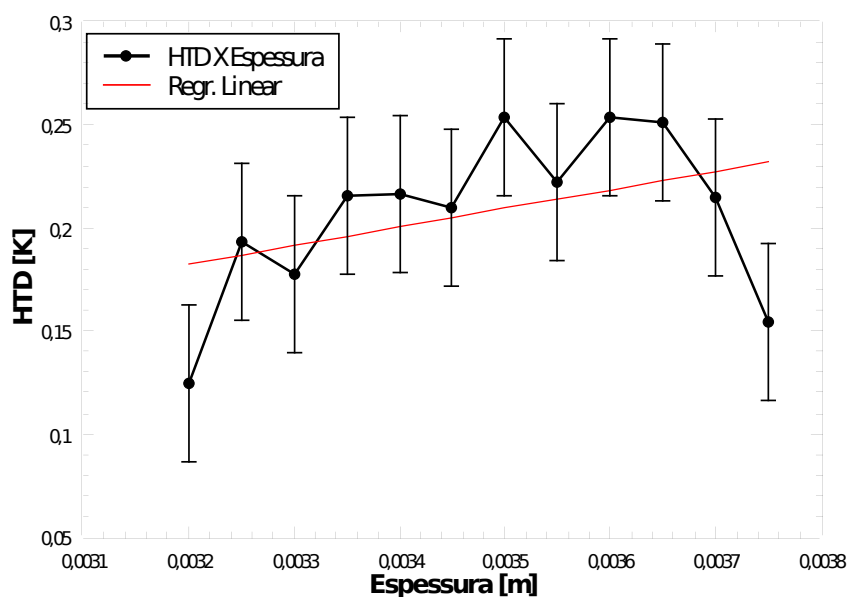
Figura 16 – Demonstração do fluxo de calor através da superfície. Esse gráfico representa o fluxo de calor para $w = 0,006 m$, $d = 0,002 m$, $h = 0,01 m$, $T_1 = 265,65 K$ e $T_2 = 308,15 K$.

A espessura é um dos parâmetros que podem ser usados para investigar a interação entre o campo térmico e as moléculas dos materiais. Podemos ver a dependência da diferença térmica (HTD) com a espessura na Figura 17. A linha de ajuste está representada pela linha vermelha, com $y = Ax + B$, B (interceptação em y) = $0,368617 \pm 0,19809$ e A (inclinação) = $-41,3309 \pm 54,9719$. Simulamos uma fita com comprimento de $h = 0,01 m$ e largura $w = 0,005 m$, temperaturas fixas nas tampas superior e inferior, $T_1 = 295,65 K$ e $T_2 = 308,15 K$.

A observação do aumento do HTD com o incremento da profundidade de, $d = 0,0032$ à $d = 0,00375 m$, sugere que a quantidade de material influencia a maneira com que a corrente térmica foi distribuída. O crescimento do HTD era esperado, pois, com o aumento da espessura temos mais material para desviar o fluxo de calor. Este comportamento pode ser explicado pela relação de dispersão vista na teoria do fônon (ZHANG; WANG; LI, 2009; WANG; ZHANG, 2009).

Tabela 5 – Dados referentes à Figura 17, obtidos ao mantermos as seguintes grandezas fixas: $w = 0,0005\text{ m}$, $h = 0,0,01\text{ m}$ e $T_1 = 295,65\text{ K}$ e $T_2 = 308,15\text{ K}$.

$d\text{ [m]}$	$T_{x_0}\text{ [K]}$	$T_{x_w}\text{ [K]}$	$HTD\text{ [K]}$
0,0032	302,753995533743	302,878587039467	0,12459150572397
0,00325	302,117711295034	302,310575452057	0,192864157022996
0,0033	301,994436482982	302,171810979588	0,177374496605978
0,00335	301,641490277046	301,856892470993	0,215402193946716
0,0034	301,865654884899	302,082216855287	0,216561970388
0,00345	301,820066101204	302,029510061628	0,209443960423755
0,0035	301,531911683024	301,785830824637	0,253919141612982
0,00355	301,138498782387	301,360674310068	0,222175527680861
0,0036	302,115944429025	302,36955891662	0,25361448759503
0,00365	301,449950709343	301,700773229234	0,250822519891472
0,0037	302,005778601606	302,220329068032	0,214550466426033
0,00375	302,951749357178	303,106135074958	0,154385717780144

Figura 17 – HTD versus Espessura. Regressão linear utilizando a função: $Ax + B$, com $x = 0,0032$ a $x = 0,00375\text{ m}$, B (interceptação em y) = $0,368617 \pm 0,19809$ e A (inclinação) = $-41,3309 \pm 54,9719$.

6 Conclusão

O efeito Hall é bastante estudado em materiais semicondutores. No entanto, na literatura podemos encontrar teorias e experimentos com esse fenômeno em diversos materiais. Em 2015, Hamlet G. Badalyana e Stepan M. Yayloyana publicaram um estudo experimental sobre o efeito Hall em cristais líquidos liotrópicos, onde foi medido o potencial Hall e verificaram que em sistemas líquido-cristalinos o potencial Hall é cerca de 100 vezes maior do que em semicondutores (BADALYAN; YAYLOYAN, 2015).

Alguns sistemas que possuem dependência com a temperatura apresentam propriedades físicas com comportamentos anômalos, sejam estes sistemas no regime condutor, semicondutor, antiferromagnético, ferromagnético, até mesmo quasipartículas (STOJKOVIĆ; PINES, 1996; LINDEMUTH; DODRILL, 2004; KANG et al., 2019; NAGAOSA et al., 2010; STOJKOVIĆ; PINES, 1996). Em materiais ferromagnéticos, onde há ocorrência de efeitos da interação spin-órbita dos elétrons de condução polarizados, uma corrente perpendicular induz um campo magnético, sendo este campo proporcional às constantes Hall ordinária e espontânea, que dependem da temperatura (KARPLUS; LUTTINGER, 1954).

Posto isso, neste trabalho investigamos o efeito Hall térmico anômalo em cristais líquidos de núcleo curvo, que nos permite investigar o comportamento molecular na presença de um fluxo de calor externo. Simulamos uma fita, com dimensões micrométricas, e a preenchemos com água, então atribuímos as propriedades físicas da mesofase nemática 5CB associadas à lei de Fourier e o tensor condutividade térmica.

Comparamos nossos resultados usando as equações do efeito Hall clássico, para isto variamos a área da fita e o gradiente de temperatura. Desse modo, observamos que a HTD é diretamente proporcional ao gradiente de temperatura, a qual incrementava de acordo com o aumento do fluxo de calor, com faixa de temperatura 295,65 à 308,15 K. Quanto às variações da largura e da espessura, em relação à HTD, devido à quiralidade molecular e a dimensão da fita, os resultados encontrados podem significar que o material fica sujeito à deflexão de calor com o aumento de sua área.

Em síntese, estes resultados nos garantiram a quantificação do efeito Hall térmico anômalo em cristais líquidos de núcleo encurvado na fase nemática biaxial quiral $(N_T + 2)^*$. Isto possibilita o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos com base no fenômeno e no material investigado. Além de servir de arcabouço teórico para pesquisas com essas fases líquido-cristalinas.

Referências

AHLERS, G.; CANNELL, D. S.; BERGE, L. I.; SAKURAI, S. Thermal conductivity of the nematic liquid crystal 4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl. *Physical Review E*, v. 49, n. 1, p. 545–553, 1994. ISSN 1063651X.

AHLERS, G.; CANNELL, D. S.; BERGE, L. I.; SAKURAI, S. Thermal conductivity of the nematic liquid crystal 4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl. *Physical Review E*, APS, v. 49, n. 1, p. 545, 1994.

BADALYAN, H. G.; YAYLOYAN, S. M. Hall Effect in Lyotropic Liquid Crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, v. 611, n. 1, p. 208–212, 2015. ISSN 15635287.

BODINEAU, T.; GALLAGHER, I.; SAINT-RAYMOND, L. A microscopic view of the Fourier law. *Comptes Rendus Physique*, Elsevier Masson SAS, v. 20, n. 5, p. 402–418, 2019. ISSN 16310705. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.crhy.2019.08.002>>.

BRAND, H. R.; PLEINER, H.; BRAND, H. R.; CLADIS, P. E. Symmetry and Defects in the CM Phase of Polymeric Liquid Crystals. *Macromolecules*, v. 25, n. 26, p. 7223–7226, 1992. ISSN 15205835.

CHIEN, C. E.; WESTGATE, C. *The Hall effect and its application*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. 1–550 p. ISBN 978-1-4757-1369-5.

CHIPOT, C.; SHELL, M. S.; POHORILLE, A. *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*. [S.l.: s.n.], 2007. v. 86. 1–31 p. ISSN 01726218. ISBN 9783540736172.

FAN, H.; DENG, L.; YUAN, X.; GUO, J.; LI, X.; YANG, P. Thermal conductivity and thermal rectification in H-terminated graphene nanoribbons. *RSC Advances*, v. 5, n. 48, p. 38001–38005, 2015. ISSN 20462069.

FREISER, M. J. Ordered states of a nematic liquid. *Volume 24, Number 19, Physical Review Letters*, v. 5188, n. 1976, p. 17–20, 1999.

Friedel, G. Les états mésomorphes de la matière. *Ann. Phys.*, v. 9, n. 18, p. 273–474, 1922. Disponível em: <<https://doi.org/10.1051/anphys/192209180273>>.

FUMERON, S.; PEREIRA, E.; MORAES, F. Principles of thermal design with nematic liquid crystals. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, v. 89, n. 2, 2014. ISSN 15393755.

GENNES, P. D.; PROST, J. *Physics of liquid crystals*. Oxford University Press, Walton Street: United States by Oxford University Press, New York, 1993. Disponível em: <[http://www.eknigu.com/info/P_Physics/PS_Solidstate/PSa_Applications/deGennesP.G.,ProstJ.Physicsofliquidcrystals\(2ed.,ClarendonPress,Oxford,1993\)\(ISBN0198520247\)\(600dpi\)\(K\)\(T\)\(608s\)_PSa_.djvu%0Ahttp://files/1818/deGennesP.G.,ProstJ.Phys](http://www.eknigu.com/info/P_Physics/PS_Solidstate/PSa_Applications/deGennesP.G.,ProstJ.Physicsofliquidcrystals(2ed.,ClarendonPress,Oxford,1993)(ISBN0198520247)(600dpi)(K)(T)(608s)_PSa_.djvu%0Ahttp://files/1818/deGennesP.G.,ProstJ.Phys)>.

GENNES, P. G. de; PROST, J. *The Physics of Liquid Crystals*. 2. ed. Oxford: Clarendon Press, 1992. ISBN 0 19 852024 7.

GROMOV, A.; ABANOV, A. G. Thermal hall effect and geometry with torsion. *Physical Review Letters*, APS, v. 114, n. 1, p. 16802, 2015. ISSN 10797114.

JÁKLI, A. Liquid crystals of the twenty-first century – nematic phase of bent-core molecules. *Liquid Crystals Reviews*, v. 1, n. 1, p. 65–82, 2013. ISSN 21680418.

JÁKLI, A.; LAVRETOVICH, O. D.; SELINGER, J. V. Physics of liquid crystals of bent-shaped molecules. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 90, n. 4, p. 45004, 2018. ISSN 15390756.

KANG, K.; LI, T.; SOHN, E.; SHAN, J.; MAK, K. F. Nonlinear anomalous Hall effect in few-layer WTe₂. *Nature Materials*, Springer US, v. 18, n. 4, p. 324–328, 2019. ISSN 14764660. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41563-019-0294-7>>.

KARPLUS, R.; LUTTINGER, J. M. Hall effect in ferromagnetics. *Physical Review*, v. 95, n. 5, p. 1154–1160, 1954. ISSN 0031899X.

LEUBE, H.; FINKELMANN, H. New liquid-crystalline side-chain polymers with large transversal polarizability. *Die Makromolekulare Chemie*, v. 191, n. 11, p. 2707–2715, 1990. ISSN 0025-116X.

LINDEMUTH, J. R.; DODRILL, B. C. Anomalous Hall effect magnetometry studies of magnetization processes of thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 272-276, n. III, p. 2324–2325, 2004. ISSN 03048853.

LINK, D. R.; NATALE, G.; SHAO, R.; MACLENNAN, J. E.; NOEL, A.; LINK, D. R.; NATALE, G.; SHAO, R.; MACLENNAN, J. E.; CLARK, N. A.; KORBLOVA, E.; WALBA, D. M. Spontaneous Formation of Macroscopic Chiral Domains in a Fluid Smectic Phase of Achiral Molecules Clark, Eva Körblova and David M. Walba
Published by : American Association for the Advancement of Science Stable URL : <http://www.jstor.org/stable/2894664> . v. 278, n. 5345, p. 1924–1927, 2016.

LONGA, L.; PAJAK, G.; WYDRO, T. Chiral symmetry breaking in bent-core liquid crystals. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, v. 79, n. 4, p. 1–4, 2009. ISSN 15393755.

LUBENSKY, T. C. Molecular description of nematic liquid crystals. *Physical Review A*, v. 2, n. 6, p. 2497–2514, 1970. ISSN 10502947.

LUBENSKY, T. C.; RADZIHOVSKY, L. Theory of bent-core liquid-crystal phases and phase transitions. *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, v. 66, n. 3, p. 1–27, 2002. ISSN 1063651X.

LUCKHURST, G. R. V-shaped molecules: New contenders for the biaxial nematic phase. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 44, n. 19, p. 2834–2836, 2005. ISSN 14337851.

MEYER, R. B. Piezoelectric effects liquid crystals. v. 22, n. March, p. 25–29, 1969.

NAGAOSA, N.; SINOVA, J.; ONODA, S.; MACDONALD, A. H.; ONG, N. P. Anomalous Hall effect. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 82, n. 2, p. 1539–1592, 2010. ISSN 00346861.

-
- NETO, A. M. F.; SALINAS, S. R. *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals: Phase Transitions and Structural Properties*. [S.l.: s.n.], 2010. v. 9780198525. 1–320 p. ISBN 9780191711756.
- OSWALD, P.; PIERANSKI, P. *Nematic and cholesteric liquid crystals: concepts and physical properties illustrated by experiments*. [S.l.]: CRC press, 2005.
- OSWALD, P.; PIERANSKI, P. *Smectic and columnar liquid crystals: concepts and physical properties illustrated by experiments*. [S.l.]: CRC press, 2005.
- PELZL, G.; DIELE, S.; WEISSFLOG, W. Banana-shaped compounds - A new field of liquid crystals. *Advanced Materials*, v. 11, n. 9, p. 707–724, 1999. ISSN 09359648.
- PELZL, G.; WIRTH, I.; WEISSFLOG, W. The first 'banana phase' found in an original Vorländer substance. *Liquid Crystals*, v. 28, n. 7, p. 969–972, 2001. ISSN 02678292.
- RAUCH, S.; BAULT, P.; SAWADE, H.; HEPPKE, G.; NAIR, G. G.; JÁKLI, A. Ferroelectric-chiral-antiferroelectric-racemic liquid crystal phase transition of bent-shape molecules. *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics*, v. 66, n. 2, p. 1–5, 2002. ISSN 1063651X.
- REINITZER, F. Contributions to the knowledge of cholesterol. *Liquid Crystals*, v. 5, n. 1, p. 7–18, 1989. ISSN 13665855.
- SANTOS, S. J.; ANDRADE, J.; PEREIRA, E. Simultaneous rectification of heat and light using liquid crystal. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 124, n. 9, p. 94501, 2018. ISSN 10897550.
- SAPTI, M. Production and Application of Biosensors: A Brief Review. *Kemampuan Koneksi Matematis (Tinjauan Terhadap Pendekatan Pembelajaran Savi)*, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 2019. ISSN 1098-6596.
- STOJKOVIĆ, B. P.; PINES, D. The Anomalous Hall Effect in YBa₂Cu₃O₇. *Physical Review Letters*, v. 76, n. 5, p. 811–814, 1996. ISSN 10797114.
- STROHM, C.; RIKKEN, G. L.; WYDER, P. Phenomenological evidence for the phonon hall effect. *Physical Review Letters*, v. 95, n. 15, p. 1–4, 2005. ISSN 00319007.
- SUGII, K.; SHIMOZAWA, M.; WATANABE, D.; SUZUKI, Y.; HALIM, M.; KIMATA, M.; MATSUMOTO, Y.; NAKATSUJI, S.; YAMASHITA, M. Thermal Hall Effect in a Phonon-Glass Ba₃CuSb₂O₉. *Physical Review Letters*, v. 118, n. 14, p. 145902, 2017. ISSN 10797114. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.118.145902>>.
- TAKEZOE, H.; TAKANISHI, Y. Bent-core liquid crystals: Their mysterious and attractive world. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, v. 45, n. 2 A, p. 597–625, 2006. ISSN 00214922.
- TAMILENTHI, V. P. The banana-shaped salen-type liquid crystal compound derived from 4, 4' diamino sulfone: synthesis and characterisation. v. 1, n. 2, p. 5–8, 2010.
- THIEL, J.; POEPELMEIER, K. Anomalous Hall Effect in YBa₂Cu₃O₇. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Incorporating Nonlinear Optics*, v. 184, n. 1, p. 291–295, 1990. ISSN 1044-1859.
-

THISAYUKTA, J.; NAKAYAMA, Y.; KAWAUCHI, S.; TAKEZOE, H.; WATANABE, J. Distinct formation of a chiral smectic phase in achiral banana-shaped molecules with a central core based on a 2,7-dihydroxynaphthalene unit. *Journal of the American Chemical Society*, v. 122, n. 31, p. 7441–7448, 2000. ISSN 00027863.

VORLÄNDER, D. Die Richtung der Kohlenstoff-Valenzen in Benzol-Abkömmlingen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, v. 62, n. 10, p. 2831–2835, 1929.

WALBA, D. M. Liquid Crystals from Bent-Core Molecules. *Tutorial*, 2001.

WANG, J. S.; ZHANG, L. Phonon hall thermal conductivity from the Green-Kubo formula. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, APS, v. 80, n. 1, p. 12301, 2009. ISSN 10980121.

YELAMAGGAD, C. V.; SHASHIKALA, I.; RAO, D. S. S.; PRASAD, S. K. Bent-core V-shaped mesogens consisting of salicylaldimine mesogenic segments: Synthesis and characterization of mesomorphic behaviour. *Liquid Crystals*, v. 31, n. 7, p. 1027–1036, 2004. ISSN 02678292.

ZHANG, L.; WANG, J. S.; LI, B. Phonon Hall effect in four-terminal nano-junctions. *New Journal of Physics*, v. 11, 2009. ISSN 13672630.

APÊNDICE A – Operações com os parâmetros de ordem.

A fase $(N_T + 2)^*$ é nemática tetraédrica, com simetria D_2 , que exhibe simetria de rotação em torno de dois dos seus eixos nemáticos. Consideramos a simetria ao longo do eixo $+z$ e tomamos os parâmetros de segunda e terceira ordem.

$$S_{ij} = S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right), \quad (\text{A.1})$$

$$B_1 = k_{an} (m_i m_j - l_i l_j) \quad (\text{A.2})$$

$$T^{ijk} = T (\cos \theta_1 I_1^{ijk} + \sin \theta_1 \cos \theta_2 I_2^{ijk} + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_3 I_6^{ijk} + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \sin \theta_3 I_7^{ijk}). \quad (\text{A.3})$$

Desta forma, matricialmente, teremos que:

$$S_{ij} = S \begin{pmatrix} n_x n_x - \frac{1}{3} \delta_{xx} & n_x n_y - \frac{1}{3} \delta_{xy} & n_x n_z - \frac{1}{3} \delta_{xz} \\ n_y n_x - \frac{1}{3} \delta_{yx} & n_y n_y - \frac{1}{3} \delta_{yy} & n_y n_z - \frac{1}{3} \delta_{yz} \\ n_z n_x - \frac{1}{3} \delta_{zx} & n_z n_y - \frac{1}{3} \delta_{zy} & n_z n_z - \frac{1}{3} \delta_{zz} \end{pmatrix} = S \begin{pmatrix} \frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3} \end{pmatrix}$$

$$B_1 = k_{an} \begin{pmatrix} m_x m_x - l_x l_x & m_x m_y - l_x l_y & m_x m_z - l_x l_z \\ m_y m_x - l_y l_x & m_y m_y - l_y l_y & m_y m_z - l_y l_z \\ m_z m_x - l_z l_x & m_z m_y - l_z l_y & m_z m_z - l_z l_z \end{pmatrix} = k_{an} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

Temos que T é a amplitude e θ são os ângulos de parametrização, seus respectivos valores foram fixados como sendo: $T_0 = 1$, $\theta_1 = \theta_2 = 90^\circ$ e $\theta_3 = 60^\circ$. O tensor de terceira ordem T^{ijk} está relacionado com I^{ijk} , tensor base ortonormal de terceira ordem, que representa uma transformação sob o grupo de rotação tridimensional. Temos interesse nos parâmetros $I_{6,7}^{ijk}$, neste caso, tomamos $I_{1,2}^{ijk} = 0$, que nos dá:

$$T^{ijk} = \sum_{\mu} T_{\mu} I_{\mu}^{ijk}, \quad (\text{A.4})$$

$$T^{ijk} = T_0 \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_3 I_6^{ijk} + T_0 \sin \theta_1 \sin \theta_2 \sin \theta_3 I_7^{ijk} = T_6^{ijk} + T_7^{ijk}, \quad (\text{A.5})$$

$$T_6^{ijk} = T_0 \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_3 I_6^{ijk}, \quad (\text{A.6})$$

$$T_7^{ijk} = T_0 \sin \theta_1 \sin \theta_2 \sin \theta_3 I_7^{ijk}. \quad (\text{A.7})$$

Os tensores ortonormais são tidos como segue:

$$I_6^{ijz} = \frac{1}{\sqrt{6}} [n_i (m_j m_z - l_j l_z) + n_j (m_i m_z - l_i l_z) + n_z (m_i m_j - l_i l_j)]; \quad (\text{A.8})$$

$$\begin{aligned}
I_6^{xxz} &= \frac{1}{\sqrt{6}} [n_x(m_x m_z - l_x l_z) + n_x(m_x m_z - l_x l_z) + n_z(m_x m_x - l_x l_x)] = 0 \\
I_6^{xyz} &= \frac{1}{\sqrt{6}} [n_x(m_y m_z - l_y l_z) + n_y(m_x m_z - l_x l_z) + n_z(m_x m_y - l_x l_y)] = 0 \\
I_6^{xzz} &= \frac{1}{\sqrt{6}} [n_x(m_z m_z - l_z l_z) + n_z(m_x m_z - l_x l_z) + n_z(m_x m_z - l_x l_z)] = -\frac{1}{\sqrt{6}} \\
I_6^{yxz} &= \frac{1}{\sqrt{6}} [n_y(m_x m_z - l_x l_z) + n_x(m_y m_z - l_y l_z) + n_z(m_y m_x - l_y l_x)] = 0 \\
I_6^{yyz} &= \frac{1}{\sqrt{6}} [n_y(m_y m_z - l_y l_z) + n_y(m_y m_z - l_y l_z) + n_z(m_y m_y - l_y l_y)] = 0 \\
I_6^{yzz} &= \frac{1}{\sqrt{6}} [n_y(m_z m_z - l_z l_z) + n_z(m_y m_z - l_y l_z) + n_z(m_y m_z - l_y l_z)] = 0 \\
I_6^{zxx} &= \frac{1}{\sqrt{6}} [n_z(m_x m_z - l_x l_z) + n_x(m_z m_z - l_z l_z) + n_z(m_z m_x - l_z l_x)] = -\frac{1}{\sqrt{6}} \\
I_6^{zyz} &= \frac{1}{\sqrt{6}} [n_z(m_y m_z - l_y l_z) + n_y(m_z m_z - l_z l_z) + n_z(m_z m_y - l_z l_y)] = 0 \\
I_6^{zzz} &= \frac{1}{\sqrt{6}} [n_z(m_z m_z - l_z l_z) + n_z(m_z m_z - l_z l_z) + n_z(m_z m_z - l_z l_z)] = 0
\end{aligned}$$

$$I_6^{ijz} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ 0 & 0 & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

$$I_7^{ijz} = \frac{1}{\sqrt{6}} (n_i m_j l_z + n_i l_j m_z + m_i l_j n_z + m_i n_j l_z + l_i n_j m_z + l_i m_j n_z); \quad (\text{A.9})$$

$$\begin{aligned}
I_7^{xxz} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (n_x m_x l_z + n_x l_x m_z + m_x l_x n_z + m_x n_x l_z + l_x n_x m_z + l_x m - x n_z) = 0 \\
I_7^{xyz} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (n_x m_y l_z + n_x l_y m_z + m_x l_y n_z + m_x n_y l_z + l_x n_y m_z + l_x m_y n_z) = \frac{1}{\sqrt{6}} \\
I_7^{xzz} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (n_x m_z l_z + n_x l_z m_z + m_x l_z n_z + m_x n_z l_z + l_x n_z m_z + l_x m_z n_z) = 0 \\
I_7^{yxz} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (n_y m_x l_z + n_y l_x m_z + m_y l_x n_z + m_y n_x l_z + l_y n_x m_z + l_y m_x n_z) = \frac{1}{\sqrt{6}} \\
I_7^{yyz} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (n_y m_y l_z + n_y l_y m_z + m_y l_y n_z + m_y n_y l_z + l_y n_y m_z + l_y m_y n_z) = 0 \\
I_7^{yzz} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (n_y m_z l_z + n_y l_z m_z + m_y l_z n_z + m_y n_z l_z + l_y n_z m_z + l_y m_z n_z) = 0 \\
I_7^{zxx} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (n_z m_x l_z + n_z l_x m_z + m_z l_x n_z + m_z n_x l_z + l_z n_x m_z + l_z m_x n_z) = 0 \\
I_7^{zyz} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (n_z m_y l_z + n_z l_y m_z + m_z l_y n_z + m_z n_y l_z + l_z n_y m_z + l_z m_y n_z) = 0 \\
I_7^{zzz} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (n_z m_z l_z + n_z l_z m_z + m_z l_z n_z + m_z n_z l_z + l_i n_j m_z + l_z m_z n_z) = 0
\end{aligned}$$

$$I_7^{ijz} = \begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{6}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Por fim, usamos a equação de condução de calor, lei de Fourier, para incorporarmos na condutividade térmica Λ_{ij} , seus valores isotrópico k_{iso} e anisotrópico k_{an} . Por simplicidade, definimos $B_1 = k_{an}$, desta forma:

$$\Lambda_{ij} = k_{iso}\delta^{ij} + k_{an} \left(n_i n_j - \frac{1}{3}\delta_{ij} \right) + B_1(m_i m_j - l_i l_j) + \sum_k T^{ijk} \partial_k T, \quad (\text{A.10})$$

$$k_{ij} = k_{iso}\delta_{ij} + k_{an} \left(n_i n_j - \frac{1}{3}\delta_{ij} \right), \quad (\text{A.11})$$

$$k_{iso} = \frac{k_{\parallel} + 2k_{\perp}}{3}, \quad (\text{A.12})$$

$$k_{an} = k_{\parallel} - k_{\perp}. \quad (\text{A.13})$$

Sendo que os termos k_{\parallel} e k_{\perp} representam os valores das condutividades térmicas nas direções paralela e perpendicular. Sendo assim, nossa expressão se torna:

$$\vec{q} = - \begin{pmatrix} k_{iso} - \frac{2k_{an}}{3} & T_7 & 0 \\ T_7 & k_{iso} - \frac{2k_{an}}{3} & 0 \\ 0 & 0 & k_{iso} - \frac{4k_{an}}{3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \partial_z T \end{pmatrix}.$$

ANEXO A – Fases *bent-core* e seus tensores parâmetros de ordem.

$$\begin{aligned}
 N &\rightarrow Q_{ij} = S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) = Q_3^{ij} \\
 V &\rightarrow Q_{ij} = S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) + T_1^{ijk} \\
 T &\rightarrow Q_{ij} = T_6^{ijk} + T_7^{ijk} \\
 N_T &\rightarrow Q^{ij} = S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) + T_6^{ijk} + T_7^{ijk} \\
 N + 2 &\rightarrow Q_{ij} = S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) + B_1(m_i m_j - l_i l_j) + B_2(m_i m_j + l_i l_j) \\
 N + 3 &\rightarrow Q_{ij} = S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) + T_2^{ijk} + T_3^{ijk} \\
 (N_T + 2)^* &\rightarrow Q_{ij} = S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) + B_1(m_i m_j - l_i l_j) + T_6^{ijk} + T_7^{ijk} \\
 V + 2 &\rightarrow Q_{ij} = S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) + B_1(m_i m_j - l_i l_j) + T_1^{ijk} + T_6^{ijk} \quad \text{ou} \\
 &Q_{ij} = S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) + B_1(m_i m_j - l_i l_j) + T_2^{ijk} + T_4^{ijk} \\
 V + 3 &\rightarrow Q_{ij} = S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) + T_1^{ijk} + T_2^{ijk} + T_3^{ijk} \\
 (V_T + 2)^* &\rightarrow Q_{ij} = S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) + B_1(m_i m_j - l_i l_j) + T_1^{ijk} + T_6^{ijk} + T_7^{ijk} \quad \text{ou} \\
 &Q_{ij} = S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) + B_1(m_i m_j - l_i l_j) + T_2^{ijk} + T_4^{ijk} + T_5^{ijk} \\
 N + V &\rightarrow Q_{ij} = S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) + B_1(m_i m_j - l_i l_j) + Q_3^{ij} + T_1^{ijk} + T_2^{ijk} + T_4^{ijk} + T_6^{ijk}
 \end{aligned}$$