

Universidade de São Paulo

Instituto de Física

**EFEITOS DE SUPERFÍCIE EM CRISTAIS
LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS**

Elisabeth Andreoli de Oliveira



SBI-IFUSP



305M810T2940

Tese de Livre Docência
apresentada ao Instituto de Física
Universidade de São Paulo

São Paulo

1998

Sysno
1016465

530.429
048 e
LD
Lx.1

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Oliveira, Elisabeth Andreoli de

Efeitos de Superfície em Cristais Líquidos Liotrópicos.
São Paulo 1998.

Livre-Docência- Universidade de São Paulo.
Instituto de Física - Departamento de Física Experimental.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Unitermos: 1. Cristais Líquidos; 2. Fluidos Complexos;
3. Interface; 4. Transições de Fase.

USP/IF/SBI-048/98

*Às minhas filhas Luiza e Helena,
que tantas vezes foram privadas da minha atenção,
mas nunca me negaram seu amor e carinho,
eu dedico este trabalho*

Apresentação

Procurei reunir nestas páginas o resultado da pesquisa que desenvolvi nos últimos anos sobre as propriedades de cristais líquidos liotrópicos em interfaces. A pesquisa nesse assunto começou no doutoramento e naquele momento os primeiros resultados experimentais revelavam que as propriedades de ancoramento de um cristal líquido liotrópico são bastante diferentes dos termotrópicos. Já antecipávamos a necessidade de revisar os modelos teóricos existentes. Desde então acredito que houve um grande progresso na elucidação de alguns aspectos do problema, tanto do ponto de vista experimental como teórico.

Muitas vezes os resultados obtidos no laboratório mostram que é necessário rever os modelos teóricos, outras vezes são os modelos que desenvolvemos que apontam novos experimentos. Isso me aconteceu muitas vezes durante esses anos. É assim que somos levados a reanalisar as nossas hipóteses, formular novos modelos e testá-los. E é nesse processo que vamos desvendando alguns mistérios, enquanto outros, novos, surgem. Na minha opinião é esse o fascínio da pesquisa científica

Tenho a intenção ambiciosa de tentar organizar o conhecimento acumulado durante esses anos, de uma maneira coerente para que possa ser utilizada pelos estudantes que estão iniciando um trabalho de pesquisa nessa área. Para os que são apenas curiosos no assunto, aconselho apenas os dois capítulos iniciais. Procurei fazer uma revisão sobre o assunto, apontando os problemas que estão sendo investigados e a sua importância do ponto de vista científico e tecnológico.

Quero agradecer aos estudantes de iniciação científica e de pós graduação com os quais trabalhei durante esses anos, especialmente à Rosane, à Viviane, à Letícia e ao Jean Jacques, que trouxeram muitas contribuições para esse trabalho e multiplicaram as minhas mãos. Todos os experimentos planejados só puderam sair do papel e ganhar forma pela ajuda que recebemos dos técnicos do laboratório e do departamento e com eles também eu desejo dividir os créditos desse trabalho.

Durante esses anos procurei discutir o meu trabalho, ouvir críticas e sugestões de inúmeros pesquisadores. Tudo isso resultou em contribuições preciosas, e quero agradecer à essas pessoas pelo seu interesse e paciência e principalmente pela sua amizade. À Luiza, minha amiga de longas conversas e cafés, expressei meu carinho.

Agradeço à todas as pessoas que me incentivaram, que compartilharam comigo os momentos felizes e as aflições, e às que me ofereceram um ombro nos momentos difíceis. Vocês são meu patrimônio!

Resumo

Estruturas líquido cristalinas estão presentes em materiais compostos por moléculas com anisotropia de forma e são caracterizadas por uma ordem orientacional de longo alcance. Na mesofase nemática as moléculas alongadas tendem a se alinhar paralelas entre si. A direção média de orientação define um vetor unitário, chamado de diretor \mathbf{n} . Os cristais líquidos liotrópicos são obtidos usualmente a partir da dispersão de moléculas anfifílicas em água. Essas moléculas anfifílicas, por terem uma parte polar e uma parte apolar, tendem a formar agregados anisotrópicos, com a parte polar da molécula na superfície. Esse tipo de estrutura está presente em todos os seres vivos e o exemplo mais clássico é a membrana da célula.

A existência de uma superfície de contorno ou uma fronteira modifica as propriedades de um material na vizinhança dessa fronteira. Isso é particularmente verdadeiro para os cristais líquidos, que são muito sensíveis às condições de contorno, mesmo quando estas não são tão intensas. De fato essa propriedade é bastante útil para a fabricação de dispositivos eletro-ópticos.

Um dos efeitos de superfície mais evidentes é a mudança no ordenamento das moléculas devido à quebra de simetria na superfície. Nas fases nemáticas esse efeito resulta em uma ordem posicional que se estende ao longo de uma certa distância no volume. O alcance dessa ordem dá uma idéia da magnitude das interações entre as moléculas do cristal líquido e do substrato. O outro efeito resulta da interação entre a camada superficial e as moléculas no volume. A orientação das moléculas na superfície propaga-se para o volume. Esse efeito é conhecido como ancoramento. Na ausência de campos externos ou condições de contorno qualquer direção de orientação é igualmente provável.

Neste trabalho serão apresentados os resultados da investigação das propriedades de cristais líquidos liotrópicos na interface com um substrato de vidro. Estudamos o comportamento dinâmico da camada superficial quando um campo magnético é aplicado e induz uma reorientação do diretor. Nesse estudo são utilizadas amostras nas fases nemáticas uniaxial e biaxial e através da medida da transmitância da amostra em função do tempo, determinamos o tempo característico do processo de reorientação. Essa mesma técnica é utilizada para investigar os estados de equilíbrio, onde determinamos a configuração do diretor na amostra em função da intensidade do campo magnético aplicado.

Os resultados experimentais são comparados à modelos teóricos, elaborados com uma abordagem fenomenológica, onde a interação das moléculas do cristal líquido com o substrato é caracterizada por uma energia superficial anisotrópica, chamada de f_s .

Abstract

Liquid crystalline structures are present in materials composed of molecules with shape anisotropy and are characterized by a long range orientational order. In the nematic mesophase the molecules tend to align with the long axis parallel to each other. The average direction of molecular orientation defines a unitary vector, called the director \mathbf{n} . The lyotropic liquid crystals are obtained, usually, by dispersing amphiphilic molecules in water. Such molecules have a polar and a non polar region and they tend to organize in anisotropic aggregates with the polar part of the molecules in the surface. This type of structure is found in living matter where the most classical example is the cell membrane.

The existence of a boundary surface or a frontier modifies the properties of a material in the vicinity of the frontier. This is particularly true for liquid crystals, which are very sensitive to the boundary conditions, even when they are not so intense. Indeed, this property has been widely used in designing electro optic devices.

One of the most evident surface effect is the induced order of the molecules due to the break of symmetry in the surface. In the nematic phases this effect results in a positional order that extends within a certain distance to the bulk. The range of this order depends on the strength of molecular interactions between the substrate and the liquid crystal. The second effect results of the interaction of the surface layer and the bulk. The orientation of the molecules in the surface layer propagates to the bulk. This effect is known as anchoring. In the absence of boundary surfaces or external fields any direction of orientation would occur with the same probability.

In this work we will present the results of the investigation of the properties of the lyotropic liquid crystals in the interface with a glass substrate. We analyse the dynamical behaviour of the surface layer when a magnetic field is applied and induces a reorientation of the director in the surface layer. In this study we use lyotropic samples in the uniaxial and biaxial nematic phases. By measuring the transmittance of the sample as a function of the time, we determine the characteristic time of the orientation of the director in the surface layer. The same technique is used to investigate the equilibrium states where we determine the configuration of the director in the sample as a function of the intensity of the applied magnetic field.

The experimental results are compared to theoretical models proposed with a phenomenological approach, where the interactions of the liquid crystal with the substrate are characterized by a anisotropic surface energy f_s .

INDICE

Glossário dos símbolos utilizados e seu significado	v
Capítulo 1: Propriedades dos cristais líquidos	1
1.1 Características dos cristais líquidos.....	1
1.2 Classificação das mesofases.....	3
Capítulo 2: Efeitos de superfícies em cristais líquidos	6
2.1 Termotrópicos.....	9
2.2 Liotrópicos.....	12
Capítulo 3: Modelos teóricos	14
3.1 Transição de Freederiksz.....	15
3.2 Comportamento dinâmico.....	19
3.3 Estados de equilíbrio.....	24
3.3.1 Modelo de “torque de atrito” na superfície.....	24
3.3.2 Modelo de “torque de atrito” mais interação elástica na superfície.....	26
Capítulo 4: Técnicas e resultados experimentais	28
4.1 Medidas de birrefringência.....	29
4.2 Técnica de medida de transmitância.....	31
4.3 Determinação de intensidade de ancoramento através da transição de Freederiksz.....	35
4.4 Comportamento dinâmico.....	37
4.4.1 Efeitos de temperatura.....	40
4.5 Estados de equilíbrio : determinação do campo magnético crítico na superfície.....	45
Capítulo 5: Conclusões	48
Referências	52

Glossário dos símbolos utilizados e seu significado

- n** Diretor: vetor unitário que dá a orientação média das (moléculas ou agregados de moléculas).
- n₀** Eixo preferencial: vetor unitário que dá a orientação média das moléculas (ou agregados de moléculas) na camada superficial devido à interação com o substrato, na ausência de campos externos.
- w** Intensidade de ancoramento.
- L** Comprimento de extrapolação, definido como $L=w/K$.
- K_i** Constante elástica associadas às deformações do diretor na fase nemática.
- f_s** Densidade de energia superficial: descreve o potencial de interação entre o cristal líquido e o substrato. A forma mais comum para f_s é a proposta por Rapini e Papoular e é dada por: $f_s=(w/2)(\mathbf{n}\cdot\mathbf{n}_0)^2$.
- n_e** Índice de refração extraordinário (v. fig. 2.9).
- n_o** Índice de refração ordinário (v. fig. 2.9).
- Q_{αβ}** Parâmetro de ordem tensorial. A forma genérica do parâmetro de ordem é dada na equação 3.3.
- q_{ij}** Parâmetro de ordem tensorial na camada superficial, que descreve uma ordem biaxial.
- r** Módulo do parâmetro de ordem escalar no volume. O parâmetro de ordem escalar depende apenas da temperatura (T) e está relacionado à função de distribuição de orientação; $r \approx \langle P_2(\cos\psi) \rangle$, onde $\langle \rangle$ significa uma média espacial, P_2 é o polinômio de Legendre e ψ é o ângulo entre \mathbf{n} e o eixo de simetria da molécula.
- ρ** Módulo do parâmetro de ordem escalar na superfície.
- e⁺** Autovetor de q_{ij}, que corresponde à direção do eixo maior das micelas no plano paralelo à superfície de contorno (v. fig. 3.2).
- e⁻** Autovetor de q_{ij}, que corresponde à direção do eixo menor da micela no plano paralelo à superfície de contorno (v. fig. 3.2).

χ_a	Anisotropia de susceptibilidade magnética. É definida como $\chi = \chi_{//} - \chi_{\perp}$, onde $\chi_{//}$ é a susceptibilidade paralela ao campo magnético (\mathbf{H}) e χ_{\perp} é a susceptibilidade perpendicular à \mathbf{H} .
f	Densidade de energia livre (eq. 3.3)
F	Energia livre integrada no volume e na superfície (eq. 3.4).
\mathfrak{S}	Energia livre por unidade de área.
H_c	Campo magnético crítico. Para $H > H_c$, o diretor tende a se orientar paralelo a H (se χ_a é positivo) no volume. Para $H < H_c$ a orientação no volume é aquela imposta pelas condições de contorno na superfície.
H_t^2	Valor de H quando $1/\tau \rightarrow 0$ (v. fig. 3.4, eq. 3.28).
H_0	Para $H > H_0$, $1/\tau$ é proporcional a H^2 (v. fig. 3.4, eq. 3.28).
H_c^*	Campo magnético crítico na superfície. Para $H > H_c^*$ é possível reorientar o diretor na superfície.
d	Espessura da amostra.
z	Direção normal às superfícies de contorno.
$\varphi(z)$	Ângulo que dá a orientação do diretor no volume, em relação ao eixo x .
φ_0	Ângulo que dá a orientação do diretor no volume próximo à camada superficial; $\varphi_0 = \varphi(z \rightarrow 0)$. A superfície está localizada em $z=0$.
φ_{∞}	Ângulo que dá a orientação do diretor no volume, bem longe da superfície de contorno; $\varphi_{\infty} = \varphi(z \rightarrow \infty)$ para uma superfície localizada em $z=0$.
$\Phi(t)$	Ângulo que dá a orientação do diretor na superfície em relação ao eixo x .
Φ_f	Ângulo que dá a orientação do diretor na superfície no final do processo de reorientação induzido pelo campo magnético.
λ	Comprimento de onda da deformação periódica induzida pelo campo magnético. Essa deformação observa-se quando há uma anisotropia nas constantes elásticas e quando o campo magnético é aplicado perpendicularmente à direção de orientação inicial.
θ	Ângulo entre o campo magnético (\mathbf{H}) e o eixo x .

C	Constante de interação entre a camada superficial e o volume (eq. 3.18).
D	Constante de interação entre a camada superficial e o campo magnético (eq. 3.18).
ξ	Comprimento de correlação magnético; $\xi^2 = (K/\chi_d)/H^2$.
γ	Viscosidade rotacional na superfície (eq. 3.21).
τ	Tempo característico do processo de orientação do diretor na camada superficial (eq. 3.28).
$1/\tau_0$	Valor de $1/\tau$ quando $H \rightarrow 0$ (v. fig. 3.4, eq. 3.28).
Γ_d	“Torque de atrito”: descreve o torque aplicado pela superfície à camada superficial devido às interações moleculares do substrato com o cristal líquido.
Γ_c	Torque crítico que deve ser aplicado à camada superficial para “quebrar” as ligações entre as moléculas do cristal líquido e do substrato.
T	Temperatura
N_D	Fase nemática uniaxial discótica (v. fig. 1.3).
N_C	Fase nemática uniaxial calamítica (v. fig. 1.3).
N_{BX}	Fase nemática biaxial (v. fig. 1.3).

1 – PROPRIEDADES DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

1.1 – Características dos cristais líquidos.

O primeiro relato da existência de um cristal líquido deve-se a Reinitzer e Lemman, em 1888, a partir da observação de uma certa ordem molecular em colesterol fluido. Desde então, a denominação cristal líquido, tem sido aplicada aos materiais que apresentam mesofases com características comuns a um sólido cristalino e a um líquido isotrópico, tais como ordem molecular e fluidez. Na fase condensada mais desorganizada, as moléculas têm mobilidade e podem adquirir qualquer orientação ou posição no espaço disponível. Por outro lado, na fase cristalina mais ordenada, a posição e orientação das moléculas obedece uma ordem regular no espaço, descrita por uma rede cristalina. Os cristais líquidos localizam-se entre essas duas situações. Os materiais que exibem essas mesofases são compostos por moléculas orgânicas (ou agregados de moléculas orgânicas) com anisotropia de forma, que interagem (de Gennes e Prost 91). Estruturas líquido cristalinas estão presentes em seres vivos; nas membranas das células, vírus e em alguns líquidos orgânicos, tais como o sangue (Brown e Wolken 79).

A principal característica dos cristais líquidos é a existência de uma ordem orientacional de longo alcance, sem uma ordem posicional tridimensional. Todavia pode haver ordem posicional em uma ou duas dimensões. O exemplo mais simples de uma estrutura líquido cristalina é a fase nemática, onde as moléculas tendem a se orientar paralelas entre si (figura 1.1). A direção média de orientação das moléculas define um vetor unitário \mathbf{n} , chamado de diretor. A ausência de uma ordem posicional, confere a essa mesofase o seu carácter líquido, a fluidez.

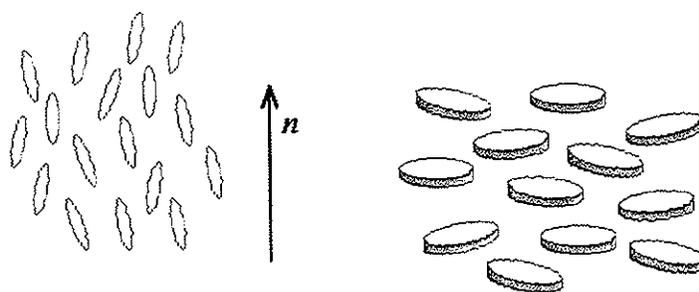


Figura 1.1: Estrutura microscópica da fase nemática uniaxial com moléculas alongadas ou achatadas.

Históricamente, os cristais líquidos têm sido subdivididos em dois grupos, de acordo com o parâmetro relevante nas transições de fase; os termotrópicos e os

liotrópicos. Os termotrópicos são compostos por moléculas orgânicas alongadas e apresentam estrutura líquido cristalinas em um certo intervalo de temperatura. As transições de fase se dão por variações de temperatura. Os cristais líquidos liotrópicos são constituídos por agregados de moléculas anfifílicas dispersas em um solvente (em geral água) e apresentam estruturas líquido cristalinas em um certo intervalo de concentração e temperatura. As transições de fase podem ocorrer por variações de concentração ou temperatura. Todavia, em ambos os grupos, transições de fase podem ocorrer também por variações de pressão.

Nos cristais líquidos as moléculas alongadas têm dimensões típicas de 20Å de comprimento por 5Å de largura. Essas moléculas são constituídas por anéis aromáticos ligados a grupos funcionais, podendo resultar em moléculas mais alongadas (cilíndricas) ou discóides. Alguns polímeros também podem apresentar mesofases líquido cristalinas, quando uma unidade molecular relativamente rígida, é conectada à cadeias flexíveis. As unidades rígidas podem ser conectadas formando uma longa cadeia, ou uma cadeia lateral. Alguns exemplos de moléculas que resultam em estruturas líquido cristalinas são apresentados na figura 1.2.

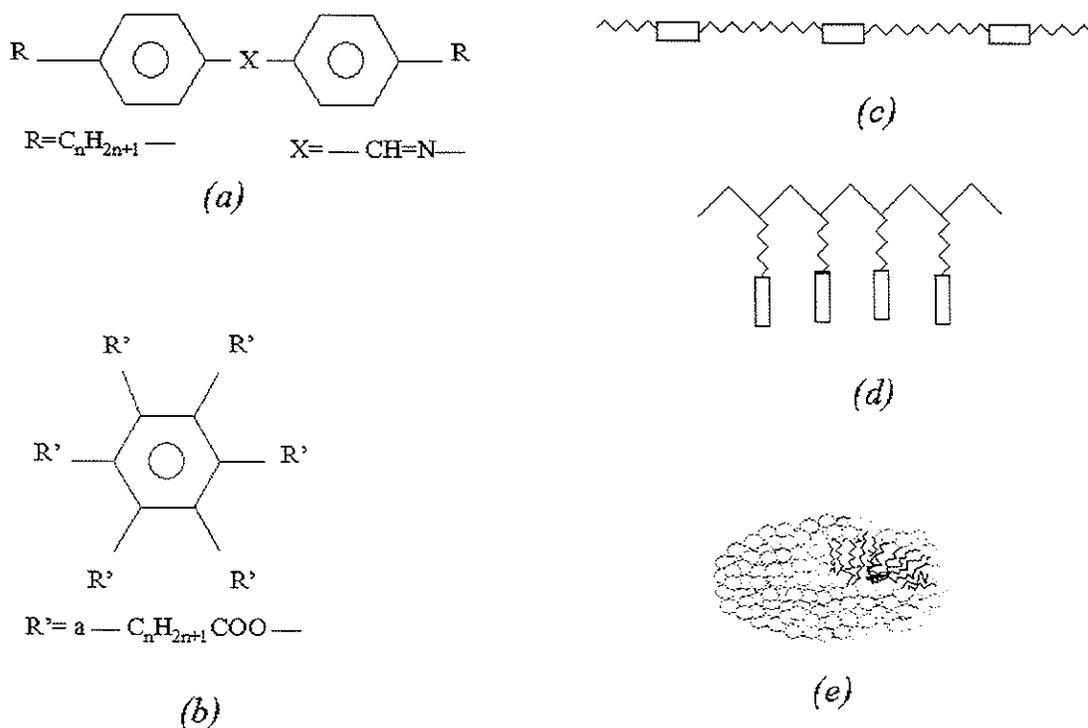


Figura 1.2: Exemplo de estruturas moleculares que resultam em mesofases líquido cristalinas. a) Molécula alongada na forma de cilindro, que resulta em mesofases nemáticas calamíticas. b) Molécula em forma de disco, dando origem à mesofases nemáticas discóticas. Estrutura de uma cadeia polimérica que apresenta mesofases líquido cristalina; c) com unidade rígida na cadeia principal e d) com unidade rígida lateral. e) Micela formada pela organização de moléculas anfifílicas com a parte polar na superfície e envoltas por água.

Nos cristais líquidos liotrópicos, para um determinado intervalo de temperatura e concentração, as moléculas anfifílicas formam agregados. Se o solvente é polar, como a água, as moléculas anfifílicas organizam-se com a parte polar na superfície do agregado e as cadeias carbônicas ficam no seu interior (figura 1.2). Variações de temperatura ou concentração resultam em variações simultâneas da forma e da ordem orientacional dos agregados, produzindo uma grande variedade de estruturas líquido cristalinas (Ekwall 75).

1. 2 - Classificação das mesofases

As mesofases são classificadas de acordo com sua simetria. Como já foi discutido acima, a fase mais simples é a fase nemática, caracterizada por uma ordem orientacional de longo alcance, sem qualquer ordem posicional. Do ponto de vista de simetria, se consideramos que o objeto básico pode ser biaxial (como uma caixa de fosfóros), as fases nemáticas podem ser uniaxiais ou biaxial, dependendo do grau de ordenamento. Vamos chamar de e^+ , e^- e b , os eixos principais de simetria dos objetos básicos. A fase nemática biaxial, é encontrada quando há ordem orientacional ao longo dos três eixos de simetria dos objetos básicos. As fases uniaxiais podem ser de dois tipos; com orientação apenas ao longo do eixo maior (calamítica) ou do eixo menor (discótica), como é ilustrado na figura 1.3.

A possibilidade da existência de uma fase nemática biaxial foi investigada teoricamente por Alben (Alben 73), porém a observação experimental só ocorreu muitos anos mais tarde, para um sistema liotrópico (Yu e Saupe 80). Na verdade fases biaxiais, só foram observadas em cristais líquidos liotrópicos. Cada mesofase nemática apresenta propriedades físicas (birrefringência, anisotropia de susceptibilidade magnética ou elétrica) distintas (Galerne e Marcerou 83, Galerne *et al* 83).

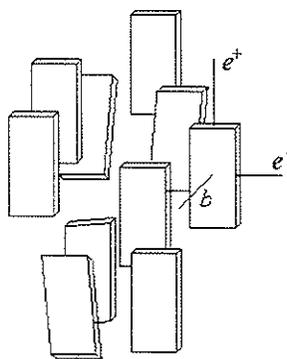


Figura 1.3: Representação esquemática das fases nemáticas uniaxiais. Os eixos de simetria do objeto básico são e^+ , e^- e b e definem três eixos de orientação (3 diretores). Flutuações de orientação em torno do eixo e^+ resultam na fase uniaxial calamítica e em torno do eixo b , resultam na fase uniaxial discótica.

Moléculas quirais, são aquelas que não se superpoem à sua imagem especular, como a mão direita e a mão esquerda. Substâncias quirais ocorrem na natureza em duas formas chamadas de enantiômeros (direito e esquerdo). As fases nemáticas ocorrem apenas em materiais onde as moléculas não são quirais ou em misturas racêmicas de moléculas quirais (50% de cada enantiômero). Moléculas quirais formam fases colestéricas, que se comportam localmente como um nemático, organizado em planos, porém de um plano para outro há uma rotação do diretor, resultando em uma estrutura helicoidal. O passo da hélice corresponde a uma volta completa do diretor. Se as moléculas são apolares, as direções \mathbf{n} e $-\mathbf{n}$ são indistinguíveis, e define-se o período espacial (p) que é igual a metade do passo. A denominação colestérica, deve-se ao colesterol, que por ser uma substância quiral apresenta fases desse tipo. Valores típicos de p , são da ordem de 3000Å , muito maior que a dimensão das moléculas e comparável ao comprimento de onda da luz. Nessas mesofases observa-se reflexão da luz seletiva, isto é alguns comprimentos de onda sofrem interferência construtiva na reflexão. O passo da hélice é muito sensível à variação de temperatura, e por isso essas substâncias têm sido utilizadas como sensores de temperatura, que mudam de cor de acordo com a temperatura do corpo com o qual estão em contato.

Mesofases mais complexas podem apresentar ordem posicional ao longo de uma dimensão, como é o caso da fase esmética, onde as moléculas estão organizadas em camadas periódicas, com ordem orientacional no interior das camadas (figura 1.4). Existem diferentes tipos de fases esméticas, que são distinguidas pela ordem no interior das camadas. A fase esmética A é aquela em que as moléculas estão orientadas com seu eixo de simetria paralelo à normal ao plano das camadas. Na fase esmética C, a direção média de orientação no interior das camadas não coincide com a direção da normal às camadas, mas está inclinada de um ângulo θ .

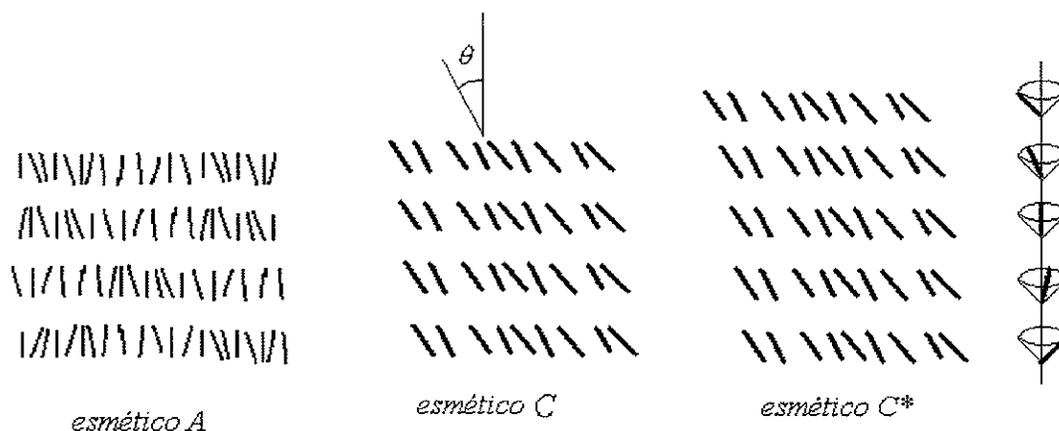


Figura 1.4 : Estrutura microscópica das fases esméticas.

Substâncias quirais podem também apresentar fases esmétricas. Uma de especial interesse é a fase esmétrica C^* . Ela é distinta da fase esmétrica C usual (não quiral) porque há uma rotação da direção de inclinação em torno do eixo que coincide com a direção normal às camadas, embora o ângulo de inclinação se mantenha constante (figura 1.4). Essa mesofase pode apresentar propriedades ferroelétricas (Meyer *et al* 75, Meyer 77) e anti-ferroelétricas. Nos últimos anos essas mesofases têm sido bastante estudadas devido às aplicações tecnológicas na fabricação de mostradores digitais.

Em sistemas liotrópicos a mesofase equivalente a fase esmétrica é chamada de lamelar e as moléculas anfífilas formam bicamadas intercaladas por água (figura 1.5). Há uma fase lamelar chamada de L_β , onde as cadeias carbônicas das moléculas anfífilas estão inclinadas e apresentam ordem posicional. Estruturas lamelares estão presentes em todos os seres vivos, nas membranas das células e no seu interior (Brown e Wolken 79).

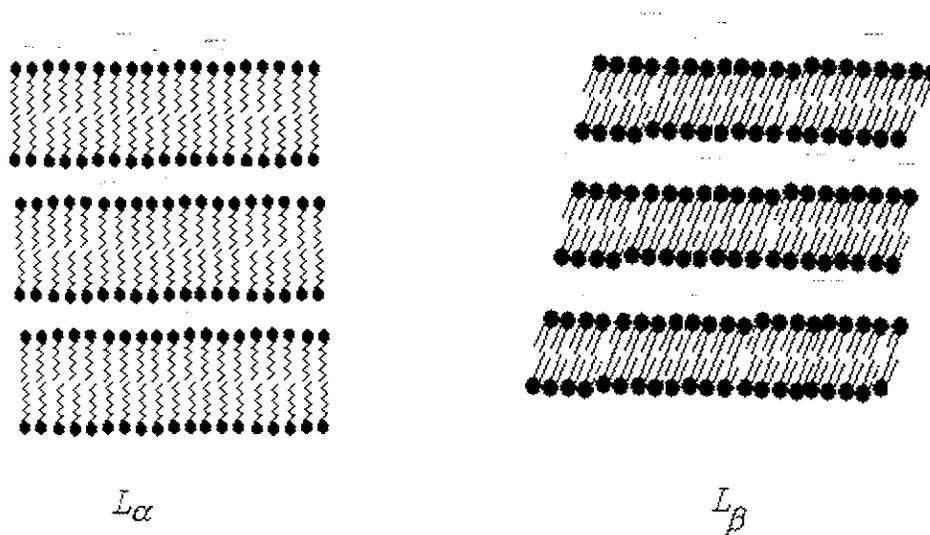


Figura 1.5 : Estrutura microscópica da mesofase lamelar. Na fase L_α as cadeias carbônicas encontram-se em uma ordem líquida. Na fase L_β as cadeias carbônicas estão inclinadas e organizadas.

2 – EFEITOS DE SUPERFÍCIE EM CRISTAIS LÍQUIDOS

As propriedades de um material na região próxima à uma fronteira ou um contorno podem diferir muito das suas propriedades no volume. A existência de uma fronteira com um outro meio, induz alterações à organização das moléculas nas vizinhanças. Isto é particularmente verdadeiro para os cristais líquidos, onde a interação das moléculas do cristal líquido com o meio vizinho, induz uma orientação às moléculas, que se propaga para o volume. Esse efeito de superfície, conhecido como ancoramento, será tanto mais importante, quanto menor for a dimensão do sistema, como ocorre em filmes finos e em pequenas cavidades. A importância do estudo desses fenômenos deve-se à larga utilização de sistemas de pequenas dimensões em micro-eletrônica e física, química e medicina, etc. Esses fenômenos envolvem também aspectos fundamentais da física.

O grande desafio que se coloca é relacionar a configuração das moléculas na interface com as propriedades do substrato e descrever esse resultado a partir das interações entre as moléculas do substrato e do material em contato com esse substrato. Porém esse é um problema muito complexo; as interações na interface envolvem forças de van der Waals (Bernasconi *et al* 80), que por sua vez compreendem interações polares (dipólo-dipólo) e polarização das moléculas (dipólo induzido) e as forças chamadas de dispersão, ou forças de London (Israelachvili 91). Essa última é talvez a que tenha a mais importante contribuição para as forças de van de Waals, pois está sempre presente mesmo em moléculas apolares. A origem dessa força é quântica, e ela é responsável por uma variedade de fenômenos, tais como adesão, tensão superficial e estrutura de macromoléculas tais como proteínas e polímeros. Essas forças podem ser atrativas ou repulsivas e além de manterem as moléculas próximas, tendem a promover o seu alinhamento.

Assim, diante dessas dificuldades, uma teoria fenomenológica tem sido tentada para explicar os efeitos de superfície em cristais líquidos, utilizando considerações de simetria e de termodinâmica. A simetria do substrato desempenha um papel importante na organização das moléculas de cristal líquido, e argumentos de simetria podem ser utilizados para prever possíveis estados orientacionais, uma vez que a superfície só pode induzir orientações compatíveis com os seus elementos de simetria (Jérôme e Pieranski 88, Jérôme 91).

Os efeitos de superfície em cristais líquidos têm sido estudados principalmente na fase nemática, pelo fato de ser a mesofase que apresenta a estrutura mais simples. Uma outra razão é que a ordem local imposta na camada superficial tende a se estender em uma escala macroscópica devido às interações moleculares, que promovem o alinhamento das moléculas paralelas entre si. Esse não é o caso para mesofases que apresentam ordem microscópica e macroscópica diferentes, como os colestéricos ou esmétrico C^* onde os efeitos de superfície são muito mais complexos (Zumer-Crawford 96).

Recentemente, os pesquisadores têm se dedicado ao estudo de efeitos de superfície em cristais líquido na fase esmétrica C^* (ou esmétrica C quiral). Esses estudos são motivados pelo desenvolvimento de novos “displays” que utilizam esse material. Foi

2 – EFEITOS DE SUPERFÍCIE EM CRISTAIS LÍQUIDOS

As propriedades de um material na região próxima à uma fronteira ou um contorno podem diferir muito das suas propriedades no volume. A existência de uma fronteira com um outro meio, induz alterações à organização das moléculas nas vizinhanças. Isto é particularmente verdadeiro para os cristais líquidos, onde a interação das moléculas do cristal líquido com o meio vizinho, impõe uma orientação às moléculas, que se propaga para o volume. Esse efeito de superfície, conhecido como ancoramento, será tanto mais importante, quanto menor for a dimensão do sistema, como ocorre em filmes finos e em pequenas cavidades. A importância do estudo desses fenômenos deve-se à larga utilização de sistemas de pequenas dimensões em micro-eletrônica e física, química e medicina, etc. Esses fenômenos envolvem também aspectos fundamentais da física.

O grande desafio que se coloca é relacionar a configuração das moléculas na interface com as propriedades do substrato e descrever esse resultado a partir das interações entre as moléculas do substrato e do material em contato com esse substrato. Porém esse é um problema muito complexo; as interações na interface envolvem forças de van der Waals (Bernasconi *et al* 80), que por sua vez compreendem interações polares (dipólo-dipólo) e polarização das moléculas (dipólo induzido) e as forças chamadas de dispersão, ou forças de London (Israelachvili 91). Essa última é talvez a que tenha a mais importante contribuição para as forças de van der Waals, pois está sempre presente mesmo em moléculas apolares. A origem dessa força é quântica, e ela é responsável por uma variedade de fenômenos, tais como adesão, tensão superficial e estrutura de macromoléculas tais como proteínas e polímeros. Essas forças podem ser atrativas ou repulsivas e além de manterem as moléculas próximas, tendem a promover o seu alinhamento.

Assim, diante dessas dificuldades, uma teoria fenomenológica tem sido tentada para explicar os efeitos de superfície em cristais líquidos, utilizando considerações de simetria e de termodinâmica. A simetria do substrato desempenha um papel importante na organização das moléculas de cristal líquido, e argumentos de simetria podem ser utilizados para prever possíveis estados orientacionais, uma vez que a superfície só pode induzir orientações compatíveis com os seus elementos de simetria (Jérôme e Pieranski 88, Jérôme 91).

Os efeitos de superfície em cristais líquidos têm sido estudados principalmente na fase nemática, pelo fato de ser a mesofase que apresenta a estrutura mais simples. Uma outra razão é que a ordem local imposta na camada superficial tende a se estender em uma escala macroscópica devido às interações moleculares, que promovem o alinhamento das moléculas paralelas entre si. Esse não é o caso para mesofases que apresentam ordem microscópica e macroscópica diferentes, como os colestéricos ou esmétrico C^* onde os efeitos de superfície são muito mais complexos (Zumer-Crawford 96).

Recentemente, os pesquisadores têm se dedicado ao estudo de efeitos de superfície em cristais líquido na fase esmétrica C^* (ou esmétrica C quiral). Esses estudos são motivados pelo desenvolvimento de novos “displays” que utilizam esse material. Foi

demonstrado que é possível contruir dispositivos bi-estáveis de cristais líquidos ferroelétricos (SSFLC, “surface stabilized ferroelectric liquid crystal”) usando um tratamento de superfície apropriado em amostras finas (Clark e Lagerwall 84). Como o nome indica, nesses dispositivos as superfícies de contorno recebem um tratamento que induzem uma direção preferencial de orientação às moléculas, paralelas ao plano da superfície resultando em uma polarização espontânea macroscópica, na direção normal às superfícies, com os dois sentidos igualmente prováveis (figura 2.1).

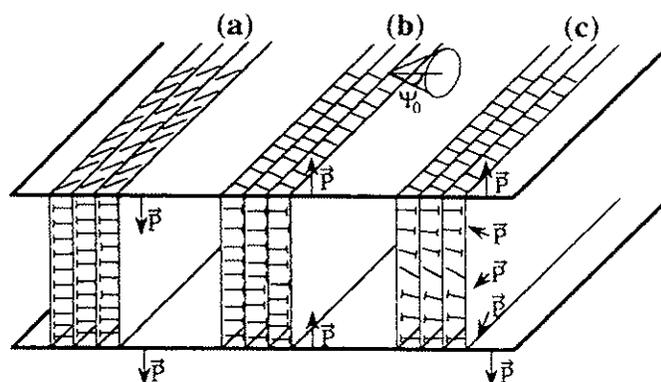


Figura 2.1: Efeitos de superfície em um cristal líquido ferroelétrico. As moléculas estão inclinadas no interior das camadas esméticas, porém rotações de $\pm\Psi_0$ são equivalentes, dando origem a uma polarização macroscópica \vec{P} (a) e (b). Em (c) há uma orientação não uniforme.

A existência de uma superfície de contorno introduz perturbações na organização das moléculas nas camadas adjacentes. A perturbação mais simples que se pode observar, deve-se à quebra de simetria pela presença da superfície. A fase nemática é caracterizada pela invariância por translação, que é quebrada na superfície. As moléculas próximas a superfície tendem a se organizar com seus centros de massa em um plano paralelo à superfície, formando uma monocamada na superfície. Devido às interações moleculares, essa camada induz a formação de uma segunda camada, e essa ordem estende-se para o volume ao longo de uma certa distância. Portanto, a presença da superfície induz uma ordem posicional na região da interface entre a fase nemática (no volume) e o substrato.

Esse efeito foi observado experimentalmente em fases nemáticas, na região de interface nemático-sólido e nemático-ar. Foi constatada a existência de uma ordem posicional induzida pela superfície; com um comprimento de penetração comparável a dimensão de algumas moléculas (Pershan e Als-Nielsen 84, Swislow *et al* 84, Rosenblatt 84b). Longe da superfície, a orientação média das moléculas é aquela induzida pela superfície. Esse é o segundo efeito de superfície, o substrato induz uma direção de orientação que se propaga para o volume. Na ausência desse efeito, ou de campos externos, qualquer direção no espaço seria igualmente provável. Recentemente trabalhos teóricos utilizando simulação numérica com um potencial molecular mostraram a formação de uma ordem esmética próxima à superfície, com alcance de algumas camadas no interior de volume (Stelzer 97a).

As interações entre os cristais líquidos e as superfícies de contorno são em geral descritas por uma densidade de energia f_s , composta de uma parte anisotrópica e de uma parte isotrópica, que é equivalente à tensão superficial nos líquidos isotrópicos. A parte anisotrópica é chamada de energia de ancoramento, que é caracterizada por uma intensidade de ancoramento, chamada de w e uma direção preferencial de ancoramento chamada de \mathbf{n}_0 , que corresponde à direção de orientação induzida na superfície, na ausência de campos externos.

A forma mais simples para f_s foi proposta há alguns anos por Rapini e Papoular (Rapini e Papoular 69), e é dada por;

$$f_s = -\frac{1}{2}w(\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_0)^2. \quad (2.1)$$

Valores típicos de w estão entre 10^{-3} e 10^{-1} erg/cm², para cristais líquidos termotrópicos.

A expressão proposta por Rapini e Papoular não é completamente aceita. Alguns pesquisadores argumentam que a expressão correta de f_s deveria incluir termos de ordem superior na expansão, porém sempre de ordem par, isto é termos do tipo $(\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_0)^4$; $(\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_0)^6$, etc (Yang e Rosenblatt 83, Stelzer *et al* 97b, Barbero *et al* 84). Outros pesquisadores contestam essa hipótese, e argumentam que próximo à superfície há interações polares, e portanto termos de ordem ímpar de $(\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_0)$ devem estar presentes em f_s (Parsons 78, Osipov *et al* 97). Essa é uma discussão que está longe de terminar, pois a interpretação dos resultados experimentais é muito difícil. Em todos os experimentos, efeitos de superfície e de volume estão presentes, e é muito difícil separá-los. Um exemplo clássico é o efeito flexoelétrico, que é o aparecimento de uma polarização devido às distorções no ordenamento das moléculas. Se o efeito flexoelétrico é considerado, muitos resultados experimentais podem ser reinterpretados (Barbero e Durand 86) e mostra-se que há uma boa concordância com a expressão de Rapini-Papoular.

Algumas formas analíticas para f_s têm sido propostas e podem ser úteis em algumas situações práticas. Na figura 2.2 algumas curvas são apresentadas para efeito de comparação. Consideramos $f_s(\alpha)$ onde α é o ângulo entre \mathbf{n} e \mathbf{n}_0 . A curva 1 corresponde à expressão de Rapini-Papoular. A curva 2, corresponde a uma expansão de f_s em polinômios de Legendre (Yang e Rosenblatt 83; Yokoyama e van Sprang 85; Barbero e Durand 86) e é dada por :

$$f_s = \sum_i w_i \sin^{2i} \alpha. \quad (2.2)$$

A equação acima pode ser vista como uma generalização da equação 1.1. A curva 3, corresponde a uma expansão em série de Fourier (Barbero *et al* 84); $f_s = w_1 \sin(2\alpha) + w_2 \sin(4\alpha)$. Finalmente, a curva 4 corresponde a uma forma proposta por Barnik *et al* 83, que é expressa em termos uma função elíptica ; $f_s = (w/2)sn^2(\alpha, c)$. Essa curva mostra uma saturação para f_s . Esse é uma aspecto interessante que será discutido mais adiante.

Os efeitos de superfície em cristais líquidos são bastante utilizados para introduzir uma configuração desejada às moléculas. Esse talvez seja um raro sistema de grande

sensibilidade às condições de contorno, mesmo quando estas não são extremamente intensas (Sonin 95, Amundson 97). A maior parte dos resultados experimentais e modelos teóricos desenvolvidos referem-se à cristais líquidos termotrópicos, principalmente pela sua importância em aplicações tecnológicas. No entanto, para cristais líquidos liotrópicos esse estudo é mais recente, e revelou características bastante diferentes. A seguir discutiremos mais detalhadamente as principais características dos efeitos de superfície em cada um dos casos.

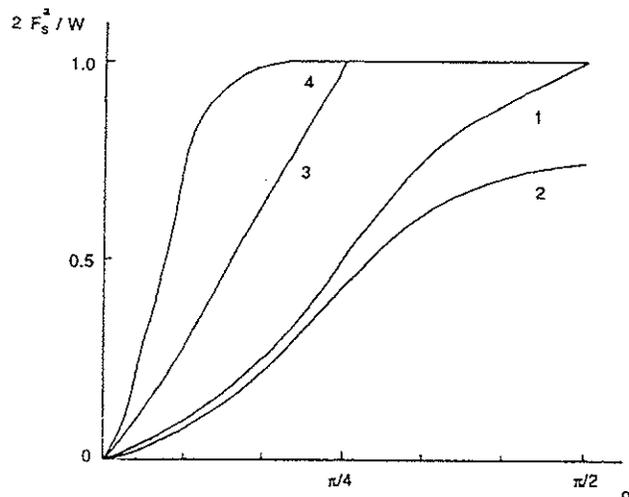


Figura 2.2 : Exemplos de energia de interação na superfície. Curvas : 1, corresponde à curva de Rapini-Papoular ; 2 ,polinômios de Legendre ; 3,transformada de Fourier ; 4, função elíptica.

2.1-Termotrópicos

A orientação média das moléculas na fase nemática pode ser fixada pela presença de campos magnéticos ou elétricos, que tendem a produzir o alinhamento das moléculas paralelas ao campo, se a anisotropia de susceptibilidade (elétrica ou magnética) é positiva. A combinação dos efeitos de campos externos e de superfície têm sido bastante utilizados para alterar a configuração das moléculas no interior da amostra, produzindo alterações nas suas propriedades ópticas.

Esse é o princípio de funcionamento de mostradores de cristais líquido. A amostra de cristal líquido é colocada entre dois substratos, que são lâminas de vidro. As superfícies que ficam em contato com o cristal líquido são recobertas com um filme de polímero (poli-imida ou álcool poli-vinil) e esse filme é depois esfregado em uma direção preferencial com um tecido (veludo). Esse processo, conhecido como “rubbing” promove a formação de uma direção preferencial de alinhamento na superfície, isto é as moléculas de cristal líquido uma vez em contato com a superfície esfregada tendem a se orientar

paralelamente à direção do “esfregamento”. A razão física para esse fenômeno ainda é bastante discutida (Israelachvili 91).

Um esquema dos elementos utilizados em um “display” de cristal líquido é mostrado na figura 2.3. Nas duas superfícies de contorno tratadas há uma direção preferencial de alinhamento, que estão dispostas perpendicularmente. Há um polarizador na superfície superior (P_1) e um outro, cruzado em relação ao primeiro na superfície inferior (P_2). Na situação de campo nulo ($V=0$), há uma deformação tipo “twist” na orientação do diretor, devido às condições de contorno nos substratos. A direção de polarização da luz incidente sofre uma rotação ao se propagar através da amostra e chega ao segundo polarizador, com a direção de polarização coincidente com o seu eixo de transmissão. Esse estado corresponde, portanto, a um estado claro.

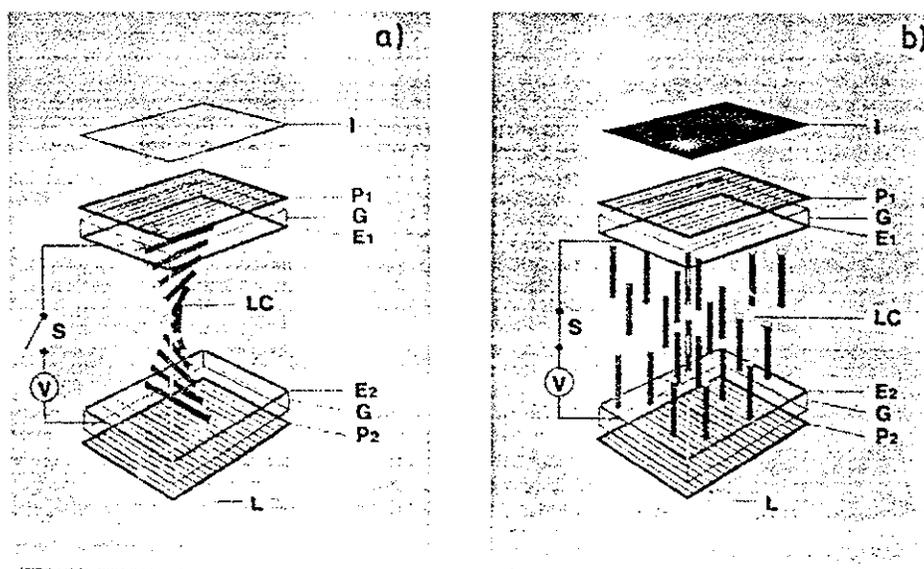


Figura 2.3: Representação dos elementos utilizados em um mostrador de cristal líquido. a) Para $V=0$, há uma distorção contínua das moléculas devido ao ancoramento das moléculas nas superfícies (G_1 e G_2). Para $V \neq 0$, as moléculas orientam-se perpendicularmente ao substrato, exceto em uma camada muito fina próxima às superfícies. Quando abre-se a chave novamente a amostra volta ao estado torcido.

O estado escuro é obtido quando há um campo elétrico aplicado perpendicularmente às superfícies. Quando o campo elétrico é suficientemente intenso, as moléculas tendem a ser alinhadas paralelas à direção do campo, exceto em uma camada muito fina próxima à superfície. A espessura da camada próxima à superfície, onde a orientação não coincide com a do campo, será tanto menor, quanto mais intenso for o campo. Nessa situação, o eixo óptico é perpendicular aos substratos e a luz incidente que atravessa a amostra chega ao segundo polarizador. A direção de polarização da luz

transmitida é perpendicular ao eixo de transmissão do segundo polarizador e nenhuma luz é transmitida.

Uma nova geração de dispositivos eletro-ópticos utiliza um material composto pela dispersão de cristais líquidos em polímeros, chamados de PDLC (“polymer dispersed liquid crystals”) (Amundson 97, Doane 86, Zumer-Crawford 96). Nesses dispositivos, o cristal líquido está disperso em uma matriz polimérica, formando gotas de dimensões comparáveis ao comprimento de onda da luz. A escolha do material deve ser tal, que o índice de refração ordinário do cristal líquido (n_o) seja muito semelhante ao índice de refração do polímero (n_s). Na ausência de um campo externo a orientação do diretor no interior das gotas depende fortemente das condições de contorno, porém não há correlação entre a orientação nas diferentes gotas, resultando em um espalhamento da luz. Nessa situação o material apresenta uma aparência leitosa ou opaca. Quando se aplica um campo elétrico, o diretor tende a se orientar paralelo à direção do campo, e o material torna-se transparente (figura 2.4).

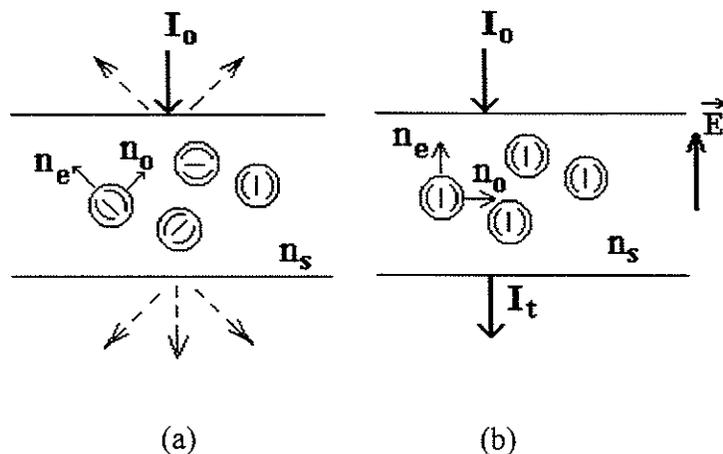


Figura 2.4: Princípio de funcionamento de um dispositivo eletro-óptico em um material composto por cristal líquido disperso em polímero. a) Na ausência de campo aplicado o material apresenta-se opaco, espalhando luz. b) Quando aplica-se um campo (E), ocorre um processo de reorientação no interior das gotas, tornando o material transparente. O índice de refração do polímero é n_s e n_o e n_e são os índices de refração ordinário e extraordinário do cristal líquido, respectivamente.

Nos “displays” tradicionais, usando o nemático torcido (fig. 2.3), ou super-torcido, o contraste é obtido por absorção de luz nos polarizadores, enquanto nos “displays” de PDLC, o contraste deve-se ao espalhamento de luz. Isso torna os PDLC muito atraentes para a produção de mostradores de grande área, de bom contraste e pouco direcional. Outra vantagem é a possibilidade de eliminar a iluminação traseira, que consome espaço e energia. Atualmente pesquisa-se também a utilização de cristais líquidos colestéricos no interior das gotas (Fung *et al* 95), o que permitiria a obtenção de painéis naturalmente coloridos, sem necessidade de filtros coloridos.

2.2. Liotrópicos

Recentemente, foi demonstrado que os cristais líquidos liotrópicos exibem propriedades de ancoramento muito diferentes dos cristais líquidos termotrópicos. Observou-se que é possível reorientar a camada superficial de um cristal líquido liotrópico sob a ação de um campo magnético e que esse processo pode ser um processo reversível ou não, dependendo da intensidade do campo (Oliveira *et al* 91, Turchiello e Oliveira 96).

Os resultados experimentais mostraram que existem dois processos de orientação com tempos de resposta bastante diferenciados; um processo rápido, relacionado à reorientação do diretor paralelo ao campo magnético no volume e o segundo, mais lento, com tempo de resposta cerca de 100 vezes mais lento que o tempo de resposta do volume. Esse segundo processo foi atribuído à reorientação do diretor na camada superficial e verificou-se que o tempo característico na superfície τ é proporcional a $1/H^2$. Outro resultado experimental muito importante diz respeito a reversibilidade do processo; se o campo magnético é intenso, e o processo de reorientação do diretor na camada se completa (com o diretor paralelo ao campo em toda a amostra), o campo magnético pode ser removido e a orientação imposta pelo campo permanece em toda a amostra (Turchiello e Oliveira 96).

Uma descrição qualitativa da estrutura microscópica pode ser feita em analogia com cristais líquidos termotrópicos. Na camada superficial, devido à quebra da invariância translacional, as moléculas anfifílicas organizam-se em bicamadas, como em uma estrutura lamelar. Existem resultados experimentais que mostram que a bicamada na mesofase lamelar não é um meio anfifílico contínuo, mas consiste principalmente de ilhas anfifílicas cercadas de água (Holmes e Charvolin 84). De acordo com esse quadro, podemos imaginar que há uma ordem lamelar (equivalente a ordem esmética) próxima à superfície, que se estende ao longo de algumas bicamadas (figura 2.5). À medida que nos afastamos da superfície, as ilhas anfifílicas, vão se tornando menores, até atingirem a dimensão das micelas. Assim, o processo de reorientação da camada superficial, é possível se as ilhas anfifílicas podem deslizar e se orientar com seu eixo maior paralelo à direção do campo magnético. As interações responsáveis por esse efeito podem ser, o torque elástico devido à distorção na orientação do diretor, ou ainda uma interação direta das ilhas com o campo magnético ou ambas.

No capítulo III serão apresentados os modelos teóricos desenvolvidos na investigação das propriedades de ancoramento de cristais líquidos liotrópicos. A primeira tentativa, foi a de descrever as interações da camada superficial com o substrato, utilizando uma energia de interação f_s dada pela expressão de Rapini-Papoular. Para isso foi planejado um experimento, onde utilizou-se a transição de Freederiksz para determinar a intensidade de ancoramento w para um cristal líquido liotrópico na fase nemática (Ribas *et al* 95). A estabilidade do estado distorcido, na geometria de Freederiksz foi analisada, comparando as possíveis distorções induzidas pelo campo magnético, periódica ou aperiódica (Oliveira *et al* 96a). Essa descrição não é completamente satisfatória, pois só com essa interação não é possível explicar a existência do processo de orientação na camada superficial não reversível. Por outro lado, pela primeira vez foi possível estimar a intensidade de ancoramento para cristais líquidos liotrópicos.

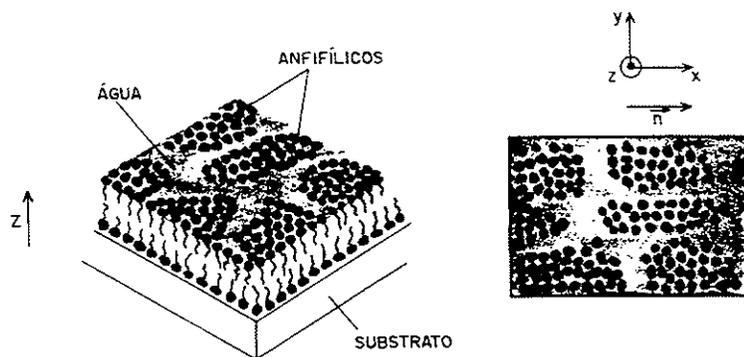


Figura 2.5 : Formação de uma estrutura lamelar próximo a superfície. A existência de uma fronteira induz uma orientação das moléculas com seus centros de massa em um plano paralelo à superfície. Essa ordem propaga-se para a camada seguinte e estende-se para o volume com alcance de algumas camadas.

Para estudar o comportamento dinâmico do processo de orientação na camada superficial foi elaborado um modelo teórico considerando que a superfície de contorno induz uma ordem biaxial na camada superficial, com uma espessura finita e que há uma interação direta entre essa camada e o campo magnético (Lorman *et al* 97).

A configuração do diretor nos estados de equilíbrio também foi estudada. Experimentalmente, verificou-se que o estado de equilíbrio, na presença do campo magnético, pode ser um estado distorcido. Nesse caso, quando o campo é removido, há uma relaxação conduzindo à um estado de orientação homogênea, onde a orientação está em uma direção intermediária entre a inicial e a imposta pelo campo magnético. Ou seja, o processo de reorientação do diretor na camada superficial é um processo não reversível levando a um estado crítico. Para explicar esse resultado, foi proposto um modelo, onde as interações moleculares entre o cristal líquido e o substrato sólido são comparadas com as interações entre um corpo em contato com um substrato sólido, semelhante ao atrito (Oliveira *et al* 96b). Esse modelo prevê a existência de um campo magnético crítico para o processo de orientação na camada superficial; ou seja o processo só seria possível para campos magnéticos superiores a um certo campo H_c^* . Foram realizados experimentos para determinar esse campo magnético crítico superficial e os resultados experimentais revelaram um comportamento um pouco mais complexo (Vega *et al* 98). Foi feita uma revisão do modelo, incluindo a energia elástica de interação na superfície, do tipo Rapini-Papoular.

As técnicas utilizadas para a investigação experimental serão apresentadas no capítulo IV, juntamente com os resultados obtidos na investigação do processo dinâmico e dos estados de equilíbrio. Será discutido ainda, como esses resultados se comparam com as previsões dos modelos apresentados, apontando suas qualidades e suas limitações. Finalmente, as conclusões e os novos problemas que se colocam serão apresentados no capítulo V, apontando as possíveis estratégias para resolvê-los.

III- MODELOS TEÓRICOS

Para estudar as propriedades de um cristal líquido é conveniente definir um parâmetro de ordem que possa ser relacionado às suas propriedades macroscópicas e como estas se alteram nas transições de fase. Para um cristal líquido nemático, o parâmetro de ordem é um tensor de segunda ordem, $Q_{\alpha\beta}$, onde $\alpha, \beta = x, y, z$ são os eixos cartesianos. Escolhendo-se convenientemente os eixos, esse tensor pode ser diagonalizado e escrito como:

$$Q_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} Q_1 & 0 & 0 \\ 0 & Q_2 & 0 \\ 0 & 0 & -(Q_1 + Q_2) \end{vmatrix}. \quad (3.1)$$

Esse tensor é um tensor simétrico e de traço nulo*. Na fase nemática biaxial todos os elementos são diferentes e na fase nemática uniaxial em que o diretor está paralelo ao eixo z , $Q_1 = Q_2$. O parâmetro de ordem pode também ser expresso em termos de grandezas macroscópicas, como a susceptibilidade diamagnética ($\chi_{\alpha\beta}$);

$$Q_{\alpha\beta} = G \left(\chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} \chi_{\gamma\gamma} \right), \quad (3.2)$$

onde G é uma constante escolhida para ter $Q_{zz} = 1$.

Na maioria das situações práticas, a orientação do diretor não é uniforme, mas varia de um ponto para outro. Essas variações espaciais, podem ser motivadas por campos elétrico ou magnético aplicados à amostra, ou pelas condições de contorno. Ocorrem então distorções no alinhamento das moléculas, que são descritas pela variação do parâmetro de ordem tensorial, $Q_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$. Em geral, as variações espaciais do parâmetro de ordem ocorrem em uma escala maior que as dimensões moleculares e o meio nemático pode ser tratado como um meio contínuo, sem se considerar os detalhes das interações e da estrutura na escala molecular (de Gennes e Prost 93, Priestley 79).

Assim, no contexto da teoria elástica contínua, a configuração das moléculas em um cristal líquido será descrita por um campo vetorial $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, que é proporcional a $Q_{\alpha\beta}(\mathbf{r})$. Para um cristal líquido nemático uniaxial, a densidade de energia associada às distorções no diretor, na presença de um campo magnético é dada por:

$$f = \frac{1}{2} \left\{ K_1 (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + K_2 (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + K_3 (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \right\} - \frac{1}{2} \chi_a (\mathbf{H} \cdot \mathbf{n})^2, \quad (3.3)$$

* Na verdade para cristais líquidos liotrópicos, o traço do tensor não é nulo, devido à mudança de forma que ocorre nos agregados. Para levar em conta esse efeito considera-se um segundo parâmetro de ordem escalar e não crítico, relacionado a forma dos agregados (Tolédano e Figueiredo Neto 94).

onde $\chi_a = \chi_{//} - \chi_{\perp}$ é anisotropia de susceptibilidade magnética e K_1, K_2, K_3 são as constantes elásticas de “splay”, “twist” e “bend”, respectivamente. Os subíndices // e \perp referem-se à susceptibilidade paralela e perpendicular ao diretor, respectivamente. Obtém-se a “energia livre” integrando f sobre todo o volume V da amostra e somando-se a contribuição da energia de interação na superfície f_s :

$$F = \int_V f dv + \int_S f_s ds, \quad (3.4)$$

onde S é a área das superfícies de contorno. O estado de equilíbrio é determinado a partir da minimização de F , com as condições de contorno apropriadas. Se as interações na superfície são muito mais intensas que as interações no volume, não há alteração na configuração das moléculas na camada superficial e as condições de contorno são fixas. Nesse caso, basta minimizar a energia integrada no volume. Porém se as interações na superfície são comparáveis às interações no volume, a configuração das moléculas na camada superficial pode ser alterada e as condições de contorno não estão fixas.

Vamos discutir a seguir uma aplicação da teoria elástica contínua à transição de Freederiks, considerando as duas situações possíveis.

3.1. Transição de Freederiksz

A transição de Freederiksz têm sido bastante utilizada para determinar a intensidade de ancoramento (Naemura 79 e 89, Rosenblatt 84a) e também para determinação de outros parâmetros físicos (Lonberg e Meyer 85; Kroin e Figueiredo Neto 87, Kroin *et al* 89).

Aplicaremos aqui a teoria elástica contínua para determinar a configuração do diretor em uma geometria de Freederiksz. Consideremos uma amostra inicialmente uniformemente orientada, com \mathbf{n} ao longo do eixo x . Um campo magnético \mathbf{H} é aplicado perpendicularmente à direção de orientação inicial, ao longo do eixo y . As superfícies de contorno estão localizadas em $z = \pm d/2$, onde d é a espessura da amostra (figura 3.1). A distorção induzida pelo campo pode ser puramente um “twist”, caracterizado pelo ângulo entre o diretor \mathbf{n} e o eixo x . Sabe-se que, para ancoramento forte, o processo de reorientação só é possível para H maior que um certo um campo magnético crítico, dado por (de Gennes e Prost 93);

$$H_c = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K_2}{\chi_a}} \quad (3.5)$$

Esse tipo de distorção é chamada de aperiódica. Há alguns anos foi demonstrado que a anisotropia das constantes elásticas pode induzir distorções periódicas ao invés de distorções aperiódicas (Lonberg e Meyer 85). Nesse caso, a distorção uma mistura “twist” e “bend” (Kroin e Figueiredo Neto 87).

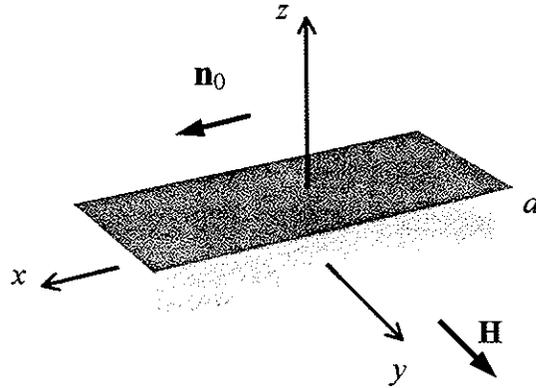


Figura 3.1: Geometria da transição de Frederiks. Inicialmente, a amostra nemática está uniformemente orientada ao longo do eixo x , que coincide com a direção do eixo preferencial \mathbf{n}_0 . Um campo magnético \mathbf{H} é aplicado ao longo do eixo y , promovendo a reorientação do diretor, na direção do campo.

Seja $\varphi(x,z)$ o ângulo entre o diretor e o eixo x . Assumimos uma forma funcional para $\mathbf{n}(\mathbf{r})$:

$$\begin{aligned} n_x &= \cos\varphi(x,z), \\ n_y &= \text{sen}\varphi(x,z), \\ n_z &= 0 \end{aligned} \quad (3.6)$$

Vamos considerar que nas superfícies de contorno há uma energia de ancoramento finita dada pela expressão de Rapini-Papoular, onde \mathbf{n}_0 é a direção preferencial de orientação, paralela ao eixo x . Assim a energia livre por unidade de área será dada por:

$$\mathfrak{F} = \int_{-d/2}^{+d/2} dz f\left(\varphi, \frac{\partial\varphi}{\partial z}, \frac{\partial\varphi}{\partial x}\right) + \frac{1}{2} w_+ \text{sen}^2\varphi(x, d/2) + \frac{1}{2} w_- \text{sen}^2\varphi(x, -d/2) \quad (3.7)$$

onde $f(\varphi, \partial\varphi/\partial x, \partial\varphi/\partial z)$, é a densidade de energia livre dada por:

$$f = \frac{1}{2} \left\{ K_1 \left(\frac{\partial\varphi}{\partial x} \right)^2 \text{sen}^2\varphi + K_2 \left(\frac{\partial\varphi}{\partial z} \right)^2 + K_3 \left(\frac{\partial\varphi}{\partial x} \right)^2 \cos^2\varphi - \chi_a H^2 \text{sen}^2\varphi \right\}, \quad (3.8)$$

Os parâmetros w_- e w_+ correspondem à intensidade de ancoramento nas superfícies inferior e superior, respectivamente. Usando o procedimento de Euler-Lagrange para a minimização da energia livre, chega-se a seguinte equação diferencial:

$$\left[k_3 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)^2 - \frac{1}{\xi^2} \right] \sin \varphi \cos \varphi - (1 - k_3 \cos^2 \varphi) \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - \frac{K_2}{K_1} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = 0, \quad (3.9)$$

onde $k_3 = (K_3/K_1) - 1$ e $\xi^2 = (K/\chi_a)/H^2$, é o comprimento de correlação magnético. Com valores típicos de K_1 , K_3 e χ_a para cristais líquidos liotrópicos (Kroin e Figueiredo Neto 87; Stephanov e Saupe 84) e com valores de H da ordem de 10kG, o termo $k_3(\partial\varphi/\partial x)^2$ pode ser desprezado comparado a $1/\xi^2$. Assim, para pequenos ângulos, a equação 3.9 pode ser linearizada:

$$K_3 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + K_2 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + \chi_a H^2 \varphi = 0. \quad (3.10)$$

A solução da equação 3.10, depende das condições de contorno. Vamos analisar separadamente as duas possibilidades; *i)* ancoramento forte, onde a energia de ancoramento f_s é considerada infinita e *ii)* ancoramento fraco, onde a energia de ancoramento é finita.

ii) Ancoramento forte.

No caso de ancoramento forte (energia de ancoramento infinita), a solução é *aperiódica* e pode ser escrita como $\varphi_{ap}(x, z)$. As condições de contorno que devem ser satisfeitas nas superfícies são; $\varphi(d/2) = \varphi(-d/2) = 0$. Nesse caso a solução, pode ser escrita como:

$$\varphi_{ap}(z) = A_{ap} \cos(\pi z / d), \quad (3.11)$$

que representa o termo de primeira ordem da expansão de $\varphi_{ap}(x, z)$ em série de Fourier, no intervalo $-d/2 \leq z \leq d/2$. Substituindo essa solução na equação 3.10 e integrando em z , no intervalo entre $-d/2$ e $d/2$ e em x , para $0 \leq x \leq \lambda$, calculamos a energia livre por unidade de comprimento:

$$F_{ap} = \int_{-d/2}^{+d/2} dz f_{ap} = \frac{\pi^2 K_2 \lambda}{4d} \left\{ 1 - \frac{\chi_a H^2}{K_2} \left(\frac{d}{\pi} \right)^2 \right\} A_{ap}^2. \quad (3.12)$$

Da equação 3.12, deduz-se que o estado uniforme, não distorcido, correspondente a $A_{ap} = 0$, é estável se $H < H_c$, dado pela equação 3.5, que é também chamado de campo de Freederiksz.

ii) Ancoramento fraco

Na situação de ancoramento fraco, onde a energia de ancoramento é finita, a função $\varphi(x, z)$, solução da equação 3.10 deve também satisfazer uma condição de

contorno. Essa condição expressa o balanço entre o torque elástico proveniente do volume e o torque da superfície;

$$K_2 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial z} \right)_{z=d/2} = \frac{\partial f_s}{\partial \varphi} = \frac{w}{2} \sin 2\varphi(x, d/2) \quad (3.13)$$

Vamos considerar que as superfícies são idênticas; $w_- = w_+ = w$. Usando a aproximação de pequenos ângulos, a equação 3.10 pode ser resolvida por separação de variáveis e obtém-se uma solução com uma deformação periódica, dada por;

$$\varphi_p(x, z) = A_p \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \cos(\pi z / d), \quad (3.14)$$

onde $\Theta = \pi/d$ e λ representa o comprimento de uma distorção periódica ao longo do eixo x , tal que $\varphi(x, z) = \varphi(x + \lambda, z)$. A expressão acima é solução da equação diferencial se λ satisfaz a seguinte condição;

$$\lambda^{-2} = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{\chi_a}{K_3} H^2 - \frac{K_2}{K_3} \Theta^2 \right), \quad (3.15)$$

No limite em que $\lambda^{-2} \rightarrow 0$, $H \rightarrow H'_c$, onde H'_c é o campo magnético crítico para ancoramento fraco. Combinando a equação 3.11 com a condição do contorno (3.13), obtém-se (Rapini e Papoular 69):

$$\frac{K_2}{w} \sqrt{\frac{K_2}{\chi_a}} H'_c = \cot\left(H'_c \sqrt{\frac{K_2}{\chi_a}} \frac{d}{2} \right). \quad (3.16)$$

Essa equação define o campo crítico H'_c , para uma energia de ancoramento finita e pode ser utilizada para determinar w se o valor de H'_c é conhecido.

Substituindo a solução periódica φ_p na expressão da densidade de energia e integrando em z , com z entre $-d/2$ e $d/2$ e em x com x entre 0 e λ , obtemos a energia livre por unidade de comprimento:

$$F_p = \int_{-d/2}^{d/2} dz \int_0^\lambda dx f_p = \frac{\pi^2 K_2 \lambda}{8d} \left\{ \left(\frac{2d}{\lambda} \right)^2 \frac{K_3}{K_2} + 1 - \frac{\chi_a H^2}{K_2} \left(\frac{d}{\pi} \right)^2 \right\} A_p^2. \quad (3.17)$$

Da equação 3.17, verifica-se que o estado não distorcido, isto é com $A_p = 0$ é estável se

$$H < H_p = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K_2}{\chi_a} \left[1 + \left(\frac{2d}{\lambda} \right)^2 \frac{K_3}{K_2} \right]}. \quad (3.18)$$

Analisando as expressões de H_c e H_p deduz-se que $H_c < H_p$, o que significa que o estado distorcido sob a ação do campo magnético é o estado com distorções aperiódicas. Isso significa que o estado periódico pode corresponder a um estado metaestável. Uma análise mais cuidadosa revela também que a energia do estado periódico é maior que a do estado aperiódico; $F_p > F_{ap}$ (Oliveira et al 96a).

Essa previsão coincide com outro modelo proposto por Srajer *et al* 89, que mostra que as distorções periódicas correspondem à configurações fora do equilíbrio. Nesse modelo os autores distinguem dois regimes, um primeiro dominado pelas viscosidades e um segundo dominado pela elasticidade. As observações experimentais comprovam que essas deformações não são estáveis, mas evoluem para um estado aperiódico.

3.2 Comportamento dinâmico sob ação de campo magnético

Os cristais líquidos liotrópicos são compostos por micelas biaxiais, que podem sofrer mudanças de forma e flutuações de orientação devido à variações de temperatura e concentração. Na fase biaxial, define-se três vetores, que coincidem com os eixos de simetria dos agregados moleculares. Uma das particularidades dos cristais líquidos liotrópicos é a possibilidade da reorientação do diretor na camada superficial. Vamos discutir os fatores que influenciam o processo de reorientação, nos termotrópicos e nos liotrópicos.

Nos termotrópicos, o parâmetro de ordem aumenta continuamente desde o volume até a superfície, o que é usualmente chamado de excesso de energia superficial. Além disso, a viscosidade superficial é maior que a viscosidade no volume. Nesse caso, a superfície apresenta uma ordem bidimensional e, embora o campo magnético e o torque elástico tenham a mesma ordem de magnitude, apenas o torque elástico atua na superfície (de Gennes e Prost 93). Portanto, a ação do campo magnético na camada superficial é indireta o que resulta em um tempo de orientação τ proporcional a $1/H$. Porém, para cristais líquidos liotrópicos, verifica-se que o tempo característico de reorientação é proporcional a H^{-2} .

A existência de uma superfície de contorno induz a formação de uma camada superficial com uma ordem diferente com respeito à ordem no volume. Devido ao ancoramento, o plano de simetria da superfície fixa a orientação de um dos diretores, fazendo com que a ordem na camada superficial seja biaxial. Um dos diretores é sempre perpendicular ao substrato, e os outros dois podem girar no plano (figura 3.2). Portanto, há uma camada superficial, de espessura finita, com ordem bidimensional. Como a espessura é finita, pode haver uma interação direta da camada superficial, com o campo magnético, além da interação elástica com o volume. A diferença de ordenamento na camada superficial e no volume resulta em uma interação elástica na fronteira que separa as duas camadas. Devido a esse acoplamento entre a camada superficial e o volume, a deformação do diretor é muito menos pronunciada do que em termotrópicos (Lorman *et al* 97).

No volume, o parâmetro de ordem é um tensor de segunda ordem, $Q_{\alpha\beta}$ cujas componentes são $\eta_2 = re^{i\varphi}$ e $\eta_{-2} = re^{-i\varphi}$, onde r é o módulo do parâmetro de ordem escalar

no volume e depende apenas da temperatura, $-2 \leq l \leq 2$ e φ é o ângulo entre o diretor no volume e o eixo x . Na camada superficial a ordem é descrita por um tensor q_{ij} , com componentes esféricas $\eta_s = q_{xx} - q_{yy} = \rho e^{i2\Phi}$ e $\eta_s^* = q_{xx} - q_{yy} = \rho e^{-i2\Phi}$, onde ρ é o módulo do parâmetro de ordem na camada superficial e Φ é o ângulo entre o diretor na camada superficial e o eixo x . Esse tensor tem autovetores \mathbf{e}^+ e \mathbf{e}^- , que representam os dois diretores da camada superficial biaxial no plano paralelo à superfície de contorno.

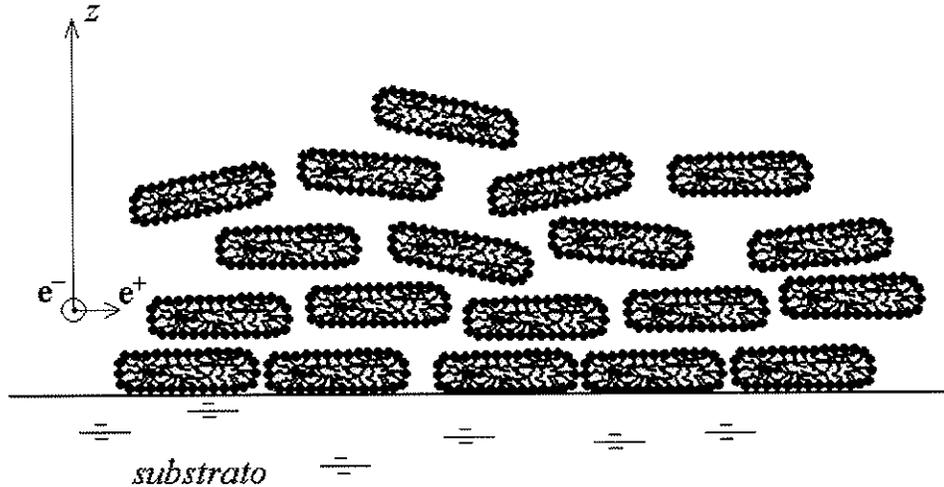


Figura 3.2: Orientação dos agregados anfílicos na camada superficial. A presença da superfície de contorno induz a formação de uma camada com ordem biaxial. Um dos diretores orienta-se perpendicularmente à superfície. Os outros dois podem adquirir qualquer orientação no plano paralelo à superfície. O eixo maior das micelas (\mathbf{e}^+) tende a se orientar paralelo ao campo magnético. Em média a bicamada é perpendicular à direção z .

Para estudar o processo dinâmico de reorientação de um cristal líquido sob ação de um campo magnético, consideremos uma amostra semi infinita, com a superfície de contorno plana em $z=0$. Em $t=0$, o diretor está orientado ao longo do eixo x e um campo magnético é aplicado paralelo à superfície de contorno, formando um ângulo θ com o eixo x (figura 3.3). A configuração inicial corresponde ao diretor \mathbf{n} paralelo ao autovetor \mathbf{e}^+ que coincide com a direção do eixo mais longo dos agregados anfílicos. Como o processo de reorientação do diretor no volume é muito mais rápido que na superfície, vamos considerar que em $t=0$, no volume o diretor está paralelo a H . É importante notar que o ângulo Φ que descreve a orientação do diretor na camada superficial depende apenas do tempo (t), mas não de z . Na fronteira entre a camada superficial e o volume o “twist” aparece com um ângulo limite; $\varphi(z \rightarrow 0) = \varphi_0 \neq 0$.

A energia livre do sistema, é a soma da energia livre na superfície e da energia livre no volume, devido à distorção introduzida pelo campo magnético. Vamos considerar

também uma contribuição devido ao acoplamento entre a ordem na superfície e no volume. Assim, podemos escrever a energia por unidade de área como;

$$\mathfrak{F} = F_{v0} + \int_0^{\infty} \left[\frac{K}{2} \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 + \frac{1}{2} \chi_a H^2 \int_0^{\infty} \cos^2(\theta - \varphi) dz + F_{s0} - \frac{1}{2} DH^2 \rho \cos^2 \Phi - Cr \rho \cos^2(\Phi - \varphi_0) \right], \quad (3.19)$$

onde F_{s0} e F_{v0} são as energias na superfície e no volume no estado não perturbado, e K é a constante elástica de “twist”. O último termo na equação 3.19 representa o acoplamento do volume com a camada superficial, envolvendo r e ρ . A constante de acoplamento C , pode ser positiva ou negativa. Aqui consideramos, a energia da camada superficial como sendo devido à interação direta com o campo magnético, através de uma constante de acoplamento D , positiva.

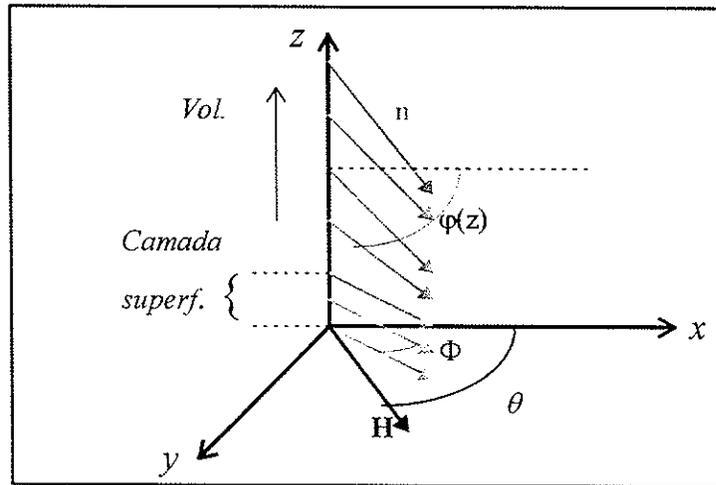


Figura 3.3: Uma amostra semi-infinita de um nemático, está orientado uniformemente ao longo do eixo x , em $t=0$. O campo magnético \mathbf{H} é aplicado formando um ângulo θ com o eixo x . No estado torcido, $\varphi(z)$ é o ângulo entre o diretor \mathbf{n} e o eixo x . Como o processo de orientação no volume é muito mais rápido que na camada superficial, assumimos que $\varphi(z \rightarrow \infty) = \theta$. Na camada superficial, onde há um ordenamento biaxial, a orientação do diretor é dada pelo ângulo $\Phi = \Phi(t)$.

A dinâmica do processo de reorientação é descrito pelas equações de Landau-Khalatnikov, ou em outras palavras, pelo balanço entre os torques, magnético, elástico e viscoso, no volume e na superfície;

$$K \frac{d^2 \varphi}{dz^2} = \chi_a H^2 \text{sen}(\theta - \varphi) \cos(\theta - \varphi), \quad (3.20)$$

$$Cr \rho \text{sen} 2(\varphi_0 - \Phi) = -K \left[\frac{d\varphi}{dz} \right]_{z \rightarrow 0}, \quad (3.21)$$

$$-\gamma \frac{d\Phi}{dt} = \frac{1}{2} D \rho H^2 \text{sen} 2\Phi + Cr \rho \text{sen} 2(\Phi - \varphi_0), \quad (3.22)$$

onde γ é a viscosidade rotacional na camada superficial. A equação 3.20, representa o equilíbrio de torque no volume e a equação 3.21 o torque na fronteira entre o volume e a camada superficial, que apresentam orientações e ordenamento diferentes. O comportamento dinâmico da camada superficial está representado pela equação 3.22, onde o torque viscoso é equilibrado pelos torque magnético e elástico. Da equação 3.20, obtém-se,

$$\frac{d\varphi}{dz} = \frac{1}{\xi} \left[\cos^2(\theta - \varphi_\infty) - \cos^2(\theta - \varphi) \right]^{1/2}, \quad (3.23)$$

onde $\xi^2 = (K/\chi_a)/H^2$, é o comprimento de correlação magnético e $\varphi_\infty = \varphi(z \rightarrow \infty)$. φ_∞ dá o ângulo de orientação do diretor longe da superfície, onde o diretor deve estar orientado paralelo ao campo magnético; $\varphi_\infty = \theta$. O perfil do diretor pode ser obtido, integrando-se a equação 3.22 com as condições de contorno apropriadas na interface; $\varphi(z \rightarrow 0) = \varphi_0$. A solução é:

$$\frac{\varphi}{2} = \frac{\theta}{2} - \arctan \left[\exp \left(-\frac{z}{\xi} \right) \tan \left(\frac{\theta - \varphi_0}{2} \right) \right]. \quad (3.24)$$

Na equação 3.23, tomando o limite em que $z \rightarrow 0$ e substituindo na equação 3.21, resulta em:

$$Cr \rho \text{sen} 2(\varphi_0 - \Phi) = -\frac{K}{\xi} \text{sen}(\theta - \varphi_0) \quad (3.25)$$

Se as deformações são pequenas, a equação acima pode ser linearizada e resolvida. Assim obtemos $\varphi_0 = \varphi_0(H)$;

$$\varphi_0 = \frac{\Phi - h\theta}{1 - h}, \quad (3.26)$$

onde $h = H/H_0$ e $H_0 = (K\chi_a)^{1/2}/(2Cr\rho)$.

O comportamento dinâmico da camada superficial pode ser então obtido da equação 3.22, também linearizada, usando o valor de φ_0 calculado acima. Assim a equação diferencial é simplificada;

$$-\gamma \frac{d\Phi}{dt} = \left[D\rho H^2 - 2Cr\rho \frac{1}{1-h} \right] \Phi + 2Cr\rho \frac{1}{1-h}. \quad (3.27)$$

A equação acima pode ser integrada para fornecer a orientação do diretor na camada superficial. Impondo as condições de contorno; $\Phi(t=0)=0$ e $\Phi(t \gg \tau)=\theta$ obtemos:

$$\Phi(t) = \theta(1 - e^{-t/\tau}), \quad (3.28)$$

onde τ é o tempo característico do processo de reorientação da camada superficial. A expressão para τ pode ser escrita de uma maneira a mostrar a sua dependência de H ,

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \left[\frac{H^2}{H_t^2} - \frac{H}{H_0 - H} \right], \quad (3.29)$$

onde $1/\tau_0 = 2Cr\rho/\gamma$ e $H_t^2 = 2Cr/D$. Para campos muito intensos ou para H_0 muito pequeno, comparado a H , o segundo termo na equação acima pode ser aproximado por uma constante igual -1 . Então, obtém-se que $1/\tau$ é proporcional a H^2 . O comportamento de $1/\tau$ em função de H^2 é mostrado na figura 3.4, onde verificamos que há um comportamento linear em uma região de campos magnéticos intensos; $H > H_0$. Para $C > 0$ e $D > 0$, $1/\tau_0$ é positivo e H_t é real.

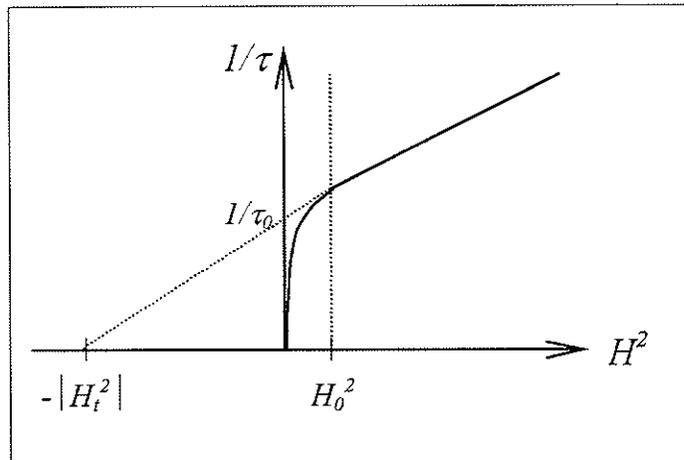


Figura 3.4: Comportamento dinâmico do processo de reorientação da camada superficial. O modelo apresentado acima, prevê que $1/\tau$ é proporcional a H^2 , para campos intensos. Essa aproximação começa a falhar para $H \approx H_0$, onde $H_0 = (K\chi_a)^{1/2}/(2Cr\rho)$. Os valores de H_t e $1/\tau_0$ estão relacionados às constantes fenomenológicas, C e D , onde C pode ser positiva ou negativa e $D > 0$. Na figura, o comportamento de $1/\tau$ em função de H^2 é observado para $C > 0$.

Um comportamento interessante é obtido se consideramos o caso em que $C < 0$ e $D > 0$. Essa situação corresponde a um torque magnético que tenta orientar o diretor paralelo ao campo ($\mathbf{e}^+ // \mathbf{H}$), mas o torque elástico na interface tenta orientar \mathbf{e}^- paralelo a \mathbf{H} . Isso pode acontecer quando no volume a ordem é também biaxial, e os três diretores \mathbf{n}_i estão ordenados. Nesse caso, $1/\tau_0$ é negativo e H_i é imaginário (Lorman *et al* 98).

3.3 - Estados de equilíbrio e estados críticos

Experimentalmente, verifica-se que a orientação final da amostra não é sempre homogênea e paralela a \mathbf{H} . Os resultados mostram que o estado final pode ser um estado distorcido, e nesse caso se o campo é removido há um processo de relaxação, conduzindo à uma orientação final homogênea, porém em uma direção intermediária entre a orientação inicial e a imposta pelo campo.

Nos estados de equilíbrio, o torque viscoso é nulo e vamos considerar também que que não há uma descontinuidade na orientação do diretor na fronteira entre a camada superficial e o volume, isto é a distorção na interface é contínua e $\varphi_0 \rightarrow \Phi$. Nesse estado, o torque elástico devido à distorção está sendo equilibrado por um torque na superfície.

3.3.1.- Modelo de “torque de atrito” na superfície.

Na geometria da figura 3.3, vamos chamar de \mathbf{n}_0 a direção de orientação do diretor na camada superficial em $t=0$, que coincide com o eixo x . Como no volume o diretor está orientado na direção de \mathbf{H} , há um torque elástico Γ_e atuando sobre o diretor na superfície, que tende a promover a sua reorientação. Esse torque elástico é dado por $\Gamma_e(H) = K(d\varphi/dz)$, eq. 3.23, calculado em $z=0$. O processo de reorientação depende fortemente da natureza das interações entre as moléculas do cristal líquido e as moléculas do substrato, que resultam em uma orientação preferencial das moléculas em contato com a superfície. Se há ancoramento forte, a orientação média das moléculas na superfície permanece a mesma, independente do torque aplicado. Todavia, se o ancoramento é fraco e H é maior que um certo campo crítico, o torque aplicado na superfície é suficiente para quebrar as “ligações” entre as moléculas do cristal líquido e do substrato e o torque aplicado promove a reorientação das moléculas na superfície.

Esse fenômeno é semelhante ao que ocorre entre um corpo em contato com um substrato sólido; se a força aplicada ao corpo é maior que um certo valor crítico, o corpo começa a se mover, sob a ação dessa força. O valor da força crítica depende da natureza dos dois corpos em contato e não depende da posição dos corpos, devido à sua natureza estatística. Se o corpo está se movendo e a força é removida, o movimento cessa e o objeto permanece na mesma posição. De acordo com essa análise, o processo de reorientação do diretor na camada superficial é semelhante ao fenômeno do atrito entre dois corpos. Nesse caso, ao invés de uma força crítica estamos lidando com um torque crítico. Se o torque é menor que o torque crítico, não há mudança na orientação do diretor na superfície, porém se o torque é maior que o torque crítico, então o processo de reorientação é possível. Chamemos de Γ_d o torque aplicado pelo substrato às moléculas da

superfície, devido às “ligações” entre as moléculas do substrato e do cristal líquido. Assim, o equilíbrio de torques na camada superficial será expresso pela igualdade entre o torque elástico e o “torque de atrito”, Γ_d :

$$\frac{K}{\xi} \left[\cos^2(\theta - \varphi_0) - \cos^2(\theta - \Phi) \right] = \Gamma_d. \quad (3.30)$$

A condição crítica é obtida quando $\Gamma_e(H) = \Gamma_c$ e isso ocorre para um certo campo crítico, H_c^* , que será chamado de campo magnético crítico superficial. Para $H = H_c^*$, e assumindo $\Phi = 0$ e $\varphi(z \rightarrow \infty) = \theta$ (\mathbf{n} paralelo a \mathbf{H} no volume) na equação 3.30, calculamos o torque crítico:

$$\frac{K}{\xi^*} \text{sen}\theta = \Gamma_d = \Gamma_c, \quad (3.31)$$

que define o valor de H_c^* ;

$$H_c^*(\theta) = \frac{\Gamma_d \text{sen}\theta}{\sqrt{K\chi_a}}. \quad (3.32)$$

Se o valor de H_c^* é determinado experimentalmente, o valor do “torque de atrito” Γ_d pode ser calculado pela equação acima. Assim a equação 3.30, pode ser usada para fornecer o valor $\Phi(H)$. Tomando $\varphi_0 \rightarrow \theta$, obtemos:

$$\Phi = \theta - \arcsen\left(\frac{H_c^*(\theta) \text{sen}\theta}{H}\right) \quad (3.33)$$

De acordo com a equação acima, para $H < H_c^*$, na superfície o diretor permanece com a orientação inicial, isto é $\Phi = 0$ 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 $H < H_c^*$ o processo é reversível, e tudo se passa como se houvesse ancoramento forte. Porém, se $H > H_c^*$, na superfície $\Phi \neq 0$ e o seu valor no equilíbrio depende da intensidade do campo magnético. Na figura.3.5 esse comportamento é ilustrado. Suponhamos que no ponto B , o campo magnético seja removido. A orientação da superfície ainda é diferente da orientação no volume, então há um processo de relaxação devido ao torque elástico, até que a orientação no volume seja paralela à da superfície. Quando o campo é removido, o estado de equilíbrio não é com o diretor paralelo á orientação inicial, mas com uma orientação intermediária, entre a direção de orientação inicial e a orientação imposta pelo campo magnético, A orientação final será dada por Φ_B . O processo de reorientação, passa a ser um processo não reversível levando a um estado crítico.

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. Com esse modelo poderíamos explicar a existência de estados de equilíbrio torcidos, na presença de campo magnético e porque, para alguns valores de H , há um processo de relaxação.

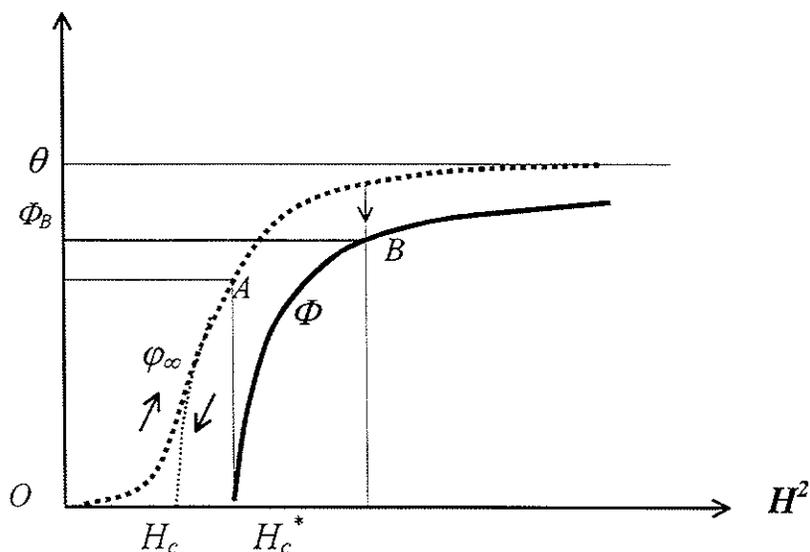


Figura 3.5: Orientação do diretor com relação ao eixo x , no volume (curva tracejada) e na superfície (curva cheia). Para $H_c < H < H_c^*$ o processo de orientação induzida pelo campo magnético no volume é um processo contínuo e reversível, seguindo a curva OA . Nesse caso a amostra se comporta como se houvesse ancoramento forte. Para $H > H_c^*$, $\Phi \neq 0$. 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 \mathbf{n} formando um ângulo Φ_B com o eixo x , em toda a amostra.

3.3.2 - Modelo de “torque de atrito” mais interação elástica na superfície

Os resultados experimentais mostraram um comportamento mais complexo (que serão discutidos no próximo capítulo). Para explicar o comportamento observado, vamos reanalisar o modelo proposto acima, considerando também uma energia de interação elástica na superfície, descrita pela expressão de Rapini-Papoular. Assim o torque na superfície será dado por:

$$\Gamma_s = \frac{w}{2} \text{sen}(2\Phi) + \Gamma_d, \quad (3.34)$$

onde w é a intensidade de ancoramento na superfície. O equilíbrio na superfície é obtido pelo balanço entre o torque na superfície e o torque elástico:

$$\Gamma_d + \frac{w}{2} \text{sen}(2\Phi) = \frac{K}{\xi} \text{sen}(\theta - \phi_0). \quad (3.35)$$

Quando o torque aplicado na superfície é maior que um torque crítico Γ_c , o diretor na superfície é ainda paralelo a \mathbf{n}_0 , e $\Phi = 0$. O torque crítico continua sendo dado pela equação 3.31. A dependência de $\Phi(H)$ é obtida substituindo-se o valor de Γ_d (eq. 3.31) na equação 3.34, resultando em:

$$\frac{1}{\xi} = \frac{(w/2K) \text{sen}2\Phi + (1/\xi^*) \text{sen}\theta}{\text{sen}(\theta - \Phi)}. \quad (3.36)$$

Na equação acima verificamos que para campos suficientemente intensos ($H \rightarrow \infty$, ou $\xi \rightarrow 0$) a orientação final do diretor na superfície corresponde a \mathbf{n} paralelo ao campo magnético, $\Phi \rightarrow \theta$. Se o campo magnético é removido, o estado final é estável se o torque elástico na superfície é menor que o “torque de atrito”, caso contrário haverá uma relaxação até que os torques sejam novamente equilibrados. A orientação final será estável e homogênea, com a orientação final formando um ângulo Φ' com o eixo x , dado por;

$$\frac{w}{2} \text{sen}2\Phi' = \Gamma_c. \quad (3.37)$$

Concluindo, de acordo com essa análise se $H > H_c^*$, o estado final é um estado crítico e a orientação do diretor na superfície não retorna à orientação inicial quando o campo é removido. Para $H < H_c^*$ há reorientação do diretor apenas no volume. No próximo capítulo discutiremos a concordância desse modelo com os resultados experimentais.

4 - TÉCNICAS E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados que serão apresentados aqui referem-se à mistura liotrópica composta por laurato de potássio (LK), decanol (DeOH) e água. Essa mistura apresenta fases nemáticas quando a concentração de moléculas anfifílicas (LK+DeOH) representa 5% do total. As mesofases nemáticas ocorrem em um intervalo de temperatura entre 12°C e 35°C aproximadamente. A molécula de laurato de potássio possui uma cadeia carbônica maior que a do decanol e está presente em maior quantidade na mistura. Variando-se a quantidade de decanol, pode-se variar de maneira sensível a forma dos agregados. A molécula de decanol, por ter uma cadeia carbônica menor, tende a “entrar” no agregado diminuindo a curvatura local (Hendrikx e Charvolin). O diagrama de fases para esse sistema é apresentado esquematicamente na figura 4.1 (Yu e Saupe 80).

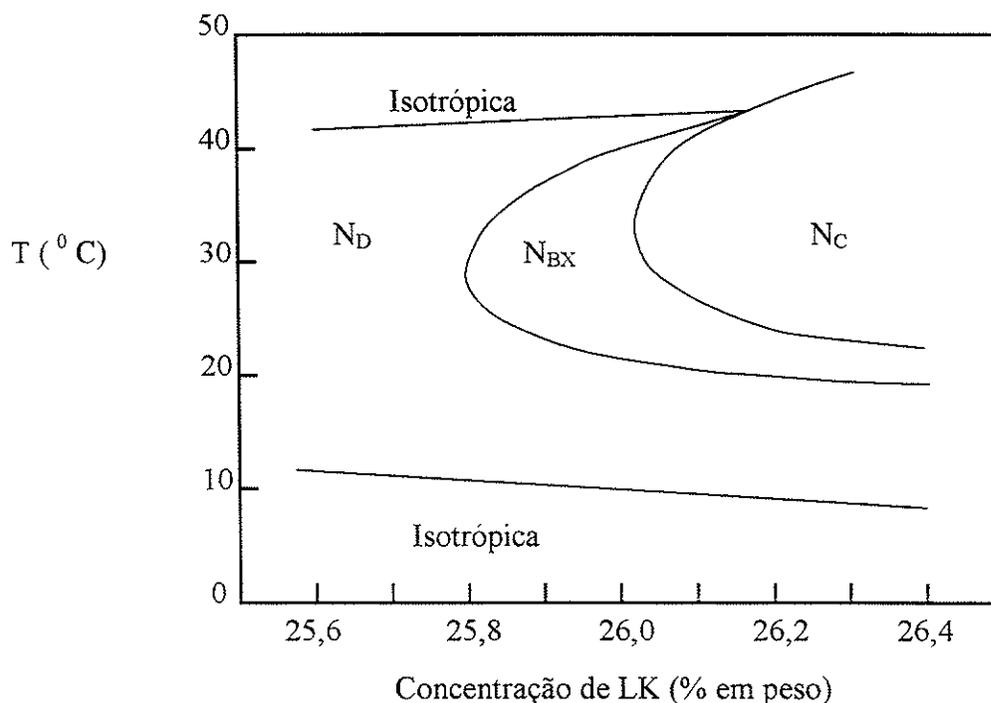


Figura 4.1: Diagrama de fases para a mistura liotrópica composta por laurato de potássio (LK), decanol (DeOH) e H_2O , com uma concentração de decanol fixa, igual a 6,24% em peso. N_c é a fase nemática uniaxial calamítica e N_D é a fase nemática uniaxial discótica. A fase biaxial (N_{BX}) ocorre entre as fases nemáticas uniaxiais.

Os resultados que serão apresentados aqui referem-se à duas amostras com composições diferentes, que chamaremos de S_1 e S_2 . A amostra S_1 tem a seguinte composição: 28,1% de laurato de potássio, 7,1% de decanol e 64,8% de água em peso e apresenta a seguinte sequência de fases: $N_D \rightarrow N_{BX} \rightarrow N_c$. A amostra S_2 é composta por 29,4% de laurato de potássio, 6,6 % de decanol e 64% de água em peso. Com essa

composição, a amostra S_2 apresenta a seguinte sequência de fases; isotrópica (15°C) \rightarrow nemática calamítica (50°C) \rightarrow isotrópica

As diferentes mesofases podem ser identificadas a partir de suas propriedades macroscópicas, como por exemplo a partir da anisotropia de susceptibilidade magnética (Reeves e Tracey 74, Forrest e Reeves 81, Stephanov e Saupe 84). As propriedades ópticas são bastante utilizadas para identificação das mesofases, seja por observação de textura ou por medida de birrefringência. Esta última pode ser medida facilmente e está diretamente relacionada ao parâmetro de ordem (Galerne e Marcerou 83). A seguir descreveremos algumas das técnicas utilizadas na caracterização das amostras de cristal líquido liotrópico e também no estudo das propriedades de ancoramento. Essas técnicas são a medida de birrefringência e a medida de transmitância em função do tempo, sob a ação de um campo magnético.

4.1. – Medida de birrefringência

O arranjo experimental utilizado para medida de birrefringência é mostrado na figura 4.2. Uma lâmina de um cristal birrefringente é introduzida entre a amostra e o analisador. A função dessa lâmina, chamada de compensador, é introduzir uma diferença de caminho óptico conhecida entre os raios ordinário e extraordinário (δ_{comp}), de tal forma que a diferença de caminho óptico total, δ , seja destrutiva. Isto é $\delta = \lambda/2$. Portanto :

$$\delta_{total} = \delta_{comp} + \delta_{CL} = \lambda/2 \quad (4.1)$$

A diferença de caminho óptico introduzida pelo compensador pode ser variada até que a condição de interferência destrutiva seja satisfeita. Obtém-se essa condição quando observa-se uma franja escura. Se a espessura do cristal líquido é conhecida (e_{CL}), então podemos calcular a birrefringência do cristal líquido;

$$\Delta n = \delta_{CL} / e_{CL} \quad (4.2)$$

Uma curva típica de birrefringência é mostrada na figura 4.3, para a amostra S_1 . Nessa curva podemos identificar claramente duas transições, $N_D \rightarrow N_{BX} \rightarrow N_C$, quando aumenta-se a temperatura. As medidas apresentadas na figura foram realizadas com um compensador, em um microscópio de luz polarizada. O arranjo experimental utilizado para essa medida é tal que na fase nemática discótica, o eixo óptico coincide com a direção de propagação da luz e na fase nemática calamítica o eixo óptico é perpendicular à direção de propagação da luz. Na fase biaxial os três diretores estão orientados, sendo um deles ainda paralelo à direção de propagação da luz e os outros dois paralelos ao plano da superfície de contorno.

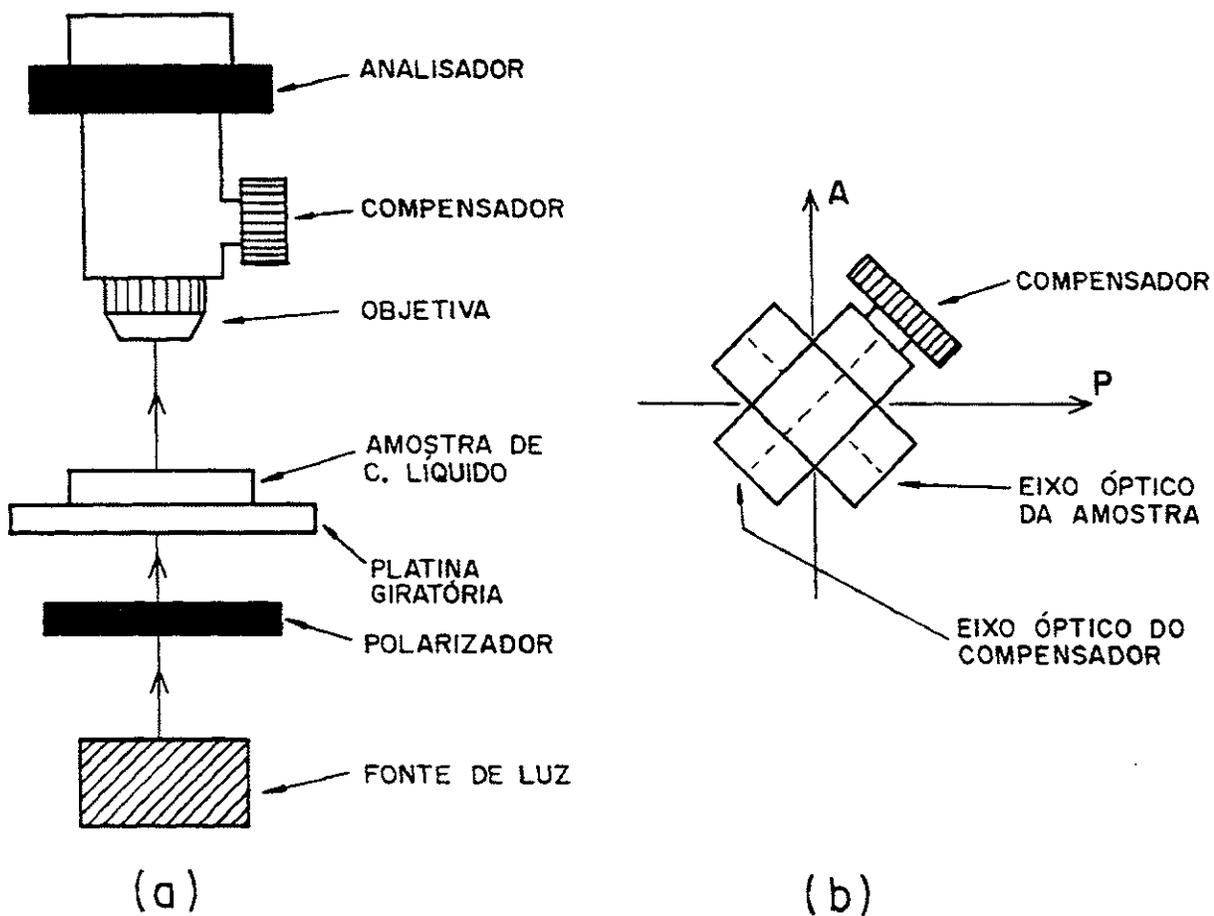


Figura 4.2 : (a) Arranjo experimental para medida de birrefringência, utilizando um compensador e um microscópio de luz polarizada. (b) Orientação relativa do compensador e da amostra de cristal líquido.

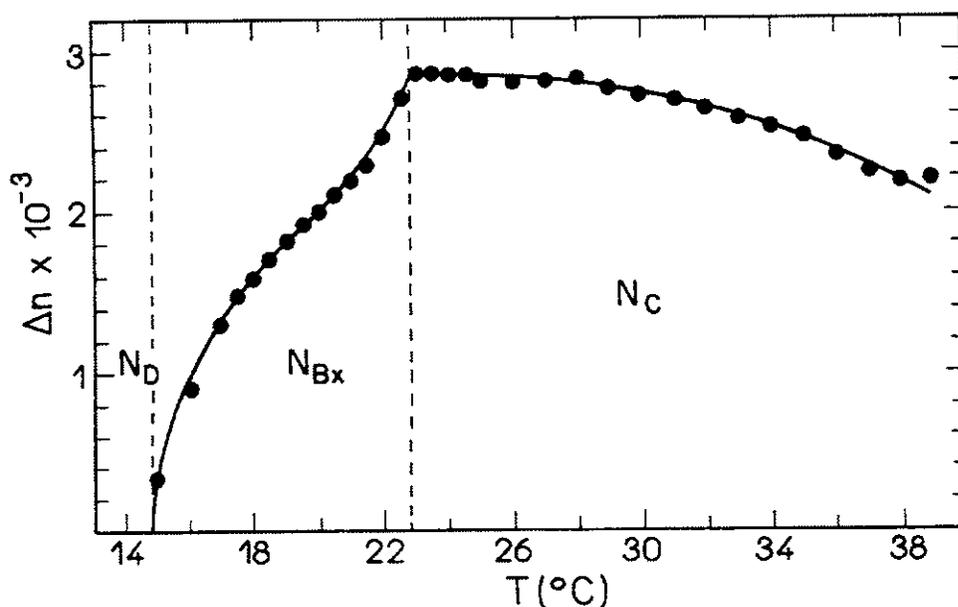


Figura 4.3: Birrefringência de um cristal líquido liotrópico, que apresenta fases nemáticas uniaxiais discótica (N_D) e calamítica (N_C) e a fase nemática biaxial (N_{Bx}). Essa é a amostra S_I com de transições em 14°C e $\approx 23^\circ\text{C}$.

4.2. - Técnica de medida de transmitância

Para o estudo do processo de orientação do cristal líquido sob ação de um campo magnético foi utilizada a técnica de medida de transmitância. Essa técnica permite a determinação do tempo característico de orientação do diretor (τ) e a direção de orientação do diretor (Φ) na camada superficial.

O arranjo experimental para medida de birrefringência está representado na figura 4.4. A amostra de cristal líquido liotrópico é introduzida em um "microslide" de vidro, de secção reta retangular. A orientação inicial é uniforme, paralela ao eixo x e o campo magnético \mathbf{H} é aplicado, formando um ângulo θ com o eixo x . Um feixe de luz polarizada atravessa a amostra na direção z , perpendicular às superfícies de contorno. Um segundo polarizador é colocado após a amostra e a orientação dos polarizadores é escolhida de forma a ter o máximo de transmitância em $t=0$, quando o diretor está uniformemente orientado em toda a amostra. A amostra é colocada em contato com um reservatório térmico e um sensor de temperatura, colocado bem próximo à amostra registra a temperatura, que pode ser controlada com uma precisão de até $0,05^\circ\text{C}$.

A intensidade de luz transmitida pela amostra entre os polarizadores cruzados é registrado em um fotodetector, em função do tempo. Quando o campo magnético é aplicado, no volume o diretor tende a orientar-se paralelo ao campo, com um tempo característico $\tau_v = \gamma_v / (\chi_a H^2)$, onde γ_v é a viscosidade rotacional no volume. Para cristais líquidos liotrópicos na fase nemática γ_v é da ordem de 1 a 10 P e $\chi_a \approx 10^{-8}$ (Photinos *et al* 86, Photinos e Saupe 91, Zhou *et al* 88, Plumley *et al* 90). O tempo de reorientação no volume foi determinado experimentalmente para diferentes misturas liotrópicas (Photinos *et al* 86, Photinos e Saupe 91). Para a mistura LK-DeOH-H₂O, na fase nemática, encontra-se na literatura o valor de $\tau_v = 36s$, para um campo magnético de 10kG (Photinos *et al* 86). Para campos baixos, esse tempo pode chegar a algumas centenas de segundo

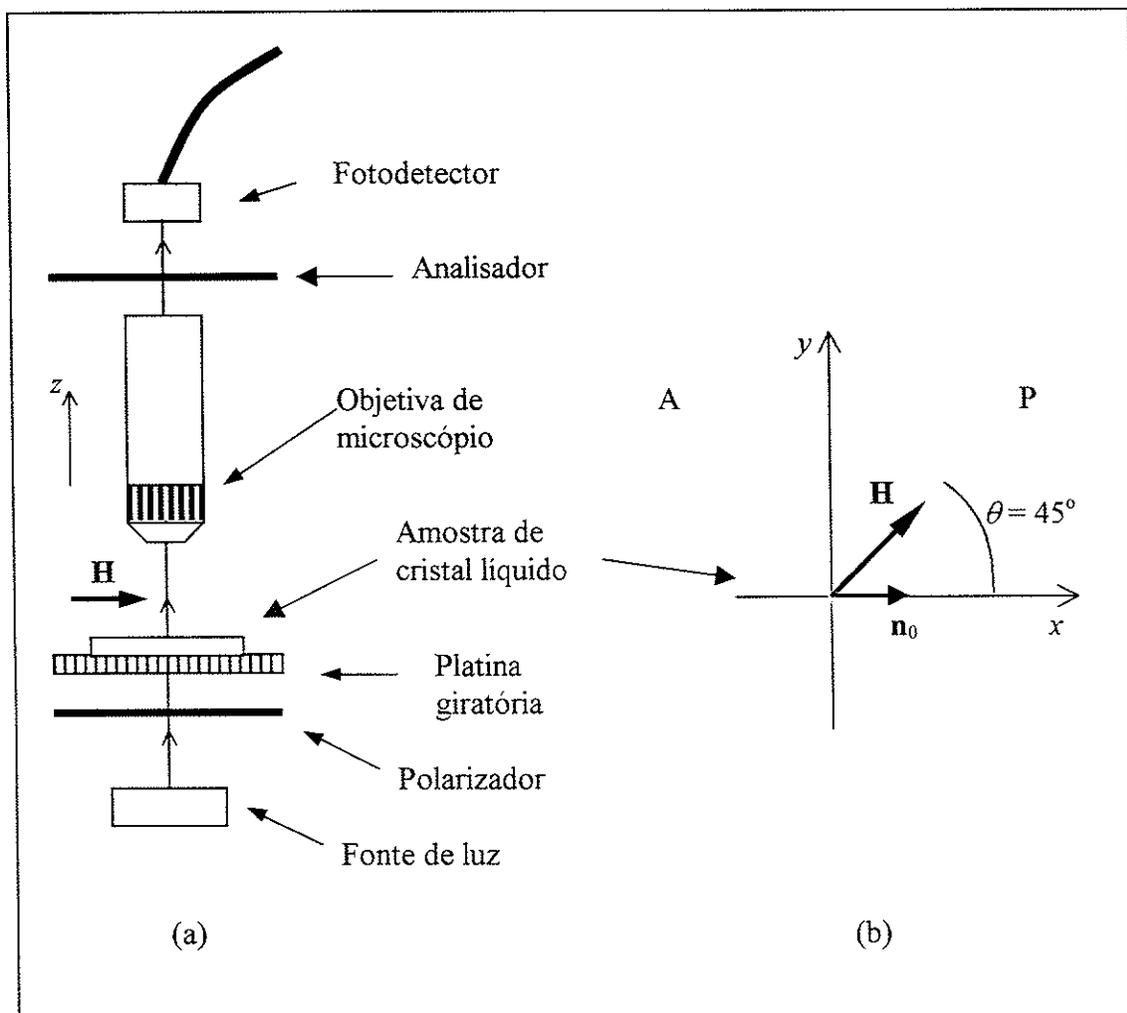


Figura 4.4 : (a) Arranjo experimental para medição de transmitância. (b) Orientação relativa da amostra em relação aos polarizadores e ao campo magnético \mathbf{H} . Em $t=0$ o diretor está orientado paralelo ao eixo x e a transmitância é máxima. Quando \mathbf{n} for paralelo a \mathbf{H} em toda a amostra, a transmitância será mínima.

Para determinar o tempo característico do processo de orientação da camada superficial e a direção de orientação do diretor, comparamos as curvas experimentais de transmitância, com curvas calculadas, a partir de um certo perfil do diretor. A transmitância da amostra de cristal líquido pode ser calculada em um certo instante para uma certa configuração do diretor, mesmo quando essa configuração não é homogênea. Consideremos uma amostra de cristal líquido, ópticamente anisotrópica e com uma orientação não uniforme. A amostra pode ser subdividida em m camadas finas, onde pode-se considerar uma orientação uniforme em cada uma delas. Digamos que em uma camada j a orientação do diretor seja dada por um ângulo φ_j , em relação ao eixo x . Seja \mathbf{E} o campo elétrico da luz incidente, cujas componentes são E_p e E_t , em relação a um certo referencial.

As novas componentes de \mathbf{E} , serão E_p' e E_t' , onde os subíndices p e t , referem-se às direções paralela e transversal ao diretor na camada j . Em cada camada há uma rotação da direção de polarização da luz (figura 4.5).

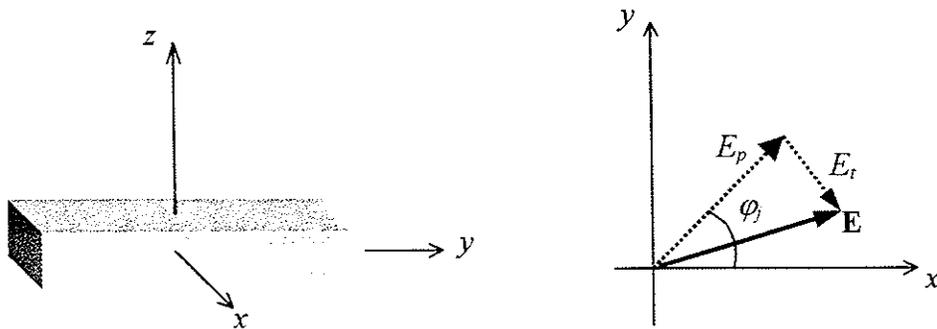


Figura 4.5 : Cálculo da transmitância através de uma amostra com propriedades ópticas anisotrópicas e com orientação não uniforme : a amostra é dividida em m camadas, de espessura ζ , e em cada camada considera-se um orientação homogênea, formando um ângulo φ_j com o eixo x , do referencial do laboratório. \mathbf{E} é o campo elétrico da luz incidente nessa camada e E_p e E_t são as componentes de \mathbf{E} paralelo e transversal ao diretor na camada, respectivamente.

Usando matrizes de Jones, as componentes de \mathbf{E} na camada j podem ser escritas como:

$$\begin{pmatrix} E_p' \\ E_t' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \beta_j & \text{sen} \beta_j \\ -\text{sen} \beta_j & \cos \beta_j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_p \\ E_t \end{pmatrix}, \quad (4.3)$$

onde E_p e E_t são as componentes de \mathbf{E} na camada anterior ($j-1$), e $\beta_j = \varphi_j - \varphi_{j-1}$. A propagação da luz através da camada de espessura ζ_j introduz uma defasagem entre as componentes paralela e transversal $\delta_j = (2\pi/\lambda)\zeta_j \Delta n$, onde λ é o comprimento de onda da

luz e Δn é a birrefringência do cristal líquido. As componentes de \mathbf{E} , após atravessarem a camada j , serão então;

$$\begin{pmatrix} E_p'' \\ E_t'' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\delta_j} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_p' \\ E_t' \end{pmatrix}. \quad (4.4)$$

Sejam E_{pm} e E_{tm} as componentes de \mathbf{E} após a m -ésima camada, a amplitude do campo elétrico transmitido pelo analisador será;

$$E_{pA} = E_{tm} \cos \beta_{m+1} - E_{tm} \operatorname{sen} \beta_{m+1}, \quad (4.5)$$

onde $\beta_{m+1} = \alpha - \theta_m$ e α é o ângulo entre o analisador e o eixo x . A intensidade de luz transmitida, normalizada entre 0 e 1, será dada por:

$$I = \frac{\tilde{I} - \tilde{I}_{\min}}{\tilde{I}_{\max} - \tilde{I}_{\min}}, \quad (4.6)$$

onde $\tilde{I} = E_{pA}^* \cdot E_{pA}$.

A intensidade da luz transmitida depende da configuração do diretor em cada instante. Seja $\varphi(z,t)$ a função que dá a orientação do diretor ao longo de z , em cada instante, então $I = I(\varphi(z,t))$. Como o processo de orientação do diretor no volume é muito mais rápido que o processo de orientação na camada superficial, vamos assumir que para $t \gg \tau_v$, o diretor no volume já está paralelo a \mathbf{H} . Portanto vamos considerar que a variação temporal da transmitância deve-se somente ao processo de reorientação na camada superficial. A configuração do diretor na superfície $\Phi(t)$ é dada pela solução da equação 3.27. Considerando a possibilidade de que no final do processo a orientação do diretor na camada superficial ainda não seja paralela ao campo, mas seja dada por um ângulo $0 \leq \Phi_f \leq \theta$, podemos escrever :

$$\Phi(t) = \Phi_f (1 - e^{-t/\tau}). \quad (4.7)$$

Combinando $\Phi(t)$ com o perfil do diretor no volume dado pela equação 3.24, podemos escrever $\varphi(z,t)$;

$$\frac{\varphi(z,t)}{2} = \frac{\theta}{2} - \arctan \left[\exp \left(-\frac{z}{\xi} \right) \tan \left(\frac{\theta - \Phi(t)}{2} \right) \right]. \quad (4.8)$$

A equação acima será utilizada para descrever o perfil do diretor no cálculo da transmitância $I(t)$, para $0 \leq z \leq d/2$, ou seja da superfície até o meio da amostra. Como assumimos superfícies de contorno idênticas, o perfil na outra metade da amostra é simétrico, como é mostrado na figura 4.6.

Os parâmetros ajustáveis são; o tempo de orientação na superfície τ e a orientação final do diretor na superfície, dada por Φ_f . A birrefringência da amostra é um parâmetro utilizado no cálculo da transmitância.

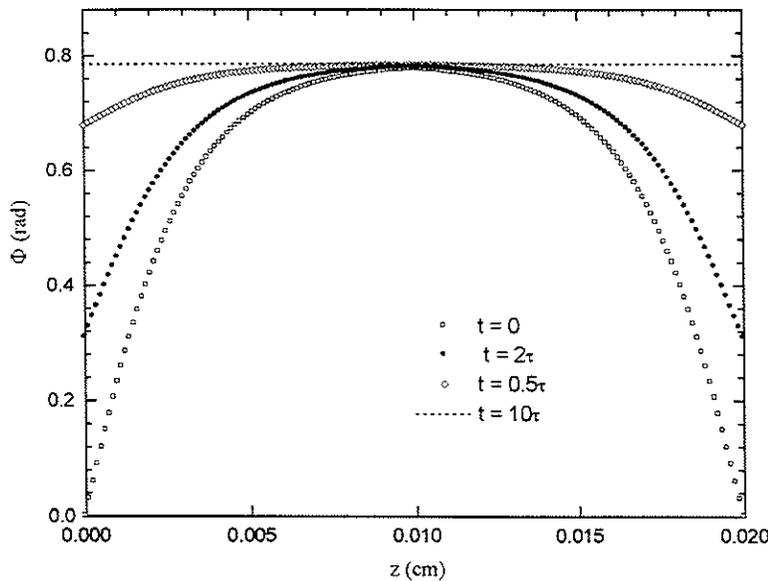


Figura 4.6 : Perfil do diretor em função do tempo. Curva calculada usando a equação 4.7. Os parâmetros utilizados nesse cálculo são: $H=4797G$, $\tau=3150s$ e $\Phi_f=0,23$ rad. e espessura de $200\mu m$

4.3. - Determinação da intensidade de ancoramento através da transição de Freederiksz

Nos experimentos para determinação da intensidade de ancoramento em cristais líquidos liotrópicos foi utilizada a amostra S_2 que apresenta a fase nemática calamítica em um grande intervalo de temperatura. As experiências foram realizadas à temperatura de $25^\circ C$.

Nesses experimentos utilizamos como porta amostras, “microslides” de vidro de $200\mu m$ de espessura e $2mm$ de largura (Vitrocom). As superfícies internas desses “microslides” foram observadas em um microscópio de interferência e constatou-se a existência de canais paralelos ao comprimento, aproximadamente periódicos e com profundidade de $0,5\mu m$ e periodicidade de $1800\mu m$. Esses canais surgem durante o processo de fabricação do “microslide” e são mais evidentes nos “microslides” mais estreitos. Quando o cristal líquido é introduzido nesse porta amostra observa-se uma orientação inicial na direção do fluxo, paralelo ao comprimento. Esse efeito de pré orientação pode ser motivado pelo fluxo, pelos canais ou ambos. Para obter uma

configuração planar uniforme, aplicamos um campo magnético bastante intenso ($\sim 10\text{kG}$) na direção do alinhamento inicial.

As deformações são produzidas quando aplicamos um campo \mathbf{H} perpendicular à direção de orientação inicial. O período das distorções (λ) é determinado observando-se a textura no microscópio de luz polarizada, para diferentes intensidades de campo magnético.

De acordo com a equação 3.15, há uma relação linear entre λ^{-2} e H^2 , como mostram os resultados experimentais, apresentados na figura 4.7. Com esses resultados, podemos fazer uma extrapolação para $\lambda^{-2} \rightarrow 0$ e obtemos o valor do campo magnético crítico $H_c = 1.2 \times 10^3 \text{G}$. Porém, se tivéssemos considerado um ancoramento forte na superfície, o campo magnético crítico seria dado por $H_c = (\pi/d)(K/\chi_a)^{1/2} = 2 \times 10^3 \text{G}$. Como os resultados experimentais mostram, para esse valor de campo magnético ainda se observa o aparecimento das distorções na orientação do diretor. É importante notar que as medidas são realizadas logo após o aparecimento das distorções periódicas, e isso ocorre em uma escala de tempo menor que o tempo característico do processo de orientação da camada superficial. Com essas condições experimentais, estamos assegurando que: *i*) na superfície as condições de contorno imposta pelo substrato são satisfeitas e *ii*) a distorção do diretor corresponde à distorção periódica, que corresponde a um estado metaestável, como foi demonstrado no capítulo III.

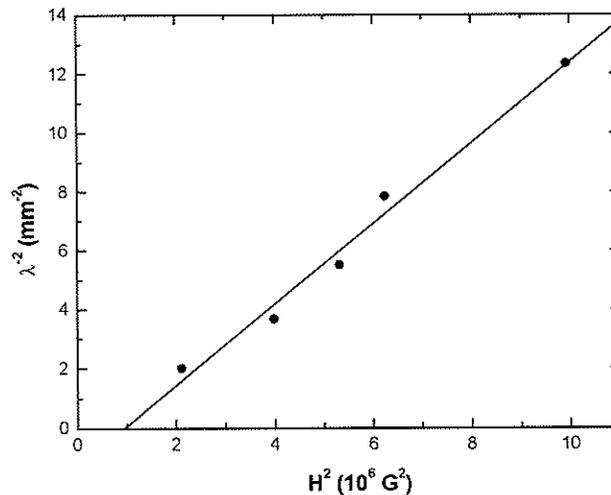


Figura 4.7: Determinação do campo magnético crítico a partir da medida do período das distorções induzidas pelo campo magnético no diretor. O valor de H_c extrapolido para $\lambda^{-2} \rightarrow 0$, resulta em $1.2 \times 10^3 \text{G}$. Assumindo ancoramento forte H_c seria $\sim 2 \times 10^3 \text{G}$.

Se o campo magnético é removido, quando o sistema apresenta as distorções periódicas, há um processo de relaxação onde as paredes que separam os domínios de orientações paralela e antiparalela começam a evoluir até formar elipses (de Gennes e Prost 93). A razão entre os eixos da elipse está relacionado à razão entre as constante elásticas; K_3/K_2 e experimentalmente determinamos $K_3/K_2 \approx 2.5$. Do coeficiente angular da

reta no gráfico 4.7, podemos extrair a razão $K_2/\chi_a \approx 164$ dyn. A intensidade de ancoramento pode então ser calculada com a ajuda da equação 3.16;

$$\frac{K_2}{w} \sqrt{\frac{K_2}{\chi_a}} H'_c = \cot \left[H'_c \sqrt{\frac{K_2}{\chi_a}} \frac{d}{2} \right].$$

Substituindo na equação acima, os valores obtidos no experimento, obtemos $w \approx 10^{-3}$ erg/cm², e o comprimento de extrapolação $L = w/K_2 \approx 6 \mu\text{m}$.

É interessante comparar a energia de interação na superfície, com a energia de interação no volume (micela-micela). A energia de interação no volume, U , é tipicamente da ordem de K/a , onde a é a dimensão média de um agregado anfifílico. A interação nemático-substrato $U_{NS} \approx wa^2$. Comparando essas energias; temos;

$$\frac{U}{U_{NS}} \equiv \frac{L}{a}. \quad (4.9)$$

Dizemos que há ancoramento forte quando $U_{NS} \geq U$ e nesse caso L é da mesma ordem de magnitude das dimensões moleculares. No entanto, quando há ancoramento fraco $U_{NS} \leq U$ e $L \gg a$. Para cristais líquidos liotrópicos $a \approx 100 \text{ \AA}$, que é aproximadamente o comprimento de uma micela. Com isso obtemos $L/a \gg 1$, o que indica claramente que há um ancoramento fraco das micelas no substrato. O valor absoluto de w , está exatamente no limite inferior do que se convencionou chamar de ancoramento fraco para cristais líquidos termotrópicos. Porém, se comparamos o comprimento de extrapolação com as dimensões típicas dos objetos básicos (micelas ou moléculas) fica claro que no caso dos liotrópicos o ancoramento é fraco. Esse resultado, portanto, é compatível com a existência de um processo de reorientação na camada superficial.

4.4. - Comportamento dinâmico

A partir do ajuste das curvas calculadas às curvas experimentais, determinamos o tempo característico de orientação da superfície, τ , e a orientação final do diretor na camada superficial, dado por Φ . Nesses experimentos utilizamos como porta amostras "microslides" com espessura de $200 \mu\text{m}$ e largura de 4 mm . A observação das superfícies internas desses "microslides" no microscópio interferencial não revelou a existência de canais. As superfícies internas são bem planas e sem irregularidades.

Os experimentos são realizados, escolhendo-se o ângulo θ entre o campo magnético e a orientação inicial igual a 45° ($\pi/4$). Essa escolha permite eliminar a degenerência presente na geometria de Freederiksz. No início do processo, quando o diretor está orientado ao longo do eixo x , a transmitância é máxima. Aplicando-se o campo magnético, o diretor tende a se orientar paralelo à \mathbf{H} . No final do processo se a orientação é homogênea, ao longo de \mathbf{H} , a transmitância é mínima. Na figura 4.8 podemos comparar as curvas de transmitância obtidas com a mesma amostra, para diferentes intensidades de campo magnético aplicado. Observa-se que o tempo de resposta aumenta

à medida que a intensidade do campo magnético diminui. Depois de atingir o estado de equilíbrio, o campo magnético é removido e as amostras são observadas no microscópio de luz polarizada, para verificar se há alguma distorção ou se a orientação final é uniforme, e nesse caso em que direção. Essas informações auxiliam no ajuste das curvas de transmitância, pois dão uma idéia do valor de Φ_f .

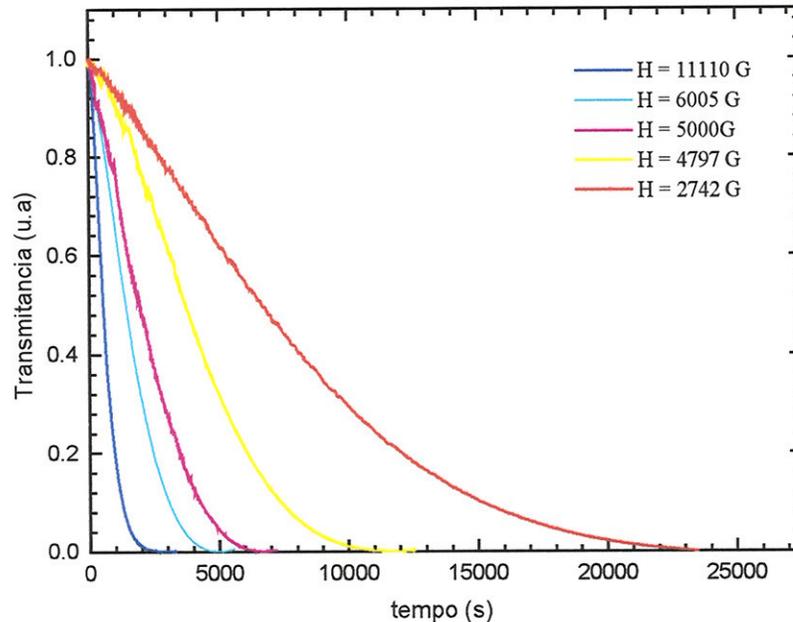


Figura 4.8: Curvas experimentais de transmitância em unidades arbitrárias (u.a.) para uma amostra liotrópica na fase nemática calamítica, com diferentes intensidades de campo magnético aplicado. A amostra liotrópica apresenta uma fase nemática calamítica entre duas fases isotrópicas (amostra S_2).

O ajuste das curvas experimentais mostrou que o perfil do diretor descrito pela equação 4.8 (\arctan) é adequado para campos magnéticos pouco intensos, abaixo de 5kG. Para campos magnéticos mais intensos esse perfil não permite um bom ajuste às curvas experimentais. Nesse caso, utilizamos um perfil descontínuo, que consiste em considerar que o diretor está orientado paralelo ao campo magnético em toda a amostra, exceto em uma pequena região próxima à superfície, de espessura igual ao comprimento de correlação magnético. De fato esse é o comportamento esperado para campos muito intensos, em condições de ancoramento forte (de Gennes e Prost 93). A variação da transmitância da amostra é explicada se supomos que o diretor pode ainda deslizar livremente sem acoplamento com o volume. A equação 4.7 é utilizada para descrever a direção de orientação do diretor na camada superficial em relação ao eixo x .

Na figura 4.9, são apresentadas duas curvas de transmitância para diferentes intensidades de campo magnético. O ajuste para a curva de campo mais intenso utiliza o modelo de distorção descontínua, como foi discutido acima. Para cada valor de campo

magnético são realizados vários experimentos, de forma que os valores finais de τ e Φ_f são o resultado de uma média .

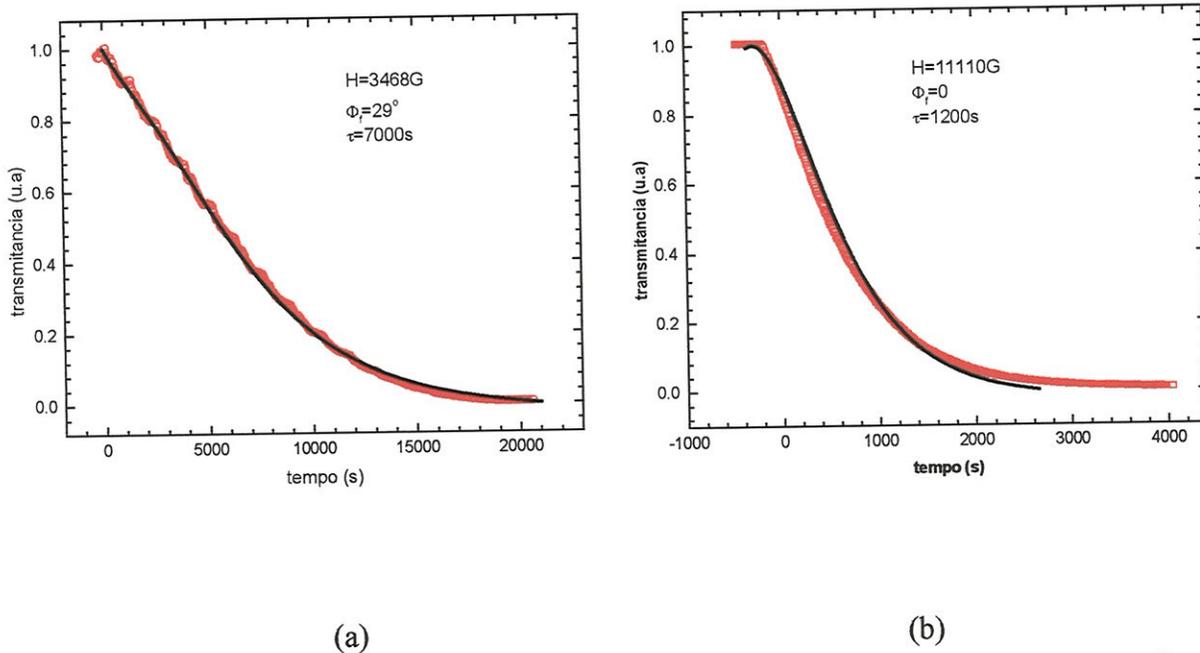


Figura 4.9. : Curvas de transmitância experimentais (vermelho) e ajustadas (preto) para a amostra S_2 . (a) O ajuste utiliza o perfil do diretor descrito pela equação 4.8. (b) A curva ajustada utiliza o modelo de distorção descontínua, onde o diretor está paralelo ao campo em toda a amostra exceto em uma camada próxima a superfície de espessura igual ao comprimento de correlação magnético. Na superfície assume-se que o diretor ainda pode deslizar e se orientar paralelo ao campo, sem acoplamento com o volume.

Na figura 4.10, são apresentados os resultados obtidos para τ em função de H , para uma amostra nemática na fase calamítica, sempre à mesma temperatura. Em um gráfico log-log observa-se claramente que não é possível ajustar uma única reta ao conjunto de pontos experimentais. Há uma descontinuidade em $H=5000G$, que como foi dito acima, também marca a mudança do perfil do diretor de contínuo, para descontínuo, à medida que se aumenta o valor de H . Para $H < 5000G$, observa-se que $1/\tau$ é proporcional a H^2 , o expoente obtido experimentalmente é $-1,9 \pm 0,2$. Na região de campos mais intensos, onde o perfil do diretor segue um comportamento descontínuo, $1/\tau$ é proporcional a $H^{-3/2}$. O valor experimental para o expoente de H nessa região é $-1,5 \pm 0,2$.

O modelo proposto no capítulo III para explicar o comportamento dinâmico, pressupõe um acoplamento entre a ordem na camada superficial e no volume. A mudança no perfil do diretor, parece indicar uma quebra nesse acoplamento. Isso pode ser compreendido se imaginamos que para campos muito intensos, há uma reorientação do diretor no volume, muito rápida, que não pode ser acompanhada pela superfície. Esse comportamento é semelhante ao que ocorre com uma mola; quando se produz uma distorção muito grande, já não é possível utilizar a lei de Hooke. Para distorções muito grandes pode até haver uma quebra da mola.

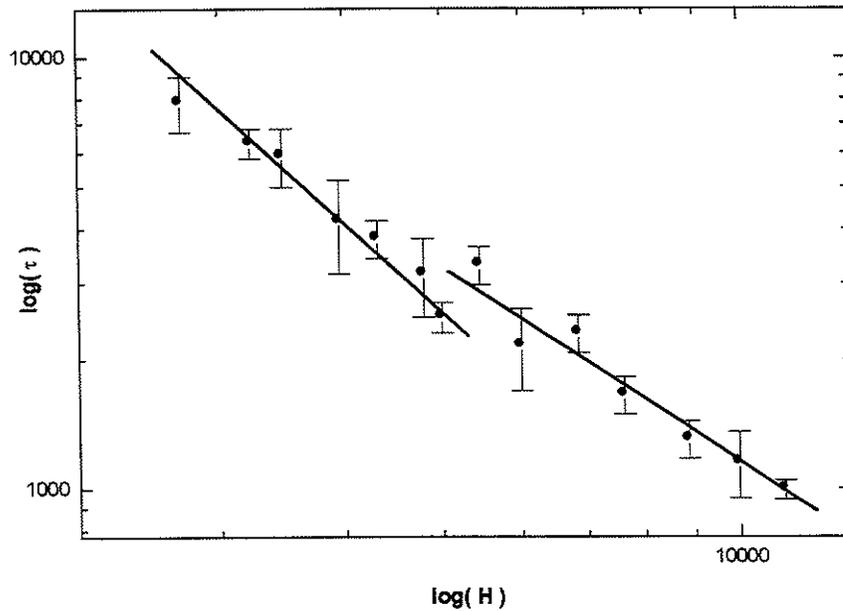


Figura 4.10 : Tempo característico de orientação da superfície em função do campo magnético H . Nota-se que não é possível ajustar uma única reta a todos os pontos. Existem dois comportamentos distintos e a mudança de comportamento ocorre para para $H \approx 5\text{kG}$. As medidas foram realizadas na fase nemática calamítica, para uma amostra que apresenta a fase nemática calamítica entre duas fases isotrópicas, (amostra S_2).

Para $H < 5000\text{G}$, os resultados experimentais mostram que $1/\tau$ é proporcional a H^2 e podemos aplicar o modelo proposto para o comportamento dinâmico, de acordo com a equação 3.29 ;

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{H^2}{H_i^2} - \frac{H}{H_0 - H} \right).$$

Na figura 4.11 é apresentado um gráfico $1/\tau$ em função de H^2 , para os valores experimentais com $H < 5000\text{G}$. Comparando esse gráfico com o esperado, (figura 3.4), podemos obter os valores de $1/\tau_0 = 5,76 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} \approx 0$ e $H_i^2 \cong 0,4$.

4.4.1- Efeitos da temperatura no comportamento dinâmico

Como esperado, na fase nemática uniaxial, $1/\tau_0$ e H_i^2 são ambos positivos, pois C e D devem ser positivos. Porém os valores de $1/\tau_0$ e H_i^2 devem variar com a temperatura e

com a concentração da amostra. Essa dependência vem das constantes fenomenológicas C e D que foram utilizadas na expansão da energia livre (eq. 3.18).

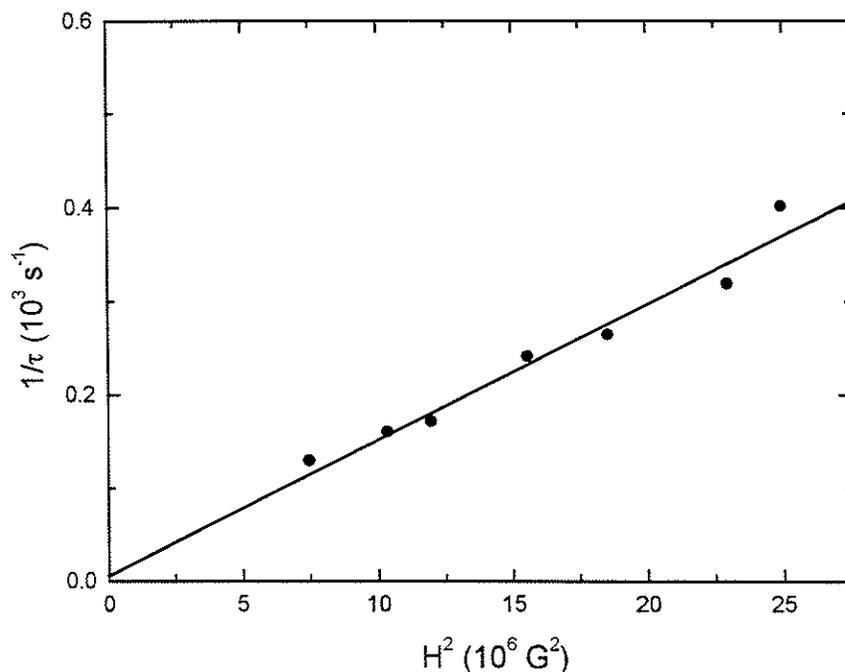


Figura 4.11 : Valores experimentais $1/\tau$ para a amostra S_2 na fase nemática calamítica. Os resultados acima referem-se a campos magnéticos inferiores a 5000G, onde é $1/\tau$ proporcional a H^2 e o modelo apresentado no capítulo III para descrever o processo dinâmico é válido. Esse gráfico permite a determinação de $H_i^2=0,4$ e $1/\tau_0 \approx 0$.

Com o objetivo de investigar esse fato, realizamos experimentos para determinação do tempo de orientação da camada superficial na amostra S_1 , nas fases nemáticas calamítica (uniaxial) e biaxial. Os resultados obtidos são apresentados na figura 4.12, para temperaturas diferentes, na fase nemática biaxial e na fase uniaxial calamítica. A temperatura T_C é a temperatura da transição $N_{BX} \rightarrow N_C$. De acordo com a equação 3.18, o coeficiente angular da reta é $s = \rho D / \gamma$. Na fase nemática uniaxial observa-se que a inclinação não se altera com a temperatura, porém na fase nemática biaxial, há uma variação sensível da inclinação da reta, que tende a aumentar à medida que a temperatura diminui e nos afastamos de T_C .

Os valores obtidos para $1/\tau_0$, H_i^2 e para a inclinação das retas são apresentados na tabela IV.1, para as diferentes temperaturas. Na fase biaxial, para $T - T_C = -3.6\text{K}$ observa-se que $1/\tau_0$ é negativo. Embora a dispersão dos dados para essa temperatura seja grande esse

mesmo comportamento foi obtido para uma outra série de medidas (Lorman *et al* 97). Outra tendência que se observa é um crescimento no valor de H_i^2 para temperaturas decrescentes. Estão sendo realizados novos experimentos para tentar obter mais informações sobre o comportamento desses parâmetros na fase biaxial.

A mudança de composição da amostra não afeta o valor H_i^2 que só depende da razão C/D ($H_i^2=2Cr/D$). Porém o valor de $1/\tau_0$ para a amostra S_2 é bem maior do o que encontrado para a amostra S_1 . Essa variação pode estar relacionada à variações da viscosidade.

Tabela III.1 Valores experimentais para os parâmetros H_i^2 , $1/\tau_0$ e inclinação das retas da figura 4.12

T-T _c (K)	1/τ ₀ (10 ³ s ⁻¹)	H _i ² (10 ⁻⁶ G ²)	s (10 ⁴ s ⁻¹ G ²)
-4,5	1,44	-20,5	7,0
-3,6	-0,69	12,5	5,5
-1,5	0,24	14,9	1,6
2	0,4	13,4	3,0
4	0,4	13,4	2,9
6	0,4	13,4	2,8

4.5- Estados de equilíbrio : determinação do campo magnético crítico na superfície

Através das medidas de transmitância podemos determinar a orientação do diretor na superfície $\Phi(H)$. O processo de orientação do diretor na camada superficial é um processo não reversível, semelhante ao deslizamento de um corpo em contato com um substrato sólido. Esse comportamento é ilustrado na figura 4.13, onde o campo magnético é removido e não há uma variação significativa na transmitância da amostra. As curvas na figura 4.13 foram obtidas para campos magnéticos de diferentes intensidades; 3180G e 11000G. Observamos para o campo mais baixo, no final do processo de orientação a transmitância ainda é superior à da amostra submetida a um campo mais intenso. Essa diferença é explicada pelo fato de que na amostra submetida ao campo mais baixo, a orientação final não coincide ainda com a direção do analisador. Isso significa que o diretor não está paralelo ao campo e o estado final pode ser um estado torcido. No entanto para o campo mais intenso, a orientação final coincide com a direção do campo e o estado final é homogêneo. Esses resultados são confirmadas pela observação da amostra no microscópio de luz polarizada.

Como já foi discutido na secção 4.4, as curvas de transmitância foram comparadas às curvas calculadas usando um certo perfil do diretor. Para campos magnéticos superiores a 5kG não é possível utilizar o perfil do diretor descrito pela equação 4.8. Nesse caso utilizamos um perfil descontínuo de 3 camadas, assumindo o deslizamento do diretor nas camadas superficiais de espessura ξ .

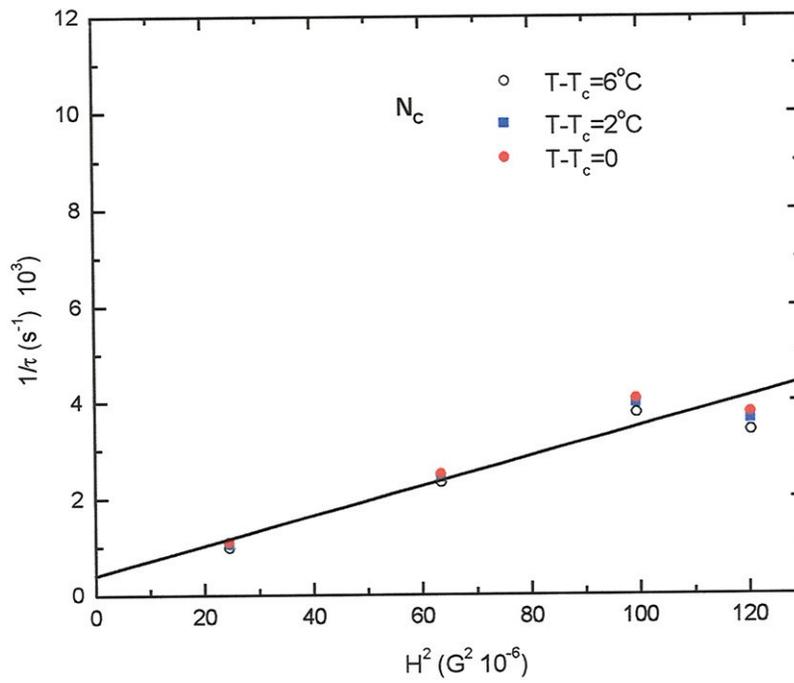
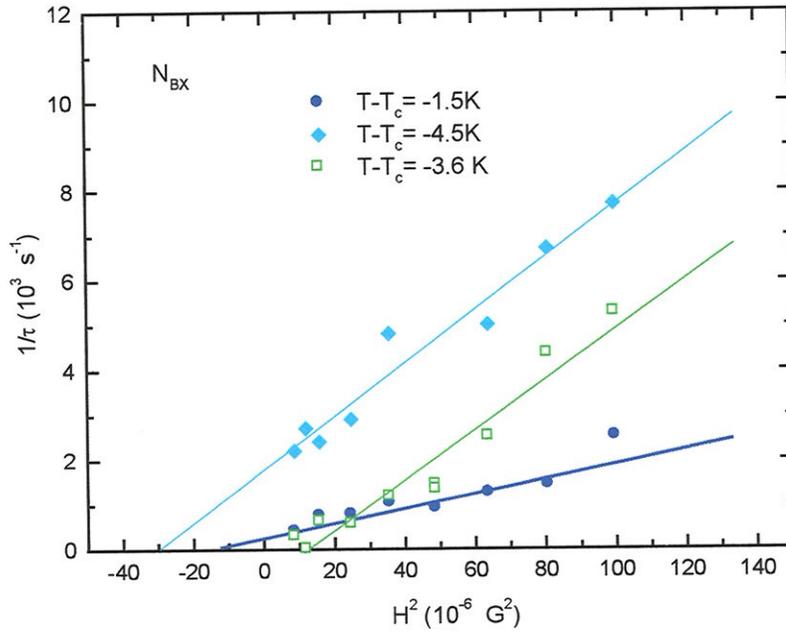


Figura 4.12 : Valores experimentais obtidos para o tempo de orientação na superfície para uma amostra que apresenta fases nemáticas uniaxial (N_C) e biaxial (N_{BX}). A inclinação das retas assim como os valores de $1/\tau_0$ e H_i^2 variam com a temperatura. T_c é a temperatura da transição $N_{BX}-N_C$.

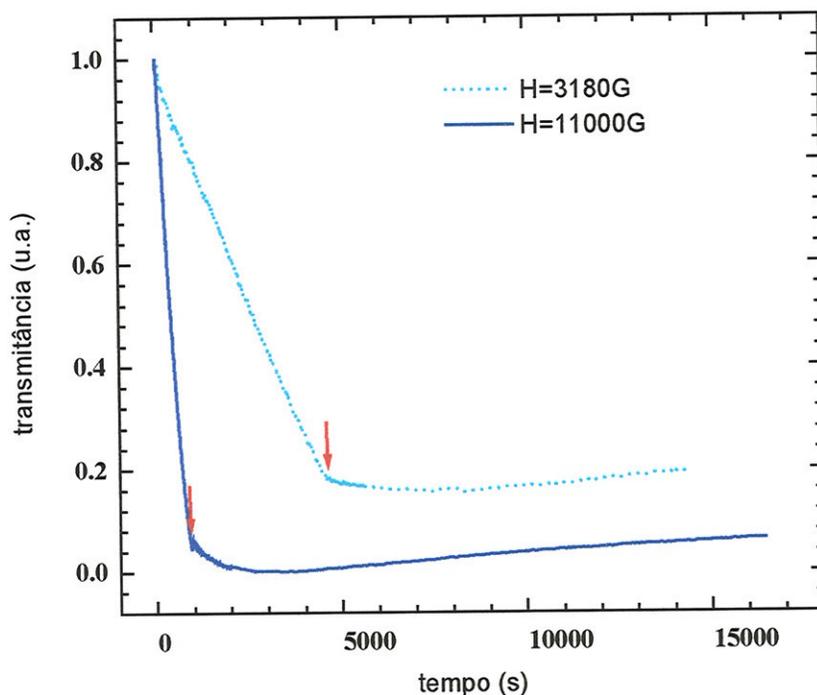


Figura 4.13 : Curvas experimentais de transmitância (em unidades arbitrárias) para diferentes intensidades de campo magnético aplicado à amostra. O campo magnético é ligado no instante $t=0$, onde inicia-se o processo de orientação do diretor na camada superficial, resultando em uma diminuição da transmitância. Quando o campo magnético é desligado no instante indicado pelas setas, observamos que não há uma variação significativa da transmitância, indicando que o sistema não retorna ao estado inicial.

Os valores obtidos para $\Phi(H)$ são apresentados na figura 4.14, onde o campo magnético foi aplicado a um ângulo de 45° em relação à orientação inicial. Cada ponto corresponde à média dos valores obtidos para várias medidas e a incerteza no valor final de Φ é de $\pm 2^\circ$. Observamos uma região, de campos baixos, onde Φ começa a aumentar rapidamente, mas de maneira contínua, com o aumento da intensidade do campo, chegando a aproximadamente 30° para $H \approx 5\text{kG}$. Aí ocorre uma descontinuidade e Φ salta para 45° , que corresponde ao diretor orientado paralelo ao campo magnético na superfície.

Na figura 4.14 podemos identificar 3 estados bem distintos que chamaremos de I, II e III.

- I - Não há orientação do diretor na superfície, embora esse processo seja possível no volume. Se o campo magnético é removido, o processo é reversível e a orientação final é uniforme, paralela à orientação inicial.
- II - O campo magnético induz uma reorientação do diretor na camada superficial, mas a orientação final está em uma direção intermediária entre a orientação inicial e a orientação imposta pelo campo magnético. O estado final, na presença de H, é um estado distorcido. Se o campo magnético é removido há uma relaxação e o estado

final é um estado uniforme, mas diferente do inicial. O processo de orientação na camada superficial é um processo irreversível.

- III- O estado final tem uma orientação uniforme, com o diretor paralelo à direção de H em toda a amostra, incluindo as camadas superficiais. O processo de orientação induzido pelo campo magnético é um processo irreversível.

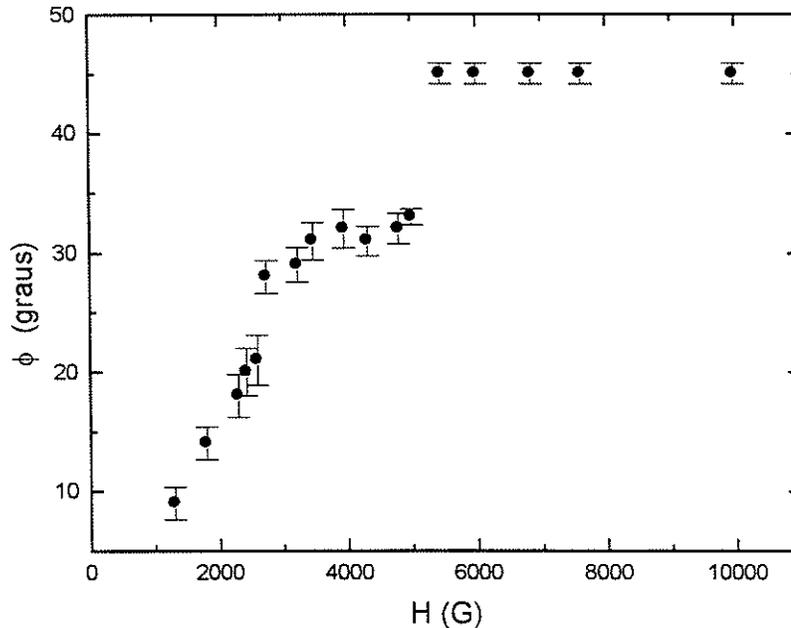


Figura 4.14 : Orientação final do diretor na camada superficial, para diferentes intensidades de campo magnético aplicado. Para $H \approx 5000G$ há uma descontinuidade no comportamento de $\Phi(H)$. Dois estados críticos são identificados, o primeiro para H aproximadamente entre 1200G e 5000G, onde a orientação final do diretor na superfície está em uma direção intermediária entre a inicial e a imposta pelo campo magnético. O segundo estado, ocorre para $H < 5000G$ e corresponde à uma orientação final uniforme, com o diretor paralelo ao campo magnético em toda a amostra, inclusive nas camadas superficiais. Nos dois estados, o processo de orientação é um processo irreversível.

De acordo com o modelo teórico apresentado, onde consideramos apenas a interação do tipo atrito, entre as moléculas do cristal líquido e do substrato, haveria apenas um estado crítico, que corresponde ao estado II. Na figura 4.14 esse estado, está situado entre H aproximadamente igual a 1200G e 5000G. Ainda, de acordo com o modelo esperaríamos um crescimento contínuo de Φ com H . A saturação, ou seja o estado com \mathbf{n} paralelo a \mathbf{H} ocorreria para campos magnético muito mais intensos. O que se observa no entanto, é uma descontinuidade em $\Phi(H)$ para atingir a saturação.

Ainda de acordo com as previsões desse modelo, podemos extrapolar o comportamento de $\Phi(H)$ quando $\Phi \rightarrow 0$ e determinar o campo magnético crítico na

superfície. A partir da figura 4.14, vemos que o campo magnético crítico na superfície deve ser $H_c^* \approx 1000\text{G}$.

No primeiro estado crítico Φ não atinge o valor máximo (45°), mas tende a se estabilizar em torno de 30° . Esse comportamento não pode ser explicado considerando-se apenas a interação do tipo “torque de atrito”, como foi discutido na seção 3.3. Para explicar esse resultado, consideramos que a energia superficial tem também uma contribuição elástica, do tipo descrita pela equação de Rapini-Papoular. Com essas considerações, obtivemos a equação 3.36, que fornece $\Phi(H)$.

A equação 3.36 pode ser ajustada aos pontos experimentais, usando como parâmetro variável no ajuste o valor de w e com $H_c^* = 1000\text{G}$. O resultado desse procedimento é apresentado na figura 4.15, onde apenas os pontos referentes ao primeiro estado crítico são mostrados no gráfico. Nesse ajuste consideramos $H_c^* = 1000\text{G}$, resultando em $\Gamma_c = 7 \times 10^{-5} \text{erg/cm}^2$ e $w = 8 \times 10^{-5} \text{erg/cm}^2$. Os valores de Γ_c e w são da mesma ordem de magnitude e correspondem à um ancoramento fraco na superfície.

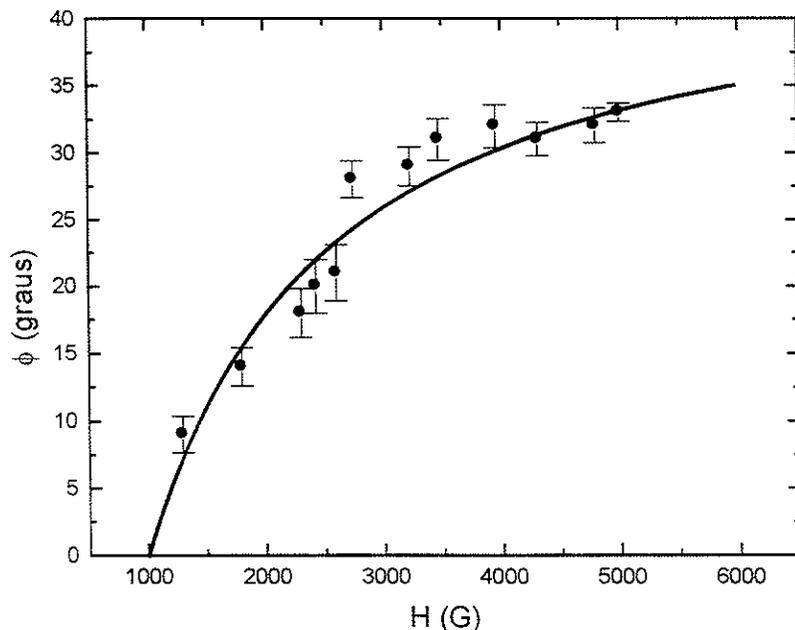


Figura 4.15: Ajuste da curva descrita pela equação 3.36 aos pontos experimentais. Considerando-se $H_c^* = 1000\text{G}$, obtemos $\Gamma_c = 7 \times 10^{-5} \text{erg/cm}^2$ e $w = 8 \times 10^{-5} \text{erg/cm}^2$. Nesse gráfico são mostrados apenas os pontos referentes ao primeiro estado crítico.

A descontinuidade observada em $H \approx 5000\text{G}$ parece estar relacionada à quebra de acoplamento entre a camada superficial e o volume. Pode-se entender esse comportamento se consideramos que a interação elástica entre a camada superficial e o volume tem uma saturação. Se a deformação se torna muito grande, pode haver uma quebra do acoplamento entre a camada superficial e o volume, e a camada superficial pode

deslizar livremente. A forma funcional para essa energia deve ser semelhante à que foi proposta por Barnik *et al* 83 e Blinov *et al* 87 e corresponde à curva 4, na figura 2.2. O regime de saturação estaria relacionado à um segundo campo magnético crítico (Alexe-Ionescu *et al* 98).

5 - CONCLUSÕES

Neste trabalho investigamos as propriedades de ancoramento de um cristal líquido liotrópico e procuramos determinar a energia de interação na superfície, analisando suas propriedades dinâmicas e os estados de equilíbrio na presença de um campo magnético.

Utilizando a transição de Freederiksz foi possível estimar pela primeira vez a intensidade de ancoramento em um cristal líquido liotrópico. Para a interpretação dos resultados experimentais consideramos que a energia superficial pode ser descrita pela equação de Rapini-Papoular. Com essas considerações, analisamos também a estabilidade do estado distorcido e mostramos que esse estado, com uma distorção periódica é na verdade um estado metaestável, que evolui para um estado com uma deformação não periódica. Verificamos ainda que o campo magnético crítico, determinado a partir do experimento corresponde a um valor inferior ao esperado se houvesse ancoramento forte na superfície. A intensidade de ancoramento, determinada a partir desse experimento resultou em $w \approx 10^{-3} \text{ erg/cm}^2$. Comparando as energias de interação no volume e na superfície, verificamos que esta última têm realmente uma contribuição menor que a primeira o que caracteriza um ancoramento fraco. Esse resultado é consistente com as observações experimentais que mostram que é possível reorientar o diretor na camada superficial.

O estudo do comportamento dinâmico do processo de reorientação mostrou que existem dois regimes; o primeiro descrito satisfatoriamente pelo modelo desenvolvido, onde consideramos pequenas distorções e um acoplamento elástico entre a ordem na camada superficial e no volume. Esse modelo deixa de ser válido quando o campo magnético aplicado à amostra é muito intenso. Os resultados experimentais mostram que, nessa situação há uma descontinuidade na orientação do diretor, devido provavelmente à quebra do acoplamento entre a camada superficial e o volume. O modelo desenvolvido permite relacionar constantes fenomenológicas, utilizadas na expansão da energia livre, à grandezas físicas que foram determinadas experimentalmente. Está sendo investigada a possibilidade de uma transição de orientação induzida pelo campo, que poderia ser observada mais facilmente na fase biaxial (Lorman *et al* 98).

Foi verificado também que o tempo característico de orientação do diretor na superfície é proporcional a H^2 , para campos abaixo de 5000G. Esse resultado só pode ser compreendido se supomos que há uma interação direta da camada superficial com o campo magnético. Por outro lado, para que isso seja possível, é necessário que a espessura da camada superficial não seja desprezível, comparada ao volume.

Essa é uma das particularidades dos cristais líquidos liotrópicos, pois em cristais líquidos termotrópicos a camada superficial têm uma espessura muito pequena e a distorção no diretor é mais pronunciada. Por outro lado, em termotrópicos o processo é reversível, enquanto nos cristais líquidos liotrópicos a orientação da camada superficial induzida pelo campo é um processo irreversível.

Outra característica importante dos cristais líquidos liotrópicos e que está relacionada à formação da camada biaxial na superfície é o fato de os objetos básicos serem eles próprios biaxiais e sofrerem mudança de ordenamento e forma

simultaneamente. Outro aspecto importante sobre os agregados é o fato de que eles têm uma vida média finita, da ordem de 10^{-4} s (Lacerda Santos *et al* 84). Ou seja os agregados anfífilos estão se quebrando e se reconstruindo. Na presença de um campo magnético, há uma direção preferencial no processo de reconstrução. Esse é provavelmente o mecanismo que permite a reorientação dos grandes agregados na camada superficial. Esse fenômeno foi estudado detalhadamente por Galatola e Barbero 97, considerando uma barreira térmica na presença de um campo magnético.

Investigamos o também o efeito da temperatura no comportamento dinâmico, e verificamos que no domínio da uma fase nemática uniaxial as constantes fenomenológicas têm um valor constante, porém na fase nemática biaxial, essas constantes são bastante sensíveis à variação de temperatura. Os resultados experimentais são ainda escassos e não permitem afirmações precisas, porém indicam tendências que são compatíveis com o esperado.

Utilizando a expressão da energia livre proposta na equação 3.18 foi feita uma análise dos estados de equilíbrio na presença do campo magnético e foi prevista a possibilidade de uma transição de orientação, para campos baixos, na fase nemática biaxial. Isso é possível quando a constante C é negativa e há uma competição entre o torque magnético e o torque elástico na camada superficial (Lorman *et al* 98). Esse é um trabalho teórico que aponta a necessidade de novos experimentos que já estão em andamento.

Para descrever a configuração do diretor nos estados de equilíbrio desenvolvemos um modelo, onde consideramos que a interação entre a camada superficial do cristal líquido e o substrato é semelhante ao atrito entre um corpo em contato com um substrato sólido. Esse modelo foi proposto inicialmente para explicar a existência de um estado de equilíbrio torcido, com orientação não uniforme. Realizamos os experimentos de medida de transmitância com o objetivo de determinar o campo magnético crítico na superfície e caracterizar o estado de equilíbrio. Consequentemente poderíamos determinar a intensidade de ancoramento.

Os resultados experimentais mostraram a existência de dois estados críticos, associados a dois campos críticos. O primeiro estado crítico pode ser bem compreendido, considerando-se na superfície além da interação semelhante ao atrito, uma energia elástica. Esse estado corresponde a uma orientação do diretor na camada superficial em uma direção intermediária entre a orientação inicial e a imposta pelo campo e o processo é irreversível. Com essas considerações podemos analisar os resultados experimentais e determinar a intensidade de ancoramento e o torque crítico na superfície. Observamos que w e Γ_c são da mesma ordem de magnitude, aproximadamente 10^{-5} erg/cm².

O segundo estado crítico observado está relacionado à quebra de acoplamento entre a camada superficial e o volume, como uma mola que se quebra. O processo de orientação na camada superficial que leva a esse estado é também um processo irreversível. Esse problema foi estudado teoricamente e os resultados foram submetidos à publicação (Alexe-Ionescu 98).

Perspectivas.



Trabalhos em andamento

Já estão em andamento alguns estudos que vão ampliar nosso conhecimento à respeito dos efeitos de superfície em cristais líquidos liotrópicos. Os aspectos que estão sendo investigados são:

- comportamento dinâmico e estados críticos de ferronemáticos
- interações entre superfícies tratadas com polímero e cristais líquidos
- propriedades eletro-ópticas de cristais líquidos liotrópicos dispersos em polímeros.

O primeiro diz respeito à determinação do comportamento dinâmico e dos estados de equilíbrio para ferronemáticos, isto é cristais líquidos liotrópicos dopados com ferrofluidos. Nesse estudo estão sendo utilizadas a técnica de medida de transmitância, além da medida da birrefringência induzida. As partículas de ferrofluido são aproximadamente esféricas, com dimensões da ordem de 100Å , porém em solução essas partículas tendem a formar dímeros. Na presença de campos magnéticos essas partículas tendem a se orientar com um tempo característico da ordem de 10^{-2} s (Bacri e Figueiredo 94), ou seja esse processo é muito mais rápido do que o processo de orientação do cristal líquido no volume (da ordem de 1 a 100s).

Quando o cristal líquido é dopado com ferrofluido, o campo magnético necessário para produzir uma distorção no cristal líquido diminui de um fator 100. Na presença de campo magnético, as partículas do ferrofluido orientam-se na direção do campo e induzem a orientação dos agregados anfífilos. Esse processo de orientação dos agregados anfífilos a partir da orientação das partículas magnéticas pode ser descrito através de interações elásticas. A introdução dessas partículas deve alterar também a interação entre a camada superficial e o volume e isso pode ser verificado experimentalmente, se determinamos os valores dos campos magnéticos críticos e o também o comportamento dinâmico.

Estamos iniciando um estudo onde utilizamos superfícies de vidro recobertas com filmes de polímeros esfregados em uma direção preferencial. Já foram feitos alguns ensaios que mostram que há uma orientação prévia na direção do esfregamento e esse efeito foi utilizado para produzir um estado torcido usando o mesmo princípio utilizados na fabricação de "displays". No futuro, pretendemos utilizar fotopolímeros, onde o processo de fotopolimerização induz a orientação das cadeias poliméricas (Schadt *et al* 92). A utilização dos filmes de polímeros permite a utilização de um substrato plano (com a mesma simetria do substrato de vidro) mas com uma composição química diferente.

Outro trabalho que está em andamento é a preparação e caracterização de cristais líquidos liotrópicos dispersos em polímeros. Para isso estamos usando um cristal líquido composto por laurato de potássio, cloreto de decil-amônia e água, que não apresenta álcool em sua composição e portanto não ataca o polímero. O polímero utilizado é o PMMA (poli-metil-meta-acrilato), e o solvente é clorofórmio. A observação no

microscópio de luz polarizada revelou a existência de gotas de cristal líquido, de dimensões e formas variáveis, dispersas no meio polimérico.

Iniciamos o estudo das propriedades elétricas do cristal líquido liotrópico utilizando a técnica de relaxação dielétrica, que permite relacionar grandezas macroscópicas (susceptibilidade elétrica) com propriedades microscópicas. No cristal líquido liotrópico foi identificado um processo de relaxação com um tempo da ordem de 10^{-4} s, que é atribuído a um processo de relaxação de dipolos. Esses dipolos correspondem a distribuição de cargas na superfície dos agregados anfífilos, onde se encontram os íons e contraíons. Os diagramas de Cole-Cole para o cristal líquido e para o cristal líquido disperso em PMMA permitiram a identificação de uma contribuição de condutividade DC para baixas frequências.

Projetos novos

Considerando uma estratégia mais ampla planejamos estudar diferentes aspectos das interações entre os cristais líquidos e as superfícies de contorno;

- a influência da composição química do substrato,
- a influência da topologia do substrato,
- a influência da dimensão do sistema em suas propriedades físicas.

O primeiro aspecto já está sendo estudado, utilizando superfícies de vidro tratadas com polímero. O próximo passo é substituir o polímero por um fotopolímero, onde o processo de orientação das cadeias poliméricas é controlável.

Para investigar o efeito da topologia na ordem da camada superficial e também em suas propriedades dinâmicas, planejamos utilizar superfícies gravadas com um certo relevo periódico e com profundidade controlada. O processo de gravação do relevo é semelhante ao que se utiliza na gravação de máscaras para microeletrônica e redes de difração holográficas. Foi observado para cristais líquidos termotrópicos, que variações da periodicidade e da profundidade dos canais induz transições de orientação (Quian e Sheng 97). Esse tipo de experimento permite a investigação do efeito da topologia do substrato na configuração das moléculas.

A influência das dimensões do sistema em suas propriedades físicas será investigada, inicialmente, com a utilização de vidros poroso para confinar o cristal líquido. Nessas condições os efeitos de superfície são predominantes e resulta em alterações das propriedades físicas do cristal líquido (Iannacchione 94). Em uma segunda etapa pretendemos utilizar o fotopolímero como o meio dispersante e induzir a fotopolimerização para alterar a configuração das moléculas no interior das cavidades.

Esse é um projeto a longo prazo que envolve estudantes de iniciação científica e pós graduação e os recursos para a sua viabilização já estão sendo buscados.

REFERÊNCIAS

- Alben, R.J. , 1973, *J. Chem. Phys.* **59**,4299.
- Alexe-Ionescu, A. L.; Vega, L. M.; Bonvent, J. J.; Oliveira, E. A., 1998, *a ser publicado*.
- Amundson, K. ; Blaaderen, A. ; Wiltzius, P., 1997, *Phys. Rev. E* **55**,464
- Bacri, J.C.; Figueiredo Neto, A. M.; 1994, *Phys. Rev. E* **50**, 3860.
- Barbero, G.; Madhusudana, N. V.; Durand, G.; 1984, *Z. Naturforsch.* **39a**, 1066.
- Barbero, G.; Durand, G.; 1986, *J. Physique*, **47**, 2129.
- Barbero, G.; Madhusudana, N. V.; Oldano, C.; 1989, *J. Physique* **50**, 2263
- Barnik, M. I; Blinov, L.M., Korkishko, T.V.; Umansky, B.A.; Chigrinov, V.G., 1983, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **99**, 53.
- Bernasconi, J.; Sträessler, S.; Zeller, H. R.; 1980, *Phys. Rev. A* **22**, 276
- Blinov, L. M.; Kabaenkov, A. Yu; 1987, *Sov. Phys. JETP* **66**(5), 1002.
- Brown, G. H.; Wolken, J. J.; 1979, *Liquid crystals and biological structures*, Academic Press, N. York.
- Clark, N. A.; Lagerwall, S.T. ; 1984, *Ferroelectrics* **59**, 25
- Doane, J. W.; Vaz, N. A.; Wu, B.G.; Zumer, S.; 1986, *Appl. Phys. Lett.* **48**, 269.
- Ekwall, P.; 1975, *in Advances in liquid crystals*; ed. G. H. Brown, Academic Press, N. York, v. **1**, pl.
- Forrest, B. J.; Reeves, L. W.; 1981, *Chem. Rev.* **81**, 1.
- Fung, Y.K. ; Yang, D.-K. ; Chien, L.-C. ; Zumer, S. ; Doane, J.W., 1995, *Liq. Cryst.* **19**, 797.
- Galatola, P.; Barbero, G.; 1997, *Phys. Rev. E* **55**, 4314.
- Galerie, Y. Figueiredo Neto, A. M.; Liebert, L; 1987, *J. Chem. Phys.* **87**, 1851.
- Galerie, Y.; Marcerou, J. P.; 1983, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2109.
- de Gennes, P. G.; Prost, J.; 1993, *The physics of liquid crystals*, Clarendon Press, Oxford.
- Hendrikx, Y.; Charvolin, J.; 1986; *Phys. Rev. B* **33**,3534.
- Holmes, M. C.; Charvolin, J.; 1984, *J. Phys. Chem.* **88**, 810.
- Iannacchione, G.S. ; Finotello, D. ; 1994, *Phys. Rev. E* **50**,4780.
- Israelachvili, J., 1991, *Intermolecular and surface forces*, Academic Press, London.
- Jerôme, B., 1991, *Rep. Prog. Phys.* **54**, 391.
- Jerôme, B.; Bosseboeuf, A.; Pieranski, P.; 1990, *Phys. Rev. A* **42**, 6032.
- Kroin, T.; Figueiredo Neto, A. M.; 1987, *Phys. Rev. A* **36**, 2987.
- Kroin, T.; Palangana, A. J.; Figueiredo Neto, A. M.; *Phys. Rev. A* **39**, 5373.
- Kyu, T.; Chiu H. W. Kajima, T.; 1997, *Phys. Rev. E* **55**, 7105.
- Lacerda Santos, M. B.; Galerie, Y.; Durand, G.; 1984, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 787.
- Lonberg, F.; Meyer, R.B.; 1985, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 718.
- Lorman, V. L.; Oliveira, E. A.; Metout, B.; 1997, *Phys. Lett. A* **231**, 283.
- Lorman, V. L.; Oliveira, E. A.; Metout, B.; 1998, *a ser publicado*.
- Meyer, R.B. ; 1977, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **40**, 33.
- Meyer, R.B. ; Liebert, L. ; Strzelecki, L. ; Keller, P. ; 1975, *J. Phys. Lett.* **36**, L69.
- Naemura, S.; 1989, *J. Appl. Phys.* **51**, 6149.
- Naemura, S.; 1979, *J. Physique* **C40**, C3-514
- Oliveira, E. A.; Figueiredo Neto, A. M.; Durand, G.; 1991, *Phys. Rev. A* **44**, R825

- Oliveira, E. A.; Barbero, G.; Figueiredo Neto, A. M.; 1996a, *Phys. Rev. E* **54**, 5830.
- Oliveira, E. A.; Barbero, G.; Figueiredo Neto, A. M.; Zvezdin, A. K.; 1996b, *Phys. Lett. A* **222**, 113.
- Osipov, M. A.; Sluckin, T. J.; Cox, S. J.; 1997, *Phys. Rev. E* **55**, 464.
- Parsons, J. D. 1978, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 877.
- Pershan, P.S.; Als-Nielsen, J.; 1984, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 759
- Photinos, P.; Saupe, A.; 1991, *Phys. Rev. A* **43**, 2890.
- Photinos, P.; Melnik, G., Saupe, A., 1986, *J. Chem. Phys.* **84**, 6928.
- Plumley, S., Zhou, Y. K. , Hui, Y. W., Saupe, A.; 1990, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **182B**, 215.
- Priestley, E. B., 1979, *Introduction to liquid crystals*, Plenum Press, N. York.
- Quian, T.-Z.; Sheng, P.; 1997, *Phys. Rev. E* **55**, 7111.
- Rapini, A.; Papoular, M.; 1969, *J. Physique C4* **30**, 54.
- Reeves, L. W.; Tracey, A. S.; 1975, *J. Am. Chem. Soc.* **97:20**, 5729.
- Ribas, A. M.; Evangelista, L.R.; Palangana, A. J.; Oliveira, E. A.; 1995, *Phys. Rev. E* **51**, R5204.
- Rosenblatt, C., 1984a, *J. Physique* **45**, 1087.
- Rosenblatt, C., 1984b, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 791
- Schadt, M.; Schmitt, K.; Kozinkov, V.; Chigrinov; 1992 V.; *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 2155.
- Sonin, A. A., 1995, *The surface physics of liquid crystals*; Gordon and Breach Pub.; Luxembourg.
- Srajer, G.; Fraden, S; Meyer, R. B.; 1989, *Phys. Rev. A* **39**, 4828
- Stelzer, J.; Galatola, P.; Barbero, G.; Longa, L.; 1997a, *Phys. Rev. E* **55**, 477.
- Stelzer, J.; Longa, L., Trebin, H.-R., 1997b, *Phys. Rev. E* **55**, 7085.
- Stephanov, M. ; Saupe, A. ; 1984, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **108**, 309.
- Swislow, G.; Schwartz, D.; Ocko, B.M.; Pershan, P. S.; 1991, *Phys. Rev. A.* **43**, 6815.
- Tolédano, P.; Figueiredo Neto, A. M.; 1994, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2216.
- Turchiello, R. F.; Oliveira, E. A.; 1996, *Phys. Rev. E* **54**, 1618.
- Vega, L. M.; Bonvent, J. J.; Barbero, G.; Oliveira, E. A.; 1998, *Phys. Rev. E* **57**, R3715.
- Yang, K. H.; Rosenblatt, C.; 1983, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 62.
- Yokoyama, H.; van Sprang, H.A.; 1985, *J. Appl. Phys.* **57**, 4520.
- Yu, L. J.; Saupe, A.; 1980, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1000.
- Zhou, E., Stephanov, M., Saupe, A.; 1988, *J. Chem. Phys.* **88**, 5137.
- Zumer, S.; Crawford, G.P. ; 1996, *Liquid crystals in confined geometries*, Taylor & Francis, London