Differa: 18/06/94

630.429

O48e

D

e-1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Oliveira, Elisabeth Andreoli de

Estudo de estabilidade química e propriedades de ancoramento de cristais liotrópicos
São Paulo, 1991.

Tese (Doutorado) - Universidade de São
Paulo. Instituto de Física. Departamento de
Física Experimental.

Área de Concentração: Física do Estado
Sólido

Orientador: Prof. Dr. Antonio Martins
Figueiredo Neto

Unitermos: 1. Liotrópicos; 2. Nemáticos;
3. Ancoramento; 4. Ferrofluido.

USP/IF/SBI - 17/91

Agradecimentos

Ao meu orientador, Antonio Martins Figueiredo Neto, de-sejo agradecer, pela simpatia com que me acolheu e por tudo que me ensinou durante esses anos. Pela confiança que me foi depositada, e pelo encorajamento que sempre recebi nas situações mais difíceis que atravessei, meus sinceros agradecimentos.

Quero expressar meu reconhecimento pelo excelente trabalho técnico desenvolvido pelo Odair. A sua competência e dedicação muito contribuíram para a qualidade deste trabalho.

Ao Sr. Diretor do Instituto de Física, Prof. José Roberto Leite, agradeço pela oportunidade de um estágio no exterior, durante o qual uma parte importante deste trabalho foi realizada.

Os méritos deste trabalho devem ser compartilhados com o Sr. Lionel Liebert e George Durand, que dedicaram sua atenção aos temas aqui tratados e fizeram importantes contribuições.

O apoio financeiro recebido do CNPQ e FAPESP foi indispensável para a realização desse trabalho.

Há ainda, inúmeras pessoas que muito contribuíram para a realização desse trabalho. A todas, desejo expressar meu carinho e compartilhar minha satisfação.

À memória de meu pai,
ao L. e aos meus filhos,
dedico este trabalho
com todo meu amor.

Errata

- 1.2 - 1º par. Em um crystal ...
 2º par. ... cristais plásticos ^(1,2).
3. 1º par. ... a ordem posicional é de ...
4. 3º par. ... agregados são chamados de micelas.
- 8 2º par. ... admite-se uma energia elástica anisotrópica...
- 14 ref. 36. R. Barbieri and ...
- 8 3º par. ... cristais líquidos é a escolha adequada ...
 ... aplicar a teoria de Landau
- 21
$$\epsilon_3 = 4 (\epsilon_{a1} \epsilon_{a2} \epsilon_{a3}) \quad (2-9)$$
- 4 2º par. Obtém-se as equações de Euler.
- $$F_D = \frac{1}{2} K \left\{ [\vec{\nabla} \vec{m}(\vec{r})]^2 + [\vec{\nabla} \times \vec{m}(\vec{r})]^2 \right\} - \frac{1}{2} \chi_a (\vec{H} \cdot \vec{m})^2 \quad (2-14)$$
- 2
$$F_S = -\frac{1}{2} W (\vec{m} \cdot \vec{n}_0)^2 \quad (2-23)$$
- 4
$$\frac{K}{L_0} (\theta_S - \theta_0) = K \left[\frac{\partial \theta}{\partial z} \right]_{SUP} \quad (2-26)$$
- último par. ... pelo volume, é determinado
- 1 1º par. ... que podem deslizar e se orientar...
- 0 1º par. ... desses objetos na superfície ao longo de ...
- 7 1º par. ... e a somatória sobre os índices repetidos ...
- 0 3º par. ... A partir da medida de birrefringência ...
- 2 2º par. ... A técnica de microscopia óptica de luz ...

Errata - continuação

77. 2º par. ... em suspensão são recobertas com surfactantes,
- 86 Tabela 4-II: Temperaturas de transição em misturas liotropicas com ...
- 88 3º par. ... no estudo de ancoramento, foram examinadas em...
... Essas ranhuras são aproximadamente
89. na tabela 4-IV, d (μm)
- 17 legenda figura 4-6: ● 4,5 kG; ▲ 8 kG, ○ 15 kG.
- 18 2º par. ... valor experimental de $\tau = 5,8 \times 10^4 \text{ s}$ ($H = 4,5 \text{ kG}$).
- 09 3º par. ... isto é, em relação às superfícies...
- 12 1º par. ... o ferrofluido é introduzido no "microslide",...
- 19 1º par. ... o diretor paralelo à direção das ranhuras (orientação inicial).
- 20 1º par. ... embora possam ser entendidas quantitativamente,

Resumo

Apresentamos um novo cristal líquido liotrópico, onde o álcool (utilizado nas misturas liotrópicas com fases nemáticas biaxial e uniaxiais), é substituído por um detergente. Essa nova mistura é composta por laurato de potássio, cloreto de decilamônia e água e apresenta fases nemáticas uniaxiais, calamítica e discótica, e biaxial.

É apresentada uma superfície do diagrama de fases dessa mistura e são determinados alguns parâmetros microscópicos. Nesse estudo são utilizadas as técnicas de microscopia óptica de luz polarizada, conoscopia e difração de raios X. É feito um estudo comparativo da estabilidade química desse sistema, em relação à mistura com álcool.

É feito um estudo sistemático das propriedades de ancoramento de cristais líquidos liotrópicos em superfícies de vidro (lisas e com ranhuras), utilizando a técnica de microscopia óptica de luz polarizada. Um novo fenômeno é observado, o deslizamento do diretor na superfície de contorno. Um modelo qualitativo, é proposto, baseado na existência de uma bicamada anfifílica, com defeitos, na interface. São determinados os tempo de orientação e tempo de relaxação para as amostras e os resultados são comparados às previsões do modelo proposto. Também é apresentado um método de tratamento de superfícies de vidro para orientação de cristais líquidos liotrópicos.

Abstract

We present a new lyotropic liquid crystal, where the alcohol (used in lyotropic mixtures that present biaxial and uniaxial nematic phases) is substituted by a detergent. This new mixture is composed by potassium laurate, ammonium decylchloride and water and presents uniaxial and biaxial nematic phases.

A surface of the phase diagram of this mixture is presented and some microscopical parameters are determined. In this investigation the techniques of polarised optical microscopy, conoscopy and X ray- diffraction are used. The chemical stability of this mixture is compared to the mixture with alcohol.

The anchoring properties of lyotropic liquid crystals on glass surfaces (smooth and with grooves) are also investigated, using optical polarising microscopy. A new phenomenon is observed, the gliding of the director at the boundary surfaces. A qualitative model is proposed, based on the existence of an amphiphilic bilayer with defects, at the interface. The orientation and relaxation times are determined and compared to the ones predicted by the model. It is also presented, a method for treating glass surfaces with ferrofluid that is applied to orient lyotropic liquid crystal samples.

Índice

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

1.1 Aspectos gerais sobre os cristais líquidos.....	1
1.2 Mesofases.....	2
1.3 Tipos de cristais líquidos.....	4
1.4 Estabilidade química de cristais líquidos liotrópicos.....	6
1.5 Propriedades de ancoramento de cristais líquidos liotrópicos.....	7
1.6 Objetivos.....	9
Referências.....	12

CAPÍTULO 2- PARTE TEÓRICA

2.1 Definição de um parâmetro de ordem.....	15
2.2 Teoria de Landau-de Gennes.....	16
2.2.1 Extensão da teoria de Landau para cristais líquidos.....	18
2.2.2 Aplicação da teoria de Landau à transição nemático uniaxial-nemático biaxial.....	20
2.3 Teoria elástica contínua.....	22
2.3.1 Efeitos de condições de contorno.....	25
2.3.2 Resposta dinâmica à um campo magnético.....	28
2.4 Modelo de Ancoramento.....	31
2.4.1 Ancoramento de cristais líquidos termotrópicos.....	31

2.4.1.1 Comportamento do diretor na superfície.....	33
2.4.2 Ancoramento de cristais líquidos liotrópicos.....	36
2.4.2.1 Deslizamento do diretor na superfície.....	36
2.4.2.2 Modelo de bicamada anfifílica na superfície.....	38
Referências.....	44

CAPÍTULO 3 - TÉCNICAS E ARRANJOS EXPERIMENTAIS

3.1 Óptica de meios anisotrópicos.....	46
3.1.2 Propagação de luz em cristais.....	48
3.1.3 Simetria óptica dos cristais.....	51
3.1.4 Interferência em cristais.....	53
3.2 Microscopia óptica de luz polarizada.....	58
3.2.1 Determinação de temperaturas de transição.....	59
3.2.2 Medida de birrefringência.....	60
3.2.3 Arranjo experimental para estudo do ancoramento.....	62
3.2.4 Arranjo experimental para determinação de tempo de resposta de volume.....	64
3.3 Técnica de conosopia laser.....	64
3.3.1 Arranjo experimental para conosopia laser.....	68
3.4 Radiocristalografia.....	69
3.5 Microscopia interferencial.....	72
3.6 Preparação das amostras investigadas.....	74
3.7 Tratamento de superfícies de vidro	

com ferrofluido.....	75
Referências.....	78

CAPÍTULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Estabilidade química.....	80
4.1.1 Diagrama de fases.....	81
4.1.2 Ordem local e estrutura microscópica.....	83
4.1.3 Estabilidade química.....	85
4.2 Ancoramento de cristais	
líquidos liotrópicos.....	88
4.2.1 Superfícies lisas.....	91
4.2.2 Superfícies de vidro com ranhuras.....	101
4.2.3 Superfícies de vidro tratadas	
com ferrofluido.....	110
Referências.....	115

CAPÍTULO 5- CONCLUSÕES.....	116
-----------------------------	-----

APÊNDICE I.....	122
-----------------	-----

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO

1.1. Aspectos gerais sobre os cristais líquidos

Os cristais líquidos foram observados pela primeira vez em 1889, mas a pesquisa acerca de suas propriedades físico-química só teve início na década de 60, movida pelas possibilidades de aplicações tecnológicas. Devido às suas propriedades eletro-ópticas e térmicas, os cristais líquidos vêm sendo empregados na fabricação de mostradores digitais e sensores de temperatura, e mais recentemente na fabricação de telas de televisão e monitores. Além dos aspectos tecnológicos, o estudo de cristais líquidos envolve aspectos muito interessantes da pesquisa básica em físico-química e há uma interface com a biologia.

Com a descoberta de um novo tipo de cristal líquido, os ferroelétricos, houve um crescimento da pesquisa nessa área, ampliando a potencialidade de aplicações industriais para esses materiais.

Cristais líquidos são compostos orgânicos que apresentam fases intermediárias entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico. Nessas mesofases a substância (ou mistura) é fluída e apresenta algumas propriedades de simetria como um cristal. Materiais que apresentam essas propriedades são também chamados fluidos anisotrópicos ⁽¹⁾. As fases existentes entre a fase sólida e a fase líquida são chamadas mesofases e são classificadas de acordo com as simetrias e ordenamento que exibem.

1.2 Mesofases

Em um cristal há uma distribuição regular de átomos ou moléculas no espaço e essa distribuição é descrita por uma rede periódica. Por outro lado, em um líquido não há uma distribuição regular das moléculas. Além da ordem posicional podemos admitir mais um grau de liberdade; para moléculas não esféricas, existe ainda um grau de liberdade que é a orientação das moléculas. Do ponto de vista da simetria no arranjo molecular, as mesofases podem, então ser classificadas pela ordem posicional e pela ordem orientacional.

São encontradas na natureza mesofases que retêm a ordem posicional da rede cristalina apenas em uma dimensão, resultando em um sistema de camadas, regularmente espaçadas. No interior das camadas, porém, a ordem posicional é de curto alcance. Esse sistema pode ser entendido como camadas sobrepostas de um líquido bidimensional ⁽²⁾. Mesofases com essas propriedades são chamadas esmécticas.

Alguns materiais apresentam mesofases conhecidas como cristais plásticos ^(1,2). Nessas mesofase a barreira energética para rotação das moléculas é pequena, comparada à energia que mantém a rede cristalina. O que se observa é uma ordem posicional, mas não há ordem orientacional. Se a temperatura é aumentada, as moléculas podem adquirir energia suficiente para romper a rede e ocorre uma transição para a fase líquida isotrópica.

Existem, também os fluidos anisotrópicos em que a ordem posicional é de curto alcance, mas há uma ordem orientacional de longo alcance ^(1,2). Um exemplo desses fluidos são os chamadas nemáticos. As fases nemáticas podem ser de três tipos: uniaxial discótica, uniaxial calamítica e biaxial ⁽³⁾. Nas fase uniaxiais, existe um eixo de simetria infinito, que corresponde à direção média de alinhamento das moléculas, e define o chamado diretor $\vec{n}$, ou o eixo óptico da fase. Devido à simetria da molécula, os estados $\vec{n}$ e $-\vec{n}$ são equivalentes. A classificação das fases nemáticas uniaxiais foi feita a partir do sinal da anisotropia de susceptibilidade magnética ⁽⁴⁾ e birrefringência óptica ⁽⁵⁾.

Nas fases nemáticas biaxiais existem 3 eixos de simetria ortogonais (três diretores) de ordem 2. A existência da fase nemática biaxial havia sido previsto, a partir de considerações de simetria da fase nemática, no início dos anos 70 ^(3,6), mas foi observada pela primeira vez em 1980 ⁽⁷⁾.

Do ponto de vista da ordem molecular, os esméticos são mais organizados que os nemáticos e ocorrem à temperaturas mais baixas que o domínio nemático ⁽¹⁾. Transições de orientação no interior das camadas esméticas podem ocorrer, dando origem a diferentes tipos de esméticos. Para temperaturas mais altas essas mesofases transitam para a fase líquida isotrópica.

A forma das moléculas, ou agregados de moléculas, que constituem o cristal líquido, desempenha um papel importante na simetria apresentada na mesofase. Na verdade, essas mesofases só

são observadas em materiais compostos por moléculas (ou agregados de moléculas) que apresentam anisotropia de forma (forma não esférica) (1,2,8).

1.3 Tipos de cristais líquidos

Os cristais líquidos podem ser subdivididos em duas grandes famílias, os termotrópicos e os liotrópicos. Os termotrópicos são assim chamados, pelo fato de as transições de fase ocorrerem por variações de temperatura. Estes são formados por moléculas orgânicas anisotrópicas (que não possuem simetria esférica). Essas moléculas, em geral, compreendem anéis de benzeno ligados a cadeias parcialmente flexíveis, por meio de ligações duplas ou triplas. A importância dos termotrópicos está, não apenas nos aspectos da pesquisa básica em física e química, mas também por suas aplicações tecnológicas.

Os cristais líquidos liotrópicos são formados por agregados de moléculas e podem ser preparados diluindo-se moléculas anfifílicas em água. As moléculas anfifílicas possuem uma parte polar ligada a uma cadeia carbônica apolar. Na presença de um solvente polar (acima de uma certa concentração crítica), essas moléculas tendem a formar agregados com a parte polar na superfície e com as cadeias carbônicas no seu interior. Esses agregados são chamados de micelas. Um sistema micelar típico é obtido pela mistura de sabão em água. Os cristais líquidos liotrópicos são susceptíveis á transições de fase por pequenas

variações de concentração, temperatura e pressão.

Mesofases liotrópicas são também encontrados em sistemas vivos. O DNA (ácido desoxirribonucleico) e alguns vírus, com o TVM⁽⁸⁾ do tabaco, apresentam mesofases liotrópicas, quando dissolvidos em um solvente apropriado, em geral água.

Uma grande variedade de mesofases pode ser encontrada em sistemas liotrópicos, com diferentes tipos de simetria, a partir de pequenas variações de concentração e temperatura (10-16). Fases nemáticas biaxiais têm sido observadas apenas em sistemas liotrópicos e sua existência está ligada à estrutura microscópica dos sistemas liotrópicos. Experiências de difração de raios X mostram que as micelas são estatisticamente biaxiais (17-18). Esses resultados foram posteriormente confirmados por experiências de difração de nêutrons em misturas liotrópicas (19).

As diferentes fases observadas são explicadas pelas flutuações de orientação. Sejam a , b e c , as dimensões dos objetos anisotrópicos, ao longo dos três eixos ortogonais 1, 2 e 3, respectivamente, fixos no objeto. A fase nemática uniaxial discótica (N_D) pode ser entendida por flutuações de orientação em torno do eixo perpendicular à dimensão maior do objeto, isto é em torno do eixo 3. O eixo de simetria, paralelo ao eixo 3, corresponde ao diretor. Uma fase nemática uniaxial, com outro tipo de simetria é obtida quando há flutuações de orientação em torno do eixo 2. Essa fase é chamada de nemática calamítica (N_C), e o di-

retor é paralelo ao eixo 2. Na fase biaxial, as flutuações de orientação são de pequena amplitude e não degeneram nenhum dos eixos ortogonais.

1.4 Estabilidade química

Em sistemas liotrópicos, é possível encontrar, além da fase nemática biaxial, ambas as fases nemáticas uniaxiais. Os domínios nemáticos, em geral, estão rodeados por fases mais ordenadas, tais como lamelar (equivalente a esmético), hexagonal ou retangular. Não é conhecido nenhum sistema termotrópico que apresente essas características. Embora existam indicações da existência de fases nemáticas biaxiais em termotrópicos, sob condições particulares (20-21), esse assunto permanece controverso.

Recentemente, fases nemáticas biaxiais têm sido bastante estudadas, utilizando técnicas ópticas (7,22-24) e difração de raios X (17-18). No entanto, muitos aspectos fundamentais envolvendo a física e a físico-química dessa mesofase não estão completamente esclarecidos. O estudo de defeitos característicos da fase nemática biaxial (25) é também um assunto de grande interesse.

Um dos problemas não resolvidos para sistemas liotrópicos é o problema da estabilidade química dessas misturas (26). Sabe-se que algum tipo de reação ocorre na mistura (28), alterando as temperaturas das transições de fase e até mesmo a estrutura microscópica (17,18). Saupe e colaboradores (29) sugere-

riram que uma reação esterificação pode ocorrer entre o álcool e o sabão presentes nas misturas liotrópicas.

Existe, atualmente, um grande interesse na preparação de misturas liotrópicas, sem sal ou álcool, que apresentem ainda fases nemáticas. Isto foi conseguido recentemente. Algumas misturas binárias de sabão e água apresentam fases nemáticas uniaxiais em um intervalo grande de temperatura e concentração (26,29). Essas misturas foram obtidas a partir de estudos físico-químicos envolvendo a "arquitetura" das moléculas que são dissolvidas em água. Esses estudos permitiram projetar moléculas que podem dar origem a mesofases liotrópicas nemática uniaxiais, tipo calamítica ou discótica. Os resultados de experiências de difração de raios X, utilizando essas misturas binárias, são interpretadas com base em um modelo de micelas com forma cilíndrica ou discótica, respectivamente. Até então, não foi possível obter fase nemática biaxial em misturas sem álcool.

1.5 Propriedades de ancoramento de cristais líquidos liotrópicos

Para várias aplicações tecnológicas (30-32), como por exemplo mostradores de cristal líquido, e mesmo em investigações científicas, onde se deseja estudar propriedades físico-química dos cristais líquidos, é necessário que as amostras estejam bem orientadas. A orientação pode ser obtida por meio de um campo externo, elétrico ou magnético, ou pelo tratamento adequado das superfícies de contorno.

Muitas técnicas de tratamento de superfícies são conhecidas ⁽³³⁾, tais como evaporação de filmes oblíquos, polimento em uma direção preferencial e deposição de materiais orgânicos. Essas técnicas permitem a obtenção de um eixo preferencial nas interfaces, ao longo do qual as moléculas se alinham. Embora os aspectos físicos das interações entre as moléculas e a interface não estejam completamente esclarecidos, essas técnicas têm sido largamente empregadas para orientar amostras de cristal líquido termotrópico.

As propriedades de ancoramento de cristais líquidos termotrópicos têm sido bastante estudadas nos últimos anos ⁽³⁰⁻³⁶⁾ e alguns modelos têm sido propostos para explicar os fenômenos que ocorrem nas interfaces ⁽³⁷⁾. Nesses modelos admite-se uma energia elástica anisotrópica na superfície, caracterizada por um parâmetro que é chamado comprimento de extrapolação. Esse parâmetro é inversamente proporcional à intensidade do ancoramento. Se o ancoramento é fraco, podem ocorrer perturbações na orientação das moléculas na região próxima à superfície, sob a ação de um campo externo. Porém, quando cessa a ação desse campo externo, a orientação imposta pela superfície é reestabelecida.

As propriedades de ancoramento para sistemas liotrópicos ainda não haviam sido estudadas de forma sistemática até o presente momento. Experiências com sistemas liotrópicos indicavam um ancoramento forte na superfície ⁽³⁸⁾, porém os tempos de relaxação não podiam ser explicados com base nesse modelo.

1.6 Objetivos

O fato de misturas liotrópicas não apresentarem estabilidade química, cria dificuldades para a realização de experiências que envolvam tempos muito longos e também para aplicações tecnológicas. Diante desse problema a própria existência da fase nemática biaxial é discutível e alguns autores chegam a propor que o papel do álcool, nas misturas liotrópicas seja estabilizar as fases nemáticas⁽³⁹⁾. Por outro lado, existe a possibilidade que ocorra uma reação de esterificação entre o álcool e o sabão (ou detergente) presentes na mistura⁽²⁸⁾. Essa reação seria responsável por alterações nas temperaturas de transição e na estrutura microscópica.

Fica, então, evidente a importância de se encontrar um sistema liotrópico estável. Uma primeira possibilidade, que se coloca, após essa discussão é que as misturas sem álcool devem ser mais estáveis, do ponto de vista químico.

Neste trabalho apresentamos um novo sistema liotrópico, onde o álcool (utilizado nas misturas liotrópicas com fases nemáticas biaxial e uniaxiais) é substituído por um detergente. Essa nova mistura é composta por laurato de potássio, cloreto de decilamônia e água. A caracterização das fases é feita, utilizando técnicas de microscopia óptica de luz polarizada, difração de raios X e conosopia. São determinados alguns parâmetros microscópicos desse sistema, tais como distâncias de repetição e

anisotropia de forma do volume disponível por micela. Também é discutido o papel desempenhado pelo detergente nessa mistura.

É feito um estudo comparativo da estabilidade desse mistura, em relação à mistura com álcool e observa-se como as temperaturas de transição e as propriedades microscópicas se alteram com o tempo.

Será apresentado, também, um estudo sistemático das propriedades de ancoramento em cristais líquidos liotrópicos. Inicialmente, utilizamos nas experiências a mistura liotrópica de laurato de potássio, cloreto de decilamônia e água, dada sua estabilidade. Numa fase posterior, passamos a utilizar a mistura com álcool, por ser um sistema para o qual vários parâmetros físicos já são conhecidos.

Em várias experiências, com sistemas liotrópicos, são utilizados como porta amostras "microslides" de fabricação comercial, daí o interesse em se utilizar esses mesmos porta amostras no estudo de propriedades de ancoramento. As superfícies internas dos "microslides" foram examinadas em microscópio interferencial. Também foram utilizados, como porta amostras, celas fabricadas com lâminas de vidro, cujas superfícies internas receberam um tratamento com ferrofluido. Esse processo de tratamento permite a obtenção de um eixo preferencial nas superfícies. Em nossa experiências utilizamos também "microslides" cujas superfícies internas foram tratadas com ferrofluido.

A experiência para estudo de ancoramento, consiste em,

inicialmente, orientar uniformemente as amostras, por meio de um campo magnético intenso. Em seguida, aplica-se o campo magnético em uma direção diferente do alinhamento inicial, provocando uma distorção na orientação do diretor. O processo de evolução dessa distorção é estudado, determinando-se a orientação da amostra em função do tempo, para diferentes intensidades de campo magnético. É estudado também o processo de relaxação, que ocorre quando o campo magnético é desligado. Para esse estudo, é utilizada a técnica da microscopia de luz polarizada.

Os resultados parciais deste trabalho foram objeto de publicações (40-42) (Apêndice I).

Referências

- (1) P. de Gennes "The physics of liquid crystals", Clarendon Press, Oxford (1975)
- (2) E. B. Priestley "Introduction to liquid crystals", ed. by E. B. Priestley, P. I. Wojtowicz and P. Sheng, Plenum Press, N.Y. (1979)
- (3) M. J. Freiser, Phys. Rev. Lett. 24, 1041 (1970)
- (4) K. Radley, L. W. Reeves and A. S. Tracey, J. Phys, Chem. 80, 174 (1976)
- (5) A. Saupe, J. Coll. and Interface Sci. 58, 549 (1977)
- (6) R. Alben, Phys. Rev. Lett. 30, 778 (1973)
- (7) L. J. Yu and A. Saupe, Phys. Rev. Lett. 45, 1000 (1980)
- (8) S. Fraden, G. Maret, D. L. Caspar and R. B. Meyer, Phys. Rev. Lett. 63, 2068 (1989)
- (9) M. Van de Ven, M. Hengberg, G. Van Ginkel and Y. K. Levine, J. Bhyophys. Soc. 45, 1203 (1984)
- (10) M. Boidart, A. Hochapfel and M. Laurent, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 154, 61 (1988)
- (11) V. Luzzati, H. Mustachi and A. Skoulios, Nature 180, 600 (1957)
- (12) B. J. Forrest and L. W. Reeves, Chem. Rev. 81, (1981)
- (13) L. Q. Amaral, M. E. Helene, D. R. Bittencourt and R. Itri, J. Phys. Chem. 91, 5949 (1987)
- (14) J. Charvolin and J. F. Sadoc, J. Phys. (Paris) 49, 521

- (1988)
- (15) K. Radley and A. Saupe, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 44, 227
(1978)
- (16) A. M. Figueiredo Nweto, L. Liebert and Y. Galerne, J. Phys. Chem. 89, 3737 (1985)
- (17) A. M. Figueiredo neto, Y. Galerne, A. M. Levelut and L. Liebert, J. Phys. Lett. (Paris) 46, 499 (1985)
- (18) Y. Galerne, A. M. Figueiredo Neto and L. Liebert, J. Chem. Phys. 87, 1851 (1987)
- (19) Y. Hendrikx, M. Rawiso and J. Charvolin, Phys. Rev. B 33, 3534 (1986)
- (20) J. Malthete, L. Liebert, A. M. Levelut, and Y. Galerne, C. R. Academ. Sc. Paris t.303, seire II, n.12, 1073 (1986)
- (21) R. Chandrasekar, 13th. International Liq. Cryst. Conference, Vancouver (1990)
- (22) Y. Galerne and J. P. Marcerou, J. Phys. (Paris) 46, 81 (1985)
- (23) M. B. Lacerda Santos, Y. Galerne and G. Durand, Phys. Rev. Lett. 53, 787 (1984)
- (24) G. Melnik, P. Photinos and A. Saupe, Phys. Rev. A 39, 1597 (1989)
- (25) Y. Galerne and L. Liebert, Phys. Rev. Lett. 55, 2449 (1985)
- (26) N. Boden, R. J. Buschby, K. W. Jolley, M. C. Holmes and F. Sixl, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 152, 37 (1987)
- (27) A. Hochapfel, M. Boidart and M. Laurent, Mol. Cryst. Liq.

- Cryst. 75, 201 (1981)
- (28) G. Melnik and A. Saupe, Mol Cryst. Liq. Cryst. 145, 95 (1987)
- (29) M. C. Holmes, D. J. Reynolds and N. Boden, J. Phys. Chem. 91, 5257 (1987)
- (30) F. Khan, Appl. Phys. Lett. 22, 386 (1973)
- (31) H. Mada and S. Kobayashi, Mol. Cyst. Liq. Cryst. 33, 47 (1973)
- (32) J. D. Parsons, Phys. Rev. Lett. 41, 871 (1978)
- (33) J. Cognard, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Suppl. Serie 1, (1982)
- (34) K. H. Yang, Appl. Phys. Lett. 43(1), 62 (1983)
- (35) M. Faeti, M. Gatti, V. Palleschi and T. Sluckin, Phys. Rev. Lett. 55, 1681 (1985)
- (36) R. Barbieri and G. Durand, Phys. Rev. A 41, 2207 (1990)
- (37) A. Rapini and M. Papoular, J. Phys. (Paris)C4-30, 54 (1969)
- (38) T. Kroin, Tese de Doutorado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo (1990)
- (39) M. W. Gelbart, E. W. McMullen, A. Marters and A. Ben Shaul, Langmuir 1, 101 (1985)
- (40) E. A. Oliveira, L. Liebert and A. M. Figueiredo Neto, Liq. Cryst. 5, 1669 (1989)
- (41) E. A. Oliveira and A. M. Figueiredo Neto, Magnitnaya Gidrodinamika 4, (1990)
- (42) E. A. Oliveira, A. M. Figueiredo Neto and G. Durand, subme-
tido

CAPITULO 2- PARTE TEÓRICA

2.1. Definição de um parâmetro de ordem

Vamos nos restringir ao estudo das fases nemáticas uniaxiais, onde o problema pode ser tratado como um fenômeno ordem-desordem ^(1,2). A fase nemática apresenta uma simetria menor que a fase líquida isotrópica. Isso pode ser expresso quantitativamente, definindo-se um parâmetro de ordem, que seja nulo na fase isotrópica e não nulo na fase nemática.

Os objetos que constituem os cristais líquidos (moléculas ou micelas) apresentam anisotropia de forma, que conduz à propriedades macroscópicas do material também anisotrópicas, tais como a constante dielétrica (ϵ) ou a susceptibilidade diamagnética (χ). Essas grandezas macroscópicas passam a ser expressas por um tensor, ao invés de um escalar. Tomemos por exemplo a susceptibilidade diamagnética χ . Na fase líquida isotrópica, $\chi_{\alpha\beta} = \chi \delta_{\alpha\beta}$, e para uma fase nemática uniaxial, com o eixo z paralelo ao eixo de simetria da fase, temos:

$$\chi_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{//} \end{pmatrix} \quad (2-1)$$

onde $\chi_{\perp}$ e $\chi_{//}$ se referem á susceptibilidade paralela e perpendicular ao eixo óptico, respectivamente.

Um parâmetro de ordem tensorial, $Q_{\alpha\beta}$, pode ser defini-

do, extraíndo-se a parte anisotrópica de $\chi_{\alpha\beta}$ ⁽¹⁾:

$$Q_{\alpha\beta} = G \left(\chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} \chi_{\gamma\gamma} \right) \quad (2-2)$$

O tensor $Q_{\alpha\beta}$ é um tensor simétrico, de traço nulo e G é uma constante de normalização, escolhida convenientemente, para ter $Q_{zz} = 1$ em um sistema completamente orientado. O tensor parâmetro de ordem na sua forma mais geral, com os eixos α e β convenientemente escolhidos para diagonalizar o tensor, é dado por ⁽¹⁾:

$$Q_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} Q_1 & 0 & 0 \\ 0 & Q_2 & 0 \\ 0 & 0 & Q_3 \end{pmatrix} \quad (2-3)$$

A anisotropia de susceptibilidade magnética para fases nemáticas uniaxiais é definida como $\chi_a = \chi_{//} - \chi_{\perp}$. A resposta de um cristal líquido a um campo magnético depende do sinal e da magnitude de χ_a . Um valor de χ_a positivo corresponde a um alinhamento das moléculas (ou micelas) paralelo ao eixo z. Se χ_a é negativo, o alinhamento das moléculas é perpendicular ao eixo z., isto é, as moléculas estão no plano x-y. O parâmetro de ordem associado a cada um desses estados é $Q_{\alpha\beta}$ e $-Q_{\alpha\beta}$, respectivamente, que caracterizam duas fases nemáticas uniaxiais diferentes.

2.2 Teoria de Landau - de Gennes

Em uma transição de fase pode ocorrer uma mudança

contínua ou descontínua no parâmetro de ordem. Cada estado de um sistema passa a ser caracterizado por um valor de equilíbrio do parâmetro de ordem e flutuações em torno desse valor. Isso pode ser conseguido se é conhecida a forma da energia de Landau, em termos do parâmetro de ordem σ e da temperatura T (assumindo que a temperatura seja o parâmetro relevante nas transições de fase). O valor de equilíbrio do parâmetro de ordem σ é aquele que minimiza a energia de Landau; $\mathcal{F}(\sigma, T)$.

A teoria de Landau foi proposta, originalmente, para estudar transições de fase de segunda ordem, em 1937. Mais tarde, de Gennes estendeu a teoria de Landau para as transições de primeira ordem nemático-isotrópico, que ocorrem em cristais líquidos.

De acordo com Landau ⁽³⁾, para uma transição de fase de segunda ordem, à temperatura T_c , a densidade de energia livre, pode ser expandida em uma série de potências do parâmetro de ordem σ e de suas derivadas espaciais. Os coeficientes dessa série são dependentes da temperatura e para temperaturas próximas de T_c , segundo Landau, apenas os primeiros termos da série são importantes, e a expressão para a densidade de energia livre é:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\sigma, T) \cong f_0(T) + \lambda(T)\sigma + \frac{1}{2} A(T)\sigma^2 + \\ + \frac{1}{3} B(T)\sigma^3 + \frac{1}{4} C(T)\sigma^4 + \dots \end{aligned} \quad (2-4)$$

Para uma transição de segunda ordem, a função $\mathcal{F}(\sigma, T)$ deve ser uma função simétrica em torno de $\sigma = 0$. Para $T \geq T_c$, o estado desordenado $\sigma=0$, deve corresponder ao mínimo de $\mathcal{F}(\sigma, T)$. Para $T \leq T_c$ o estado de equilíbrio deve corresponder a $\sigma \neq 0$. A partir dessas considerações, conclui-se que os coeficientes dos termos de ordem ímpar devem ser nulos; $\lambda(T)$ e $B(T)$. Landau assumiu, ainda, que próximo à transição $C(T)$ é aproximadamente constante comparado à $A(T)$, e deve ser positivo. O coeficiente $A(T)$ pode ser aproximado por uma função linear de T :

$$A(T) = a(T - T_c) \quad (2-5)$$

onde a é uma constante positiva. Para $T < T_c$, $A(T)$ é negativo, para $T > T_c$ é positivo e para $T = T_c$ é nulo. A expressão 2-1 pode ser reescrita como:

$$\mathcal{F}(\sigma, T) \cong f_0(T) + \frac{1}{2} a(T - T_c) \sigma^2 + \frac{1}{2} C \sigma^4 \quad (2-6)$$

2.1.1. Extensão da teoria de Landau para cristais líquidos

O ponto importante para estender a teoria de Landau à cristais líquidos é a escolha adequada do parâmetro de ordem, que como já foi visto, é um tensor $Q_{\alpha\beta}$. Para aplicar a teoria de Landau, é preciso construir invariantes escalares a partir do parâmetro de ordem tensorial. O primeiro candidato é o traço do tensor, ou o traço do produto de tensores, que também é um esca-

lar. O termo de primeira ordem seria, então, o traço do tensor; $\sum Q_{ii}$, que nesse caso é nulo, portanto o termo linear é novamente nulo. Da mesma forma o termo da primeira derivada deve ser nulo, porque não é possível formar um escalar a partir da derivada. A energia Landau é escrita como:

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_\ell = f_0(T) &+ \frac{1}{2} a (T - T_c^*) Q_{ij} Q_{ji} + \frac{1}{3} B Q_{ij} Q_{jk} Q_{ki} + \\ &+ \frac{1}{4} C_1 (Q_{ij} Q_{ji})^2 + \frac{1}{4} C_2 Q_{ij} Q_{jk} Q_{kl} Q_{li} + \\ &+ \frac{1}{2} L_1 \partial_i Q_{jk} \partial_i Q_{jk} + \frac{1}{2} L_2 \partial_i Q_{ij} \partial_i Q_{kj} \end{aligned} \quad (2-7)$$

onde T_c^* é uma temperatura um pouco abaixo de T_c , $a > 0$, B , C_1 , C_2 , L_1 e L_2 são constantes, e os índices $i, j, k = 1, 2$ e 3 , referem-se às componentes ao longo dos três eixos ortogonais do sistema de referência. As derivadas ∂_i referem-se à derivada parcial em relação à coordenada x_i e está implícita a somatória sobre os índices repetidos. O fato de o termo linear ser nulo, assegura que o mínimo de $\mathcal{F}$ ocorre para $Q=0$, ou seja, para a fase isotrópica. A transição isotrópico $\rightarrow$ nemático é uma transição de primeira ordem. Na expressão 8, o termo em Q^3 deve ser não nulo, pois os estados correspondentes a Q e $-Q$ representam estados diferentes e não há razão para que tenham a mesma energia.

Um novo parâmetro fenomenológico T_c^* é introduzido, definido como a temperatura, em que a curvatura de $\mathcal{F}_\ell$ muda de sinal,

para $Q=0$. Isso significa que há um intervalo de temperatura T , $T_c^* < T < T_c$, para o qual $Q=0$ não é um mínimo absoluto; há um outro mínimo com $Q \neq 0$, com a mesma energia, separados por uma barreira de energia. Para temperaturas abaixo de T_c^* , o estado com $Q=0$ torna-se instável.

2.2.1. Aplicação da Teoria de Landau à transição nemático uniaxial-nemático biaxial

O parâmetro de ordem pode ser definido em termos do tensor constante dielétrica, $\epsilon_{\alpha\beta}$ (eq. 2-2). A vantagem dessa escolha está no fato de se poder exprimir $\epsilon_{\alpha\beta}$ em termos dos índices de refração, os quais podem ser determinados experimentalmente. A parte anisotrópica do tensor pode ser expressa em termos dos índices de refração, na aproximação de baixa birrefringência (4,5):

$$\epsilon_{a1} = - \frac{4 \langle n \rangle}{3} \left((n_2 - n_1) + \frac{n_3 - n_2}{2} \right) \quad (2-8)$$

$$\epsilon_{a2} = \frac{2 \langle n \rangle}{3} \left((n_2 - n_1) - (n_3 - n_2) \right)$$

$$\epsilon_{a3} = \frac{4 \langle n \rangle}{3} \left((n_2 - n_1) + (n_3 - n_2) \right)$$

onde $\langle n \rangle$ é o índice de refração médio e os subíndices se referem ao sistema de eixos ortogonais no nemático, que diagonalizam o tensor.

A partir do tensor constante dielétrica, pode-se construir os invariantes escalares que serão utilizados na expansão de Landau. Eles são o traço do tensor, σ_1 , σ_2 e σ_3 :

$$\sigma_1 = \epsilon_{a1} + \epsilon_{a2} + \epsilon_{a3} = 0 \quad (2-9)$$

$$\sigma_2 = (2/3) (\epsilon_{a1}^2 + \epsilon_{a2}^2 + \epsilon_{a3}^2)$$

Nas fases uniaxiais há uma relação entre σ_2 e σ_3 . Na fase N_D (diretor paralelo ao eixo 3), $\epsilon_{a1} = \epsilon_{a2} < 0$, $\sigma_3 = \sigma_2^{2/3}$. Na fase N_C , $\epsilon_{a2} = \epsilon_{a3}$ (diretor perpendicular ao eixo 3), $\sigma_3 = -\sigma_2^{2/3}$.

A energia de Landau-de Gennes, em termos dos invariantes é dada por:

$$\mathcal{F}_\ell = a \sigma_2 + b \sigma_3 + \frac{1}{2} c \sigma_2^2 + d \sigma_2 \sigma_3 + \frac{1}{2} e \sigma_3^2$$

onde a e b são funções lineares da temperatura e c , d e e são constantes, em primeira aproximação. A minimização da energia em função dos invariantes fornece $\tilde{\sigma}_2$ e $\tilde{\sigma}_3$:

$$\tilde{\sigma}_2 = \frac{b d}{c e - d^2} \quad \tilde{\sigma}_3 = \frac{a d - b c}{c e - d^2} \quad (2-10)$$

A equação acima prevê uma dependência linear de σ_2 e σ_3 com a temperatura.

Os resultados experimentais, existentes na

literatura⁽³⁻⁵⁾, estão de acordo com a teoria de Landau, e indicam que a transição nemático uniaxial $\rightarrow$ nemático biaxial é uma transição de segunda ordem.

2.3 Teoria elástica contínua

Em circunstâncias reais, o alinhamento dos objetos anisotrópicos, no cristal líquido não é uniforme, e o parâmetro de ordem $Q_{\alpha\beta}$ varia espacialmente. Porém, na maioria das situações, as variações significativas de $Q_{\alpha\beta}$ ocorrem em dimensões l muito maiores que as dimensões moleculares ($l \approx \mu\text{m}$, dimensões moleculares $\approx 20 \text{ \AA}$) e nesse caso, a energia por molécula envolvida na distorção do nemático é pequena comparada à energia de interação molecular^(1,2). Para descrever esses fenômenos de "larga escala", é mais conveniente utilizar uma teoria contínua, desprezando a estrutura em escala microscópica. Baseados nesse ponto de vista Oseen⁽⁷⁾, Zocher⁽⁸⁾ e Franck⁽⁹⁾ desenvolveram uma teoria contínua fenomenológica, para cristais líquidos, que é muito útil para explicar vários efeitos induzidos por campos externos magnéticos ou elétricos. Em um cristal líquido nemático, o alinhamento uniforme do diretor, em torno de um eixo, representa um estado de equilíbrio, ou de mínima energia. Se esse alinhamento é perturbado, por campos externos ou por efeitos de superfície, há uma distorção no alinhamento. A energia do estado distorcido é maior que a energia do estado equilíbrio. A energia de distorção acumulada no sistema F_D é proporcional às derivadas espaciais do

diretor $\vec{n}$, $\partial \vec{n}_i / \partial x_j$, onde $i, j = 1, 2, 3$ se referem aos eixos do sistema de referência. Como $\vec{n}$ e $-\vec{n}$ representam estados equivalentes, F_D deve ser uma função par de $\partial \vec{n}_i / \partial x_j$.

Três tipos de deformações básicas são identificadas e a cada distorção associa-se uma constante elástica; k_{11} é a constante de "splay", k_{22} é a constante de "twist" e k_{33} é a constante de "bend". A equação fundamental da teoria elástica contínua estabelece a relação entre a densidade de energia de distorção e as distorções no alinhamento do diretor:

$$F_D = \frac{1}{2} \left\{ k_{11} [\vec{\nabla} \cdot \vec{n}(\vec{r})]^2 + k_{22} [\vec{n}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n}(\vec{r})]^2 + k_{33} [\vec{n}(\vec{r}) \times \vec{\nabla} \times \vec{n}(\vec{r})]^2 \right\} \quad (2-11)$$

As constantes elásticas são positivas, têm a dimensão de energia/comprimento e são dependentes da temperatura. A ordem de grandeza dessas constantes é de 10^{-7} a 10^{-8} dina^(1,2).

A equação 2-11 pode ser generalizada para incluir efeitos de campos externos. No caso de um campo magnético $\vec{H}$, as moléculas (ou micelas) tendem a se alinhar, via interação magnética, contribuindo para um decréscimo na energia. A equação 2-11 é reescrita como:

$$F_D = \frac{1}{2} \left\{ k_{11} [\vec{\nabla} \cdot \vec{n}(\vec{r})]^2 + k_{22} [\vec{n}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n}(\vec{r})]^2 + \right.$$

$$+k_{33} [\vec{n}(\vec{r}) \times \vec{\nabla} \times \vec{n}(\vec{r})]^2 - \chi_a [\vec{H} \cdot \vec{n}(\vec{r})]^2 \} \quad (2-12)$$

Para aplicação da equação 2-12, admite-se uma forma funcional para $\vec{n}(\vec{r})$, e procura-se minimizar a energia livre F , de acordo com as condições de contorno.

$$F = \int_{\text{volume da amostra}} F \, dv$$

Obtém-se as equações de Euler-Lagrange para cada uma das variáveis consideradas na minimização. O problema resume-se a solução de equações diferenciais, em geral acopladas, de solução, às vezes, bastante complexa. Para usos práticos, pode-se fazer uma aproximação na equação 2-12, que é considerar as três constantes elásticas iguais:

$$k_{11} = k_{22} = k_{33} = K \quad (2-13)$$

A expressão 2-12, na aproximação de constante única é bastante simplificada:

$$F_D = \frac{1}{2} \left\{ [\vec{\nabla} \cdot \vec{n}(\vec{r})]^2 + [\vec{\nabla} \times \vec{n}(\vec{r})]^2 + \right. \\ \left. - \chi_a (\vec{H} \cdot \vec{n})^2 \right\} \quad (2-14)$$

Essa equação, embora quantitativamente não esteja correta, permite que se obtenha informações qualitativas à respeito de distorções em nemáticos.

No caso de fases nemáticas biaxiais as três constantes elásticas não são suficientes para descrever o problema ⁽⁹⁾.

2.3.1 Efeitos de condições de contorno

As superfícies de contorno podem ser tratadas adequadamente para produzir uma direção preferencial ao longo da qual as moléculas tendem a se alinhar. Entre essas técnicas ⁽¹⁰⁾ estão; o polimento em uma direção preferencial, ou a gravação de ranhuras ⁽¹¹⁾, a evaporação oblíqua ⁽¹²⁾ e a deposição de moléculas orgânicas ⁽¹³⁾.

A equação 2- 12 define uma energia de distorção no interior, ou no "volume" do nemático. A descrição completa deveria incluir termos de energia associada à superfície de contorno. Em geral, porém, essas energias são muito grandes, de tal forma que uma orientação bem definida do diretor é imposta pela superfície. Esse fenômeno é conhecido como ancoramento. Nesse caso , ao invés de minimizar a energia total; de volume e de superfície, basta minimizar a energia no volume, com as condições de contorno apropriadas.

Vamos examinar a seguinte situação: uma amostra de cristal líquido é introduzida entre duas superfícies, nos planos

$z=0$ e $z=d$, respectivamente. Em cada uma das superfícies existem eixos preferencias, formando um ângulo θ_0 e θ_d , com o eixo y , respectivamente. Os eixos do sistema de referência estão representados na figura 2-1.

Figura 2-1: Condições de contorno nas superfícies. Os ângulos θ_0 e θ_d representam a direção dos eixos preferenciais. $\theta(z)$ é o ângulo entre o diretor e o eixo y .

A energia no volume (por unidade de área no plano x - y), é dada por:

$$F = \int_0^d \frac{1}{2} k_{22} \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right)^2 dz \quad (2-15)$$

Minimizando a energia F , obtém-se a condição:

$$\frac{\partial \theta}{\partial z} = \text{cte.} \quad (2-16)$$

A equação 2-16 foi derivada da energia no volume e prevê um comportamento linear para θ nessa região. Próximo à superfície, porém essa equação deixa de ser válida; há uma região de transição, que tem o alcance de algumas moléculas, devido a energia de ancoramento na superfície. Para caracterizar a intensidade de ancoramento define-se o comprimento de extrapolação ℓ , como é ilustrado na figura 2-2. Quando esse comprimento é comparável às dimensões moleculares, diz-se que o ancoramento é forte. Nessa situação, pode-se dizer que $\ell \approx 0$, e a condição de contorno é satisfeita ; $\theta(z=0)=\theta_0$. Se ℓ torna-se muito maior que as dimensões moleculares, diz-se que o ancoramento é fraco, e, $\theta(z=0)=\theta_s$, pode ser maior que θ_0 .

Figura 2-2: Deformação tipo "twist" do diretor. a é a espessura da camada de transição e L é o comprimento de extrapolação.

2.3.2 Resposta dinâmica a um campo magnético

Para estudar as propriedades dinâmicas de um cristal líquido, quando um campo magnético é aplicado, vamos restringir a atenção a uma transição de Frederickz^(1,2), envolvendo apenas "twist" ao longo da espessura. As moléculas, sob ação do campo, apenas giram, sem movimento de translação. Não havendo fluxo hidrodinâmico (movimento de matéria), a análise do problema, baseada nas equações de Leslie, é bastante simplificada ⁽¹⁾.

Consideremos uma amostra de cristal líquido nemático uniaxial, de espessura d , de acordo com a figura 2-1. Vamos assumir que o ancoramento é forte nas superfícies de contorno e que as superfícies são simétricas, vamos tomar:

$$\theta_o = \theta_d = 0$$

Inicialmente, o diretor está uniformemente orientado, paralelo ao eixo y , e no instante $t = 0$, aplica-se um campo magnético $\vec{H}$, na direção do eixo x (a 90° da direção inicial de alinhamento do diretor). Para $\vec{H}$, um pouco maior que o campo crítico ⁽¹⁾, há um "twist" ao longo do eixo z . Seja $\theta(z)$ o ângulo entre o diretor e o eixo y , a orientação do diretor, de acordo com as condições de contorno impostas pela superfície pode ser descrita por uma senóide:

$$\theta(z) = a_0 \sin\left(\frac{\pi z}{d}\right) \quad (2-15)$$

A equação dinâmica, $\theta(z,t)$, com as condições de contorno apropriadas, será obtida a partir da solução da equação diferencial que exprime o balanço de torques no volume:

$$\gamma \frac{\partial \theta}{\partial t} = k_{22} \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \frac{1}{2} \chi_a H^2 \sin 2\theta \quad (2-16)$$

onde $\chi_a = \chi_{//} - \chi_{\perp}$ é a anisotropia de susceptibilidade magnética, e γ é a viscosidade rotacional ⁽¹⁾ do cristal líquido. O lado direito da equação representa a soma dos torques elástico e magnético e o lado esquerdo representa uma força dissipativa, o torque "viscoso".

Para ângulos pequenos, a equação 2-16 pode ser expandida em uma série de potências de θ :

$$\gamma \frac{\partial \theta}{\partial t} = k_{22} \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \chi_a H^2 \theta (1 - \theta^2) \quad (2-17)$$

A solução dessa equação tem a forma geral:

$$\theta(z,t) = u(t) a_0 \sin \frac{\pi z}{d} \quad (2-18)$$

Substituindo-se essa solução tentativa, na equação diferencial 2-17, pode-se obter uma expressão para $u(t)$. A solução

prevê um crescimento exponencial da orientação do diretor (dada pelo ângulo θ), seguida de um regime de saturação para tempos longos. O tempo característico desse processo, τ_v , é dado por :

$$\tau_v \approx \frac{\gamma}{\chi_a H^2} \quad (2-19)$$

Esse tempo está relacionado a formação do "twist" no volume, já que na superfície, admitimos que o ancoramento é forte, e $\theta(0)=\theta(d)=0$. Com alguns valores típicos para termotrópicos; $\gamma=0,1$ poise ⁽¹⁾, $\chi_a \approx 10^{-7}$ ⁽¹⁾, obtemos $\tau_v \approx 10^{-2}$ segundos, para $H=4500$ Gauss. Para liotrópicos, $\gamma \approx 1$ a 10 poise ⁽¹⁴⁾, $\chi_a \approx 10^{-8}$ ⁽¹⁵⁾, τ_v está entre 5 e 50 segundos ($H=4,5$ kG).

Na equação 2-16, tomando $H=0$, podemos estudar o processo de relaxação, que ocorre quando o campo é desligado. A equação se reduz á:

$$\gamma \frac{\partial \theta}{\partial t} = k_{22} \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \quad (2-20)$$

A solução dessa equação deve ser do tipo:

$$\theta(z,t) = \theta_0(z) e^{-t/\tau_r} \quad (2-21)$$

onde $\theta_0(z)$ descreve a orientação do diretor no instante em que o campo magnético é desligado. O tempo característico do processo

de relaxação é τ_r ;

$$\tau_r = \frac{\gamma d^2}{\pi^2 k_{22}} \quad (2-22)$$

2.4 Modelo de Ancoramento

Próximo as superfícies de contorno, a orientação do diretor depende das propriedades específicas das superfícies, o que torna a análise do problema mais complexa que no volume. Nos últimos anos, as interações superficiais de cristais líquidos termotrópicos têm sido bastante estudadas e alguns modelos têm sido propostos. Nenhum estudo semelhante, porém, foi desenvolvido para cristais líquidos liotrópicos.

2.4.1 Ancoramento de cristais líquidos termotrópicos

Para termotrópicos, em geral, a superfície impõe, localmente uma orientação do diretor $\vec{n}$ paralelo a um eixo preferencial $\vec{n}_0$. Essa orientação pode ser distorcida por um campo magnético suficientemente intenso. Em muitas situações práticas assume-se que as moléculas estão fixas na superfície, isso significa que a energia de ancoramento F_s é infinita ⁽¹⁶⁾.

Em 1969 Rapini e Papoular ⁽¹⁶⁾, relaxando as condições de ancoramento, propuseram uma forma para a energia de ancoramento:

$$F_s = - \frac{1}{2} W (\vec{n} - \vec{n}_0)^2 \quad (2-23)$$

onde W é um parâmetro que tem a dimensão de energia por unidade de área e varia de 10^{-2} a 10^{-4} erg/cm² (17). W é em geral normalizado em termos da constante elástica e do comprimento de extrapolação:

$$W = \frac{k_1}{\ell}$$

A energia de ancoramento deve apresentar um mínimo em torno da direção do eixo preferencial. Esse mínimo será bastante pronunciado se o ancoramento for forte e mais suave se o ancoramento for fraco. A forma de F_s proposta por Rapini e Papoular têm sido bastante utilizada desde então (17,18) embora algumas vezes com alguns termos de correção (19-21).

Outro modelo para explicar o alinhamento de um nemático induzido por uma superfície com ranhuras periódicas foi proposto por Berreman (22), introduzindo uma energia elástica adicional, com um alcance na espessura, comparável às dimensões das ranhuras. Moléculas paralelas às ranhuras não seriam perturbadas, mas as moléculas perpendiculares às ranhuras teriam uma energia adicional acumulada. Para ranhuras bem finas, a energia adicional pode ser considerada como a energia de ancoramento F_s .

2.4.1.1 Comportamento do diretor na superfície

Consideremos a seguinte situação: uma amostra de cristal líquido nemático uniaxial, de espessura d é uniformemente orientada, com o diretor paralelo ao eixo x (figura 2-3). As superfícies de contorno são equivalentes, com eixos preferenciais a um ângulo θ_0 em relação ao eixo x . Um campo magnético $\vec{H}$ é aplicado, a 45° do eixo x , no plano y - z . Foi escolhida essa geometria, ao invés da geometria de Fredericksz, porque nesta última, o diretor pode girar para a direita ou para a esquerda, para se alinhar com o campo magnético. Com a escolha feita (ângulo de 45°) a simetria é quebrada.

Figura 2-3: Amostra uniformemente orientada com o diretor paralelo ao eixo x . Um campo magnético H é aplicado a 45° do eixo x .

No volume, o diretor tende a se alinhar paralelo ao campo magnético, mas próximo a superfície, em uma camada de espessura ξ ⁽¹⁾:

$$\xi = \left(\frac{K}{\chi_a} \right)^{1/2} \frac{1}{H} \quad (2-24)$$

a orientação do diretor é perturbada, devido aos efeitos de superfície. A orientação do diretor é dada por $\theta(z)$.

Se na superfície o diretor forma um ângulo θ_s com o eixo x, a energia de ancoramento, em primeira aproximação é dada por:

$$F_s = \frac{1}{2} \frac{K}{\ell} (\theta_s - \theta_o)^2 \quad (2-25)$$

onde K é a constante elástica, na aproximação de constante única e ℓ é o comprimento de extrapolação. Como o diretor não está paralelo à direção do eixo preferencial, há um torque na superfície, que é equilibrado pelo torque elástico induzido pelo volume, onde o diretor está paralelo a $\vec{H}$. Isso é expresso pela relação:

$$\frac{K}{\ell} (\theta_s - \theta_o)^2 \cong K \left[\frac{d\theta}{dz} \right]_{\text{sup}} \quad (2-26)$$

O torque elástico induzido pelo volume, é determinado

minimizando-se a energia de distorção no volume, na presença do campo magnético. O equilíbrio no volume é dado pela equação:

$$K \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \frac{1}{2} \chi_a H^2 \cos 2\theta = 0 \quad (2-27)$$

A equação acima pode ser reescrita de uma forma mais conveniente:

$$\frac{d}{dz} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 \right] + \frac{1}{2 \xi^2} \frac{d}{dz} \left(\frac{\sin 2\theta}{2} \right) = 0 \quad (2-28)$$

que fornece:

$$\left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 = \frac{1}{2 \xi^2} \left[\sin 2\theta_{\max} - \sin 2\theta \right] \quad (2-29)$$

Na equação 2-29, o termo $\sin 2\theta_{\max}$ corresponde a uma constante de integração, ajustada de acordo com as condições de contorno. Nesse caso $\theta_{\max} = \pi/4$; $\sin 2\theta_{\max} = 1$. Combinando a equação 2-29 com a equação 2-24, obtém-se:

$$\frac{K}{\xi} (\theta_s - \theta_o)^2 \approx \frac{K}{\xi} \left(\frac{\pi}{4} - \theta_s \right) \quad (2-30)$$

O campo magnético impõe uma distorção na orientação do diretor na superfície, quando a energia de ancoramento é finita. Se o campo magnético não está presente, a orientação do diretor

na superfície, corresponde ao estado de menor energia; com o diretor paralelo ao eixo preferencial.

2.4.2 Ancoramento de cristais líquidos liotrópicos

Dois modelos serão propostos para explicar as propriedades de ancoramento de cristais líquidos liotrópicos. O primeiro baseia-se no modelo conhecido para termotrópicos, mas admite a possibilidade de um deslizamento do diretor em uma camada próxima à superfície. No segundo modelo, parte-se da hipótese de que existe uma bicamada de moléculas anfifílicas na interface. São feitas previsões, para os tempos característicos dos processos de orientação (na presença do campo magnético) e de relaxação (quando o campo é desligado).

2.4.2.1 Deslizamento do diretor na superfície

Consideremos a mesma situação descrita na secção anterior, em que o diretor, no volume, na presença de um campo magnético, se alinha paralelo à direção do campo. O tempo de resposta do volume ao campo é dado pela expressão 2-19. Vamos admitir que, no limite em que a energia de ancoramento F_s é muito pequena, o campo magnético pode induzir um deslizamento do diretor na superfície.

O modelo mais simples que se pode fazer é admitir que as micelas anisotrópicas, na superfície estão sujeitas a um torque elástico, induzido pelo volume, uniformemente orientado na

direção do campo magnético. Sob ação desse torque as micelas próximas a superfície, em uma camada de espessura $\mathcal{D}$ podem girar, para se orientar na direção de $\vec{H}$. Esse torque, proveniente do volume, é equilibrado pelo torque viscoso. A condição de equilíbrio é expressa por:

$$\frac{K}{\xi} \left(\frac{\pi}{4} - \theta_s \right) \cong \gamma \dot{\theta}_s \mathcal{D} \quad (2-31)$$

A solução dessa equação é uma equação do tipo:

$$\theta_s = \theta_{sH} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (2-32)$$

onde θ_{sH} é o ângulo máximo de deslizamento do diretor, e τ é o tempo característico desse processo de deslizamento:

$$\tau = \frac{\gamma \xi \mathcal{D}}{K} = \frac{\gamma \mathcal{D}}{(K \chi_a)^{1/2}} \frac{1}{H} \quad (2-33)$$

Se $\mathcal{D}$ é uma constante, que independe do campo magnético assim como χ_a , γ e K , τ deve ser proporcional a H^{-1} . Se admitirmos que o alinhamento do diretor é perturbado apenas em uma camada de espessura ξ , e que o deslizamento pode ocorrer em toda essa camada, temos $\mathcal{D} = \xi$, e conseqüentemente τ será proporcional a H^{-2} :

$$\tau = \frac{\gamma}{\chi_a H^2} \quad (2-34)$$

e τ assume valores entre 5 e 50 segundos, com $H=4,5\text{kG}$, $\gamma=1$ a 10 poise ⁽¹⁴⁾ e $\chi_a=10^{-8}$ ⁽¹⁵⁾.

2.4.2.2 Modelo de bicamada anfifílica na superfície

Experiências utilizando a técnica de difração de raios X em cristais líquidos liotrópicos demonstraram que, as micelas, de forma biaxial, organizam-se localmente em uma estrutura pseudo-lamelar, nas três fases nemáticas ^(23,24). Nas superfícies de contorno as micelas tendem a se alinhar com suas superfícies de maior área paralela a interface, favorecendo a formação de uma estrutura tipo lamelar.

Holmes e Charvolin ⁽²⁵⁾, baseados em experiências de difração de raios X e ressonância magnética nuclear com uma mistura liotrópica, propuseram um modelo microscópico para a fase lamelar.

De acordo com esse modelo, as micelas se aglomeram, formando uma bicamada extensa, que apresenta defeitos, tipos canais, distribuídos ao acaso, formando ilhas de agregados anfifílicos (figura 2-4). Na transição para a fase N_D , as "ilhas" se quebrariam, tornando-se menores, aumentando conseqüentemente a quantidade de canais.

Vamos construir um modelo para ancoramento de cristais líquidos liotrópicos, partindo da hipótese que, na superfície há uma bicamada, como em uma estrutura lamelar, com defeitos, tipo

canais. Os agregados anfifílicos podem ser encarados como objetos anisotrópicos, que podem deslizar se orientar na direção de um campo magnético externo.

Figura 2-4: Modelo proposto para uma bicamada plana nas fases lamelar (L_α) e N_D . As regiões ocupadas pelo anifílicos estão hachuriadas. (reprodução da ref. 25)

Para que os defeitos ou canais possam girar na superfície, pela ação de um campo magnético, suas dimensões, no plano x-y devem ser comparáveis ao comprimento de coerência ξ . Se os objetos forem menores, o torque elástico na superfície, devido aos outros objetos com orientações diferentes, não favorece esse deslizamento. Esses objetos teriam dimensões na superfície ($\approx 10\mu\text{m} \approx \xi$) maiores que as micelas ($\approx 100 \text{ \AA}$) e haveria um aparente aumento da viscosidade próximo a superfície.

O diretor na superfície é definido pela orientação dos

defeitos anisotrópicos ou dos canais da bicamada. Para cada objeto anisotrópico podemos associar um comprimento ao longo do eixo maior, l , e um comprimento l' , ao longo do eixo menor, na superfície da bicamada. Quando o cristal líquido é introduzido no porta amostras, por efeito de fluxo, pode haver uma orientação desses objetos na superfície ao longo de uma direção preferencial $\vec{n}_0$. Pode ocorrer também, que a orientação dos objetos seja aleatória e não seja possível definir uma direção preferencial.

Os objetos anisotrópicos na superfície estão sujeitos a um torque elástico, induzido pelo volume, que está uniformemente orientado na direção do campo magnético. O alinhamento nemático é perturbado em uma camada próxima a superfície, de espessura ξ . Esse torque elástico é equilibrado pelo torque viscoso na superfície. Para girar um objeto na superfície, de um ângulo θ_s , sendo l e l' as dimensões do objeto no plano x-y, é preciso exercer um torque:

$$\mathcal{T} = \gamma \dot{\theta}_s l l' \xi \quad (2-35)$$

Definindo α como o número de objetos em uma área unitária:

$$\alpha = \frac{1 \text{ cm}^2}{l l'} \quad (2-36)$$

o torque total que deve ser exercido na superfície, por unidade

de área, será dado por:

$$\mathcal{T} = \gamma \dot{\theta}_s \xi \alpha \quad (2-37)$$

A condição de equilíbrio entre o torque viscoso e o torque elástico transmitido pelo volume é expressa por:

$$\gamma \theta_s \alpha \xi \cong \frac{K}{\xi} \left(\frac{\pi}{4} - \theta_s \right) \quad (2-38)$$

A solução da equação acima prevê um deslizamento do diretor na superfície. O tempo característico desse processo será dado por:

$$\tau = \frac{\xi^2 \gamma \alpha}{K} = \frac{\gamma \alpha}{\chi_a H^2} \quad (2-39)$$

De acordo com esse modelo, após um longo tempo na presença de um campo magnético ($t \gg \tau$), os defeitos ou canais da bicamada na superfície estarão orientados na direção do campo magnético, com uma orientação uniforme em toda a amostra. Desligando-se o campo, como não existe nenhuma distorção, na orientação do diretor, não há torques resultantes, portanto, a orientação da amostra não se altera.

Em uma situação intermediária, $t \approx \tau$ existem na superfície objetos com diferentes orientações. Há, portanto, um torque elástico entre os objetos. Se o campo magnético é desligado, há

um processo de reorientação dos objetos na superfície até que a orientação final seja uniforme. O tempo característico do processo de relaxação pode ser obtido a partir de uma análise qualitativa do que ocorre na superfície. Tomemos dois objetos, com orientações diferentes e um θ ângulo entre seus eixos de simetria. Por simplicidade assumimos que um objeto está fixo e que o outro pode girar, até que θ seja aproximadamente igual a zero. Para girar α objetos é preciso exercer um torque:

$$\mathcal{T} = \gamma \dot{\theta} \alpha \ell \quad (2-40)$$

O torque elástico entre os objetos é equilibrado pelo torque viscoso. Essa condição se escreve como:

$$\frac{K}{\xi} \theta \approx \gamma \dot{\theta} \alpha \ell \quad (2-41)$$

Lembrando que $\alpha = 1\text{cm}^2 / \ell \ell'$ e $\ell \approx \ell' \approx \xi$, a expressão 2-41 pode ser reescrita como:

$$K \theta = \gamma \dot{\theta} \quad (2-42)$$

O tempo característico do processo de relaxação deve ser:

$$\tau_r \approx \frac{\gamma}{K} \quad (2-43)$$

Com os valores típicos de γ e K para liotrópicos o valor de τ_r é estimado em 10^5 segundos.

Referências

- (1) P. de Gennes "The physics of liquid crystals", Clarendon Press, Oxford (1974)
- (2) E. B. Priestley "Introduction to liquid crystals", edited by E. B. Priestley, P. J. Wojtowicz and P. Sheng, Plenum Press, N.Y. (1975)
- (3) L. Landau and E. Lifchitz, "Physique statique", MIR (1984)
- (4) Y. Galerne and J. P. Marcerou, J. Phys. (Paris) 51, 2109 (1985)
- (5) Y. Galerne and J. P. Marcerou, J. Phys. (Paris) 46, 589 (1985)
- (6) A. Saupe, P. Boonbrahn and L. J. Yu, J. Chim. Phys.(Paris) 80, 7 (1983)
- (7) C. W. Oseen, Trans. Faraday Soc. 29, 883 (1933)
- (8) H. Zocher, Trans. Faraday Soc. 29, 945 (1933)
- (9) F. C. Franck, Farady Soc. Disc. 25, 19 (1958)
- (10) J. Cognard, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Suppl. Serie 1, (1982)
- (11) D. C. Flanders, D. C. Shaver, Henry I. Smith, Appl. Phys. Lett. 32, 597 (1978)
- (12) J. L. Janning, Appl. Phys. Lett. 21, 173 (1972)
- (13) F. Kahn, Appl. Phys. Lett. 22, 386 (1973)
- (14) E. Zhou, M. Stephanov and A. Saupe, J. Chem. Phys. 88, 5137 (1988)
- (15) T. Kroin and A. M. Figueiredo Neto, Phys. Rev. A 36, 2987 (1987)

- (16) A. Rapini and M. Papoular, J. Phys. Coll.(Paris) 30, C4-54 (1969)
- (17) K. H. Yang, Jap. J. Appl. Phys. 22, 389 (1983)
- (18) G. Barbero, N. V. Madhusudana and G. Durand, Z. Naturforsch. 39a, 1066 (1984)
- (19) G. Barbero and R. Barbieri, J. Phys.(Paris) 44, 609 (1983)
- (20) K. H. Yang and C. Rosenblatt, Appl. Phys. Lett. 43, 62 (1983)
- (21) G. Barbero and G. Durand, J. Phys.(Paris) 47, 2129 (1986)
- (22) M. I. Barnik, L. M. Blinov, T. V. Korkishko, B. A. Umansky and V. G. Chigrinov, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 99, 53 (1983)
- (23) D. W. Berreman, Phys. Rev. Lett. 28, 1683 (1972)
- (24) A. M. Figueiredo Neto, Y. Galerne, A. M. Levelut and L. Liebert, J. Phys. Lett.(Paris) 46, L-499 (1985)
- (25) Y. Galerne, A. M. Figueiredo Neto and L. Liebert, J. Chem. Phys. 87, 1851 (1987)

CAPÍTULO 3- TÉCNICAS E ARRANJOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas utilizadas no estudo de estabilidade química e ancoramento de cristais líquidos liotrópicos. Essas técnicas baseiam-se, principalmente, nas propriedades ópticas dos cristais líquidos, que são meios anisotrópicos. A teoria óptica para cristais anisotrópicos já é bastante conhecida e pode ser aplicada aos cristais líquidos.

Serão apresentados alguns aspectos sobre as propriedades ópticas de cristais, que serão úteis para a compreensão das técnicas de microscopia óptica de luz polarizada e conosopia.

3.1 Óptica de meios anisotrópicos

Muitas substâncias cristalinas na natureza apresentam anisotropia óptica, ou seja suas propriedades ópticas dependem da direção considerada. A propagação de ondas eletromagnéticas em meios anisotrópicos é descrita pelas equações de Maxwell, levando-se em conta a anisotropia do meio. No caso de cristais, temos um meio não condutor, magneticamente isotrópico, mas eletricamente anisotrópico. As vibrações elétricas dependem da direção particular do campo elétrico que se propaga no meio. O vetor deslocamento elétrico $\vec{D}$ está relacionado ao vetor campo elétrico $\vec{E}$ por meio do tensor dielétrico $\hat{\epsilon}$ e não mais pela simples proporcionalidade $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$, com um ϵ escalar. A componente k do vetor $\vec{D}$ é dada por :

$$D_k = \epsilon_{kl} E_l \quad (3-1)$$

onde os subíndices k e l se referem as componentes x , y e z de um sistema de coordenadas fixos no cristal e a somatória sobre os índices repetidos está implícita. O tensor dielétrico é um tensor simétrico, de ordem 2, com 6 componentes independentes (1,2). Dada a simetria desse tensor é possível encontrar um sistema de referência, fixo no cristal, que diagonaliza o tensor:

$$D_k = \epsilon_{kk} E_k \quad (3-2)$$

Ao longo desses eixos e apenas nessa situação, $\vec{D}$ e $\vec{E}$ serão paralelos. Esses eixos são chamados de eixos dielétricos principais e as constantes $\epsilon_k = \epsilon_{kk}$ são chamadas de constantes dielétricas principais. As constantes ϵ_k estão relacionadas pela equação de um elipsóide no espaço,

$$\epsilon_x x^2 + \epsilon_y y^2 + \epsilon_z z^2 = 2w_e \quad (3-3)$$

onde w_e é a densidade de energia elétrica: $w_e = (\vec{E} \cdot \vec{D})/2$.

Usando a relação de Maxwell para meios não magnéticos, o índice de refração é dado por $n = \sqrt{\epsilon/\epsilon_0}$, podemos escrever:

$$\begin{aligned} n_x^2 x^2 + n_y^2 y^2 + n_z^2 z^2 &= \text{cte.} \\ \text{cte} &= (2w_e)/\epsilon_0 \end{aligned} \quad (3-4)$$

onde os índices n_k são chamados de índices de refração principais. Podemos definir também as velocidades principais:

$$v_k = \frac{c}{n} = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_k \mu_o}} \quad (3-5)$$

3.1.2 Propagação da luz em cristais

Tomemos uma onda se propagando no cristal, com um vetor de onda $\vec{k}$ e frequência angular ω , portanto :

$$\begin{aligned} \vec{D} &= \vec{A} \exp i \{ \vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t \} \\ \vec{E} &= \vec{B} \exp i \{ \vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t \} \end{aligned} \quad (3-6)$$

Essas equações são válidas em qualquer sistema cartesiano de coordenadas. A velocidade de fase, v_p , é calculada a partir da diferencial, $d\phi/dt=0$, onde $\phi=\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t$;

$$\vec{k} \cdot \dot{\vec{r}} - \omega = 0 \quad (3-7)$$

O vetor $\dot{\vec{r}}$ é justamente a velocidade de fase:

$$v_p = \frac{\omega}{k} = \frac{c}{n} \quad (3-8)$$

A partir das equações de Maxwell têm-se uma relação entre $\vec{D}$, $\vec{E}$ e $\vec{H}$:

$$\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = -\text{rot } \vec{E}, \quad \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \text{rot } \vec{H} \quad (3-9)$$

Combinando essas equações e realizando as operações diferenciais, indicadas nas expressões para $\vec{D}$ e $\vec{E}$, obtém-se:

$$-\mu_0 \omega^2 \vec{D} = \vec{k} \times (\vec{k} \times \vec{E}) = \vec{k} \cdot (\vec{k} \cdot \vec{E}) - \vec{k}^2 \vec{E} \quad (3-10)$$

A equação 3-10 pode ser reescrita em termos das componentes A_j do campo elétrico, em uma forma mais simples, em termos de v_p e das velocidades principais, v_j :

$$(v_p^2 - v_j^2) A_j = k_j K \quad j = x, y, z \quad (3-11)$$

$$K = - \frac{1}{k^2} \sum_i v_i^2 k_i A_i$$

As equações 3-11 representam um sistema homogêneo linear de equações em A_x , A_y e A_z , que tem solução se o determinante é nulo. Ao invés de resolver esse determinante, multiplicamos essa equação por $k_j/(v_j^2 - v_p^2)$ e somamos em j . Temos então:

$$\sum_j k_j A_j = K \sum_j \frac{k_j^2}{v_p^2 - v_j^2} \quad (3-12)$$

O lado esquerdo dessa equação é equivalente a $\text{div } \vec{D}$,

que nesse caso é nulo. Portanto a solução mais geral da equação 3-12, requer que:

$$\frac{k_x^2}{v_p^2 - v_x^2} + \frac{k_y^2}{v_p^2 - v_y^2} + \frac{k_z^2}{v_p^2 - v_z^2} = 0 \quad (3-13)$$

Essa equação é uma equação quadrática em v_p , admitindo duas raízes, v'_p e v''_p . Portanto para cada valor de k , correspondem duas velocidades, em geral diferentes. Apenas velocidades maiores que zero serão consideradas, pois um valor negativo é equivalente a uma onda que se propaga na direção $-\vec{k}$.

Os vetores deslocamento elétrico associados a v'_p e v''_p são respectivamente $\vec{D}'$ e $\vec{D}''$, com amplitudes A'_j e A''_j e são perpendiculares ente si, isto é:

$$\vec{D}' \cdot \vec{D}'' = 0 \quad (3-14)$$

O produto escalar é dado por :

$$\begin{aligned} \sum_j A'_j A''_j &= K' K'' \sum_j \frac{k_j^2}{(v_p'^2 - v_j^2)(v_p''^2 - v_j^2)} \\ &= \frac{K' K''}{v_p''^2 - v_p'^2} \left\{ \sum_j \frac{k_j^2}{v_p'^2 - v_j^2} - \sum_j \frac{k_j^2}{v_p''^2 - v_j^2} \right\} \end{aligned} \quad (3-15)$$

Pela equação 3-13 as somas que aparecem na equação 3-15

são nulas, o que resulta em $\vec{D}' \cdot \vec{D}'' = 0$.

Portanto, em um meio anisotrópico é possível que duas ondas se propagem em direções diferentes com polarizações diferentes. Esse fenômeno é conhecido como dupla refração.

3.1.3 A simetria óptica dos cristais

De acordo com suas propriedades ópticas os cristais podem ser classificados em três grupos (1,2):

- Grupo I : cristais em que três eixos ortogonais equivalentes podem ser escolhidos. Esses cristais pertencem ao chamado sistema cúbico. As direções equivalentes coincidem com os três eixos dielétricos principais e $\epsilon_x = \epsilon_y = \epsilon_z = \epsilon$. Portanto $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$ e o cristal é ópticamente isotrópico, como corpos amorfos, vidros e líquidos comuns.
- Grupo II : Cristais que não pertencem ao grupo I, e nos quais é possível escolher duas ou mais direções cristalográficas equivalentes em um plano. São cristais do sistema trigonal, tetragonal e hexagonal. O plano contendo as direções equivalentes é perpendicular a um eixo de simetria, que corresponde a um dos eixos dielétricos principais. Chamando de ϵ_z o eixo principal, tem-se $\epsilon_x = \epsilon_y \neq \epsilon_z$. Esses cristais são chamados uniaxiais. Na classe de cristais uniaxiais define-se a notação: $v_x = v_y = v_o$, velocidade da onda ordinária $v_z = v_e$, a velocidade da onda extraordinária. Cristais uniaxiais podem ainda ser de dois tipos: positivo ($v_o > v_e$) e negativo ($v_o < v_e$). Exemplos de cristais uni-

axiais são quartzo (positivo) e calcita (negativo).

Nessas condições a equação de Fresnel, equação 2-13, pode ser reescrita como:

$$(v_p^2 - v_o^2) [(k_x^2 + k_y^2) (v_p^2 - v_e^2) + k_z^2 (v_p^2 - v_o^2)] = 0 \quad (3-16)$$

Se a direção de propagação $\vec{k}$ faz um ângulo θ com o eixo z essa equação se transforma em:

$$(v_p^2 - v_o^2) [(v_p^2 - v_e^2) \sin^2 \theta + (v_p^2 - v_o^2) \cos^2 \theta] = 0 \quad (3-17)$$

Essa equação, quadrática em v_p admite duas raízes:

$$\begin{aligned} v_p' &= v_o^2 \\ v_p'' &= v_o^2 \cos^2 \theta + v_e^2 \sin^2 \theta \end{aligned} \quad (3-18)$$

Essas equações representam duas ondas que se propagam, uma com velocidade v_o , é chamada de onda ordinária, sendo que v_o não depende da direção de propagação, e outra, com velocidade v_e , chamada de onda extraordinária, cuja velocidade depende do ângulo θ . Em particular, para $\theta = 0$, $v_p = v_o$. O vetor deslocamento elétrico $\vec{D}_o$ (da onda ordinária) é paralelo ao plano definido pelo eixo óptico e pela direção de propagação $\vec{k}$, enquanto o vetor $\vec{D}_e$ (da onda extraordinária) é perpendicular a esse plano.

- Grupo III : Em cristais pertencentes a esse grupo não é possível encontrar duas direções cristalográficas equivalentes. São cristais pertencentes ao sistema ortorômbico, monoclinico e triclinico e são denominados cristais biaxiais. A mica é um exemplo de um cristal biaxial.

Os eixos dielétricos principais $\epsilon_x \neq \epsilon_y \neq \epsilon_z$ estão fixos no cristal.

3.1.4 Interferência em cristais

Consideremos uma onda plana, monocromática, de comprimento de onda λ , linearmente polarizada que incide em uma lâmina de um cristal anisotrópico, com espessura h , com um ângulo de incidência θ_1 . Devido à anisotropia óptica do cristal, duas ondas se propagam, com ângulos de refração θ'_2 e θ''_2 (figura 3-1), com polarizações perpendiculares entre si, e com velocidade de propagação v' e v'' . Após atravessar o cristal, há uma diferença de caminho óptico δ , entre essas ondas. Colocando-se um analisador logo após o cristal, é possível separar as componentes de cada uma das ondas transmitidas e fazê-las interferir. Uma situação de interesse é aquela em que o polarizador está cruzado com o analisador.

A intensidade de luz transmitida é dada por:

$$I = I_1 + I_2 + \sqrt{2 I_1 I_2} \cos \delta \quad (3-19)$$

onde os subíndices se referem as duas ondas transmitidas.

Seja ϕ o ângulo entre a direção de polarização da luz incidente e o vetor deslocamento elétrico $\vec{D}'$, associado a onda que se propaga com velocidade v' . Em termos da amplitude do campo elétrico incidente a equação 3-19 pode ser reescrita como:

$$I = E^2 (\sin 2\phi) (\sin^2 \delta/2) \quad (3-20)$$

As curvas para as quais ϕ é constante são chamadas isogiras e as curvas com δ constante são chamadas isócromas.

Figura 3-1: Determinação da diferença de fase entre as duas ondas transmitidas por uma lâmina de cristal.

A diferença de caminho óptico entre as duas ondas, de acordo com o esquema da figura 3-1, é dado por ⁽¹⁾:

$$\delta = \frac{2 \pi h}{\lambda \cos \theta_2} (n'' - n') \quad (3-21)$$

onde θ_2 corresponde ao valor médio entre θ_2'' e θ_2' e n'' e n' correspondem aos índices de refração associados as duas ondas.

Em cristais uniaxiais, a partir da equação 18, tem-se:

$$(v_p'^2 - v_p''^2) = (v_o^2 - v_e^2) \sin^2 \theta \quad (3-22)$$

onde θ é o ângulo entre o eixo óptico e a direção de propagação da onda, de acordo com a figura 3-2. Em termos dos índices de refração $n_e = v_e/c$, a equação 3-22 se transforma em:

$$\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} = \left[\frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n_e^2} \right] \sin^2 \theta \quad (3-23)$$

Levando-se em conta que $|n'' - n'| \ll n'$ e a birrefringência $n_e - n_o$ também é pequena, a equação 3-23, em aproximação de primeira ordem, se reduz à:

$$n'' - n' = (n_e - n_o) \sin^2 \theta \quad (3-24)$$

Substituindo-se na expressão 3-21, a diferença de caminho óptico é calculada por:

$$\delta = \frac{2 \pi h}{\lambda \cos \theta_2} (n_e - n_o) \sin^2 \theta \quad (3-26)$$

As superfícies de fase constante são determinadas por:

$$\frac{h}{\cos \theta_2} \sin^2 \theta = \text{cte}$$

Quando o eixo óptico é paralelo à normal ao cristal ($\theta - \theta_2 = 0$), as franjas de interferência são circulares. Se o ângulo entre o eixo óptico e a normal é pequeno, as franjas são curvas fechadas, aproximadamente elípticas, mas se esse ângulo é bastante grande, as curvas aproximam-se de hipérboles ⁽¹⁾.

Figura 3-2: Interferência em uma lamina de cristal

As isogiras principais, curvas para as quais $\sin 2\phi = 0$, formam uma cruz escura, cujos braços são paralelos à direção de

polarização do polarizador e do analisador.

No caso de cristais biaxiais, em lugar da equação 3-22, temos:

$$v_p'^2 - v_p''^2 = (v_x^2 - v_z^2) \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \quad (3-27)$$

onde o eixo z , é paralelo à normal ao cristal e α_1 e α_2 são os ângulos entre os eixos ópticos e a direção de propagação da onda $\vec{k}$. Substituindo-se os índices de refração e fazendo-se a aproximação de birrefringência pequena, a expressão se reduz à :

$$n'' - n' = (n_z - n_x) \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \quad (3-28)$$

Substituindo-se esse resultado na expressão 3-21, a diferença de fase é dada por:

$$\delta = \frac{2 \pi h}{\lambda \cos \theta_2} [n_z - n_x] \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \quad (3-29)$$

As superfícies de fase constante são definidas pela relação :

$$\frac{h}{\cos \theta_2} \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 = \text{cte} \quad (3-30)$$

Na direção de cada eixo óptico $\alpha_1=0$, $\alpha_2=0$, as fran-

jas são curvas fechadas, aproximadamente elípticas, em torno dos pontos que correspondem aos eixos ópticos ⁽¹⁾. O interferograma apresenta dois "olhos" típicos da simetria biaxial.

3.2 Microscopia óptica de luz polarizada

A microscopia óptica de luz polarizada é uma técnica muito útil para o estudo de materiais que apresentam anisotropia de susceptibilidade óptica, como cristais e cristais líquidos. Essa técnica consiste em observar a amostra em um microscópio entre dois polarizadores cruzados. A imagem resultante é chamada de textura e está relacionada à simetria macroscópica exibida pela amostra.

Chama-se de textura homeotrópica à imagem que se obtém de uma amostra cujo eixo óptico está paralelo à direção de propagação da luz. Se a amostra está uniformemente orientada, não se observa variação na intensidade de luz transmitida, ao se girar a amostra em torno da direção de propagação da luz. Quando o eixo óptico da amostra está perpendicular à direção de propagação da luz, tem-se uma textura planar. A intensidade é mínima quando o eixo óptico da amostra está paralelo à direção de polarização de um dos polarizadores.

Em amostras de cristais líquidos, a orientação do diretor $\vec{n}$ é determinada a partir de condições de contorno (interfaces) ou por campos externos, elétricos ou magnéticos. Quando a orientação não é uniforme, observa-se defeitos na textura, que

correspondem à singularidades na configuração do diretor. A partir da observação de texturas é possível identificar algumas mesofases líquido cristalinas.

Para obter amostras uniformemente orientadas, sem necessidade de campos magnéticos intensos, as misturas liotrópicas têm sido dopadas com ferrofluido^(3,4).

3.2.1 Determinação de temperaturas de transição

As temperaturas de algumas transições de fase podem ser determinadas a partir da observação das texturas em função da variação da temperatura. Para essas observações, foram utilizados como porta amostras, "microslides" de vidro ("Vitro Dynamics"), de secção retangular, com 200 μm de espessura e 2mm de largura.

Os "microslides" são colocados em um dispositivo de metal, pelo qual circula água com temperatura controlada (precisão de $0,1^{\circ}\text{C}$). Na região onde está colocado o "microslide" há um orifício, que permite a passagem de luz, e há também um sensor de temperatura, ligado a um termometro digital. O recipiente está envolto por material termicamente isolante. Esse conjunto é colocado sobre a platina giratória do microscópio para as observações.

Aplicando-se um campo magnético paralelo à direção do comprimento do "microslide" (dimensão maior), obtém-se para a fase N_c , uma orientação uniforme, que corresponde a uma textura

planar, quando observada ao microscópio. Amostras na fase N_D , devido à simetria da fase, tendem a apresentar regiões em que o diretor se orienta perpendicularmente as superfícies do "microslide", o que corresponde a uma textura homeotrópica. Essa textura tende a se estabelecer por toda a amostra depois de algum tempo.

Na fase nemática biaxial, N_{BX} , existem 3 diretores a serem orientados. Aplicando-se um campo magnético, por exemplo, paralelo à direção do comprimento do "microslide", orienta-se apenas um dos diretores, com o eixo maior das micelas paralelo à direção de $\vec{H}$. Por efeito de superfície, as micelas tendem a se orientar com sua superfície maior paralela à interface. Isso resulta no alinhamento do segundo diretor e, conseqüentemente do terceiro. Assim uma amostra na fase N_{BX} apresenta também uma textura planar, não sendo possível distingui-la de uma fase N_C apenas pela observação de texturas. Para distingui-las é preciso medir a birrefringência, o que pode ser feito por meio de duas outras técnicas; utilizando um compensador no microscópio de luz polarizada ou a conosopia laser.

3.2.2 Medida de birrefringência

Nos liotrópicos, o parâmetro de ordem pode ser definido em função da anisotropia de susceptibilidade óptica $(1,2)$. A partir da medida de birrefringência em função da temperatura é possível determinar a temperatura de uma transição $N_C - N_{BX}$ $(5,6)$,

bem como estudar características da transição.

A medida de birrefringência pode ser feita no microscópio de luz polarizada, introduzindo-se um compensador, logo após a amostra que está sendo examinada ⁽⁷⁾. O compensador consiste em uma lâmina de cristal, de índices de refração conhecidos, cujos eixos ópticos estão orientados segundo direções conhecidas. A sua função é introduzir uma diferença de caminho óptico conhecida, entre os raios ordinário e extraordinário, tal que a diferença de caminho óptico total resultante, seja de $\lambda/2$, isto é, uma interferência destrutiva. É possível variar de uma quantidade conhecida, a diferença de caminho óptico introduzida pelo compensador, até que a condição de interferência destrutiva seja alcançada.

Em nossas experiências, utilizamos um compensador de calcita ($\Delta n = 0,072$), que introduz diferenças de caminho óptico de até 30λ . A lâmina do cristal pode ser inclinada, em relação a direção de propagação da luz, permitindo variações na diferença de caminho óptico.

No arranjo experimental utilizamos amostras em "micro-slides" e o mesmo dispositivo para controle de temperatura utilizado na observação de texturas. Para realizar a medida de birrefringência, a amostra de cristal líquido deve estar bem orientada e deve se utilizar luz monocromática, o que pode ser feito introduzindo-se filtros interferenciais logo após a fonte de luz. A amostra deve ser colocada de tal forma, que o eixo óptico da

amostra esteja, aproximadamente paralelo ao eixo óptico do compensador, ou perpendicular, dependendo do sinal da birrefringência da amostra. Em seguida, os polarizadores cruzados, devem ser girados em conjunto, para se obter a condição de máxima luz transmitida. Através do compensador, procura-se, então, a condição de interferência destrutiva, que corresponde a uma franja escura.

3.2.3 Arranjo experimental para estudo do ancoramento

A técnica de microscopia óptica de luz polarizada foi utilizada no estudo de ancoramento para a determinação da orientação de amostras de cristal líquido na fase nemática uniaxial calamítica (N_c).

Para esse estudo utilizamos o arranjo experimental representado na figura 3-3. Uma platina giratória é montada entre os pólos de um eletroímã e o porta amostra é fixado à platina. O diretor é orientado paralelo ao eixo x, através de um campo magnético intenso ($\approx 17,5$ kG), na direção do eixo x. Os polarizadores devem estar cruzados, com os eixos de polarização paralelos aos eixos x e y, respectivamente.

Em seguida, gira-se a platina de 45° , em relação ao eixo x. Uma nova orientação é imposta à amostra, aplicando-se um campo magnético $\vec{H}$. A orientação da amostra em função do tempo é determinada medindo-se o ângulo de extinção φ . Essa medida é feita da seguinte forma; desliga-se o campo magnético e gira-se a

platina, no sentido contrário ao inicial, até se obter mínima intensidade de luz transmitida. A medida de intensidade de luz é feita em um fotodiodo, colocado após o segundo polarizador. O ângulo medido entre essa posição e o eixo x , é o ângulo φ , que dá a orientação média da amostra. Para prosseguir o experimento, a platina é recolocada a 45° do eixo x , e liga-se o campo novamente. O tempo necessário para essas medidas é da ordem de 2 a 3 minutos.

Nas experiências para estudo de ancoramento foram utilizados como porta amostras "microslides" de vidro ("Vitro Dynamics"), de secção retangular de diferentes dimensões, com espessura variando de 100 a 200 μm e largura de 1 e 4mm.

Figura 3-3: Geometria do arranjo para estudo de ancoramento

3.2.4 Arranjo experimental para determinação de tempo de resposta de volume

O arranjo experimental utilizado no estudo de ancoramento foi utilizado, com algumas alterações para determinação do tempo de resposta do volume. A amostra orientada é colocada com o diretor a 45° do eixo x. A direção de polarização da luz incidente, deve estar também a 45° do eixo x e o analisador deve estar cruzado. A figura 3-4 representa esquematicamente esse arranjo; a luz se propaga na direção perpendicular ao plano da figura e após atravessar a objetiva do microscópio, mede-se a intensidade de luz que chega ao fotodiodo.

No instante $t=0$ o campo magnético $\vec{H}$ é ligado e mede-se a intensidade de luz que chega ao fotodiodo, em função do tempo.

3.3 Técnica de conosopia laser

A técnica de conosopia laser baseia-se na interferência de duas ondas que atravessam um meio anisotrópico e permite a determinação da birrefringência da amostra.

Seja d a espessura da amostra, i o ângulo de incidência e D a distância da amostra ao anteparo onde são observadas as franjas de interferência (figura 3-5). Definimos um sistema de referência do laboratório, com os eixos ortogonais 1, 2 e 3 (figura 3-5), de tal forma que o eixo 3 é paralelo à normal à amostra.

Figura 3-4: Geometria da experiência para determinação do tempo de resposta do volume. O campo magnético é paralelo ao eixo x, e a amostra está inicialmente orientada com o diretor a 45° do eixo x. No instante $t=0$ o campo magnético é ligado e mede-se a intensidade de luz que atravessa a amostra. P=polarizador, A=analisador, M="microslide" com cristal líquido

Figura 3-5 : Geometria da experiência de conoscopia

Sejam r' e r'' os ângulos de refração associados às ondas que se propagam no meio anisotrópico:

$$\text{sen } i = n' \text{ sen } r' = n'' \text{ sen } r'' \quad (3-31)$$

A diferença de caminho óptico entre as ondas, introduzida pelo meio anisotrópico é :

$$\Delta = d (n'' \cos r'' - n' \cos r') \quad (3-32)$$

Na aproximação de ângulos pequenos e birrefringência fraca, a expressão 3-32 é simplificada para:

$$\Delta = \frac{d (n'' - n')}{\cos r} \quad (3-33)$$

onde r é o ângulo de refração médio, e é calculado por:

$$\text{sen } r = \frac{1}{n} \text{ sen } (\text{arc tang } R/D) \quad (3-34)$$

Vamos supor que os eixos 1, 2 e 3 , sejam também os eixos dielétricos principais x , y e z , de tal forma que o vetor $\vec{D}$ da onda ordinária seja paralelo ao eixo x , e o da onda extraordinária esteja no plano y - z , fazendo um ângulo r com o eixo y . Com essas condições, a equação 3-23 pode ser generalizada, para cristais biaxiais ^(5,6), obtendo-se:

$$\frac{1}{n'} - \frac{1}{n''} = \frac{1}{n_x^2} - \frac{1}{n_y^2} + \sin^2 r \left(\frac{1}{n_y^2} - \frac{1}{n_z^2} \right) \quad (3-35)$$

A diferença de caminho óptico pode ser calculada para os eixos 1 e 2 do referencial do laboratório. Fazendo-se a aproximação de birrefringência pequena, obtém-se:

$$\Delta_1 = \frac{d}{\cos r} [(n_z - n_y) \sin^2 r + (n_x + n_y)(1 - \sin^2 r)] \quad (3-36)$$

$$\Delta_2 = \frac{d}{\cos r} [(n_x - n_y) + (n_x - n_z) \sin^2 r]$$

Definimos a ordem de interferência como:

$$m = \frac{\Delta}{\lambda}$$

As equações 36 podem ser reescritas como:

$$\text{eixo 1: } \frac{m \lambda \cos r}{d} = (n_z - n_y) \sin^2 r + (n_x + n_y)(1 - \sin^2 r)$$

$$\text{eixo 2: } \frac{m \lambda \cos r}{d} = (n_z - n_y)(-\sin^2 r) + (n_x - n_y) \quad (3-37)]$$

Cada franja observada no interferograma corresponde à uma ordem de interferência m . Os valores de λ e d são conhecidos e o valor de r é determinado pela equação 3-34. Portanto, as equações 3-37 permitem calcular as birrefringências $\delta n_1 = (n_z - n_y)$ e $\delta n_2 = (n_x - n_y)$.

Se há um grande número de franjas no anteparo, os valores das birrefringências podem ser calculados a partir de um ajuste de mínimos quadrados a dois parâmetros.

3.3.1 Arranjo experimental para conosopia laser

O cristal líquido é colocado em um porta amostras com superfícies de vidro, de geometria cilíndrica, com diâmetro útil de aproximadamente 15 mm e espessura de 1,5 mm. O porta amostras é colocado em um recipiente de metal, pelo qual circula água termostizada. O conjunto é colocado entre os polos de um ímã, com campo magnético horizontal.

O controle de temperatura da amostra é composto de dois estágios. No primeiro estágio, há um banho termostatizado, com controle de temperatura de $0,2^{\circ}\text{C}$. No segundo estágio há um resistor, em contato com o bloco de metal, ligado a um controlador eletrônico de temperatura. A precisão obtida no controle da temperatura da amostra é de $0,01^{\circ}\text{C}$.

Utilizando amostras de cristal líquido dopadas com ferrofluido, a orientação da amostra pode ser feita com um campo magnético de 1,5 kG. O processo de orientação dos eixos principais da amostra consiste em colocar a amostra, inicialmente na fase N_D e executar sucessivas rotações em torno do eixo vertical.

Um feixe de laser He-Ne, $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ é utilizado para iluminar a amostra. Uma objetiva de microscópio é colocada antes da amostra, para se obter um feixe incidente convergente sobre a

amostra. A direção de polarização do feixe incidente faz um ângulo de 45° com o eixo 2, do referencial do laboratório. Logo após a amostra são colocados o analisador, cruzado com o polarizador, e o anteparo onde são observadas as franjas de interferência.

3.4 Radiocristalografia

Em 1912, Max Van Laue concebeu a idéia de se utilizar um cristal, com átomos regularmente espaçados, como uma rede de difração tridimensional. Como as distâncias interatômicas são da ordem de alguns ângstrons, essa idéia só pode ser testada após a descoberta do raios X, que tem comprimento de onda comparável as distâncias interatômicas.

A técnica de difração de raios X têm sido bastante utilizada para o estudo de propriedades microscópicas não apenas de cristais, mas também de cristais líquidos (10-17). No caso de cristais perfeitos, a lei de Bragg é aplicada diretamente:

$$2d \sin \theta = q\lambda \quad (3-38)$$

onde d é o espaçamento interplanar, θ é o ângulo entre o feixe e o conjunto de planos e λ é comprimento de onda da radiação incidente e q é a ordem de interferência.. Cada conjunto de planos difrata um comprimento de onda particular em uma direção particular.

Em cristais líquidos, há uma ordem posicional de curto alcance e uma ordem orientacional de longo alcance. Os elementos difratadores são os objetos anisotrópicos que compõem o cristal líquido (moléculas ou micelas). Vamos analisar a situação em que o diretor está ao longo do eixo 3, perpendicular à direção do feixe incidente (figura 3-6).

Figura 3-6 :Arranjo experimental para difração de raios X na geometria de Laue. C= capilar com diretor paralelo ao eixo 3, PF=placa fotográfica.

Se houver periodicidade ao longo do eixo 3, e ao longo do eixo 1, o padrão de difração será formado por duas bandas no

eixo e duas bandas no eixo 3. Essas bandas são ligeiramente curvas, devido às flutuações de orientação. A distância entre os máximos das bandas, fornece a distância entre os centros dos objetos anisotrópicos, de acordo com a Lei de Bragg. A relação entre as duas bandas, ao longo do eixo 1 e ao longo do eixo 3, fornece uma medida direta da anisotropia de forma do volume disponível por objeto.

A largura do pico de difração $\Delta(2\theta)$ à meia altura nos dá a informação quanto ao número de planos difratores responsáveis por aquele pico, ou seja um comprimento de correlação. O comprimento de correlação ζ é determinado a partir da equação de Scherrer:

$$\zeta = \frac{0,94 \lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta} \quad (3-39)$$

A técnica de difração de raios X é utilizada, neste trabalho, no estudo da ordem local e da estrutura microscópica da mistura liotrópica de laurato de potássio, cloreto de decilamônia e água. As amostras de cristal líquido dopadas com ferrofluido são introduzidas em capilares cilíndricos de 1,5 mm de diâmetro e selados. Os capilares são colocados em um dispositivo com temperatura controlada, com precisão de 0,2°C. Para orientação da amostra, aplica-se um campo magnético, paralelo ao eixo 2 do referencial do laboratório (figura 3-5). O feixe de raios X incide na direção do eixo 1, e tem comprimento de onda de 1,54 Å. O padrão

de difração é registrado em placas fotográficas e o tempo de exposição é tipicamente da ordem de 12 horas.

Para amostras na fase N_{BX} , utilizamos um capilar de vidro, de faces planas, de 200 μm de espessura., A orientação dessa amostra é obtida combinando-se efeitos de superfície com efeitos do campo magnético (conforme foi discutido na secção 3.2.1)

3.5 Microscopia Interferencial

No estudo de ancoramento, as superfícies de contorno desempenham um papel muito importante. Para examinar as superfícies internas dos porta amostras, utilizamos um microscópio óptico interferencial.

O microscópio interferencial é um instrumento muito útil para medida de espessura de filmes finos, medida de profundidade de canais ou ranhuras em superfícies e avaliação da qualidade de superfícies refletoras ou semi-refletoras. Um microscópio comum pode ser adaptado para esses fins, utilizando-se uma objetiva especial e uma fonte de luz monocromática.

O funcionamento desse instrumento baseia-se na interferência de dois feixes, para produzir franjas de Fizeau (1,18). A figura 3-7 apresenta um esquema do funcionamento de um microscópio interferencial.

O feixe refletido pela superfície de referência, um plano óptico de boa qualidade, interfere com o feixe refletido

pela superfície que está sendo analisada. No interferograma resultante observa-se um deslocamento das franjas, na região onde há um degrau na superfície. Seja h_1 a distância entre duas franjas consecutivas e h_2 o deslocamento das franjas, definimos $\Delta N = h_2/h_1$. A profundidade do degrau, p é dada por:

$$p = \Delta N \frac{\lambda}{2}$$

onde ΔN é o número de franjas ou a fração de franjas que se deslocam, e λ é o comprimento de onda da luz.

Figura 3-7 : Representação esquemática de um microscópio interferencial

Medidas precisas requerem uma boa avaliação da fração de franjas deslocadas e um bom contraste. Isso se obtém pela utilização de uma ocular de microscópio com calibração e utilizando uma superfície de referência com refletância similar à da superfície analisada.

3.6 Preparação das amostras investigadas

Na preparação das misturas liotrópicas foram utilizados os seguintes compostos: laurato de potássio (LK), cloreto de decilamonia (DaCl), decanol (DeOH) e água deionizada e bidestilada. O laurato de potássio e o cloreto de decilamonia foram preparados no Laboratório de Química do Instituto de Física, e o decanol é fabricado pela Merck. Esses compostos são mantidos em recipientes fechados e em ambiente seco, para evitar hidratação.

Os compostos são pesados, com precisão da ordem de 0,005%, e misturados em tubos de vidro previamente limpos e secos. Os tubos são selados com um filme de parafina, para evitar perda de água por evaporação e em seguida, são agitados até se obter uma mistura homogênea. Os tubos contendo as misturas, são mantidos em ambiente com temperatura e umidade controladas.

A nova mistura liotrópica investigada é composta por DaCl, LK e água. Para construção do diagrama de fases dessa mistura, foi escolhida uma superfície particular;

$$\frac{[\text{DaCl}] + [\text{LK}]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 5,2 \times 10^{-2}$$

onde o símbolo [] representa a concentração molar. Com essa escolha a concentração de anfifílicos se mantém constante, igual a $5,2 \times 10^{-2}$ e é possível variar a concentração relativa de DaCl. Definindo o parâmetro R:

$$R = \frac{[\text{DaCl}]}{[\text{LK}]}$$

esse parâmetro vai variar no intervalo $0,14 \leq R \leq 0,20$.

No estudo de ancoramento foi utilizada, também, a mistura liotrópica de laurato de potássio, decanol e água, com composição média de 28% em peso, 7% e 65%, respectivamente. Com essa composição a mistura apresenta uma fase nemática uniaxial tipo calamítica em um grande intervalo de temperatura, de 17°C a 40°C, aproximadamente (19). Escolhemos essa mistura para o estudo de ancoramento, ao invés da mistura de laurato de potássio, cloreto de decilamônia e água pelo fato de existirem na literatura muitos dados disponíveis de parâmetro físicos importantes, tais como anisotropia de susceptibilidade magnética (8), constantes elásticas (5,6) e também outros parâmetros microscópicos (9-10).

3.7 Tratamento de superfícies de vidro com ferrofluido

Amostras de cristal líquido termotrópico podem ser orientadas por meio de efeitos de superfícies. Muitas técnicas tem sido desenvolvidas para tratamento de superfícies, com a finali-

dade de se produzir um eixo preferencial, ao longo do qual as moléculas se orientam. Entre essas técnicas estão o polimento em uma direção preferencial (20), evaporação oblíqua de SiO_2 (21), ou a deposição de surfactantes orgânicos (22,23).

Em geral, misturas liotrópicas, são orientadas aplicando-se um campo magnético intenso, ou dopando a mistura com ferrofluido, o que reduz a intensidade do campo magnético necessário para o alinhamento (3,4). A orientação da amostra é facilitada devido ao acoplamento mecânico entre os grãos anisotrópicos do ferrofluido e o diretor $\vec{n}$ (8). Os grãos magnéticos dispersos no interior da amostra, através de um efeito coletivo, orientam a amostra como um todo.

Neste trabalho, é apresentado, pela primeira vez, um método de tratamento de superfícies, utilizado para orientar amostras liotrópicas. Esse processo baseia-se no acoplamento mecânico entre o diretor $\vec{n}$ e o grãos de ferrofluido nas superfícies dos porta amostras. Como porta amostras, utilizamos "microslides" ("Vitro Dynamics") de 200 μm de espessura e 2mm de largura, e celas de vidro plano (lâminas de microscópio), com espaçador de Teflon de 20 μm de espessura.

O procedimento para tratamento das superfícies é o seguinte:

a - o interior do "microslide" é preenchido com ferrofluido, ou deposita-se uma camada de ferrofluido sobre as lâminas de vidro que serão utilizadas na fabricação das celas

b - as lâminas de vidro ou os microslides são colocados na presença de um campo magnético ($\approx 1,5$ kG)

c - na presença do campo magnético, aplica-se um fluxo de ar quente, evaporando a água do ferrofluido.

Dois tipos de ferrofluido (ambos a base de água), foram utilizados nessas experiências; o Fe_3O_4 (magnetita) e o CoFe_2O_4 (ferrito de cobalto). No primeiro ferrofluido, as partículas magnéticas em suspensão são recobertas com surfactantes, ácido oleico (3), que impedem que as partículas se aglomerem formando um precipitado. No segundo caso, as partículas são carregadas superficialmente com cargas negativas (26,27). A repulsão elétrica entre as partículas carregadas impede a aglomeração. As concentrações utilizadas são 2×10^{16} grãos/ cm^3 para o Fe_3O_4 e 4×10^{16} grãos/ cm^3 para o CoFe_2O_4 .

Misturas liotrópicas na fase nemática uniaxial calamítica são introduzidas nos porta amostras, cujas superfícies foram tratadas com ferrofluido. A orientação é determinada a partir de observações no microscópio de luz polarizada, e também por meio de um compensador (7).

Referências

- (1) M. Born and E. Wolf "Principles of Optics", Pergamon Press, Oxford, 1980
- (2) A. Sommerfeld "Optics", Academic Press, New York, 1954
- (3) F. Brochard and P. de Gennes, J. Phys.(Paris) 31, 691 (1970)
- (4) A. M. Figueiredo Neto and M.M.Saba, Phys. Rev A 34, 3483 (1986)
- (5) Y. Galerne and J. P. Marcerou, Phys. Rev. Lett. 51, 2109 (1983)
- (6) Y. Galerne and J. P. Marcerou, J. Phys.(Paris) 46, 589 (1985)
- (7) E. E. Walhstrom "Optical Crystallography", J. Wiley & Sons, New York (1969)
- (8) T. Kroin and A. M. Figueiredo Neto, Phys. Rev. A 36, 2987 (1987)
- (9) A. Palangana, T. Kroin and A. M. Figueiredo Neto, Phys. Rev. A 39, (1989)5373
- (10) A. M. Figueiredo Neto, Tese de Livre Docência, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo (1988)
- (11) V. Luzzati, H. Mustacchi and A. Skoulios, Nature 80,600 (1957)
- (12) J. Charvolin and A. M. Levelut, J. Phys. Lett. (Paris) 40, L-587 (1979)
- (13) M. C. Holmes and J. Charvolin, J. Phys. Chem. 88, 810 (1984)
- (14) A. M. Figueiredo Neto, Y. Galerne, A. M. Levelut and L. Lie-

- bert, J. Phys. Lett. (Paris) 46, L-499 (1985)
- (15) Y. Galerne, A. M. Figueiredo Neto and L. Liebert, J. Chem. Phys. 87, 1851 (1987)
- (16) A. M. Figueiredo Neto, Y. Galerne and L. Liebert, J. Phys. Chem. 89, 3939 (1985)
- (17) D. R. Santos Bittencourt and L. Q. Amaral, Liq. Cryst. 4, 283 (1984)
- (18) E. Hecht and A. Zajac "Optics", Addison Weley Pub. Co., Massachusetts (1974)
- (19) L. Yu and A. Saupe, Phys. Rev. Lett. 45, 1000 (1980)
- (20) J. Cognard, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Suppl. Serie 1, 14 (1982)
- (21) J. L. Janning, Appl. Phys. Lett. 21, 173 (1972)
- (22) F. J. Kahn, Appl. Phys. Lett. 22, 386 (1973)
- (23) S. Naemura, J. Phys.(Paris) C3 40, C3-514 (1979)
- (24) F. A. Tourinho, These de Doctorat d'Etat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1988)
- (25) F. A. Tourinho, R. Franck, R. Massard and R. Perzynski, Prog. Coll. & Pol. Sci 79, (1989)

CAPÍTULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Estabilidade química

4.1.1 Diagrama de fases

Na figura 4-1 é apresentado o diagrama de fases da mistura liotrópica de laurato de potássio, cloreto de decilamônia e água. Para a construção desse diagrama foi escolhida uma superfície particular, onde a concentração de anfifílicos se mantém constante. Algumas temperaturas de transição foram determinadas a partir de observações de texturas no microscópio de luz polarizada. São as seguintes: entre a fase hexagonal (H_α) e a fase nemática uniaxial calamítica (N_c), entre a fase uniaxial discótica (N_D) e a fase nemática biaxial (N_{BX}), entre a fase N_D e a fase isotrópica.

As temperaturas de transição entre a fase N_c e a fase N_{BX} foram determinadas pela técnica de conosopia. Na figura 4-2a está ilustrado um resultado típico que se obtém em um experimento de conosopia, onde se determina Δn em função da temperatura. A birrefringência em liotrópicos é da ordem de 10^{-3} . Nas fases nemáticas uniaxiais uma das birrefringências é nula, e na fase biaxial ambas são não nulas. Os resultados experimentais demonstram que a transição é de segunda ordem, dentro do limite de resolução de temperatura ($\Delta T \approx 0,01^\circ\text{C}$). O comportamento do invariante $\sigma_3 = 4 \epsilon_{a1} \epsilon_{a2} \epsilon_{a3}$ (eq. 2-9) é apresentado na figura 4-2b. O resultado é um comportamento linear com a temperatura, como é

previsto pela teoria de Landau-de Gennes, para uma transição de segunda ordem (eq. 2-10). As temperaturas de transição podem ser obtidas com boa precisão, a partir da análise do comportamento de σ_3 em função da temperatura.

Figura 4-1: Diagrama de fase da mistura LK/DaCl/H₂O para $([DaCl]+[LK])/[H_2O] = 5 \times 10^{-2}$. H_α = fase hexagonal, N_C = Fase nemática uniaxial calamítica, N_{BX} = fase nemática biaxial, N_D = fase uniaxial discótica, ISO = fase isotrópica

(a)

(b)

Figura 4-2: (a) Birrefringência em função da temperatura (t).

● $(n_1 - n_2)$; ▲ $(n_2 - n_3)$ para a mistura Lk/DaCl/H₂O com $R =$

0,148 (b) invariante do parâmetro de ordem σ_3 em função da temperatura, para a mistura Lk/DaCl/H₂O com $R = 0,148$

É interessante comparar a topologia desse diagrama de fase com o da mistura LK/DeOH/ H₂O (1,2). Na mistura com DaCl a sequência de fases em função da temperatura é invertida; A fase N_c ocorre para temperaturas inferiores às da fase N_d. Esse fato pode estar relacionado a anisotropia de forma das micelas nessa mistura e às flutuações de orientação. Voltaremos a discutir esse ponto mais adiante.

4.1.2 Ordem local e estrutura microscópica

Os padrões de difração de raios X de amostras orientada da mistura LK/DaCl/H₂O apresentam as bandas típicas de primeira e segunda ordem (3,4) no eixo 3 (v. eixos de referência fig. 3-5), perpendicular à bicamada anfifílica. Isso indica que a ordem pseudo-lamelar, observada na mistura com álcool (3) também está presente nessa mistura. As distâncias de repetição típicas obtidas, ao longo dos eixos 1, 2 e 3, são apresentados na tabela 4-I, para uma amostra na fase N_{BX} (amostra 1) e outra na fase N_d (amostra 2). O parâmetro d_i ($i=1,2,3$) mede, basicamente, a distância de repetição ao longo dos eixos i . Para misturas com álcool, o valor típico da distância de repetição d_3 (perpendicular à bicamada) é de $(48,0 \pm 0,8) \text{ \AA}$, enquanto o valor obtido para a mistura com DaCl é um pouco menor; $(43 \pm 1) \text{ \AA}$.

A partir das distâncias de repetição d_1 podemos calcular a anisotropia de forma do volume disponível por micela. Seja d_3 a menor distância de repetição, a anisotropia de forma será expressa como ;

$$a = \left(\frac{d_1}{d_3} / \frac{d_2}{d_3} / \frac{d_3}{d_3} \right)$$

Assumindo que a camada de água que envolve a micela seja uniforme, a quantidade a fornece também uma avaliação da anisotropia de forma da micela. Para a mistura com álcool a anisotropia de forma é tipicamente $(2/1,5/1)^{(1,4)}$, e para a mistura com DaCl é cerca de 30% menor; $(1,5/1,4/1)$.

Amostra	R	d_1 (Å)	d_2 (Å)	d_3 (Å)	anisotropia de forma
1	0,145	65	58	43	$1,5/1,4/1$
2	0,166	70	70	42	$1,7/1$

Tabela 4-I: Distâncias de repetição ao longo dos eixos 1, 2 e 3 para a mistura Lk/DaCl/H₂O e anisotropia de forma do volume disponível por micela. Amostra 1: fase N_{BX} (T=36°C), Amostra 2: fase N_D (T=20°C)

Essas diferenças entre os sistemas com DaCl e com álcool podem ser responsáveis pela inversão da sequência de

fases em função da temperatura no diagrama de fases.

Experiências de espalhamento de neutrôns ⁽⁵⁾ demonstraram que as moléculas de decanol na mistura Lk/DeOH/H₂O se localizam preferencialmente nas regiões mais planas das micelas. Como as moléculas de DaCl e DeOH têm cadeias parafínicas de mesmo comprimento (10 carbonos), é de se esperar que as moléculas de DaCl também se concentrem nas regiões mais planas das micelas. Essa suposição é confirmada pelo fato de o domínio da fase N_D aumentar, quando aumenta a concentração de DaCl na mistura. Dentro desse quadro, espera-se que com o aumento da concentração de DaCl, ocorra um aumento da anisotropia de forma do volume disponível por micela; a dimensão da bicamada permanece constante (d_3) enquanto há um aumento das dimensões das micelas ao longo dos eixos 1 e 2. Isto pode ser verificado, para o valor de R maior (amostra 2), na tabela 4-I, encontramos uma anisotropia da forma maior.

Observa-se, ainda, que para obter uma fase nemática biaxial é necessária uma quantidade de DaCl menor que de decanol $[LK]/[DeOH]=3$ e $[LK]/[DaCl]=6$. Isto deve-se, provavelmente a polaridade inversa da molécula de DaCl em relação a molécula de LK. Seria mais fácil para uma molécula de DaCl se colocar na bicamada, do que para uma molécula de DeOH.

4.1.3 Estabilidade química

Foi feito um estudo comparativo da estabilidade química

das misturas com decanol e com DaCl. Uma amostra de cada mistura foi preparada e os vidros contendo as amostras foram vedados e mantidos juntos, sob as mesmas condições de temperatura e umidade. As temperaturas de transição foram determinadas, por microscopia de luz polarizada, periodicamente, com intervalos de um mes entre cada medida. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 4-II e 4-III.

Amostra	Temperaturas de transição(°C)
$[\text{DaCl}]/[\text{LK}]=0,4$ $\frac{[\text{DaCl}]+[\text{LK}]}{[\text{H}_2\text{O}]}=5,5 \times 10^{-2}$	$\text{H}_\alpha \xrightarrow{15,1} \text{N}_c, \text{N}_{\text{BX}} \xrightarrow{31} \text{N}_d \xrightarrow{\sim 70} \text{ISO}$ $\text{H}_\alpha \xrightarrow{15,1} \text{N}_c, \text{N}_{\text{BX}} \xrightarrow{31,8} \text{N}_d \xrightarrow{\sim 70} \text{ISO}$ $\text{H}_\alpha \xrightarrow{14,9} \text{N}_c, \text{N}_{\text{BX}} \xrightarrow{36,6} \text{N}_d \xrightarrow{\sim 70} \text{ISO}$ $\text{H}_\alpha \xrightarrow{19,0} \text{N}_c, \text{N}_{\text{BX}} \xrightarrow{35,4} \text{N}_d \xrightarrow{\sim 70} \text{ISO}$ $\text{H}_\alpha \xrightarrow{18,5} \text{N}_c, \text{N}_{\text{BX}} \xrightarrow{33,3} \text{N}_d \xrightarrow{\sim 70} \text{ISO}$
$[\text{DeOH}]/[\text{LK}]=0,38$ $\frac{[\text{DeOH}]+[\text{LK}]}{[\text{H}_2\text{O}]}=4,6 \times 10^{-2}$	$\text{ISO} \xrightarrow{9,5} \text{N}_d \xrightarrow{18,8} \text{N}_{\text{BX}}, \text{N}_c \xrightarrow{37,2} \text{ISO}$ $\text{ISO} \xrightarrow{10} \text{N}_d \xrightarrow{15,9} \text{N}_{\text{BX}}, \text{N}_c \xrightarrow{34,2} \text{ISO}$ $\text{POL} \xrightarrow{9,6} \text{N}_d \xrightarrow{19,6} \text{N}_{\text{BX}}, \text{N}_c \xrightarrow{37,8} \text{N}_d \xrightarrow{42,5} \text{POL}$ $\text{POL} \xrightarrow{9,4} \text{N}_d \xrightarrow{19,3} \text{N}_{\text{BX}}, \text{N}_c \xrightarrow{31,5} \text{N}_d \xrightarrow{41,7} \text{POL}$ $\text{POL} \xrightarrow{8,6} \text{N}_d \xrightarrow{19,3} \text{N}_{\text{BX}}, \text{N}_c \xrightarrow{31,6} \text{N}_d \xrightarrow{41,5} \text{POL}$

Tabela 4-II: Temperaturas de transição em misturas lliotrópicas com DaCl e com DeOH, em função do tempo. As medidas são feitas com intervalos de um mês. (POL=polifásico). Aqui, não foram determinadas as temperaturas de transição entre N_{BX} e N_c .

Amostra	Δn	Temperatura (durante a medida)
LK/DaCl/H ₂ O	$(1,51 \pm 0,08) \times 10^{-3}$	41°C
	$(1,5 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	22°C
	$(1,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	18°C
LK/DeOH/H ₂ O	$(1,56 \pm 0,06) \times 10^{-3}$	17°C
	$(2,5 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	22°C
	$(3,0 \pm 0,5) \times 10^{-3}$	18°C

Tabela III: Medida de birrefringência média Δn , em amostras não orientadas em função do tempo (um mês de intervalo entre cada medida).

A partir desses resultados observamos que mudanças nas temperaturas de transição ocorrem de forma mais pronunciada e em um intervalo de tempo menor para a amostra com decanol. Uma nova sequência de fases, em função da temperatura, surge após dois meses, nessa amostra, com uma fase N_D reentrante.

Uma análise do padrão de difração de raios X da mistura LK/DaCl/H₂O demonstrou que as distâncias de repetição não são alteradas após um período de três meses. A largura da banda de difração de primeira ordem, à meia altura, também não é alterada, dentro do limite de resolução experimental.

Esses resultados indicam que a ordem pseudo-lamelar se mantém durante esse período. Para a mistura com decanol, existem

na literatura relatos sobre mudanças na estrutura microscópica e na ordem local, que não podem ser explicados apenas pela perda de água (3,4). Em particular, é relatado um efeito de "envelhecimento" nos padrões de difração de raios X (4); com o tempo a banda de primeira ordem torna-se mais fina.

Foi observado ainda, que em amostras da mistura com DaCl , que sofreram um processo provocado de perda de água por evaporação, houve um aumento do domínio das fases H_α e N_D . O aumento do domínio da fase lamelar é compatível com a perda de água, à medida que a amostra fica mais concentrada o domínio de fases mais organizadas tende a aumentar. Porém, o aumento do domínio da fase N_D não pode ser entendido por esse mesmo raciocínio. Algo mais complexo pode estar envolvido nesse processo.

4.2 Ancoramento de cristais líquidos liotrópicos.

As superfícies internas dos diferentes tipos de "microslide", utilizados no estudo de ancoramento, foram examinadas em um microscópio interferencial. Observamos que alguns "microslides" apresentam ranhuras nas superfícies internas, com profundidade da ordem de $3\mu\text{m}$. Essas ranhuras são aproximadamente paralelas ao comprimento do "microslide".

Os resultados dessas observações são apresentados na tabela 4-IV e figura 4-3. Esses resultados indicam que a medida que a espessura ou a largura dos "microslides" aumenta, a profun-

didade das ranhuras diminui e a periodicidade aumenta. Para microslides de $200\mu\text{m}$ de espessura e 4mm de largura a qualidade das superfícies internas é comparável à de lâminas de microscópio, ou seja com uma planicidade da ordem de $\lambda/4$. Para essas superfícies não foram observadas ranhuras ou irregularidades maiores que $0,1\mu\text{m}$.

d (mm)	L (mm)	Prof. (μm)	Per. (μm)	Nº de ranhuras
50	2	3	100	20
100	1	2	140	7
100	2	3	700	3
200	2	0,5	1800	2
200	4	-	-	-

Tabela 4-IV: Profundidade (Prof) e periodicidade (Per) das ranhuras observadas nas superfícies internas dos "microslides" de diferentes espessuras (d) e larguras (L).

A existência das ranhuras nas superfícies internas, em alguns "microslides" justifica o fato observado de que amostras, na fase N_c , quando introduzidas nesses "microslides", tendem a apresentar uma orientação do diretor paralela à direção do comprimento do "microslide", ou seja na mesma direção das ranhuras.

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

Figura 4-3: Observação das superfícies internas dos "microslides" em microscópio interferencial. (a) $d=50\mu\text{m}$, $L=2\text{mm}$; (b) $d=100\mu\text{m}$, $L=1\text{mm}$; (c) $d=100\mu\text{m}$, $L=2\text{mm}$; (d) $d=200\mu\text{m}$, $L=2\text{mm}$; (e) $d=200\mu\text{m}$, $L=4\text{mm}$.

A seguir apresentaremos os resultados experimentais obtidos para experiências utilizando diferentes tipos de superfícies.

4.2.1 Superfícies lisas

Para garantir superfícies de contorno lisas, sem uma direção preferencial ou ranhuras, utilizamos como porta amostras "microslides" de $200\mu\text{m}$ de espessura e 4 mm de largura. A orientação da amostra, na presença do campo magnético é determi-

nada medindo-se o ângulo de extinção φ . Na figura 4-4 é apresentado um gráfico de φ em função do tempo, para diferentes intensidades de campo magnético. O campo é ligado no instante $t=0$, quando a amostra está uniformemente orientada com o diretor paralelo ao eixo x; $\varphi=0$. Para tempos longos, na presença do campo magnético, a amostra tende a se orientar uniformemente com o diretor na direção do campo magnético; $\varphi=45^\circ$. O erro experimental em φ , para essa experiência é da ordem de 1° .

Figura 4-4: Orientação do diretor em função do tempo. H é ligado no instante $t=0$. Os porta amostras são "microslides" de $200\mu\text{m}$ de espessura e 4mm de largura. $\circ$ 3kG; Δ 3,8kG; $\bullet$ 4,5kG;

■ 6kG; ▲ 8kG. No destaque, o tempo característico do processo de orientação é proporcional a $1/H^2$.

Uma curva do tipo:

$$\varphi = \frac{\pi}{4} (1 - e^{-t/\tau})$$

é ajustada aos pontos experimentais. Os valores obtidos para τ estão na tabela 4-V. Esses resultados não podem ser interpretados admitindo-se um ancoramento forte na superfície. De acordo com essa hipótese, no volume, o diretor estaria orientado paralelo ao campo magnético, e o tempo característico seria τ_v (eq. 2-19), que seria da ordem de 50 segundos, enquanto o valor observado é de 900 segundos (para $H=4,5\text{kG}$).

H (kG)	τ (h)
3,0	0,57
3,8	0,34
4,5	0,25
6,0	0,12
8,0	0,07

Tabela 4-V: Tempos característicos dos processos de orientação

A observação do processo de relaxação também não pode ser explicada a partir desse modelo, mas fornece novos elementos

para a compreensão dos fenômenos que estão ocorrendo. Durante o processo de relaxação, o ângulo de extinção φ , é medido para dois comprimentos de onda: 4880 Å e 6328Å. Observa-se, na figura 4-5, que esses valores são diferentes, durante um tempo muito longo e tornam-se aproximadamente iguais somente no final do processo de relaxação, após 40 a 50 horas. Se houvesse uma deformação tipo "twist" ao longo da espessura, essa diferença seria observada, mas o tempo previsto para a relaxação dessa distorção deveria ser muito menor. De acordo com a equação 2-22, com $d=200\mu\text{m}$, esse tempo seria da ordem de 100 segundos. Esses resultados indicam que há um processo de orientação, muito lento, que deve estar ocorrendo na superfície.

(a)

(b)

Figura 4-5: Orientação da amostra durante o processo de relaxação. o $\lambda=6328 \text{ \AA}$; $\bullet \lambda=4880 \text{ \AA}$. a) após 6 horas em $H=4,5\text{kG}$
b) após 15,5h em $H=4,5\text{kG}$

No final do processo de relaxação, observa-se que o equilíbrio é atingido, com uma orientação final do diretor a um ângulo φ_F , que depende da intensidade do campo e do tempo que o campo foi aplicado. Esse é um fato completamente novo e indica que há uma mudança na orientação do diretor na superfície. Se o diretor na superfície conservasse sua orientação inicial, a orientação final deveria ser com $\varphi_F=0$.

Na figura 4-6(a) apresentamos os valores de φ_F obtidos para algumas intensidades de campo magnético. Após um longo tempo de exposição ao campo, a amostra adquire uma orientação uniforme, que permanece quando o campo é desligado. Uma curva exponencial é ajustada aos pontos experimentais e obtemos, então o tempo característico do processo de deslizamento do diretor na superfície. Na figura 4-6(b), observa-se que o tempo característico desse processo, τ , é proporcional a $1/H^2$ e que esse tempo é bastante longo, $\tau = (16 \pm 1)$ horas para $H=4,5\text{kG}$.

(a)

(b)

Figura 4-6: (a) φ_f é a orientação final das amostras em função do tempo que o campo magnético é aplicado. Curvas exponenciais são ajustadas aos pontos experimentais. 4,5kG; 8kG; o 15kG. (b) o tempo característico do processo de deslizamento é proporcional a $1/H^{-2}$.

Existem na literatura experiências, utilizando misturas liotrópicas, que determinam o tempo de orientação de uma amostra sob ação de um campo magnético. Esses tempos são determinados através de medidas de condutividade (que está relacionada à orientação do diretor), em função do tempo ⁽⁶⁾. Essas experiências indicam que o tempo característico desse processo é da ordem de 50 a 100 segundos, mostrando uma dependencia com a intensidade do campo do tipo H^{-2} ⁽⁷⁾. Esse tempo é compatível com o tempo

característico de orientação do diretor no volume, e a relação entre τ_v e H está de acordo com a hipótese de ancoramento forte.

Para explicar esse resultado podemos tentar o modelo simples de deslizamento do diretor em uma camada de espessura D , próxima à superfície. De acordo com esse modelo o tempo característico do processo de deslizamento deveria ser proporcional a $1/H$ (eq. 2-33). Se admitirmos que D seja igual a ξ , obtemos a dependência de τ com $1/H^2$, como é observado experimentalmente, mas a ordem de grandeza para τ , prevista por esse modelo é de apenas alguns segundos. Para obter o valor experimental de $\tau = 5,8 \times 10^{-4} \text{ s}$ ($H=4,5 \text{ kG}$), teríamos de admitir uma viscosidade da ordem de 10^4 poise, o que nos parece irreal ($\gamma=10^{-2}$ poise para a água e $\gamma=0,1$ poise para termotrópicos)

Partindo da hipótese da existência de uma bicamada anfifílica na superfície, com defeitos que podem se orientar sob a ação do campo magnético, é previsto um tempo característico de deslizamento dado pela equação 2-39:

$$\tau = \frac{\gamma \alpha}{\chi_a H^2}$$

De acordo com essa equação τ é proporcional a $1/H^2$, o que é verificado experimentalmente. A quantidade α representa o número de objetos anisotrópicos, de dimensões l e l' (no plano $x-y$), em uma área unitária da superfície de contorno. De

acordo com esse modelo, l e l' são comparáveis a ξ e, portanto, o valor de α pode ser estimado: $\alpha \approx 1\text{cm}^2/\xi^2$. Com $\xi \approx 10\mu\text{m}$, $\alpha \approx 10^6$. Esse valor está super-estimado, pois estamos supondo que os defeitos ocupam toda a superfície.

Alguns defeitos na textura das amostras foram por nós observados. A figura 4-7 mostra uma textura típica de uma amostra, onde podemos observar defeitos tipo grãos. Verifica-se que as dimensões desses defeitos estão relacionadas à intensidade do campo magnético: para campos magnéticos mais intensos os grãos tornam-se menores e a textura resultante é mais uniforme. Na figura 4-7 as dimensões dos grãos são da ordem de $30 \times 80\mu\text{m}^2$, para um campo magnético de 4,5kG. A partir dessas dimensões calculamos $\alpha \approx 10^4$. Com esse valor estimado de α , obtemos para o tempo característico do processo de deslizamento um valor da ordem de 10^5s , compatível com o valor experimental.

No processo de relaxação, a diferença observada entre as medidas de ϕ para os dois comprimentos de onda, pode ser entendida como devida a uma orientação não uniforme dos objetos na superfície. O tempo característico do processo de relaxação, previsto por esse modelo (eq. 2-43), $\tau = \gamma/K$, deve ser da ordem de 10^5 a 10^6 segundos. Experimentalmente observamos (figura 4-5) que esse tempo é realmente muito longo e está entre 20 a 30 horas, o que corresponde a 10^5 segundos.

No modelo proposto consideramos que os defeitos anisotrópicos ou canais, na bicamada anfifílica localizada na

superfície podem deslizar sobre a superfície e se orientar sob efeito de um campo magnético. No caso de cristais líquidos termotrópicos admite-se em geral que a energia de interação das moléculas com a superfície é infinita, ou muito grande comparada as outras energias envolvidas.

Figura 4-6: Defeitos na textura observados no microscópio de luz polarizada, para uma amostra durante o processo de relaxação, após 45 minutos em $H=4,5\text{kG}$.

Não há razão para que isso seja muito diferente no caso de liotrópicos; a parte polar das moléculas anfifílicas deve estar ligada à superfície de vidro. A diferença está no fato de que as micelas têm um tempo de vida finito, isto é, há um processo contínuo de quebra e formação de micelas. Na presença de um campo magnético, as micelas tendem a se formar com uma orientação

mais favorável, isto é, com seu eixo maior paralelo à direção do campo magnético. É possível que esse processo também ocorra na bicamada anfifílica que se forma na superfície de contorno. Isso permitiria que os canais ou defeitos se orientassem na direção do campo magnético.

4.2.2 Superfícies de vidro com ranhuras

As experiências para estudo de ancoramento de cristais líquidos liotrópicos foram feitas também utilizando como porta amostras "microslides" de $100\mu\text{m}$ de espessura e 1mm de largura. Esses "microslides" apresentam ranhuras nas superfícies internas com profundidade da ordem de $3\mu\text{m}$ e periodicidade de $140\mu\text{m}$.

De acordo com a geometria da figura 3-4, foi determinado o tempo de resposta do volume, medindo-se a intensidade de luz que chega ao fotodiodo, em função do tempo. Na figura 4-8 estão representados os resultados obtidos para $H=2\text{kG}$ e $H=4,5\text{kG}$. A amostra está inicialmente orientada com o diretor a 45° , do eixo x, paralelo a direção de polarização da luz incidente. Como o analisador está cruzado em relação ao polarizador, a intensidade de luz que chega ao fotodiodo é mínima.

No instante $t=0$, o campo magnético é ligado e observa-se que após um intervalo de tempo curto (≈ 5 segundos para $H=4,5\text{kG}$) há uma alteração na intensidade de luz transmitida. Essa mudança está fora do erro experimental, que é $\Delta I = \pm 0,02$. A variação na intensidade de luz transmitida deve-se à uma mudança na orien-

tação do diretor e o tempo observado é compatível com o tempo previsto para a resposta do volume, τ_v . Variando-se a intensidade do campo magnético, observa-se a dependência de τ_v com H ; para $H=2\text{kG}$ $\tau_v \approx 20$ segundos e para $H=4,5\text{kG}$ $\tau_v \approx 5$ segundos. Esses resultados indicam que a relação entre τ é aproximadamente proporcional a H^{-2} .

Figura 4-8: Determinação do tempo de resposta do volume na

presença de um campo magnético, para "microslides" de $100\mu\text{m}$ de espessura e 1mm de largura. (a) $H=2\text{kG}$ (b) $4H=4,5\text{kG}$. Unidades arbitrárias para intensidade de luz, $\Delta I=\pm 0,02$.

Esses resultados são compatíveis com a hipótese de ancoramento forte na superfície, mas há também um processo mais lento. Após um tempo curto, de alguns segundos, a intensidade de luz transmitida aumenta e parece se estabilizar, mas o que ocorre, na verdade, é que a intensidade de luz continua aumentando, mas de forma mais lenta. Esse processo é representado na figura 4-9, para $H=4,5\text{kG}$.

Figura 4-9: Processo lento de orientação da amostra, determinado a partir da medida de intensidade de luz (unidades arbitrárias). $H=4,5\text{kG}$ e $\Delta I=0,02$.

Ao final desse processo (após ≈ 2 horas), a amostra apresenta uma orientação praticamente uniforme, na direção do campo magnético. Esse processo não pode ser entendido, se admitimos que o ancoramento é forte.

O processo de orientação (processo lento), nesse porta amostra, foi também estudado, determinando-se a orientação em função do tempo, medindo-se o ângulo de extinção φ . Nessas medidas o erro experimental em φ é de $\pm 5^\circ$.

Os resultados obtidos são apresentados na figura 4-10, para campos magnéticos de diferentes intensidades. Com esse tipo de superfícies, nota-se que há diferenças em relação aos resultados obtidos com superfícies lisas, sem ranhuras. Em primeiro lugar, para campos baixos, de 2 e 3 kG, a orientação final da amostra não coincide com a direção do campo magnético, isto é, $\varphi \neq 45^\circ$.

(a)

(b)

Figura 4-10: Orientação do diretor em função do tempo, determinada pela medida do ângulo de extinção φ ($\Delta\varphi=5^\circ$). Os porta amostra são microslides de $100\mu\text{m}$ de espessura e 1mm de largura. Curvas exponenciais são ajustadas aos pontos experimentais. (a) ○ 2kG; ● 3kG; (b) ● 4,5kG; ○ 10kG, ▲ 12kG.

Ajustando-se uma curva exponencial aos pontos experimentais, determinamos o tempo característico do processo de orientação τ , nesse tipo de porta amostras. Os valores obtidos são apresentados na figura 4-11, para τ em função de H .

Verifica-se que τ é proporcional a $1/H^2$, da mesma forma que para os porta amostras de superfícies lisas. Mas os tempos

obtidos, neste caso são muito maiores. Esse comportamento deve ser esperado, já que a existência dos canais deve dificultar o deslizamento do diretor na superfície.

Figura 4-11: Tempo de orientação para amostras em "microslides" de $100\mu\text{m}$ de espessura e 1mm de largura em função de H . (escalas logarítmicas)

O processo de relaxação mostra outras diferenças. A medida do ângulo de extinção φ para dois comprimentos de onda não é muito diferente e está dentro do intervalo do erro experimental existente na medida de φ . Na figura 4-12 são apresentados alguns resultados típicos obtidos para φ em função do tempo, no processo de relaxação. O equilíbrio final é atingido com o diretor de volta

à configuração inicial; $\varphi=0$, independente do tempo de exposição ao campo ou da intensidade do campo. O tempo de relaxação está entre 4 e 6 horas e é bem menor que o tempo de relaxação observado para os "microslides" sem ranhuras.

Os resultados apresentados não podem ser explicados com base nos modelos já discutidos. Embora as ranhuras na superfície desempenhem um papel importante na orientação das amostras e no processo de relaxação, um modelo de ancoramento baseado em energia de ancoramento anisotrópica F_s não é capaz de explicar por exemplo o processo de deslizamento do diretor na presença do campo, e nem o tempo de relaxação observado.

(a)

(b)

Figura 4-12: Processo de relaxação para diferentes tempos de exposição ao campo. φ = a orientação média da amostra em função do tempo (escala logarítmica, $\Delta\varphi=\pm 5^\circ$). Os porta amostras são "microslides" de $100\mu\text{m}$ de espessura e 1mm de largura. (a) $H=3\text{kG}$, $\circ$ 3 e $\bullet$ 6 horas no campo. (b) $H=15\text{kG}$; $\bullet$ 0,5; $\blacktriangle$ 1; $\circ$ 2,5 e $\blacksquare$ 4 horas no campo

Para explicar esses resultados um novo modelo deve ser formulado, levando em conta não apenas a existência da bicamada

na superfície, mas também a topologia da superfície ou, até mesmo, do porta amostra, do ponto de vista macroscópico.

O processo de relaxação foi estudado também para "microslides" com ranhuras com diferentes periodicidades. Em todos os casos observa-se que a orientação final da amostra é obtida com $\varphi=0$. Os tempos de relaxação determinados a partir das experiências são apresentados na tabela 4-VI.

Um modelo simples pode ser proposto supondo um "ancoramento topológico", onde a topologia macroscópica do porta amostras determina a configuração de menor energia para o diretor. Se supomos que o diretor pode deslizar nas superfícies de contorno, alinhando-se com o campo magnético, no final do processo haveria um "splay" em relação às superfícies laterais do porta amostras, isto é, em relação às superfícies paralelas ao plano x-z (figura 2-3).

$d(\mu\text{m})$	$L(\text{mm})$	τ_r
100	1	5 ± 1
100	2	16 ± 2
200	2	12 ± 2

Tabela 4-VI: Tempo de relaxação para diferentes "microslides" com ranhuras nas superfícies internas. d e L são, respectivamente, a espessura e a largura dos "microslides"

O tempo de relaxação dessa deformação tipo "splay", seria dado pela expressão 2-22, com L (largura do "microslide) em lugar de d (espessura), e a constante de "splay", k_{11} , em lugar de k_{22} :

$$\tau_r = \frac{\gamma L^2}{\pi^2 k_{11}}$$

Com os valores típicos de L, $k_{11} \approx K$ e γ para liotrópicos, obtemos τ_r entre 10^4 e 10^5 segundos. Os valores experimentais, da tabela 4-VI concordam com esse modelo qualitativo.

Essa é, porém, apenas uma tentativa inicial de abordar o problema. Uma compreensão mais completa dos fenômenos envolvidos certamente é mais complexa e precisa levar em conta outros parâmetros. Voltaremos a discutir esse ponto mais adiante.

4.2.3 Superfícies de vidro tratadas com ferrofluido

O tratamento de superfícies de vidro com ferrofluido, de acordo com o procedimento descrito no capítulo 3, produz pequenas agulhas formadas por grãos magnéticos, que se fixam na superfície, orientado-se com seu eixo maior paralelo à direção do campo magnético, como é mostrado na figura 4-13.

Observa-se que, as amostras de cristal líquido, na fase N_c , introduzidas em porta amostras cujas superfícies foram trata-

das com ferrofluido, tendem a se orientar com o diretor paralelo a direção das agulhas.

"Microslides" de $200\mu\text{m}$ de espessura e 2mm de largura foram tratados com ferrofluido, fixando-se as agulhas de grãos magnéticos paralelos à direção do comprimento do "microslide". As amostras de cristal líquido, na fase N_c introduzidas nesses "microslides", resultam em amostras bem orientadas. Poucos defeitos são observados na textura, comparando-se com "microslides" não tratados e não submetidos a um campo magnético. Esse tratamento favorece o efeito das ranhuras existentes nas superfícies dos "microslides" e o diretor se orienta paralelo a direção das agulhas. Em alguns casos, a amostra apresenta uma orientação uniforme, imediatamente após o cristal líquido ser introduzido no porta amostras, mas de forma geral, a orientação é observada após um período entre 4 a 6 horas.

Para ter a certeza de que as agulhas de partículas magnéticas desempenham um papel muito importante no processo de orientação, as agulhas foram fixadas também à 45° da direção do comprimento do microslide. As amostras introduzidas nesses "microslides" apresentam uma orientação média na direção das agulhas, mas a orientação não é muito uniforme e pouco reprodutível.

O ferrofluido de grãos de Fe_3O_4 produziu melhores resultados para o tratamento de "microslides". No caso do ferrofluido a base de CoFe_2O_4 , os grãos se fixam a superfície muito

rapidamente e a orientação resultante não é muito uniforme. Isso pode ser entendido; quando o ferrofluido é introduzido no "microslide", pode ocorrer um alinhamento inicial das partículas magnéticas, devido ao fluxo. A fixação das partículas através da secagem na presença do campo magnético a 45° dessa direção, não seria tão eficiente; pois algumas partículas permaneceriam com a orientação inicial, fixas à superfície.

No ferrofluido a base de partículas de ferrito de cobalto, as partículas magnéticas são mais simétricas (aproximadamente esféricas ⁽⁸⁾). O acoplamento mecânico entre as partículas do ferrofluido e as micelas ⁽⁹⁾, nesse caso, não é tão eficiente quanto no outro ferrofluido (Fe_3O_4), onde as partículas são anisotrópicas. Além disso, o fato de existirem cargas nas superfícies dessas partículas facilita sua fixação na superfície, tornando menos eficiente o efeito de orientação pelo campo magnético.

Superfícies de vidro lisas, sem ranhuras, foram tratadas com ferrofluidos e utilizadas na confecção de porta amostras. Nesse caso o efeito de orientação é mais eficiente utilizando o ferrofluido a base de ferrito de cobalto (CoFe_2O_4). Com esse ferrofluido, a quantidade de agulhas formadas é muito maior que com o outro, a base de magnetita (a concentração do ferrofluido de ferrito de cobalto também é maior). A diferença nos resultados obtidos com superfícies de vidro lisas e "microslides" pode ser devido à existência de ranhuras e à topologia macroscópica.

(a)

(b)

Figura 4-13: Amostra de cristal líquido de $25\mu\text{m}$ de espessura, entre duas lâminas de vidro tratadas com ferrofluido CoFe_2O_4 , vista em um microscópio de luz polarizada. (a) agulhas magnéticas paralelas à direção de polarização da luz incidente. (b) amostra girada de 45° em relação a anterior.

Na figura 4-13, uma amostra de cristal líquido entre duas lâminas de vidro tratadas com ferrofluido, é observada entre dois polarizadores cruzados, no microscópio de luz polarizada. A espessura do filme de cristal líquido é de $25\mu\text{m}$. Na figura 4-13(a), as agulhas estão paralelas a direção de polarização da luz incidente, e as regiões entre as agulhas aparece escura, pois o diretor, nessa região está paralelo a direção de polarização da luz incidente. Na figura 4-13(b), as agulhas estão a 45° da direção de polarização da luz incidente e a região entre as agulhas torna-se mais clara. Usando a mesma intensidade de luz incidente, para obter a fotografia (a), o tempo de exposição é 100 vezes maior que para a foto (b). Isto dá uma idéia da transmitância da amostra para cada geometria.

Utilizando porta amostras fabricados com lâminas de vidro liso, sem ranhuras, tratadas com ferrofluido e com espaçador de $25\mu\text{m}$, obtém-se amostras com orientação uniforme e os resultados são bastante reprodutíveis. Em geral, a orientação se estabelece logo após a amostra ser introduzida na cela de vidro. A orientação obtida é comparável a que se obtém pela aplicação de um campo magnético.

Referências

- (1) L. J. Yu and A. Saupe, Phys. Rev. Lett. 45, 1000 (1980)
- (2) A. M. Figueiredo Neto, L. Liebert and Y. Galerne, J. Phys. Chem. 89, 3737 (1985)
- (3) Y. Galerne, A. M. Figueiredo Neto and L. Liebert, J. Chem. Phys. 87, 1851 (1987)
- (4) A. M. Figueiredo Neto, Y. Galerne, A. M. Levleut and L. Liebert, J. Phys.(Paris) Lett. 46, L-499 (1985)
- (5) Y. Hendrikx and J. Charvolin, J. Coll. and Interface Sci. 100, 597 (1984)
- (6) P. Photinos, G. Melnik and A. Saupe, J. Chem. Phys. 84, 6928 (1986)
- (7) P. Photinos and A. Saupe, Phys. Rev. A 43, 2890 (1991)
- (8) F. A. Tourinho, These de Doctorat d'Etat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1988)
- (9) T. Kroin and A. M. Figueiredo Neto, Phys. Rev A36, 2987 (1987)

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

a) Estabilidade química

A suspeita de que o álcool (presente, até então, em todas as misturas liotrópicas que apresentam a fase nemática biaxial) participa de uma reação química que altera as propriedades física e química da mistura, nos levou a uma nova mistura, onde o álcool é substituído por um detergente. Essa nova mistura, composta de laurato de potássio, cloreto de decilamônia e água apresenta fases nemáticas uniaxiais, calamítica (N_c) e discótica (N_D) e a fase nemática biaxial (N_{BX}). Com essa substituição do álcool pelo detergente, observamos uma inversão na sequência de fases em função da temperatura.

O estudo da estrutura microscópica dessa mistura revelou que o DaCl desempenha um papel similar ao decanol, nas misturas com álcool. Há um aumento da anisotropia de forma do volume disponível por micela, quando aumenta a concentração de DaCl. Também foi observada a existência da estrutura pseudo-lamelar nessa nova mistura. Embora as moléculas de DaCl e DeOH tenham cadeias carbônicas de mesmo comprimento, é preciso menos DaCl que DeOH para produzir a fase nemática biaxial; $[LK]/[DeOH]=3$ e $[LK]/[DaCl]=6$.

Foi verificado que a mistura liotrópica sem álcool apresenta maior estabilidade química que a mistura com álcool. As mudanças observadas nas temperaturas de transição com aumento do domínio da fase H_α , para a mistura com DaCl, pode ser explicada

por perda de água por evaporação. Mudanças na ordem local e na estrutura microscópica não foram observadas, para essa mistura, após 3 meses de armazenamento.

(b) Estudo de ancoramento

A partir dos resultados obtidos no estudo de ancoramento de cristais líquidos liotrópicos podemos concluir que:

- os modelos conhecidos para ancoramento de cristais líquidos termotrópicos não podem ser aplicados trivialmente aos cristais líquidos liotrópicos.
- na presença de um campo magnético, observa-se que há um processo de orientação do diretor no volume, na direção do campo, com um tempo característico τ_v , que é da ordem de alguns segundos. Esse processo é um processo rápido, mas é seguido de um processo lento, em que toda a amostra adquire uma orientação uniforme, com o diretor paralelo ao campo. Esse processo está relacionado a um novo fenômeno, que corresponde a um processo de deslizamento do diretor na superfície. Esse fenômeno é observado pela primeira vez, em cristais líquidos liotrópicos, e ocorre em superfícies de vidro lisas ou com ranhuras, aproximadamente periódicas.
- o modelo proposto para ancoramento de cristais líquidos liotrópicos em superfícies lisas, baseado na existência de uma

bicamada anfifílica na superfície, fornece uma dependência de τ em H^{-2} , e descreve bem os resultados experimentais como a ordem de grandeza dos tempos característicos dos processos de deslizamento e de relaxação.

- O fenômeno de deslizamento do diretor na superfície, para cristais líquidos liotrópicos só é possível pelo fato de o tempo de vida das micelas ser finito. A constante quebra e formação dos canais ou defeitos na superfície permite que eles se formem com uma orientação mais favorável, na presença de um campo magnético.
- o processo de relaxação é um processo que ocorre na superfície, devido a orientação não uniforme dos defeitos da bicamada. No caso de superfícies lisas é possível orientar completamente os defeitos, resultando em uma orientação uniforme da amostra, que permanece quando o campo é desligado.
- No caso de superfícies com ranhuras, observamos que o tempo necessário para orientação da amostra é maior que para os porta amostras de superfícies lisas. Na superfície, a existência das ranhuras, impõe uma energia de deformação extra. Com essas condições de contorno, há um grau de liberdade a mais; o diretor não está necessariamente no plano x-y (paralelo a interface), mas pode apresentar uma componente na direção z. Isso torna a análise muito mais complexa. Quando o campo magnético é desligado, há um processo de relaxação que ocorre

em um intervalo de tempo menor, comparado aos porta amostras de superfícies lisas. Ao final do processo de relaxação a orientação final é com o diretor paralelo a direção dos canais (orientação inicial). Esses resultados não são compatíveis com a hipótese de ancoramento forte na superfície, mas para explicá-los deve-se admitir algum tipo de energia extra devido à topologia da interface.

- Até o presente trabalho, não havia na literatura nenhuma descrição de um processo de tratamento de superfícies para orientação de cristais líquidos liotrópicos. O processo, aqui proposto, utilizando ferrofluido, é o primeiro de que temos conhecimento. Esse processo, além de fácil execução produz excelentes resultados, comparáveis aos obtidos por campos magnéticos.

Perspectivas

A existência de uma nova mistura liotrópica, que apresenta maior estabilidade com o tempo, abre as possibilidades de aplicações dos cristais líquidos liotrópicos. Alguns aspectos da físico química de cristais líquidos liotrópicos, que foram abordados nesse trabalho, podem ainda ser aprofundados, como por exemplo, a vinculação da existência da fase nemática biaxial à

existência de dois anfifílicos diferentes, o papel desempenhado por cada um na determinação da ordem local e da simetria da fase, entre outros. Algumas diferenças apontadas entre o sistema com álcool e o sistema com detergente embora possam entendidas quantitativamente, não foram completamente exploradas nesse trabalho, pois algumas envolvem técnicas mais familiares a pesquisadores da área de química. Resta ainda a determinação de parâmetros físicos dessa mistura, tais como viscosidade, constante elástica, etc., que podem ser comparados a mistura com álcool. Fases colestéricas podem ser obtidas, dopando-se essa mistura com substâncias quirais.

O estudo de ancoramento de cristais líquidos liotrópicos revelou um fenômeno completamente novo, que nunca havia sido observado antes. Neste trabalho foi proposto um modelo que explica os resultados obtidos com superfícies de contorno lisas. Porém, para explicar os resultados obtidos com superfícies de contorno com ranhuras, é necessário uma análise mais complexa. Uma possível abordagem para esse problema, seria combinar o modelo proposto por Berremam (ref. 23, cap. 2) com o modelo de bicamada anfifílica na superfície. Esse modelo pode ser útil também para um estudo quantitativo do ancoramento em superfícies de vidro tratadas com ferrofluido.

Uma perspectiva que se abre, também é o estudo de ancoramento utilizando diferentes tipos de superfícies, com diferentes tipos de tratamento. Um estudo quantitativo pode ser feito

utilizando superfícies tratadas com ferrofluido e superfícies com camadas de moléculas orgânicas (camadas de Langmuir-Blodgett). Alguns resultados preliminares, qualitativos, indicam que o mesmo fenômeno de deslizamento do diretor está presente também nessas superfícies.

Finalmente, a possibilidade de dispor de misturas estáveis e um entendimento mais amplo dos processos envolvendo as interações superficiais abre a possibilidade de aplicações tecnológicas para os cristais líquidos liotrópicos.

APÊNDICE I

A new soap/detergent/water lyotropic liquid crystal with a biaxial nematic phase

by E. A. OLIVEIRA, L. LIEBERT† and A. M. FIGUEIREDO NETO

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP: 20516, CEP: 01498,
São Paulo SP, Brazil

A new lyotropic liquid crystal, potassium laurate, decylammonium chloride and water, which has two uniaxial phases and a biaxial nematic phase, is reported. A surface of the phase diagram and X-ray diffraction studies are presented. The chemical stability of this mixture is compared with the potassium laurate/decanol/water mixture. Optical measurements of the birefringence and X-ray studies indicate that this new mixture is more stable than the usual mixtures with alcohol.

1. Introduction

To date, biaxial nematic phases have been observed only in lyotropic mixtures containing alcohol and soap [1-3]. Indeed, it has been proposed [4] that in lyotropic mixtures the alcohol is important for stabilizing the nematic phases. On the other hand, many lyotropic mixtures [5] containing only one amphiphile and water (with or without a salt) present uniaxial nematic phases. Usually, the uniaxial nematic phase domain is surrounded [6, 7] by highly ordered phases (hexagonal, lamellar, rectangular), gel or coagel and isotropic regions. The existence of a biaxial nematic phase in lyotropic mixtures has been investigated by optical [1, 8, 9] and X-ray diffraction [10, 11] techniques. Interest in investigating this phase has increased in the last few years and many fundamental concepts [12] involving its physics and physico-chemistry are not yet completely understood. In addition, topological studies concerning the existence of unusual defects [13] in the texture of the biaxial phase, under proper boundary conditions, are of great interest.

One of the most puzzling questions concerning lyotropics (uniaxial and biaxial phases) is the chemical stability of these mixtures. It is well known that a hydrolysis reaction can occur in lyotropic mixtures with an alcohol and a soap [14]. Saupe and co-workers [15] suggested that a slow esterification reaction takes place between the alcohol and the soap.

At present there is a growing interest in preparing nematic phases without alcohol or salt, and this has recently been achieved. Uniaxial nematic phases have been observed in a binary mixture of soap and water [16, 17].

In this paper a new lyotropic liquid crystal composed of a mixture of a soap, a detergent and water is reported. This mixture presents two uniaxial (calamitic, N_C ; discotic, N_D) phases and a biaxial (N_{BX}) nematic phase. Optical and X-ray diffraction techniques are used in this study. A surface of the phase diagram of this mixture is presented. The chemical stability is investigated and a comparison is made with the usual lyotropic mixtures with alcohol.

† Laboratoire de Physique des Solides, Université de Paris-Sud, Bât. 510, 91405 Orsay, Cedex, France.

2. Experiment

2.1. Mixture

The potassium laurate (KL) and the decylammonium chloride (DaCl) are synthesized and recrystallized in the laboratory and kept in a dry atmosphere. The decanol (DeOH) was obtained from Merck. The compounds were weighed with 0.05 mg accuracy and placed together in clean glass tubes. The mixtures were shaken and centrifuged for some time, until they were homogeneous. The tubes were sealed to avoid water loss, and kept at $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

2.2. Optical microscopy

The samples were sealed in flat microslides from Vitro Dynamics Inc., of 200 μm thickness and 2 mm width, and then placed in a temperature-controlled stage (0.2°C accuracy). The transition temperatures were determined by observing the texture of the samples in a microscope with polarized light. Thin films of sample in the N_D phase are homeotropically oriented by wall effects, presenting a homogeneous texture. In the transition to the N_{BX} phase the appearance of defects is clearly observed owing to random orientation of the secondary optical axis. The texture of the N_C and N_{BX} phases are similar, and the transition from N_C to N_{BX} cannot be identified by this technique.

2.3. Conoscopy [8, 9]

The samples were doped with ferrofluids [18] and sealed in a glass cell (1.5 mm thickness). The cell was placed in a servocontrolled thermostat, with 0.01°C accuracy, and a horizontal magnetic field of 1.5 kg was applied. The samples, initially in the N_D phase, were oriented by repeated rotations around a vertical axis. The director, in the uniaxial phases, align parallel (N_C) or perpendicular (N_D) to the magnetic field. In the biaxial phase there are three directors to be aligned [8, 9].

A polarized convergent He-Ne laser beam was used to illuminate the sample, and the interference pattern was observed through an analyser. It is not possible to determine the N_{BX} to N_C transition temperature from observation of the interference patterns only.

The positions of the interference fringes were measured at the equilibrium temperature along the direction of the magnetic field and perpendicular to it. This was performed for two orthogonal directions of the incident polarized light, in order to measure the position of the integer and half-integer interference order. These values, with the average refractive index of the sample and its thickness, were introduced into a least-squares fit to calculate the birefringences. In the uniaxial nematic phases one of the birefringences vanishes, while in the biaxial phase both have non-zero values. With this technique, it is possible to determine the transition temperature from the N_{BX} to the N_C phase with good precision.

2.4. X-ray diffraction [10, 11]

The samples were sealed in glass capillaries of 1.5 mm diameter and placed vertically in a temperature controlled stage (0.2°C accuracy). The Laue geometry in the transmission set-up was used to identify the microscopical symmetry of each phase. The diffraction pattern was recorded on photographic plates.

The laboratory frame is defined with the 3-axis vertical. In the horizontal plane, the 2-axis is defined parallel to the incident X-ray beam direction, and the 1-axis perpendicular to it.

The repeating distances d are defined as $d = \lambda/2 \sin \theta$, where λ is the wavelength of the X-rays and 2θ is the scattering angle.

With samples in the N_D phase, the director is vertically oriented, with the bilayers perpendicular to the 3-axis. From the diffraction pattern, one can determine the repetition distance from micelle to micelle along the director, d_3 , and perpendicular to it, d_{12} .

To obtain a surface in the reciprocal space of the N_{BX} phase, the sample was sealed in a flat glass capillary, about 200 μm thick. The orientation of the N_{BX} phase was achieved by combining the surface effect and a magnetic field; one of the directors (perpendicular to the amphiphilic bilayer) was oriented perpendicular to the glass surface and another (along the biggest micellar dimension [10]) was oriented parallel to H . In this condition, the 3-axis of the laboratory frame was positioned perpendicular to the flat capillary surface; the 1-axis was parallel to H . The X-ray beam could be directed along the 3- or the 2-axis.

3. Results and discussion

3.1. The surface of the phase diagram

Figure 1 shows particular surface of the phase diagram of the mixture DaCl/KL/ H_2O . In this surface the ratio

$$\frac{[\text{DaCl}] + [\text{KL}]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

is kept constant, equal to 5×10^{-2} , and the ratio

$$R = \frac{[\text{DaCl}]}{[\text{KL}]}$$

varies in the range $0.14 \leq R \leq 0.20$ ($[]$ represents the molar concentration).

The transition temperatures between the hexagonal phase (H_α) and the calamitic uniaxial nematic phase (N_C), between the biaxial nematic phase (N_{BX}) and the

Figure 1. Surface of the phase diagram of the mixture DaCl/KL/water. T is the temperature. $[\text{DaCl}] + [\text{KL}]/[\text{H}_2\text{O}] = 5 \times 10^{-2}$; $[]$ represents the molar concentration. H_α is a hexagonal phase; N_C , N_D and N_{BX} are the uniaxial calamitic, uniaxial discotic and biaxial nematic phases respectively; ISO is an isotropic phase.

Figure 2. (a) Birefringences Δn as functions of the temperature T : $\circ$, $n_1 - n_2$; $\times$, $n_2 - n_3$; DaCl/KL/H₂O mixture, $R = 0.148$. (b) Invariant of the order-parameter optical susceptibility σ_3 as a function of the temperature; DaCl/KL/H₂O mixture, $R = 0.148$.

discotic uniaxial nematic phase (N_D), and between the N_D phase and the isotropic phase (ISO) were determined by optical microscopic observations of the typical textures. The transition-temperature line between the N_C and the N_{BX} phases was determined by laser conoscopy. This technique is necessary for determining the transition temperatures between the uniaxial and the biaxial phase since the textures of oriented N_C and N_{BX} phases are very similar. Figure 2(a) shows typical measurements of the birefringences Δn as functions of the temperature T . In this line of the phase diagram the two uniaxial (N_C and N_D) phases and the biaxial phase (N_{BX}) are observed. In lyotropic liquid crystals the optical susceptibility (ϵ) can be chosen [8, 9] as a good order parameter. In this picture Δn is proportional to the order parameter. Figure 2(b) shows the invariant of the order parameter σ_3 defined [9] as

$$\sigma_3 = 4\epsilon a_1 \epsilon a_2 \epsilon a_3$$

where ϵa_i ($i = 1, 2, 3$) are the diagonal elements of the traceless tensor ϵ . Mean-field theory (Landau-type) predicts [9] a linear behaviour of σ_3 with T near the

uniaxial-to-biaxial phase transition (a second-order phase transition). This behaviour is observed in figure 2(b) and can be a very precise way to determine the transition temperatures.

It is interesting to compare the topology of this phase diagram with the one observed [3] in the mixture KL/decanol/water: the phase sequence is inverted as a function of T . In the alcohol-free mixture the discotic N_D phase appears at higher temperatures than the N_C phase. This fact could be related to the shape anisotropy of the micelles in this mixture and the orientational fluctuations [11] of the biaxial correlation volumes as a function of T . We shall return to this point later. From figure 1, it can be seen that on increasing the DaCl concentration, the N_D phase domain increases.

3.2. Local order and microscopic structure

The X-ray diffraction patterns of the DaCl/KL/water mixture of the oriented nematic phases present typical first-order and second-order bands [10] in the direction perpendicular to the amphiphilic bilayer. This indicates that the pseudo-lamellar ordering observed in other lyotropic mixtures [11] also exists in this new system. The typical repeating distances obtained in oriented nematic phases along the 1-, 2- and 3-axes of the laboratory frame are given in table 1: sample 1, N_{ux} phase; sample 2, N_D phase. The parameters d_i ($i = 1, 2, 3$) measure essentially the available volume per micelle [11] in each phase. The nematic samples are oriented with the amphiphilic bilayer perpendicular to the 3-axis. Comparing these values with the repeating distances obtained in the KL/decanol/water mixture [11], we observe that d_1 measured along the axis perpendicular to the amphiphilic bilayer is smaller in the DaCl mixture than in the decanol system. We expect that the introduction of the DaCl or decanol molecules does not drastically modify the potassium laurate bilayer. On the other hand, the microscopic shape anisotropy of the available volume per micelle is 30 per cent smaller in the DaCl mixture compared with the decanol mixture [11] (table 1). Assuming that the water covers the flat and the curved parts of the micelles equally, this shape anisotropy of the available volume gives an estimate of the micellar shape anisotropy. This difference between the DaCl and the decanol systems could be responsible for the inversion of the phase sequence as a function of temperature. Neutron-scattering experiments [19] show that the alcohol concentrates at the flat core of the micelles rather than at the high-curvature rim. As the DaCl and decanol molecules have the same paraffinic chain length, we propose that the DaCl molecules concentrate preferentially at the flat core of the micelles. The repulsion between the KL^- ions is reduced by the $DaCl^+$ ions, which reduces the local curvature. The same result is achieved by the OH heads of decanol. Another fact that justifies this assumption is that on increasing the DaCl (or the decanol) concentration in a lyotropic mixture, the discotic N_D phase domain increases (figure 1 and [3]). In this

Table 1. Repeating distances d_1 , d_2 and d_3 along the 1-, 2- and 3-axes for DaCl/KL/H₂O samples and shape anisotropy of the available volume per micelle. 1- N_{ux} phase ($T = 36^\circ\text{C}$); 2- N_D phase ($T = 20^\circ\text{C}$).

Sample	R	$d_1/\text{\AA}$	$d_2/\text{\AA}$	$d_3/\text{\AA}$	Shape anisotropy
N_{ux} phase, $T = 36^\circ\text{C}$	0.145	65	58	43	1.5/1.4/1
N_D phase, $T = 20^\circ\text{C}$	0.166	70	70	42	1.7/1

explained only by water loss. X-ray diffraction studies of the DaCl/KL/water mixture in the nematic phase have shown that the spacing distances remain unchanged over a period of three months. The width at half-height of the first-order diffraction band also remains the same, within our experimental resolution. These results indicate that the microscopic structure (i.e. the pseudo-lamellar ordering) remains the same—at least over a three-month period. It has previously been reported [11] that the KL/DeOH/water mixture shows an ageing effect in the typical X-ray diffraction patterns: with time, the first-order band becomes more sharp.

Samples of alcohol-free mixtures, when allowed to lose water, showed a shift in the transition temperature, increasing the range of the H_2 and N_1 phases. This may explain the results reported in table 2 for the sample with DaCl.

4. Conclusions

A biaxial nematic phase has been seen in a lyotropic mixture composed of soap, detergent and water. When the alcohol is replaced by the detergent DaCl an inversion in the phase diagram is observed, although the amphiphilic concentration in both systems is very similar, about 5 per cent.

It has also been observed that less DaCl than DeOH is necessary to produce a biaxial phase: $[KL]/[DeOH] = 3$ and $[KL]/[DaCl] = 6$. This may be due to the inverse polarity of the DaCl molecule head with respect to the KL one. It would be easier for a DaCl than a DeOH molecule to go into the micelle.

The DaCl molecule in this new lyotropic liquid crystal must play the same role as the alcohol. This permits the growth of anisotropic aggregates.

With respect to the stability of the system, one can only say that it is more stable than the one with alcohol, and that the changes may be explained by water loss.

References

- [1] YU, L. J., and SAUPE, A., 1980, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1000.
- [2] BARTOLINO, R., CHIARANZA, T., MEUTI, M., and COMPAGNONI, R., 1982, *Phys. Rev. A*, **26**, 1116.
- [3] FIGUEIREDO NETO, A. M., LIEBERT, L., and GALERNE, Y., 1985, *J. phys. Chem.*, **89**, 3737.
- [4] GELBART, M. W., MCMULLER, E. W., MASTERS, A., and BEN-SHAUL, A., 1985, *Langmuir*, **1**, 101.
- [5] BODART, M., HOCHAPPEL, A., and LAURENT, M., 1988, *Molec. Crystals liq. Crystals*, **154**, 61.
- [6] EKWALL, P., 1975, *Advances in Liquid Crystals*, Vol. 1, edited by G. H. Brown (Academic Press), p. 1.
- [7] FIGUEIREDO NETO, A. M., and AMARAL, L. Q., *Molec. Crystals liq. Crystals*, **95**, 129.
- [8] GALERNE, Y., and MARCEROU, J. P., 1983, *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 2109.
- [9] GALERNE, Y., and MARCEROU, J. P., 1985, *J. Phys., Paris*, **46**, 81.
- [10] FIGUEIREDO NETO, A. M., GALERNE, Y., LIEVELUT, A. M., and LIEBERT, L., 1985, *J. Phys., Paris, Lett.*, **46**, L-499.
- [11] GALERNE, Y., FIGUEIREDO NETO, A. M., and LIEBERT, L., 1987, *J. chem. Phys.*, **87**, 1851.
- [12] BOONBRAHIM, P., and SAUPE, A., 1984, *J. chem. Phys.*, **81**, 2076. MELNIK, G., PHOTINOS, P., and SAUPE, A., 1989, *Phys. Rev. A*, **39**, 1597.
- [13] GALERNE, Y., and LIEBERT, L., 1985, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, 2449.
- [14] HOCHAPPEL, A., BODART, M., and LAURENT, M., 1981, *Molec. Crystals liq. Crystals*, **75**, 201.
- [15] MELNIK, G., and SAUPE, A., 1987, *Molec. Crystals liq. Crystals*, **145**, 95.
- [16] HOLMES, M. C., REYNOLDS, D. J., and BODEN, N., 1987, *J. phys. Chem.*, **91**, 5257.
- [17] BODEN, N., BUSHBY, R. J., JOLLEY, K. W., HOLMES, M. C., and SIXL, F., 1987, *Molec. Crystals liq. Crystals*, **152**, 37.
- [18] LIEBERT, L., and MARTINET, A., 1979, *J. Phys., Paris, Lett.*, **40**, L-363.
- [19] HENDRIKX, Y., CHARVOLIN, J., and RAWISO, M., 1984, *J. Colloid Interface Sci.*, **100**, 597.

Surface treatment of glass with ferrofluid to orient liquid
crystals

E. A. Oliveira and A. M. Figueiredo Neto

Instituto de Física-Universidade de São Paulo-P.O. Box 20516

Cep 01498 - São Paulo - SP - Brazil

Abstract: In many technological applications and physical investigations, well oriented liquid crystal films are required. To orient lyotropic liquid crystal a magnetic field is applied or the samples are dopped with ferrofluids. We propose a new method to orient lyotropic liquid crystal films using ferrofluid to treat the boundary surfaces of the sample holder. The orientation is due to mechanical coupling between needles of magnetic grains and the anisotropic micelles.

1. INTRODUCTION

Thermotropic liquid crystals are characterized by a long range orientational order of the anisotropic molecules. The direction of average orientation is the director n . The molecules can be oriented by an external field (electric or magnetic) or by a suitable treatment of the boundary surfaces.

Many techniques have been applied to achieve uniform alignment in liquid crystal films; rubbing (1,2), oblique evaporation (3), or coating by organic surfactants (4,5). These techniques have been widely used for applications using thermotropic liquid crystals.

Lyotropic liquid crystals are mixtures of amphiphilic molecules (6) and water. These molecules aggregate and form micelles, with typical dimensions of about 100 Å and the micelles are statistically biaxial (7).

Usually, lyotropic liquid crystal films are oriented by high magnetic fields, or by doping the liquid crystal with ferrofluids (8), which reduces the magnetic field intensity required for the alignment (9).

In ferronematic mixtures, i.e., uniaxial nematics doped with ferrofluids, the mechanical coupling between the director n and the anisotropic magnetic grains is the responsible for the orientation of the sample (10). The

magnetic grains are dispersed in the bulk of the sample and a collective effect of them orient the whole sample.

Uniform aligned liquid crystal films are required in fabrication of display devices and in physical investigations, for example, determination of material parameters, such as anisotropy of diamagnetic susceptibility, elastic constants^(10,11) and birefringence⁽¹²⁾.

In this work we report a new method to align lyotropic liquid crystal films using ferrofluid as a mechanical agent in the boundary surfaces of the sample holder. Taking into account the orientation process concerning the anisotropic magnetic grains of ferrofluid and n , we propose to fix these grains on the surface of a sample holder. In these conditions, the bulk would be oriented from the surfaces by means of the mechanical coupling.

2. EXPERIMENTAL

When a lyotropic mixture, in the uniaxial nematic calamitic phase (N_C), is introduced in a thin flat microslide, the director tends to orient parallel to the glass surfaces. As there is a degeneracy of the direction of orientation of n , many defects can be observed in the texture.

In order to orient the samples in the cells,

without a magnetic field, we use a surface treatment of the inner surfaces of the sample holders, with water-base ferrofluids. As sample holders we used microslides, 200 μm thick, from Vitro Dynamics and cells made with smooth glass plates, 25 μm thick.

The procedure for treating the surfaces is the following:

- a. the microslides are filled with the ferrofluid, or the glass plates are coated with a thin film of ferrofluid,
- b. the glass plates, or the microslides are placed in a magnetic field (1.5KG),
- c. in the presence of the magnetic field, the water of the ferrofluid is evaporated by a flux of hot air.

With this treatment small needles of ferrofluid particles are formed and fixed at the surfaces, with the big axis parallel to the field direction, as is shown in figure 1.

In our experiment we used two types of water-base ferrofluid; particles of Fe_3O_4 ⁽⁸⁾ (coated with oleic acid) and FeCo , an anionic ferrofluid (coated with charges) ^(13,14) (12,13). The concentrations used are, respectively, 2×10^{16} and 3.98×10^{16} grains/ cm^3 .

A lyotropic mixture of potassium laurate, decylammonium chloride and water ⁽¹⁵⁾, is placed in the sample holder and sealed. The N_C phase occurs in the temperature range from 15 to 35 $^{\circ}\text{C}$, and the experiments were made at temperatures about 20 $^{\circ}\text{C}$.

The samples are observed in a microscope between crossed polarizers. If the liquid crystal film is well oriented, by rotating the sample between the polarizers, we observe that when the director of the phase is parallel to the analyser or the polarizer, no light is transmitted. The orientation of the director can also be determined using a compensator (16).

3. RESULTS AND DISCUSSION

We observed that liquid crystals introduced in sample holder treated with ferrofluid oriented due to surface effects. The mechanical coupling between the magnetic needles and the anisotropic micelles produces the orientation of the director parallel to the direction of the needles.

The microslide presents micro channels, parallel to the length, that helps the alignment of the director of the N_C phase parallel to axis of the microslides.

Microslides, 200 μm thick, treated with ferrofluid, with the needles of magnetic grains parallel to the axis of the microslides result in well oriented samples, with few defects in the textures, compared to microslides without any treatment, and no magnetic field to align the phase director. This treatment favours the effect of micro channels in the inner surfaces of the microslides, and the

director orients parallel to the direction of the needles. Indeed, in some of them, the director orients uniformly just after the liquid crystal has been introduced, but as rule the orientation was observed after a period from 4 to 6 hours.

To assure that the alignment was due mainly to the magnetic needles, we fixed the needles of magnetic grains at 45 degrees from the axis of the microslides. The samples placed inside present an average orientation of $\vec{n}$ in the direction of the needles, but it is not very uniform and the reproducibility is not very good. This can be understood because, near the surfaces, there is a competition between the orientation imposed by the micro channels on the glass surfaces and the orientation imposed by the magnetic needles. The direction of the magnetic needles is not always parallel to the magnetic field because of the topological conditions of the surface.

The Fe_3O_4 ferrofluid showed to be better to treat microslides. The grains of the FeCo ferrofluid fix in the surface of the microslides, so quick, that the orientation produced by the magnetic field was not uniform. Microslides treated with the Fe_3O_4 ferrofluid present more uniform orientation of the needles and, consequently, of the director.

Cells made with smooth glass plates, 25 μm thick, were also treated with the two types of ferrofluids. The effect was more remarkable using the FeCo ferrofluid because

of the high concentration of the needles. In figure 2 the surface of a glass cell is shown as seen in the microscope, between crossed polarizers. The direction of the needles is parallel to polarized incident light in Figure 2a, and the areas between the needles are dark, because the director is oriented parallel to polarized incident light. In Figure 2b. the needles are at 45 degrees from the polarized incident light and the areas between the needles, now are bright. Using the same intensity of incident light to take the photos, the exposition time is 100 times greater for the first. That means that the transmittance of the sample in the geometry of b, is greater than in a.

Using 25 μm thick glass cells, the orientation is uniform and the results are reproducible. Most of the samples orient just after the the liquid crystal has been introduced. The orientation is comparable to the obtained in samples placed in high magnetic fields.

Acknowledgments: We thank Prof. F. A. Tourinho for furnishing the FeCo ferrofluid and Rita dos Santos for help in prepearing the glass cells.

Figure Captions:

Figure 1: Needles of ferrofluid fixed at the surface of the sample holdes. Optical microscopic observation.

Figure 2: Lyotropic nematic N_C phase observed between crossed polarizers. Sample holder 25 μm thick. The analiser and the polarizer are placed in the vertical and horizontal directions respectively, in the plane of the figure. FeCo ferrofluid

- a) needles parallel to the analyser direction
- b) needles 45° of the analyser director.

REFERENCES

- (1) D.W.Berreman, Phys. Rev. Lett., 28, 1683 (1972)
- (2) J. Cognard, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Suppl. Serie 1, 14 (1982)
- (3) J.L.Janning, Appl. Phys. Lett. 21, 173 (1972)
- (4) F.J.Kahn, Appl. Phys. Lett, 22, 386 (1973)
- (5) S. Naemura, J. Phys. (Paris) C3, 40, C3-514 (1979)
- (6) P. de Gennes "The Physics of Liquid Crystals", Clarendon Press, Oxford Univ., Oxford (1974)
- (7) L. Liebert and A. Martinet, J. Phys. (Paris), 40, L-363 (1979)
- (8) Y. Galerne, A. M. Figueiredo Neto and L. Liebert, J. Chem. Phys., 87, 1851 (1987)
- (9) F. Brochard and P. de Gennes, J. Phys. (Paris) 31, 691 (190)
- (10) T. Kroin and A. M. Figueiredo Neto, Phys. Rev A, 36, 2987 (1987)
- (11) T. Kroin, A. J. Palangana and A. M. Figueiredo Neto, Phys. Rev. A, 39, 5373 (1989)
- (12) Y. Galerne and J. P. Marcerou, J. Phys. (Paris), 46, 81 (1985)
- (13) F. A. Tourinho, These de Doctorat d'Etat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1988)
- (14) F. A. Tourinho, R. Franck, R. Massard and R. Perzynski, Progr. Coll. & Pol. Sci., 79, (1989)
- (15) E. A. Oliveira , L. Liebert and A. M. Figueiredo Neto,

Liq. Cryst.,4,(1989)

- (16) E. E. Wahlstrom "Optical Crystallograph",J. Wiley & Sons, New York (1969)

FIGURE 1

(a)

(b)

FIGURE 2

{ OLIVEIRA &
FIGUEREDO NETO }