

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

Efeitos de Superfícies de Contorno na Orientação de Cristais Líquidos Liotrópicos

Ivan Helmuth Bechtold

Orientadora: Profa. Dra. Elisabeth Andreoli de Oliveira

Colaborador: Dr. Jean-Jacques Bonvent

Dissertação de Mestrado
apresentada ao Instituto
de Física da Universidade
de São Paulo.

SÃO PAULO

2000

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

Data da defesa da dissertação: 19 de maio de 2000.

Membros da banca examinadora:

Profa. Dra. Elisabeth Andreoli de Oliveira (Orientadora) - IFUSP

Profa. Dra. Márcia Carvalho de Abreu Fantini - IFUSP

Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista - UEM

SÃO PAULO

A meus pais
Helmuth e Elvira,
por tudo que
representam para mim.

Conteúdo

Agradecimentos	ii
Resumo	iv
Abstract	v
1 Introdução	1
1.1 Cristais líquidos	1
1.1.1 Cristais líquidos termotrópicos	2
1.1.2 Cristais líquidos liotrópicos	3
1.2 Classificação de mesofases	4
1.2.1 Fase nemática	5
1.3 Objetivos	6
2 Fundamentos Teóricos	9
2.1 Parâmetro de ordem escalar	9
2.2 Teoria elástica contínua	11
2.2.1 Equação fundamental	12
2.2.2 Constantes elásticas	14
2.2.3 Efeito de campo externo	15
2.3 Aplicações da teoria elástica contínua	17
2.3.1 Comprimento de coerência magnética	18
2.3.2 Transição de Fredericksz	21

2.4	Cálculo da transmitância em um meio anisotrópico	24
2.5	Energia de ancoramento	26
2.5.1	Modelo “dry-friction” e estados críticos	28
2.6	Efeitos de superfície	32
2.6.1	Orientação induzida por efeitos de superfície	32
2.6.2	Orientação induzida por esfregamento	35
2.7	Propriedades de relaxação	35
2.7.1	Processo de relaxação	36
2.8	Preparação da amostra	38
2.9	Medida de birrefringência	39
2.10	Preparação de celas	41
2.10.1	Deposição de polímeros	42
2.10.2	Esfregamento superficial	42
2.11	Microscopia de força atômica	43
2.11.1	Forças a distâncias microscópicas	43
2.12	Medida de transmitância	45
2.13	Per...l do diretor na amostra	47
2.13.1	Per...l “arctg”	47
2.13.2	Per...l para amostras menos espessas	49
3	Resultados Experimentais e Discussão	52
3.1	Medida de birrefringência	52
3.2	Topologia das superfícies	53
3.3	Observações ópticas	61
3.4	Medida de transmitância	64
3.4.1	Processo de reorientação	69
3.4.2	Processo de relaxação	75
4	Conclusões e perspectivas	78

Agradecimentos

Agradeço à Deus por ser um alicerce em minha vida, que me transmite segurança e conforto.

À algumas pessoas muito especiais: Isolete (irmã), Fredi (irmão), Eliane (cunhada), Matheus (sobrinho) e Ise (namorada); com imenso carinho e respeito que tenho por elas agradeço pelo apoio e compreensão nessa etapa da minha vida.

À Profa. Dra. Elisabeth Andreoli de Oliveira pela oportunidade que me concedeu, e principalmente pela sua orientação, que de uma maneira clara e objetiva sempre me direcionou para um bom desenvolvimento desse trabalho. Acima de tudo pela amizade.

Ao Jean Jacques pelas discussões, dicas e incentivos que aumentaram meus conhecimentos sobre o assunto, também pela amizade sincera que construímos.

Aos demais colegas do Grupo de Fluidos Complexos: professores, estudantes, técnicos e funcionários que sempre estiveram dispostos a me ajudar. Principalmente à Letícia pelo seu empenho na resolução de problemas ligados ao trabalho.

Ao Prof. Roberto Mendonça Faria do Instituto de Física da USP - São Carlos por gentilmente disponibilizar o equipamento de microscopia de força atômica, para que fosse possível a realização dessas medidas. E ao técnico Marcelo A. P. da Silva pela sua competência nas medições. À Profa. Débora Balogh do mesmo Instituto, por fornecer o polímero utilizado no trabalho.

Aos companheiros da república: Evaldo, Evandro e Gustavo que se tornaram minha família aqui em São Paulo.

Agradeço ainda aos amigos que incentivaram minha vinda para cá, como o Prof. Wagner Figueiredo do Departamento de Física - UFSC, ao Lúcio e muitos outros.

E é claro aos muitos amigos que tive a oportunidade de conhecer aqui.

À FAPESP pelo auxílio financeiro.

Resumo

Para uso em aplicações tecnológicas os cristais líquidos são geralmente confinados em células, onde a interação do cristal líquido com a superfície de contorno é de grande importância para o bom desempenho do dispositivo. Os cristais líquidos liotrópicos em particular, possuem propriedades físicas muito mais complexas que os termotrópicos, que não são conhecidas em sua totalidade. Dessa forma, desenvolvemos um estudo com o objetivo de investigar a influência da superfície na configuração de uma amostra de cristal líquido liotrópico.

Utilizamos alguns tratamentos de superfície para alterar as condições de contorno e investigar a orientação induzida ao cristal líquido. Esses tratamentos alteram as propriedades físico-químicas das superfícies, tais como o caráter hidrofílico (utilizando lâminas de vidro) e hidrofóbico (utilizando lâminas de vidro recobertas com polímero). Outro tratamento empregado consiste no esfregamento dos substratos ao longo de uma direção preferencial que pode alterar a topografia das superfícies. Variamos a espessura da amostra para comparar os efeitos devido às interações da superfície em relação às interações entre as moléculas no volume.

Efetuamos análise de textura da amostra de cristal líquido liotrópico após colocada nas células fabricadas com os substratos tratados. Através de medidas de transmitância de um feixe de luz polarizada pela amostra, investigamos os processos dinâmicos de reorientação e relaxação induzidos por um campo magnético externo.

Abstract

The use of liquid crystals (LC) in technological applications (LC displays) implies that these materials might be confined in thin cells, where the interactions with the boundary surfaces are of great importance for a good performance of such displays. The physical properties of lyotropic liquid crystals, in particular, are much more complex than those of thermotropic LC, and are not up to now completely understood. Therefore, we have performed a study with the objective of investigating the influence of the boundary surface on the configuration of a lyotropic liquid crystal sample.

Different surface treatments were used to modify the boundary conditions and to investigate the orientation induced to the liquid crystal. These surface treatments may affect the physico-chemical properties of the surfaces, such as the hydrophilicity (using clean glass plates) and hydrophobicity (by coating the glass plates with a polymer). Another treatment that has been used is the unidirectional rubbing of the substrates that can change the surfaces topography. The sample thickness was also varied in order to compare the effects due to surface interactions with respect to the intermolecular interactions in the bulk.

We have performed an analysis of the texture of the lyotropic liquid crystal sample once confined in the cells built from the treated substrates. By means of the measurements of the intensity of a polarized light beam crossing the sample, we have investigated the dynamics of the reorientation and relaxation processes induced by an external magnetic field.

Capítulo 1

Introdução

1.1 Cristais Líquidos

O estudo dos cristais líquidos começou em 1888 quando um botânico austríaco chamado Friedrich Reinitzer observou que um material conhecido como benzoato de colesterila tinha dois distintos pontos de fusão [1]. Em seus experimentos, Reinitzer primeiramente aumentou a temperatura de uma amostra sólida, e observou que esta amostra transitou para um líquido turvo e aumentando mais a temperatura, o material transitou novamente para um líquido transparente. Por causa deste trabalho, Reinitzer é frequentemente citado como descobridor de uma nova fase da matéria - a fase líquida cristalina. Na mesma época, Otto Lehmann observou que substâncias como oleato de amônio e p-azoxi-fenetol fundiam, passando por um estado intermediário no qual o líquido era birrefringente [2]. Coube a Lehmann a designação "cristal líquido" por pensar que a única diferença entre os cristais líquidos e os cristais sólidos se resumia ao grau de fluidez.

Os cristais líquidos, na verdade, representam um número diferente de estados da matéria, nos quais o grau de ordem molecular é intermediário, entre a ordem orientacional e a posicional de longo alcance dos sólidos cristalinos, e a desordem de longo alcance dos líquidos isotrópicos e gases [3]. Veja esquema abaixo:



Os cristais líquidos apresentam anisotropias em suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, semelhantes às de um sólido cristalino anisotrópico, e propriedades mecânicas semelhantes aos líquidos, o que caracteriza sua fluidez. São classificados em mesofases essencialmente por sua simetria e grau de ordenamento.

A motivação para o estudo dos cristais líquidos se deve ao fato que desde as primeiras observações experimentais, até hoje, eles constituem-se num sistema extremamente interessante devido às possibilidades de aplicações tecnológicas (mostradores digitais, sensores de temperatura, etc..) e devido ao grande interesse na pesquisa básica em físico-química e áreas multidisciplinares.

Os materiais que apresentam mesofases líquido-cristalinas se dividem em duas grandes categorias, de acordo com os parâmetros mais relevantes nas transições de fase; os termotrópicos e os liotrópicos [4].

1.1.1 Cristais líquidos termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos (CLT) são constituídos por substâncias orgânicas, compostas por moléculas anisométricas (moléculas alongadas ou em forma de disco). Os parâmetros relevantes nas transições de fase são basicamente a temperatura e a pressão.

Os CLT podem ser classificados em dois tipos: enantiotrópicos, os quais podem ser obtidos pela diminuição da temperatura de um líquido ou pelo aumento da temperatura de um sólido, sendo a transição reversível; e monotrópicos, os quais podem ser obtidos por um aumento na temperatura de um sólido ou pela diminuição na temperatura de um líquido, mas não ambos [5].

A importância dos CLT não está apenas nos aspectos de pesquisa básica em física e química, mas também por suas aplicações tecnológicas, como fabricação de dispositivos eletro-ópticos e sensores de temperatura e pressão.

1.1.2 Cristais Líquidos Iotrópicos

As primeiras observações dessas estruturas foram feitas em 1950 por Elliott e Ambrose. Eles observaram a formação de uma fase líquida birrefringente dissolvendo-se poli- γ -benzil-L-glutamato (PBLG) em clorofórmio.

Os cristais líquidos liotrópicos (CLL) são sistemas químicos compostos por dois ou mais constituintes. Eles são misturas de compostos anfílicos em um solvente, em geral a água. Compostos anfílicos são caracterizados por possuírem na mesma molécula dois grupos que diferem grandemente em suas propriedades de solubilidade. Uma parte da molécula é hidrofílica, altamente solúvel em água ou outros solventes polares; enquanto a outra parte é hidrofóbica, altamente solúvel em hidrocarbonetos ou solventes não-polares. (1) Alguns exemplos de grupos hidrofílicos: $-OH$; $-N(CH_3)_3Br$; $-CO_2H$; $-SO_3$; etc...; (2) alguns exemplos de grupos hidrofóbicos: $-C_nH_{2n+1}$; $-C_6H_4$; $-C_nH_{2n+1}$; e alguns radicais contendo longas cadeias de hidrocarbonetos, com ou sem anéis aromáticos incluídos. Dizemos portanto que a molécula é formada por uma cabeça polar e uma cauda carbônica.

Nessas misturas liotrópicas, as moléculas anfílicas acima de uma concentração, chamada concentração micelar crítica (cmc), formam aglomerados de moléculas que podem assumir formas e dimensões diferentes, chamadas micelas [6]. Na figura 1.1.1 representamos uma solução de moléculas anfílicas em água.

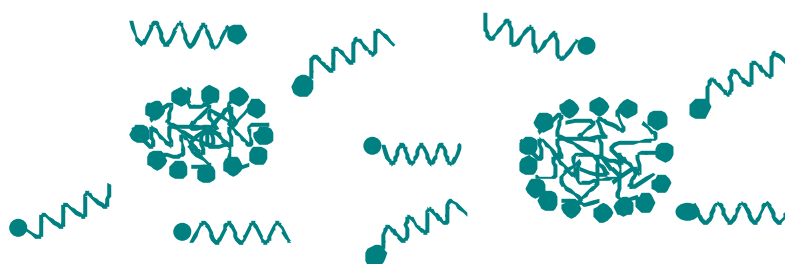


Fig. 1.1.1 Representa as moléculas anfílicas solúveis em água. Os aglomerados representam as micelas.

Vale observar que nas micelas as cabeças hidrofílicas estão localizadas em permanente contato com o solvente, enquanto as caudas hidrofóbicas são mantidas no interior das micelas sem contato com o solvente. É importante ressaltar que mesmo após o aparecimento de micelas, continuam havendo moléculas anfílicas dispersas na solução. Se utilizarmos solventes não-polares, serão formadas o que chamamos de micelas reversas, onde a cauda fica na parte exterior em contato com o solvente e a cabeça polar no interior.

Micelas não são entidades compostas por um número fixo de moléculas, tendo uma forma geométrica fixa. Elas podem ser consideradas como em equilíbrio com as moléculas anfílicas ao redor, e flutuando constantemente em tamanho e forma, em resposta à variações de temperatura. O tempo de vida médio de uma molécula anfílica numa micela é muito baixo, da ordem de 10^{-5} a 10^{-3} s [7].

Como mencionado anteriormente, os cristais líquidos caracterizam-se essencialmente pela sua ordem posicional e orientacional. Dessa forma, as mesofases líquido-cristalinas são caracterizadas pelos graus de liberdade que as moléculas de cristal líquido apresentam, através das simetrias de translação e rotação. Nesse sentido, as transições de fase são caracterizadas pela quebra na ordem posicional e orientacional das moléculas, aumentando ou diminuindo seus graus de liberdade. Por exemplo, ao variar a temperatura pode-se induzir à amostra uma ordem posicional em uma dimensão, dessa maneira ocorre uma transição de fase nemática para uma fase esmética.

Nos CLL as transições de fase podem ocorrer por variações da temperatura, pressão e concentração relativa dos compostos.

1.2 Classificação de mesofases

A classificação das mesofases, de acordo com suas propriedades estruturais e ordem molecular, foi feita em 1922 por Friedel, que propôs a divisão em três classes: nemáticas, colestéricas e esméticas [5]. Essa classificação foi inicialmente atribuída aos termotrópicos, visto que era o único sistema até então conhecido. Com o descobrimento dos liotrópicos, eles tiveram suas propriedades similarmente identificadas, apesar das diferenças quanto a natureza e ao processo de obtenção. Portanto, as teorias moleculares podem ser aplicadas,

tanto para termotrópicos como para liotrópicos, considerando apenas as propriedades de simetria macroscópica que caracterizam as mesofases.

No presente trabalho discutiremos apenas a mesofase liotrópica nemática.

1.2.1 Fase nemática

Do ponto de vista da estrutura molecular, nos cristais líquidos a fase nemática possui ordem orientacional de longo alcance, onde as micelas se orientam, em média, paralelas entre si, sendo que a ordem posicional é de curto alcance [5]. Esta ordem orientacional apenas é possível se os objetos (moléculas ou micelas) forem anisométricos, ou seja, não possuem simetria esférica.

Os cristais líquidos liotrópicos exibem uma variedade de mesofases, tais como as fases nemáticas (uniaxiais e biaxial), lamelar, hexagonal e retangular, dependendo das condições de concentração e temperatura. Uma particularidade do CLL é que para uma dada concentração, o sistema pode apresentar fases nemáticas uniaxiais (discótica e calamítica) e biaxial, variando-se a temperatura. Nos sistemas liotrópicos as transições de fase são acompanhadas por variações simultâneas do ordenamento e da forma dos agregados.

A fase nemática biaxial é possível quando o sistema é composto por dois tipos de moléculas anfífilas diferentes (para certas concentrações), que levam à formação de agregados moleculares biaxiais. Esses agregados podem ser representados por um objeto biaxial, como é mostrado na Figura 1.2.1. Na fase biaxial os agregados estão orientados em média ao longo das três direções do espaço x , y e z , isto é, existe uma ordem orientacional tri-dimensional. Nessa mesofase, o sistema apresenta propriedades macroscópicas anisométricas semelhantes a de um cristal biaxial.

Variações de temperatura introduzem flutuações de orientação dando origem às fases nemáticas uniaxiais. Quando existem flutuações de orientação em torno do eixo x , tem-se a fase nemática calamítica (também chamada de cilíndrica). Neste caso há apenas um eixo de simetria paralelo ao eixo x . A outra fase nemática uniaxial resulta de flutuações de orientação em torno do eixo z . Esta mesofase é conhecida como fase nemática discótica.

As fases nemáticas uniaxiais podem ser distinguidas também pela anisotropia da susceptibilidade diamagnética (\hat{A}_a) que é positiva na fase N_C e negativa na fase N_D .

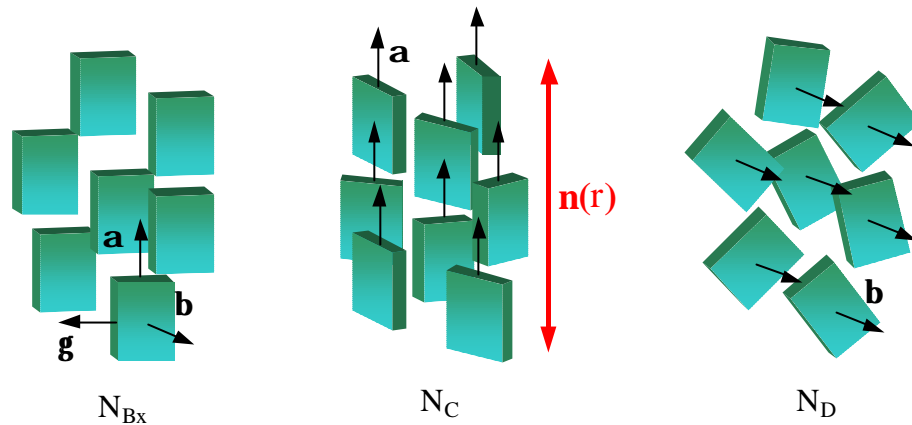


Fig. 1.2.1 Representação das mesofases através das flutuações de orientação em torno do eixo de simetria. Fase nemática biaxial (N_{Bx}); fases nemáticas uniaxiais: calamítica (N_C) e discótica (N_D). As dimensões típicas dos agregados micelares em uma solução (laurato de potássio / decanol / água) são: $l \gg 70\text{\AA}$, $r \gg 28\text{\AA}$ e $d \gg 35\text{\AA}$.

Na figura 1.2.1 $n(r)$ representa um vetor unitário, chamado de vetor diretor, definido pela orientação média de um grupo de agregados. Daqui em diante, tanto no desenvolvimento teórico como na discussão dos dados experimentais nos referimos sempre ao diretor $n(r)$.

1.3 Objetivos

Cristais líquidos podem ser orientados por campos externos (elétricos ou magnéticos), sendo que a configuração espacial de equilíbrio do diretor é fortemente relacionada às condições de contorno. As superfícies de contorno desempenham um papel importante na orientação de amostras de cristal líquido, mas as interações microscópicas, mesmo nos casos mais simples, ainda não são completamente entendidas [8]. Muitas teorias têm sido desenvolvidas para explicar os efeitos de superfície, mas os resultados experimentais e os modelos para a sua interpretação ainda não são concordantes.

Em cristais líquidos liotrópicos tem sido observado um processo lento de reorientação induzido por um campo magnético. Esse processo estaria relacionado com a orientação das camadas superficiais, supondo que há nessas camadas um deslizamento do diretor [9, 10].

O estudo de fenômenos superficiais nos cristais líquidos tornou-se importante devido ao interesse científico e tecnológico (displays eletro-ópticos, por exemplo). Tanto na pesquisa fundamental como nas aplicações tecnológicas, o cristal líquido é geralmente confinado em capilares ou celas para orientá-lo. As paredes do substrato impõem condições de contorno às camadas superficiais, as quais se propagam ao volume, interferindo na configuração da amostra. Objetivamos entender a natureza destes fenômenos e propor uma forma de controlá-los.

A técnica de microscopia óptica de luz polarizada nos permite analisar a textura da amostra quando introduzida nas celas, fornecendo informações sobre a orientação da amostra.

Uma maneira de determinar o efeito superficial sobre a amostra de cristal líquido é aplicar um campo externo. O campo induz a amostra uma orientação diferente daquela imposta pela superfície, alterando a configuração inicial. Portanto, através das medidas dinâmicas de reorientação e relaxação podemos “testar” a influência da superfície na orientação da amostra. As medidas do processo dinâmico são feitas com a técnica de transmitância de luz polarizada.

Dessa forma, com as técnicas mencionadas acima, objetivamos investigar o efeito da superfície na configuração da amostra. Realizamos tratamento superficial para variar o substrato utilizado na fabricação das celas. Utilizamos celas feitas de lâminas de vidro, e com deposição de polímero sobre as lâminas de vidro. Esses tratamentos alteram as propriedades físico-químicas do substrato (vidro! hidrofílico e polímero! hidrofóbico). Utilizamos o processo de esfregamento do substrato (processo mecânico no qual o substrato é esfregado com um tecido) para facilitar a orientação do cristal líquido e para variar a interação entre o substrato e a camada superficial de cristal líquido, interferindo nas propriedades de ancoramento. Variamos a espessura da cela, sugerindo que dessa maneira estamos aumentando a contribuição dos efeitos superficiais em relação ao vol-

ume. Fabricamos celas com espessuras de 200, 50 e 10¹ m.

Medidas de microscopia de força atômica forneceram informações sobre a topologia dos substratos utilizados. Buscamos analisar se o processo de esfregamento causa variações no substrato.

Com esse ...m, de...nimos no capítulo 2 inicialmente o parâmetro de ordem orientacional, apresentando a teoria elástica que será utilizada para descrever o comportamento dinâmico das amostras e as con...gurações de equilíbrio. Apresentamos ainda o cálculo da transmitância para um meio opticamente anisotrópico, pois utilizaremos a técnica de transmitância de luz polarizada nas medidas experimentais. Efetuamos um estudo teórico da energia de ancoramento, apresentando um modelo que nos permite calculá-la. O ancoramento é um parâmetro importante que caracteriza a interação entre o substrato e a camada super...cial de cristal líquido, sendo que a intensidade de ancoramento tem efeito direto nas propriedades dinâmicas da amostra. Analisamos os efeitos na orientação induzida ao cristal líquido devido ao con...namento e o esfregamento da superfície.

No capítulo 3 apresentamos as técnicas experimentais utilizadas, descrevendo a montagem utilizada para as medidas de transmitância e indicando as suas aplicações. É também feita uma descrição da preparação da amostra liotrópica e sua caracterização. Ainda apresentamos os procedimentos utilizados na construção das celas.

No capítulo 4 são apresentados os resultados experimentais obtidos na investigação das propriedades dinâmicas do sistema e na determinação da orientação dos agregados na presença de um campo magnético e quando este é removido. Neste estudo foram utilizadas celas de diferentes espessuras e as superfícies de contorno receberam diferentes tratamentos, tais como deposição de polímeros, esfregamento em uma direção preferencial ou ambos.

As conclusões desse trabalho são apresentadas no capítulo 5, assim como uma discussão sobre a continuidade desse trabalho.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

Neste capítulo realizamos um estudo teórico dos parâmetros importantes para a compreensão dos resultados obtidos. Também apresentamos teorias já existentes e bem fundamentadas na descrição do comportamento dos cristais líquidos quando colocados na presença de campos externos, como a teoria elástica contínua e suas aplicações. Resultados do estudo dessa teoria serão utilizados posteriormente no ajuste de curvas experimentais.

2.1 Parâmetro de ordem escalar

A identificação de um parâmetro de ordem apropriado para cristais líquidos nemáticos pode ser feita considerando a estrutura observada e a simetria que a fase exibe [4].

Como a simetria da fase nemática é menor que a da fase líquida isotrópica, isso pode ser expresso quantitativamente, definindo-se um parâmetro de ordem que seja, diferente de zero na fase nemática e nulo, por questões de simetria, na fase isotrópica.

Portanto, um parâmetro de ordem microscópico apropriado para determinar o grau de ordem orientacional do nemático pode ser dado por [5]:

$$S = \langle P_2(\cos \mu) \rangle; \quad (2.1)$$

onde S é definido como uma medida do alinhamento da fase, μ é o ângulo que o eixo de simetria da molécula ou micela da mesofase nemática faz com o diretor n e $\langle \dots \rangle$ representa uma média da função de distribuição $f(\cos \mu)$.

Assim, para fases nemáticas completamente ordenadas, $S = 1$ e para fases isotrópicas desordenadas $S = 0$. Valores intermediários descrevem graus de ordenamento intermediários entre a fase completamente ordenada e o líquido isotrópico. Portanto, S tem sido definido, de um ponto de vista microscópico, considerando uma média estatística do comportamento molecular individual.

Do ponto de vista macroscópico, o parâmetro de ordem pode ser diretamente relacionado a certas quantidades físicas determinadas experimentalmente, como a susceptibilidade diamagnética \hat{A} ou a constante dielétrica ϵ . Considerando como função resposta a anisotropia de susceptibilidade diamagnética \hat{A}_a , temos para o líquido isotrópico $\hat{A}_{\otimes} = \hat{A}_{\pm\otimes}$, onde $\otimes = 1; 2; 3$ representam os três eixos cartesianos e $\pm\otimes$ é o delta de Kronecker. Assim, para o líquido isotrópico a medida da susceptibilidade diamagnética nos fornece valores iguais para as três componentes.

Para a fase nemática uniaxial e considerando o eixo z paralelo ao eixo de simetria da fase, temos:

$$\hat{A}_{\otimes} = \begin{pmatrix} \hat{A}_{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & \hat{A}_{\gamma} & 0 \\ 0 & 0 & \hat{A}_k \end{pmatrix}; \quad (2.2)$$

onde \hat{A}_{γ} , representa a susceptibilidade perpendicular ao eixo de simetria e \hat{A}_k a susceptibilidade paralela. Assim, $\hat{A}_a = \hat{A}_k$ e \hat{A}_{γ} é a anisotropia de susceptibilidade diamagnética para fases nemáticas uniaxiais. Quando um campo magnético é aplicado à amostra de cristal líquido, a resposta ao campo vai depender da magnitude e sinal de \hat{A}_a . Para valores de \hat{A}_a positivos as moléculas orientam-se paralelas ao eixo z e para valores negativos o alinhamento das moléculas é perpendicular ao eixo z (plano $x-y$).

Portanto, do ponto de vista macroscópico, um parâmetro de ordem tensorial Q_{\otimes} , pode ser definido em termos da função resposta susceptibilidade diamagnética, extraíndo-se a parte anisotrópica de \hat{A}_{\otimes} :

$$Q_{\otimes} = G(\hat{A}_{\otimes} - \frac{1}{3} \text{tr}(\hat{A}_{\otimes}) \mathbf{1}): \quad (2.3)$$

O tensor Q_{\otimes} é um tensor real, simétrico e de traço nulo. A constante de normalização

G é definida convenientemente para ter $Q_{zz} = 1$, em um sistema completamente ordenado. Assim, com os eixos x e y escolhidos convenientemente para diagonalizar o tensor, o parâmetro de ordem pode ser escrito, na sua forma mais geral, incluindo todas as possíveis simetrias da fase nemática, como:

$$Q_{ij} = \begin{pmatrix} Q_1 & 0 & 0 \\ 0 & Q_2 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}(Q_1 + Q_2) \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

2.2 Teoria elástica contínua

Em um nemático ideal, as moléculas estão alinhadas ao longo de uma direção preferencial $n(r)$. Porém em circunstâncias reais a conformação observada não é uniforme, devido a efeitos de campos externos e de condições de contorno nas superfícies. Ocorrem então deformações ou distorções no alinhamento das moléculas, ou seja, o parâmetro de ordem Q_{ij} varia de um ponto para outro.

Nas situações mais usuais as variações de Q_{ij} ocorrem em distâncias maiores que as dimensões moleculares, de modo que podemos considerar o meio como um contínuo, sem descontinuidade na função Q_{ij} . Isto significa que se introduzirmos uma distorção em uma molécula, essa distorção se propaga à distâncias muito maiores que as dimensões moleculares. Tipicamente essas distorções propagam-se até distâncias de $1\ \mu\text{m}$, e as dimensões moleculares são da ordem de $20\ \text{Å}$.

Portanto podemos descrever o meio nemático como um meio contínuo, sem considerar os detalhes da estrutura na escala microscópica (molecular). Para construir uma teoria elástica devemos expressar uma densidade de energia livre em termos de Q_{ij} e de suas derivadas, e nesse procedimento utiliza-se cálculo variacional.

Para ilustrar o procedimento variacional usualmente empregado na determinação da configuração de equilíbrio do diretor consideremos um problema unidimensional. Consideramos que as superfícies da amostra estão localizadas em $z = \pm d/2$. No caso de ancoramento forte, ou seja, quando as condições de contorno impostas pelas superfícies são sempre satisfeitas, devemos procurar a função $\hat{A}(z)$ que extremiza o funcional

$$F[\hat{A}(z)] = \int_{j=d=2}^Z f[\hat{A}(z); \hat{A}^0(z); z] dz; \quad (2.5)$$

onde $\hat{A}^0(z) = d\hat{A}=dz$. As soluções que procuramos obedecem à equação de Euler-Lagrange

$$\frac{\partial f}{\partial \hat{A}} + \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \hat{A}^0} = 0; \quad 8 \ z \ 2 \ (j \ d=2; d=2); \quad (2.6)$$

e devem satisfazer às condições de contorno

$$\hat{A}(z = d=2) = \odot_1 \quad e \quad \hat{A}(z = j \ d=2) = \odot_2; \quad (2.7)$$

isto é, os valores de \hat{A} são conhecidos sobre o contorno. No caso de ancoramento fraco, quando a con...guração do diretor pode variar na superfície, consideramos um funcional na forma

$$F = \int_{j \ d=2}^Z f[\hat{A}(z); \hat{A}^0(z); z] dz + f_{S1}(\hat{A}_1) + f_{S2}(\hat{A}_2); \quad (2.8)$$

mas, agora, as quantidades $\hat{A}(z = j \ d=2)$ e $\hat{A}(z = d=2)$ não estão ...xas sobre o contorno. O funcional do presente problema contém, além da parte usual, integrada sobre a espessura da amostra d , dois outros termos que dependem apenas dos valores da função desconhecida sobre o contorno e que representam a energia de superfície. Neste caso, procuramos a função $\hat{A}(z)$ que é solução de (2.6) mas que agora satisfaz às seguintes condições de contorno:

$$\begin{aligned} i \ \frac{\partial f}{\partial \hat{A}^0} + \frac{df_{S1}}{d\hat{A}_1} &= 0; & z = j \ d=2 \\ \frac{\partial f}{\partial \hat{A}^0} + \frac{df_{S2}}{d\hat{A}_2} &= 0; & z = d=2; \end{aligned} \quad (2.9)$$

onde $\hat{A}_1 = \hat{A}(z = j \ d=2)$ e $\hat{A}_2 = \hat{A}(z = d=2)$.

2.2.1 Equação fundamental

O estado distorcido passa a ser descrito em termos de um campo vetorial $n(r)$, que a princípio não tem orientação preferencial no espaço, a não ser que seja imposta uma

condição de contorno. No entanto, deve-se respeitar as propriedades de simetria do meio, ou seja, $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ é um vetor unitário onde os sentidos (\mathbf{n} e $-\mathbf{n}$) são equivalentes. A orientação deve variar de maneira contínua no volume, de modo que podemos calcular $dn_{\alpha} = dx_{\alpha}$ (onde x é a variável espacial e $\alpha = 1; 2; 3$ representam os três eixos cartesianos ortogonais). Esta derivada deve ser igual a zero para o estado uniforme (não deformado), e diferente de zero para qualquer valor de α ou \mathbf{n} quando o sistema está distorcido. Dessa maneira, o termo acima pode ser considerado como o parâmetro de distorção, onde o sistema distorcido representa um estado de energia mais alto que o estado fundamental. Podemos escrever então a densidade da energia do estado distorcido como:

$$f = f_0 + \Phi f; \quad (2.10)$$

sendo f e f_0 as densidades de energia do estado distorcido e uniforme respectivamente, e $\Phi f > 0$ é uma função de n_{α} que tende a zero quando a derivada em relação a todas as coordenadas é zero. Podemos então, em função disso, expandir Φf em uma série de funções de n_{α} e $dn_{\alpha} = dx_{\alpha}$, considerando apenas os menores termos da série e de ordem quadrática, devido à simetria de inversão (\mathbf{n} e $-\mathbf{n}$), o que resulta nos termos da forma $(dn_{\alpha} = dx_{\alpha})^2$.

Em uma mola pode-se associar uma energia potencial armazenada na mola, proporcional ao quadrado da distorção, onde a constante de proporcionalidade é a constante da mola. De maneira análoga, considerando um potencial de interação do tipo harmônico, apenas os primeiros termos na expansão de $\Phi f \Rightarrow (dn_{\alpha} = dx_{\alpha})^2$ são idênticos com a amplitude de deformação. Pode-se identificar três tipos básicos de deformações, chamadas de "splay", "twist" e "bend" representadas esquematicamente na figura 2.2.1:

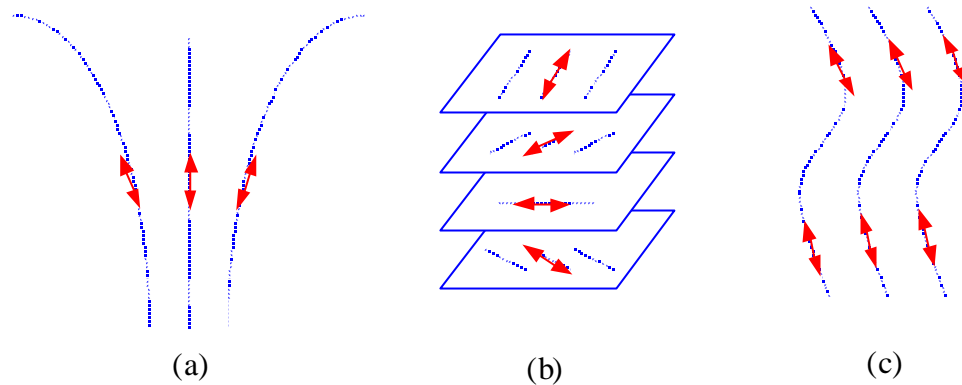


Fig. 2.2.1 Tipos de deformação do vetor diretor n . (a) "splay"; (b) "twist" e (c) "bend".

Definindo F_D como a aproximação do termo de distorção, obedecendo à algumas condições [11] obtemos que:

$$F_D = \frac{1}{2} [K_{11} (\nabla \cdot n)^2 + K_{22} (n \cdot \nabla n)^2 + K_{33} (\nabla \cdot n)^2]; \quad (2.11)$$

sendo, K_{11} ; K_{22} e K_{33} as constantes elásticas associadas aos termos de "splay", "twist" e "bend" respectivamente [4], o fator $\frac{1}{2}$ aparece como de...nição histórica.

2.2.2 Constantes elásticas

Os valores dos "Ks" devem ser positivos para que F_D seja positivo, o que garante estabilidade ao estado uniformemente alinhado. Uma análise dimensional dos "Ks", nos mostra que possuem unidades de [energia/comprimento]. Como para este caso a única energia envolvida é a energia de interação molécula-molécula ($\approx 2 \text{ kcal/mol} = 1;4 \cdot 10^{13} \text{ erg}$), e o comprimento típico relevante na interação é a distância de separação molecular ($\approx 14 \text{ \AA} = 1;4 \cdot 10^7 \text{ cm}$), temos que $K \approx 10^6 \text{ dyne}$ [12]. Os valores de K possuem dependência com a temperatura, na forma $K \approx hP_2(\cos \mu)^2$, onde $hP_2(\cos \mu)^2$ é o parâmetro de ordem local [4].

2.2.3 Efeito de campo externo

Sabemos que moléculas de cristais líquidos são diamagnéticas, eletricamente polarizáveis e anisotrópicas em suas propriedades magnéticas e elétricas. Sendo assim, a presença de um campo externo modifica a energia do sistema. Vamos analisar primeiramente o caso de um campo magnético, considerando novamente uma pequena região do espaço caracterizada por um vetor diretor $n(r)$, a susceptibilidade diamagnética em um pequeno volume pode ser considerada anisotrópica. Definindo $\hat{A}_k; \hat{A}_\perp$ como a susceptibilidade diamagnética por unidade de volume paralela e perpendicular ao vetor $n(r)$ respectivamente, a diferença $\hat{A}_a = \hat{A}_k - \hat{A}_\perp$ representa a anisotropia local. A anisotropia de susceptibilidade diamagnética é $\hat{A}_a = N h P_2(\cos \mu) (\chi_k - \chi_\perp)$, sendo N o número de moléculas por unidade de volume e $\chi_k; \chi_\perp$ a susceptibilidade diamagnética paralela e perpendicular ao maior eixo de simetria para moléculas alongadas [4]. Vamos assumir ainda que $\hat{A}_k > \hat{A}_\perp$ (anisotropia positiva) e que $h P_2(\cos \mu)$ é uniforme através do volume da amostra, implicando que \hat{A}_a , K_{11} ; K_{22} e K_{33} sejam independentes espacialmente.

Através da figura 2.2.2, obtemos que os momentos diamagnéticos induzidos, paralelo e perpendicular a $n(r)$ são respectivamente:

$$\begin{aligned} M_k &= H \hat{A}_k \cos \mu \\ M_\perp &= H \hat{A}_\perp \sin \mu: \end{aligned} \quad (2.12)$$

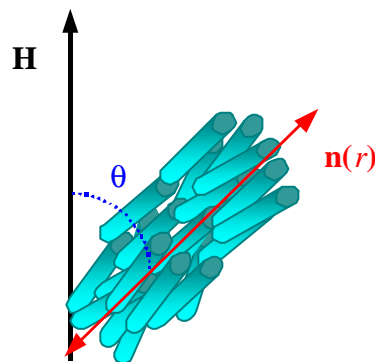


Fig. 2.2.2 Representa a orientação do eixo de simetria local (n) em relação a direção do campo externo (H).

O trabalho por unidade de volume realizado pelo campo magnético é:

$$\begin{aligned}
 W_M &= i \int_0^{Z_H} H^0 \, dH^0; & (2.13) \\
 &= i \int_0^{Z_H} (M_k^0 \cos \mu + M_\gamma^0 \sin \mu) dH^0; \\
 &= i \frac{1}{2} H^2 (\hat{A}_\gamma + \hat{A}_a \cos^2 \mu);
 \end{aligned}$$

descartando o termo invariante espacialmente, temos:

$$F_M = i \frac{1}{2} \hat{A}_a [H \, \epsilon \, n]^2; \quad (2.14)$$

De maneira análoga obtemos a contribuição do campo elétrico para a energia livre:

$$W_E = i \frac{1}{4} \int_0^{Z_E} D \, dE; \quad (2.15)$$

$$F_E = i \frac{1}{8} \Phi'' [E \, \epsilon \, n]^2; \quad (2.16)$$

sendo $\Phi'' = \epsilon_k - \epsilon_\gamma$, a diferença entre as constantes dielétricas paralela e perpendicular ao vetor diretor local.

Dessa maneira encontramos a densidade de energia total F de um sistema sob campos externos:

$$F = F_D + F_M + F_E$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{2} \left[K_{11} [r \, \epsilon \, n]^2 + K_{22} [n \, \epsilon \, r \, \epsilon \, n]^2 + K_{33} [n \, \epsilon \, r \, \epsilon \, n]^2 \right] + \hat{A}_a [H \, \epsilon \, n]^2 + \frac{1}{4} \Phi'' [E \, \epsilon \, n]^2; & (2.17)
 \end{aligned}$$

A densidade de energia associada às interações com campos externos contribuem com sinal negativo, diminuindo a energia do sistema. De fato, campos externos promovem ordenamento, ou seja, estados menos distorcidos.

Assim a energia livre total será dada por:

$$F = \int_{\text{vol}} F d^3r; \quad (2.18)$$

As equações (2.17) e (2.18) representam as equações fundamentais da teoria elástica contínua para cristais líquidos.

2.3 Aplicações da teoria elástica contínua

A energia F deve ser minimizada, com as condições de contorno adequadas para se obter o estado de equilíbrio. Em geral para a minimização da energia livre, assume-se uma forma funcional para n , utilizando o procedimento de Lagrange; para minimizar uma quantidade I , dada por:

$$I = \int_a^b dx G \left(y(x); \frac{dy(x)}{dx}; x \right); \quad (2.19)$$

obtendo-se as equações de Euler-Lagrange:

$$\frac{\partial G}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial G}{\partial (dy/dx)} \right) = 0; \quad (2.20)$$

A solução destas equações diferenciais permite obter a configuração $n(r)$ no estado de equilíbrio.

Em geral, as equações diferenciais são acopladas e não lineares, e a solução torna-se bastante complexa. Para simplificar o problema, é comum assumir que as constantes elásticas são iguais: $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$. Dessa maneira, a equação (2.17) pode ser escrita de uma forma mais simples:

$$F = \frac{1}{2} K \left[(r \cdot n)^2 + (r \cdot \epsilon n)^2 \right] + \frac{\hat{A}_a}{K} [H \cdot n]^2 + \frac{1}{4} \frac{C''}{K} [E \cdot n]^2; \quad (2.21)$$

Embora a solução seja aproximada, é bastante útil para a compreensão dos experimentos.

2.3.1 Comprimento de coerência magnética

Consideremos uma amostra semi-infinita de cristal líquido nemático com anisotropia de susceptibilidade diamagnética positiva, de um lado em contato por uma parede tratada, de forma que na superfície o diretor se orienta paralelo ao eixo-x, como é ilustrado na figura 2.3.1. Um campo magnético é aplicado na direção-z, fazendo com que o diretor se oriente nesta direção, longe da superfície.

Há uma região de transição da superfície até o volume, onde a orientação das moléculas varia no espaço, até estarem completamente orientadas na direção de \mathbf{H} .

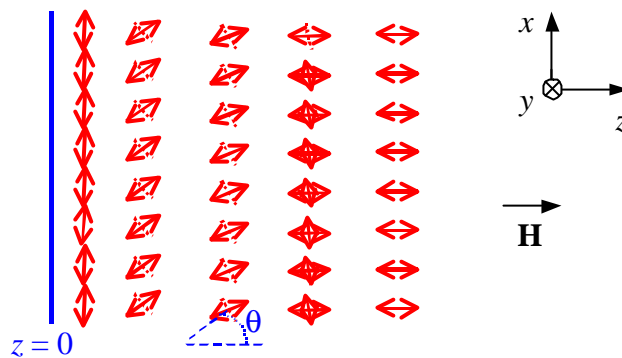


Fig. 2.3.1 Distorção do diretor quando as moléculas possuem orientação inicial (antes de ligar o campo magnético), paralela ao eixo x. Assume-se que as moléculas nemáticas são diamagnéticas e possuem anisotropia positiva.

Através da ...gura obtemos:

$$\begin{aligned} n_x &= \sin \mu(z) \\ n_y &= 0 \\ n_z &= \cos \mu(z); \end{aligned} \quad (2.22)$$

sendo $n(r) = n_x i + n_y j + n_z k$.

Utilizando a condição de constante única, e levando em conta a energia de interação com um campo magnético aplicado ao sistema, equação (2.21) temos que:

$$F(\mu; @\mu=@z) = \frac{1}{2} K \left(\frac{@\mu(z)}{@z} \right)^2 + \frac{\hat{A}_a}{K} [H \cos \mu(z)]^2 ; \quad (2.23)$$

Substituindo esses valores na equação (2.18) e aplicando as condições de Euler-Lagrange, equação (2.20), temos:

$$\frac{K}{H^2 \hat{A}_a} \frac{d^2 \mu(z)}{dz^2} ; \sin \mu \cos \mu = 0; \quad (2.24)$$

O termo $\frac{K}{H^2 \hat{A}_a}$ possui dimensões de [comprimento]², e denominamos este termo como »², onde » é o comprimento de coerência magnética, ou seja, o comprimento escalar característico, abaixo do qual o campo magnético não exerce mais influência na orientação relativa das moléculas.

Multiplicando ambos os termos por $i \frac{d\mu}{dz}$ e utilizando a relação:

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dz} \left(\mu \frac{d\mu}{dz} \right) = \frac{d^2 \mu}{dz^2} \mu \frac{d\mu}{dz} ;$$

temos:

$$\frac{»^2}{2} \frac{d}{dz} \left(\mu \frac{d\mu}{dz} \right) = \sin \mu \cos \mu \frac{d\mu}{dz}; \quad (2.25)$$

efetuando a integral dos dois lados, resulta:

$$\mu \frac{d\mu}{dz} = C + \frac{\sin^2 \mu}{\lambda^2} \quad (2.26)$$

A constante de integração é ...xada utilizando a condição que $z \rightarrow \infty$; $\mu \rightarrow 0$ e $\frac{d\mu}{dz} \rightarrow 0$, logo, $C = 0$, portanto:

$$\frac{d\mu}{dz} = -\frac{\sin \mu}{\lambda} \quad (2.27)$$

Escolhendo o sinal negativo para $z > 0$ e integrando novamente, obtemos a solução da equação:

$$\mu(z) = 2 \arctg \exp \left[\frac{z}{\lambda} \right]^{3/4} \quad (2.28)$$

Esta solução é válida para $z \geq 0$, e mostra que a orientação das moléculas é paralela ao campo, exceto em uma pequena região próxima à superfície de contorno ($z = 0$), ao longo de uma espessura λ , veja ...gura 2.3.2:

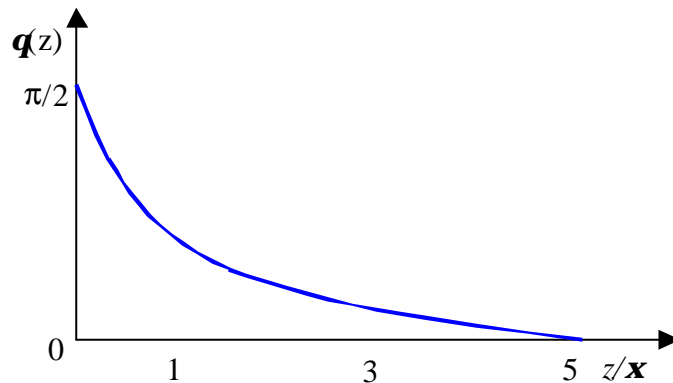


Fig. 2.3.2 Ângulo de deformação do diretor em função da distância da parede. A distância está representada em unidades de λ .

Como podemos ver, λ define a escala dos fenômenos magnéticos nos cristais líquidos nemáticos. Para valores típicos dos CLL: $K \gg 10^6$ dyne; $\hat{A}_a \gg 10^8$ e $H \gg 10$ KG o valor de $\lambda \gg 10^1$ m.

A equação (2.28) será utilizada posteriormente para simular a configuração do diretor na amostra.

2.3.2 Transição de Freedericksz

Vamos considerar uma cela de cristal líquido nemático, onde o diretor possui uma orientação preferencial \mathbf{n}_0 perpendicular à superfície, em ambas as paredes da cela, como mostra a figura 2.3.3. Esta análise foi feita primeiramente por Freedericksz em 1927 [13], observando interessantes mudanças nas suas propriedades ópticas quando era aplicado um campo magnético externo normal ao diretor (direção-x na figura 2.3.3). Ele percebeu a existência de um campo crítico (H_C), abaixo do qual não há orientação das moléculas de cristal líquido. Posteriormente, Zocher [14] mostrou que a observação de Freedericksz pode ser explicada aplicando-se a teoria elástica contínua.

A observação de Freedericksz é hoje um fenômeno bem estudado, com muitas aplicações em "displays" de cristal líquido. Utilizaremos então o problema proposto por Freedericksz para calcular o campo crítico H_C , para isso precisamos assumir duas condições: (1) o ancoramento entre o cristal líquido e a superfície é forte, isto é, as condições de contorno impostas pela superfície são sempre satisfeitas, independente da intensidade do campo magnético aplicado e (2) a direção preferencial de alinhamento na superfície é normal ou paralela a superfície de contorno [5].

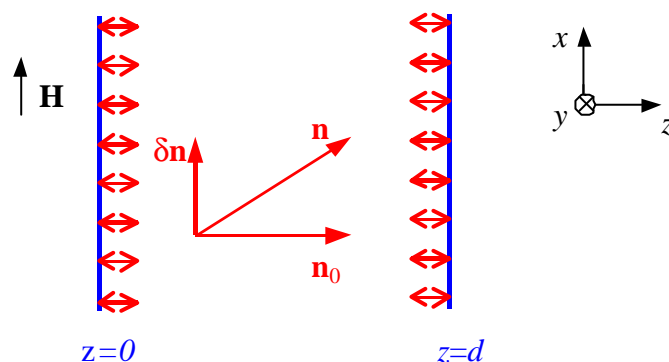


Fig. 2.3.3 Representa os vetores diretores locais numa cela de Freedericksz, indicando os vetores que representam os estados: perturbado ($\pm\mathbf{n}$) e não-perturbado (\mathbf{n}_0).

Consideramos que no estado não perturbado o campo magnético H não exerce influência na orientação local do diretor local ($n \gg n_0$), caso mais geral, para H ligeiramente maior que H_C , de forma que $n = n_0 + \pm n$. Assumimos ainda que a distorção ocorre apenas na direção z . Utilizando a aproximação de constante única, a energia de distorção da equação (2.21) torna-se:

$$F_D = \frac{1}{2} K \frac{\partial \pm n}{\partial z}^2 \quad (2.29)$$

O termo relativo a contribuição magnética será:

$$F_M = i \frac{1}{2} \hat{A}_a H^2 \partial n^2 \quad (2.30)$$

É conveniente analisar $\pm n$ em séries de Fourier, $\pm n = \sum_q \pm n_q \sin(qz)$ onde: $q = v\lambda = d$ (v é uma variável positiva). Aplicando essa forma de $\pm n$ nas equações (2.29) e (2.30), temos:

$$F_D = \frac{1}{2} K \sum_q q^2 \pm n_q^2 \cos^2(qz) \quad (2.31)$$

$$F_M = i \frac{1}{2} \hat{A}_a H^2 \sum_q \pm n_q^2 \sin^2(qz) \quad (2.32)$$

Podemos calcular a energia por unidade de área a partir da seguinte equação:

$$\frac{F}{A} = \int_z (hF_D i + hF_M i) dz \quad (2.33)$$

onde $hF_D i$ e $hF_M i$ representam os valores médio de F_D e F_M ao longo de z respectivamente. O resultado dessa integração para H pouco maior que H_C , quando as deformações são muito pequenas, pode ser escrito como:

$$F = A \frac{d}{4} \sum_q \pm n_q^2 (Kq^2 + \hat{A}_a H^2); \quad (2.34)$$

onde A é a área da parede da cela. O estado homogêneo, não distorcido é estável para campos baixos, enquanto $\hat{A}_a H^2 < Kq^2$, para qualquer valor de $\pm n_q$. O estado distorcido

é estável para campos altos quando $\hat{A}_a H^2 > K q^2$. A situação crítica ocorre para $\hat{A}_a H^2 = K q^2$.

Assim determina-se o campo crítico, a partir do qual começa a haver distorção no volume, sendo que a primeira distorção ocorre para $v = 1 \Rightarrow q = \frac{1}{4}d$, logo:

$$\begin{aligned} \hat{A}_a H_C^2 &= K \left(\frac{1}{4}d\right)^2 \\ H_C &= \frac{1}{d} \sqrt{\frac{K}{\hat{A}_a}} \end{aligned} \quad (2.35)$$

A equação (2.35) representa a observação feita por Freedericksz, $H_C \propto 1/d$, indicando uma transição orientacional a partir de um certo valor crítico do campo magnético (H_C), de uma configuração não perturbada para uma perturbada. A figura 2.3.4 representa como a deformação das moléculas varia com o campo magnético externo.

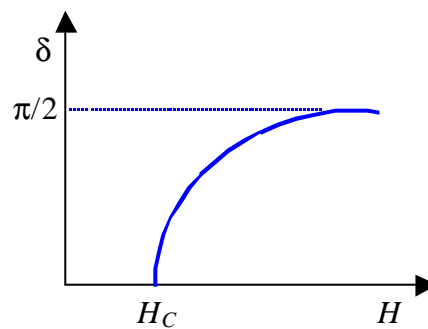


Fig. 2.3.3 Representa a deformação das moléculas em função do campo magnético aplicado, a partir de H_C .

A transição ocorre essencialmente devido ao alinhamento do diretor no volume da amostra, induzida pelo campo magnético, isto é, longe da superfície. A determinação do campo magnético crítico é bastante utilizada para obtenção das constantes elásticas.

2.4 Cálculo da transmitância em um meio anisotrópico

A propagação de luz em um meio opticamente anisotrópico com orientação não uniforme, pode ser descrita dividindo o meio em m camadas ...nas com orientação uniforme. Assim, uma amostra de espessura d pode ser dividida em m camadas de espessura d_j , com $j = 1, \dots, m$...gura 2.4.1(a). Em cada camada a orientação do diretor em relação ao eixo x é dada pelo ângulo μ_j [15].

Para um feixe de luz linearmente polarizado, com incidência normal, o campo elétrico incidente E pode ser dividido em duas componentes, uma paralela (E_P) e outra perpendicular (E_T) ao diretor, como pode ser visto na ...gura 2.4.1(b). Uma diferença de fase é introduzida entre esses dois raios (ordinário e extraordinário), propagando-se no meio.

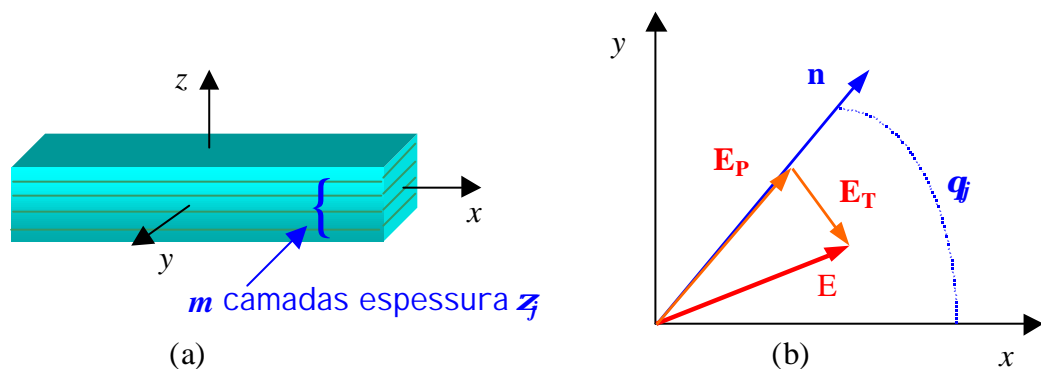


Fig. 2.4.1 Propagação de luz através de um meio anisotrópico. (a) amostra dividida em m camadas de espessura d_j ; (b) componentes do campo elétrico, E_P e E_T .

Os cálculos da transmitância da luz incidindo normalmente na amostra de cristal líquido, podem ser feitos usando as matrizes de Jones. Com isso, as componentes do campo elétrico incidente em notação matricial podem ser representados por:

$$E = \begin{pmatrix} E_P \\ E_T \end{pmatrix} \quad (2.36)$$

Em cada camada j , há uma rotação do plano de polarização da luz, que pode ser expresso pela matriz:

$$R_j = \begin{pmatrix} \cos \bar{\mu}_j & \sin \bar{\mu}_j \\ -\sin \bar{\mu}_j & \cos \bar{\mu}_j \end{pmatrix}; \quad (2.37)$$

com $\bar{\mu}_j = \mu_j - \mu_{j-1}$, onde μ_0 caracteriza-se a direção de polarização da luz incidente em relação ao eixo x .

Assim as novas componentes do campo elétrico após a rotação da camada j , serão:

$$\begin{pmatrix} E_P^0 \\ E_T^0 \end{pmatrix} = R_j \begin{pmatrix} E_P \\ E_T \end{pmatrix}; \quad (2.38)$$

A diferença de fase resultante da propagação da luz na camada j é dada por \pm_j e representada pela matriz D_j :

$$D_j = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\pm_j} \end{pmatrix}; \quad (2.39)$$

sendo $\pm_j = \frac{2\pi}{\lambda} \Phi n^3_j$, onde $\Phi n = n_k - n_?$ é a birrefringência do meio e λ o comprimento de onda da luz incidente.

As componentes do campo elétrico E_P^{00} e E_T^{00} ao deixarem a camada j serão dadas por:

$$\begin{pmatrix} E_P^{00} \\ E_T^{00} \end{pmatrix} = D_j \begin{pmatrix} E_P^0 \\ E_T^0 \end{pmatrix}; \quad (2.40)$$

Estas operações são repetidas até a última camada m , onde o campo elétrico resultante será projetado na direção do analisador. Somente a componente paralela ao eixo do analisador será transmitida.

Assim a amplitude do campo elétrico transmitido deve ser:

$$E_{PA} = E_{Pm} \cos \bar{\mu}_{m+1} + E_{Tm} \sin \bar{\mu}_{m+1}; \quad (2.41)$$

sendo $\bar{\mu}_{m+1} = \hat{A} - \mu_m$, onde \hat{A} é o ângulo do feixe transmitido pelo analisador em relação ao eixo x do sistema de referência.

A intensidade da luz transmitida pode ser escrita como:

$$I^0 = E_{PA} E_{PA}^{\alpha}; \quad (2.42)$$

e a transmitância normalizada pode ser expressa como:

$$I = \frac{I_{\text{máx}}^0 I_{\text{mín}}}{I_{\text{máx}} I_{\text{mín}}}; \quad (2.43)$$

Esse método das matrizes de Jones será utilizado para elaborar o programa de ajuste das curvas experimentais de reorientação, acrescentando-se os elementos ópticos envolvidos na montagem experimental. Simulando uma configuração do diretor na amostra, calculamos a transmitância da amostra para essa configuração.

2.5 Energia de ancoramento

Os cristais líquidos apresentam propriedades físicas de grande interesse tecnológico. Na construção de dispositivos eletro-ópticos é necessário conectar a amostra dentro de celas. As paredes da cela interagem com o cristal líquido, quebrando a simetria espacial e dessa forma alterando as características da camada superficial que se propagam para o volume, interferindo na sua orientação. Essa interação entre o substrato e a camada superficial de cristal líquido é chamada de ancoramento. O estudo dessa propriedade é importante para investigar o comportamento superficial e tentar determinar as interações microscópicas responsáveis pela orientação superficial. Devido à complexidade das interações interfaciais, em geral utiliza-se uma abordagem fenomenológica, do ponto de vista macroscópico, com considerações de simetria.

Em geral, assume-se que a energia de ancoramento é muito forte, comparada com as energias entre as moléculas, sendo considerada como "infinita". Essa condição é frequentemente utilizada para descrever as interações dos cristais líquidos com campos externos, como abordado na teoria elástica contínua e transição de Freedericksz. No entanto, uma abordagem elegante foi proposta por Rapini e Papoular [16], considerando o ancoramento não mais como infinito, mas com uma intensidade finita. Nessa abordagem, a interação entre o cristal líquido e a superfície de contorno é descrita através de uma energia de ancoramento F_s , cuja forma é:

$$F_s = i \frac{1}{2} W (n_0 \epsilon n)^2; \quad (2.44)$$

sendo W o coeficiente da energia de ancoramento. Por razões dimensionais W é caracterizado pelo comprimento de extrapolação ($L = K=W$), onde K é a constante elástica associada à distorção no meio.

Uma maneira de definir a intensidade de ancoramento (forte ou fraco) é comparando-se a energia superficial (U_s) com a energia de interação molecular do volume (U_v) [5], sendo $U_s \gg W a^2$ e $U_v \gg K a$, onde a representa aproximadamente a magnitude da dimensão molecular. Relacionando as duas energias temos:

$$\frac{U_v}{U_s} \approx \frac{L}{a}; \quad (2.45)$$

Analisando a equação acima, podemos identificar duas situações:

† quando $U_s \approx U_v$, $L \approx a \Rightarrow$ ancoramento forte;

† quando $U_s \ll U_v$, $L \gg a \Rightarrow$ ancoramento fraco. Veja figura 2.5.1:

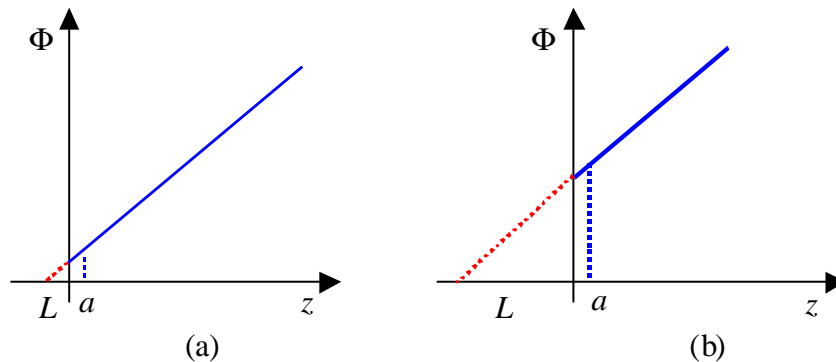


Fig. 2.5.1 Relação entre L e a que determinam a intensidade de ancoramento. Na configuração de equilíbrio, a orientação induzida pela superfície ocorre para $\theta = 0$. (a) $L \approx a$, ancoramento forte ($\theta \approx 0$) e (b) $L \gg a$, ancoramento fraco ($\theta \neq 0$).

As propriedades de ancoramento de cristais líquidos termotrópicos têm sido bastante investigadas nos últimos anos, motivadas principalmente pela aplicação desses materiais na fabricação de dispositivos eletro-ópticos. Valores típicos da intensidade de ancoramento

planar (W_s) para esses cristais líquidos estão entre 10^{i-3} e 10^{i-1} erg=cm². Na presença de campos externos (elétricos ou magnéticos) é possível promover pequenas distorções na orientação da camada superficial, porém, uma vez removido o campo, a orientação imposta pelas superfícies de contorno à camada superficial se restabelece e propaga-se para o volume.

Utilizando técnicas ópticas, foi observado para CLL que a camada superficial pode sofrer um processo de reorientação induzido por um campo magnético e que esse processo pode ser irreversível, dependendo da intensidade do campo aplicado [17].

O valor de W_s para CLL na fase nemática calamítica foi obtido através da determinação experimental de L ($L \gg 61 \text{ m} \Rightarrow W_s \gg 10^{i-3}$ erg=cm²) [18]. Esse valor está dentro dos valores encontrados na literatura para cristais líquidos termotrópicos. Para os CLL o parâmetro a pode ser identificado como a dimensão micelar ($\gg 10^2 \text{ \AA}$) [19], com isso determina-se que U_v é aproximadamente 10^2 vezes maior que U_s . Portanto, o ancoramento é fraco, ou seja, o alinhamento superficial pode ser quebrado por um campo externo, e a camada superficial pode ser reorientada.

O eixo preferencial de orientação das moléculas de cristal líquido (n_0), também chamado de eixo fácil, que é um parâmetro importante na descrição da energia de ancoramento, pode ser controlado através de tratamentos superficiais. Neste sentido, vários tipos de tratamentos de superfície têm sido utilizados para promover uma orientação desejada aos cristais líquidos. Esses tratamentos podem ser mecânicos (esfregamento ou fabricação de microcanais) ou químicos, tais como recobrimento de superfície de vidro com polímeros, filmes de SiO com evaporação oblíqua ou surfactantes [8, 20].

2.5.1 Modelo “dry-friction” e estados críticos

Este nome foi adotado devido à similaridade observada, entre o comportamento de um corpo sobre um substrato sólido submetido à uma força, e o deslizamento da camada superficial de CLL sobre um substrato, quando submetido a um campo magnético.

Consideremos um corpo sobre um substrato sólido; sabemos que as forças que envolvem os dois corpos são muito complexas, e estatisticamente independem da posição do corpo sobre o substrato. Se for aplicada uma força externa paralela a este substrato, para que o

corpo se movimente, será necessária uma força maior que a força de atrito entre os dois, portanto existirá uma força crítica para a qual o corpo inicia o movimento. Se a força externa for removida o movimento cessa, e o corpo permanecerá nesta posição a não ser que seja aplicada sobre ele outra força, maior que a força crítica.

De maneira análoga, consideremos a camada superficial do CLL sobre um substrato isotrópico com orientação inicial n_0 . Aplica-se à amostra um campo magnético H paralelo ao substrato, com ângulo μ_M em relação a n_0 . As superfícies de contorno estão localizadas em $z = \pm d/2$, figura 2.5.2. No volume o diretor tende a se orientar na direção de H (se \hat{A}_a é positivo), resultando em um torque elástico (τ_e^s) que se propaga para a superfície. Na camada superficial há uma competição entre o torque exercido pelo substrato (τ_d) devido às interações superficiais e o torque elástico. O processo de reorientação na camada superficial é possível quando $\tau_e^s > \tau_d$ e a condição de limite crítica ocorre quando $\tau_e^s = \tau_d$. Como $\tau_e^s = \tau_e(H)$, isso ocorre para $H = H_C^s$.

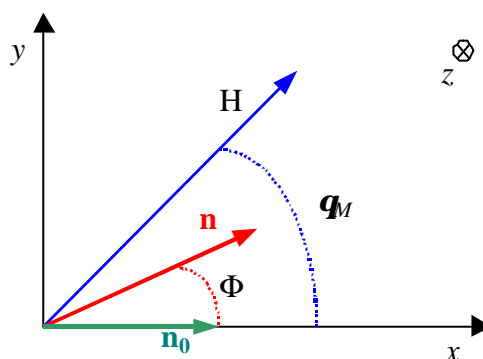


Fig. 2.5.2 Representação esquemática da distorção induzida por um campo magnético à uma fase nemática inicialmente orientada na direção de n_0 . As superfícies de contorno estão em $z = \pm d/2$, sendo que $\mu_M = \mu_M(z)$:

Neste sistema, a energia livre total por unidade de área é dada por:

$$F = \int_{-d/2}^{d/2} \frac{1}{2} K \sin^2 \mu_M + \hat{A}_a H^2 \cos^2(\mu_M) dz \quad (2.46)$$

Para $H < H_C^a$, considerando que não houve reorientação da camada superficial, a minimização da energia de distorção resulta na seguinte equação:

$$\theta^2 = \frac{K}{\mu} \cos^2(\mu_M - \theta_0) + \cos^2(\mu_M - \theta) \quad (2.47)$$

onde $\theta_0 = \theta(z=0)$, ou seja, descreve a orientação no meio da amostra e $\theta = \frac{d\theta}{dz}$. O torque elástico atuando na superfície é dado por $i_e^s = K \frac{d\theta}{dz}$, calculado para $z = Sd=2$:

$$\frac{K}{\mu} \cos^2(\mu_M - \theta_0) + \cos^2(\mu_M - \theta)^{1-2} = i_e^s \quad (2.48)$$

Para $H = H_C^a$, isto é, na situação crítica onde $i_e(H) = i_c$ podemos assumir que $\theta_s = \theta(Sd=2) = 0$ e $\theta_0 = \mu_M$. Assim, o torque crítico que deve ser aplicado à camada superficial para permitir o processo de reorientação é:

$$\frac{K}{\mu} \sin \mu_M = i_d = i_c \quad (2.49)$$

que define o valor de $H_C^a(\mu_M)$:

$$H_C^a(\mu_M) = \frac{i_d \sin \mu_M}{K A_a} \quad (2.50)$$

Se H_C^a é determinado experimentalmente, o valor de i_d pode ser determinado pela equação (2.50), e obtém-se o valor de θ na superfície em função de H , da equação (2.48):

$$\theta_s = \mu_M - \arcsin \frac{H_C^a(\mu_M) \sin \mu_M}{H} \quad (2.51)$$

De acordo com a equação acima, para $H < H_C^a$, na superfície o diretor permanece com a orientação inicial, isto é $\theta = 0$ e o estado de equilíbrio com $H \neq 0$ é um estado distorcido. Se o campo é removido, a orientação do diretor no volume relaxa, para a orientação inicial. Assim, para $H < H_C^a$ o processo de reorientação é reversível, como se houvesse um ancoramento forte. Porém, se $H > H_C^a$, na superfície $\theta \neq 0$ e o seu valor no equilíbrio depende da intensidade do campo magnético. Na figura 2.5.3 esse comportamento é ilustrado. Suponhamos que no ponto B o campo magnético seja removido. A orientação da superfície ainda é diferente da orientação do volume, então há um processo de relaxação

devido ao torque elástico, até que a orientação no volume seja paralela à orientação da superfície. Quando o campo é removido, o estado de equilíbrio não é com diretor paralelo à orientação inicial, mas com uma orientação intermediária, entre a direção de orientação inicial e a direção imposta pelo campo magnético. A orientação final será dada por θ_B . O processo de reorientação, passa a ser um processo não reversível levando a um estado crítico.

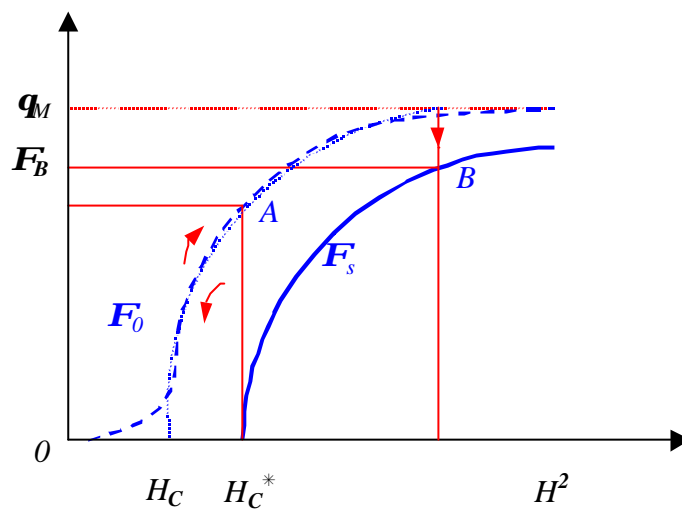


Fig. 2.5.3 Orientação do diretor com relação ao eixo x, no volume (curva tracejada) e na superfície (curva cheia). Sendo H_C o campo crítico de Fredericksz de orientação do volume, para $H_C < H < H_C^*$ o processo de orientação induzida pelo campo magnético no volume é um processo contínuo e reversível, seguindo a curva OA. Nesse caso a amostra se comporta como se houvesse ancoramento forte. Para $H > H_C^*$, $\theta \neq 0$. Se o campo é removido em B, no volume o diretor tende a se alinhar paralelo a direção de orientação na superfície e o estado de equilíbrio corresponde a uma orientação uniforme com n formando um ângulo θ_B com o eixo x, em toda a amostra.

Nesse modelo consideramos que há uma interação entre a camada superficial e o substrato, semelhante a que ocorre entre um corpo e um substrato sólido. Assim, as interações entre as moléculas do substrato e do cristal líquido formam "ligações" que precisam ser

rompidas, para que o processo de reorientação seja possível. Com esse modelo é possível prever a direção de orientação do diretor na camada superficial, no estado de equilíbrio, na presença do campo magnético e também quando este é removido. Através desse modelo poderíamos explicar a existência de estados de equilíbrio torcidos, na presença de um campo magnético e porque, para alguns valores de H , há um processo de relaxação.

2.6 Efeitos de superfície

A interação dos cristais líquidos com a superfície de contorno é muito complexa e não conhecida na totalidade [8]. Uma descrição quantitativa da estrutura superficial pode ser dada em analogia com cristais líquidos termotrópicos. Na superfície existe uma quebra de simetria translacional das moléculas anfífilas dispostas em bicamadas, como uma fase lamelar. Existem evidências experimentais que a bicamada na fase lamelar não é contínua, mas consiste de ilhas de agregados cercados por água [21]. Dessa maneira podemos imaginar o processo de orientação como uma orientação das ilhas de agregados na direção do campo magnético. Nesse caso quanto maior o tamanho dos agregados, maior será a viscosidade superficial em relação ao volume, implicando no tempo maior de orientação por parte da camada superficial. Assim, o processo de reorientação poderia ser entendido como um deslizamento dessas ilhas na camada superficial.

2.6.1 Orientação induzida por efeitos de superfície

Desde o começo deste século sabe-se que amostras de cristal líquido em contato com um substrato, podem ter algumas de suas propriedades alteradas (Maugin, 1913; Grandjean, 1916). Atualmente está claro que o contato com qualquer substrato sólido, ou mesmo com o ar ou vapor, induz uma orientação na amostra de cristal líquido [22].

Usualmente, podemos descrever três tipos de orientação induzida ao cristal líquido perto da superfície de contato: homeotrópica, planar e inclinada. Por simplicidade vamos considerar o cristal líquido na mesofase nemática (em outras mesofases existem algumas restrições), tendo em vista que nossos trabalhos serão realizados nessa mesofase. Para melhor visualização veja a figura 2.6.1:

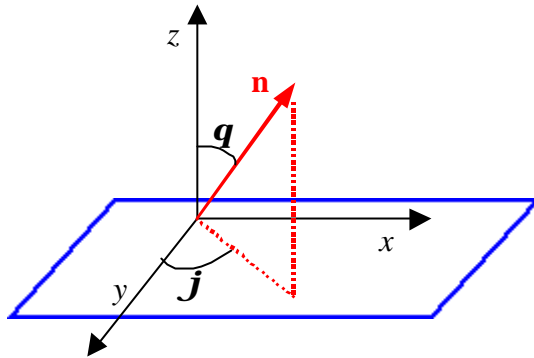


Fig. 2.6.1 Eixos cartesianos na superfície do substrato, indicando os ângulos μ e θ .

A orientação é dita homeotrópica, quando o ângulo entre a normal à superfície em contato e o diretor é igual a zero, figura 2.6.2(a). Essa orientação é opticamente uniaxial, com o eixo óptico paralelo ao diretor. Através do microscópio óptico entre polarizadores cruzados, com a luz se propagando paralelamente ao eixo óptico observa-se cor escura, sendo que ela não muda quando se gira a placa que contém o substrato.

Na orientação planar, o diretor encontra-se paralelo ao plano da superfície de contorno. Existem duas formas de alinhamento: na primeira, existe uma direção bem definida de orientação (por exemplo: $\mu=90^\circ$ e $\theta=0^\circ$), figura 2.6.2(b). Essa orientação é chamada de não degenerada ou planar homogênea, a mesofase também neste caso é uniaxial, e através do microscópio de luz polarizada observa-se quatro alternâncias entre escuro e claro, numa rotação de 360° da placa que contém o substrato. A segunda é chamada de degenerada; todas as orientações no plano são igualmente prováveis ($\mu=90^\circ$ e θ possui vários valores possíveis), figura 2.6.2(c); neste caso, as diferentes direções no plano geram domínios com alinhamento uniforme do diretor.

O terceiro tipo de orientação chamado de inclinado, é caracterizado por um ângulo μ com a normal à superfície ($\mu \neq 90^\circ$ e θ arbitrário), figura 2.6.2(d).

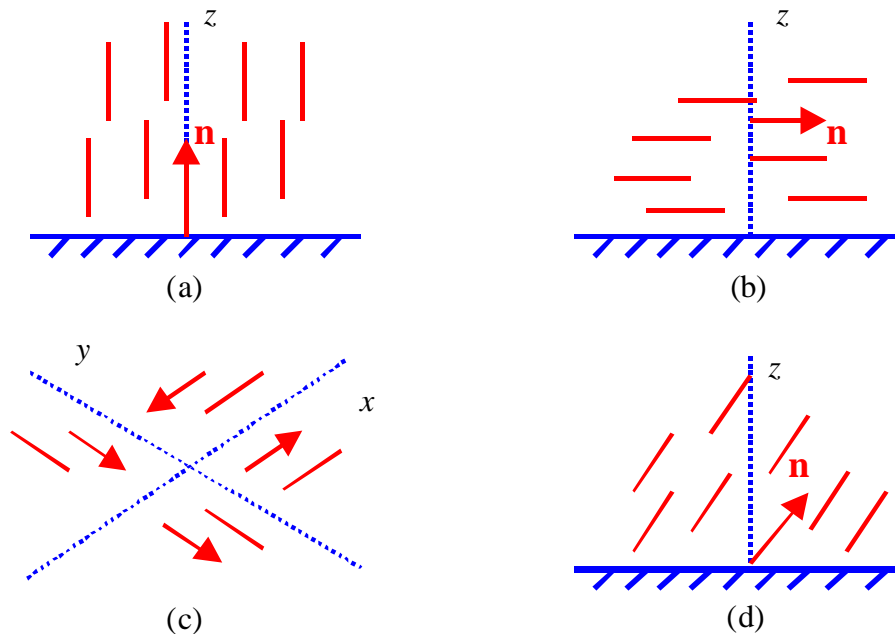


Fig. 2.6.2 Tipos de direção: (a) homeotrópica; (b) planar homogênea; (c) planar degenerada e (d) inclinada.

Portanto, dependendo do tipo de orientação desejada utilizam-se diferentes tratamentos superficiais. Existem vários procedimentos para tratamento superficial, por exemplo: deposição de polímeros via "spin coating" ou evaporação oblíqua de SiO, orientação induzida em fopolímeros por radiação ultra-violeta, orientação induzida por esfregamento, etc...

Os processos de tratamento de superfície podem ser divididos em dois grupos: métodos por tratamento mecânico (esfregamento) do substrato e métodos de tratamento químico (deposição de polímeros ou surfactantes). O tratamento mecânico geralmente é utilizado para obter uma orientação planar não degenerada e orientação inclinada, o outro grupo pode ser utilizado para obter orientação planar degenerada e homeotrópica.

2.6.2 Orientação induzida por esfregamento

Vamos considerar que o esfregamento feito com algum tipo de pasta ou tecido causa ranhuras na superfície do substrato. Neste caso é conhecido que as moléculas de cristal líquido termotrópico se orientam paralelas à direção de esfregamento, se considerarmos que ambas as extremidades das moléculas possuem igual tendência a serem atraídas ao substrato. Este efeito pode ser explicado de maneira simples, baseado no mínimo de energia elástica que aparece devido as distorções superficiais, quando as moléculas se orientam paralelas às ranhuras [23]. Este procedimento é utilizado na construção de “displays” de cristal líquido onde a orientação induzida superficialmente se propaga ao volume, influenciando suas propriedades. Como em geral o ancoramento é forte para esse tipo de cristal líquido, após desligado o campo elétrico, o “volume” tende a voltar para a orientação preferencial imposta pela superfície.

No caso de superfícies poliméricas existem duas hipóteses: a primeira feita por Berreman, descrita acima, onde considera-se que a orientação induzida ao cristal líquido é devida à formação de ranhuras na superfície pelo processo de esfregamento; a segunda feita por Castellano [24], onde considera-se que o esfregamento causa alinhamento das cadeias poliméricas, as quais induzem uma orientação preferencial ao cristal líquido. Ambas as hipóteses podem ser comprovadas experimentalmente, o efeito depende de fatores como: o tipo de polímero utilizado, a pressão de esfregamento e o material utilizado no esfregamento.

Outro trabalho demonstrou que o esfregamento superficial induz cargas elétricas estáticas numa superfície com polímeros, sendo que a intensidade dessas cargas varia com a pressão do esfregamento e o tipo de material utilizado [25].

2.7 Propriedades de relaxação

Quando aplicamos um campo externo à uma amostra de cristal líquido, numa direção diferente do eixo preferencial (n_0), que é imposto através de tratamentos superficiais, esse campo pode induzir deformações do diretor n na amostra. Próximo à superfície a orientação das moléculas é influenciada pelas interações com o substrato, porém para as

moléculas mais afastadas do substrato, (no volume), a influência da superfície diminui, e portanto, é possível uma reorientação das moléculas devido à interação com o campo externo. Essa competição entre duas interações leva a uma deformação, isto é, há uma variação espacial na orientação do diretor ao longo da espessura da amostra. Isso ocorre acima de um certo valor do campo conhecido como campo crítico de Fredericksz (H_C). Quando o campo externo for removido, resta apenas a interação entre as moléculas e a interface, e a configuração inicial é recuperada se o ancoramento é forte.

Um parâmetro importante na caracterização desse processo é o tempo de relaxação (τ_R). Este é compreendido como o tempo característico para que a amostra retorne a um estado de equilíbrio, com orientação uniforme.

2.7.1 Processo de relaxação

Para determinar o tempo de relaxação, vamos considerar que a distorção produzida pelo campo H no interior da amostra é apenas do tipo "twist", onde K_2 é a constante de deformação do meio. Consideramos ainda que H é ligeiramente maior que H_C de forma que as deformações são pequenas. A figura 2.7.1 representa a deformação introduzida pelo campo H ao longo da espessura da amostra.

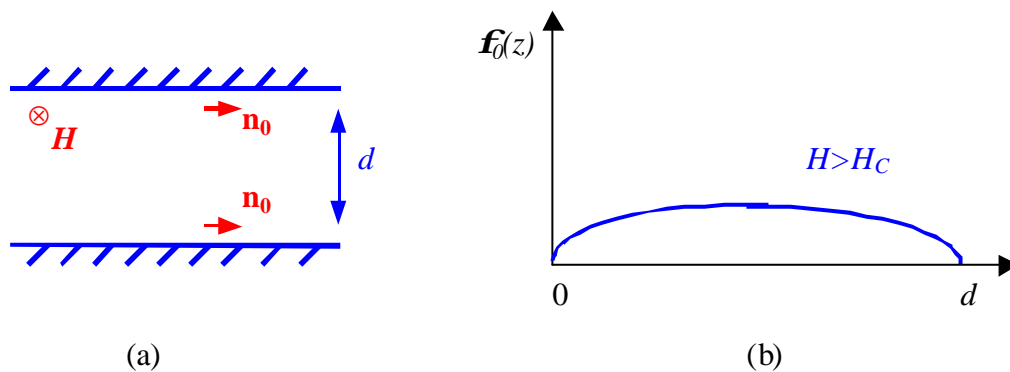


Fig. 2.7.1 Esquema experimental de Fredericksz para determinação do tempo de relaxação. (a) condições de contorno da amostra, (b) indica a deformação do diretor na amostra para $H > H_C$.

Se a distorção induzida é pequena, podemos escrever que:

$$\hat{A}_0(z) = a_0 \sin \frac{3}{4} \frac{z}{d}; \quad (2.52)$$

o valor de a_0 pode ser obtido por métodos variacionais [5] resultando em:

$$a_0 \gg 2 \frac{H_0 i H_C^{3/4}}{H_C}; \quad (2.53)$$

No processo de equilíbrio dinâmico, existem três torques agindo sobre o diretor (n):

$$\rho_1 \frac{\pm \mathcal{E}}{\pm t} = K_2 \frac{\pm^2 \mathcal{E}}{\pm z^2} + \hat{A}_a H^2 \sin \mathcal{E} \cos \mathcal{E}; \quad (2.54)$$

A solução dessa equação deve satisfazer às condições de contorno $\mathcal{E}(0) = \mathcal{E}(d) = 0$, onde $\mathcal{E} = \mathcal{E}(z; t)$ e representa o ângulo entre H e n . Na equação acima o termo do lado esquerdo da igualdade representa o torque devido à viscosidade do meio; o primeiro termo do lado direito, o torque elástico devido à deformação ou variação espacial de n que uma região já orientada exerce sobre a vizinhança para orientá-la; e o último é o torque devido ao campo externo aplicado.

Como estamos interessados no processo de relaxação, quando o campo magnético é removido, tomamos $H = 0$ no instante $t = 0$, logo:

$$\rho_1 \frac{\pm \mathcal{E}}{\pm t} = K_2 \frac{\pm^2 \mathcal{E}}{\pm z^2}; \quad (2.55)$$

Utilizando separação de variáveis, podemos considerar: $\mathcal{E}(z; t) = \hat{A}(z)\tilde{A}(t)$, onde $\hat{A}(z) = \hat{A}_0(z)$. Através da equação (2.55) obtemos que:

$$\tilde{A}(t) = \mathcal{E}_{\max} \exp(i t = \lambda_R); \quad (2.56)$$

onde \mathcal{E}_{\max} é a amplitude máxima de deformação induzida por H , e λ_R é o tempo característico de relaxação:

$$\lambda_R = \frac{\rho_1 d^2}{\frac{1}{4} K_2}; \quad (2.57)$$

Através desta equação percebemos que $\lambda_R \propto d^2$:

Técnicas experimentais

Para o estudo da influência das superfícies de contorno na orientação dos cristais líquidos liotrópicos, desenvolvemos uma série de experimentos para obter as informações necessárias para caracterização desses efeitos superficiais.

Neste capítulo apresentamos a amostra utilizada e sua preparação, para caracterizá-la efetuamos medidas de birrefringência. Apresentamos como realizamos os tratamentos superficiais e sua caracterização através da microscopia de força atômica. A técnica de microscopia óptica de luz polarizada nos permite investigar a influência dos efeitos superficiais na orientação da amostra de CLL após introduzida em celas fabricadas com as superfícies tratadas. Os processos dinâmicos de reorientação e relaxação da amostra são investigados com a técnica de medida de transmitância de luz polarizada. Determinamos os parâmetros necessários para descrever como a orientação do diretor da amostra varia ao longo da direção de propagação da luz, em função do tempo. Esses parâmetros serão utilizados para ajustar as curvas experimentais de reorientação.

2.8 Preparação da amostra

A amostra de cristal líquido liotrópico estudada é preparada com os seguintes compostos: Cloreto Decilamônio (DaCl) 4%, Laurato de Potássio (KL) 35,3% e água (H₂O) 60,7%. Essas proporções foram escolhidas para que a temperatura ambiente estivesse dentro do intervalo abrangido pela fase nemática.

O DaCl e o KL são sintetizados e recristalizados em etanol absoluto no Laboratório de Química do Instituto de Física (USP), sendo a água deionizada e destilada no mesmo local.

A amostra é preparada e pesada com precisão de $5 \cdot 10^{-4}$ g e misturada em tubos de vidro devidamente limpos e secos. Os tubos são selados com filme parafínico para evitar perda de água através de evaporação. Logo após misturados os componentes, para obter uma amostra mais homogênea os tubos são colocados em um agitador mecânico, em seguida num tanque de ultra-som e depois disso centrifugados. Os tubos contendo as

misturas são armazenados em ambiente com temperatura e umidade controladas.

2.9 Medida de birrefringência

Quando uma frente de onda incide em um meio anisotrópico, há separação dessa frente em duas frentes (raio ordinário e raio extraordinário), que se deslocam com velocidades diferentes e são polarizados em planos perpendiculares entre si. Esse fenômeno é conhecido como dupla refração ou birrefringência.

Em cristais líquidos liotrópicos a birrefringência é muito pequena, aproximadamente 10^{-3} [26], sendo possível relacioná-la diretamente ao parâmetro de ordem Q_{li} . Assim, através de uma medida direta da birrefringência, em função da temperatura, é possível determinar a temperatura de transição de cada fase e caracterizar o tipo de transição que ocorre entre as fases nemáticas presentes.

A medida de birrefringência, para amostras de cristal líquido, é feita no microscópio óptico de luz polarizada, introduzindo-se um compensador de Berek no microscópio entre a objetiva e o analisador, ...gura 3.3.1(a). A função do compensador é introduzir uma diferença de caminho óptico conhecido, entre os raios ordinário e extraordinário, de modo que a diferença de caminho óptico total resultante (\pm_{total}) seja $\pm_{\text{total}} = 2\lambda$, produzindo uma interferência destrutiva, sendo:

$$\pm_{\text{total}} = \pm_C + \pm_{\text{CL}} = 2\lambda; \quad (2.58)$$

onde \pm_C é a diferença de caminho óptico introduzida pelo compensador e \pm_{CL} é a diferença de caminho óptico introduzida pelo cristal líquido. Como, $\pm = e \Delta n$, logo a equação (2.58) pode ser escrita:

$$e_C \Delta n_C + e_{\text{CL}} \Delta n_{\text{CL}} = 2\lambda; \quad (2.59)$$

onde e é a espessura do meio correspondente e $\Delta n = n_{\text{k}} - n_{\text{e}}$ é a diferença entre os índices de refração ordinários e extraordinários de cada meio.

Portanto, a interferência destrutiva, que corresponde a uma franja escura, é encontrada variando-se o ângulo de inclinação do compensador, que modifica a espessura da placa

por onde a luz passa. Assim, através do ângulo de inclinação do compensador é possível determinar a birrefringência da amostra de cristal líquido.

Para realizar as medidas, a amostra deve estar bem orientada e usa-se luz monocromática. A amostra deve ser posicionada na platina giratória do microscópio, de tal maneira que o eixo óptico da amostra esteja perpendicular ao eixo óptico do compensador, ...guira 3.3.1(b). Para isso, a platina contendo a amostra deve ser girada para se obter a condição de máxima luz transmitida, isto é, com o eixo óptico aproximadamente 45° em relação aos polarizadores. Finalmente, inclinando o compensador, procura-se a condição de interferência destrutiva.

Para cada valor da temperatura deve ser medido o ângulo de inclinação e com isso obtém-se os valores da birrefringência correspondente. Desses valores constrói-se o gráfico da birrefringência em função da temperatura (T), sendo possível, através do comportamento de Δn em função de T , identificar-se o tipo de transição que ocorre entre cada fase (primeira ou segunda ordem), a temperatura de transição (T_c), e a característica da fase; uniaxial (calamítica ou discótica) ou biaxial.

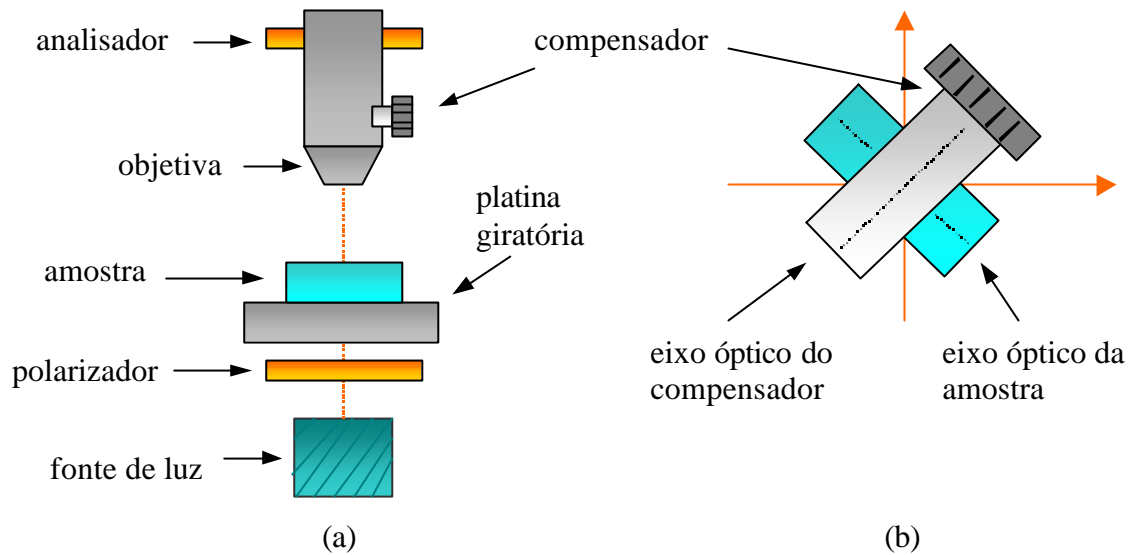


Fig. 3.3.1 (a) Arranjo experimental para medida de birrefringência da amostra no microscópio óptico de luz polarizada. (b) Posição do compensador em relação ao eixo óptico da amostra.

2.10 Preparação de celas

Para as medidas de transmitância preparamos celas feitas com lâminas de vidro, com o objetivo de estudar a influência da superfície do substrato na orientação do cristal líquido, visto que já existem inúmeros trabalhos publicados com medidas de transmitância em "microslides" [15, 9, 10, 17, 27, 28, 18].

As lâminas de vidro de dimensões (13mm x 20mm) passam primeiramente por uma lavagem com detergente e depois são deixadas em uma câmara de ultra-som em álcool etílico por 30 minutos. Depois de secas são colocadas em uma solução sulfocrômica, fornecida pelo Laboratório de Química do Instituto, durante aproximadamente 2 horas, a qual retira praticamente todas as impurezas existentes na superfície do vidro.

Para a montagem das celas, utilizamos espaçadores de poliéster de diferentes espessuras: 200, 50 e 10¹ m. As celas são vedadas com cola, deixando as duas extremidades mais alongadas abertas para colocar a amostra.

A amostra é introduzida na cela deixando-se a cela na vertical e pingando-se gotas de cristal líquido na extremidade superior. Dessa maneira, a cela se enche por efeito de gravidade. Depois de preenchidas as extremidades são vedadas com uma resina fotosensível, cuja vedação é mais rápida e eficiente, evitando a formação de bolhas de ar. O espaço ocupado pela amostra é de (8mm x 18mm).

2.10.1 Deposição de polímeros

Polímeros são materiais formados por cadeias de moléculas flexíveis e de fácil manuseio, adequados para nosso objetivo, de utilizá-los no tratamento das lâminas de vidro, utilizadas na confecção das celas. O polímero utilizado é o PMMA (Poly-methyl methacrylate). A escolha deste polímero deve-se à sua característica hidrofóbica, contrário ao vidro que é hidrofílico. Pretendemos com isso comparar os efeitos devido a substratos diferentes.

A deposição do polímero nas lâminas de vidro é feita mediante a técnica de "spin coating" com uma velocidade de aproximadamente 3000rpm. Para isso, o polímero é dissolvido em clorofórmio (proporção de 2% em massa). Após a deposição, as lâminas de vidro são colocadas num forno a uma temperatura de aproximadamente 60°C para evaporação do solvente.

2.10.2 Esfregamento superficial

O processo de esfregamento superficial que estávamos usando no início do projeto era manual, nesse processo a reprodutibilidade não era muito boa, afetando principalmente as medidas de relaxação onde o efeito do esfregamento é maior.

Com o objetivo de manter esse parâmetro baixo, com condições de controlar a pressão e velocidade de esfregamento, foi desenvolvida uma máquina de esfregamento por um aluno de iniciação científica do grupo. Essa máquina consiste de uma plataforma na qual as lâminas são presas por sucção. A plataforma desliza com velocidade constante em baixo de um cilindro coberto com veludo, que também gira com velocidade constante. Pode-se

controlar a pressão exercida pelo cilindro sobre as lâminas e a velocidade de deslizamento da plataforma para determinar a energia de esfregamento. O processo pode ser repetido várias vezes.

Sabe-se que o tecido utilizado no esfregamento também influencia na orientação induzida ao cristal líquido em contato com os substratos [25].

A análise das celas, preenchidas com CLL, através de um microscópio de luz polarizada, revelou que o esfregamento feito com a máquina produz uma orientação bastante uniforme.

2.11 Microscopia de força atômica

O princípio fundamental desse tipo de microscópio é a medida das deflexões de um suporte, em cuja extremidade livre está montada a sonda. Essas deflexões são causadas pelas forças que agem entre a sonda e a amostra. As diferentes técnicas de operação fornecem diversas possibilidades para gerar imagens de diferentes tipos de amostras, e para obter uma ampla gama de informações.

Os modos de fazer as imagens, referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a sonda (que chamaremos de ponteira) e a amostra, no momento da varredura, e às formas de movimentar a ponteira sobre a superfície a ser estudada. Esses modos podem ser divididos em dois tipos: operação em contato e não-contato.

A escolha do modo apropriado depende da aplicação específica que se deseja fazer. Não é recomendado utilizar a operação em contato para amostras macias, porque pode prejudicar a amostra.

As imagens são obtidas a partir da varredura da ponteira sobre a amostra; e em condições muito boas é possível atingir resoluções próximas da ordem atômica. A grande vantagem desse microscópio em relação a outros como o de Tunelamento, cuja medida depende da corrente de tunelamento entre a ponteira e a amostra, é a possibilidade de medir amostras não-condutoras.

2.11.1 Forças a distâncias microscópicas

Para entender seu funcionamento devemos examinar as forças que atuam entre os

sistemas microscópicos a distâncias muito pequenas, e que desempenham um papel muito importante no funcionamento do microscópio.

Quando a ponteira se aproxima da amostra, é primeiramente atraída pela superfície, devido às forças atrativas existentes na região, como as forças de Van der Waals. Esta atração existe até o momento que a ponteira aproxima-se muito da amostra, os átomos de ambas estão tão próximos que seus orbitais eletrônicos começam a se repelir, pelo princípio de exclusão de Pauli. Veja ...gura 3.5.1:

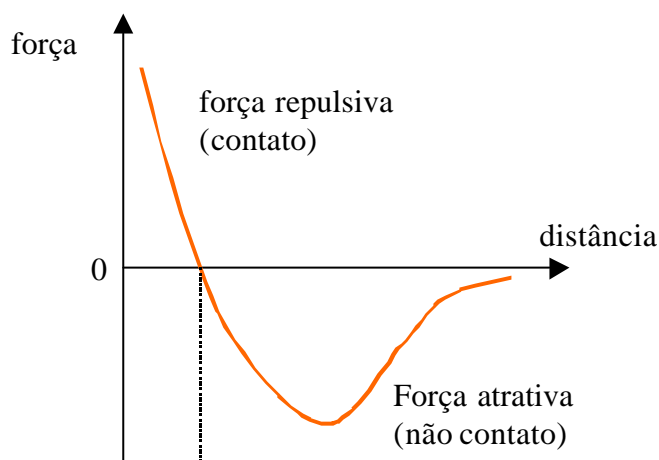


Fig. 3.5.1 Esquema das forças que atuam entre a ponteira e amostra no ajuste para a medida.

Acima da linha de força nula podemos dizer que os átomos da ponteira e da amostra estão em contato, e as forças repulsivas acabam por dominar. Abaixo da linha consideramos que a interação é não-contato e as forças são atrativas.

Na obtenção de imagens pode-se adotar outros dois tipos de medidas: força constante que geralmente é utilizada quando existem mudanças significativas na altura da amostra sobre a área varrida (varredura lenta); força variável ou altura constante utilizada em áreas muito pequenas, com amostras planas (varredura rápida). Este último é muito utilizado para obtenção de imagens de amostras submersas.

Na ...gura 3.5.2 estão representados os componentes básicos de um microscópio de força atômica, e como ele funciona.

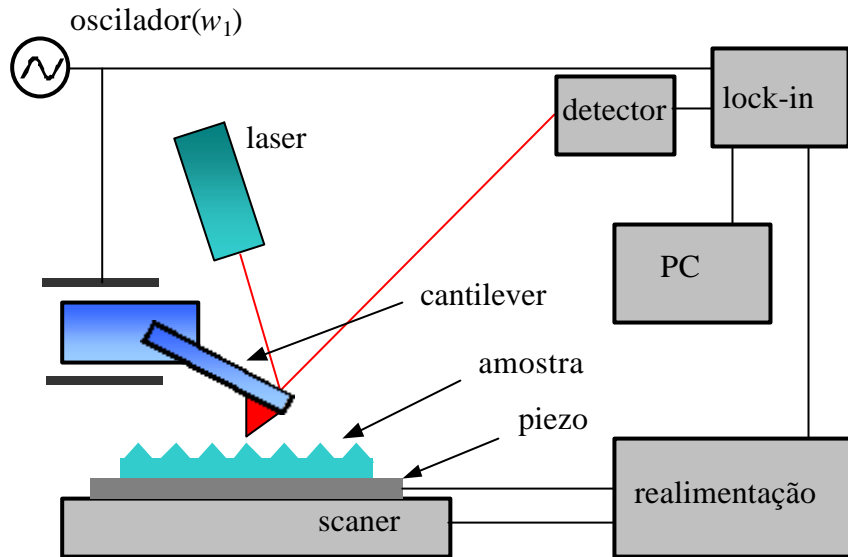


Fig. 3.5.2 Arranjo experimental de um microscópio de força atômica.

O mecanismo é muito simples: um laser é focalizado próximo à extremidade do cantilever (suporte onde está presa a ponteira). A luz refletida pela ponteira incide sobre um fotodetector e portanto, as deflexões do cantilever devido às forças entre a ponteira e a amostra, farão com que a luz refletida incida em pontos diferentes do fotodetector. Esses dados são coletados e transformados em imagem por um computador. O sinal recebido pelo fotodetector também é transformado em voltagem e através de um circuito de realimentação, ajusta novamente a amostra através das cerâmicas piezelétricas. O oscilador introduz ao cantilever uma frequência (w_1) (utilizada como referência), um pouco maior que a frequência de ressonância do cantilever.

2.12 Medida de transmitância

O estudo do processo de reorientação induzido por um campo magnético, em um cristal líquido, foi feito utilizando a técnica de medida de transmitância da amostra entre dois polarizadores cruzados.

Inicialmente, a amostra é introduzida na cela, dependendo da espessura é necessário colocá-la sob ação de um campo magnético intenso (aproximadamente 10kG), durante uma hora, para obter uma orientação planar homogênea, com o diretor paralelo ao eixo x . Em seguida, gira-se a platina de 45° no plano x e y , em relação à orientação inicial, e aplica-se novamente o campo magnético de intensidade desejada. Com isso, uma nova direção é imposta ao diretor, devido ao campo magnético. O experimento é repetido para diversas intensidades de campo magnético. O comportamento dinâmico durante o processo de reorientação é estudado a partir da medida de transmitância da amostra entre polarizadores cruzados, utilizando um modulador fotoelástico (...gura 3.4.1).

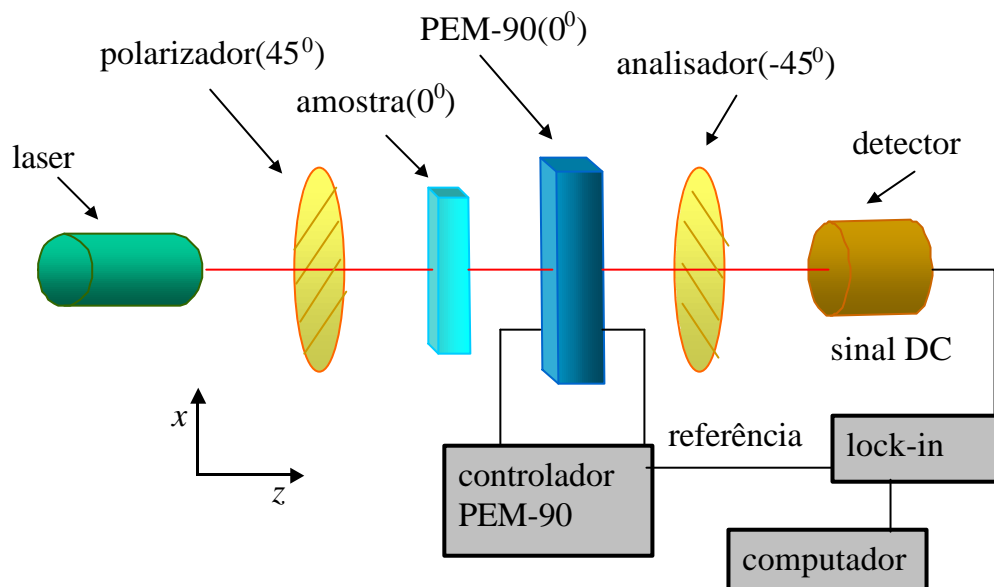


Fig. 3.4.1 Montagem experimental para medida de transmitância.

O modulador fotoelástico (PEM-90) consiste em uma barra de material transparente cuja birrefringência pode ser controlada através da aplicação de um campo elétrico. O objetivo de utilizá-lo nessa montagem é introduzir uma defasagem entre os raios ordinário e extraordinário, que pode ser modulada através da tensão aplicada ao material.

A propagação da luz através de uma montagem óptica que envolve um modulador fotoelástico é descrita de maneira simples e elegante através das Matrizes de Jones. A sua

inserção na montagem simplificada bastante o procedimento para medida de transmitância, como mostraremos no Anexo II. Existem formas variadas de empregar um modulador fotoelástico em uma montagem óptica, permitindo a determinação da birrefringência linear ou circular e da direção do eixo óptico de uma amostra birrefringente.

A intensidade medida é uma função do tempo $I = I(t)$, onde em $t = 0$ $I = I_{\min}$ e para $t \rightarrow \infty$ $I \rightarrow I_{\text{sat}}$.

A escolha do ângulo de 45° entre a orientação inicial do diretor e o campo magnético elimina a degenerescência presente quando se utiliza a transição de Freedericksz. Na transição de Freedericksz o ângulo entre n e H é de 90° e o diretor pode se orientar paralelo ou antiparalelo ao campo magnético, sendo as duas orientações praticamente equivalentes.

As curvas experimentais são ajustadas adotando um perfil para o diretor (que varia com a espessura), utilizando o método das Matrizes de Jones, levando em conta todos os elementos envolvidos na montagem, figura 3.4.1.

2.13 Perfil do diretor na amostra

Para efetuar o ajuste das curvas experimentais de transmitância no processo de reorientação, utilizamos o método das Matrizes de Jones, levando em conta todos os elementos existentes na montagem experimental. O cristal líquido é um meio óptico anisotrópico e para simular a propagação de luz através da amostra, esta é dividida em várias camadas, considerando-se que em cada camada a orientação é uniforme. Assim de uma camada para outra há uma rotação da direção de polarização da luz, e uma defasagem entre as duas componentes da polarização que se propagam na camada. É preciso assumir um perfil para o diretor que descreverá como varia a orientação do diretor ao longo da direção de propagação da luz, em função do tempo.

2.13.1 Perfil "arctg"

Neste caso consideramos uma distorção do diretor dentro da amostra, ou seja, no instante em que o campo magnético é ligado, o tempo de reorientação do diretor no volume é muito mais rápido que na superfície ($\chi_v \gg \chi_s$). Dessa maneira, no início do

processo, existe um ângulo de distorção do diretor no volume (μ_v), enquanto na superfície, devido ao ancoramento, o diretor ainda está paralelo à orientação inicial ($\mu_s = 0$). Com o passar do tempo, na superfície o diretor tende a se reorientar na direção do campo, até atingir o ângulo ...nal de reorientação super...cial (μ_s). Veja ...gura 3.6.1.

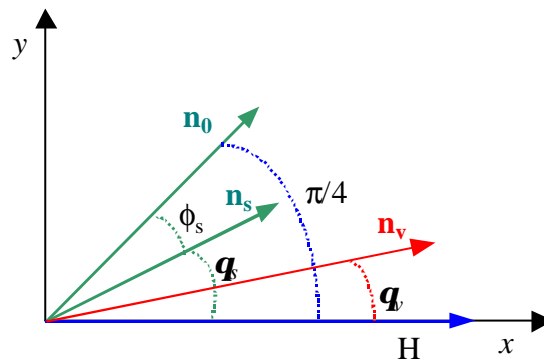


Fig. 3.6.1 Parâmetros envolvidos no perfil arctg do diretor. Onde $\mu_s = 0$; μ_v representa o ângulo de distorção do diretor na superfície em relação à direção inicial (n_0) e n_s e n_v representam a orientação do diretor na superfície e no volume respectivamente.

A solução da minimização da energia de distorção é obtida através da teoria elástica contínua, equação (2.28), seção (2.3), supondo ancoramento forte. Essa equação é adaptada para satisfazer condições de contorno onde ao invés de usar $\mu_s = 0$, consideramos que $\mu_s = \mu(0; t)$. A equação a seguir satisfaz essas condições de contorno.

$$\mu(z; t) = \arctg[e^{-z/\lambda} \text{tg}(\mu(0; t) + \mu_v)] + \mu_v; \quad (2.60)$$

onde $\lambda = \frac{1}{H} \frac{K_2}{A_a}$ é o comprimento de coerência magnética, sendo K_2 a constante elástica de "twist", A_a a constante de anisotropia magnética e $\mu(0; t) = e^{i t \omega_s} (\mu_s + \mu_v) + \mu_s$ a dependência temporal da equação. Portanto os parâmetros ajustáveis são: ω_s ; μ_s e μ_v . No Anexo I apresentamos o programa de ajuste juntamente com algumas simulações.

A dependência exponencial de $\mu(z; t)$ com o tempo em $z = 0$ representa a maneira mais simples de descrever esses fenômenos. A seguir, vamos analisar as condições de contorno que resultaram na equação (2.60):

† para $z = 0 \Rightarrow \mu(z; t) = \mu(0; t)$, ou seja, a deformação na superfície de contorno é descrita por $\mu(0; t)$;

† para $z \gg \lambda \Rightarrow \mu(z; t) \approx \mu_V$. Nesta posição a distorção é determinada apenas por μ_V , sendo que não varia com o tempo, é um parâmetro fixo pela intensidade do campo magnético aplicado.

Quando $\mu_s = \mu_V$ o estado final é um estado uniforme e se $\mu_s = \mu_V = 0$ o processo de reorientação foi completo e o diretor está paralelo ao campo magnético em toda a amostra. Por outro lado, μ_s pode assumir um valor final maior que μ_V , indicando que as condições impostas pela superfície não permitem uma distorção até esse valor. Neste caso nota-se uma textura correspondendo a uma configuração distorcida do diretor n ao longo da espessura da amostra após a medida, observando-se em um microscópio entre polarizadores cruzados.

Esperamos que os valores de μ_s e μ_V sejam menores à medida que aumenta a intensidade do campo magnético, figura 3.6.1. Para campos muito intensos devemos esperar uma orientação praticamente uniforme, exceto em uma pequena região próxima às superfícies de contorno de espessura λ . Como $\lambda \propto \frac{1}{H}$, à medida que diminui a intensidade do campo magnético a orientação é menos uniforme, devido à competição entre as interações na superfície e as interações com o campo magnético.

Utilizando o perfil descrito pela equação (2.60) (que será denominado "arctg"), foi possível ajustar satisfatoriamente as curvas experimentais de transmitância para celas com espessura de $200 \mu\text{m}$. No entanto para celas muito finas observamos que não era possível utilizar esse perfil.

2.13.2 Perfil para amostras menos espessas

Inicialmente tentamos ajustar as curvas experimentais de transmitância para amostras mais conexas, também com o perfil arctg. Notamos que mesmo alterando os parâmetros variáveis não é possível obter um ajuste que descreva satisfatoriamente o formato das curvas experimentais. Em virtude disso, começamos a investigar outro perfil, capaz de descrever o comportamento do diretor dentro de amostras mais finas.

Para situações de ancoramento forte, e para campos magnéticos muito intensos, há

uma camada próxima à superfície de contorno, com espessura » onde ocorre uma distorção. Se a espessura da amostra é comparável a » então não é possível ocorrer o processo de reorientação induzido pelo campo magnético. No caso do CLL, para espessuras de 10^1m não se esperaria que ocorresse o processo de reorientação, no entanto há uma alteração na orientação da amostra que pode ser observada no microscópio de luz polarizada e também pela mudança na transmitância. O fato importante é que o campo magnético induz uma alteração na direção de orientação do diretor na direção do campo, mas mantendo a orientação uniforme. Isto é observado no microscópio de luz polarizada; logo depois de submetida ao campo magnético a amostra apresenta uma textura bastante uniforme, com orientação planar, porém girada em relação à orientação inicial. Para descrever esse processo, consideramos a possibilidade da amostra se comportar como uma camada única, deslizando na direção do campo magnético.

Consideramos que devido ao con...namento da amostra, o diretor não apresenta mais uma distorção dentro da amostra, mas a amostra como um todo desliza na direção do campo magnético aplicado. Daqui em diante chamaremos esse per...l como: per...l 1camada.

Utilizando o cálculo das Matrizes de Jones, obtemos o seguinte valor para a intensidade transmitida (I):

$$I = \frac{1}{8}(1 + \cos(2\mu_s) \sin(\pm)); \quad (2.61)$$

onde \pm é a defasagem introduzida pela amostra e μ_s nesse caso não é apenas o ângulo ...nal do diretor na superfície, mas em toda a amostra. O cálculo acima está apresentado no Anexo II, onde também apresentamos uma simulação do per...l. Através da normalização dessa expressão, determinamos uma curva de calibração ($I = I(\mu)$), veja ...gura 3.6.2.

$$\frac{I_{\text{sat } i} - I_0}{I_{\text{max } j} - I_0} = \cos(2\mu_s) = I_n; \quad (2.62)$$

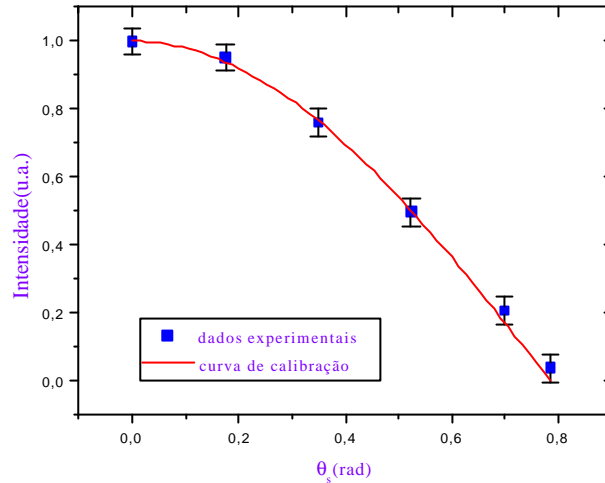


Fig. 3.6.2 Curva de calibração do per...l de 1camada. A linha cheia representa a curva calculada pela equação (2.62) e os pontos correspondem a medidas experimentais.

As medidas experimentais são feitas utilizando uma amostra com orientação uniforme, que é girada em relação aos eixos do laboratório, de acordo com a montagem descrita na secção (3.4). A intensidade é medida diretamente no "lock-in" em função do ângulo. A ...gura 3.6.2 mostra que o modelo teórico condiz perfeitamente com o experimento. A partir da curva de calibração determinamos diretamente μ_s no ...nal do processo de reorientação, quando ocorre uma saturação na transmitância. A equação de ajuste das curvas de reorientação para as celas de 50 e 10¹ m é então:

$$I_n(t) = \cos(2\mu_s)(1 - e^{-t/\tau_s}) \quad (2.63)$$

Percebe-se que, para $t = 0$) $I_n(t) = 0$ e para $t \rightarrow \infty$) $I_n(t) \rightarrow I_{sat} = I_{max}$. Concordando com a observação experimental. Neste caso o único parâmetro ajustável é o tempo característico do processo de reorientação (τ_s), que nesse caso refere-se não apenas à camada superficial, mas à amostra como um todo.

Capítulo 3

Resultados Experimentais e Discussão

3.1 Medida de birrefringência

A identificação das temperaturas de transição foi feita a partir da observação de texturas e medida de birrefringência no microscópio óptico de luz polarizada, conforme arranjo descrito na secção 3.3.

Na figura 4.1.1 é apresentada uma curva típica de birrefringência em função da temperatura. Observa-se uma transição de fase à temperatura de aproximadamente 35°C, com uma descontinuidade na curva de birrefringência. Acima de 35°C a birrefringência é nula e a amostra encontra-se na fase isotrópica.

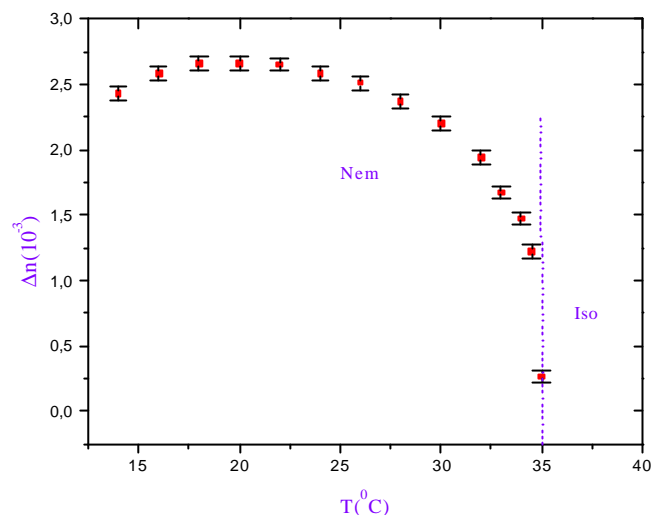


Fig. 4.1.1 Birrefringência em função da temperatura, apresentando duas fases distintas: nemática calamítica (Nem) e isotrópica (Iso).

Sabemos que para temperaturas menores há uma transição de fase de segunda ordem para uma fase lamelar, embora esta não esteja ilustrada no gráfico. Os experimentos são realizados à temperatura ambiente ($\gg 21^{\circ}\text{C}$), onde situa-se aproximadamente o máximo da birrefringência que corresponde a $\Delta n \approx 2,7 \times 10^3$.

3.2 Topologia das superfícies

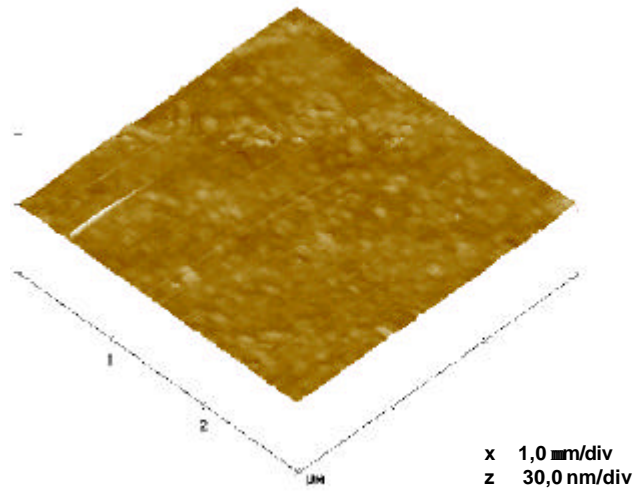
Para entender melhor os efeitos superficiais observados, consideramos importante saber exatamente como é a superfície de contato com o cristal líquido. Sendo assim, efetuamos medidas de microscopia de força atômica no laboratório de microscopia do Instituto de Física do Campus da USP - São Carlos. O equipamento utilizado é da "Digital Instruments", modelo: Multimode IIIa.

Foram feitas medidas com lâminas de vidro, lâminas de vidro recobertas com polímero e lâminas de vidro com deposição de "teflon", também foi analisado o efeito devido ao

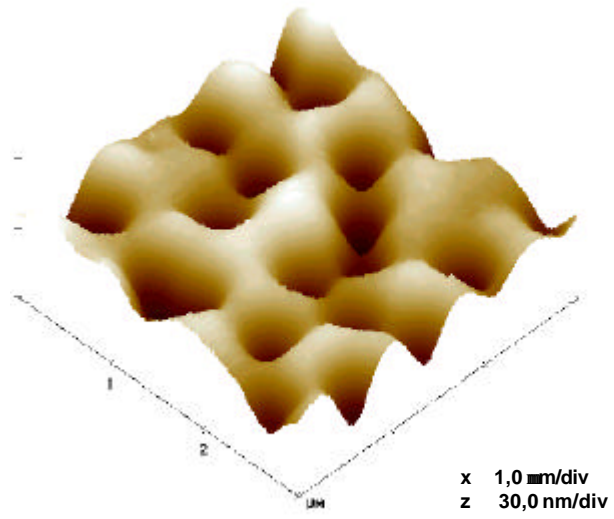
esfregamento. Nosso interesse está no aspecto topográfico em todos os casos, especialmente em determinar se o processo de esfregamento produz algum tipo de deformação no substrato.

O processo de esfregamento utilizado foi manual, utilizando veludo, momentos antes de fazer a medida. Consideramos que o esfregamento feito sobre a deposição de polímero com antecedência pode ser perdido por relaxamento das cadeias poliméricas. Como era impossível levar a máquina de esfregamento optamos pelo esfregamento manual.

O equipamento permitiu obter uma boa resolução da rugosidade da superfície que estávamos investigando. Na figura 4.2.1 (a) podemos observar uma medida da lâmina de vidro, e para efeito de comparação, utilizando o mesmo tratamento dos dados temos uma medida de uma lâmina com deposição de polímero figura 4.2.1 (b). Apresentamos as imagens em 3 dimensões, para enfatizar a profundidade das irregularidades.



(a)



(b)

Fig. 4.2.1 Imagem em 3D de microscopia de força atômica. (a) Lâmina de vidro, (b) lâmina de vidro recoberta com polímero.

A figura 4.2.1 (a) condiz com imagens conhecidas de lâminas de vidro, apresentando certos defeitos superficiais, resultantes da própria fabricação da lâmina. A rugosidade média (R_M) medida é de 0,217nm.

A deposição do filme de polímero aparentemente aumentou as imperfeições superficiais, figura 4.2.1 (b). Temos que a $R_M = 6,011\text{nm}$, muito maior que no caso da lâmina de vidro. O tamanho médio das crateras circulares é de aproximadamente 0,5 μm de diâmetro. Percebemos que a distribuição das crateras na superfície é bem homogênea, e estas não são imperfeições localizadas.

Não encontramos na literatura imagens de força atômica com PMMA, mas no caso de outros tipos de polímeros percebemos que eles apresentam variações de rugosidade entre si, no entanto, não podemos afirmar que a imagem de PMMA obtida seja característica desse polímero. As crateras observadas na superfície podem estar relacionadas à uma evaporação bastante rápida do solvente (clorofórmio), impedindo um revestimento homogêneo da superfície mediante a mobilidade das cadeias poliméricas. Para investigar essa hipótese pretendemos fazer testes com solvente menos volátil.

No entanto, tomando uma varredura em uma área maior da lâmina de vidro, percebem-se singularidades na superfície, que podem ser devido a grãos de poeira ou imperfeições na superfície, figura 4.2.2. A deposição do polímero parece eliminar essas singularidades, tornando a superfície mais rugosa, porém mais contínua. Acreditamos que essa descontinuidade da superfície para as lâminas de vidro pode interferir nos processos dinâmicos de reorientação e relaxação da amostra.

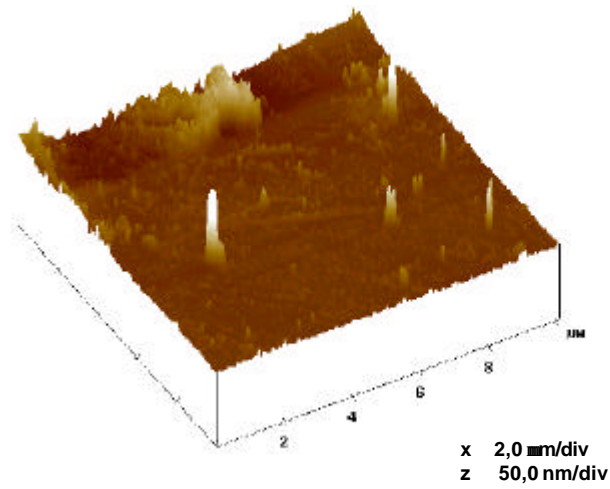


Fig. 4.2.2 Imagem em 3D de microscopia de força atômica para uma lâmina de vidro, evidenciando a existência de singularidades nesta superfície.

O processo de esfregamento não proporcionou diferenças topográficas na lâmina de vidro, no entanto para as lâminas de vidro recobertas com polímero, percebemos o aparecimento de "canais", (veja figura 4.2.3):

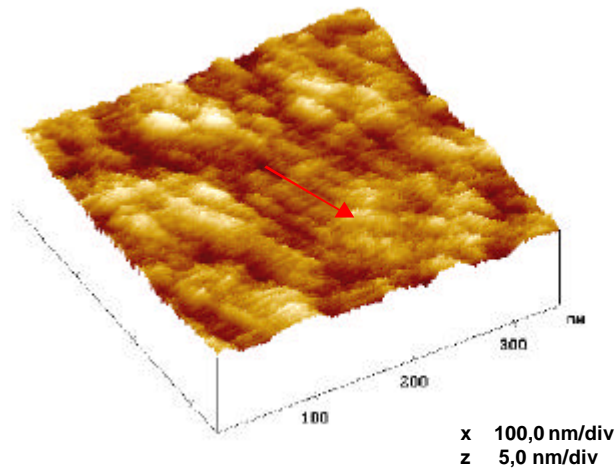


Fig. 4.2.3 Imagem em 3D para uma lâmina de vidro recoberta com polímero e esfregada, a seta indica a direção do esfregamento.

Na figura 4.2.3 é possível observar “canais” na direção do esfregamento; para observá-los foi preciso focalizar a imagem para 344nm. Dessa maneira, notamos que o efeito do esfregamento proporciona uma mudança topográfica local, de ordem nanométrica, que não é percebida em escala maior. Esses canais devem-se provavelmente à orientação das cadeias poliméricas na direção do esfregamento. A dimensão dos canais é de aproximadamente 40nm de largura com periodicidade dessa mesma ordem. A R_M local é de 0;19nm.

Com o objetivo de investigar outros tratamentos superficiais, depositamos um filme de “teflon” sobre as lâminas de vidro. Para fazer a deposição as lâminas são aquecidas à uma temperatura de aproximadamente 150⁰C, e então desliza-se uma barra de “teflon” sobre as lâminas numa direção definida, pressionando-a levemente contra as lâminas. A figura 4.2.4 representa a imagem de uma lâmina que recebeu esse tratamento.

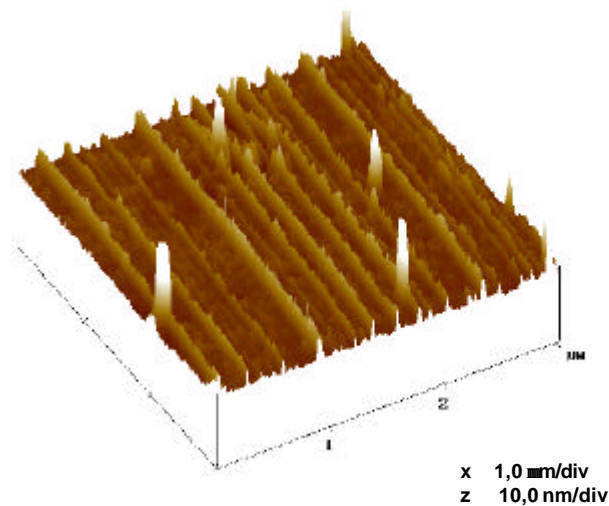


Fig. 4.2.4 Imagem em 3D para uma lâmina de vidro recoberta com um filme de "teflon", pode-se notar a direção do deslizamento.

Na figura acima percebe-se nitidamente a deposição de um filme de "teflon", com uma orientação preferencial das cadeias do material que coincide com a direção de deslizamento da barra. A R_M é de 0,356nm, a altura das ondulações é aproximadamente 2,50nm e uma periodicidade de 200nm. Este tratamento parece ser muito interessante para induzir uma orientação inicial ao cristal líquido. Segundo Berreman [23], as moléculas tendem a se acomodar com o eixo molecular principal na direção dos canais. Neste caso a orientação deve-se apenas à topologia do substrato.

Não utilizaremos neste trabalho este tratamento com um filme de "teflon", mas esta investigação de topografia motivou outros estudantes do grupo a utilizá-lo.

3.3 Observações ópticas

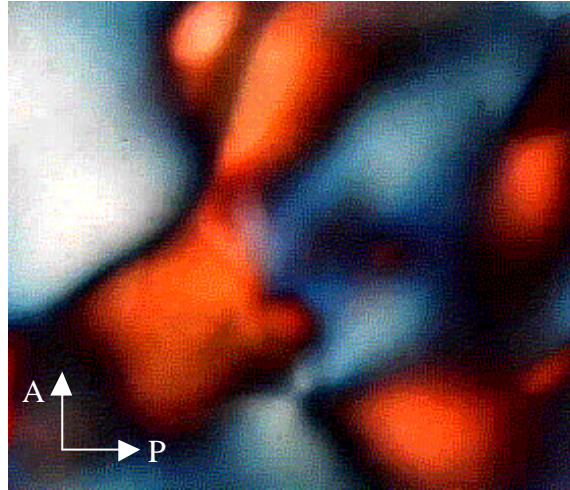
Para estas observações utilizamos a técnica de microscopia óptica de luz polarizada. A observação foi feita após a amostra ser colocada na cela e depois vedada.

Nas análises de textura observamos uma orientação planar degenerada para a cela de $200\ \mu\text{m}$ de espessura, para as lâminas de vidro com e sem deposição de polímero, utilizando ou não processo de esfregamento, ...gura 4.3.1 (a). Isto é, para essas espessuras não se observa nenhum tipo de orientação preferencial induzida ao cristal líquido pelo tratamento de superfície. No entanto, o esfregamento proporciona uma melhor e mais rápida orientação do CLL se colocamos a cela na presença de um campo magnético intenso (aproximadamente $10\ \text{KG}$). Isso indica que é necessária uma certa anisotropia na superfície para induzir uma orientação da camada superficial, e resultar numa orientação uniforme e estável da amostra.

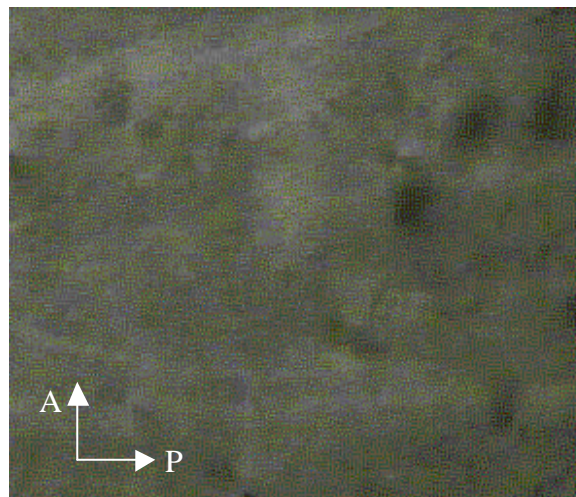
Os mecanismos de orientação induzida ao CLL não são ainda bem conhecidos, mas através das medidas de força atômica podemos afirmar que a anisotropia não é causada pelas ranhuras, visto que estas não foram observadas no caso das lâminas de vidro.

Outra observação importante é que o efeito do esfregamento é perdido se as celas com as lâminas esfregadas não forem preenchidas e utilizadas num prazo de 24 horas.

A medida que diminuimos a espessura da cela, percebemos uma mudança na textura da amostra, sendo que a cela com espessura de $10\ \mu\text{m}$ apresentou uma orientação planar induzida bastante homogênea, ...gura 4.3.1 (b). A qualidade dessa orientação mostrou-se melhor para as lâminas com deposição de polímero. Foi observado também que o aumento do número de vezes esfregadas, aumenta a qualidade da orientação inicial induzida. Isso indica que para os CLL podemos obter uma orientação espontânea quando con...namos a amostra.



(a)



(b)

Fig. 4.3.1 Imagem de textura obtida por microscopia óptica de luz polarizada para celas feitas com lâminas de vidro recobertas com polímero e esfregadas. (a) Com $200\ \mu\text{m}$ de espessura, (b) com $10\ \mu\text{m}$ de espessura. Nas setas estão representadas as direções do analisador (A) e do polarizador (P).

Para verificar se essa orientação não é causada apenas pelo fluxo durante o preenchimento, preparamos uma cela de 10^1 m com a direção de esfregamento das duas lâminas diferente da direção do fluxo. Observamos que a orientação induzida aparecia praticamente na direção do esfregamento, levemente desviada na direção do fluxo. Portanto, nesse experimento observamos que a influência das superfícies esfregadas é maior que a influência do fluxo.

Elaboramos outro experimento muito simples, para verificar a existência ou não de "twist" neste sistema, ou seja, se devido às condições de contorno podemos impor uma torção ao diretor no interior da cela. Para isso, preparamos uma cela de 10^1 m onde a direção de esfregamento das duas lâminas era diferente. Observamos que a orientação induzida apareceu numa direção intermediária às direções de esfregamento das duas lâminas, ou seja, para uma amostra dessa espessura não é possível obter uma cela com o diretor torcido no seu interior, seguindo a direção imposta pela superfície. Isso é compatível com outras observações experimentais que indicam que para CLL o ancoramento é fraco.

Para a espessura de 10^1 m nos surpreendemos ao notar que no dia seguinte após efetuadas as medidas, a amostra apresenta uma transição de textura de planar para homeotrópica. Esta observação nos permite fazer duas hipóteses:

‡ há uma transição de orientação de planar para homeotrópica na fase nemática calamítica;

‡ há uma transição da fase nemática calamítica (N_C) para a fase nemática discótica (N_D), que tende a apresentar uma textura homeotrópica.

Para verificar essa hipótese foi aplicado um campo magnético intenso ($\gg 10$ KG) paralelo às superfícies de contorno, e não foi observado nenhuma alteração na intensidade da luz transmitida pela amostra. Ora, a fase N_C apresenta anisotropia de susceptibilidade diamagnética positiva, e se os agregados estivessem orientados homeotropicamente, isto é, com o eixo maior perpendicular à superfície de contorno, esperaríamos que pela ação do campo magnético houvesse reorientação, recuperando a textura planar. Esse resultado nos leva à eliminar a primeira hipótese.

Para testar a segunda hipótese foi aplicado um campo magnético oblíquo à superfície, e dessa vez houve uma alteração na transmitância da amostra. Na fase N_D o diretor tende

a se orientar perpendicularmente ao campo magnético aplicado, e portanto se o campo é aplicado em uma certa direção que forma um certo ângulo com a normal à superfície, deve ocorrer um processo de reorientação. Esse resultado confirma a segunda hipótese, isto é, o material no interior da cela agora apresenta-se na fase nemática discótica.

Essa transição foi observada para todos os tratamentos de superfícies, ou seja, em todos os substratos utilizados. É importante destacar que o aumento do número de vezes esfregadas acelera a transição, indicando uma relação entre esse processo e o ancoramento das moléculas. Para as celas com 50¹m de espessura o processo também é observado, mas é muito lento, levando cerca de 100 horas para ocorrer a transição.

É importante destacar que não acreditamos que essa transição deva-se à perda de água por evaporação. De acordo com o diagrama de fases dessa mistura liotrópica, diminuindo-se a concentração de água deveria haver uma transição para uma fase hexagonal, onde os aglomerados moleculares organizam-se em uma rede hexagonal, com ordem posicional bidimensional, além da ordem orientacional ao longo dos eixos dos "cilindros".

3.4 Medida de transmitância

As medidas de transmitância foram feitas para amostras de três espessuras diferentes. Para isso, utilizamos espaçadores de 200, 50 e 10¹m. Consideramos que essas espessuras podem ter um acréscimo de 1 a 3¹m devido à rugosidades na superfície das lâminas e dos espaçadores, ou até mesmo partículas de poeira.

O processo de medida de transmitância, bem como o aparato experimental estão apresentados na seção 3.4. Os dados experimentais são coletados diretamente por um computador, com intervalo de tempo de 6;0s entre cada ponto coletado.

Neste estudo variamos o tratamento de superfície de duas maneiras: utilizando na fabricação das celas lâminas de vidro e lâminas de vidro recobertas com polímero. Também realizamos testes utilizando deposição de "teflon" sobre as lâminas de vidro. Variamos ainda o processo de esfregamento, com o uso da máquina de esfregamento.

As celas feitas com os tratamentos mencionados acima apresentaram diferenças significativas tanto no processo de reorientação como na relaxação, como é mostrado na figura

4.4.1. O processo de esfregamento foi realizado uma única vez, sem repetições sobre a lâmina de vidro e sobre o filme de PMMA.

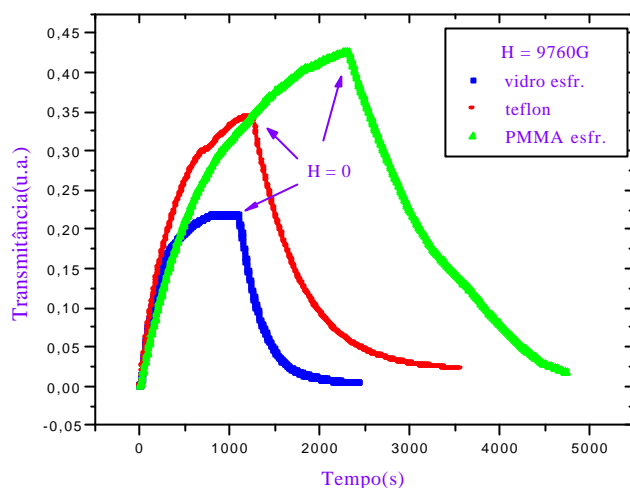


Fig. 4.4.1 Medida de transmitância utilizando celas fabricadas com lâminas de vidro, lâminas de vidro recobertas com polímero e com deposição de "teflon". Em todos os casos a espessura é de 10^{-1} m.

Na figura 4.4.1 observa-se que nas celas feitas com lâminas de vidro a deformação do diretor é menor do que nas lâminas com deposição de "teflon" e nas lâminas recobertas com polímero. Isso sugere que o ancoramento é maior nas superfícies de vidro. As imagens feitas com microscopia de força atômica mostram que a superfície das lâminas de vidro apesar de possuírem rugosidade média menor, apresentam singularidades que podem atrapalhar o deslizamento da camada superficial no substrato.

Observa-se ainda processo de relaxação para todos os tratamentos superficiais com essa espessura. Em todos os casos a relaxação parece ser total, com o diretor voltando para a configuração inicial. Esse processo inicia no instante em que o campo magnético é removido ($H = 0$), como indicado na figura 4.4.1.

O processo de esfregamento mostrou ter influência importante nos processos dinâmicos de reorientação e relaxação. Portanto, neste estudo, é importante manter o controle

dos tratamentos superficiais, porque eles influenciam diretamente no processo dinâmico medido.

Com a utilização da máquina de esfregamento, variamos o processo de esfregamento mantendo alguns parâmetros fixos; mantivemos constante a pressão e a velocidade de esfregamento, e variamos o número de passagens pela máquina. Vamos denominar; esfregamento r (uma passagem pela máquina) e esfregamento 3r (3 passagens pela máquina). A Figura 4.4.2 apresenta os resultados obtidos para celas fabricadas com lâminas de vidro, e com espessura de 10^{-1} m.

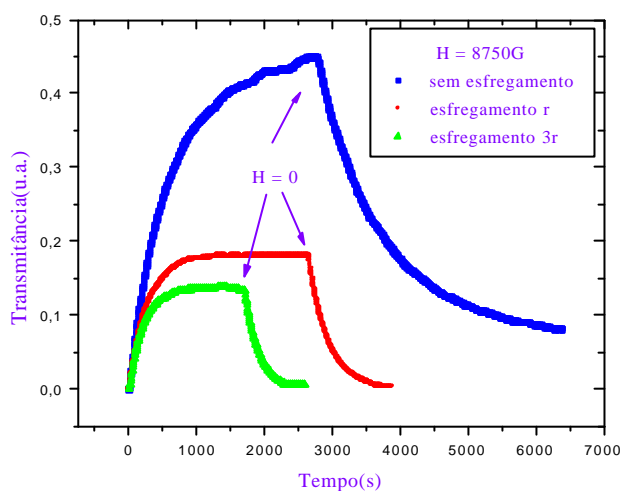


Fig. 4.4.2 Estudo do processo de esfregamento, para celas de vidro sem deposição de polímero com 10^{-1} m de espessura.

Com uma análise direta da Figura 4.4.2 podemos perceber que o esfregamento diminui o tempo de reorientação e o ângulo de deformação, porque a saturação da transmitância ocorre para patamares menores. Dessa maneira conclui-se que esse processo de esfregamento aumenta o ancoramento do cristal líquido. Porém as imagens de microscopia de força atômica, não apresentam mudanças na superfície de vidro devido ao esfregamento. Acreditamos que o ancoramento pode estar ligado à formação de cargas superficiais, e que

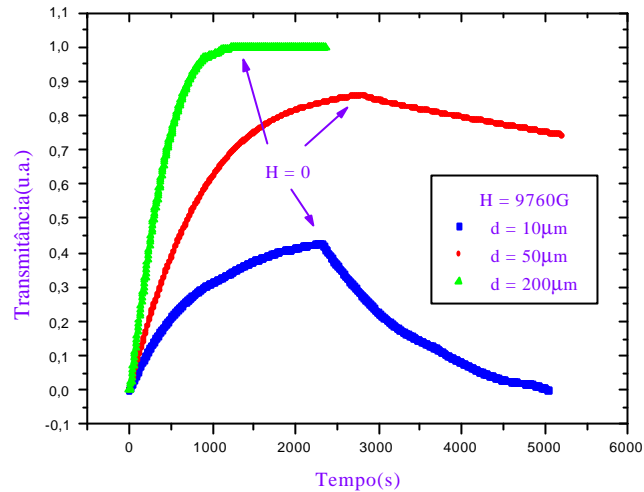
o aumento do número de vezes esfregadas aumenta o número dessas cargas. A interação do cristal líquido com essas cargas não é bem conhecida, mas esses resultados indicam maior adesão das cabeças polares ao substrato de vidro repetindo-se o processo de esfregamento. A influência do esfregamento no processo de reorientação é observada para todas as espessuras estudadas.

Na mesma figura observa-se que no caso da cela onde as lâminas não são esfregadas a relaxação do diretor não é total. Isto significa que quando o campo magnético é desligado a configuração inicial não é recuperada, sendo que ele não volta para sua posição inicial imposta pela superfície.

Um estudo teórico feito com cristais líquidos termotrópicos, mostra que a variação da espessura da amostra induz uma transição de orientação de inclinada para homeotrópica (n está perpendicular à superfície), apresentando uma espessura crítica (e_c), abaixo da qual a orientação é homeotrópica. Para espessuras maiores que e_c o diretor apresenta uma inclinação em relação à normal, obedecendo uma transição de segunda ordem do tipo $(e - e_c)^{1/2}$ [29].

No caso dos CLL não encontramos na literatura estudos sobre o efeito da espessura, no entanto considera-se que no processo de acomodação dos agregados no interior da amostra, existe uma competição entre a orientação imposta pela camada superficial e o volume, dessa maneira podemos imaginar que à medida que aumentamos a amostra, as interações na superfície e camada superficial são dominantes em relação às interações agregado-agregado no volume.

Para estudarmos o efeito da espessura no processo dinâmico da amostra de CLL, optamos por trabalhar com celas feitas com lâminas de vidro recobertas com polímero e esfregadas com esfregamento r. Nas celas construídas com lâminas que foram tratadas dessa forma, a textura observada no microscópio de luz polarizada é mais uniforme, entretanto para efeito de comparação também realizamos medidas com outros tratamentos. Na figura 4.4.3 apresentamos curvas experimentais de transmitância para uma mesma intensidade de campo magnético, variando a espessura da cela (d).



Na ...gura 4.4.3 apresentamos as curvas de reorientação e relaxação. O tratamento superficial utilizado mostra que para a cela de 200¹m de espessura o diretor atinge o máximo de deformação e para essa espessura não é observado processo de relaxação quando o campo é removido. Com a diminuição da espessura (50 e 10¹m) a deformação também diminui e o processo de relaxação começa a ser observado, como mostra a ...gura 4.4.3.

Em alguns testes realizados utilizando processo de esfregamento mais intenso, observamos deformação menor e processo de relaxação também para a espessura de 200¹m. No entanto, para essa espessura o processo de relaxação é muito demorado.

Os processos de reorientação e relaxação serão apresentados de maneira mais detalhada a seguir, onde efetuaremos os ajustes das curvas experimentais.

Os processos de reorientação e relaxação serão apresentados de maneira mais detalhada a seguir, onde efetuaremos os ajustes das curvas experimentais.

3.4.1 Processo de reorientação

O processo de reorientação acontece quando aplica-se um campo magnético em uma direção diferente daquela induzida pelas superfícies de contorno. O estudo é feito medindo-se a transmitância da amostra entre polarizadores cruzados, em função do tempo.

Do ajuste das curvas experimentais de reorientação obtemos os valores de χ_s e μ_s , utilizando um parâmetro que evolui com o tempo. A Figura 4.4.4 mostra o ajuste de duas curvas onde é necessário utilizar os dois parâmetros: Arctg para a cela de 200 μ m e 1camada para a cela de 10 μ m. A forma das curvas é bastante diferente e ilustra a necessidade de mudança do parâmetro do diretor para poder realizar o ajuste.

É importante destacar que a hipótese de um processo de reorientação envolvendo toda a amostra (no caso de 10 μ m), com um comportamento uniforme está apoiado nas observações de textura que indicam uma deformação pequena e bastante uniforme, induzida pelo campo magnético. Essas observações confirmam a existência do processo de relaxação para um estado também uniforme.

O ajuste utilizando o parâmetro Arctg, onde são introduzidos três parâmetros ajustáveis é bem sensível aos valores de μ_s e μ_v introduzidos, influenciando bastante a forma da curva (ver Anexo I).

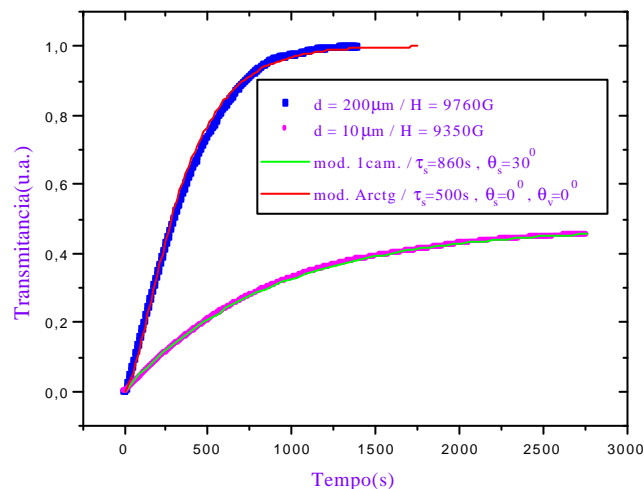


Fig. 4.4.4 Representa duas curvas de reorientação, para $d = 200$ e 10^1 m, evidenciando os ajustes utilizados na obtenção de τ_s e μ_s .

As medidas da figura 4.4.4 foram feitas utilizando celas feitas com lâminas de vidro recobertas com polímero e esfregamento r. Percebemos que os ajustes das curvas experimentais são bons, evidenciando que os parâmetros utilizados para o diretor (para $d = 200$ e 10^1 m) descrevem bem o processo dinâmico de reorientação.

Esses ajustes nos permitem a determinação do tempo característico do processo de reorientação na superfície (τ_s) e a direção de orientação do diretor na camada superficial descrita pelo ângulo μ_s . Para comparar os resultados obtidos com o modelo "dry-friction" (apresentado na seção 2.5.1), vamos construir os gráficos representando o comportamento de \hat{A}_s em função de H , onde ($\hat{A}_s = \frac{1}{4} = 4 \mu_s$). Nas figuras 4.4.5 e 4.4.6. são apresentados os resultados obtidos dos ajustes em função da intensidade do campo magnético aplicado para celas de diferentes espessuras e tratamentos superficiais variados.

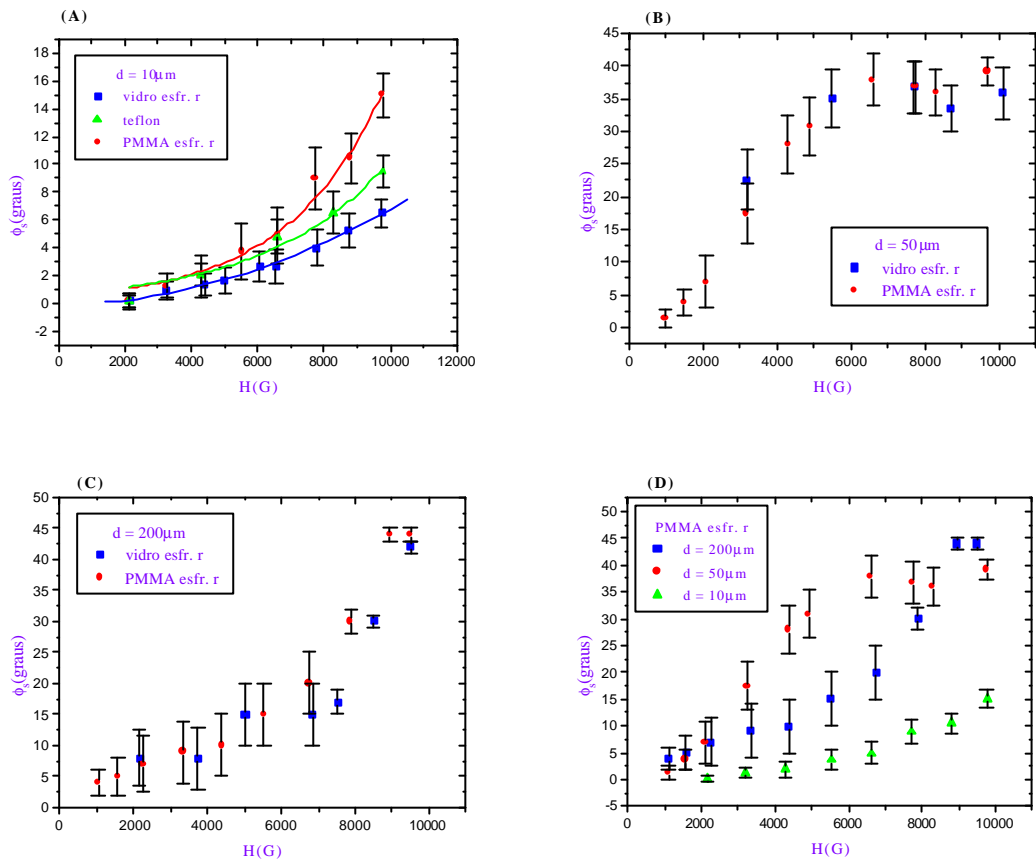


Fig. 4.4.5 Representa os valores de \hat{A}_s em função do campo aplicado H , utilizando tratamentos superficiais variados. (A) $d = 10\mu\text{m}$; (B) $d = 50\mu\text{m}$; (C) $d = 200\mu\text{m}$ e (D) para as três espessuras com o mesmo tratamento de superfície (polímero com esfregamento r).

Na figura 4.4.5, observa-se que o ângulo de deformação varia significativamente com o comprimento da amostra, indicando uma influência das interações superficiais nas interações mútuas entre as moléculas e agregados no processo de reorientação. É importante ressaltar aqui, que na figura 4.4.5 (D) o ancoramento é o mesmo para todas as espessuras, porque ele depende apenas do tratamento da superfície. Portanto, na competição entre os efeitos de superfície e volume, o comprimento faz com que a superfície tenha uma contribuição maior.

Outra evidência de que a diminuição da espessura aumenta os efeitos superficiais é o fato de que utilizando diferenciados tratamentos de superfície (lâminas de vidro, lâminas de vidro recobertas com polímero e deposição de tetraon sobre as lâminas de vidro), para $d = 10^{-1}\text{m}$ a deformação do diretor varia com os tratamentos, como é evidenciado pelas linhas contínuas na figura 4.4.5 (A). Isso não é observado para $d = 50$ e 200^{-1}m , figura 4.4.5 (B) e (C), utilizando lâminas de vidro e lâminas de vidro recobertas com polímero, com esfregamento r.

Através das figuras 4.4.5 (A), (B) e (C), podemos determinar aproximadamente o valor do campo crítico (H_C^a), a partir do qual começa a aparecer o processo de reorientação superficial. O valor de H_C^a varia com a espessura ($H_C^a \approx 2000\text{G}$ para $d = 10^{-1}\text{m}$ e $H_C^a \approx 1000\text{G}$ para as celas mais espessas). Esse resultado concorda com a discussão anterior, onde o aumento da espessura diminui a contribuição dos efeitos superficiais, sendo assim, é necessária uma intensidade de campo menor para reorientar a camada superficial.

Na figura 4.4.5 (D) observamos que para a cela com 200^{-1}m de espessura na presença de campo magnético intenso o diretor chega a orientar-se paralelo ao campo magnético na superfície. Para a cela de 50^{-1}m de espessura a deformação máxima induzida pelo campo ocorre em torno de $\hat{A}_s = 39^\circ$, isto é, o diretor na superfície não chega a se orientar completamente na direção do campo.

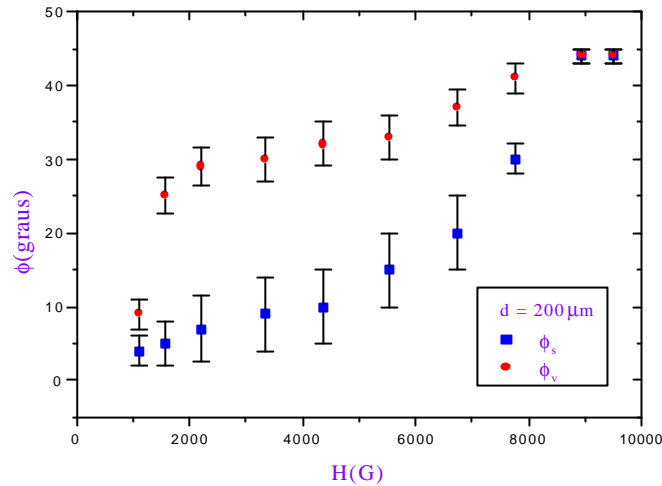


Fig. 4.4.6 Representa os valores de \hat{A}_s e \hat{A}_v ($\hat{A}_v = \frac{1}{4} = 4 \mu_v$) em função de H, para celas fabricadas com lâminas de vidro recobertas com polímero e esfregamento r, com $200 \mu\text{m}$ espessura.

Na figura 4.4.6 são apresentados os valores de \hat{A}_s e \hat{A}_v obtidos no ajuste das curvas de transmitância para as celas de $200 \mu\text{m}$ de espessura utilizando o perfil Arctg. Nota-se que o comportamento de \hat{A}_v é semelhante ao previsto para uma transição de Freedericksz, aumentando rapidamente com o aumento da intensidade do campo. Entretanto a saturação ocorre em torno de 30° e a partir de aproximadamente 5500G há um novo aumento de \hat{A}_v até atingir o valor máximo paralelo ao campo magnético ($\hat{A}_v = 45^\circ$).

É importante lembrar que esses dados foram obtidos a partir do ajuste das curvas de transmitância em função do tempo na presença do campo magnético, simulando um perfil para o diretor na amostra. Para as amostras de 10 e $50 \mu\text{m}$ de espessura não foi possível utilizar o perfil de distorção contínua da superfície para o volume. Foi necessário considerar um outro perfil onde a amostra se comporta como uma camada única que tende a se orientar na direção do campo magnético.

Comparando as curvas de $\dot{A}_s(H)$ (Figura 4.4.5 (D)) para diferentes espessuras verificamos que para H entre aproximadamente 2000 e 8000G a deformação na superfície é maior para as celas de 50 μ m de espessura do que para as celas de 200 μ m. Por outro lado, como já foi discutido, o período para essas espessuras não é o mesmo, caracterizando regimes dinâmicos distintos.

Esses resultados podem ser compreendidos considerando-se um outro modelo teórico proposto recentemente. Nesse modelo são consideradas além da interação “dry-friction”, uma interação da superfície com a camada vizinha descrita pela energia de ancoramento elástica (Rapini e Papoular), e ainda um acoplamento elástico entre a camada superficial e o “volume”. Essa camada superficial teria a espessura da ordem de 1 a 2 bicamadas [30].

Na cela de 200 μ m a distorção na superfície é menor (2000 a 8000G) porque existiria ainda um acoplamento entre a camada superficial e o volume, o que não ocorreria para as celas mais finas, onde não há distorção e o “volume” desliza na direção do campo. No entanto quando o campo é removido, a influência da camada superficial promove uma nova reorientação (relaxação). No caso das celas de 10 μ m a relaxação pode recuperar a orientação inicial.

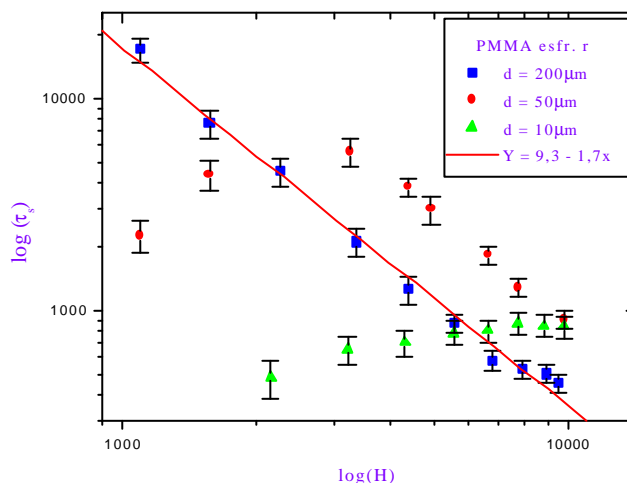


Fig. 4.4.7 Representa os valores de χ_s em função do campo aplicado H , para as diferentes espessuras, utilizando lâminas com deposição de polímeros e esfregadas.

Na figura 4.4.7 são apresentados os resultados obtidos para χ_s em função de H , para diferentes espessuras. Observamos que para a cela de 200 μ m, ($\chi_s \propto 1/H^2$), de acordo com previsões teóricas. Esse mesmo comportamento é observado para as celas de 50 μ m de espessura para campos magnéticos maiores que $\frac{1}{4}$ 2500G. Para os campos menos intensos não há um comportamento de χ_s como seria esperado. Por outro lado, para essas intensidades de campo, a deformação induzida na superfície é muito pequena. Outro resultado surpreendente é que para as celas de 10 μ m, o tempo de reorientação é praticamente constante, independente da intensidade de campo e nesse caso também a deformação induzida pelo campo é pequena.

3.4.2 Processo de relaxação

O processo de relaxação é medido a partir do instante em que é desligado o campo magnético, quando o diretor atinge o máximo de reorientação e saturação. É caracterizado pela tendência do diretor voltar à sua orientação inicial induzida pelas superfícies de contorno. Esse processo ocorre quando a direção imposta pela superfície ainda exerce influência na orientação do diretor. Se o campo magnético é removido as interações na interface passam a ser dominantes e há um processo de relaxação.

Para a cela de 200 μ m de espessura quando o campo magnético é removido depois do processo de reorientação ter se completado, não se observa relaxação. Isso significa que o processo de reorientação é irreversível e a orientação induzida pelo campo magnético é permanente.

Para 50 μ m de espessura observamos processo de relaxação, apesar de ser muito lento, mas aparentemente o diretor retorna à orientação inicial.

As curvas experimentais de transmitância durante o processo de relaxação são ajustadas através de uma função de decaimento exponencial, de acordo com a equação (2.56), seção 2.7.1.

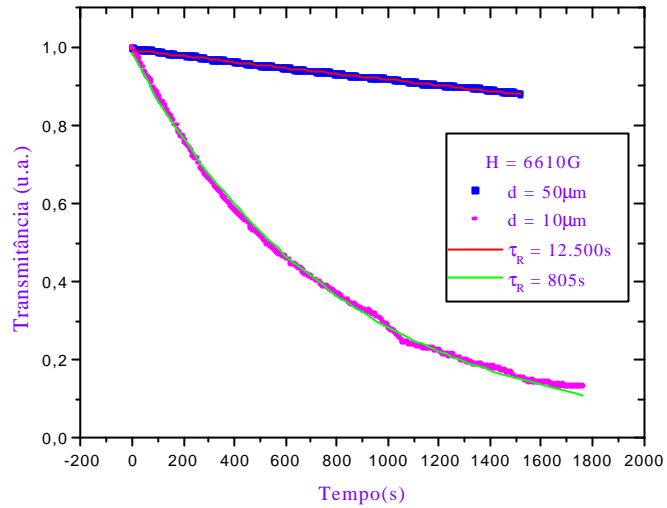


Fig. 4.4.8 Representa duas curvas de reorientação, para $d = 50$ e 10^1 m, evidenciando os ajustes utilizados na obtenção de τ_R .

Na figura 4.4.8 são apresentadas duas curvas de transmitância e o ajuste realizado, para celas feitas com lâminas de vidro recobertas com polímero e esfregamento r. Observa-se uma forte dependência entre o tempo característico de relaxação (τ_R), e a espessura da cela (d), porém não é possível apenas com esses valores, confirmar a previsão teórica ($\tau_R \propto d^2$), equação (2.57) seção 2.7.1.

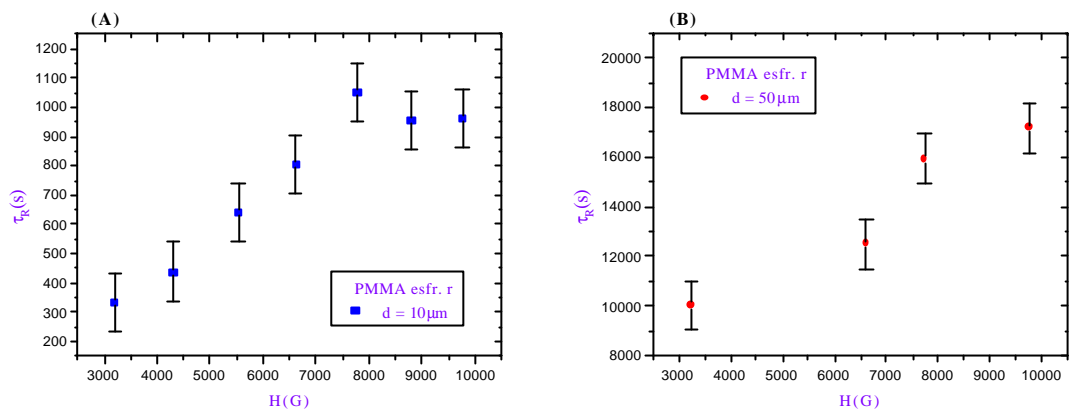


Fig. 4.4.9 Tempo de relaxação (τ_R) em função de H para celas feitas com lâminas de vidro recobertas com polímero e esfregamento r. (A) para $d = 10 \mu\text{m}$ e (B) $d = 50 \mu\text{m}$.

Notamos que para todas as intensidades de campo utilizadas, o valor de τ_R é bem maior para $d = 50 \mu\text{m}$ em comparação às celas de $10 \mu\text{m}$ de espessura. Esse resultado parece coerente com o fato da deformação ser bem maior, portanto o tempo para voltar para o estado inicial deve ser maior. É importante destacar que para $10 \mu\text{m}$ de espessura, os valores de $\tau_R(H)$ são menores que no caso da cela de $50 \mu\text{m}$ (note que as escalas das ...guras 4.4.8 (A) e (B) são diferentes).

Se compararmos a ...gura 4.4.9 com o comportamento de τ_S com H (...gura 4.4.7), notamos que para $d = 50 \mu\text{m}$ enquanto τ_R aumenta com H , τ_S diminui, para $H \geq 2500 \text{G}$. Por outro lado, para as celas de $10 \mu\text{m}$ de espessura o processo de relaxação é bastante rápido, com $\tau_R \approx \frac{1}{4} \tau_S$.

Capítulo 4

Conclusões e perspectivas

A primeira contribuição importante resultante deste trabalho, é a demonstração que é possível induzir uma orientação a um cristal líquido liotrópico (CLL) na fase nemática, através das interações do CLL com as superfícies de contorno, quando colocamos a amostra.

Neste trabalho é feito um estudo comparativo dos efeitos de superfície sobre a orientação do CLL para diferentes tipos de tratamento e diferentes espessuras das células. Os tratamentos utilizados consistem em: 1) esfregamento de lâminas de vidro; 2) esfregamento de lâminas de vidro recobertas com polímero e 3) deposição de um filme de "tefon" em uma direção preferencial.

A observação dessas superfícies em um microscópio de força atômica revelou que o processo de esfregamento no filme de polímero resulta na formação de "canais", que se devem provavelmente à orientação média das cadeias poliméricas na direção do esfregamento. Esse efeito é muito mais pronunciado nos filmes de "tefon", e esse tipo de tratamento está sendo utilizado em outros trabalhos do grupo.

Porém, a formação de canais parece não ser o mecanismo mais importante para induzir uma orientação ao CLL, pois, embora o processo de esfregamento no vidro não resulte em canais, esse procedimento resulta em uma orientação induzida ao diretor na direção do esfregamento. Os efeitos do esfregamento só são observados quando as células são preenchidas com o CLL logo após o esfregamento. Se o preenchimento é adiado por 24 horas não se observa uma orientação induzida ao CLL. Uma possível resposta a esta questão é que o

processo de esfregamento pode transferir cargas para as superfícies esfregadas, resultando em um campo eletrostático, que poderia contribuir para a ...ção da parte hidrofílica nas superfícies. Como o ...lme de PMMA é hidrofóbico, isso explicaria o fato do efeito do esfregamento ser mais e...caz no vidro do que no polímero.

Observamos que as celas fabricadas com as lâminas de vidro apresentam a menor distorção induzida pelo campo magnético, indicando o maior ancoramento. Esse fato pode estar relacionado aos efeitos topográ...cos ou ao caráter hidrofílico da superfície de vidro, até o momento não podemos a...rmar com certeza qual dos dois efeitos é predominante, pretendemos investigá-los mais detalhadamente.

Acreditamos que no vidro possa haver a formação de domínios com orientações ligeiramente diferentes, devido a singularidades existentes na topologia da superfície (...gura 4.2.2). No processo de preenchimento da cela observa-se a formação de pequenas bolhas de ar, distribuídas por toda a superfície da amostra, supomos que também seja devido aos defeitos super...ciais. Isso explicaria o fato da orientação ser mais homogênea no caso das lâminas recobertas com polímero.

As celas utilizando lâminas de vidro com deposição de "tefon", indicam ancoramento maior que as lâminas recobertas com polímero. Acreditamos que seja devido aos canais existentes na direção de deposição do material. Esses canais são mais pronunciados que os canais formados no esfregamento do polímero, ...guras 4.2.3 e 4.2.4, aumentando a anisotropia super...cial, o que pode causar aumento do ancoramento.

Com respeito à transição de fase nemática calamítica (N_C) para a fase nemática discótica (N_D), observada para as celas com 10^1 m de espessura, precisamos considerar as particularidades do sistema liotrópico. Os agregados moleculares que constituem a fase nemática são objetos biaxiais, que se destroem e se formam devido ao processo de difusão das moléculas an...fílicas na solução [7]. A fase biaxial caracteriza-se pela ordem orientacional em torno de três eixos (ver ...gura 1.2.2), as çutuações orientacionais em torno dos eixos \otimes e $\bar{}$ caracterizam as fases N_C e N_D respectivamente.

Vamos considerar uma fase N_C em contato com um substrato. Próximo da superfície os agregados tendem a se orientar com o eixo maior (\otimes) paralelo à superfície, e esta ordem tende a se propagar para os vizinhos. A transição para N_D indica que as çutuações em

torno de θ são reprimidas devido à direção imposta pelas superfícies e o forte confinamento, favorecendo as flutuações em torno de θ . Acreditamos que essa transição pode ser facilitada se a anisotropia do objeto biaxial for pequena, que é o caso deste sistema (KLiF₂ · DaCl₂ · H₂O); medidas de difração de raios X mostram que as relações entre os comprimentos (a/b e c/a) são 1;5 e 1;4 respectivamente [31].

Observa-se ainda que para as celas espessas o processo de reorientação é irreversível; para intensidades de campo magnético altas ($H > 9000\text{G}$) o diretor reorienta-se na direção do campo em toda a amostra, e quando o campo magnético é removido não há qualquer alteração na configuração da amostra.

À medida que diminui-se a espessura da amostra, a deformação induzida pelo campo magnético varia e o diretor na camada superficial não chega a se orientar na direção do campo magnético. Assim quando o campo é removido, existe um processo de relaxação do diretor até atingir um novo estado de equilíbrio. A direção do diretor na camada superficial após a relaxação depende da intensidade do campo magnético aplicado e da espessura da amostra. Isso sugere que o confinamento da amostra aumenta a contribuição dos efeitos superficiais em relação ao volume, interferindo nos processos dinâmicos. Nota-se ainda que para as amostras mais finas o tempo característico do processo de reorientação independe da intensidade do campo magnético.

A questão mais importante que se coloca é sobre o mecanismo responsável pela orientação induzida pela superfície ao CLL. Acreditamos que o processo de deposição de "teflon" não transfere ou remove cargas para a superfície, existem apenas canais resultantes da orientação das cadeias poliméricas do material na direção da deposição. As celas fabricadas com esses substratos apresentam uma orientação espontânea bastante uniforme e de boa qualidade.

Nos substratos esfregados com ou sem polímero, a formação de canais não é o que determina a direção de orientação induzida ao CLL. Se existe a eletrização das superfícies, há um campo elétrico local que interage com o meio líquido cristalino e determina a configuração das moléculas nas camadas mais próximas ao substrato.

No Anexo III apresentamos um artigo submetido para publicação na revista *Physics Review E*, que trata de alguns resultados contidos neste trabalho. Planejamos elaborar

outro artigo mais amplo referente a essa dissertação.

Um aspecto a ser explorado é a transição da fase N_C para a fase N_D que ocorre devido ao con...namento. Esse processo pode ser melhor investigado medindo-se a birrefringência do cristal líquido em função do tempo, para veri...car se a queda da birrefringência ocorre através de uma fase nemática biaxial. Uma outra possibilidade é utilizar um outro sistema liotrópico, tal como o composto por (laurato de potássio / decanol / água), onde a anisotropia dos agregados moleculares é maior do que para o sistema que utilizamos.

Pretendemos continuar esse trabalho utilizando superfícies de contorno onde serão gravados relevos com períodos micrométricos. O per...l do relevo pode ser controlado a partir de técnicas de fotolitogra...a, onde pretendemos variar a profundidade dos vales e também o período. Isso nos permitirá investigar a in...uência da topologia na superfície de contorno sobre a orientação do CLL.

Neste estudo do controle do relevo pretendemos utilizar também cristais líquidos termotrópicos, devido ao interesse tecnológico. O controle dos fenômenos super...ciais é fundamental para um bom funcionamento de dispositivos eletro-ópticos de cristal líquido.

Bibliogra...a

- [1] F.Reinitzer, Mh.Chem., 9, 421, (1888).
- [2] O.Lehmann, Z.Phys.Chem., 4, 462, (1889).
- [3] G.W.Gray and P.A.Winson, "Liquid Crystals and Plastic Crystals", vol.1, Ellis Horwood Limited, New York, (1974).
- [4] E.B.Priestley, "Introdution to Liquid Crystals", Plenum Press, New York, (1979).
- [5] P.G.De Gennes, "The Physics of the Liquid Crystals", 2nd ed., Clarendon, Oxford, (1993).
- [6] S.Chandrasekhar, "Liquid Crystals", Cambridge University Press, Cambridge, (1980).
- [7] Jacob Israelachvili "Intermolecular and Surface Forces", 2nd ed., Academic Press, University of California, (1991).
- [8] B.Jerôme, "Surface Effects and Anchoring in Liquid Crystals" Rep.Prog.Phys., 54, 391, (1991).
- [9] E.A.Oliveira, A.M.Figueiredo Neto and G.Durand, Phys.Rev.A, 44, R825, (1991).
- [10] E.A.Oliveira, P.J.Photions and A.M.Figueiredo Neto, Liq.Cryst., 14 ,837, (1993).
- [11] F.C.Frank, Faraday Soc.Disc., 25, 19, (1958).

- [12] G.H.Brown, J.W.Doane, and D.D.Ne π "A Review of the Structure and Physical Properties of Liquid Crystals", CRC Press, Cleveland, Ohio, (1971).
- [13] V.Freedericksz and Rapiewa, Z.Physik, 42, 532, (1927).
- [14] H.Zocher, Trans. Faraday Soc., 29, 945, (1933).
- [15] E.A.Oliveira, and A.M.Figueiredo Neto, Phys.Rev.E, 49, 629, (1994).
- [16] A.Rapini and M.Papoular, J.Phys.Colloq., 30, C4-54, (1969).
- [17] M.L.Vega, J.J.Bouvent, G.Barbero and E.A.Oliveira, Phys.Rev.E, 57, R3715, (1998).
- [18] A.M.Ribas, L.R.Evangelista, A.J.Palangana, and E.A.Oliveira, Phys.Rev.E, 51, R5204, (1995).
- [19] Y.Galerie, A.M.Figueiredo Neto, and L.Liebert, J.Chem.Phys., 87, 1851, (1987).
- [20] J.Cognard, Mol.Cryst.Liq.Cryst.Suppl. Series, 1, 14, (1982).
- [21] M.C.Holmes, and J.Charvolin, J.Phys.Chem., 88, 810, (1984).
- [22] K.H.Yang, Appl.Phys.Lett., 43, 62, (1983); S.Faeti, M.Gatti, V.Palleschi, and T.T.Sluckin, Phys.Rev.Lett., 55, 1681, (1985); R.Barbieri and G.Durand, Phys.Rev.A, 41, 2207, (1990).
- [23] D.W.Berreman, Phys.Rev.Lett., 28, 1683, (1972).
- [24] J.A.Castellano, Mol.Cryst.Liq.Cryst., 94, 33, (1983).
- [25] H.Matsuda, D.-S.Seo, N. Yoshida, K.Fugibayashi, S.Kobayashi, and Y.Yabe, Mol.Cryst.Liq.Cryst., 264, 23, (1995).
- [26] Y.Galerie and J.P.Marcerou, Phys.Rev.Lett., 51, 2109, (1983).
- [27] E.A.Oliveira, G.Barbero, A.M.Figueiredo Neto and A.K.Zvezdin, Phys.Lett.A, 222, 113, (1996).

- [28] M.Stefanov and A.Saupe, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, 108, 309, (1984); E.Zhou, M.Stefanov and A.Saupe, *J. Chem. Phys.*, 88, 5137, (1988).
- [29] G.Barbero, A.N.Chuvyrov, G.Kaniadakis, E.Miraldi and M.L.Rastello, *J.Phys.II*, 3,165, (1993).
- [30] A.L.Alexe-Ionescu, L.M.Vega, J.J.Bonvent, and E.A.Oliveira, *Phys.Rev.E.*, 60, 6847, (1999).
- [31] E.A.Oliveira, L.Liebert, and A.M.Figueiredo Neto, *Liq.Cryst.*, 5, 1669, (1989).