UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

PROPRIEDADES ELÁSTICAS DE UM CRISTAL LÍQUIDO
LIOTRÓPICO NEMÁTICO NAS VIZINHANÇAS DA INTERFACE
SÓLIDO-CRISTAL LÍQUIDO.

Sandro Fontanini

Comissão Examinadora

Orientador: Prof. Dr. Antonio Martins Figueiredo Neto, U.S.P.

Prof. Dr. Carlos Castilla Becerra, U.S.P.

Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista, U.E.M.

Prof. Dr. Wagner Figueiredo, U.F.S.C.

Prof. Dr. Oscar Nassif de Mesquita, U.F.M.G.

Tese de doutoramento
apresentada ao Instituto
de Física da Universidade
de São Paulo.

A. Figueiredo
Sylvio Canuto
Prof. Sylvio Roberto Accioly Canuto
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

SÃO PAULO
1998

*data da
defesa 27/05/99*

530.429

F681P

D

ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Fontanini, Sandro

Propriedades Elásticas de um Cristal Líquido Liotrópico
Nemático nas Vizinhanças da Interface Sólido-Cristal
Líquido. São Paulo, 1998.

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

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada
Orientador: Prof. Dr. Antonio Martins Figueiredo Neto

Unitermos: 1. Propriedades Elásticas em Liotrópicos;
2. Cristais Líquidos Liotrópicos;
3. Interface Sólido-Cristal Líquido;
4. Liotrópicos Nemáticos; 5. Fluidos Complexos.

USP/IF/SBI - 003/98

A minha esposa e filhos pelo incentivo e apoio.

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho contou com a inestimável colaboração de pessoas e entidades as quais desejo manifestar meus sinceros agradecimentos:

Ao professor G.Barbero cujo curso ministrado na UEM me motivou a retomar os estudos na área dos cristais líquidos, gerando desta forma a partida para a realização do meu doutoramento, e pela sempre oportuna presença na sugestão e esclarecimento de aspectos teóricos da minha pesquisa.

Aos professores e colegas L.R.Evangelista, A.L.Alexe-Ionescu, R.S.Mendes, L. C. Malacarne, M.C.Salvadori, A.Strigazzi e novamente a G.Barbero, por suas marcantes contribuições em artigos gerados por este trabalho.

Aos professores e colegas de laboratório E.A.Oliveira (Beth), Odair G.Martins, Paulo Ricardo, Celso Y.Matuo e Márcia Magalhães, que me auxiliaram com detalhes, sugestões e procedimentos mais adequados para a realização das técnicas experimentais.

À Rita Tereza dos Santos, pela confecção das amostras, ao Ângelo e aos funcionários das oficinas mecânica e eletrônica, que contribuíram para o bom andamento da pesquisa.

Aos colegas do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá em particular aos professores Antônio José Palangana e José Noboru Maki e também as professoras e amigas Maria Izabel de Souza Lopes e Dalva Marim Beltrami pelo constante incentivo.

Agradeço de modo especial, ao meu orientador professor Dr. Antônio M. Figueiredo Neto pelo crédito em mim depositado, pelo tempo dedicado a minha orientação, e pela forma amigável com que sempre me atendeu durante a realização deste trabalho.

Agradeço também a Universidade Estadual de Maringá, a Universidade de São Paulo, e ao CNPq pelo apoio institucional e financeiro a esta pesquisa.

Sumário

Capítulo I : Introdução.

- 1.1 - A origem das forças intermoleculares. 8
- 1.2 - O cristal e o líquido. 9
- 1.3 - Os cristais líquidos. 10
- 1.4 - Constituintes básicos. 11
- 1.5 - Classificação. 13
- 1.6 - Simetrias das mesofases. 14
 - 1.6.1 - A fase nemática. 14
 - 1.6.2 - A fase colestérica. 16
 - 1.6.3 - A fase esmética. 17
- 1.7 - O ferrofluido. 18
- 1.8 - A influência da superfície sobre a ordem nemática. 19
 - 1.8.1 - A estrutura da interface. 20
- 1.9 - Mecanismos que produzem o ancoramento sobre substratos sólidos. 21
- 1.10 - Transição superficial, ancoramento. 22
- 1.11 - Determinação da constante elástica efetiva de *splay-bend*. 24
- 1.12 - Campos superficiais e a constante elástica de *splay-bend*. 26
- 1.13 - A influência de superfícies tratadas com diferentes filmes de Langmuir-Blodgett sobre a orientação dos cristais líquidos liotrópicos. 27
- 1.14 - Objetivos do trabalho. 28

Capítulo II : Parte teórica.

- 2.1 - Óptica dos cristais. 31
 - 2.1.1 - Os raios ordinário, extraordinário e a birrefringência. 31
 - 2.1.2 - Isóginas e curvas isocromáticas. 31
 - 2.1.3 - Equação de Fresnel para a propagação da luz nos cristais. 33

2.1.4 - Figuras de interferência produzidas por placas cristalinas uniaxiais.	35
2.1.5 - Cálculo da diferença de caminho óptico.	40
2.2 - Desenvolvimentos fenomenológicos.	42
2.2.1 - Meios ordenados e o parâmetro de ordem.	42
2.2.2 - O desenvolvimento de Landau.	43
2.2.3 - O desenvolvimento de Landau-Ginzburg.	44
2.2.4 - O desenvolvimento de Landau-de Gennes.	45
2.2.5 - Landau-de Gennes e a Teoria elástica de Frank-Oseen.	47
2.3 - Extensão do modelo elástico.	48
2.3.1 - A teoria elástica de Nehring-Saupe para os cristais líquidos nemáticos. A origem de k_{13} .	48
2.3.2 - Aproximação pseudo-molecular para a determinação das constantes elásticas em CLN.	50
2.4 - A medida de $\overline{K}_{13}$.	53
2.4.1 - O modelo teórico para a determinação da constante elástica efetiva K_{13} . A extensão do modelo elástico.	53
2.4.2 - O modelo teórico proposto para os CLL ferronemáticos.	57

Capítulo III : Procedimento experimental.

3.1 - A preparação da amostra.	65
3.2 - A microscopia óptica de luz polarizada (MOLP).	66
3.3 - Determinação das temperaturas de transição de fase.	67
3.4 - O <i>doping</i> com ferrofluido.	69
3.5 - Características do ferrofluido utilizado.	69
3.6 - O alinhamento homeotrópico.	70
3.7 - A vedação da amostra.	71

3.8 - A geometria do campo (o porta-amostra).	72
3.9 - As medidas.	73
3.10 - Filmes de Langmuir-Blodgett.	77

Capítulo IV : Resultados e discussões.

4.1 - Determinação da constante elástica efetiva de <i>splay-bend</i> para um CLL.	80
4.2 - A influência da superfície.	86
4.3 - Celas tratadas com diferentes filmes de Langmuir-Blodgett.	93
4.4 - Texturas e medidas da transmitância da luz em termotrópicos, e liotrópicos.	96

Capítulo V : Conclusões e perspectivas.

5.1 - Conclusões.	99
5.2 - Perspectivas.	100

Referências.	101
--------------	-----

Anexos.	106
---------	-----

A.1 - <i>Determination of the effective splay-bend elastic constant of a lyotropic nematic liquid crystal.</i>	
A.2 - <i>Surface fields and the splay-bend elastic constant.</i>	
A.3 - <i>Measurement of the splay-bend elastic constant in lyotropic ferronematic liquid crystals: The influence of the bounding surface.</i>	
A.4 - <i>Self-screening of the Langmuir-Blodgett films by a discotic micellar lyotropic liquid crystal.</i>	

Abstract

The effective splay-bend elastic constant K_{13} is studied by means of an optical technique for a lyotropic nematic liquid crystal. The ratio between K_{13} and the usual Frank elastic constant found in this experiment is positive and of the order of 1. The theoretical analysis shows that near the nematic-isotropic transition, the thermodynamical model for the temperature surface transition works reasonably well. In the low temperature region near the lamellar-nematic transition, important deviations from the theoretical behavior are observed. In order to interpret our experimental data, we propose a simple phenomenological extension of the thermodynamical model that takes into account the different contributions to the surface energy and of the residual lamellar order in the nematic phase. We show, furthermore, that the effective splay-bend elastic constant depends on the ferrofluid doping concentration. The influence of the surface treatment on the anisotropic part of the surface tension of a discotic micellar lyotropic nematic crystal doped with ferrofluid is analysed. Our results show that the flat glass surface, independently of the presence or of the absence of any treatment, stabilizes onto itself a lamellar layer- or bilayer - formed by the amphiphilic molecules of the liquid crystal. This layer screens the effect of the Langmuir-Blodgett film - or of the pure substrate without any treatment - on the alignment of the lyotropic nematic mesophase.

Resumo

Efetuamos o estudo da constante elástica efetiva de *splay-bend* K_{13} por técnicas ópticas para um cristal líquido liotrópico. Neste experimento encontramos a razão entre K_{13} e a constante elástica usual de Frank como sendo positiva e da ordem de 1. A análise teórica mostra que próximo à transição nemática-isotrópica o modelo termodinâmico para a temperatura de transição na superfície funciona razoavelmente bem. Na região de baixas temperaturas próxima à transição lamelar-nemática são observados desvios importantes do comportamento teórico. No sentido de interpretar os dados experimentais, propomos uma extensão fenomenológica simples do modelo termodinâmico que leva em conta as diferentes contribuições para a energia de superfície e a ordem lamelar residual próxima à superfície na fase nemática. Mostramos além disso que a constante elástica efetiva de *splay-bend* depende da concentração de ferrofluido na amostra. Analisamos também a influência do tratamento de superfície sobre a parte anisotrópica da tensão superficial de um cristal líquido liotrópico dopado com ferrofluido. Nosso resultado mostra que a superfície plana do vidro, independentemente da presença ou ausência de qualquer tratamento, estabiliza sobre si própria uma camada ou bicamada lamelar formada pelas moléculas anfífilas do cristal líquido. Esta camada blinda o efeito dos filmes de Langmuir-Blodgett, ou o substrato puro sem nenhum tratamento, sobre o alinhamento de mesofases nemáticas liotrópicas.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO.

1.1 - A origem das forças intermoleculares.

O grande sucesso obtido pela mecânica newtoniana levou os pesquisadores do século XIX a acreditar na possibilidade de que, partindo da interação entre as partículas constituintes dos materiais, poderiam descrever as propriedades dos sólidos, líquidos e também dos gases através de leis simples, similares à Lei da Gravitação [1.1].

Apesar de até o final daquele século nenhuma força ter sido suficientemente abrangente para explicar a grande variedade de fenômenos conhecidos, tais como as transições de fases, a tensão superficial, etc., demonstrava-se, como é sabido hoje, que as forças de interação deveriam ser de curto alcance.

Em 1873, época em que ainda havia dúvida sobre a existência de moléculas, van der Waals, tentando explicar o por que de os gases reais não obedecerem à lei do gás ideal, escreve uma equação de estado empírica em que considerava, além do volume molar do gás (v) o volume finito das moléculas (b), e introduzia na pressão (p) um novo termo (a/v^2) que levava em conta o efeito atrativo das forças intermoleculares de longo alcance das moléculas, hoje conhecidas como forças de van der Waals. Esta nova equação de estado;

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

foi o primeiro sucesso das teorias chamadas fenomenológicas. Nesta expressão a e b são constantes positivas características do gás em questão, R é a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta.

Com Boltzmann, Maxwell e Gibbs surgem os conceitos probabilísticos e termodinâmicos tais como energia livre e entropia, para descrever o comportamento das interações entre moléculas, encerrando com isto o ponto de vista puramente mecânico das forças intermoleculares. É o fim da era clássica.

No começo do século XX se reconhecia que as forças intermoleculares não possuíam uma natureza simples que pudessem ser obtidas de uma lei universal e somente após o nascimento e desenvolvimento da teoria quântica e a elucidação da estrutura eletrônica de átomos e moléculas, foi possível entender a origem das forças intermoleculares e derivarmos expressões para os potenciais envolvidos.

Hoje sabemos que a interação eletromagnética é, em princípio, a fonte de todas as interações intermoleculares que determinam as propriedades dos sólidos, líquidos, gases, o comportamento de partículas em soluções, as reações químicas e a organização de estruturas biológicas, mas sabemos também que existe um grande salto entre conhecermos a força entre duas moléculas isoladas e entendermos como o conjunto de tais moléculas se comporta [1.1].

1.2 - O cristal e o líquido.

Independente do conhecimento da natureza das interações responsáveis pelos estados da matéria, observações efetuadas na forma regular dos cristais levaram os primeiros pesquisadores a supor que estes eram constituídos a partir da repetição de blocos elementares. R.J.Haüy em 1784 no artigo "*Essai d'une théorie sur la structure des cristaux*" mostrou que o arranjo de partículas idênticas formando uma estrutura periódica tridimensional poderia ser expresso através de uma lei simples com os índices dos planos de um cristal (hkl) representados por números inteiros.

No ano de 1912, em um artigo intitulado "*Interference effects with Röntgen rays*", apresentado na Academia Bávara de Ciências em Munich, Laue desenvolveu uma teoria para a difração de raios X por uma estrutura periódica de átomos, e Friedrich e Knipping utilizando esta técnica efetuaram as primeiras observações experimentais constatando que os cristais eram constituídos por uma estrutura periódica e tridimensional de átomos [1.2].

À medida que aumentamos a temperatura, a distância média entre os átomos ou moléculas constituintes do cristal e as vibrações moleculares também aumentam, mas a

ordem na estrutura da rede é mantida. No ponto de fusão a amplitude das vibrações das moléculas faz com que estas abandonem seus sítios ocasionando a quebra abrupta da estrutura ordenada da rede cristalina, dando origem ao estado líquido [1.1]. Neste estado as propriedades físicas tais como a condutividade elétrica e térmica, a polarizabilidade etc, são isotrópicas, e o padrão de difração de raios X apresenta picos ou bandas difusas.

A diferença entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico pode ser expressa de outra forma: se definirmos a função de correlação $F(x)$, onde x é distância entre os átomos, como sendo a probabilidade de encontrarmos um átomo ou molécula em uma posição pré-determinada, quando a origem do sistema de referência se encontra sobre um dos átomos do sistema em análise, teríamos para um cristal um $F(x)$ periódico. Para um líquido a função de correlação vai a zero a uma distância microscópica de poucos átomos ou moléculas [1.3].

1.3 - Os cristais líquidos.

Existe uma classe de materiais orgânicos em que elevando-se a temperatura a transição entre os estados sólido e líquido não ocorre de forma abrupta, mas através de sucessivas transições envolvendo novas fases. A descoberta deste estado intermediário da matéria entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico é creditada ao botânico austríaco Friedrich Reinitzer [1.4], ao observar que alguns compostos derivados do colesterol possuíam dois pontos de fusão com diferentes propriedades.

Em 1904 Lehmann [1.5] fez um estudo sistemático de uma série de compostos orgânicos e encontrou muitos que exibiam propriedades similares às já encontradas nos compostos derivados do colesterol. Estes se comportavam como um líquido em suas propriedades mecânicas e como um sólido cristalino ao apresentar anisotropia em suas propriedades ópticas.

Confirmando as observações experimentais de Reinitzer e reconhecendo a existência desta fase intermediária, Lehmann denominou essas substâncias de cristais líquidos.

Friedel [1.6] em 1922 sistematizou as observações efetuadas até então, e para evitar a confusão que o nome cristal líquido poderia sugerir denominou este estado de mesomórfico ou mesofase para caracterizar essa nova fase.

Esquematizando os resultados observados o que temos, em função da temperatura, é o seguinte:

No intervalo de temperatura da mesofase, pelo fato do material se encontrar como um fluido, não existe, em geral, uma ordem posicional. Por outro lado, como apresenta anisotropia em suas propriedades físicas, algum tipo de ordem deve estar presente.

O cristal líquido é definido como sendo um estado da matéria no qual "o sistema apresenta uma ordem do tipo líquido em pelo menos uma direção do espaço e coexiste com algum grau de ordem posicional ou orientacional" [1.3].

1.4 - Constituintes básicos.

Pequenas moléculas orgânicas na forma de bastões ou discos, cadeias de polímeros e compostos anfifílicos, podem gerar as mesofases.

Para obtermos o cristal líquido, as moléculas ou agrupamento de moléculas constituintes devem apresentar anisotropia de forma, sendo que as mais observadas são alongadas ou do tipo disco.

Um padrão geral para as moléculas alongadas é constituído considerando um núcleo central rígido formado por anéis aromáticos ou ciclohexanos fortemente ligados que possuem em suas extremidades radicais flexíveis que podem ser polares ou não, e para as moléculas tipo disco o que se observa é uma estrutura central plana e rígida com diferentes substituintes, que se liga a cadeias alifáticas, como mostra a Figura 1.

Figura 1 : Tipos de moléculas orgânicas que geram as mesofases nemática e esmética nos cristais líquidos termotrópicos.

Políptídeos sintéticos e polímeros rígidos em solventes adequados apresentam a forma de longos bastões e em soluções concentradas estes sistemas formam mesofases. Fases similares são encontradas também em soluções contendo DNA (Ácido desoxiribonucléico) e também no TMV (Vírus mosaico do tabaco) e em fibras plásticas de pequenas dimensões [1.3].

Uma mistura de moléculas anfifílicas em um solvente pode originar mesofases líquido cristalinas. A molécula anfifílica é constituída por um ânion do tipo;

(onde n varia no intervalo de 12 a 20) mais um íon positivo que pode ser Na , K , NH_4 , ou outros. Quando esse tipo de molécula participa de uma mistura com um solvente, como por exemplo a água, a partir de uma concentração micelar crítica há a formação de agregados de moléculas anfifílicas. A cabeça polar tende a permanecer em contato com a água enquanto que a parte apolar da cadeia alifática a evita.

Em uma solução e para uma determinada concentração estas moléculas formam aglomerados de pequena anisometria que denominamos micelas. Estas moléculas anfílicas podem se organizar em forma de cilindros, planos ou estruturas mais complexas, como mostra a Figura 2.

Figura 2 : Moléculas anfílicas formando cilindros e planos.

1.5 - Classificação.

Os cristais líquidos se dividem em duas grandes categorias: os termotrópicos e os liotrópicos.

a - As mesofases termotrópicas compostas de moléculas de grande anisotropia de forma (bastões ou discos) apresentam como parâmetros mais relevantes nas transições de fases a temperatura e a pressão.

b - As mesofases liotrópicas que se compõe de uma mistura de moléculas anfílicas em um solvente tem como parâmetros relevantes não só a temperatura e pressão mas também as concentrações relativas de seus componentes.

1.6 - Simetrias das mesofases.

1.6.1 - A fase nemática.

O nome nemático, de origem grega, foi dado por G. Friedel, ao observar no microscópio de luz polarizada que determinadas amostras apresentavam texturas semelhantes a filamentos. Em laboratório o padrão de difração de raios X desta fase é formado por bandas difusas. Passamos a descrever as principais características da fase nemática.

Os centros de massa das moléculas não possuem uma ordem posicional de longo alcance e a função de correlação dos centros de massa é similar a que existe em um líquido isotrópico. Entretanto, como apresentam uma anisotropia de forma, as moléculas tendem a permanecer paralelas a uma direção preferencial chamada diretor e representada por um vetor unitário n , como mostra a Figura 3. Desta forma a fase nemática possui uma ordem orientacional de longo alcance. A direção de n é arbitrária e, na prática, pode ser imposta por fatores externos tais como os sulcos existentes no porta-amostra, campos elétricos ou magnéticos aplicados, etc. Os estados do diretor n e $-n$ são geralmente indistinguíveis. Experiências com ressonância magnética nuclear e medidas de birrefringência óptica nos cristais líquidos liotrópicos identificaram duas fases uniaxiais com anisotropia óptica de sinais contrários.

As fases nemáticas foram inicialmente classificadas como sendo do Tipo I, com anisotropia de susceptibilidade diamagnética positiva e anisotropia óptica negativa, onde na presença de um campo magnético intenso, n se orienta paralelamente a H , e do Tipo II, com anisotropia de susceptibilidade diamagnética negativa e anisotropia óptica positiva, com n se orientando perpendicularmente a H .

Figura 3 : Arranjo das moléculas em um nemático uniaxial.

(a) Moléculas em forma de bastões.

(b) Moléculas em forma de discos.

Charvolin e colaboradores [1.7] analisaram os resultados de difração de raios X e identificaram as unidades estruturais (micelas) das fases do Tipo I e Tipo II como sendo elipsóides prolatos e oblatos respectivamente. Denominaram estas mesofases de calamítica N_C (Tipo I) e discótica N_D (Tipo II).

Em 1980 Saupe e colaboradores [1.8] identificaram nos liotrópicos a fase biaxial N_B , que já havia sido prevista a partir de considerações de simetria por Fraiser [1.9] em 1970.

Quanto a forma das micelas, Figueiredo Neto e colaboradores [1.10], através dos resultados experimentais obtidos por diferentes técnicas, propuseram um modelo que justificava a existência das três fases nemáticas, ao qual denominaram: *Modelo das micelas intrinsecamente biaxiais*. Neste modelo, aplicado a misturas liotrópicas com pelo menos duas moléculas anfifílicas, as micelas apresentam uma simetria biaxial, com 3 eixos de simetria de ordem dois mutuamente perpendiculares. A dupla camada anfifílica fixa uma das dimensões da micela, denominada C. As outras dimensões A e B se encontram no plano perpendicular a esta dupla camada. No centro da região biaxial do diagrama de fases da mistura laurato de potássio decanol e água, a micela apresentou uma anisometria tal qual $A/B/C : 3/2/1$.

Estas dimensões sofrem ligeiras alterações em função da temperatura [1.11], mas não foram observadas modificações drásticas na forma das micelas na transição uniaxial para biaxial. São as flutuações orientacionais em torno destes eixos que originam as diferentes fases nemáticas. Na fase N_D a flutuação orientacional degenera um eixo ao longo da direção de C , que é o diretor da fase e é perpendicular a superfície maior da micela e na fase N_C a flutuação orientacional degenera um eixo que se situa no plano da superfície maior da micela. Na fase N_B estas flutuações orientacionais não degeneram em nenhum eixo e são de pequena amplitude em todas as direções [1.12].

1.6.2 - A fase colestérica.

Se dissolvermos em um cristal líquido que possui a fase nemática um composto que apresente atividade óptica (chiral), o diretor n deixará de ter uma direção preferencial no espaço e sofrerá uma torção helicoidal. Se considerarmos a direção z como a do eixo da hélice, ϕ como a magnitude do ângulo de fase, as componentes de n serão:

$$n_x = \cos(q_0 z + \phi)$$

$$n_y = \sin(q_0 z + \phi)$$

$$n_z = 0.$$

A estrutura é periódica ao longo de z e o período espacial : $L = \pi / |q_0|$.

Sob este ponto de vista a fase nemática pode ser considerada um colestérico com passo da hélice infinito, como mostra a Figura 4.

Nos liotrópicos colestéricos três tipos de mesofases foram identificadas: Ch_D colestérico discótico [1.13], Ch_{BX} colestérico biaxial [1.14, 1.15] e Ch_C colestérico calamítico [1.8, 1.13].

Figura 4 : Arranjo das moléculas na mesofase colestérica. A medida que nos deslocamos ao longo do eixo z , as moléculas constituintes desta fase sofrem uma torção como indicada pelo diretor n .

1.6.3 - A fase esmética.

Esta mesofase se caracteriza pelo fato das moléculas constituintes formarem camadas com espaçamento bem definido. Por outro lado os centros de massa das moléculas não apresentam ordem de longo alcance, no plano perpendicular à direção de repetição das camadas, podendo ser considerada como um líquido bidimensional.

Nos cristais líquidos que apresentam várias mesofases no intervalo sólido-líquido isotrópico a fase esmética é geralmente a que aparece a mais baixas temperaturas devido a sua maior ordem.

Dentre os vários esméticos observados por suas diferentes texturas, os mais comuns são os esméticos A e C.

Na fase esmética A, as moléculas se orientam em média perpendicularmente as camadas, cuja espessura é aproximadamente igual ao comprimento da molécula. O sistema é essencialmente uniaxial e as direções z e $-z$ são equivalentes.

Na fase esmética C, as moléculas se encontram inclinadas em relação ao plano das camadas. Neste caso o sistema apresenta um comportamento óptico biaxial. As fases esméticas A e C são mostradas na Figura 5.

Figura 5 : Esquema do arranjo das moléculas na fase esmética. (a) A, (b) C.

1.7 - O ferrofluido.

A anisotropia de susceptibilidade diamagnética dos cristais líquidos é da ordem de 10^{-6} quando a razão entre a magnetização e a intensidade magnética que a definem estiverem em unidades gaussianas. Isto faz com que para orientarmos a amostra utilizando-se um campo magnético externo é necessário uma intensidade da ordem de 10 kG. Uma forma de se obter a orientação das mesofases com campos magnéticos de baixa intensidade (10 a 100 G) é a adição de ferrofluido.

O ferrofluido é uma suspensão coloidal de partículas ferromagnéticas com dimensões típicas da ordem de $100\text{\AA}$, dispersas em um meio líquido que pode ser água ou óleo. Quando adicionadas às mesofases e sob a ação de um campo externo formam uma malha

orientada que por interações estéricas com as moléculas ou micelas do cristal líquido tendem a orientá-las. Como este *doping* é realizado com quantidades extremamente pequenas de ferrofluido ($\mu\text{l/ml}$), a maioria das propriedades físicas das mesofases não é alterada.

Dois tipos de ferrofluidos são atualmente utilizados [1.16]: os iônicos e os surfactados.

a - Os ferrofluidos surfactados são obtidos por trituração de óxidos magnéticos ou por reações químicas e revestidos com agentes surfactantes para evitar a sua aglutinação no solvente polar ou apolar.

b - Nos ferrofluidos iônicos, os grãos coloidais de material magnético (CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , etc) são sintetizados por condensação alcalina dos íons de ferro. Após carregados eletricamente, são dispersos numa solução aquosa. Neste caso a repulsão entre os grãos é de origem elétrica.

1.8 - A influência da superfície sobre a ordem nemática.

Como comentamos anteriormente as interações responsáveis pelos estados da matéria são em princípio de natureza elétrica. Segundo o teorema de Hellman-Feynman se a distribuição eletrônica é determinada pela solução da equação de Schrödinger, as forças intermoleculares poderão ser calculadas utilizando-se as leis do eletromagnetismo clássico. Mas, na realidade, como a solução exata para dois simples átomos de hidrogênio interagindo no vácuo já é de alta dificuldade, se considerarmos a complexidade das moléculas que se envolvem quando cristais líquidos interagem com substratos sólidos, a solução exata torna-se praticamente impossível.

Por ser este um tema de fronteira e pouco se conhecer sobre o assunto, os dados e informações obtidos experimentalmente são de grande importância para a elaboração de novos modelos teóricos.

1.8.1 - A estrutura da interface.

A influência de uma superfície que limita o cristal líquido nemático produz uma perturbação na ordem desta mesofase até uma espessura ζ próxima da superfície, definindo a região de transição ou interface como apresentamos na Figura 6.

Figura 6 : Definimos ζ como sendo a espessura da região de transição ou interface e a representa a direção de ancoramento do cristal líquido nemático nesta interface.

Para uma distância maior que ζ a ordem nemática é recuperada [1.17].

Nesta região a invariância translacional que caracteriza a fase nemática no volume deixa de existir devido a perturbação introduzida pela superfície. Como resultado desta quebra de simetria foram constatados diferentes modos de ordenamento das moléculas do cristal líquido na estrutura da interface. Dentre estes podemos citar [1.17]:

a - os centros de massa das moléculas próximas a superfície podem apresentar uma tendência a se localizar em um plano paralelo a esta. A ordem posicional induzida pela superfície se propaga ao longo da interface dando origem a camadas como observadas na fase esmética;

b - se a superfície sobre a qual depositamos o cristal líquido não for amorfa mas cristalina como por exemplo a grafite pirolítica altamente orientada utilizada no mi-

microscópio de força atômica, o que se observa é uma ordem orientacional e também posicional nas primeiras monocamadas da amostra em contato com a superfície, gerando desta forma uma ordem cristalina induzida pela superfície;

c - dependendo do tratamento efetuado sobre a superfície e do cristal líquido utilizado, podemos produzir neste uma ordem orientacional que pode ser gerada pelos microsulcos produzidos por fricção, filmes de Langmuir-Blodgett com diferentes compostos e com diferentes inclinações das moléculas depositadas, filmes de polímeros, surfactantes que induzirão uma ordem dipolar sobre moléculas que possuem cabeças polares, etc..

1.9 - Mecanismos que produzem o ancoramento sobre substratos sólidos.

Em substratos cristalinos atômicamente planos, deve existir uma interação substrato-molécula responsável pela orientação azimutal do cristal líquido nemático (CLN). Em filmes de polímeros nos quais se esfregou papel macio ou algodão sempre no mesmo sentido, as cadeias de polímeros se orientam na direção atritada e o diretor do cristal líquido se orientará paralelamente a elas. Neste caso também supõem-se que o mecanismo responsável pelo ancoramento seja a interação substrato-molécula [1.17].

Se o substrato é recoberto com um filme de surfactante formando camadas de cadeias alifáticas salientes da superfície como os pelos de um carpete, um possível mecanismo de alinhamento é o que leva as moléculas do cristal líquido nemático a penetrarem nestas camadas produzindo um alinhamento homeotrópico ou cônico [1.17].

Observou-se também [1.17] que nem sempre a direção do ancoramento é a gerada pela primeira monocamada em contato com o substrato. Quando isto ocorre se supõem que para a primeira monocamada este é o ângulo que minimiza a interação dipolo-dipolo, entre esta e o substrato.

Ranhas produzidas pela fricção de papel macio ou algodão sobre substratos amorfos como o vidro induzem uma orientação no cristal líquido nemático, cuja explicação pode ser dada pelo fato desta configuração de alinhamento ser a que minimiza a energia de

distorção elástica do sistema.

A minimização da energia livre do sistema é um mecanismo poderoso utilizado para descrever o ancoramento sobre substratos sólidos.

1.10 - Transição superficial, ancoramento.

A presença da superfície introduz automaticamente um acréscimo na energia livre de um cristal líquido nemático. Este acréscimo de energia é denominado de *energia de superfície*.

A orientação produzida pela superfície na interface substrato sólido-cristal líquido nemático é fixada por diferentes forças de interações que provêm em parte das interações entre as moléculas do cristal líquido e do substrato e em parte das interações entre as próprias moléculas do cristal líquido.

Esta orientação pode ou não depender da temperatura. Se depender da temperatura este fenômeno é denominado de *transição de alinhamento superficial induzido pela temperatura* ou *transição na superfície*, mesmo que o diretor na interface varie continuamente e que não ocorra uma transição no sentido convencional [1.18].

A transição superficial pode ser produzida por:

- a - alteração nas proporções de misturas binárias dos cristais líquidos;
- b - pelo fenômeno de adsorção;
- c - pela variação da temperatura;
- d - alterando a composição química do surfactante que recobre as superfícies.

A direção imposta ou seguida pelo diretor na interface substrato-cristal líquido nemático é denominada de *direção de ancoramento* e o trabalho realizado pelo torque para girar o diretor da sua orientação que minimiza a energia livre na interface para a atual, recebe o nome de *energia de ancoramento* [1.18].

Podemos facilmente esclarecer os conceitos acima estabelecidos se considerarmos a

orientação do diretor na interface entre o cristal líquido nemático ($z > 0$) e o substrato ($z < 0$) definida pelos ângulos: ϕ_s , ângulo azimutal de superfície e θ_s , ângulo polar de superfície, conforme a Figura 7.

Figura 7 : Representação do ângulo polar (θ_s) e azimutal (ϕ_s) do diretor na superfície e do ângulo polar (θ_o) e azimutal (ϕ_o) do eixo fácil e .

O acréscimo de energia livre γ por unidade de área depende da orientação do diretor na interface e pode ser escrito como:

$$\gamma = \gamma(\theta_o, \phi_o) + w(\theta_s - \theta_o, \phi_s - \phi_o)$$

onde θ_o e ϕ_o são os valores dos ângulos que minimizam a função γ e cuja direção é denominada de "eixo fácil".

O coeficiente $w > 0$ é denominado de *função energia de ancoramento* e representa o trabalho que deve ser realizado para girar o diretor da direção do eixo fácil para a atual.

Se o substrato é isotrópico γ independe de ϕ e devido à simetria da interface passa a depender somente do produto escalar entre o diretor n e a normal a superfície k ;

$$n \cdot k = \cos \theta_s.$$

Desta forma a energia livre γ pode ser escrita como um desenvolvimento de funções ortogonais em $\cos \theta_s$ (Fourier).

$$\gamma(\theta_s) = \gamma_0 + \gamma_1 \cos \theta_s + \gamma_2 \cos 2\theta_s + \dots \gamma_n \cos n\theta_s + \dots$$

onde para compostos não polares $\gamma_{2n-1} = 0$.

A expressão mais utilizada para a energia livre de superfície é a proposta por Rapini-Papoular que tem a forma :

$$\gamma(\theta_s) = \gamma'_0 + w_p \cos^2 \theta_s,$$

e que equivale a um desenvolvimento de γ em séries de Taylor, onde somente os primeiros termos não nulos são considerados. Nesta expressão γ'_0 representa a energia livre de superfície na ausência de torques que causem a deformação do diretor, e w_p a função energia de ancoramento.

A transição de alinhamento superficial, induzida pela temperatura, nos cristais líquidos nemáticos é um dos mais interessantes ramos de pesquisa da atualidade nesta área. Trabalhos teóricos e experimentais [1.19 -1.23] foram feitos no sentido de investigar o comportamento da energia de ancoramento superficial de um cristal líquido limitado por um substrato sólido.

1.11 - Determinação da constante elástica efetiva de *splay-bend*.

A teoria do contínuo proposta por Frank-Oseen [1.24] é utilizada com muito sucesso para a descrição do comportamento elástico do CLN em seu volume. Nesta teoria três constantes elásticas K_{11}, K_{22}, K_{33} são suficientes para a determinação das propriedades volumétricas do CLN, e são respectivamente denominadas de *splay*, *twist* e *bend*.

Para descrever a contribuição superficial na energia livre elástica, inicialmente Oseen [1.25] e posteriormente Nehring e Saupe [1.26] sugeriram que devemos levar em conta duas novas constantes elásticas quando a energia de ancoramento é considerada finita.

Elas são usualmente indicadas por k_{24} e k_{13} e denominadas de *saddle-splay* e constante elástica mista de *splay-bend*.

Recentemente cresceu o interesse de alguns grupos [1.20, 1.21, 1.27] na análise destas constantes pois como pode ser facilmente demonstrado [1.28] o termo k_{24} não introduz nenhuma dificuldade na solução analítica do problema. A introdução do termo k_{13} na energia total elástica torna o problema variacional mal posto pois a minimização da energia total elástica para encontrarmos as deformações elásticas do cristal líquido nemático não apresenta um mínimo absoluto.

No sentido de resolver o problema variacional, Barbero e colaboradores [1.29, 1.20] propuseram modificações na energia elástica de volume do CLN considerando termos que eram usualmente desprezados na teoria convencional, como veremos no Capítulo II.

Em experimentos convencionais onde a contribuição volumétrica é dominante, o termo de superfície pode ser desprezado e a teoria elástica do contínuo com as três constantes elásticas de Frank-Oseen funciona bem. Entretanto existem situações onde a contribuição superficial é dominante e o comportamento de alguns parâmetros físicos (tal como a birrefringência óptica) dá acesso a medida da *constante elástica efetiva de splay-bend* K_{13} , que é definida como a soma da constante elástica usual de *splay-bend* k_{13} e a constante elástica que aparece na energia de superfície proposta por Dubois-Violette e Parodi.

Como vimos, a transição superficial é um tipo de instabilidade induzida pela temperatura em CLN próximos à transição de fase nemático-isotrópico. Com base nesta instabilidade um modelo elástico foi proposto recentemente [1.21] para interpretar esta transição, no qual a dependência da orientação média do CLN com a temperatura é analisada.

Com base neste modelo [1.21], a razão entre a constante elástica efetiva de *splay-bend* K_{13} e a constante elástica usual de Frank $k = K_{11} = K_{22} = K_{33}$ foi medida por meio de técnicas ópticas. Esta razão mostrou ser positiva e da ordem de 1, o que levou a concluir que as forças de dispersão não são as mais importantes para os CLN termotrópicos usuais.

Para os CLN liotrópicos até o presente não havia na literatura resultados experimen-

tais para a razão K_{13}/k , que é denominada de constante elástica reduzida de *splay-bend*. Tais resultados são interessantes quando comparados com os termotrópicos, uma vez que nos liotrópicos espera-se que as forças estéricas sejam muito importantes.

1.12 - Campos superficiais e a constante elástica de *splay-bend*.

Campos externos aplicados sobre amostras de cristais líquidos podem produzir efeitos sobre a orientação desta. A interação entre campos externos e os nemáticos tem sido muito utilizadas para a determinação das constantes elásticas, dielétricas ou diamagnéticas destes materiais.

Devido a pequena anisotropia diamagnética dos cristais líquidos, o campo magnético externo aplicado pode ser considerado constante dentro da amostra analisada. Já com o campo elétrico tal resultado deixa de ser válido pois a anisotropia dielétrica destes materiais é muito elevada, o que leva o campo elétrico no interior da amostra a ser dependente da posição.

Existem outros efeitos que envolvem campos externos e são dependentes da posição. Dentre estes podemos citar:

a - em um nemático em contato com um material anisotrópico, a interação de van der Waals relacionada ao campo elétrico cai com z^{-3} , onde z é a distância a um ponto qualquer da interface;

b - a adsorção seletiva de íons que em uma camada de espessura da ordem do comprimento de blindagem de Debye (Debye *screening*), o campo elétrico decai exponencialmente.

A interação entre o campo superficial e o nemático pode apresentar uma dependência da energia de ancoramento com a espessura da amostra.

Recentemente foi analisada teoricamente a influência de campos superficiais sobre a orientação nemática, considerando ancoramento fraco [1.30]. Nesta aproximação, o alinhamento da amostra nemática resulta da competição entre o campo externo, dependente

da posição e localizado a uma distância microscópica da superfície, ou o campo superficial local, e a interação substrato-fase nemática.

Estas considerações nos levam a supor que a constante elástica de *splay-bend* que se mede deve possuir também uma contribuição extrínseca ligada ao substrato uma vez que a variação vizinha à superfície tem a mesma forma funcional que a da constante elástica de *splay-bend* como veremos a seguir [1.31].

1.13 - A influência de superfícies tratadas com diferentes filmes de Langmuir-Blodgett sobre a orientação dos cristais líquidos liotrópicos.

A orientação média superficial das moléculas de um cristal líquido termotrópico depende intensamente da composição química da superfície com a qual se encontra em contato. Este efeito pode ser explicado em termos da interação anisotrópica de van der Waals entre as moléculas da mesofase e as do substrato. De acordo com este ponto de vista, a parte anisotrópica da tensão superficial, responsável pela orientação superficial, depende das propriedades dielétricas dos dois meios [1.32].

Sabemos [1.33] que diferentes alinhamentos em cristais líquidos termotrópicos são obtidos se tratarmos a superfície isotrópica de vidros com diferentes surfactantes. Uma análise desta forma para os liotrópicos, até o momento e segundo o nosso conhecimento, não havia sido efetuada.

Em 1991 Oliveira e colaboradores [1.34] observaram o deslizamento da direção de ancoramento de um cristal líquido liotrópico calamítico sobre a superfície não tratada do vidro. Naquele trabalho foi investigada a resposta dinâmica do cristal líquido liotrópico devida à ação de um campo magnético. Os resultados experimentais foram explicados considerando a existência de uma bi-camada anfifílica (como no caso de uma estrutura lamelar) estabilizada pela superfície do vidro.

Para interpretar a orientação planar observada foi preciso utilizar o conceito de adesão [1.35]. Além disto, no caso estudado pelos autores, em princípio não existe nenhuma

direção privilegiada (definida como aquela na qual o diretor do nemático se alinha na ausência de distorções no volume). Entretanto existe um plano privilegiado uma vez que ocorre uma degeneração azimutal nas paredes da cela, devido a simetria da bi-camada.

A investigação experimental com os nemáticos calamíticos liotrópicos submetidos a um campo magnético mostrou de fato que a direção privilegiada local pode deslizar e girar sob a ação deste campo magnético [1.34].

1.14 - Objetivos do trabalho.

Feita esta revisão do estado em que se encontram os estudos sobre a influência da superfície na ordem nemática para os cristais líquidos em geral, poderemos dirigir nossa atenção de maneira mais específica para os liotrópicos, em temas que ainda se encontram em aberto na literatura.

Como objetivos do trabalho pretendemos:

a - determinar o valor da constante elástica efetiva de *splay-bend* K_{13} para o cristal líquido liotrópico $\text{DaCl} / \text{NH}_4\text{Cl} / \text{H}_2\text{O}$, utilizando a técnica da Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP), pela determinação da orientação do diretor no volume em função da variação da temperatura;

b - utilizando a MOLP, analisaremos a influência do ferrofluido sobre as propriedades de superfície da amostra liotrópica dopadas com diferentes concentrações de partículas magnéticas, isto é, possíveis alterações na constante elástica efetiva de *splay-bend* nesta situação devido às contribuições extrínsecas;

c - utilizando as técnicas da MOLP, e análise da transmitância da luz versus o ângulo de polarização (θ), analisaremos a influência do tratamento das superfícies de lâminas de vidro preparadas com diferentes filmes de Langmuir-Blodgett, sobre a parte anisotrópica da tensão superficial na amostra liotrópica dopada com ferrofluido;

d - propor um modelo teórico que justifique os resultados obtidos no intuito de entendermos qual a importância da contribuição extrínseca, característica da interação da

interface substrato-cristal líquido, para o valor da constante elástica efetiva de *splay-bend* nos cristais líquidos liotrópicos.

A estrutura da tese obedeceu a seguinte organização: no Capítulo II desenvolvemos a parte teórica ligada a óptica do procedimento experimental que utilizamos e os desenvolvimentos e modelos fenomenológicos usados na construção do nosso modelo teórico. No Capítulo III detalhamos o procedimento experimental e no Capítulo IV efetuamos a análise dos resultados e discussões. As conclusões e perspectivas se encontram no Capítulo V e nos Anexos estão as publicações geradas por este trabalho.

CAPÍTULO II

PARTE TEÓRICA.

2.1 - Óptica dos cristais.

2.1.1 - Os raios ordinário, extraordinário e a birrefringência.

O fenômeno da birrefringência ou dupla refração foi observado pela primeira vez por Erasmus Bartholinus em 1669 que fazendo incidir um feixe luminoso perpendicularmente a uma das faces de um romboedro de calcita, ao atravessá-lo se subdividia em dois. Um destes obedecia a lei de Snell e foi denominado de raio ordinário. O outro, que violava a lei de Snell, pois seu ângulo de refração era diferente de zero, foi denominado de raio extraordinário.

Fresnell e Arago (1811) demonstraram que os raios ordinário e extraordinário na calcita estavam polarizados perpendicularmente um em relação ao outro. A luz que compunha o raio ordinário vibrava formando um ângulo reto com o plano que continha a trajetória deste e o eixo óptico, e a luz que compunha o raio extraordinário vibrava no plano. O desdobramento destes raios, ou imagens, indicava que o índice de refração deveria variar de acordo com a direção de vibração da luz no cristal, fato que foi constatado [2.1].

2.1.2 - Isóginas e curvas isocromáticas.

Se houver uma substância anisótropa sobre a platina de um microscópio, transformado em conoscópio, em que os polarizadores estejam cruzados, a dupla refração fará com que apareçam figuras de interferência na ocular. As áreas e curvas destas figuras constituem as isóginas e curvas isocromáticas.

As isóginas são áreas escuras ou cinzentas que se deslocam ou não, quando giramos a platina do microscópio. As curvas isocromáticas são faixas ou áreas coloridas que se distribuem sistematicamente em relação às isóginas. As isóginas e curvas isocromáticas para cristais uniaxiais e biaxiais são mostradas na Figura 8.

Através da análise destas figuras de interferência podemos determinar a orientação óptica dos cristais, além de nos permitir uma estimativa da birrefringência, da espessura da lâmina estudada e do sinal óptico da amostra [2.1].

Em nosso trabalho uma das técnicas utilizadas é a medida da diferença de caminho óptico através do deslocamento das isóginas. Este deslocamento é introduzido pela mudança de orientação óptica da nossa amostra de cristal líquido em função da temperatura.

Figura 8 : Isóginas e curvas isocromáticas de cristais biaxiais (superior), uniaxiais (inferior a esquerda) e uniaxial com eixo óptico inclinado (inferior a direita).

2.1.3 - Equação de Fresnel para a propagação da luz nos cristais.

As figuras de interferência resultantes da passagem de uma radiação eletromagnética por um cristal, quando observadas por conoscopia, são o resultado da interação desta radiação com o meio. Partindo-se das equações de Maxwell para um meio isotrópico, não magnético $\mu = 1$ e não condutor, $\sigma = 0$ e considerando que o sinal eletromagnético tem uma dependência espaço-temporal do tipo $\{\exp i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})\}$ onde $\mathbf{k} = \frac{\omega n \mathbf{s}}{c}$, $\omega = 2\pi\nu$ e c a velocidade da luz, a relação entre o vetor deslocamento $\mathbf{D}$ e o campo elétrico $\mathbf{E}$ tem a forma:

$$\mathbf{D} = n^2 [\mathbf{E} - \mathbf{s}(\mathbf{s} \cdot \mathbf{E})]. \quad (2.1)$$

$\mathbf{s}$ é um vetor unitário perpendicular a superfície plana de fase constante da onda, cuja direção em meios anisótropos não coincide necessariamente com a direção de propagação da energia, e n o índice de refração do meio. A velocidade com que a superfície de fase constante se propaga c/n é denominada velocidade de fase [2.2].

Em um cristal anisotrópico, a resposta à excitação elétrica produzida pela radiação incidente não é a mesma em todas as direções. Esta anisotropia elétrica é introduzida na relação entre $\mathbf{D}$ e $\mathbf{E}$ através do tensor dielétrico $\overleftrightarrow{\epsilon}$

Em termos das componentes do tensor dielétrico, na notação de Einstein;

$$D_k = \epsilon_{kl} E_l.$$

Para que o princípio da conservação da energia não seja violado $\overleftrightarrow{\epsilon}$ deve ser real e simétrico, isto é:

$$\epsilon_{kl} = \epsilon_{lk}^* \text{ e } \epsilon_{kl} = \epsilon_{lk}.$$

Considerando a simetria de $\overleftrightarrow{\epsilon}$, a equação da densidade de energia elétrica $w_e = \frac{1}{2} \mathbf{E} \cdot \mathbf{D}$ pode ser colocada na forma da equação de um elipsóide. É possível então encontrar um sistema de coordenadas cartesianas ortogonais tal que somente as compo-

nentes $k = l$ apareçam. Este tensor é dito diagonalizável, e os novos eixos recebem a denominação de eixos principais.

$$\overleftrightarrow{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{pmatrix}.$$

As quantidades $\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z$, são os valores principais de $\overleftrightarrow{\epsilon}$, e neste sistema teremos:

$$D_x = \epsilon_x E_x, D_y = \epsilon_y E_y \text{ e } D_z = \epsilon_z E_z. \quad (2.2)$$

De (2.1) e (2.2) a equação para os eixos principais fica:

$$n^2 [E_k - s_k(s_l E_l)] - \epsilon_k E_k = 0,$$

ou como $k = l = (x, y, z)$,

$$E_k = \frac{n^2 s_k (\mathbf{E} \cdot \mathbf{s})}{n^2 - \epsilon_k}.$$

Em meios materiais onde $\mu \neq 1$ o mesmo desenvolvimento nos leva a:

$$E_k = \frac{n^2 s_k (\mathbf{E} \cdot \mathbf{s})}{n^2 - \mu \epsilon_k}. \quad (2.3)$$

Esta equação é formada por três equações lineares e homogêneas em (E_x, E_y, E_z) . Para valores não nulos das componentes, o determinante associado deve se anular. Então, n , as componentes de $\mathbf{s}(s_x, s_y, s_z)$ e as constantes dielétricas principais $\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z$, devem obedecer certas relações.

Multiplicando (2.3) por s_k e adicionando as três equações chega-se a:

$$\frac{1}{n^2} = \frac{s_x^2}{n^2 - \mu \epsilon_x} + \frac{s_y^2}{n^2 - \mu \epsilon_y} + \frac{s_z^2}{n^2 - \mu \epsilon_z}. \quad (2.4)$$

Definindo as velocidades principais de propagação como;

$$v_x = \frac{c}{\sqrt{\mu\epsilon_x}}, v_y = \frac{c}{\sqrt{\mu\epsilon_y}}, v_z = \frac{c}{\sqrt{\mu\epsilon_z}} \text{ e a velocidade de fase como } v_p = c/n,$$

e considerando que $s_x^2 + s_y^2 + s_z^2 = 1$ a eq.(2.4) é escrita como:

$$\frac{s_x^2}{v_p^2 - v_x^2} + \frac{s_y^2}{v_p^2 - v_y^2} + \frac{s_z^2}{v_p^2 - v_z^2} = 0. \quad (2.5)$$

As equações (2.4) e (2.5) são formas equivalentes da equação de Fresnel [2.2].

O resultado importante da análise da passagem de uma onda plana monocromática através de um meio anisotrópico é a possibilidade da existência de duas polarizações lineares e duas velocidades diferentes de propagação, em qualquer direção dada.

2.1.4 - Figuras de interferência produzidas por placas cristalinas uniaxiais.

Os cristais são classificados como uniaxiais quando duas ou mais direções cristalográficas equivalentes podem ser localizadas em um mesmo plano. Fazem parte deste grupo os cristais; trigonal, tetragonal e hexagonal. Se tomarmos o eixo z perpendicular ao plano das direções cristalográficas equivalentes então $\epsilon_x = \epsilon_y \neq \epsilon_z$.

Seja um feixe de luz monocromática linearmente polarizada incidindo perpendicularmente em uma placa cristalina de espessura h . Dentro desta, cada raio se subdivide em dois, com diferentes velocidades de propagação, e com seus vetores D' e D'' vibrando em duas direções mutuamente perpendiculares entre si e formando um ângulo reto com a normal à placa. Se ao deixar a placa introduzirmos um analisador em suas trajetórias, poderemos isolar as componentes de cada um dos raios em uma determinada direção e fazê-los interferir no plano focal da ocular como mostra a Figura 9.

Figura 9 : Componentes do feixe de luz monocromática linearmente polarizada que incide perpendicularmente em uma placa cristalina de espessura h . As componentes og e of são obtidas após a introdução do polarizador e analisador respectivamente.

Nesta figura, OP e OA são as direções do polarizador e analisador, que formam entre si um ângulo χ , e ϕ o ângulo entre OP e D' . A amplitude da luz incidente na placa está representada pelo vetor OE, paralelo à direção do polarizador. Suas componentes nas direções de D' e D'' serão:

$$Ob = E \cos\phi \text{ e } Oc = E \sin\phi.$$

O analisador transmitirá somente as componentes paralelas a OA cujas amplitudes serão:

$$Of = E \cos\phi \cos(\phi - \chi) \text{ e } Og = E \sin\phi \sin(\phi - \chi).$$

Ao emergir desta, estes raios apresentam uma diferença de fase δ dada por [2.2]:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} (n' - n'') h. \quad (2.6)$$

A intensidade resultante da interferência é dada por;

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \delta,$$

onde I_1 e I_2 são as intensidades das ondas.

No caso dos polarizadores estarem cruzados esta intensidade escrita em termos do quadrado das amplitudes toma a forma [2.2]:

$$I_{\perp} = E^2 \sin^2(2\phi) \sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right). \quad (2.7)$$

As curvas nas quais ϕ é constante são chamadas isóginas, e se δ é constante são chamadas de isócoras. As isóginas dependem da orientação do eixo óptico da placa e são independentes da espessura e do comprimento de onda, a menos que ocorra a dispersão de eixos, isto é, $\varepsilon = \varepsilon(\lambda)$. As isócoras dependem da direção da normal de onda e da espessura das placas. Este nome deriva do fato de que se uma luz monocromática é usada, as linhas formadas são de mesma coloração [2.2].

A figura formada pela interferência dos raios ao atravessar uma placa cristalina de faces paralelas inserida entre polarizadores cruzados é teoricamente obtida a partir das equações de Fresnel da normal de onda. A eq.(2.5) pode ser reescrita como:

$$s_x^2 (v_p^2 - v_y^2) (v_p^2 - v_z^2) + s_y^2 (v_p^2 - v_z^2) (v_p^2 - v_x^2) + s_z^2 (v_p^2 - v_x^2) (v_p^2 - v_y^2) = 0. \quad (2.8)$$

Para um cristal uniaxial com o eixo óptico na direção z , temos; $v_x = v_y = v_o$ e $v_z = v_e$ (v_o é a velocidade do raio ordinário e v_e do extraordinário). Então a eq.(2.8) assume a forma:

$$(v_p^2 - v_o^2) [(s_x^2 - s_y^2) (v_p^2 - v_e^2) + s_z^2 (v_p^2 - v_o^2)] = 0. \quad (2.9)$$

Se θ é o ângulo que a normal de onda s forma com o eixo z então: $s_x^2 + s_y^2 = \sin^2\theta$ e $s_z^2 = \cos^2\theta$, e a eq.(2.9) fica:

$$(v_p^2 - v_o^2) [(v_p^2 - v_e^2) \sin^2\theta + (v_p^2 - v_o^2) \cos^2\theta] = 0, \quad (2.10)$$

cuas raízes são:

$$v_p'^2 = v_o^2, \quad (2.11)$$

e

$$v_p'^2 = v_o^2 \cos^2 \theta + v_e^2 \sin^2 \theta. \quad (2.12)$$

De (2.11) e (2.12) teremos:

$$v_p'^2 - v_p''^2 = (v_o^2 - v_e^2) \sin^2 \theta. \quad (2.13)$$

Como a velocidade $v = c/n$, a eq.(2.13) pode ser reescrita como:

$$\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} = \left(\frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n_e^2} \right) \sin^2 \theta. \quad (2.14)$$

Em muitos casos a diferença entre estes índices de refração é pequena comparada com seus valores. Fazendo $\bar{n} = (n' + n'')/2$ e supondo que $n' = \bar{n} + \Delta n$ e $n'' = \bar{n} - \Delta n$ onde $\Delta n \ll 1$, o lado esquerdo da eq.(2.14), em uma primeira aproximação, fica igual a $n'' - n'$. Efetuando a mesma linha de raciocínio para o lado direito, a equação resultante toma a forma:

$$n'' - n' = (n_e - n_o) \sin^2 \theta. \quad (2.15)$$

Para uma incidência segundo um ângulo qualquer com a normal à superfície do cristal, a forma geral da diferença de fase δ passa a depender do ângulo médio (θ_2) de refração dos dois feixes no interior do cristal e é escrita como [2.2]:

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

então de (2.15):

$$\delta = \frac{2\pi h}{\lambda \cos \theta_2} (n_e - n_o) \sin^2 \theta. \quad (2.16)$$

Fazendo $\rho = h / \cos \theta_2$, que representa a trajetória média dos dois raios no interior da placa (ver Figura 10), a eq.(2.16) assume a forma:

$$\delta = \frac{2\pi \rho}{\lambda} (n_e - n_o) \sin^2 \theta.$$

O termo $\rho \sin^2 \theta = C$ onde $C = \text{constante}$, representa a superfície de diferença de fase constante.

Para visualizar a forma destas superfícies tomamos os eixos cartesianos com z ao longo do eixo óptico fazendo:

$$\rho^2 = x^2 + y^2 + z^2 \text{ e } \rho^2 \sin^2 \theta = x^2 + y^2.$$

Teremos para a diferença de fase constante:

$$(x^2 + y^2)^2 = C^2(x^2 + y^2 + z^2).$$

Esta superfície pode ser gerada pela rotação das curvas $x^4 = C^2(x^2 + z^2)$ ao redor do eixo z .

A grandes distâncias da origem ($z^2 \gg x^2$) a curva se aproxima assintoticamente de uma parábola

$$x^2 = \pm Cz.$$

Nas vizinhanças do eixo x ,

$$C^2 = \frac{x^4}{x^2 + z^2} = x^2 \left(1 - \frac{z^2}{x^2} + \dots \right)$$

a curva se aproxima da hipérbole

$$x^2 - z^2 = C^2$$

como pode ser visto na Figura 11.

Figura 10 : Representação da trajetória média ρ dos dois raios no interior da placa cristalina, responsável pela formação das figuras de interferência.

Figura 11: Superfície gerada pela rotação das curvas $x^2 = C^2(z^2 + z^4)$ ao redor de z .

2.1.5 - Cálculo da diferença de caminho óptico.

Das eqs.(2.11) e (2.12) considerando que $v = c/n$, teremos:

$$n'_p = n_o, \quad (2.17)$$

e

$$n_p'' = \frac{1}{\sqrt{\frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2}}}. \quad (2.18)$$

A diferença de caminho óptico entre os raios ordinário e extraordinário de um feixe de luz cujo vetor k é paralelo ao eixo z em um cristal líquido de espessura d é dada por:

$$\Delta = \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \Delta n(\theta) dz, \quad (2.19)$$

onde:

$$\Delta n(\theta) = n_o \left[\frac{1}{\sqrt{1 - \left(1 - \frac{n_o^2}{n_e^2}\right) \sin^2 \theta}} - 1 \right]. \quad (2.20)$$

Fazendo $R = \left(1 - \frac{n_o^2}{n_e^2}\right)$, teremos:

$$\Delta n(\theta) = n_o \left[\frac{1}{\sqrt{1 - R \sin^2 \theta}} - 1 \right]. \quad (2.21-a)$$

Para $R \ll 1$ podemos escrever:

$$\Delta n(\theta) = \frac{1}{2} n_o R \sin^2 \theta,$$

devolvendo este resultado na eq.(2.19) e considerando no volume $\theta(z) = \phi_b$ teremos;

$$\Delta = \frac{1}{2} n_o R d \sin^2 \phi_b$$

e no limite de pequenos ângulos:

$$\Delta = \frac{1}{2} n_o d R \phi_b^2. \quad (2.21-c)$$

2.2 - Desenvolvimentos fenomenológicos.

2.2.1 - Meios ordenados e o parâmetro de ordem.

Um meio é dito ordenado quando é possível definirmos um parâmetro de ordem, isto é, uma propriedade que existe dentro de certo intervalo de temperaturas, e que se anula fora deste. Como exemplos podemos citar a magnetização dos materiais ferromagnéticos, que desaparece quando $T = T_c$ (Temperatura de Curie), o grau de organização das moléculas em um cristal líquido na fase ordenada, que também desaparece quando atinge a temperatura de transição para a fase isotrópica, etc.

Estes meios ordenados, nos quais ocorre uma transição de fase, podem ser caracterizados por um parâmetro de ordem que tanto pode ser um escalar, um vetor como um tensor. A determinação em cada temperatura dos valores de equilíbrio e amplitudes de flutuações deste parâmetro determinam o estado do sistema e passam a ser fundamentais na teoria das transições de fases [1.3, 2.4].

Em 1937 Landau propõe uma teoria fenomenológica sobre a dependência funcional da densidade de energia livre, do parâmetro de ordem e suas derivadas espaciais, próximo a uma transição de fase de segunda ordem. Nesta região a função densidade de energia livre pode ser desenvolvida em série de Taylor do parâmetro de ordem e suas derivadas espaciais, onde os coeficientes do desenvolvimento são dependentes da temperatura, pressão e outras grandezas ligadas à transição de fases. Os coeficientes do desenvolvimento são obtidos levando-se em conta as simetrias e características que o problema exige. De posse dos coeficientes não nulos, determinamos o parâmetro de ordem impondo que a densidade de energia livre seja mínima.

Esta teoria foi generalizada por de Gennes que, definindo um parâmetro de ordem tensorial, passa a incluir as transições de fases de primeira ordem, como as que ocorrem nos cristais líquidos [1.3].

2.2.2 - O desenvolvimento de Landau.

Em um meio uniforme no qual o parâmetro de ordem (σ) não depende das coordenadas espaciais, a densidade de energia livre de Landau f pode ser expressa como:

$$f = f(\sigma, T),$$

onde T é a temperatura.

Se o sistema apresentar uma transição de fases de segunda ordem em $T = T_c$ se espera $\sigma = 0$ para $T > T_c$ e $\sigma \neq 0$ para $T < T_c$.

Como em uma transição de fases de segunda ordem o valor de σ varia continuamente e pode ser arbitrariamente pequeno próximo de $T = T_c$, a densidade de energia livre, nesta região, é desenvolvida em série de potências onde são considerados suficientes somente os primeiros termos do desenvolvimento em torno de $\sigma = 0$:

$$f(\sigma, T) = f(0, T) + \left(\frac{\partial f}{\partial \sigma}\right)_0 \sigma + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \sigma^2}\right)_0 \sigma^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^3 f}{\partial \sigma^3}\right)_0 \sigma^3 + \frac{1}{24} \left(\frac{\partial^4 f}{\partial \sigma^4}\right)_0 \sigma^4 + \dots \quad (2.22)$$

Fazendo

$$\lambda(T) = \left(\frac{\partial f}{\partial \sigma}\right)_0, A(T) = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \sigma^2}\right)_0, B(T) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 f}{\partial \sigma^3}\right)_0, C(T) = \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^4 f}{\partial \sigma^4}\right)_0$$

e chamando $f_0(T) = f(0, T)$ a equação (2.22) fica:

$$f(\sigma, T) = f_0(T) + \lambda(T) \sigma + \frac{1}{2} A(T) \sigma^2 + \frac{1}{3} B(T) \sigma^3 + \frac{1}{4} C(T) \sigma^4. \quad (2.23)$$

Os coeficientes do desenvolvimento λ, A, B, C , são obtidos a partir de considerações físicas. Se existir a simetria $f(\sigma, T) = f(-\sigma, T)$, os coeficientes das potências ímpares do parâmetro de ordem se anulam; $\lambda(T) = B(T) = 0$.

Landau considera que o coeficiente $C(T)$ deve variar lentamente com a temperatura se comparado a $A(T)$, o que permite a sua substituição por uma constante $C > 0$ próximo à transição. A análise de que em torno de $T = T_c$, σ deve minimizar $f(\sigma, T)$, o leva a escrever o coeficiente $A(T)$, na forma:

$A(T) = a(T - T_c)$ onde a é uma constante positiva.

A equação (2.23) pode ser reescrita como:

$$f(\sigma, T) = f_0(T) + \frac{1}{2}a(T - T_c)\sigma^2 + \frac{1}{4}C(T)\sigma^4, \quad (2.24)$$

onde $a, C > 0$.

2.2.3 - O desenvolvimento de Landau-Ginzburg.

Se o parâmetro de ordem sofrer variações espaciais, isto é; $\sigma = \sigma(\mathbf{r})$ então: $\partial\sigma_i/\partial x_j \neq 0$. Os índices i e j representam as componentes cartesianas (x, y, z) .

Tal situação pode ocorrer não só em deformações existentes no interior do meio como nas vizinhanças das superfícies limitadoras do sistema. Nestas regiões é de se esperar que a densidade de energia livre não uniforme seja maior ou igual a do meio uniforme; $f_{NU} \geq f_U$.

Esta nova função é escrita como:

$$f_{NU} = f_{NU}\left(\sigma_i, \frac{\partial\sigma_i}{\partial x_j}, T\right).$$

Se $\partial\sigma_i/\partial x_j$ é um infinitésimo, o desenvolvimento assume a forma:

$$f_{NU} = f_{NU}(\sigma_i, 0, T) + \left[\frac{\partial f_{NU}}{\partial\left(\frac{\partial\sigma_i}{\partial x_j}\right)}\right]_0 \frac{\partial\sigma_i}{\partial x_j} + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 f_{NU}}{\partial\left(\frac{\partial\sigma_i}{\partial x_j}\right)\partial\left(\frac{\partial\sigma_k}{\partial x_l}\right)}\right]_0 \frac{\partial\sigma_i}{\partial x_j} \frac{\partial\sigma_k}{\partial x_l} + \dots \quad (2.25)$$

Fazendo

$$\beta_{ij} = \left[\frac{\partial f_{NU}}{\partial\left(\frac{\partial\sigma_i}{\partial x_j}\right)}\right]_0 \text{ e } K_{ijkl} = \left[\frac{\partial^2 f_{NU}}{\partial\left(\frac{\partial\sigma_i}{\partial x_j}\right)\partial\left(\frac{\partial\sigma_k}{\partial x_l}\right)}\right]_0,$$

a eq.(2.25) é reescrita como:

$$f_{NU} \left(\sigma_i, \frac{\partial \sigma_i}{\partial x_j}, T \right) = f_U (\sigma, T) + \beta_{ij} \frac{\partial \sigma_i}{\partial x_j} + \frac{1}{2} K_{ijkl} \frac{\partial \sigma_i}{\partial x_j} \frac{\partial \sigma_k}{\partial x_l}, \quad (2.26)$$

onde $f_U (\sigma, T) = f_{NU} (\sigma_i, 0, T)$.

A análise dos coeficientes torna-se mais clara no caso unidimensional em que $\sigma = \sigma (z)$.

Nesta situação:

$$f_{NU} \left(\sigma, \frac{\partial \sigma}{\partial z}, T \right) = f_U + \beta \frac{\partial \sigma}{\partial z} + \frac{1}{2} K \left(\frac{\partial \sigma}{\partial z} \right)^2$$

Como $\partial \sigma / \partial z$ pode ser negativo e como $f_{NU} \geq f_U$, faz-se $\beta = 0$, e a equação (2.26) passa a ser escrita como:

$$f_{NU} = f_U + \frac{1}{2} K \left(\frac{\partial \sigma}{\partial z} \right)^2. \quad (2.27)$$

No caso geral:

$$f_{NU} = f_U + \frac{1}{2} K_{ijkl} \frac{\partial \sigma_i}{\partial x_j} \frac{\partial \sigma_k}{\partial x_l}. \quad (2.28)$$

Existem materiais para os quais $\beta \neq 0$, o que leva a energia livre do estado distorcido a não ser um mínimo. Como exemplo, nos cristais líquidos é o que ocorre com os colestéricos.

2.2.4 - O desenvolvimento de Landau-de Gennes.

Nos cristais líquidos a transição de fase nemática-isotrópica é de primeira ordem, pois em $T = T_c$ ocorre uma descontinuidade no parâmetro de ordem, que salta de zero na fase isotrópica para um valor não nulo na fase nemática.

Para os CLN, de Gennes define o parâmetro de ordem como o tensor quadrupolar $\overline{Q}_{ij}(\mathbf{r})$ cujas componentes são escritas como:

$$Q_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{3}{2} S(\mathbf{r}) \left[n_i(\mathbf{r}) n_j(\mathbf{r}) - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right], \quad (2.29)$$

onde $n_i(\mathbf{r})$ são as componentes cartesianas do diretor $\mathbf{n}$ do CLN, δ_{ij} as componentes do

tensor identidade e $S(\mathbf{r})$ o parâmetro de ordem escalar. O novo desenvolvimento para f contém somente as combinações escalares de $\overleftrightarrow{Q}(\mathbf{r})$ e de suas derivadas espaciais. O termo linear em $\overleftrightarrow{Q}(\mathbf{r})$ é eliminado pois $Q_H(\mathbf{r})$, que é o traço de $\overleftrightarrow{Q}(\mathbf{r})$, é identicamente nulo. Observação: Já para os cristais líquidos liotrópicos Toledano e colaboradores [2.3] demonstram que o traço $\overleftrightarrow{Q}(\mathbf{r})$ não deve se anular. As implicações desse resultado nos cálculos apresentados a seguir ainda se encontram em fase de análise. O mesmo ocorre com o coeficiente do termo linear na derivada espacial de $\overleftrightarrow{Q}(\mathbf{r})$ pois não podemos construir um escalar com esta derivada. Já o termo cúbico, que era eliminado nas transições de fase de segunda ordem, neste desenvolvimento é mantido pois é possível construir um escalar partindo de três tensores e também porque $\overleftrightarrow{Q}(\mathbf{r})$ e $\overleftrightarrow{Q}(-\mathbf{r})$ nos cristais líquidos representam estados diferentes [2.4].

Como a densidade de energia livre deve ser simétrica ao redor de $\overleftrightarrow{Q}(\mathbf{r}) = 0$, e como o traço da matriz resultante de um produto de matrizes é um escalar, o desenvolvimento de Landau-de Gennes assume a forma:

$$f = \frac{1}{2}A_{ijkl}Q_{ij}Q_{kl} + \frac{1}{3}B_{ijklmn}Q_{ij}Q_{kl}Q_{mn} + \frac{1}{4}C_{ijklmnpq}Q_{ij}Q_{kl}Q_{mn}Q_{pq} + \frac{1}{2}K_{ijklmn}Q_{ij,k}Q_{lm,n}, \quad (2.30)$$

onde $Q_{ij,k} = \partial Q_{ij} / \partial x_k$.

No caso de $\overleftrightarrow{Q}$ ser independente da posição, a densidade de energia livre da fase nemática uniforme é escrita como:

$$f_U = \frac{1}{2}A_{ijkl}Q_{ij}Q_{kl} + \frac{1}{3}B_{ijklmn}Q_{ij}Q_{kl}Q_{mn} + \frac{1}{4}C_{ijklmnpq}Q_{ij}Q_{kl}Q_{mn}Q_{pq}. \quad (2.31)$$

Decompondo os tensores A , B e C em termos do tensor unitário de componentes δ_{ij} a eq. (2.31) pode ser escrita na forma:

$$f_U = \frac{1}{2}a(T - T_c^*)Q_{ij}Q_{ji} + \frac{1}{3}BQ_{ij}Q_{jk}Q_{ki} + \frac{1}{4}\left[C_1(Q_{ij}Q_{ji})^2 + C_2Q_{ij}Q_{jk}Q_{kl}Q_{li}\right], \quad (2.32)$$

onde T_c^* é uma temperatura um pouco abaixo de T_c . É interpretada fisicamente como a

temperatura abaixo da qual o super-resfriamento torna-se impossível. $a > 0$, B , C_1 e C_2 são independentes da temperatura. Substituindo a eq.(2.29) em (2.32) teremos:

$$f_U = \frac{3}{4}a(T - T_c^*)S^2 + \frac{1}{3}BS^3 + \frac{9}{16}CS^4, \quad (2.33)$$

onde $C = C_1 + \frac{1}{2}C_2$. [2.4].

2.2.5 - Landau-de Gennes e a Teoria elástica de Frank-Oseen.

Supondo $\vec{Q}$ dependente da posição, o cristal líquido nemático passa a ser descrito pelo tensor $Q_{ij} = Q_{ij}(\mathbf{r})$, então $Q_{ij,k} = \partial Q_{ij} / \partial x_k \neq 0$, o que faz com que o termo do desenvolvimento de Landau-de Gennes $\frac{1}{2}K_{ijklmn}Q_{ij,k}Q_{lm,n}$ não só não se anule como passe a ser associado à energia de distorção, cujo significado é similar a densidade de energia elástica da teoria da elasticidade de Frank-Oseen [1.24, 1.25].

Considerando S uniforme, o termo elástico do desenvolvimento de Landau-de Gennes é escrito como a densidade de energia elástica proposta por Frank-Oseen, onde $\vec{K}$ assume o papel do tensor elástico.

$$f_e = \frac{1}{2}K_{ijklmn}Q_{ij,k}Q_{lm,n} = \frac{1}{2} \left[K_{11}(\text{divn})^2 + K_{22}(\mathbf{n} \cdot \text{rotn})^2 + K_{33}(\mathbf{n} \times \text{rotn})^2 \right]. \quad (2.34)$$

Esta equação é a expressão fundamental da teoria do contínuo para os CLN [2.4].

Nesta aproximação $K_{11} = K_{33} = \alpha S^2$ e $K_{22} = \beta S^2$ onde α e β são independentes da temperatura. A relação $K_{11} = K_{33}$ é válida somente nas vizinhanças de $T = T_c$. Na fase nemática usual $K_{11} \neq K_{33}$ [2.5].

2.3 - Extensão do modelo elástico.

2.3.1 - A teoria elástica de Nehring-Saupe para os CLN.

A origem de k_{13} .

Uma nova proposta para a teoria elástica, desenvolvida por Nehring-Saupe, passa a considerar o termo linear na derivada espacial de segunda ordem das componentes do diretor. Este termo contribui para a densidade de energia livre pois é da mesma ordem que os termos quadráticos das derivadas espaciais de primeira ordem. A densidade de energia livre é escrita como:

$$\begin{aligned} f_d(Q_{ij,k}, Q_{ij,kl}) = & f_d(0) + \frac{1}{2} K_{ijklmn} Q_{ij,k} Q_{lm,n} + N_{ijkl} Q_{ij,kl} \\ & + \frac{1}{2} M_{ijklmnpq} Q_{ij,kl} Q_{mn,pq} + R_{ijklmnp} Q_{ij,k} Q_{lm,np}. \end{aligned} \quad (2.35)$$

Os coeficientes dos termos de segunda ordem K , M e R , são considerados independentes da temperatura e decompostos em termos do tensor unitário. R é nulo pois contém um número ímpar de índices e somente tensores com números pares de índices podem ser construídos com o tensor unitário.

O tensor $\overleftrightarrow{N}$ é decomposto em termos do tensor unitário e do tensor parâmetro de ordem.

Considerando que; $N_{ijkl} = N_{jikl} = N_{ijlk} = N_{jilk}$, teremos:

$$N_{ijkl} = N_1 \delta_{ij} \delta_{kl} + \frac{1}{2} N_2 (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) + N_3 \delta_{ij} Q_{kl} + N_4 \delta_{kl} Q_{ij} + \frac{1}{2} N_5 (\delta_{ik} Q_{jl} + \delta_{il} Q_{jk}). \quad (2.36)$$

Então a terceira parcela da eq.(2.35) fica:

$$N_{ijkl} Q_{ij,kl} = N_1 Q_{ii,kk} + N_2 Q_{ij,jj} + N_3 Q_{kl} Q_{ii,kl} + N_4 Q_{ij} Q_{ij,kk} + N_5 Q_{jl} Q_{ij,il}. \quad (2.37)$$

Como $Q_{ii} = 0$ (traço de $\overleftrightarrow{Q}$) os termos em N_1 e N_3 não contribuem para a energia elástica.

A eq.(2.37) pode ser colocada na forma:

$$N_{ijkl}Q_{ij,kl} = N_2 (Q_{ij,i})_{,j} + N_4 (Q_{ij}Q_{ij,k})_{,k} + N_5 (Q_{ji}Q_{ij,i})_{,i} + [N_4 Q_{ij,k}Q_{ij,k} + N_5 Q_{ji,i}Q_{ij,i}] \quad (2.38)$$

Considerando a situação de ancoramento forte, a energia total da amostra de um CLN é obtida pela integral da eq.(2.35) :

$$F = \iiint f_d (Q_{ij,k}Q_{ij,kl}) dV,$$

onde V é o volume ocupado pela amostra.

Usando o teorema de Gauss após a substituição de (2.38) em (2.35) a integral é escrita como:

$$F = \frac{1}{2} \iiint [K_{ijklmn}^* Q_{ij,k}Q_{lm,n} + M_{ijklmnpq} Q_{ij,kl}Q_{mn,pq}] dV + \iint [N_2 Q_{im,j} + N_4 Q_{ij}Q_{ij,m} + N_5 Q_{ji}Q_{m,j,i}] \nu_m d\Sigma. \quad (2.39)$$

Nesta equação Σ é a superfície de V e ν o vetor unitário perpendicular a $d\Sigma$.

K^* é o novo tensor elástico ligado às derivadas espaciais de primeira ordem, renormalizadas por N_4 e N_5 . Considerando que $\mathbf{n} \cdot \mathbf{n} = 1$ e $n_i n_{i,j} = 0$ chega-se a:

$$N_2 Q_{im,i} \nu_m = N_2 S(\mathbf{n} \text{div} \mathbf{n} - \mathbf{n} \times \text{rotn}) \cdot \nu,$$

$$N_4 Q_{ij}Q_{ij,m} \nu_m = 0,$$

$$N_5 Q_{ji}Q_{m,j,i} \nu_m = \frac{1}{3} N_5 [2 (\mathbf{n} \times \text{rotn}) + \mathbf{n} \text{div} \mathbf{n}] \cdot \nu.$$

O termo de superfície da eq.(2.39) é então escrito na forma:

$$\iint_{\Sigma} [k_{13} (\mathbf{n} \cdot \text{div} \mathbf{n}) - k_{24} (\mathbf{n} \cdot \text{div} \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \text{rot} \mathbf{n})] \cdot \nu d\Sigma,$$

onde $k_{13} = 2N_2S + \frac{1}{3}N_3S^2$ e $k_{24} = N_2S + \frac{2}{3}N_3S^2$.

k_{13} e k_{24} são as constantes elásticas introduzidas por Nehring e Saupe e denominadas respectivamente de *splay-bend* e *saddle-splay* [2.5][2.6].

2.3.2 - Aproximação pseudo-molecular para a determinação das constantes elásticas em cristais líquidos nemáticos.

Recentemente R.Barberi e G.Barbero [2.7], mostraram que os termos lineares nas derivadas espaciais de segunda ordem, desempenham um papel fundamental na determinação das constantes elásticas, quando se considera determinadas forças intermoleculares que dão origem à fase nemática.

A aproximação pseudo-molecular [2.7] considera a lei de interação entre dois pequenos volumes no interior do meio como sendo do tipo $G(\mathbf{n}, \mathbf{n}', \mathbf{r})$.

Um elemento de volume $d\tau$, localizado em $\mathbf{R}$, e o outro $d\tau'$ em $\mathbf{R}' = \mathbf{R} + \mathbf{r}$, possuem suas orientações nemáticas caracterizadas por $\mathbf{n} = \mathbf{n}(\mathbf{R})$ e $\mathbf{n}' = \mathbf{n}(\mathbf{R}')$ respectivamente.

$G(\mathbf{n}, \mathbf{n}', \mathbf{r})$ pode ser desenvolvido em série de potências da forma:

$$G(\mathbf{n}, \mathbf{n}', \mathbf{r}) = - \sum_{a,b,c} J_{a,b,c}(r) (\mathbf{n} \cdot \mathbf{u})^a (\mathbf{n}' \cdot \mathbf{u})^b (\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}')^c \quad (2.40)$$

onde $\mathbf{u} = \frac{\mathbf{r}}{r}$, e a constante de acoplamento $J_{a,b,c}$ depende somente do módulo de $\mathbf{r}$ e não de sua direção, desde que a lei de interação seja invariante com respeito à rotação.

Considerando $|\mathbf{n} - \mathbf{n}'| = |\mathbf{n}(\mathbf{R}') - \mathbf{n}(\mathbf{R})| \ll 1$ é possível desenvolvermos (2.40) em série de potências de $\delta\mathbf{n} = \mathbf{n}' - \mathbf{n}$. Para se obter a densidade de energia elástica desenvolve-se δn_i em série de potências de x_i que são as componentes cartesianas de $\mathbf{r}$.

A densidade de energia livre f é obtida integrando o resultado do desenvolvimento de G no volume V_N que inclui o volume delimitado pela lei de interação e as dimensões moleculares.

$$f(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \int \int \int G(\mathbf{n}, \mathbf{n}', \mathbf{r}) d\mathbf{v}.$$

Como dependendo da forma e da anisotropia das moléculas esta integral teria difícil solução, considera-se para simplificar os cálculos, uma aproximação esférica. Na aproximação de campo médio, o resultado para a densidade de energia elástica do CLN é:

$$f = f_o + \frac{1}{2} \left[K_{11} (\text{div} \mathbf{n})^2 + K_{22} (\mathbf{n} \cdot \text{rot} \mathbf{n})^2 + K_{33} (\mathbf{n} \times \text{rot} \mathbf{n})^2 \right] + k_{13} \text{div} (\mathbf{n} \text{div} \mathbf{n}) + (K_{22} + k_{24}) \text{div} (\mathbf{n} \text{div} \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \text{rot} \mathbf{n}) + K_1 \text{div} \mathbf{n}. \quad (2.41)$$

Em (2.41) f_o é a energia do estado não deformado e $K_{11}, K_{22}, K_{33}, k_{13}$ e k_{24} são as constantes elásticas usuais dos cristais líquidos nemáticos. K_1 é uma constante linear na derivada espacial de primeira ordem de $\mathbf{n}$ chamada *spontaneous splay*.

Como resultado final teremos:

$$\begin{aligned} K_{11} &= \frac{1}{2} \sum_{a,b,c} \frac{J_4(a,b,c)}{(a+b+1)(a+b+3)} \left(\frac{3ab}{a+b+1} + c \right), \\ K_{22} &= \frac{1}{2} \sum_{a,b,c} \frac{J_4(a,b,c)}{(a+b+1)(a+b+3)} \left(\frac{ab}{a+b+1} + c \right), \\ K_{33} &= \frac{1}{2} \sum_{a,b,c} \frac{J_4(a,b,c)}{(a+b+3)} \left(\frac{ab}{a+b+1} + c \right), \\ k_{13} &= -\frac{1}{2} \sum_{a,b,c} J_4(a,b,c) \frac{b}{(a+b+1)(a+b+3)}, \\ K_{22} + k_{24} &= \frac{1}{4} \sum_{a,b,c} J_4(a,b,c) \frac{3b+c}{(a+b+1)(a+b+3)}, \end{aligned} \quad (2.42)$$

onde

$$J_4(a,b,c) = 4\pi \int_{r_o}^{\infty} J_{a,b,c}(r) r^4 dr. \quad (2.43)$$

Em (2.43) r_o é da ordem das dimensões moleculares [2.8]. A constante elástica K_1 é dada por:

$$K_1 = -\frac{1}{4} \sum_{a,b,c} \int \int \int_{V_N} J_{a,b,c}(r) b \left[(\mathbf{n} \cdot \mathbf{u})^{a+b-1} - (\mathbf{n} \cdot \mathbf{u})^{a+b+1} \right] r^3 dr d\Omega, \quad (2.44)$$

onde V_N é o volume de interação. K_1 só não será nula quando o volume de interação for incompleto, isto é, quando estivermos próximo a superfície que limita o meio. Então K_1 deve ser considerada simultaneamente com k_{13} .

Considerando que $K_1(\mathbf{n}) = -K_1(-\mathbf{n})$ o termo ligado a densidade de energia $K_1 \text{div} \mathbf{n}$ pode ser reescrito como:

$$K_1 \text{div} \mathbf{n} = \frac{1}{2} K_{DVP} \mathbf{n} \cdot \mathbf{v} \text{div} \mathbf{n},$$

onde agora $K_{DVP}(\mathbf{n}) = K_{DVP}(-\mathbf{n})$, é a constante elástica que aparece na energia de superfície proposta por Dubois-Violette e Parodi [2.9], e esta ligada a K_1 . Do exposto acima podemos concluir que nas medidas experimentais da constante elástica de superfície, o resultado obtido é uma constante elástica efetiva $K_{13} = k_{13} + K_{DVP}$. K_{13} é denominada de constante elástica efetiva de *splay-bend* [1.21].

2.4 - A medida de $\overline{K}_{13}$.

2.4.1 - O modelo teórico para a determinação da constante elástica efetiva

$$K_{13}.$$

A extensão do modelo elástico.

Após a breve revisão efetuada nas seções anteriores, apresentaremos o modelo básico para o desenvolvimento do nosso trabalho e sua posterior ampliação para os cristais líquidos liotrópicos ferronemáticos.

Neste modelo [1.21] o CLN uniaxial é considerado semi-infinito, limitado por uma superfície em $z = 0$ e ocupando a região $z > 0$. O problema é tratado de forma unidimensional, onde todas as grandezas físicas são dependentes de z . O diretor n do CLN se situa no plano (x, y) e o ângulo entre n e z é caracterizado por $\Phi(z)$.

A energia livre por unidade de superfície é resultante de duas contribuições, sendo uma de volume e outra de superfície:

$$F = \int_0^\infty \left(\frac{1}{2} k \Phi'^2 + \frac{1}{2} K^* \Phi'^2 \right) dz + \frac{1}{2} \omega \sin^2(\Phi_o - \Phi_e) + \frac{1}{2} K_{13} \sin(2\Phi_o) \Phi_o'^2. \quad (2.45)$$

Nesta notação: $\Phi' = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial z} \right)$, $\Phi_o = \Phi(0)$, e $\Phi'_o = \Phi'(0)$.

A primeira parcela de (2.45) representa a contribuição do volume e as duas últimas representam a contribuição superficial para a energia livre total. O termo $\frac{1}{2} \omega \sin^2(\Phi_o - \Phi_e)$ é a contribuição para a energia de superfície introduzida por Rapini-Papoular [2.10] onde ω representa a energia de ancoramento. O termo $\frac{1}{2} K_{13} \sin(2\Phi_o) \Phi_o'^2$ está ligado à constante elástica de *splay-bend* proposta por Nehring-Saupe [2.6] e com a energia de superfície proposta por Dubois-Violette e Parodi [2.9].

k é a constante elástica usual de Frank-Oseen [1.24, 1.25] e K^* a constante elástica de segunda ordem introduzida para a resolução exata do problema variacional [2.11], [2.12].

Φ_e caracteriza o ângulo que minimiza a energia livre na interface CLN-substrato denominado eixo fácil.

A minimização de F em relação a $\Phi(z)$, observadas as condições de contorno, leva a:

$$\Phi_b = \Phi_o - \frac{1}{2} \bar{K}_{13} \text{sen}(2\Phi_o) \quad (2.46)$$

e

$$\frac{\text{sen}[2(\Phi_o - \Phi_b)]}{\text{sen}(4\Phi_o)} = \frac{L}{2b} [\bar{K}_{13}]^2, \quad (2.47)$$

onde Φ_b representa o ângulo de equilíbrio do diretor no volume, $b = \left(\frac{K^*}{k}\right)^{\frac{1}{2}}$ é um comprimento mesoscópico, $L = \left(\frac{K}{\omega}\right)$ o comprimento de extrapolação e $\bar{K}_{13} = \left(\frac{K_{13}}{k}\right)$ a constante elástica de *splay-bend* reduzida.

Considerando a situação de ancoramento forte ($L \ll b$), $\Phi_o = \Phi_e$ e a dependência de Φ_b com a temperatura (T) é um efeito da variação de $\bar{K}_{13}$ com T .

A constante elástica efetiva de *splay-bend* K_{13} e a constante elástica usual de Frank-Oseen escritas em termos do parâmetro de ordem escalar S tem a forma:

$$K_{13} = c_1 S + c_2 S^2, \quad (2.48)$$

$$k = K_2 S^2$$

onde c_1, c_2 , e K_2 são parâmetros independentes da temperatura [2.4], [2.5].

O parâmetro de ordem escalar está relacionado com a temperatura através da relação [2.4]:

$$S(T) = \delta \left[1 - \frac{T}{T_c}\right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.49)$$

onde δ é uma constante e T_c uma temperatura um pouco acima da temperatura de transição nemática-isotrópica (T_o).

As equações (2.48) e (2.49) substituídas em (2.46) fornecem:

$$\Phi_b(T) = \Phi_e - \frac{1}{2} \left[\frac{A}{\sqrt{T_c - T}} + B \right] \text{sen}(2\Phi_e), \quad (2.50)$$

onde

$$A = \left(\frac{\sqrt{T_c}}{\delta} \right) \left(\frac{c_1}{K_2} \right) \text{ e } B = \frac{c_2}{K_2}.$$

Finalmente $\overline{K}_{13}$ pode ser calculada em termos de A e B :

$$\overline{K}_{13} = \frac{A}{\sqrt{T_c - T}} + B. \quad (2.51)$$

Próximo à superfície os elementos de simetria da interface substrato sólido-CLN são $\mathbf{n}$ e a normal geométrica à interface $\mathbf{k}$. Desta forma a parte uniforme da densidade de energia livre f_o da eq.(2.41) dependerá da distância z do ponto considerado ao substrato e do ângulo $\Phi(z)$ entre $\mathbf{n}$ e $\mathbf{k}$. Desenvolve-se f_o considerando a simetria da fase nemática da seguinte forma:

$$f_o = \beta_o(z) + \beta_1(z) (\mathbf{n} \cdot \mathbf{k})^2 + \beta_2(z) (\mathbf{n} \cdot \mathbf{k})^4$$

com a hipótese que $\mathbf{n}$ e $-\mathbf{n}$ sejam equivalentes na superfície. As funções $\beta_i(z)$, $i = 1, 2, 3$, dependem da energia de interação intermolecular $G(\mathbf{n}, \mathbf{n}', r)$ e da energia de interação entre o cristal líquido nemático e o substrato sólido isotrópico. $\beta_o(z)$ é devida à parte isotrópica da tensão superficial e $\beta_1(z)$ e $\beta_2(z)$ estão ligadas à parte anisotrópica da tensão superficial.

Como no volume f_o deve independer da orientação de $\mathbf{n}$, podemos escrever:

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \beta_1(z) = \lim_{z \rightarrow \infty} \beta_2(z) = 0, \dots, \lim_{z \rightarrow \infty} \beta_o(z) \neq 0$$

Isto significa que $\beta_1(z)$ e $\beta_2(z)$ não serão nulos somente em uma camada superficial

cuja espessura é da ordem do alcance das forças intermoleculares. No caso mais simples, planar e unidimensional, usando a eq.(2.41), a densidade de energia livre poderá ser escrita como:

$$f = f_o(z, \Phi(z)) - \frac{1}{2}k_{13}\frac{d}{dz}[\text{sen}(2\Phi_o)\Phi'] + \frac{1}{2}k\Phi'^2 \quad (2.41-a)$$

onde $f_o(z, \Phi(z)) = \beta_o(z) + \beta_1(z)\cos^2\Phi(z) + \beta_2(z)\cos^4\Phi(z)$.

No caso de ancoramento forte no qual o ângulo na superfície Φ_o é determinado pelo tratamento superficial, a energia livre por unidade de superfície do cristal líquido nemático é obtida pela integração da eq.(2.41-a) sobre a espessura da amostra.

Considerando que o CLN ocupa a região $z > 0$, a energia livre por unidade de superfície é dada por:

$$F = \int_0^\infty f dz = \frac{1}{2}k_{13}\text{sen}(2\Phi_o)\Phi'_o + \int_0^\infty \left[\frac{1}{2}k\Phi'^2 + f_o(z, \Phi(z)) \right] dz$$

Supondo que o valor de Φ_b é próximo ao de Φ_o podemos escrever $\Phi(z) = \Phi_o + \Phi'_o z$. Consequentemente o termo uniforme na densidade de energia livre pode ser escrito:

$$f_o(z, \Phi(z)) = f_o(z, \Phi_o) + \left(\frac{df_o}{d\Phi} \right)_{\Phi(z)=\Phi_o} \Phi'_o z$$

que é equivalente a

$$f_o(z, \Phi(z)) = f_o(z, \Phi_o) - [\beta_1(z) + 2\beta_2(z)\cos^2\Phi_o] \times \text{sen}(2\Phi_o)\Phi'_o$$

Devolvendo esta expressão na equação da energia livre obteremos:

$$F = F_o + \frac{1}{2}K_{13}\text{sen}(2\Phi_o)\Phi'_o + \int_0^\infty \frac{1}{2}k\Phi'^2 dz$$

onde $F_o(\Phi_o) = \int_0^\infty f_o(z, \Phi_o) dz$ e

$$K_{13} = k_{13} - \gamma(\Phi_o) \quad (2.41-b)$$

onde

$$\gamma(\Phi_o) = \int_o^\infty z[\beta_1(z) + 2\beta_2(z) \cos^2 \Phi_o] dz$$

$\gamma(\Phi_o)$ está ligada com a parte uniforme de f que renormaliza a constante elástica efetiva de *splay-bend*. Supondo que $\Phi'_o = (\Phi_b - \Phi_o)/b$ e que $\Phi'_o \neq 0$ somente para $0 \leq z \leq b$, poderemos escrever a equação da energia livre como

$$F = F_o(\Phi_o) + \frac{1}{2} K_{13} \sin(2\Phi_o) \frac{\Phi_b - \Phi_o}{b} + \int_o^\infty \frac{1}{2} k \frac{\Phi_b - \Phi_o}{b} dz$$

minimizando esta equação em relação a $\Phi_b - \Phi_o$ obteremos:

$$\Phi_b - \Phi_o = -\frac{1}{2} K_{13} \sin(2\Phi_o)$$

que coincide com a equação fundamental (2.46).

2.4.2 - O modelo teórico proposto para os cristais líquidos liotrópicos ferronemáticos.

Os cristais líquidos ferronemáticos são fluidos complexos formados por moléculas anfífilas e um solvente, dopados com grãos magnéticos denominados ferrofluido (FF).

A energia de superfície.

Seja uma cela de espessura d preenchida com cristal líquido nemático liotrópico na fase discótica, dopado com ferrofluido. Inicialmente a amostra está orientada com n paralelo a z , e é colocada em um campo magnético H não uniforme que forma um ângulo Φ_H com a normal às lâminas de vidro que limitam a amostra de CLN como mostra a Figura 12.

Figura 12 : A amostra (S) que possui uma espessura d , se encontra submetida a ação de um campo externo H que forma um ângulo ϕ_H com a direção de incidência do feixe luminoso (eixo z).

O sistema de coordenadas utilizado em nossa análise possui o eixo z na direção normal a cela e sua origem localizada no centro da amostra.

A energia livre da amostra, por unidade de superfície, é dada por

$$F = \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} f(\Phi, \Phi', \Phi'') dz + g_-(\Phi, \Phi') + g_+(\Phi, \Phi'), \quad (2.52)$$

onde se considera que todas as variáveis dependem somente da coordenada z . Nesta equação Φ é o ângulo de inclinação formado pelo diretor $\mathbf{n}$ do CLN com o eixo z , e $\Phi' = d\Phi/dz$.

O primeiro termo de (2.52) representa a contribuição do volume para F , e $g_-(\Phi, \Phi')$ e $g_+(\Phi, \Phi')$ são as contribuições das superfícies em $z = -d/2$ e $z = +d/2$ respectivamente.

A densidade de energia livre no volume tem a forma

$$f(\Phi, \Phi', \Phi'') = \frac{1}{2}k\Phi'^2 + \frac{1}{2}K^*\Phi''^2 - \frac{1}{2}\chi_a H^2 \sin^2(\Phi + \Phi_H), \quad (2.53)$$

onde k é a constante elástica usual e χ_a a anisotropia diamagnética ($\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ onde $\parallel$ e $\perp$ se referem a $\mathbf{n}$); K^* é a constante elástica de segunda ordem.

As contribuições das superfícies $g_-(\Phi, \Phi')$ e $g_+(\Phi, \Phi')$ são escritas na forma:

$$g_{\pm}(\Phi, \Phi') = \pm \frac{1}{2} K_{13} \sin(2\Phi) \Phi' + f_s(\Phi), \quad (2.54)$$

onde o primeiro termo está ligado à constante elástica efetiva de *splay-bend* e o segundo, $f_s(\Phi)$, leva em conta a interação CLN+FF com a superfície e com a redução de simetria introduzida pela presença da superfície. A dependência funcional de g com Φ' é responsável pela descontinuidade na superfície como discutido, por exemplo, em [1.21].

A amostra de CLN é submetida a um campo magnético não uniforme H , que faz com que os grãos de FF se desloquem para as superfícies, até que uma nova configuração de equilíbrio seja restabelecida. Então, próximo a superfície estará presente uma camada de grãos de FF a qual irá interagir com a superfície e com o CLN. Entretanto como constatado em experimentos anteriores com cristais líquidos liotrópicos em contacto com superfícies planas de vidro [1.34], uma camada lamelar estável se forma sobre a superfície plana como mostra a Figura 13.

Figura 13 : Esquema da camada lamelar formada pelo cristal líquido liotrópico sobre a superfície plana do vidro.

Então, diferentes interações irão contribuir para $f_s(\Phi)$, tais como a presença dos grãos de FF, a camada lamelar, o campo magnético e a quebra de simetria do CLN. Em uma primeira aproximação $f_s(\Phi)$ pode ser escrita como:

$$f_s(\Phi, \Phi_f) = \frac{\omega_1}{2} \left(\Phi + \Phi_f - \frac{\pi}{2} \right)^2 + \frac{\omega_2}{2} \Phi^2, \quad (2.55)$$

onde Φ_f é o ângulo formado pelo eixo maior do grão de FF com o eixo z , e como a interação com o campo externo H é muito forte podemos concluir que $\Phi_f = \Phi_H$.

Na equação (2.55), ω_1 leva em conta que os eixos longos dos grãos de FF tendem a orientar o diretor n perpendicularmente a eles, fase (nemática discótica) e ω_2 é devido a interação entre o CLN e a camada lamelar estabilizada pela superfície plana.

Vamos considerar que na ausência de FF o CLN discótico apresenta orientação homeotrópica, o que indica que o eixo fácil ligado à interface CLN/camada lamelar é homeotrópico.

Desta forma, a energia de superfície correspondente é proporcional a Φ^2 e $\omega_2 > 0$.

Na ausência de distorções no volume o valor de Φ é obtido pela minimização de f_s eq.(2.55). Então:

$$\frac{\partial f_s}{\partial \Phi} = (\omega_1 + \omega_2) \Phi + \omega_1 \left(\Phi_f - \frac{\pi}{2} \right) = 0,$$

e

$$\frac{\partial^2 f_s}{\partial \Phi^2} = \omega_1 + \omega_2$$

Desde que $\partial^2 f_s / \partial \Phi^2 > 0$ a solução que corresponde ao mínimo de f_s será:

$$\Phi = \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right)} \left[\frac{\pi}{2} - \Phi_H \right]. \quad (2.56)$$

A tensão de ancoramento ω_1 é uma forma de anisotropia do CLN devido a presença dos grãos de FF. Desde que as anisotropias são proporcionais ao parâmetro de ordem escalar S

$$\omega_1 = \alpha S, \quad (2.57)$$

onde α é independente da temperatura. A energia de ancoramento ligada à interação CLN/camada lamelar possui no mínimo duas contribuições. Uma é devida à interação do CLN com a camada lamelar e é proporcional a $S_L^2 S$ onde S_L é o parâmetro de ordem escalar da camada lamelar. A outra, que provém da interação CLN/CLN, é devida à quebra de simetria próxima a interface e é proporcional a S^2 . Para uma aproximação de

primeira ordem em S , a segunda contribuição pode ser desprezada e ω_2 se reduz a:

$$\omega_2 = \beta S S_L^2 \quad (2.58)$$

onde β é um parâmetro independente da temperatura. A eq.(2.58) faz lembrar a influência da ordem esmética na energia de ancoramento nos CLN termotrópicos [2.14].

Consideremos agora a dependência funcional de $S = S(T)$ e $S_L = S_L(T)$.

$S(T)$ pode ser encontrado minimizando a energia livre de Landau na qual $S^2, S^3 \dots$ estão presentes [2.6]. O termo linear em S é desprezado pelo fato da fase isotrópica ser estável a altas temperaturas. Utilizando-se a eq.(2.23), com o parâmetro de ordem escalar S no lugar de σ , e considerações de simetria adequadas, nos levam a:

$$S(T) = \Omega \sqrt{T_c - T}, \quad (2.59)$$

onde T_c é uma temperatura um pouco acima da temperatura de transição nemática-isotrópica T_o , e Ω é uma constante [1.3, 2.4]. Para a camada lamelar a análise é um pouco diferente. Devido a presença da superfície de vidro, existe uma ordem do tipo lamelar localizada a uma distância de poucas moléculas desta. Isto significa que a ação da superfície plana do vidro sobre a camada lamelar é equivalente a um campo externo que a estabiliza. Então o desenvolvimento de Landau da energia livre G_L da camada lamelar (próxima à superfície) é da forma:

$$G_L = G_L(0) - \chi S_L + \frac{1}{2} a (T - T_{NL}) S_L^2 + \dots \quad (2.60)$$

para $T > T_{NL}$ [1.3] [2.4]. Na eq.(2.60), χ é uma espécie de susceptibilidade da camada lamelar com relação ao campo superficial. Os termos de ordem superior nesta equação são desprezados pois para $T > T_{NL}$, se espera que S_L seja muito pequeno. Minimizando

a eq.(2.60) em relação a S_L obteremos:

$$S_L = \frac{\chi}{a(T - T_{NL})}. \quad (2.61)$$

Da eq.(2.56) a razão ω_2/ω_1 , considerando as equações (2.57 a 2.61), depende da temperatura como:

$$\frac{\omega_2}{\omega_1} = \tilde{\beta} S_L^2 = \frac{A'}{(T - T_{NL})^2}, \quad (2.62)$$

onde $\tilde{\beta} = \beta/\alpha$ e $A' = \tilde{\beta}\chi^2/\alpha^2$. O parâmetro A' é independente da temperatura.

Substituindo a eq.(2.62) em (2.56) teremos a equação para o ângulo Φ_e que minimiza $f_s(\Phi)$ em função da temperatura

$$\Phi_e = \frac{\left(\frac{\pi}{2}\right) - \Phi_H}{1 + \frac{A'}{(T - T_{NL})^2}}. \quad (2.63)$$

O subscrito e em Φ significa que é o eixo fácil que caracteriza a interface lamelar/CLN-FF.

Dependência da orientação do volume do CLN com a temperatura.

De acordo com o modelo elástico proposto para interpretar as variações induzidas no ângulo de inclinação [1.21], a amostra caracterizada por condições de contorno simétricas apresenta uma distorção do tipo mostrado na Figura 14.

Figura 14: Perfil do ângulo de inclinação de uma amostra nemática. A deformação

$\Phi_b - \Phi_s$ bem próximo a superfície é devida a constante elástica K_{13} .

O termo elástico K_{13} induz uma distorção espontânea vizinha à superfície. Em outras palavras se $K_{13} \neq 0$ próximo a interface, o estado básico do CLN é distorcido [2.11]. Na Figura 14, Φ_s é o ângulo real de inclinação na superfície, onde Φ_b é o ângulo de inclinação no volume, suposto uniforme. O comprimento mesoscópico $b = \sqrt{K^*/k}$ é da ordem da espessura da camada superficial além da qual $\Phi(z)$ assume o valor do volume. A descontinuidade $\Phi_b \leftrightarrow \Phi_s$ na vizinhança da superfície independe de b e é dada por [1.21]:

$$\Phi_b - \Phi_s = -\frac{1}{2} \frac{K_{13}}{k} \text{sen}(2\Phi_s), \quad (2.64)$$

onde K_{13}/k é dependente da temperatura [2.13]. No caso de ancoramento forte Φ_s é independente da temperatura. Entretanto, Φ_b é dependente da temperatura devido a presença de K_{13}/k . Vejamos a dependência de $\bar{K}_{13}$ com a concentração de FF. Se espera que $f_s(\Phi)$ seja grande comparado à energia elástica do CLN por duas razões: i) a amostra é particularmente espessa e em consequência a distorção no volume pequena; ii) a interação elástica entre as micelas é fraca comparada com a interação destas com o FF. Isto faz com que na eq.(2.64) Φ_s coincida com Φ_e dada pela eq.(2.63). O novo aspecto do problema é que mesmo no caso de ancoramento forte, Φ_e é dependente da temperatura.

Considerando $\Phi_s = \Phi_e$ a eq.(2.64) pode ser escrita;

$$\Phi_b(T) = \frac{\left(\frac{\pi}{2}\right) - \Phi_H}{1 + \frac{A'}{(T-T_{NL})^2}} - \frac{1}{2} \left[\frac{\sqrt{T_c}}{\delta \sqrt{T_c - T}} A + B \right] \text{sen} \left\{ 2 \frac{\left(\frac{\pi}{2}\right) - \Phi_H}{1 + \frac{A'}{(T-T_{NL})^2}} \right\}, \quad (2.65)$$

onde

$$\bar{K}_{13} = \frac{\sqrt{T_c}}{\delta \sqrt{T_c - T}} A + B \text{ e } \delta = \frac{S}{\sqrt{1 - (T_{NL}/T_c)}}. \quad (2.66)$$

Os valores dos parâmetros A' , A e B para a determinação de $\bar{K}_{13}$ são obtidos através da curva de melhor ajuste da eq.(2.65) com os valores obtidos experimentalmente calculados pela eq. (2.21-c) onde $h = d$ e $\theta = \Phi_b$.

CAPÍTULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Procedimento experimental.

Neste capítulo descreveremos as técnicas e o procedimento experimental utilizado para a análise das propriedades elásticas de um cristal líquido liotrópico nemático nas vizinhanças da interface sólido-líquido. Considerando a anisotropia óptica do cristal líquido, a microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) foi a ferramenta fundamental, utilizada em nosso trabalho, para a determinação quantitativa não só das temperaturas de transição de fases, da diferença de caminho óptico, como também da transmitância da luz nas amostras em função da temperatura.

3.1 - A preparação da amostra.

O cristal líquido liotrópico (CLL) que utilizamos foi preparado com a seguinte composição básica: (% em massa).

Cloreto de decilamônio (DaCl) - 41,54%,

Cloreto de amônio NH_4Cl - 4,23%,

H_2O - 54,23%,

onde o cloreto de decilamônio, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_4^+\text{Cl}^-$, (DaCl), foi sintetizado no Laboratório de Química da USP, o cloreto de amônio, (NH_4Cl), adquirido comercialmente da Carlo Erba, e a água utilizada foi destilada e deionizada. A amostra apresenta as seguinte sequência de fases em função da temperatura: Lamelar (24°C) $\Rightarrow$ Nemática Discórica (44°C) $\Rightarrow$ Isotrópica.

A preparação da amostra obedeceu a seguinte ordem: no tubo de ensaio foram introduzidos os compostos sólidos e por último, adicionada a água. O tubo foi então fechado selado com parafilme a fim de se evitar perdas por evaporação e consequente alteração das propriedades do cristal líquido resultante.

A simples agitação manual transformou os componentes em um líquido viscoso, in-

color, que apresentou espuma em sua superfície e bolhas em seu interior. Para obtermos uma homogeneização perfeita, o tubo de ensaio já com a amostra foi colocado inicialmente no vortex durante alguns minutos, e logo após levado à cuba de ultra-som por aproximadamente três horas. A fim de se eliminar a espuma e as bolhas restantes utilizamos a centrifuga o tempo suficiente para obtermos a amostra perfeitamente homogênea.

O cristal líquido termotrópico nemático usado foi o K21 do laboratório Merck, cuja molécula

apresentou a seguinte sequência de fases em função da temperatura;

Cristal-nemática ($T_{CN} = 30^\circ\text{C}$) e nemática-isotrópica ($T_0 = 43^\circ\text{C}$).

3.2 - A microscopia óptica de luz polarizada (MOLP).

A microscopia óptica de luz polarizada é muito utilizada na investigação de materiais que apresentam anisotropia de susceptibilidade óptica, tais como os sistemas líquido-cristalinos.

O microscópio de polarização difere do microscópio comum por possuir uma platina circular graduada e giratória logo abaixo do sistema de lentes da objetiva, os polarizadores (polarizador e analisador) e as lentes removíveis; convergente auxiliar e Amici-Bertrand. Este microscópio é mostrado na Figura 15 e admite a possibilidade de se adaptar uma série de acessórios ópticos tais como cunhas e lâminas que tem por finalidade a produção de uma diferença de caminho óptico sob condições controladas [3.1].

A técnica consiste basicamente em observar a imagem de um filme de cristal líquido entre os polarizadores cruzados do microscópio. A imagem resultante é denominada de textura, por meio da qual podemos identificar não só a simetria exibida pela fase como também determinar as temperaturas de transições, defeitos e singularidades topológicas do diretor n impostas por superfícies ou campos externos, etc.

A introdução da lente de Amici-Bertrand no sistema óptico do microscópio o transforma em um conoscópio, que seria o equivalente a um telescópio de baixo poder focalizado no infinito. Se sobre a platina, existir uma amostra que apresente anisotropia óptica, a dupla refração com os polarizadores cruzados fará com que apareçam as figuras de interferência denominadas de isóginas e curvas isocromáticas, cuja análise matemática foi apresentada no Capítulo II.

3.3 - Determinação das temperaturas de transição de fases.

A amostra de cristal líquido liotrópico introduzida em um *microslide* cuja espessura do filme era de $200\mu\text{m}$ e 2mm de largura e teve suas extremidades seladas com parafilme. O *microslide* foi colocado no interior da câmara termostatzada INSTEC (HS1-i), (Figura 16), cuja precisão no controle da temperatura é da ordem de $0,02K$ e sobre a qual colocavamos uma manta acrílica com a finalidade de se evitar perdas térmicas. O conjunto se encontrava sob a objetiva do microscópio de luz polarizada Leitz, com polarizadores cruzados, que permitia pela observação da variação da textura em função da temperatura, a identificação das temperaturas de transição de fases.

(a)

(b)

Figura 15: (a) Microscópio de luz polarizada. (b) Detalhe da platina giratória.

3.4 - O *doping* com ferrofluido.

Uma pequena quantidade ($1\mu\text{l}$) de ferrofluido (Fe_3O_4) foi adicionada a 1ml da amostra do cristal líquido. Repetindo o processo exposto acima verificamos que as temperaturas das transições lamelar para a nemática e da fase nemática para isotrópica não foram afetadas pelo *doping* do ferrofluido, dentro da precisão de nossas medidas.

Figura 16: Corte transversal da câmara térmica e sua localização no microscópio de luz polarizada.

3.5 - Características do ferrofluido utilizado.

O ferrofluido utilizado foi da *Ferrofluidics Inc.* cujos grãos magnéticos dispersos em água são recobertos por ácido oleico que tem por finalidade impedir a sua aglutinação. Suas dimensões típicas são da ordem de $100\text{\AA}$, e a concentração em torno de 10^{12} grãos cm^{-3} que é maior que a mínima requerida para o cristal líquido responder coletivamente aos estímulos de campos magnéticos externo de pequena intensidade [2.14,4.3].

3.6 - O alinhamento homeotrópico.

O alinhamento homeotrópico do CLL nos *microslides* de vidro de espessura superior a $100\mu\text{m}$ foi obtido após exaustivos testes.

Quando preenchidos com a amostra na temperatura ambiente do laboratório, por métodos convencionais tais como; por forte sucção, a utilização de choques térmicos, a oscilação da amostra na presença de um campo magnético, não resultaram no alinhamento desejado mesmo após o repouso de várias horas.

A primeira tentativa que levou ao alinhamento homeotrópico foi obtida mantendo-se o *microslide* a temperatura do laboratório (20°C) e aquecendo-se a amostra a 30°C (fase nemática). O *microslide* foi então preenchido efetuando-se inicialmente uma primeira sucção de tal forma a somente molhar suas paredes internas. Aguardamos alguns minutos e uma segunda e forte sucção foi realizada preenchendo totalmente o volume deste. A amostra, após selarmos as extremidades com parafilme, permaneceu em repouso por aproximadamente uma hora, a uma temperatura em torno de 30°C , atingindo desta forma um alinhamento homeotrópico esperado.

Posteriormente quando passamos a aquecer o *microslide* e a amostra, a uma temperatura por volta de 30°C , independente do processo utilizado para o preenchimento, o alinhamento homeotrópico foi facilmente obtido.

Uma das hipóteses levantadas para esta dificuldade inicial foi o fato da temperatura do nosso laboratório estar controlada em 20°C , e nesta temperatura a amostra se encontrar na fase lamelar. Então ao preencher os *microslides* nestas condições, por mecanismos de ancoramento que ainda desconhecemos, a formação do alinhamento homeotrópico era dificultada, mesmo quando submetida a choques térmicos cuja temperatura ultrapassava o da transição nemática-isotrópica.

Uma característica observada nas amostras que irão adquirir o alinhamento homeotrópico é o aparecimento de névoas escuras em um ou vários pontos da textura. Estas névoas a medida que se ampliam dão início ao alinhamento homeotrópico com o escurecimento

gradativo mas constante da imagem observada na ocular.

Constatamos também que oscilações rápidas de temperatura após preenchermos o *microslide* com a amostra na fase nemática, no intervalo de 24 a 43°C, aceleravam o alinhamento homeotrópico.

Outro detalhe interessante que observamos é que se a temperatura da amostra permanecesse muito tempo próxima daquela da fase isotrópica, esta apresentava a tendência ao alinhamento planar.

Resta salientar que durante todo o processo para a obtenção do alinhamento desejado a amostra não esteve submetida ao campo magnético externo. Ao ser levada a presença deste para o início das medidas, devido ao gradiente de campo, o movimento dos aglomerados maiores de ferrofluido perturbavam o alinhamento dificultando a leitura da birrefringência. Então devíamos esperar por volta de 1:30 horas até que cessasse completamente o movimento dos grãos, e o alinhamento se restabelecesse, para o início da coleta de dados.

3.7 - A vedação da amostra.

A fim de se evitar a perda de água e possíveis alterações em nossa amostra quando esta se encontrava submetida ao aquecimento, a vedação correta foi de extrema importância. Como a espessura dos *microslides* e celas utilizados em nossos trabalhos era grande, a utilização do parafilme para a vedação das extremidades não se mostrou satisfatória e foi substituída por *Araldite*, o que evitou não só a perda de água mas também surgimento de bolhas de ar durante o processo de coleta de dados.

Uma das extremidades do *microslide* foi fechada com *Araldite* e deixada secar. Logo após, gotas da amostra eram introduzidas por gravidade pela extremidade aberta até o preenchimento de cerca de 90% do volume total, sendo a seguir selada também com a mesma cola. Tal procedimento evitou a perda de água, a formação e deslocamento de bolhas de ar pelo interior do *microslide* que além de interromper chega em muitos casos

a invalidar o processo de coleta de dados.

3.8 - A geometria do campo (o porta-amostras).

Um bloco de cobre maciço é talhado na forma de um plano inclinado, no meio do qual se construiu uma plataforma horizontal para a deposição da amostra como mostra a Figura 17 . Um segundo corte, o suficiente para a colocação de um sensor de temperatura Pt 100 foi feito de tal forma a se localizar sob a amostra, cuja finalidade era a leitura da temperatura local. Nas extremidades do plano inclinado, dois pequenos ímãs permanentes de volume ao redor de 1 cm^3 cada foram colados de modo que a intensidade do campo magnético por eles gerada fosse de 400G no centro da amostra, na posição (0,0). Os gradientes do campo ao longo de x e z medidos a partir desta posição (0,0) foram respectivamente 1300 e 20 G/cm. As inclinações dos porta-amostras confeccionados foram de 10° e 30° com a horizontal, (80° e 60° o ângulo entre H e o eixo z), para a realização de dois experimentos independentes. O conjunto já com a amostra, era inserido na câmara de aquecimento que se encontrava sob a objetiva do microscópio.

Figura 17 : Corte transversal do porta-amostra com os ímãs e a respectiva orientação do campo H com o eixo z .

3.9 - As medidas.

As medidas da birrefringência óptica foram feitas no microscópio Leitz orthoplanpol com a introdução do compensador de Berek na fenda apropriada do tubo do microscópio, como mostra a Figura 18. O compensador de Berek possui uma lâmina de fluoreto de magnésio (MgF_2), de espessura igual a 1,52 mm, cortada perpendicularmente ao eixo óptico, ligada a um tambor calibrado. Pela inclinação da lâmina através da rotação do tambor podemos determinar a diferença de caminho óptico. Na coleta de dados utilizamos luz monocromática de comprimento de onda igual a 546,1 nm.

A finalidade do compensador é introduzir uma diferença de caminho óptico (δ) conhecida entre os raios ordinário e extraordinário de modo que a diferença total resultante δ_{total} seja $\lambda/2$, o que leva a uma interferência destrutiva. Então:

$$\delta_{total} = \delta_c + \delta_{cl} = \lambda/2$$

onde δ_c e δ_{cl} são respectivamente as diferenças de caminho óptico introduzidas pelo compensador e pelo cristal líquido.

Como:

$$\delta = h\Delta n$$

onde h é a espessura do meio correspondente e Δn a diferença entre os índices de refração ordinário e extraordinário de cada meio, a interferência destrutiva pode ser encontrada pela variação do ângulo de inclinação da placa do compensador que altera a espessura por onde a luz deve passar. Desta forma é possível determinarmos a birrefringência da amostra de cristal líquido através do ângulo de inclinação da placa do compensador.

Figura 18: a-) Modelos de placas e compensadores

Figura 18: b-) Compensador de Berek instalado no MOLP.

Figura 18: c-) Esquema do MOLP com o compensador .

Inicialmente, sem a presença do campo magnético H , a imagem conoscópica observada da amostra de cristal líquido homeotropicamente alinhada era a cruz clássica dos cristais uniaxiais, com n paralelo a direção de propagação da luz. Nesta situação efetuamos a variação da temperatura, varrendo toda a fase nemática e não constatamos dentro dos limites de nossa precisão nenhuma alteração na figura de conoscopia. O mesmo ocorreu quando girávamos a platina do microscópio.

Após a aplicação de H , (ver Figura 12) o gradiente de campo existente produziu o deslocamento dos aglutinados maiores do ferrofluido existente na amostra destruindo parcialmente o alinhamento homeotrópico. Aguardamos até que o equilíbrio fosse restabelecido e a amostra retornasse ao alinhamento desejado, a partir do qual, se evidenciavam os ramos da hipérbole separados.

A separação dos ramos se dá pelo fato da fase nemática do nosso cristal líquido possuir a anisotropia de susceptibilidade diamagnética negativa e anisotropia óptica positiva, que faz com que na presença de um campo magnético externo, n tende a se orientar perpendicularmente a H , modificando desta forma a orientação das micelas, e consequentemente o eixo óptico da amostra.

Próximo à fase lamelar os ramos se apresentam difusos e espessos e a leitura do ângulo com o compensador é mais difícil. Com o aumento da temperatura não só aumenta o afastamento dos ramos mas também estes se tornam mais nítidos o que facilita a coleta de dados. A nitidez voltará a ser perdida somente na vizinhança da transição para a fase isotrópica.

Devemos proceder a leitura dos ângulos girando o tambor graduado do compensador de tal forma que um dos ramos da hipérbole (interferência destrutiva) fique exatamente no meio do retículo da ocular. Nesta posição efetua-se a leitura do ângulo. O mesmo deve ser feito para o outro ramo. Efetuando-se a soma destes dois ângulos podemos obter a orientação de fase diretamente da tabela fornecida pelo fabricante do compensador.

Para minimizar os erros, séries de cinco medidas foram realizadas e o seu valor médio

calculado. A diferença de caminho óptico é então obtida como função da temperatura.

Duas concentrações (c) diferentes de ferrofluido foram utilizadas:

Amostra 1 (S_1) $c_1 = 0,96 \times 10^8 \text{ grãos/cm}^3$.

Amostra 2 (S_2) $c_2 = 4,76 \times 10^8 \text{ grãos/cm}^3$.

O campo magnético não sendo uniforme gerou um gradiente de campo que deu origem a forças magnéticas sobre os grãos de ferrofluido deslocando-os do centro da amostra em direção as superfícies. Desta forma a concentração de grãos passou a ser maior nas superfícies que no volume, tornando possível a análise da dependência da constante elástica de superfície com a concentração de grãos.

3.10 - Filmes de Langmuir-Blodgett.

Os filmes de Langmuir-Blodgett foram depositados sobre lâminas de vidro por meio do dispositivo KSV5000. Três tipos de surfactante foram utilizados e com um número diferente de camadas: lignina, estearato de cádmio e ácido behênico, amostras estas que nos foram gentilmente cedidas pelo grupo de polímeros da USP-São Carlos (Prof. Dr.Osvaldo Novais Jr.), e pelo Departamento de Física da UFPE, (Prof. Dr. Celso P.Melo).

As monocamadas de lignina foram extraídas da solução de tetrahidrofurano do bagaço de cana de açúcar, e extraídas de acordo com o procedimento descrito em [3.3], sendo posteriormente transferidas para a lâmina de vidro na forma de filmes de Langmuir-Blodgett do tipo-Y [3.3, 3.4].

Os ácidos behênico e o estearato de cádmio apresentam as seguintes fórmulas químicas: $(CH_3(CH_2)_{20}COOH)$, e $(Cd(CH_3(CH_2)_{16}CO_2)_2)$ respectivamente.

Para a observação das texturas, uma pequena gota de cristal líquido liotrópico foi depositada sobre a superfície da lâmina de vidro (tratado ou não) e recoberta com uma segunda lâmina, esta não tratada, entre as quais havia um espessador de espessura $10\mu m$. O conjunto era então colocado dentro da câmara de aquecimento, já descrita acima, que se encontrava sob a objetiva do microscópio de luz polarizada.

Variando a temperatura podíamos observar as texturas das diferentes amostras. O mesmo procedimento foi utilizado com os cristais termotrópico e liotrópico.

Com o auxílio da platina giratória do microscópio efetuamos as medidas da transmitância óptica em função da orientação relativa do porta-amostra e da direção de polarização da luz (θ), para todo o conjunto de amostras. A transmitância de cada amostra era detectada pelo fotodiodo adaptado ao microscópio como mostra a Figura 19. Para a análise da diferença de caminho óptico das amostras em superfície tratada e sem tratamento foram construídas celas com as dimensões de $25mm$ de comprimento, $10mm$ de

largura e $500\mu m$ de espessura e as laterais seladas com *Araldite*, que se mostrou inerte a ação do nosso cristal líquido como já havia sido constatado. Inicialmente uma das laterais permaneceu aberta para a introdução da amostra por gravidade sendo posteriormente fechada.

Figura 19 : Esquema da localização do fotodiodo no microscópio de luz polarizada.

O prosseguimento da leitura da diferença de caminho óptico seguiu os mesmos passos descritos anteriormente.

Os resultados, surpreendentes no nosso entender, serão analisados no próximo Capítulo.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES.

4.1 - Determinação da constante elástica efetiva de *splay-bend* para um cristal líquido liotrópico.

Para determinarmos a orientação do diretor no volume, tomando-se por base o modelo proposto por Barberi-Barbero [1.21], medimos a diferença de caminho óptico em função da temperatura sob diferentes condições experimentais.

Mostramos no Capítulo II que quando um feixe de luz monocromática atinge uma lâmina de cristal líquido nemático uniaxial, de espessura d , formando um ângulo ϕ entre o diretor n e a direção de propagação da luz, a diferença de caminho óptico Δ no limite das pequenas birrefringências é dada pela equação (2.21-b);

$$\Delta = \frac{1}{2}dn_o \left(1 - \frac{n_o^2}{n_e^2}\right) \sin^2 \phi,$$

onde n_o e n_e são os índices de refração ordinário e extraordinário, respectivamente.

O ângulo de inclinação no volume $\Phi_b(T)$ pode ser calculado usando os valores medidos de $\Delta(T)$, $n_o(T)$, e $n_e(T)$ através da equação;

$$\Phi_b(T) = \arcsen \sqrt{\frac{2\Delta}{n_o R d}} \quad (4.1)$$

onde $R = 1 - (n_o/n_e)^2$.

Medimos $\Delta(T)$ por meio do procedimento descrito no Capítulo III, e os valores de $n_o(T)$, e $n_e(T)$ foram obtidos da literatura [4.1].

Para uma maior precisão nas medidas de Δ efetuamos um conjunto de cinco leituras em cada temperatura, após aguardarmos o tempo necessário para o equilíbrio térmico. Esta temperatura era controlada pelo sensor de platina Pt 100 situado sob a amostra no interior da câmara termostatzada como já descrito na seção 3.8, e cuja precisão na leitura era da ordem de 0,1K. De posse destes valores calculamos o valor médio de Δ e estimamos o desvio em cada conjunto de leituras, e encontramos assim a média dos desvios cujo valor máximo não atingiu 3% do valor medido.

Estimamos uma margem de erro na espessura dos microslides da *Vitrodynamics* da ordem de 2%. Para as celas confeccionadas com lâminas de microscópio separadas com espaçadores de teflon de $500\mu m$, as medidas da espessura foram realizadas com o micrômetro e o erro foi da ordem de 3%.

Finalmente para obtermos o erro nas medidas de Φ_b utilizamos a equação (4.1) considerando as variações máximas que os valores de Δ , n_o e d podem sofrer. O erro médio encontrado no cálculo de Φ_b foi menor que 0,01 rad ou de aproximadamente 3%.

A Figura 21 apresenta os resultados experimentais de Φ_b em função da temperatura, para o experimento que denominamos E1, cuja amostra é colocada no campo magnético externo onde $\Phi_H = 60^\circ$.

O campo magnético externo tem a finalidade de orientar os grãos de ferrofluido e consequentemente alinhar a amostra. A geometria do sistema se encontra especificada na Figura 12 do Capítulo III. Como já observado com os cristais líquidos termotrópicos [1.21], Φ_b aumenta a medida que T se aproxima de T_C .

A mesma Figura 21 apresenta a curva de melhor ajuste da equação (2.50) sobre os valores obtidos experimentalmente. Realizamos este ajuste através do programa *Origin* que utiliza o método dos mínimos quadrados e que automaticamente ao fornecer a melhor curva (menor χ^2), nos indica o valor do erro estimado para cada parâmetro testado. Devemos salientar que um pequeno desvio no valor dos parâmetros acarreta um grande salto em χ^2 .

Para obtermos a curva de melhor ajuste no experimento E1, fizemos $T_C = 45^\circ C$ e $\Phi_c = 30^\circ$. Considerando da literatura [4.1] $S = 0,6$ na temperatura ambiente e por meio da eq.(2.49) determinamos $\delta = 0,858$. De posse destes valores os parâmetros obtidos foram: $A = c_1/K_2 \cong -7,0 \times 10^{-2}$ e $B = c_2/K_2 \cong 1,1$.

Usando estes valores calculamos $\bar{K}_{13} = K_{13}/k$ através da eq.(2.51).

A Figura 22 mostra os valores de $\bar{K}_{13}$ como função da temperatura T . Os pontos foram obtidos com os parâmetros A e B acima e os erros foram calculados levando-se em conta os erros experimentais em Φ_b (da ordem de 3%). Da mesma forma que observado

para os cristais líquidos termotrópicos [1.21] $c_1/K_2 < 0$, $c_2/K_2 \sim 1$ e $\overline{K}_{13} \sim 1$ e positivo.

Um segundo experimento (E2) foi realizado com uma inclinação do campo magnético $\Phi_H = 80^\circ$. Os resultados correspondentes a Φ_b e $\overline{K}_{13}$ como funções da temperatura onde $\Phi_e = 10^\circ$ estão mostrados nas Figuras 23 e 24. Estes resultados são similares, o que nos leva a concluir que os valores experimentais de $\overline{K}_{13}$ independem da inclinação do campo externo neste intervalo.

Para uma amostra de cristal líquido nemático aproximadamente homeotrópica, os modelos teóricos [2.6. 2.8] baseados na interação dipolo-induzido dipolo-induzido prevêm $\overline{K}_{13} = -1, 2$.

O cristal líquido liotrópico é constituído por micelas que são agregados de moléculas anfífilas. Experiências realizadas com espalhamento de raios X em misturas liotrópicas de laurato de potássio, decanol e água [1.11] mostraram que as dimensões da micela na mistura de laurato de potássio/ decanol/ água são: $85\text{\AA} \times 55\text{\AA} \times 26\text{\AA}$.

Devido a presença de íons e de contra-íons na superfície micelar, moléculas de água podem ser atraídas por esta estrutura não rígida. Desta forma se espera que as forças estéricas sejam importantes para estabilizar a fase cristal líquido nemática. Este fato pode ser uma das razões do porque da diferença entre os valores experimentais de $\overline{K}_{13}$ e a previsão teórica baseada somente nas forças de dispersão. Por outro lado, como os sistemas liotrópicos são muito complexos, não é possível concluir com este experimento que as interações de dispersão são insignificantes comparadas com as interações estéricas.

Figura 21: Valores experimentais de Φ_b em função da temperatura para a amostra liotrópica. A linha cheia representa a curva de melhor ajuste para o experimento E1 utilizando a eq.(2.50) com $\Phi_e = 30^\circ$.

Figura 22: Comportamento de $\overline{K}_{13}$ com a temperatura avaliado através dos parâmetros de melhor ajuste obtidos da Figura 21, usando-se a eq.(2.51).

Figura 23: Valores experimentais de Φ_b em função da temperatura para a amostra liotrópica. A linha cheia representa a curva de melhor ajuste para o experimento E2, utilizando a eq.(2.50) com $\Phi_e = 10^0$.

Figura 24: Comportamento de K_{13} com a temperatura avaliado através dos parâmetros de melhor ajuste obtidos no experimento E2, usando-se a eq.(2.51).

Experimentos como os realizados, podem nos dar informações somente sobre a constante elástica efetiva de *splay-bend* K_{13} que aparece na equação (2.46). Esta técnica não nos possibilita separar $\gamma(\Phi_o)$ da eq.(2.41-b) de k_{13} . Isto é evidente pelo fato de que por meio do nosso método óptico, somente Φ_b pode ser determinado e Φ_o é conhecido através do tratamento de ancoramento. Entretanto de acordo com o nosso ponto de vista não é necessário separarmos K_{13} em $\gamma(\Phi_o)$ e k_{13} pela seguinte razão. A parte uniforme de f e o termo elástico k_{13} são responsáveis pela distorsão superficial. Tal distorsão se encontra localizada em uma camada superficial cuja espessura é da ordem de ρ_o e do intervalo das forças intermoleculares responsáveis pela fase CLN. Segue-se que nesta camada superficial a descrição elástica é ainda válida. Consequentemente, do ponto de vista fenomenológico é suficiente caracterizar o efeito de distorção ligado a presença da superfície, com um novo parâmetro que é K_{13} . Este é justamente o parâmetro determinado em nosso experimento.

4.2 - A influência da superfície.

Um campo de superfície localizado a uma distância mesoscópica das superfícies limitadoras da amostra dá origem a uma descontinuidade na orientação nemática média vizinha à superfície. Esta variação próxima à superfície tem a mesma forma funcional daquela devida a constante elástica de *splay-bend* [1.31]. A determinação de K_{13} baseada na análise da variação da orientação nemática vizinha à superfície em função da temperatura resulta em uma constante elástica efetiva de *splay-bend*. Esta constante possui uma contribuição intrínseca, característica do cristal líquido, e uma contribuição extrínseca, característica da contribuição da interface-cristal líquido nemático. Desta forma é de se esperar que a constante elástica efetiva de *splay-bend* obtida por medidas ópticas nos ferronemáticos, dependa da concentração de ferrofluido.

Em nosso experimento o campo crítico de Freedericksz medido foi $H_c \sim 2500G$. Este alto valor para H_c em um sistema ferronemático indica que o gradiente do campo reduz a concentração de ferrofluido no volume da amostra para valores abaixo da concentração crítica c_m [2.14, 4.2], que é a concentração mínima para a matriz nemática responder coletivamente a uma ação de um campo $H < H_c$. Por outro lado se espera que a concentração de ferrofluido próximo à superfície do vidro aumente (devido ao gradiente de campo magnético) apresentando valores maiores que c_m .

As componentes da força magnética devido ao gradiente de campo sobre os grãos de FF de momento magnético $3 \times 10^{-6} CGS$, localizado no centro da amostra são $F_x = 3,9 \times 10^{-3} dinas$ e $F_z = 2,6 \times 10^{-4} dinas$.

Supondo que no equilíbrio todos os grãos de ferrofluido se desloquem para as superfícies devido a presença da força magnética e considerando os valores da concentração de grãos no volume, encontraremos que a densidade superficial é da ordem de 10^6 grãos/cm². Esta concentração superficial corresponde a uma distância média entre os grãos de $5\mu m$, podendo assim ser desprezada a interação magnética entre eles.

Desta forma a hipótese de que todos os grãos se deslocam para a superfície parece razoável e consistente com o alto valor de H_c medido.

Existem evidências experimentais que quando um cristal líquido nemático liotrópico é colocado em contato com uma superfície limitadora plana de vidro, uma camada lamelar é estabilizada sobre esta superfície [1.34].

Uma possível idealização desta estrutura é a de uma dupla camada com as cabeças polares das moléculas anfífilas em contato com a superfície de vidro em um dos lados da lamela e do outro lado em contato com a água. A espessura típica da lamela do sistema DaCl é em torno de 20Å.

O diretor n do CLN na vizinhança da superfície limitadora se acopla mecanicamente com os grãos de FF e a camada lamelar. Os grãos de FF nesta região se acoplam com o campo magnético e mecanicamente com a camada lamelar. O eixo maior dos grãos [4.3] se encontra inclinado em relação à direção vertical (eixo- z) de um ângulo de 60° , devido a interação com o campo externo H . O ângulo no volume Φ_b é fixado essencialmente pelo acoplamento entre n e a superfície limitadora (desde que $H \ll H_c$).

Os valores experimentais de Φ_b foram calculados utilizando-se a eq.(4.1) com os valores medidos da diferença de caminho óptico Δ . O procedimento utilizado foi o mesmo que o já descrito anteriormente com a amostra possuindo uma espessura de $400\mu m$ e $\Phi_H = 60^\circ$ com o eixo z .

A Figura 25 mostra os valores experimentais de Φ_b como função da temperatura para as amostras S_1 e S_2 que apresentam diferentes concentrações de FF sendo a da amostra S_1 ; $c_1 = 0,96 \times 10^8 \text{ grãos/cm}^3$ e da amostra S_2 ; $c_2 = 4,76 \times 10^8 \text{ grãos/cm}^3$. O erro em Φ_b é da ordem de 3%, obtido da mesma forma que o apresentado na seção 4.1. Como observado em experimentos anteriores com termotrópicos e liotrópicos [1.23] Φ_b aumenta à medida que T se aproxima de $T_0 = 44^\circ C$, a temperatura de transição nemática-isotrópica. Observa-se um comportamento interessante de Φ_b na vizinhança da transição de fase lamelar-nemática. O ângulo de inclinação no volume vai a zero, isto é, a amostra tende a se orientar homeotropicamente, com n perpendicular a superfície

horizontal do vidro do *microslide*. Este comportamento caracteriza uma instabilidade na superfície quando nos aproximamos da temperatura de transição lamelar-nemática discótica.

Figura 25 : Ângulo de inclinação do diretor no volume Φ_b como função da temperatura. Resultados obtidos com as amostra S₁ e S₂.

Observamos também na Figura 25 que a diferença entre os valores de Φ_b encontrados no meio do domínio nemático é superior aos erros avaliados. Essa diferença diminui quando a temperatura se aproxima das temperaturas de transição para a fase isotrópica e lamelar. Na parte central a partir da temperatura de 35°C a separação dos pontos e suas respectivas barras de erro torna-se nítida, evidenciando em Φ_b a influência das diferentes concentrações de ferrofluido. Constatamos desta forma que a partir do centro do domínio nemático, o efeito do *doping* (para uma temperatura fixa) é aumentar Φ_b .

Notamos que os valores experimentais de Φ_b como função da temperatura apresentam uma mudança de curvatura no intervalo nemático. É positiva próxima de T_c e negativa próxima de T_{NL} . A temperatura crítica para a transição nemática-lamelar é representada

por T_{NL} e T_c é a temperatura $1^{\circ}C$ acima da temperatura de transição nemática-isotrópica T_0 .

A equação (2.65) nos dá o ângulo de inclinação no volume como função da temperatura através da teoria fenomenológica descrita no Capítulo II . Ela é utilizada para a obtenção da curva de melhor ajuste dos valores experimentais de Φ_b versus T . Os parâmetros das curvas de melhor ajuste, A , B , A' para as diferentes concentrações de FF se encontram na Tabela I e foram obtidos através do programa *Origin*.

Através dos parâmetros de ajuste com os dados experimentais obtemos A , B , A' o que torna possível calcularmos $\overline{K}_{13}$ pela eq.(2.66) e Φ_e pela eq.(2.63). O procedimento para o cálculo de Φ_e é o seguinte: a equação (2.63) é colocada na equação (2.65), a expressão obtida é usada para o ajuste com os valores experimentais de Φ_b obtidos pela medida da diferença de caminho óptico eq.(4.1), e desta maneira os parâmetros A , B e A' são encontrados. Finalmente para obtermos $\Phi_e(T)$, A' é devolvido na equação (2.63).

$$\Phi_e(T) = \frac{(\pi/2) - \Phi_H}{1 + A'/(T - T_{NL})^2} \quad (2.63)$$

$$\Phi_b(T) = \Phi_e(T) - \frac{1}{2} \left[\frac{\sqrt{T_c}}{\delta\sqrt{T_c - T}} A + B \right] \sin(2\Phi_e) \quad (2.65)$$

Os erros associados a cada ponto dos gráficos de $\overline{K}_{13}$ e Φ_e foram encontrados da seguinte forma:

a - determinamos os parâmetros A , B e A' pela curva de melhor ajuste sobre os pontos experimentais de Φ_b aos quais adicionamos o limite superior de erro (+3%);

b - de posse destes valores calculamos os $\overline{K}_{13}$ e Φ_e com os limites superiores de erro;

c - efetuamos o mesmo procedimento agora com os limites inferiores de Φ_b (-3%) o que nos levará aos limites inferiores de $\overline{K}_{13}$ e Φ_e . De posse desta dupla de pontos para cada temperatura fica especificada a variação máxima para os valores das funções desejadas, a partir dos quais podemos construir os gráficos como mostrados nas Figuras 26 e 27.

A curva de melhor ajuste para os valores medidos de Φ_b mostra grande sensibilidade

a pequenas variações dos valores de A , B , e A' como já comentamos na seção anterior. Para testar este fato partimos de valores iniciais dos parâmetros de ajuste drasticamente diferentes para a obtenção da curva de *best fit* e obtivemos os valores mostrados na tabela abaixo, que estão associados ao menor χ^2 .

Tabela I

	A	B	A'
S_1	$-0,046 \pm 0,002$	$0,958 \pm 0,011$	$2,81 \pm 0,33$
S_2	$-0,051 \pm 0,003$	$0,926 \pm 0,014$	$4,53 \pm 0,53$

Tabela I: Valores dos parâmetros A , B e A' para as amostras S_1 e S_2 .

A curvatura a baixas temperaturas é sensível ao parâmetro A' e a dependência de $T - T_{NL}$. Para a parte das altas temperaturas, a curva é mais sensível à variação dos parâmetros A e B .

O comportamento de $\overline{K}_{13}$ como função de T é o mesmo que já foi obtido para os cristais líquidos termotrópicos e liotrópicos: $\overline{K}_{13}$ é positivo e da ordem de 1.

Figura 26: Comportamento de $\overline{K}_{13}$ com a temperatura. Amostras S_1 e S_2 .

Figura 27: Φ_e em função da temperatura calculado a partir da eq.(2.63). Amostras S_1 e S_2 .

A análise da Figura 26 indica que a constante elástica efetiva de *splay-bend* medida, como previamente discutido em [1.31], depende não somente do CLN mas também da concentração de ferrofluido próximo a superfície limitadora. Neste gráfico a separação entre os pontos é superior ao erro avaliado. Em particular em nossa amostra, aumentando a concentração de ferrofluido de um fator 5, $\overline{K}_{13}$ diminui de 6% no meio do domínio nemático.

Este resultado pode ser interpretado como uma indicação de que a presença dos grãos de ferrofluido nas superfícies limitadoras reduz a rigidez da fase nemática. Uma possível causa deste efeito pode ser a presença do acoplamento mecânico entre os grãos de ferrofluido e n o qual aumenta o efeito do campo magnético aplicado. Quando T se aproxima de T_c , a diferença entre os valores de $\overline{K}_{13}$ tende a desaparecer.

A análise de Φ_e como função da temperatura para as diferentes amostras, Figura 27, indica que próximo a temperatura de transição nemática-isotrópica seus valores tendem a ser independentes da concentração de ferrofluido, isto é, os valores de Φ_e para ambas

as amostras tendem a $(\pi/2 - \Phi_H)$ quando T se aproxima de T_o . A degenerescência de $\mathbf{n}$ ao redor de $\mathbf{H}$ é quebrada pela presença da superfície.

Quando T decresce em direção a T_{NL} , Φ_e também decresce em ambas as amostras. Este processo é mais acentuado na amostra com maior concentração de ferrofluido, e a separação é bem evidente.

Podemos concluir através do procedimento experimental utilizado que o *dopping* de ferrofluido modifica as propriedades da interface vidro-cristal líquido, e que os ângulos de inclinação do diretor quer no volume ou na superfície dependem destas concentrações, confirmando desta forma a existência de uma contribuição extrínseca para a constante elástica efetiva de *splay-bend*.

Comparando os resultados das Figuras 25 e 27 verificamos que aumentando a concentração de FF na amostra, constata-se diferenças entre os Φ_e e Φ_h . Neste experimento os *microslides* utilizados não foram submetidos a nenhum tipo de tratamento como por exemplo com filmes de Langmuir-Blodgett. A única diferença entre os experimentos realizados foi a diferente concentração dos grãos de FF nas amostras.

4.3 - Celas tratadas com diferentes filmes de Langmuir-Blodgett.

Lâminas de vidro que receberam tratamento com filmes de Langmuir-Blodgett foram, então, utilizadas na confecção de porta-amostras para cristais líquidos. A_1 e A_2 possuíam uma e cinco camadas de lignina respectivamente e A_3 , A_4 , A_5 , quatro, cinco e seis camadas de ácido behênico respectivamente. A amostra S_6 não foi submetida a nenhum tratamento. Todas possuíam a mesma quantidade de grãos de FF e o procedimento experimental utilizado foi o mesmo que o das análises anteriores, sendo a espessura das amostras de $500\mu m$.

O gradiente de campo transfere os grãos de ferrofluido do volume para a superfície. A Figura 28 apresenta os resultados experimentais de Φ_b calculados aplicando-se a equação (2.21-c), como função da temperatura para o conjunto de amostras em consideração.

Figura 28: Φ_b em função da temperatura de amostras liotrópicas em porta-amostras em superfícies tratadas e sem tratamento. Apenas uma barra de erro foi colocada para não prejudicar a visualização dos pontos.

Estes resultados indicam que dentro da precisão de nossas medidas (0,01 rad) *o ângulo no volume Φ_b independe do tratamento na superfície*, para a nossa amostra liotrópica. Também neste caso o processo de obtenção dos erros foi igual ao descrito na seção 4.1.

Salientamos que esta conclusão provem diretamente dos dados experimentais obtidos pela medida da diferença de caminho óptico, sem nenhuma hipótese ou modelo no que concerne à interação superficial. Isto significa que, independentemente do mecanismo responsável pelo alinhamento na superfície, a orientação no volume do nosso cristal líquido liotrópico discótico não depende do tratamento superficial.

Este resultado é novo e completamente diferente do que foi observado nos cristais líquidos termotrópicos. Como consequência, considerando o modelo descrito pelas equações (2.63) e (2.65), *o ângulo na superfície Φ_s também permanece independente do tratamento na superfície*.

Uma possível explicação para estes resultados é que a superfície do vidro, com ou sem tratamento, estabiliza sobre ela própria uma camada lamelar (ou bicamada), constituída pelas moléculas anfifílicas do cristal líquido liotrópico. As micelas do CLL *sentem* essencialmente esta camada e não a superfície do vidro; quer tratado ou não com filmes de LB. Esta película pode ser interpretada como um *auto tratamento superficial criado pelo próprio cristal líquido liotrópico* que deposita moléculas sobre o substrato devido a adesão do CLL.

Esta camada espontânea parece bloquear completamente o efeito de qualquer filme de LB depositado sobre o substrato. Considerando que neste experimento os filmes de LB utilizados eram bem diferentes: camadas pares e ímpares, pequenas e grandes moléculas, acreditamos que nosso resultado é geral, no mínimo quando cristais líquidos liotrópicos discóticos são considerados. Esta descrição concorda também com a hipótese proposta por Oliveira e colaboradores [1.34] anteriormente introduzida para interpretar o deslizamento do diretor de um CLL calamítico na superfície plana do vidro.

No sistema considerado podemos dizer que competem para orientar as micelas do CLL a camada (ou bicamada) lamelar (criada pelas moléculas do CLL), os grãos magnéticos

(provenientes do *doping* de ferrofluido), e uma possível película de LB depositada sobre o substrato. De forma geral a parte anisotrópica da tensão superficial γ que fixa a direção que minimiza a energia livre, é dada por:

$$\gamma = \gamma(lamela) + \gamma(ferrofluido) + \gamma(LB) \quad (4.2)$$

Nesta expressão os três termos se referem às diferentes interações. Desde que o CL utilizado e as concentrações de ferrofluido foram as mesmas nas amostras analisadas podemos concluir que o último termo na eq.(4.2) é bloqueado pela camada lamelar. Este efeito não pode ser gerado pelos grãos de ferrofluido uma vez que sua concentração na superfície é muito pequena e a mesma em todas as amostras.

4.4 - Texturas e medidas da transmitância da luz em termotrópicos e liotrópicos.

A transmitância típica da luz em função do ângulo de polarização θ é apresentada na Figura 29. Celas de vidro similares com tratamento (filmes de Langmuir-Blodgett com 6 camadas de estearato de cádmio) e sem tratamento foram preenchidas com o cristal líquido termotrópico K21 e com cristal líquido liotrópico e analisadas.

A transmitância detectada no caso do termotrópico em celas tratadas exibiram valores pequenos e independentes de θ , indicando que o diretor nemático n possui na média um alinhamento preferencial homeotrópico, isto é; normal a superfície tratada do vidro.

Entretanto a textura observada mostra pequenos domínios, apresentando cores de interferência (*nematic marble texture with disclinations*) indicando que a orientação do diretor é de fato quase homeotrópica, ficando caracterizada por uma degeneração azimutal, onde n se situa na superfície de um cone cujo eixo é perpendicular a superfície do vidro.

A amostra de termotrópico em celas de vidro não tratadas apresentaram uma textura preferencial planar unidirecional com muitos defeitos. A experiência da transmitância de luz demonstra claramente o comportamento planar unidirecional do alinhamento do diretor em celas não tratadas.

Por outro lado, a amostra de liotrópico colocada em celas tratadas com 6 camadas de estearato de cádmio e sem tratamento apresentaram a mesma textura de *schlieren*. Além disto a transmitância da luz polarizada, Figura 29, foi caracterizada em ambas as regiões pelo mesmo valor constante versus θ (a diferença se encontra dentro da margem de erro experimental), indicando na média um alinhamento não preferencial de n na presença ou ausência de qualquer tratamento. Em conclusão verificou-se que a deposição de filmes de LB sobre superfícies planas de vidro afetou fortemente o alinhamento do diretor do termotrópico, e já para o liotrópico nenhuma diferença foi detectada quer a cela fosse tratada ou sem tratamento.

Figura 29 ; Transmitância da luz (I) em função do ângulo de polarização θ . As linhas sólidas são apenas guias para os olhos. ■— Amostra de nemático liotrópico em cela de vidro tratada com 6 camadas de estearato de cádmio e sem tratamento. ▲— Amostra de nemático termotrópico em cela de vidro não tratada. ●— Amostra de nemático termotrópico em cela de vidro tratada com 6 camadas de estearato de cádmio.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.

5.1 - CONCLUSÕES

Experimentalmente, por técnicas ópticas (MOLP), determinamos a constante elástica reduzida de *splay-bend* $\bar{K}_{13} = K_{13}/K$ como função da temperatura para uma amostra liotrópica. A ordem de grandeza e o sinal encontrados coincidem com os valores já conhecidos para os cristais líquidos termotrópicos. Além disto estendemos o modelo elástico proposto para interpretar a transição superficial nos CLN. Mostramos que do ponto de vista teórico a contribuição anisotrópica para a densidade de energia livre introduz uma descontinuidade vizinha a superfície, que pode ser interpretada como uma renormalização na constante elástica efetiva de *splay-bend*.

Analizamos também por métodos ópticos, o efeito de diferentes concentrações de ferrofluido sobre a constante elástica efetiva de *splay-bend* da amostra liotrópica. Para interpretar a dependência de $\bar{K}_{13}$ com a temperatura, estendemos o modelo termodinâmico original [1.19], mais precisamente, levamos em conta duas novas contribuições para a energia de superfície. Uma devida à camada lamelar que se forma na superfície plana do vidro e outra devida à interação ferrofluido-cristal líquido nemático.

Queremos sublinhar que a nossa meta foi mostrar que $\bar{K}_{13}$ depende das propriedades da superfície. Como a concentração de ferrofluido é um parâmetro que pode ser controlado, efetuamos a análise do comportamento com a temperatura da amostra nemática dopada com diferentes quantidades de ferrofluido. Os resultados obtidos mostraram que $\bar{K}_{13}$ decresce com o aumento de FF depositado na superfície, e a diferença entre o ângulo no volume e o eixo fácil na superfície, aumenta com o aumento de ferrofluido na amostra. Como já discutido neste trabalho a contribuição intrínseca para a constante elástica K_{13} está ligada às interações intermoleculares que dependem da orientação molecular relativa com respeito a posição molecular relativa.

Desta forma se espera que a contribuição intrínseca para K_{13} seja independente da concentração de ferrofluido. A parte extrínseca depende da amplitude e da distância de

decaimento dos campos na superfície [1.3], então se espera que seja uma função crescente da concentração de FF. De fato, próximo à superfície as partículas de FF orientam as micelas nemáticas perpendicularmente à elas. Como os nossos dados experimentais indicam que K_{13} decai com a concentração de FF, concluímos que as partes intrínseca e extrínseca desta constante elástica para o nemático liotrópico dopado com FF possuem sinais contrários.

Sobre a parte anisotrópica da tensão superficial do CLL nemático discótico dopado com FF, a análise dos resultados, contrariando o que se conhece para os termotrópicos, acusou que os liotrópicos se mostraram insensíveis aos tratamentos em substratos sólidos por filmes de Langmuir-Blodgett, como se houvesse uma camada auto-protetora bloqueando o CLL da influência da vizinhança.

Esta proteção pode ser explicada devido a formação de uma camada lamelar (ou bicamada) na interface que bloqueia as forças de longo alcance de van der Waals.

5.2 - PERSPECTIVAS

Como perspectivas imediatas para o prosseguimento do nosso trabalho, propomos a análise da constante elástica efetiva de *splay-bend* nas amostras de cristais líquidos liotrópicos na fase N_C , e o seu comportamento com o *doping* de ferrofluido, e comparar com os resultados já obtidos na fase N_D .

Propomos também a análise de novos tratamentos superficiais e sua influência também sobre CLL na fase N_C , com a finalidade de adquirirmos uma visão ainda mais clara sobre esta membrana superficial que denominamos de auto-tratamento e do seu comportamento.

Isto pode agora ser explorado com as novas e poderosas técnicas de análise de superfícies, tais como a microscopia de força atômica (MFA), raios X a baixos ângulos (Lab Sincroton), etc.

Referências.

REFERÊNCIAS : CAPÍTULO I

1. 1- J.N.Israelachvili."Intermolecular and surface forces", Academic Press, London (1989).
1. 2 -C.Kittel, "Introdução a física do estado sólido", Guanabara Dois S.A. Rio de Janeiro (1978)
1. 3 - P.G.de Gennes, "The Physics of the Liquid Crystals", Clarendon Press, Oxford,(1974)
1. 4 - F. Reinitzer, Mh. Chem. 9, 421 (1888)
1. 5 - O.Lehmann, Z. Phys. Chem.4, 462 (1889)
1. 6 - G.Friedel, Annls. Phys.18, 273 (1922)
1. 7 - J.Charvolin, A.M.Levelut, and E.T.Samulski, J.Physique Lett. 40, L-587 (1979)
1. 8 - L.J.Yu and A.Saupe, Phys.Rev.Lett. 45, 1000 (1980)
1. 9 - M.J.Freiser, Phys. Rev. Lett. 19, 1041 (1970)
- 1.10 - A.M.Figueiredo Neto,Y Galerne, A.M.Levelut and L.Liebert, J.Phys. 46,L-499(1985)
- 1.11 - Y.Galerie, A.M.Figueiredo Neto and L.Liebert, J.Chem. Phys. 87,1851(1987)
- 1.12 - A.M.Figueiredo Neto "Structure of Lyotropic Nematic Complex Fluids" a ser publicado em "*Phase Transition in Complex Fluids* ", World Sci.Publ., Singapura.
- 1.13 - A.M.Figueiredo Neto, L.Liebert and A.M.Levelut, J.Physique 45, 1505 (1984)
- 1.14 - A.M.Figueiredo Neto,Y.Galerie and L.Liebert, J.Phys. Chem 89, 3939 (1985)
- 1.15 - A.M.Figueiredo Neto and M.E.Marcondes Helene, J.Phys. Chem 91, 1466 (1987)
- 1.16 - M.Fátima da Silva, Tese de Doutorado , USP, São Paulo (1996)
- 1.17 - B.Jerome, "Surface Effects and Anchoring in Liquid Crystals".Rep.Prog.Phys. 54, pp. 391-451 (1991)

- 1.18 - S.Faetti, Mol.Cryst. Liq.Cryst. **179**, pp. 217-231, (1990)
- 1.19- G.Barbero and G.Durand, Phys.Rev.E, **48**, 1942 (1993)
- 1.20 - V.M.Pergamenshchik, Phys. Rev. E, **48**, 1254 (1993)
- 1.21 - R.Barberi, G.Barbero, M.Giocondo and R.Moldovan, Phys.Rev.E **50**, 2093 (1994)
- 1.22 - T.Beica, A.Frunza, R.Moldovanand S.Ponti, Phys.Lett A. **197**, 164 (1995)
- 1.23 - S.Fontanini, G.Barbero and A.M.Figueiredo Neto Phys. Rev. E, **53**, 2454 (1996)
- 1.24 - F.C.Frank. Disc.Faraday Soc. **25**, 19 (1958)
- 1.25 - C.Oseen. Trans. Faraday Soc. **29**, 883 (1993)
- 1.26 - J.Nehring and A.Saupe. J.Chem. Phys. **54**, 337 (1971)
- 1.27 - H.P.Hinov. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **148**, 197 (1987)
- 1.28 - G.Barbero, A.Sparavigna,and A.Strigazzi, Nuovo Cimento **12D**, 1259 (1990)
- 1.29 - G.Barbero and A.Strigazzi, Liq. Cryst. **5**, 693 (1989)
- 1.30 - A.L.Alexe-Ionescu,R.Barberi,J.J.Bonvent and M.Giocondo, Phys.Rev.E **53**,529(1996)
- 1.31 - A.L.Alexe-Ionescu, S.Fontanini, A.M.Figueiredo Neto and G. Barbero, Phys. Rev.E **53** R 4299 (1996).
- 1.32 - K.Okano and J.Murakani, Journal de Physique Colloque **C3**, C3-525 (1979)
- 1.33 - B.Jerome and Y.R.Shen, Phys Rev E **48**, 4556 (1993)
- 1.34 - E.A.Oliveira, A.M.Figueiredo Neto and G.Durand, Phys. Rev. A, **44**, R 825 (1991)

REFERÊNCIAS: CAPÍTULO II

2. 1 - E.E.Walstrom,"Cristalografía óptica", Ao Livro Técnico, Ed. USP (1969).
2. 2 - M.Born and E.Wolf, "The Principles of Optics", Pergamon Press (1980).
2. 3 - P.Toledano,Phys.Rev.Lett.73, 2216 (1994) P.Toledano,Phys.Rev.E **52**, 540 (1995)

2. 4 - E.B.Priestley, P.J.Wojtowicz, P.Sheng, "Introduction to Liquid Crystals", Plenum Press (1979).
2. 5 - A.L. Alexe-Ionescu, Phys. Rev. Lett. A 175,345 (1993).
2. 6 - J.Nehring and A.Saupe, J.Chem. 56,5527 (1972)
2. 7 - R.Barberi and G.Barbero in "The Physics of Liquid Cristaline Materials". edited by I.C.Kwoo and F.Simoni, Gordon and Beach, Philadelphia (1990). Chap.VII.
2. 8 - G.Barbero, Mol.Cryst.Liq.Cryst. 195, 199 (1991) and P.I.C.Teixeira, PhD. Thesis Southampton University, (1993).
2. 9 - E.Dubois- Violette and O.Parodi, J.Phys. (Paris) Colloq.30, C4-57 (1969).
- 2.10- A.Rapini and M.Papoular, J.Phys.Colloq. 30, C4-54 (1996).
- 2.11- G.Barbero and A.Strigazzi, Liq.Cryst,5, 693 (1989), and G.Barbero, N.V.Madhusudana, and C.Oldano, JPhys.(Paris) 50, 2263 (1989).
- 2.12- F.S.Schimid and M.Schick, Phys.Rev. E 48, 1882 (1993), and G.Gompper and M.Schick, Phys.Rev.Lett. 62, 1647 (1989).
- 2.13- A.L.Alexe-Ionescu, G.Barbero, G.Durand, J.Phys.II (France)3,1247 (1993).
- 2.14- F.Brochard and P.G.de Gennes, J.Phys. (Paris), 31,691 (1970).

REFERÊNCIAS: CAPÍTULO III

- 3.1 - E.E.Walstrom, "Cristalografia óptica", Ao Livro Técnico, Ed. USP (1969).
- 3.2 - K21 foi sintetizado por C.Germain, Laboratório de Física dos Sólidos Orsay, França.
- 3.3 - C.J.L.Constantino, L.P.Juliani, V.R.Botaro, D.T.Balogh, M.R.Pereira, E.A.Ticianelli, A.A.S.Curvelo and O.N.Oliveira Jr, Thin Solid Films, 284 -285,191(1996).
- 3.4 - J.R.Oliveira, C.J.L.Constantino, D.T.Balogh and A.A.S.Curvelo, Cellulose Chem. and Technol, 28, 541 (1994).

REFERÊNCIAS: CAPÍTULO IV

- 4.1 - T.Haven, K.Radley and A.Saupe, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol.75, pp 87-94.
(1981).
- 4.2 - A.M.Figueiredo Neto and M.M.F.Saba, Phys.Rev.A 34. 3483 (1986).
- 4.3 - C.Y.Matuo, F.A.Tourinho, and A.M.Figueiredo Neto, J.Magn.Magn. Mater.
122,53 (1993).

Anexos

Determination of the effective splay-bend elastic constant of a lyotropic nematic liquid crystal

S. Fontanini,¹ G. Barbero,² and A. M. Figueiredo Neto¹

¹*Instituto de Física de Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318, Código de Endereçamento Postal 05389-970, São Paulo, São Paulo, Brazil*

²*Dipartimento di Fisica del Politecnico di Torino, Corso Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino, Italy*
(Received 31 July 1995)

The effective splay-bend elastic constant k_{13} is studied by means of an optical technique for a lyotropic nematic liquid crystal. The ratio between k_{13} and the usual Frank elastic constant found in this experiment is positive and of the order of 1. This result agrees with the one obtained recently for thermotropic liquid crystals.

PACS number(s): 61.30.Cz, 61.30.Gd

I. INTRODUCTION

The temperature-induced surface alignment transition in nematic liquid crystals (NLC's) is one of the most interesting subjects of research nowadays. Many theoretical [1,2] and experimental [3,4] works have been done to investigate the behavior of the surface anchoring energy of a liquid crystal limited by a solid substrate.

To describe the surface contribution to the elastic free energy, Nehring and Saupe [5] introduced the splay-bend elastic constant (k_{13}). In the usual experiments where the bulk contribution is dominant, the surface terms may be neglected and the continuum elastic theory with the three Frank elastic constants [6] works well. However, there are situations where the surface contribution is dominant, and the behavior of some physical parameters (such as the optical birefringence) gives access to the k_{13} elastic constant.

The temperature surface transition [7,8] is a kind of surface instability induced by the temperature in NLC's near to the nematic (*N*)-isotropic (*I*) phase transition. An elastic model has been recently proposed [1,3] to interpret the temperature surface transition. This model allows one to interpret the experiments concerning this kind of surface instability, in which the temperature dependence of the NLC average orientation is analyzed [4]. In [3,4] the ratio between the effective splay-bend elastic constant (k_{13}) and the usual Frank constant (k) has been measured by means of optical measurements. This ratio has been found positive and of the order of 1. From this result it is possible to conclude that the dispersion forces are not the most important for the usual thermotropic NLC's. To our knowledge, there are no experimental results of k_{13}/k for lyotropic NLC's available in the literature. Such results would be very interesting to compare with the thermotropic ones since in lyotropics the steric forces are expected to be very important.

In this paper we report on measurements of the optical birefringence for a lyotropic uniaxial NLC as a function of the temperature, near the *N-I* transition temperature. The results are analyzed on the basis of the elastic model

described in [1,3] and extended in this paper.

The main points of the elastic model are stressed in Sec. II. An extension of the elastic model is given in Sec. III, where it is shown that a delocalized intrinsic anchoring energy may be responsible for subsurface deformations. The experimental setup is described in Sec. IV. Our results are reported in Sec. V and discussed in Sec. VI.

II. THEORY

In this section we briefly discuss the most relevant aspects of the model [1,3] used to describe the experimental results.

The uniaxial NLC is supposed to be semi-infinite, limited by the surface placed at $z = 0$ and occupying the $z > 0$ half space. The problem is supposed to be one-dimensional, i.e., all the physical quantities are only z dependent. The NLC director $\mathbf{n}$ lies in the (x, z) plane. The tilt angle made by $\mathbf{n}$ with the z axis is denoted by $\phi(z)$.

The total free energy per unit surface is given by [3]

$$F = \int_0^\infty \left(\frac{1}{2} k \phi'^2 + \frac{1}{2} k^* \phi''^2 \right) dz + \frac{1}{2} w \sin^2(\phi_0 - \phi_c) + \frac{1}{2} k_{13} \sin(2\phi_0) \phi'_0. \quad (1)$$

Here a prime means a derivative with respect to z , $\phi_0 = \phi(0)$, $\phi'_0 = \phi'(0)$, w is the anchoring energy strength, k is the usual Frank elastic constant, k^* is the second order elastic constant [9,10], k_{13} is the splay-bend elastic constant [5], and ϕ_c is the easy direction characterizing the NLC-substrate interface [11].

The minimization of F with respect to $\phi(z)$ gives

$$\phi_0 = \phi_c - \frac{1}{2} K_{13} \sin(2\phi_0) \quad (2)$$

with

$$\frac{\sin[2(\phi_0 - \phi_e)]}{\sin(4\phi_0)} = \frac{L}{2b} K_{13}, \quad (3)$$

where ϕ_b denotes the equilibrium bulk tilt angle, $b = (k^*/k)^{1/2}$ is a mesoscopic length, $L = k/w$ is the extrapolation length [11], and $K_{13} = k_{13}/k$ is the reduced splay-bend elastic constant.

In the limit of infinite anchoring energy ($L \ll b$), $\phi_0 = \phi_e$ and the temperature (T) dependence of ϕ_b is an effect of the variation of K_{13} with T . The splay-bend elastic constant k_{13} and the usual Frank elastic constant k can be expressed in terms of the scalar order parameter S [12,13]:

$$k_{13} = c_1 S + c_2 S^2 \quad \text{and} \quad k = k_2 S^2 \quad (4)$$

where c_1, c_2 , and k_2 are temperature-independent parameters [12,13]. The temperature dependence of the scalar order parameter is of the kind [6]

$$S(T) = \delta \left[1 - \frac{T}{T_c} \right]^{1/2}, \quad (5)$$

where δ is a constant and T_c a temperature a little higher than the $N-I$ transition temperature (T_{NI}). By means of Eqs. (4) and (5), Eq. (2) can be rewritten as [3]

$$\phi_b(T) = \phi_e - \frac{1}{2} \left[\frac{A}{\sqrt{T_c - T}} + B \right] \sin(2\phi_e), \quad (6)$$

where $A = (\sqrt{T_c}/\delta)(c_1/k_2)$ and $B = c_2/k_2$. Finally, K_{13} can be calculated as

$$K_{13} = \frac{A}{\sqrt{T_c - T}} + B. \quad (7)$$

According to the theory proposed in [1,3], the presence of the elastic term connected to the splay-bend elastic constant is responsible for a subsurface deformation $\phi_b - \phi_0 = -(K_{13}/2) \sin(2\phi_0)$, vanishing for $\phi_0 = 0$ and $\phi_0 = \pi/2$. This result is a consequence of an extended elastic theory. According to this theory, surface contributions depending on ϕ' are taken into account including also terms in ϕ''^2 in the bulk elastic energy density. Of course, if a finite deformation $\phi_0 - \phi_b$ takes place over a microscopic layer of thickness b , the elastic description may be questionable. In this case, in fact, the free energy density expressed in series of $\phi', \phi'^2, \dots, \phi'', \phi''^2, \dots$ could converge very slowly. Moreover, the meaning of the elastic constants is no longer very clear. A recent microscopic analysis [14,15] concerning the orientation of a NLC near an interface has completely confirmed the predictions of the extended elastic theory. In particular, it has been shown in [14,15] that intermolecular interactions depending on the orientation of the molecules with respect to their relative position give rise to subsurface deformation on a molecular scale.

III. EXTENSION OF THE ELASTIC MODEL

Equation (1) has been written considering the anisotropic surface energy $(1/2)w \sin^2(\phi_0 - \phi_e)$ as related to localized interactions between the NLC and the substrate. Of course, this is not always true, because the range of the interactions NLC-substrate may be of the same order as the NLC-NLC intermolecular interaction. This means that the anisotropic surface energy is obtained by integrating a bulk free energy density, which has an intrinsic and an extrinsic part [16]. Now we shall show that a delocalized anisotropic surface energy gives rise to terms renormalizing the effective k_{13} elastic constant. Hence, even in this case, the analysis reported above remains valid if the effective splay-bend elastic constant is properly defined and the anchoring energy can be considered strong.

With this aim, let $g(\mathbf{n}, \mathbf{n}'; \mathbf{r})$ be the intermolecular interaction energy responsible for the NLC phase, between the molecule at $\mathbf{R}$, whose orientation is $\mathbf{n} = \mathbf{n}(\mathbf{R})$, and the molecule at $\mathbf{R}' = \mathbf{R} + \mathbf{r}$, whose orientation is $\mathbf{n}' = \mathbf{n}(\mathbf{R}')$. As is well known [17], the elastic energy is obtained by expanding g in a power series of $\delta \mathbf{n} = \mathbf{n}' - \mathbf{n}$ in the following manner:

$$g(\mathbf{n}, \mathbf{n}'; \mathbf{r}) = g(\mathbf{n}, \mathbf{n}; \mathbf{r}) + \lambda_i \delta n_i + \frac{1}{2} \lambda_{ij} \delta n_i \delta n_j + O(\delta n^3). \quad (8)$$

In Eq. (8), $g(\mathbf{n}, \mathbf{n}; \mathbf{r})$ is the uniform part of the interaction energy, and

$$\lambda_i = \left[\frac{\partial g}{\partial (\delta n_i)} \right]_{\delta n_i=0}, \quad \lambda_{ij} = \left[\frac{\partial^2 g}{\partial (\delta n_i) \partial (\delta n_j)} \right]_{\delta n_i=0}. \quad (9)$$

Expansion (8) represents a good approximation for $g(\mathbf{n}, \mathbf{n}'; \mathbf{r})$ only if $|\delta n_i| \ll 1$. This means that the average NLC orientation has to change slowly over the range of the intermolecular forces responsible for the nematic phase.

In order to obtain the elastic energy density, it is necessary to expand δn_i in power series of x_k , the Cartesian components of $\mathbf{r}$:

$$\delta n_i = n_{i,j} x_j + \frac{1}{2} n_{i,jk} x_j x_k + O(x^3), \quad (10)$$

where $n_{i,j} = \partial n_i / \partial X_j$, and $n_{i,jk} = \partial^2 n_i / \partial X_j \partial X_k$, in which X_k are the Cartesian components of $\mathbf{R}$. In the elastic limit $|n_{i,j}| \ll 1/\rho_0$, where ρ_0 is of the order of the range of the intermolecular forces giving rise to the NLC phase. In this case Eq. (10) represents well $\delta n_i(\mathbf{R}'; \mathbf{R}) = n_i(\mathbf{R}') - n_i(\mathbf{R})$. Introducing Eq. (10) into Eq. (8), simple calculations give

$$g(\mathbf{n}, \mathbf{n}'; \mathbf{r}) = g(\mathbf{n}, \mathbf{n}; \mathbf{r}) + L_{ij} n_{i,j} + \frac{1}{2} [L_{ijk} n_{i,jk} + L_{ijkl} n_{i,jk} n_{k,l}]. \quad (11)$$

where

$$L_{ij} = \lambda_i x_j, \quad L_{ijk} = \lambda_i x_j x_k, \quad L_{ijkl} = \lambda_{ij} x_k x_l. \quad (12)$$

In the mean field approximation the free energy density is given by

$$f = \frac{1}{2} \int \int \int_{\tau_{int}} g(\mathbf{n}, \mathbf{n}'; \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (13)$$

where the integration is performed over the interaction volume τ_{int} . By means of Eqs. (11) and (12), f can be rewritten in terms of the spatial derivatives of $\mathbf{n}$ as follows:

$$f = f_0 + K_{ij} n_{i,j} + \frac{1}{2} (K_{ijk} n_{i,j,k} + K_{ijkl} n_{i,j,k,l}). \quad (14)$$

In Eq. (14) f_0 is the uniform part of f and K_{ij} , K_{ijk} , and K_{ijkl} the elements of the elastic tensors. As follows from Eq. (13) they are defined by

$$f_0 = \frac{1}{2} \int \int \int_{\tau_{int}} g(\mathbf{n}, \mathbf{n}; \mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

and

$$K_{ij} = \frac{1}{2} \int \int \int_{\tau_{int}} L_{ij} d\mathbf{r}, \quad K_{ijk} = \frac{1}{2} \int \int \int_{\tau_{int}} L_{ijk} d\mathbf{r},$$

$$K_{ijkl} = \frac{1}{2} \int \int \int_{\tau_{int}} L_{ijkl} d\mathbf{r}.$$

The elastic tensors have to be decomposed in terms of the symmetry elements characterizing the phase under consideration [17,18]. In the bulk the symmetry elements of a NLC reduce to π . In this case, f_0 is a constant independent of $\mathbf{n}$, K_{ij} are identically zero, and K_{ijk} and K_{ijkl} give rise to the usual elastic constants k_{11} , k_{22} , k_{33} , k_{24} , and k_{13} .

Close to a surface the symmetry elements of the interface NLC-isotropic solid substrate are π and the geometrical normal to the interface $\mathbf{k}$. In this situation [17-20] f_0 and the elastic tensors depend on the distance of the considered point from the solid substrate z and on the angle $\phi(z)$ between $\mathbf{n}$ and $\mathbf{k}$. As discussed elsewhere [21], to second order in $(\mathbf{n} \cdot \mathbf{k})^2$, f_0 may be expanded in the following way:

$$f_0 = \beta_0(z) + \beta_1(z)(\mathbf{n} \cdot \mathbf{k})^2 + \beta_2(z)(\mathbf{n} \cdot \mathbf{k})^4. \quad (15)$$

with the hypothesis that $\mathbf{n}$ is equivalent to $-\mathbf{n}$ even at the surface. Expansion (15) for f_0 follows from the symmetry of the NLC phase. The functions $\beta_i(z)$, $i = 1, 2, 3$, depend on the intermolecular interaction energy $g(\mathbf{n}, \mathbf{n}'; \mathbf{r})$ and on the interaction energy between the NLC and the isotropic solid substrate. $\beta_0(z)$ gives rise to the isotropic part of the surface tension, whereas β_1 and β_2 are connected with the anisotropic part of the surface tension. For the discussion reported above we have

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \beta_1(z) = \lim_{z \rightarrow \infty} \beta_2(z) = 0, \text{ and } \lim_{z \rightarrow \infty} \beta_0 \neq 0. \quad (16)$$

because in the bulk f_0 has to be independent of the $\mathbf{n}$ orientation. This means that $\beta_1(z)$ and $\beta_2(z)$ are different from zero only in a surface layer whose thickness is of the order of the range of the intermolecular forces [19].

In the simple planar and one-dimensional case under consideration Eq. (14), by taking into account Eq. (15), can be written as [3]

$$f = f_0(z, \phi(z)) - \frac{1}{2} k_{13} \frac{d}{dz} [\sin(2\phi) \phi'] + \frac{1}{2} k \phi'^2. \quad (17)$$

where $f_0(z, \phi(z)) = \beta_0(z) + \beta_1(z) \cos^2 \phi(z) + \beta_2(z) \cos^4 \phi(z)$. In the case of strong anchoring, in which the surface tilt angle ϕ_0 is fixed by the surface treatment, the total free energy per unit surface of the NLC is obtained by integrating Eq. (17) over the thickness of the sample. If the NLC occupies the half space $z > 0$, the total free energy per unit surface is given by

$$F = \int_0^\infty f dz = \frac{1}{2} k_{13} \sin(2\phi_0) \phi'_0 + \int_0^\infty \left[\frac{1}{2} k \phi'^2 + f_0(z, \phi(z)) \right] dz. \quad (18)$$

Supposing that ϕ_b is not very different from ϕ_0 , we have $\phi(z) = \phi_0 + \phi'_0 z$ [22]. Consequently, the uniform term of the free energy density can be written as

$$f_0(z, \phi(z)) = f_0(z, \phi_0) + \left(\frac{df_0}{d\phi} \right)_{\phi(z)=\phi_0} \phi'_0 z, \quad (19)$$

which is equivalent to

$$f_0(z, \phi(z)) = f_0(z, \phi_0) - \{\beta_1(z) + 2\beta_2(z) \cos^2 \phi_0\} \times \sin(2\phi_0) \phi'_0 z \quad (20)$$

if Eq. (15) is taken into account.

By introducing Eq. (19) into Eq. (18), after simple calculations one obtains

$$F = F_0 + \frac{1}{2} k_{13}^{\text{eff}} \sin(2\phi_0) \phi'_0 + \int_0^\infty \frac{1}{2} k \phi'^2 dz, \quad (21)$$

where

$$F_0(\phi_0) = \int_0^\infty f_0(z, \phi_0) dz. \quad (22)$$

and

$$k_{13}^{\text{eff}} = k_{13} - \gamma(\phi_0), \quad (23)$$

with

$$\gamma(\phi_0) = \int_0^\infty z \{\beta_1(z) + 2\beta_2(z) \cos^2 \phi_0\} dz. \quad (24)$$

Hence $\gamma(\phi_0)$, connected with the "uniform" part of f , renormalizes the effective splay-bend elastic constant.

Supposing that $\phi'_0 = (\phi_b - \phi_0)/b$ and that $\phi'(z) \neq 0$ only for $0 \leq z \leq b$, we obtain from Eq. (21)

$$F = F_0(\phi_0) + \frac{1}{2} k_{13}^{\text{eff}} \sin(2\phi_0) \frac{\phi_b - \phi_0}{b} + \frac{1}{2} k \frac{(\phi_b - \phi_0)^2}{b} \quad (25)$$

By minimizing (25) with respect to $\phi_b - \phi_0$, we obtain

$$\phi_b - \phi_0 = -\frac{k_{13}^{\text{eff}}}{2k} \sin(2\phi_0), \quad (26)$$

coincident with our fundamental Eq. (2). Equation (26) is valid when f_0 is given by Eq. (15). As stressed above, this follows from the symmetry of the NLC phase; it is not a consequence of simple mean-field operations. To discuss this point in more detail, we have just to remember that a NLC is described by a symmetric traceless tensor of rank 2. This tensor is defined by $[6] Q_{ij} = \frac{3}{2} S(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij})$, where S is the scalar order parameter. According to the Landau theory, the uniform free energy density of the NLC is an analytical function of Q_{ij} . By expanding f_0 in power series of Q_{ij} , near the surface, at the second order in S [21], we obtain Eq. (15).

The result obtained above and summarized in Eq. (23) tells us simply that the sources of the subsurface deformation are the elastic terms connected to k_{13} and the uniform part of the delocalized anisotropic anchoring energy. Actually, this result is not surprising. In fact, it has been shown [17] that $g(\mathbf{n}, \mathbf{n}'; \mathbf{r})$ can be expanded in the form

$$g(\mathbf{n}, \mathbf{n}'; \mathbf{r}) = - \sum_{a, c, c'} J_{a, c, c'}(r) (\mathbf{n} \cdot \mathbf{n})^a (\mathbf{n} \cdot \mathbf{u})^c (\mathbf{n}' \cdot \mathbf{u})^{c'}, \quad (27)$$

where $\mathbf{u} = \mathbf{r}/r$. According to the result reported in [17], the elastic constants of spontaneous splay, of splay-bend, and of the anisotropic contribution of the uniform part of the free energy density are different from zero only if the exponents c and c' are not identically zero. Hence the subsurface deformation depends on the functional dependence of g on $\mathbf{n} \cdot \mathbf{u}$ and $\mathbf{n}' \cdot \mathbf{u}$ and not only on the k_{13} elastic constant. This conclusion has also been confirmed by the microscopical calculation reported in [14,15].

IV. EXPERIMENT

The studied lyotropic mixture has the following concentration (in weight percent):

Decylammonium chloride (DaCl) 41.54%,
 NH_4Cl : 13%, H_2O 54.23%.

The phase sequence as a function of T (determined by x-ray diffraction and optical observation of the textures) is

$$L \xrightarrow{33^\circ\text{C}} N_D \xleftarrow{44.5^\circ\text{C}} I$$

where L and N_D are lamellar and discotic nematic, respectively.

A small quantity of a water base ferrofluid (Fe_3O_4

coated with oleic acid, Ferrofluid Inc.), $1 \mu\text{l}/\text{cm}^3$, is added to the lyotropic mixture. The typical size of the magnetic grains is $100 \text{ \AA}$, their concentration being about $10^{12} \text{ grains}/\text{cm}^3$. This concentration is larger than the minimum ferrofluid concentration required to produce a collective behavior of the NLC sample in the presence of small magnetic fields [23,24]. At this small concentration, we observed that the temperature transitions are not affected by the presence of ferrofluid doping. This result was already observed in x-ray and optical experiments with lyotropics [25]. In the N_D phase, as the anisotropy of the diamagnetic susceptibility is negative [26], $\mathbf{n}$ orients perpendicular to $\mathbf{H}$.

The sample is prepared with the lyotropic mixture placed in a glass microslide ($4 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$), $400 \mu\text{m}$ thick. The filling process to obtain a homeotropic alignment is the following: initially the microslide's temperature is maintained at about 20°C ; the lyotropic mixture is heated to 30°C (N_D phase) and is introduced in the microslide only to wet the inner glass surfaces: after that, the sample is introduced in the microslide by means of a strong flow and the ends are closed with Parafilm. The sample is left at rest for about 30 min at 30°C and a perfect homeotropic alignment is obtained. The microslide is then placed in a temperature controlled device allowing a magnetic field of 400 G (permanent magnets) to be applied, with the geometry sketched in Fig. 1.

The angles between $\mathbf{H}$ and the x axis were 10° and 30° in two independent experiments. The device is then placed in an INSTEC (HS1-i) hot stage which allows an accuracy in the temperature measurements of $2 \times 10^{-2}^\circ\text{C}$. The measurements of the optical birefringence were made by means of a Leitz microscope with a Berek tilt compensator. Initially, without $\mathbf{H}$, the conoscopic figure observed in the microscope is the classical uniaxial cross with $\mathbf{n}$ parallel to the light propagation direction. After the application of $\mathbf{H}$ and when the steady state has been reached, hyperbolas appear and the optical path difference can be measured as a function of T .

To minimize the errors in the determination of the optical path difference, a series of five independent measurements were made at each temperature, and a mean value was calculated.

FIG. 1. Sketch of the experiment: S is the sample of thickness d , $\mathbf{H}$ is the magnetic field, L is the direction of the light propagation, and Θ is the angle between $\mathbf{H}$ and the x direction.

V. RESULTS AND DISCUSSION

It can be shown [27] that when the monochromatic light beam reaches a uniaxial NLC slab of thickness d with an angle ϕ between n and the light propagation direction, the optical path difference Δ , in the limit of small birefringence, is given by

$$\Delta = \frac{1}{2} d n_o \left(1 - \frac{n_o^2}{n_e^2} \right) \sin^2 \phi, \quad (28)$$

where n_o and n_e are the ordinary and extraordinary refractive indices.

The tilt angle in the bulk $|\phi_b(T)|$ can be calculated using the measured $\Delta(T)$, $n_o(T)$, and $n_e(T)$ by means of the equation

$$\phi_b(T) = \arcsin \sqrt{\frac{2\Delta}{d n_o}}, \quad (29)$$

where $\nu = 1 - (n_o/n_e)^2$. We measured $\Delta(T)$ using the setup described in the previous section and the values of $n_o(T)$ and $n_e(T)$ were taken from the literature [28].

Figure 2 shows the experimental results of ϕ_b calculated using Eq. (29), as a function of the temperature T . The error in ϕ_b is of the order of 5%. In this experiment, $\Theta = 30^\circ$, as discussed in Sec. IV. As previously observed in thermotropic NLC's [3], ϕ_b increases as T approaches T_c .

To be sure that the ferrofluid doping does not alter the measurement of $\phi_b(T)$, we did the same experiment with a ferrofluid concentration two times greater. The values of $\phi_b(T)$ obtained exhibited the same behavior, and a variation smaller than 5% in the absolute values has been shown. The same Fig. 2 shows also a reasonable fit of Eq. (6) to the experimental values. In this fit we use $T_c = 45^\circ\text{C}$ and $\phi_* = \Theta = 30^\circ$. The parameters

FIG. 2. Experimental results of ϕ_b as a function of temperature for a lyotropic NLC. The full line is the best fit obtained by means of Eq. (6).

FIG. 3. Temperature behavior of the ratio $K_{13} = k_{13}/k$, evaluated by means of the parameters of the best fit of Fig. 2 and using Eq. (7). $\Theta = 30^\circ$.

FIG. 4. (a) ϕ_b as a function of T . $\Theta = 10^\circ$. (b) K_{13} as a function of T . $\Theta = 10^\circ$.

of the best fit were $c_1/k_2 = -6.5 \times 10^{-2}$ and $c_2/k_2 = 1.1$. Using these parameters $K_{13} = k_{13}/k$ is calculated through Eq. (7). The value of δ was obtained from the literature [28], evaluating S at $T = 296$ K. and we found $\delta = 0.858$.

Figure 3 shows the values of K_{13} as a function of the temperature T . As observed in thermotropic NLC's [3], $c_1/k_2 < 0$, $c_2/k_2 \sim 1$, and $K_{13} \sim 1$ and positive.

The same experiment was done with $\Theta = 10^\circ$. The corresponding results for ϕ_s and K_{13} versus T are shown in Fig. 4. The results for $\Theta = 10^\circ$ and $\Theta = 30^\circ$ are very similar, indicating that the experimental values of K_{13} are independent of Θ in the range from 10° to 30° .

For a nearly homeotropic NLC sample, theoretical models [29,30] based on the induced dipole-induced dipole interaction predict $K_{13} = -1.2$. The lyotropic NLC is constituted by micelles, i.e., anisotropic aggregates of amphiphilic molecules. X-ray scattering experiments [31] performed with the lyotropic mixture of potassium laurate, decanol, and water showed that the distance between the micellar surfaces in the direction perpendicular to the amphiphilic bilayers is about 23 Å, the repeating distance is 48.8 Å, and the bilayer is about 26 Å thick. Due to the presence of ions and of a counterion layer at the micellar surfaces, water molecules may be attracted to this nonrigid structure. In this picture, we expect that the steric forces are very important to stabilize the NLC phase. This fact could be one of the reasons behind the difference between the experimental results of K_{13} and the theoretical prediction, based only on the dispersion forces. On the other hand, as lyotropic systems are very complex, it is not possible to conclude from this experiment that dispersion interactions are insignificant, compared to steric interactions. Experiments of the kind described above may give information only about the effective splay-bend elastic constant appearing in Eq. (26). Our technique does not allow us to separate $\gamma(\phi_0)$ from k_{13} . This is evident from the fact that by means of our optical method only ϕ_s can be detected, whereas ϕ_0 is known from the anchoring treatment. However, according to our point of view, it is not necessary to separate k_{13}^{eff} in $\gamma(\phi_0)$ and k_{13} for the following reasons. As has

been shown in Sec. III, the uniform parts of f and of the k_{13} elastic term are responsible for the subsurface distortion. Such a distortion is localized over a surface layer whose thickness is of the order of ρ_0 , and the range of the intermolecular forces responsible for the NLC phase. It follows that in this surface layer an elastic description is no longer valid. Consequently, from a phenomenological point of view, it is enough to characterize the distorting effect connected with the presence of the surface with a new parameter, which is k_{13}^{eff} . This is just the parameter determined in our experiment. We underline that to separate γ from k_{13} is meaningless, because this implies that an elastic description is valid also in the boundary layer. But we know that this is not the case, because in that region a finite deformation over a mesoscopic length occurs.

VI. CONCLUSION

We have extended the elastic model proposed to interpret the temperature surface transitions in NLC's. From the theoretical point of view, it has been shown that the uniform part of the anisotropic contribution to the free energy density introduces a subsurface "discontinuity." This can be interpreted as a renormalization of the effective splay-bend elastic constant. From the experimental point of view, the temperature dependence of the effective splay-bend elastic constant for a lyotropic NLC has been determined by means of optical methods. The order of magnitude and the sign of this ratio for the lyotropic NLC used in our investigation are in agreement with the ones found in some thermotropic NLC's.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been partially supported by the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Many thanks are due to P. Allia (Torino) for a critical revision of the manuscript.

- [1] G. Barbero and G. Durand, *Phys. Rev. E* **48**, 1942 (1993).
- [2] V. M. Perraumenshchik, *Phys. Rev. E* **48**, 1254 (1993).
- [3] R. Barbero, G. Barbero, M. Giocondo, and R. Moldovan, *Phys. Rev. E* **50**, 2093 (1994).
- [4] T. Beica, A. Frunza, R. Moldovan, and S. Ponti, *Phys. Lett. A* **197**, 164 (1993).
- [5] J. Nehring and A. Saupe, *J. Chem. Phys.* **54**, 337 (1972).
- [6] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed. (Clarendon Press, Oxford, 1993).
- [7] M. A. Bourniat and D. Langevin-Crouchon, *Phys. Lett.* **34A**, 331 (1971).
- [8] G. A. DiLisi, C. Rosenblatt, A. C. Griffin, and Uma Hari, *Liq. Cryst.* **7**, 359 (1990).
- [9] G. Barbero and A. Strigazzi, *Liq. Cryst.* **5**, 693 (1989).
- [10] G. Gompper and M. Schick, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1647 (1989).
- [11] A. Rapini and M. Papoular, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **30**, C4-54 (1969).
- [12] A. L. Alexe-Ionescu, G. Barbero, and G. Durand, *J. Phys. II (France)* **3**, 1247 (1993).
- [13] A. L. Alexe-Ionescu, *Phys. Lett. A* **175**, 345 (1993).
- [14] G. Barbero, L. R. Evangelista, and S. Ponti, *Phys. Rev. E* **52**, 1220 (1995).
- [15] P. Galatola, C. Oldano, M. Rajteri, and G. Barbero (unpublished).
- [16] A. L. Alexe-Ionescu, R. Barbero, G. Barbero, T. Beica, and R. Moldovan, *Z. Naturforsch. Teil A* **47**, 1235 (1992).
- [17] G. Barbero and R. Barbero, in *The Physics of Liquid Crystalline Materials*, edited by I. C. Khoo and F. Simoni

- (Gordon and Breach, Philadelphia, 1990), Chap. VIII.
- [18] S. Faetti and M. Riccardi, *Nuovo Cimento D* (to be published).
- [19] S. Faetti and M. Nobili, *J. Phys. (France) II* 4, 1617 (1994).
- [20] A. L. Alexe-Ionescu, R. Barberi, G. Barbero, and M. Giocendo, *Phys. Lett. A* 190, 109 (1994).
- [21] G. Barbero, Z. Gabbasova, and M. Osipov, *J. Phys. (France) II* 1, 691 (1991).
- [22] G. Barbero and M. Meuti, *Nuovo Cimento D* 11, 357 (1989).
- [23] F. Brochard and P. G. de Gennes, *J. Phys. (Paris)* 31, 691 (1970).
- [24] M. M. F. Saba and A. M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. A* 34, 3483 (1986).
- [25] A. M. Figueiredo Neto, Y. Galerue, A. M. Levislut, and L. Liebert, in *Physics of Complex and Supramolecular Fluids*, Exxon Monograph Series, edited by S. A. Safran and N. A. Clark (Wiley, New York, 1987), p. 347.
- [26] A. Saupe, *J. Colloid Interface Sci.* 58, 549 (1977).
- [27] M. Born and E. Wolf, *The Principles of Optics* (Pergamon Press, Oxford, 6th ed. 1980).
- [28] T. Haven and A. Saupe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 75, 87 (1984).
- [29] J. Nehring and A. Saupe, *J. Chem.* 50, 5527 (1972).
- [30] G. Barbero, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 195, 199 (1991).
- [31] Y. Galerue, A. M. Figueiredo Neto, and L. Liebert, *J. Chem. Phys.* 87, 1851 (1987).

Surface fields and the splay-bend elastic constant

A. L. Alexe-Ionescu,¹ S. Fontanini,^{2,3} A. M. Figueredo Neto,³ and G. Barbero⁴¹*Departamentul de Fizica, Universitatea "Politehnica" din Bucuresti, Splaiul Independentei 313, R-77206 Bucuresti, Romania*²*Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo 3590, 87100, Maringá, Paraná, Brazil*³*Instituto de Física, Universidade São Paulo, Caixa Postal 66318, 05389-970, São Paulo, São Paulo, Brazil*⁴*Dipartimento di Fisica, Politecnico di Torino, Corso Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino, Italy*

(Received 24 August 1995; revised manuscript received 18 March 1996)

We show that a surface field localized near the bounding surface over a mesoscopic length gives rise to a subsurface discontinuity. Our result is compared with a recent elastic theory in which the subsurface distortion is due to the splay-bend elastic constant. By means of our model, the interpretation of continuous surface variations of the average nematic orientation is given and compared with the elastic model. [S1063-651X(96)51205-5]

PACS number(s): 61.30.Cz, 61.30.Gd

I. INTRODUCTION

The orienting effects of external fields on nematic liquid crystals have been extensively analyzed in the past, mainly due to their possible applications [1]. From a fundamental point of view, the interaction between an external field and nematics has been used to measure the elastic, dielectric, or diamagnetic properties of these materials [2,3]. Usually the magnetic field is considered position independent across the sample. This is a consequence of the small value of the diamagnetic anisotropy of these media [4]. On the contrary, when considering the interaction between an external electric field and a nematic, due to the large dielectric anisotropy of the nematic materials [5], the electric field could not be supposed as position independent. However, for small deviations from the undeformed state, the field could still be considered constant, as discussed in [6]. There is another class of effects which involves external electric fields that are strongly position dependent. For instance, when a nematic is in contact with an anisotropic material, the van der Waals interaction connected with the fluctuating electric field decreases as z^{-3} , where z is the distance between a considered point from the interface [7]. Another interesting problem is related to selective ion adsorption [8]. In this case, near the surface limiting the sample over a surface layer whose thickness is of the order of the Debye screening length, there exists an exponentially decreasing electric field [8]. The interaction between the surface field and the nematic could give rise to an apparent dependence of the anchoring energy strength with the thickness of the sample [9].

Recently the influence of a surface field on the nematic orientation supposing weak anchoring has been theoretically analyzed [10]. It has only been considered as having homeotropic or planar easy axes. According to this hypothesis only second order transitions in the nematic average orientation are expected. It has also been shown that due to the presence of the surface field, temperature induced surface transitions could be observed.

In this paper, we extend the theoretical analysis presented in [10], considering tilted easy axes. In this framework we shall show that continuous changes in the surface orientation induced by temperature could be expected [11–14]. Further-

more, we shall show that a surface field gives rise to a subsurface deformation of the average nematic orientation. This reminds us, in some aspects, of the subsurface deformation due to the splay-bend elastic constant in a nematic sample characterized by surface tilted alignment [15,16]. Therefore, we conclude that the detectable splay-bend elastic constant [17] also has a contribution connected with the subsurface.

II. THEORY

Let us consider a nematic sample of very large thickness d , about several microns, which is to be considered semi-infinite. A Cartesian reference frame having the z axis normal to the limiting surface is used. The nematic occupies the $z > 0$ half-space. On the surface at $z = 0$ the easy axis characterizing the nematic-solid substrate interaction is supposed at an angle Φ with respect to the z axis. The surface anchoring energy is assumed to be weak. In the following, we shall consider a planar and one-dimensional problem in which $\vec{n} = \vec{n}(z) = \sin\phi(z)\vec{i} + \cos\phi(z)\vec{k}$, where $\phi(z)$ is the tilt angle formed by the nematic director $\vec{n}$ with the z axis. The surface field is supposed to be localized in the surface layer $0 \leq z \leq \lambda$ where λ is a mesoscopic length. In our analysis we suppose that λ is larger than the coherence length of the nematic-isotropic phase transition ξ . In the opposite case a continuum description does not work any longer, and other effects, like the spatial variation of the scalar order parameter should be considered [18]. In the case of the van der Waals interaction, $\lambda \sim 10^3$ Å [19]. On the contrary, if the selective ion adsorption is important, λ coincides with the Debye screening length.

The surface field $\vec{E}(z)$ is supposed to be oriented along the z axis, and the relevant bulk free energy density is given by

$$f = -\frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_a E^2(z) \cos^2 \phi + \epsilon \left(\cos^2 \phi - \frac{1}{3} \right) \frac{dE}{dz} + \frac{e}{2} E(z) \sin(2\phi) \frac{d\phi}{dz}. \quad (1)$$

The first term is the anisotropic part of the dielectric energy (ϵ_0 is equal to the vacuum dielectric permittivity, $\epsilon_a = \epsilon_{11} - \epsilon_{33}$ is equal to dielectric anisotropy). The second term is the dielectric energy due to the quadrupolar properties of the nematic ($\epsilon = \epsilon_{11} + \epsilon_{33}$ is equal to the flexoelectric coefficient) [9]. The latter term takes into account the dielectric energy of flexoelectric origin. The total energy, per unit surface of the nematic sample, is given by

$$F = \int_0^\infty \left\{ \frac{1}{2} k \left(\frac{d\phi}{dz} \right)^2 + \frac{1}{2} \left(\epsilon_0 \epsilon_a E^2(z) - 2e \frac{dE}{dz} \right) \sin^2 \phi + \frac{e}{2} E(z) \sin(2\phi) \frac{d\phi}{dz} \right\} dz + \frac{1}{2} w \sin^2(\phi_s - \phi), \quad (2)$$

where $\phi_s = \phi(0)$ is the actual surface tilt angle. In Eq. (2) the first term in the integral is the elastic energy density in the one constant approximation. The latter term is the anisotropic part of the surface anchoring energy in the Rapini-Papoular approximation [8]. The terms representing the interaction between the nematic and the surface field have been written to neglect terms that are ϕ independent. Note that for fluctuating surface fields, such as the van der Waals ones, the linear terms in the fields and in its derivative are, in time average, zero. In this case, ϵ_a is the value of the dielectric anisotropy at high frequency.

Let us consider the case where the surface field induces a small surface distortion of the $\phi(z)$ profile. Since $E(z)$ is localized in a surface layer of thickness λ , we may assume, in a first approximation [20],

$$\begin{aligned} \phi(z) &= \phi_s + \Delta\phi(z/\lambda) \quad \text{for } 0 \leq z \leq \lambda \\ \phi(z) &= \phi_s \quad \text{for } \lambda \leq z < \infty. \end{aligned} \quad (3)$$

This means that the $\phi(z)$ distortion is assumed to be localized in the same surface layer where $E(z) \neq 0$. When substituting Eq. (3) into Eq. (2) one obtains

$$\begin{aligned} F &= \frac{1}{2} \left[k \left(1 + 2 \frac{e}{k} \cos(2\phi_s) \langle zE \rangle \right) \left(\frac{\Delta\phi}{\lambda} \right)^2 \right. \\ &\quad + \left(\epsilon_0 \epsilon_a \langle zE^2 \rangle - 2e \left\langle z \frac{dE}{dz} \right\rangle + e \langle E \rangle \right) \sin(2\phi_s) \frac{\Delta\phi}{\lambda} \\ &\quad \left. + \left(\epsilon_0 \epsilon_a \langle E^2 \rangle - 2e \left\langle \frac{dE}{dz} \right\rangle \right) \sin^2 \phi_s \right] \lambda + \frac{w}{2} \sin^2(\phi_s - \phi), \end{aligned} \quad (4)$$

where $\langle X \rangle = (1/\lambda) \int_0^\lambda X(z) dz$ is the mean value of X in the surface layer. The actual $\Delta\phi$ is the one minimizing F given by Eq. (4). Simple calculations give

$$\Delta\phi = -\frac{\lambda}{2k} \frac{\epsilon_0 \epsilon_a \langle zE^2 \rangle + 3e \langle E \rangle}{1 + 2(e/k) \cos(2\phi_s) \langle zE \rangle} \sin(2\phi_s), \quad (5)$$

because $\langle z dE/dz \rangle = -\langle E \rangle$. In the case of the fluctuating fields Eq. (5) reduces to

$$\Delta\phi = -\frac{\lambda}{2k} \epsilon_0 \epsilon_a \langle zE^2 \rangle. \quad (6)$$

It is also possible to deduce Eqs. (5) and (6) by means of a perturbative method, starting directly from the Euler-Lagrange equation associated with functional (2). By minimizing F , given by (4), with respect to ϕ , it is possible to obtain the actual surface tilt angle ϕ_s . However, this analysis is not important in the present context. In the case where $E(z) = E_0 \exp(-z/\lambda)$, simple calculations give $\langle zE^2 \rangle \sim E_0^2 \lambda/4$, $\langle E \rangle \sim E_0$, and $\langle zE \rangle \sim E_0 \lambda$. Hence, we could conclude that for static fields, for small λ , the quadrupolar and flexoelectric contributions in Eq. (1) are more important than the dielectric energy associated to ϵ_a . In this case Eq. (5) becomes

$$\Delta\phi = -\frac{3}{2} \frac{\lambda e E_0}{k} \sin(2\phi_s), \quad (7)$$

where $E_0 = E(0)$ is the amplitude of the surface field. The subsurface discontinuity $\Delta\phi$ given by Eq. (5) [or by Eqs. (6) or (7) in the particular cases of fluctuating or static fields, respectively] takes place over the surface layer λ . If we compare Eq. (5) with the subsurface discontinuity connected with the k_{13} splay-bend elastic constant which is

$$\Delta\phi_{\text{splay-bend}} = -\frac{k_{13}}{2k} \sin(2\phi_s), \quad (8)$$

we derive that a surface field is equivalent to an effective splay-bend elastic constant given by

$$k_{13} = \lambda \frac{\epsilon_0 \epsilon_a \langle zE^2 \rangle + 3e \langle E \rangle}{1 + 2(e/k) \cos(2\phi_s) \langle zE \rangle}. \quad (9)$$

In general, either $k_{13} = \lambda \epsilon_0 \epsilon_a \langle zE^2 \rangle$ for fluctuating fields or $k_{13} = 3\lambda e E_0$ for the static surface fields. From the results reported above we predict continuous surface transitions of the tilt angle induced by the temperature. In fact, as it follows from Eq. (5), $\Delta\phi$ depends on $(\epsilon_0 \epsilon_a \langle zE^2 \rangle + 3e \langle E \rangle) / [\lambda + 2e \cos(2\phi_s) \langle zE \rangle]$. Since $\epsilon_a \propto S$ and $e \propto S$, where S is the scalar order parameter [21], whereas $k \propto S^2$, one deduces that $\Delta\phi$ is expected to be temperature dependent. This conclusion is valid even in the case in which the anchoring is strong and, hence, ϕ_s is temperature independent.

III. CONCLUSIONS

We have shown that a surface field introduces a subsurface deformation delocalized over a surface thickness in which the surface field exists. The analytical expression for this subsurface "discontinuity" reminds us of the one introduced by the splay-bend elastic constant. Therefore we can conclude that the detectable splay-bend elastic constant has an intrinsic and an extrinsic contribution. The extrinsic contribution to k_{13} is proportional to the penetration length of the surface field λ . Hence, in principle, it is possible to obtain information on the intrinsic part of k_{13} changing λ . This can be done, for instance, by doping the nematic liquid crystal in order to change the Debye screening length. Considering the temperature dependence of the energy connected

with the interaction between the surface field and the nematic, and of the Frank elastic constant, we predict continuous surface transitions of the nematic tilt angle induced by the temperature.

We acknowledge financial support received from Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) and the Italian National Council of Research (CNR).

-
- [1] E. B. Priestley, P. J. Wojtowicz, and Ping Sheng, *Introduction to Liquid Crystals* (Plenum Press, New York, 1979).
 - [2] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals* (Cambridge University Press, Cambridge, 1977).
 - [3] I. Haller, *J. Chem. Phys.* **57**, 1400 (1972).
 - [4] H. J. Deuling, in *Solid State Physics*, edited by L. Liebert (Academic Press, New York, 1976), Suppl. 14.
 - [5] H. de Jeu, *Liquid Crystal Monograph, Physical Properties of Liquid Crystalline Materials* (Gordon and Breach, New York, 1980), Vol. 1.
 - [6] R. Barberi and G. Barbero, in *The Physics of Liquid Crystalline Materials*, edited by I. C. Khoo and F. Simoni (Gordon and Breach, Philadelphia, 1990), Chap. IX.
 - [7] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces* (Academic Press, London, 1991).
 - [8] G. Barbero and G. Durand, *J. Appl. Phys.* **67**, 2578 (1990).
 - [9] A. L. Alexe-Ionescu, G. Barbero, and A. G. Petrov, *Phys. Rev. E* **48**, R1631 (1993).
 - [10] A. L. Alexe-Ionescu, R. Barberi, J. J. Bouvent, and M. Giocondo, *Phys. Rev. E* (to be published).
 - [11] M. A. Bouchiat and D. Langevin-Crouzon, *Phys. Lett.* **34A**, 331 (1971).
 - [12] P. Chiarelli, S. Faetti, and L. Frazzoni, *J. Phys. (Paris)* **44**, 1061 (1983).
 - [13] P. Chiarelli, S. Faetti, and L. Frazzoni, *Phys. Lett.* **101A**, 31 (1984).
 - [14] G. A. Dilisi, C. Rosenblatt, A. C. Giffin, and Uma Hari, *Liq. Cryst.* **7**, 359 (1990).
 - [15] G. Barbero and G. Durand, *Phys. Rev. E* **48**, 1942 (1993).
 - [16] S. Ponti, *Phys. Lett. A* **200**, 165 (1995).
 - [17] R. Barberi, G. Barbero, M. Giocondo, and R. Moldovan, *Phys. Rev. E* **50**, 2093 (1994).
 - [18] G. Barbero and G. Durand, *J. Phys.* **II** **1**, 651 (1991).
 - [19] E. Dubois-Violette, P. G. de Gennes, *J. Phys. (Paris) Lett.* **36**, L-255 (1975); *J. Colloid Interf. Sci.* **57**, 403 (1976).
 - [20] G. Barbero and M. Meuti, *Nuovo Cimento* **11D**, 367 (1989).
 - [21] P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals* (Oxford University Press, Oxford, 1974).

Measurement of the splay-bend elastic constant in lyotropic ferronematic liquid crystals: The influence of the bounding surfaces

S. Fontanini

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318, 05315-970, São Paulo, SP, Brazil

A. L. Alexe-Ionescu

Departamentul de Fizică, Universitatea "Politehnica" din București, Splaiul Independenței 313, R-77206, Romania

G. Barbero

Dipartimento di Fisica, Politecnico di Torino, and Istituto Nazionale di Fisica della Materia, Corso Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino, Italy

A. M. Figueiredo Neto

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318, 05315-970, São Paulo, SP, Brazil

(Received 30 September 1996; accepted 2 January 1997)

We report the first experimental investigation devoted to analyze the influence of a ferrofluid on the surface properties of lyotropic liquid crystals doped with magnetic particles. By means of optical methods, the bulk orientation of the director vs the temperature is determined. The theoretical analysis shows that near the nematic-isotropic transition, the thermodynamical model for the temperature surface transition works reasonably well. On the contrary, in the low temperature region near the lamellar-nematic transition, important deviations from the theoretical behavior are observed. In order to interpret our experimental data, we propose a simple phenomenological extension of the thermodynamical model that takes into account the different contributions to the surface energy and of the residual lamellar order in the nematic phase. We show, furthermore, that the effective splay-bend elastic constant depends on the ferrofluid doping concentration, in agreement with a recently proposed theory. © 1997 American Institute of Physics. [S0021-9606(97)50314-X]

1. INTRODUCTION

Ferronematic lyotropic liquid crystals¹ are composite systems made by a mixture of amphiphilic molecules and a solvent, doped with magnetic grains (ferrofluids).² The interest of studying the physico-chemical properties of these systems has increased in recent years. This is mainly due to the mechanical properties of these new materials, which can be very different from the properties of their original ingredients.

The bulk properties of nematic liquid crystals (NLC) doped with ferrofluids have been investigated both from a theoretical¹ and an experimental^{3,4} point of view. The theoretical analysis shows that there exists a minimum concentration of ferrofluid c_m , above which there is a collective response of the nematic matrix to a small (about 100 G) external magnetic field. This has been shown experimentally in lyotropics, by measuring the critical field for the Fréedericksz transition.^{3,4} On the contrary, concerning the influence of the ferrofluid on the alignment induced by the surface on the NLC, to our knowledge, there are neither theories nor experimental investigations. In thermotropics, the ferrofluid doping is particularly difficult and phase separation regimes are often obtained.⁵

The elastic properties of nematic liquid crystals are usually described by means of the continuum elastic theory.⁶ The three fundamental deformations, depending quadratically on the gradients of the average molecular (or micellar

in lyotropics) orientation $\mathbf{n}$, are connected to the k_{11} , k_{22} , and k_{33} Frank elastic constants. Nehring and Saupe in 1971⁷ proposed a generalization of the Frank elastic energy density, adding the extra term $k_{13} \text{div}(\mathbf{n} \text{div} \mathbf{n})$, proportional to the mixed splay-bend elastic constant k_{13} . This term gives only a surface contribution,⁸ and is expected to play an important role in determining the equilibrium configuration if weak anchoring conditions are considered.

Many authors devoted their work to study the theoretical consequences of k_{13} in the elastic behavior of liquid crystals. On the other hand, from the experimental point of view, there are not many results available. In 1994 Barberi *et al.*⁹ published an experimental determination of the effective splay-bend elastic constant in three different thermotropic nematic liquid crystals. Recently,¹⁰ the effective k_{13} was measured in a lyotropic nematic liquid crystal. All these experimental works measured the ratio between the effective k_{13} and an average elastic constant k by means of optical techniques. This ratio was found^{9,10} to be positive and of the order of 1. In all the previous theoretical and experimental works, k_{13} was assumed to depend only upon the characteristics of the liquid crystal itself.

In a previous paper,¹¹ we presented a theory showing that a surface field localized near the bounding surface over a mesoscopic length gives rise to a subsurface discontinuity in the average nematic orientation. This subsurface variation has the same functional form of the one due to the splay-bend elastic constant.¹⁰ From this result one can derive that

all the k_{13} determinations based on the analysis of the temperature dependence of the subsurface variation¹⁰ give an effective splay-bend elastic constant. It has an intrinsic (characteristic of the liquid crystal) and an extrinsic (characteristic of the interface nematic liquid crystal-substrate) contribution. In this frame, the k_{13} elastic constant obtained from optical experiments in ferrofluids is expected to depend on the ferrofluid concentration.

In this paper we analyze the temperature behavior of nematic liquid crystals doped with ferrofluid for different doping concentrations. By means of optical methods the NLC orientation vs the temperature is measured. To interpret this temperature dependence, we develop a theoretical model in which the residual lamellar order at the interface and the NLC-ferrofluid interaction are taken into account. We show furthermore that the measured splay-bend elastic constant depends on the ferrofluid concentration. This result is the first experimental evidence that the k_{13} elastic constant has an intrinsic and an extrinsic contribution. It confirms a theory recently proposed on the effect of a surface field on the NLC elastic properties.¹¹

Our paper is organized as follows. In Sec. II a simple phenomenological analysis of the surface energy is presented. We discuss the various contributions to the surface energy and their temperature dependencies. In particular we show that, in a first approximation, the surface orientation of the NLC is due to the presence of residual lamellar order and to the NLC-ferrofluid interaction. The temperature behavior of the NLC surface orientation is obtained there. In Sec. III the thermodynamical model is reconsidered in the framework of strong anchoring condition. We show that the temperature dependence of the bulk NLC orientation depends on the temperature dependencies of the effective splay-bend elastic constant and of the surface NLC orientation. The influence of the nonhomogeneous magnetic field on the ferrofluid concentration and on the bulk NLC orientation is also considered. In Sec. IV the experimental setup is described. In Sec. V the experimental data concerning the bulk tilt angle and k_{13} are presented. The main results of our paper are discussed in Sec. VI, where the limits of the theoretical model used in the analysis are also discussed.

II. SURFACE ENERGY

Let us consider a slab of thickness d filled with a lyotropic NLC in a discotic phase doped with ferrofluid (FF). The sample is placed in a nonuniform magnetic field H at an angle ϕ_H with the geometrical normal to the glass plates limiting the NLC sample, as shown in Fig. 1. The Cartesian reference frame used in our analysis has the z -axis normal to the bounding walls, and the origin in the middle of the sample.

The total free energy of the sample, per unit surface, is given by

$$F = \int_{-d/2}^{d/2} f(\phi, \phi') dz + g_-(\phi, \phi') + g_+(\phi, \phi'), \quad (1)$$

FIG. 1. Sketch of the experiment. S is the sample of thickness d . H represents the magnetic field direction, L is the light propagation direction, and ϕ_H is the angle between H and the z axis. The long axis of the microcell is along the y direction.

where we assume that all the variables depend only on the z -coordinate. In Eq. (1), ϕ is the tilt angle made by the NLC director n with the z -axis, and $\phi' = d\phi/dz$. The first term of Eq. (1) represents the bulk contribution to F , whereas $g_-(\phi, \phi')$ and $g_+(\phi, \phi')$ are the surface contributions due to the surfaces at $z = -d/2$ and $z = +d/2$, respectively. The bulk free energy density $f(\phi, \phi')$ is of the kind

$$f(\phi, \phi') = \frac{1}{2}k\phi'^2 + \frac{1}{2}k^*\phi'^2 - \frac{1}{2}\chi_a H^2 \sin^2(\phi + \phi_H), \quad (2)$$

where k is the elastic constant and χ_a the diamagnetic anisotropy ($\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ where $\parallel$ and $\perp$ refer to n); k^* is a second-order elastic constant introduced in order to have a well-posed variational problem, as discussed in Ref. 10. The surface contributions $g_-(\phi, \phi')$ and $g_+(\phi, \phi')$ may be written in the form

$$g_{\pm}(\phi, \phi') = \pm \frac{1}{2}k_{13} \sin(2\phi)\phi' + f_s(\phi), \quad (3)$$

where the first term is connected to the effective splay-bend elastic constant¹⁰ and $f_s(\phi)$ takes into account the interaction of the NLC+FF with the surface and of the reduced symmetry introduced by the presence of the surface. In covariant form the bulk elastic term connected to the k_{13} elastic constant may be written as $k_{13}(\mathbf{n} \cdot \text{div } \mathbf{n})$. By means of Gauss theorem this bulk term is equivalent to a surface contribution of the kind $k_{13}(\mathbf{n} \cdot \text{div } \mathbf{n}) \times N$, where N is the surface geometrical normal directed outward. The peculiarity of the surface contribution connected to k_{13} is its dependence on the surface gradients of n . For this reason in Eq. (3) $g_{\pm}$ depend also on ϕ' . The functional dependence of g on ϕ' is responsible for a subsurface discontinuity, as discussed in Ref. 10 and other references therein.

In our experimental setup (described in Sec. IV), the NLC is subjected to a nonhomogeneous magnetic field H . Since H is not constant across the sample, a net force of magnetic origin pushes the FF grains to the surfaces, until a new equilibrium state is achieved, as it will be discussed in Sec. IV. In the equilibrium state, all the ferrofluid grains are pushed to the surfaces. This profile of concentration is also

FIG. 2. Sketch of the lamellar layer stabilized in the vicinity of the flat glass surface of a lyotropic liquid crystal slab.

due to a kind of selective adsorption from the surface, of the FF grains with respect to the NLC micelles. Hence, near the surface, a layer of FF grains is present, which interacts with the surface and with the NLC. Furthermore, as it was shown in a previous experiment with lyotropic liquid crystals placed in flat glass sample holders,¹² the glass surface usually stabilizes a lamellar phase above it, as sketched in Fig. 2. It follows that $f_s(\phi)$ is due to different interactions connected with the presence of the FF grains, the lamellar phase, the magnetic field, and the reduced symmetry of the NLC. In a first approximation, $f_s(\phi)$ may be expanded as follows:

$$f_s(\phi, \phi_f) = \frac{w_1}{2} \left(\phi + \phi_f - \frac{\pi}{2} \right)^2 + \frac{w_2}{2} \phi^2, \quad (4)$$

where ϕ_f is the angle made by the long axis of the anisotropic magnetic grains with the z -axis.

Actually the surface energy is obtained integrating the bulk energy density due to the ferrofluid and lamellar layer interactions with the NLC. The first term is delocalized over a layer whose thickness is of the order of the ferrofluid grain dimension. To reduce our problem to a standard problem of interface (and one-dimensional), we average the surface energy in the plane of the surface. Hence the interface bulk-surface is placed at the end of the ferrofluid layer. In the following we shall suppose that the ferrofluid-H interaction is very strong, and hence $\phi_f = \phi_H$. Furthermore the lamellar layer is compact; consequently there is not steric interaction between the lamellar layer and the magnetic grains. In Eq. (4), w_1 takes into account that the long axes of the FF grains tend to orient perpendicular to them. The remaining term is due to the interaction of the NLC with the lamellar layer induced by the flat surface. From experimental investigations,¹⁰ we know that in the absence of FF the discotic NLC orientation is homeotropic. This implies that the easy axis connected to the NLC-lamellar layer interface is homeotropic. Hence, the corresponding surface energy is proportional to ϕ^2 and $w_2 > 0$.

In the absence of bulk distortion, the actual values of ϕ is that minimizing f_s as given by Eq. (4). Simple calculations yield

$$\frac{\partial f_s}{\partial \phi} = (w_1 + w_2) \phi + w_1 \left(\phi_f - \frac{\pi}{2} \right) = 0 \quad (5)$$

and

$$\frac{\partial^2 f_s}{\partial \phi^2} = w_1 + w_2. \quad (6)$$

Since, $\partial^2 f_s / \partial \phi^2 > 0$ the solution of Eq. (5) corresponds to the minimum for f_s given by Eq. (4). Routine calculations give

$$\phi = \frac{1}{1 + (w_2/w_1)} \left[\frac{\pi}{2} - \phi_H \right]. \quad (7)$$

The temperature dependence of w_2/w_1 is due to the temperature dependencies of w_i ($i = 1$ and 2). The anchoring strength w_1 is a kind of anisotropy of the NLC with respect to the presence of the FF. Since all anisotropies are proportional to the scalar order parameter S

$$w_1 = \alpha S, \quad (8)$$

where α is temperature independent. The anchoring energy connected to the NLC-lamellar layer interaction has, at least, two contributions. One is due to the interaction of the NLC with the lamellar layer, proportional to $S_L^2 S$, where S_L is the scalar order parameter of the lamellar layer. The other one is due to the broken symmetry near the interface, proportional to S^2 , because it comes from the NLC-NLC interaction. At the first order in S the second contribution can be neglected, and w_2 reduces to

$$w_2 = \beta S S_L^2, \quad (9)$$

where β is a temperature independent parameter. Eq. (9) reminds the influence of the smectic order on the anchoring energy in thermotropic NLC.¹

Let us consider now the functional dependence of $S = S(T)$ and $S_L = S_L(T)$. As it is well known, $S(T)$ can be found by minimizing the Landau free energy in which S^2 , S^3 , ... are present.⁶ A linear term in S is absent because the isotropic phase has to be stable at high temperature. Simple calculations give

$$S(T) = \Omega \sqrt{T_0 - T}, \quad (10)$$

where T_0 is larger than the nematic-isotropic critical temperature T_c by a few degrees and Ω is a constant.⁶ For what concerns the lamellar layer, the analysis is somewhat different. As discussed above, due to the presence of the glass, a lamellarlike order exists, localized over a distance of a few molecular lengths. This means that the action of the flat glass surface on the lamellar layer is equivalent to an external field stabilizing it. Hence, the Landau expansion of the free energy G_L of the lamellar layer (near the surface) is of the kind

$$G_L = G_L(0) - \chi S_L + \frac{1}{2} a (T - T_{NL}) S_L^2 + \dots \quad (11)$$

for $T > T_{NL}$.⁶ In Eq. (11) χ is a kind of susceptibility of the lamellar layer with respect to the surface field. Terms of third and fourth order in Eq. (11) have been neglected because for $T > T_{NL}$, S_L is expected to be very small. By minimizing Eq. (11) with respect to S_L , one obtains

$$S_L = \frac{\chi}{a(T - T_{NL})}. \quad (12)$$

FIG. 3. Tilt angle profile in a symmetric nematic sample. The subsurface deformation $\phi_s - \phi_b$ is due to the effective splay-bend elastic constant.

We can now analyze the temperature dependence of w_2/w_1 . In this framework

$$\frac{w_2}{w_1} = \beta S_L^2 = \frac{A'}{(T - T_{NL})^2}, \quad (13)$$

when Eqs. (8)–(12) are taken into account. In Eq. (13), $\beta = \beta/\alpha$, $A' = \beta\chi^2/a^2$. The parameter A' is independent of T . By taking into account Eq. (13), the tilt angle minimizing the surface energy $f_s(\phi)$, in the absence of bulk distortions, changes with the temperature according to the law

$$\phi_e(T) = \frac{(\pi/2) - \phi_H}{1 + A'/(T - T_{NL})^2}, \quad (14)$$

where the subscript e in ϕ means that it is the easy tilt angle characterizing the interface lamellar layer/NLC+FF.

III. TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE BULK NLC ORIENTATION

In a previous paper¹⁰ we have determined the effective $K_{13} = k_{13}/k$ elastic constant by analyzing the temperature dependence of the bulk tilt angle, with ϕ_e assumed to be temperature independent. According to the elastic model proposed to interpret the temperature induced variations of the tilt angle,¹³ a sample characterized by symmetric boundary conditions presents a distortion of the kind shown in Fig. 3. The k_{13} elastic term induces a spontaneous subsurface distortion. In other words if $k_{13} \neq 0$ close to the interface the ground state of the NLC is a distorted configuration.¹³ In Fig. 3, ϕ_s is the actual surface tilt angle, whereas ϕ_b is the tilt angle in the bulk, supposed uniform. The mesoscopic length $b = \lambda^2/k$ is of the order of the thickness of the surface layer over which $\phi(z)$ reaches its bulk value. As it has been discussed in Ref. 13, the subsurface discontinuity $\phi_s - \phi_b$ is independent of b . It is given by

$$\phi_s - \phi_b = -\frac{1}{2} \frac{k_{13}}{k} \sin(2\phi_b), \quad (15)$$

where k_{13}/k is temperature dependent.¹⁴ In the case of strong anchoring ϕ_s is temperature independent. However, ϕ_b is temperature dependent due to the presence of k_{13}/k . Using

this model in Ref. 10 we have measured the relative splay-bend elastic constant $K_{13} = k_{13}/k$ for a lyotropic NLC. Now we shall analyze the dependence of K_{13} on the FF concentration. $f_s(\phi)$ is expected to be very large with respect to the elastic energy of the NLC, for two reasons: (i) The sample is rather thick and hence the bulk distortion small; (ii) the elastic interaction between micelles is weak compared with the interaction of the micelles with the FF grains. It follows that in Eq. (15) ϕ_s coincides with the easy tilt angle ϕ_e given by Eq. (14). The new aspect of the problem is that, even in the strong anchoring case, ϕ_e is temperature dependent. Hence $\phi_b = \phi_b(T)$ results from the temperature dependence of K_{13} and $\phi_e(T)$. As stressed above, in Ref. 10 ϕ_e was considered temperature independent. This approximation works well near T_0 . For this reason in Ref. 10 we fitted only the experimental points near the nematic–isotropic phase transition. In the present paper we analyze the temperature dependence of ϕ_b for all the range $T_{NL} \leq T \leq T_0$. Consequently, the temperature dependence of ϕ_e has to be considered in our analysis. Taking into account that $\phi_s = \phi_e$ and the theoretical model discussed in Ref. 10, Eq. (15) can be written as

$$\phi_b(T) = \frac{(\pi/2) - \phi_H}{1 + A'/(T - T_{NL})^2} - \frac{1}{2} \left[\frac{\sqrt{T_0}}{\delta \sqrt{T_0 - T}} A + B \right] \sin \left[\frac{\pi - 2\phi_H}{1 + A'/(T - T_{NL})^2} \right], \quad (16)$$

where

$$K_{13} = \frac{\sqrt{T_0}}{\delta \sqrt{T_0 - T}} A + B \quad \text{and} \quad \delta = \frac{S}{\sqrt{1 - (T_{NL}/T_0)}}. \quad (17)$$

The optical path difference between the ordinary and extraordinary rays of a light beam whose wave vector is parallel to the z -axis, incident on a NLC sample is given by

$$\Delta = \int_{-d/2}^{d/2} \Delta n(\phi) dz, \quad (18)$$

where

$$\Delta n(\phi) = n_o \left(\frac{1}{\sqrt{1 - R \sin^2 \phi}} - 1 \right) \approx \frac{R n_o}{2} \sin^2 \phi, \quad (19)$$

since $R = 1 - (n_o/n_e)^2 \ll 1$ for usual NLC, n_o and n_e being the ordinary and the extraordinary refractive indices, respectively. By taking into account that in the bulk $\phi(z) = \phi_b$, Eq. (19) is

$$\Delta n(\phi) = \frac{R n_o}{2} \sin^2 \phi_b. \quad (20)$$

Hence, in the limit of small tilt angle,

$$\Delta = \frac{R n_o d}{2} \phi_b^2. \quad (21)$$

FIG. 4. Tilt angle in the bulk ϕ_b as a function of the temperature T . Sample S_1 $\bullet$; Sample S_2 Δ . The solid lines are theoretical fits of Eq. (16) to the experimental data.

IV. EXPERIMENT

The details of the setup used to measure the bulk tilt angle ϕ_b are presented elsewhere.¹⁰ In our setup the nematic is submitted to an inhomogeneous magnetic field favoring the aggregation of the FF grains at the boundary surfaces of the sample. The field gradient is produced by two almost cubic permanent magnets with volume of about 1 cm³ each.

The studied lyotropic mixture has the following concentration (in weight per cent): Decylammonium chloride (DaCl) 41.54%, NH₄Cl 4.23%, and H₂O 54.23%. The phase sequence as a function of T is L (24 °C) N_D (44.0 °C)/, where L and N_D are lamellar and discotic nematic phases, respectively. The water-base FF used to dope the lyotropic mixture is composed by Fe₃O₄ grains, coated with oleic acid (from Ferrofluidics Inc.). The typical size of the grains is 100 Å. Two different concentrations (c) of magnetic grains were used:

-Sample 1 (S_1) $c_1 = 0.96 \times 10^8$ grains cm⁻³,

-Sample 2 (S_2) $c_2 = 4.76 \times 10^8$ grains cm⁻³.

At these small concentrations, we observed that the temperature transitions were not affected by the presence of FF doping.¹⁵ In the N_D phase, n orients perpendicular to H .¹⁶ These concentrations are about the minimum FF concentration required to have a collective behavior of the nematic matrix subjected to a magnetic field, evaluated¹³ in about 10⁸ grains cm⁻³.

The sample is encapsulated in a glass microslide 400 μ m thick, and placed in a temperature controlled oven (accuracy 2×10^{-2} °C). An inhomogeneous magnetic field is applied along a direction which makes with the z -axis an angle $\phi_H = 60^\circ$ (Fig. 1). The x and z components of the field are about 400 G at the center of the sample [(0,0) position in Fig. 1]. The gradients of the field along the x and z axes are 1300 and 20 G/cm, respectively (measured from the center of the sample).

The field gradient is applied in such a way that the force due to it acts to remove the FF grains from the center of the

sample toward the sample holder surfaces. The presence of the field gradient in the sample gives origin to a magnetic force on the FF grains, creating an inhomogeneous distribution of them in the sample. The grain's concentration decreases in the bulk and increases near the bounding surfaces.

The measurements of the optical birefringence were made by means of a Leitz orthoplanpol microscope with a Berek tilt compensator. Initially, without H , the conoscopic figure observed in the microscope is the classical uniaxial cross of a sample homeotropically oriented, with n parallel to the direction of propagation of the light. After that the field H is applied and the equilibrium state is reached, hyperbolae appear and the optical path difference can be measured as a function of T .

To minimize the errors in the determination of the optical path difference, a series of five independent measurements were made at each temperature, and a mean value was calculated.

V. RESULTS AND DISCUSSION

In our experimental conditions, the measured Fredericksz critical field is $H_c \sim 2500$ G. This large value of H_c in a ferromagnetic system indicates that the field gradient reduces the FF concentration in the bulk of the sample to a value below c_m .¹⁻³ On the other hand, we expect that the FF concentration near the glass bounding surfaces increases (due to the magnetic field gradient) to a value higher than c_m . The components of the magnetic force due to the field gradient on a FF grain of magnetic moment 3×10^{-6} CGS, placed in the center of the sample, are $F_x = 3.9 \times 10^{-3}$ dyn and $F_z = 2.6 \times 10^{-4}$ dyn. Let us suppose that at the equilibrium all the ferrofluid grains are collected to the surfaces due to the presence of the magnetic force. In this situation by means of the above reported values of the bulk grain concentration, one finds that their surface density is of the order of 10⁶ grains cm⁻². This surface concentration corresponds to an average distance between the grains of 5 μ m. At this distance the interaction among the magnetic grains is completely negligible. Hence the hypothesis that all the magnetic grains are collected to the surface seems reasonable, and it agrees with the high H_c experimentally detected.

There is experimental evidence that, when a lyotropic nematic liquid crystal is placed in contact with a flat glass bounding surface, a lamellar structure is stabilized on this surface.¹² A possible picture of this structure is a double layer with the polar heads of the amphiphilic molecules in contact with the glass surfaces in one of the lamella sides, and the other side in contact with water. The typical thickness of the lamellae of the DaCl system is about 20 Å. The long axis of the grains⁴ are tilted from the vertical direction (z axis) by an angle of 60° , due to the interaction with H . The NLC director n in the neighborhood of the bounding surfaces couples mechanically to the FF grains and the lamellar layer. The FF grains in this region couple to the magnetic field and mechanically to the lamellar layer. The bulk tilt angle ϕ_b is fixed essentially by the coupling be-

TABLE I. Fitting parameters of samples S_1 and S_2 .

	A	B	A'
S_1	-0.046 ± 0.002	0.958 ± 0.011	2.81 ± 0.33
S_2	-0.051 ± 0.003	0.926 ± 0.014	4.53 ± 0.53

tween n and the bounding surfaces (since $H \ll H_1$).

The experimental values of ϕ_b were calculated using Eq. (21), with the measured values of the optical path difference Δ . The values of $n_e(T)$ and $n_o(T)$ were taken from the literature.¹³ $\phi_H = 60^\circ$, $d = 400 \mu\text{m}$. Figure 4 shows the experimental values of ϕ_b as a function of the temperature, for both samples S_1 and S_2 . The errors in ϕ_b are about 0.01 rad. As observed in previous experiments with thermotropics⁹ and lyotropics,¹⁰ ϕ_b increases as T approaches $T_0 = 44.0^\circ\text{C}$.

An interesting behavior of ϕ_b is observed in the vicinity of the nematic-lamellar phase transition. The bulk tilt angle decreases toward zero, i.e., the sample tends to orient homeotropically with n perpendicular to the horizontal glass of the microslide. This behavior characterizes a surface instability when the phase transition (lamellar-discotic nematic) temperature approaches.

Equation (16) gives the bulk tilt angle as a function of the temperature by means of the phenomenological theory described in Secs. II and III. It is used to fit the experimental data of ϕ_b vs T . The fitting parameters, A , B , and A' (Table I) are obtained for both FF concentrations. To calculate δ we use $S = 0.6$ at $T = T_{NL}$. The best fits are shown in Fig. 4. In the middle of the nematic domain, the effect of the FF doping (at a fixed temperature) is to increase ϕ_b . By means of the best fit parameters A , B , and A' it is possible to calculate K_{13} , shown in Fig. 5, and ϕ_e , reported in Fig. 6, as a function of T , using Eqs. (16) and (14), respectively.

We note that the experimental data of ϕ_b as a function of the temperature show a change of curvature in the nematic range. It is positive at near T_0 , and negative near T_{NL} . The best fit is rather sensitive to the values of A , B , and A' . To

FIG. 5. Temperature behavior of the ratio $K_{13} = k_{13}/k$. The solid and dashed lines represent samples S_1 and S_2 , respectively.

FIG. 6. Easy angle ϕ_e as a function of temperature, calculated using Eq. (14). The solid and dashed lines represent samples S_1 and S_2 , respectively.

check this point we did the best fit with drastically different initial values of the fitting parameters, and obtained the values shown in Table I. The curvature at low temperatures is sensible to the A' parameter and to the dependence of $T - T_{NL}$. The higher temperature part of the curve is more sensitive to the A and B parameters. Taking into account the previous observations a fit with three parameters of this curve is meaningful.

The behavior of K_{13} as a function of T is the same previously obtained for thermotropic⁹ and lyotropic¹⁰ liquid crystals. K_{13} is positive and of the order of one. The analysis of Fig. 5 indicates that the measured splay-bend elastic constant, as previously discussed,¹¹ depends not only on the NLC, but also on the FF concentration near the bounding surfaces. In particular in our samples, increasing the FF concentration by a factor 5, K_{13} decreases about 6% in the middle of the nematic domain. This result could be interpreted as an indication that the presence of FF grains in the bounding surfaces reduces the stiffness of the nematic. A possible cause of this effect could be the presence of the mechanical coupling between the FF grains and n , which augment the effect of the applied magnetic field. When T approaches T_0 , the difference between the K_{13} values tend to vanish.

The analysis of ϕ_b as a function of T , reported in Fig. 6, indicates that near the temperature transitions, its value tends to be independent of the FF concentration. In the middle of the nematic domain, however, the larger is the FF concentration, the smaller is ϕ_b . Comparing the results of Figs. 4 and 6 we see that, increasing the FF concentration in the sample, the difference between ϕ_e and ϕ_b increases.

VI. CONCLUSION

We have studied the effect of the ferrofluid doping concentration on the effective splay-bend elastic constant of a nematic liquid crystal. This surfacelike elastic constant has been measured by means of optical methods. The theoretical analysis has been performed in the framework of a thermodynamical model proposed a few years ago.¹³ To interpret

the measured temperature dependence of K_{13} we have extended the original thermodynamical model. More precisely we have taken into account two new contributions to the surface energy. One due to the residual lamellar order favored by the flat glass surface, and another one due to the nematic liquid crystal-ferrofluid interaction at the surface. We are aware that our model is very simple and that other contributions to the surface energy may play an important role. For instance a surface electric field due to a selective ions adsorption from the surface may introduce in f_s a term proportional to $\epsilon_a E^2 \cos^2 \phi \sim -\epsilon_a E^2 \phi^2$. This contribution is delocalized over the Debye screening length. It is proportional to S , and hence it renormalizes the w_2 already present in our model. However ϵ_a is expected to be negative and small for disclike micelles. Hence $w_2 > 0$ and the results described above do not change drastically. Another effect neglected in our analysis is the profile of concentration of the micelles near the substrate. This inhomogeneity introduces a spatial dependence of the elastic constants which is equivalent to a surface energy.⁹ It is proportional to S^2 and renormalizes again w_2 , as discussed in Ref. 9. Hence, even if our model is rather simple it is supposed to work reasonably well. However we want to underline that our aim is to show that a bulk phenomenological parameter like $K_{13} = k_{13}/k$ depends on the surface properties. The parameter we are able to control is the concentration of ferrofluid. For this reason we have analyzed the temperature behavior of a nematic sample with two slightly different concentrations of ferrofluid. In this manner the dielectric double layer and the profile of concentration are expected to be nearly the same. Hence our data give information on the influence of the ferrofluid doping on the elastic parameter K_{13} . The measured K_{13} decreases with increasing amount of ferrofluid on the bounding surfaces and the difference between the bulk angle and the easy angle at the surface increases for increasing amounts of ferrofluid in the sample. As discussed elsewhere,¹⁰ the intrinsic contribution to the effective elastic constant k_{13} is connected to the intermolecular interactions depending on the relative molecular orientation and on the molecular orientation with respect to the relative molecular position. The intrinsic contribution of k_{13} is expected to be independent of the ferrofluid concentration. Its extrinsic part depends on the amplitude and on the decay length of the surface field,⁶ which are expected to be increasing functions of the ferrofluid concentration, at least for low concentrations. In fact, close to the surface the ferrofluid particles orient the nematic micelles parallel to them. Hence the extrinsic part of k_{13} is

expected to be an increasing function of the ferrofluid concentration. Since our experimental data indicate that the effective k_{13} decreases with the ferrofluid concentration, we can conclude that the intrinsic and extrinsic part of k_{13} for our lyotropic nematic oriented with ferrofluid have opposite signs. From the discussion reported above, it is clear that the effective splay-bend elastic constant is not only a characteristic of the liquid crystal but it depends also on the substrate. Recently, Yokoyama¹¹ has shown by means of the density functional theory that surface like elastic constants are not intrinsic properties of the liquid crystal, in agreement with our previous theory¹¹ and with our experimental results.

ACKNOWLEDGMENTS

Many thanks are due to N. V. Madhusudana for fruitful discussion on the influence of the lamellar order on the nematic orientation. The Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) and Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), partially supported this work.

- ¹F. Brochard and P. G. de Gennes, *J. Phys. (Paris)* **31**, 691 (1970).
- ²R. E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics* (Cambridge University Press, New York, 1985).
- ³A. M. Figueiredo Neto and M. M. F. Saba, *Phys. Rev. A* **34**, 3483 (1986).
- ⁴C. Y. Matuo, F. A. Tourinho, and A. M. Figueiredo Neto, *J. Magn. Magn. Mater.* **122**, 53 (1993).
- ⁵S. R. Chen and N. M. Amer, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 3298 (1983).
- ⁶P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon, Oxford, 1993).
- ⁷J. Nehring and A. Saupe, *J. Chem. Phys.* **54**, 337 (1971).
- ⁸G. Barbero, N. V. Madhusudana, and C. Oldano, *J. Phys. (Paris)* **50**, 2263 (1989).
- ⁹R. Barberi, G. Barbero, M. Giocundo, and R. Moldovan, *Phys. Rev. E* **50**, 2093 (1994).
- ¹⁰S. Fontanini, G. Barbero, and A. M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. E* **53**, 2454 (1996).
- ¹¹A. L. Alexe-Ionescu, S. Fontanini, A. M. Figueiredo Neto, and G. Barbero, *Phys. Rev. E* **53**, R4299 (1996).
- ¹²E. A. Oliveira, A. M. Figueiredo Neto, and G. Durand, *Phys. Rev. A* **44**, R625 (1991).
- ¹³G. Barbero and G. Durand, *Phys. Rev. E* **48**, 1942 (1993).
- ¹⁴A. L. Alexe-Ionescu, G. Barbero, and G. Durand, *J. Phys. II (France)* **3**, 1247 (1993).
- ¹⁵A. M. Figueiredo Neto, Y. Galerne, A. M. Levelut, and L. Liébert, in *Physics of Complex and Supramolecular Fluids*, Exxon Monograph Series, edited by S. A. Safran and N. A. Clark (Wiley, New York, 1987), p. 347.
- ¹⁶A. Saupe, *J. Colloid and Interface Sci.* **58**, 349 (1977).
- ¹⁷T. Haven and A. Saupe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **75**, 87 (1984).
- ¹⁸H. Yokoyama, 16th International Liquid Crystal Conference, Program and Abstract book, C3.005, Kent, June 24–28, 1996, p. 129.

Self-screening of the Langmuir-Blodgett films by a discotic micellar lyotropic liquid crystal

S. Fontanini⁽¹⁾, A. Strigazzi⁽²⁾, G. Barbero⁽²⁾, M. C. Salvadori⁽¹⁾ and A.M. Figueiredo Neto⁽¹⁾

⁽¹⁾*Instituto de Física, Universidade*

de São Paulo, Caixa Postal 66318, 05315-970, São Paulo, SP, Brasil

⁽²⁾*Dipartimento di Fisica, Politecnico di*

Torino, and Istituto Nazionale di Fisica della Materia,

Corso Duca degli Abruzzi 24, 10129 Torino, Italy.

(December 8, 1997)

Abstract

The influence of the surface treatment on the anisotropic part of the surface tension of a discotic micellar lyotropic nematic liquid crystal doped with ferrofluid is analysed. The treatment consists in Langmuir-Blodgett (LB) films deposited on the glass substrates. Textural observations and phase-shift measurements of the transmitted light were carried out. A phenomenological model which allows the calculation of the director average orientation in the bulk and at the surfaces is used for interpreting the experimental data. Our results show that the average director alignment depends on the concentration of the ferrofluid magnetic grains at the glass surfaces. On the contrary, it is practically independent of the nature of the molecule deposited on the glass substrate. According to the model, the flat glass surface, independently of the presence or of the absence of any treatment, stabilizes onto itself a lamellar layer - or bilayer - formed by the amphiphilic molecules of the liquid crystal. This layer screens the effect of the LB film - or of the pure substrate without

any treatment - on the alignment of the lyotropic nematic mesophase.

PACS number (s): 61.30.Cz, 61.30.Gd

I. INTRODUCTION

The average surface orientation of thermotropic liquid crystal molecules strongly depends on the chemical composition of the surface, which they are in contact with. This effect can be easily understood in terms of anisotropic van der Waals interactions between the molecules of the mesophase and the ones of the substrate. According to this point of view, the anisotropic part of the surface tension, responsible for the surface orientation, depends on the dielectric properties of the two media: the liquid crystal and the solid substrate [1]. Jerome and Shen [2] showed that, covering an isotropic glass with different surfactants, different alignments in thermotropic nematic liquid crystals are obtained. An analysis of this kind for lyotropic liquid crystals is up to now, to our knowledge, absent.

In 1991 Oliveira and co-workers [3] observed a gliding director anchoring of calamitic micellar lyotropic nematic liquid crystals on amorphous nontreated glass surfaces. In that paper, the dynamical response of the calamitic liquid crystal to the action of a magnetic field was investigated. The experimental results were explained assuming the existence of an amphiphilic bilayer (like in the case of a lamellar structure) stabilized by the glass surface. To interpret the planar orientation observed in calamitic micellar lyotropic nematics [3], the concept of adhesion could be used [4]. Moreover, in the case studied by the previous authors, in principle there is no any easy direction (defined as the one along which the nematic director is aligned, in the absence of a bulk distortion). Instead, there is only an easy plane, since there is an azimuthal degeneration at the cell walls, due to the bilayer symmetry. The experimental investigation with calamitic lyotropic nematics subjected to a magnetic field showed indeed, that the local easy direction can glide, rotating under the action of the field itself [3].

In the present paper we report on the experimental data obtained with discotic micellar lyotropic (and in some control measurements, with thermotropic) nematic liquid crystals

in contact with various substrates. The surface treatment was done via Langmuir-Blodgett (LB) films of different molecules, deposited onto the glass plates. The lyotropic liquid crystal used was doped with ferrofluid [5] in small concentrations: the ferrofluid grains migrate to the surface, due to the application of a static magnetic field, exhibiting a gradient. Thus, the ferromagnetic grains turn out to be localized at the surface and, being oriented by the same magnetic field, drive the nematic director alignment in the bulk.

Recently we have shown that in a system of this kind the anisotropic part of the surface tension strongly depends on the anchoring strength and on the surface-like splay-bend elastic constant k_{13} [6], which are both determined by the subsurface conditions (k_{13} is also affected by the material properties). The aim of the present paper is to show that the surface orientation of the discotic micellar lyotropic nematic liquid crystal is practically independent of the surface treatment. According to our point of view it is connected with the presence of a lamellar layer (or bilayer) stabilized by the flat isotropic glass substrate. As a consequence, the surface orientation is particularly independent also on the LB film deposition.

With this purpose, we investigated the role of the substrate treatment on the orientation of discotic micellar lyotropic - and thermotropic - nematic liquid crystals. The experimental techniques used were: polarizing light microscopy (texture investigations and transmitted light measurements) and interferometry. The textures of the lyotropic and thermotropic mesophases were observed, and the bulk tilt angles were measured, in cells of lyotropic liquid crystals having different surface conditions, obtained by changing the concentration of ferrofluid doping and the type of molecule and the thickness of the LB film .

II. EXPERIMENTAL

The discotic micellar lyotropic nematic mixture (*lN*) investigated has the following concentrations in weight %: decylammonium chloride 41.54%; NH_4Cl 4.23% and H_2O 54.23%. The thermotropic nematic (*tN*) material used is K21 [7]. The *lN* exhibits the following phase sequence as a function of temperature: L ($T_{LN} = 24.8^\circ\text{C}$) N_D ($T_{NI} = 44.0^\circ\text{C}$) I ,

where L , N_D and I are the lamellar, discotic nematic and isotropic phases, respectively. The lN has the phase sequence K ($T_{KN} = 30^\circ C$) N_C ($T_{NI} = 43^\circ C$) I , where N_C and K are the calamitic nematic and crystal phases, respectively.

The LB films were deposited onto the glass substrates by means of a KSV5000 apparatus mounted in a clean room (class 10^{-4}). Three types of substances were used: lignin, cadmium stearate and behenic acid, with various numbers of layers. Lignin monolayers were spread from tetrahydrofuran solutions of sugar cane bagasse. The lignin was extracted according to the procedures described by Constantino and co-workers [8], and then transferred onto the substrate in the form of Y-type LB films. A detailed account of the experimental procedures adopted is given elsewhere [8] [9]. The behenic and cadmium stearate deposits were done following the usual procedures [9].

For the experiments concerning the texture observations, the liquid crystal material was placed as a droplet over a glass surface, either treated or not, and a covering glass plate was put onto the droplet without pressing. The covering glass plate was put at one of the borders on the previous substrate and after it was gently leaned onto the droplet to promote a preferential flow direction during the filling procedure. The typical sample thickness obtained was of the order of $10\mu m$.

The samples were observed in a Leitz polarizing microscope through crossed polarizers with an INSTEC hot stage. The temperature was stabilized within $0.5^\circ C$. The rotatory stage of the microscope allowed the observation of the textures, and the measurement of the optical transmittance, as a function of the relative orientation of the sample holder with respect to the polarizing direction (θ). The transmittance of the sample averaged over $0.25mm^2$ was detected by a photodiode placed in the microscope head.

For the measurement of the bulk and effective surface tilt angles (ϕ_b and ϕ_e , accounted with respect to the normal to the glass plates) [10] of the lN sample, a small quantity of water-base ferrofluid ($1\mu l/ml$) was added to the mixture. The typical size of the magnetic grains (Fe_3O_4 grains coated with a thin film of oleic acid) was $100\text{\AA}$, and their concentration was typically of the order of 10^8 grains/cm^3 . This concentration is of the same order of the

minimum ferrofluid concentration required to produce a collective behavior of the lN in the presence of a small magnetic field [11] [12]. At this small concentrations we observed that the temperature transitions were not affected by the presence of the ferrofluid doping [13]. On the other hand, it has to be noted that the ferrofluid doping of a lN is a very difficult task, because usually the two systems are not soluble the one into the other. Hence, a homogeneous mixture of ferrofluid and lN could not be obtained in our knowledge till now. Due to this reason, in the present work we do not investigate lN doped with ferrofluid. The lN cells kept in the sample holders have the following sizes: 10mm width, 25mm length, and $d = 500\mu m$ thickness. The filling process of the lN cell, with the aim of achieving a homeotropic alignment, implies the heating of the lN to $30^\circ C$; after that the substance is introduced into the cell by gravity, and the sample is kept at rest for about one hour at $30^\circ C$. In this way, the homeotropic alignment is obtained.

The sample was placed in a temperature controlled device (accuracy within $0.05^\circ C$), in the presence of a nonhomogeneous magnetic field H at an angle $\phi_H = 60^\circ$ with respect to the normal to the lN slab ($H_{max} = 400G$). The field was produced by two permanent magnets placed symmetrically from the center of the sample. The experimental setup is described in more details elsewhere [6] [14]. Due to the application of the non homogeneous magnetic field, the coupling between the field gradient and the magnetic moments of the grains pushed the grains themselves from the sample center towards the glass walls. At the equilibrium, there are no longer magnetic grains in the bulk, since all the grains moved to the surface. The typical surface density of the magnetic grains is of the order of $10^8 grains/cm^2$, which corresponds to an average distance among them of few microns.

The N_D phase investigated has a negative diamagnetic anisotropy. Hence, in the presence of H , the director n tends to be oriented perpendicularly with respect to the field itself [15]. The measurements of the optical path difference were made using a Leitz microscope with a Berek tilt compensator. To minimize the experimental errors, a set of five independent measurements was made at each temperature, and a mean value was calculated.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. textures and transmittance measurements of IN and tN

The typical light transmittance between crossed polarizers through the tN liquid crystal K21 was measured versus the polarizing angle θ with treated (8 layers of behenic acid and 6 layers of cadmium stearate) and non treated glass surfaces. In the case of samples placed in-between treated cell substrates the transmittance exhibited a very small value practically independent of θ (variation of about 10%), indicating that the nematic director n had in average a preferred homeotropic alignment, i.e. normal to the treated glass surface. In the case of the non-treated glass, the light transmittance shows a strong θ dependence, varying by a factor of three from the minimum to the maximum values. This indicates the planar alignment of tN .

Instead, in the case of IN cells the light transmittance was higher as compared with the tN treated cells. Moreover, it was practically independent of θ for both treated and non-treated substrates: the variation observed in the transmittance was less than 5% in all the situations. This fact indicates that in both cases the nematic director does not show a preferred orientation.

The texture observations on tN confirm the previous conclusions. In particular, in the case of treated glass surfaces many small domains appeared, presenting interference colors (nematic marble texture with disclinations [16]). This indicates that the director orientation was in fact only quasi-homeotropic, being characterized by a partial azimuthal degeneracy, thus laying at the surface of a cone whose axis is perpendicular to the glass surface. Instead, the tN sample in nontreated glass cells showed a preferential unidirectional planar texture with many defects. The reason of such an alignment is due to the liquid crystal flow during the cell filling [17].

On the other hand, the IN sample placed in-between both treated and nontreated surfaces presented the same schlieren texture (Fig. 1). This figure is particularly illustrative of the

phenomenon, because the dashed line divides the treated (left side) from the nontreated (right side) region of the cell, whom the lN material is in contact to. The textures have the same features in both sides. This confirms the average non-preferential alignment of $\mathbf{n}$, both in the presence and in the absence of any particular treatment.

These results remain valid for all LB films investigated in the present work. In conclusion, the LB deposit strongly affects the alignment of the lN director, whereas no detectable difference was observed in lN samples put in contact with both treated and nontreated cells substrates.

B. measurements of the tilt angles in lN

To investigate in more detail the bulk and surface tilt angles of $\mathbf{n}$ in lN liquid crystals, the optical path difference was measured as a function of the temperature in various experimental conditions.

1. different ferrofluid concentrations

Two ferrofluid doping concentrations were used: $c_1 = 0.96 \times 10^8 \text{ grains/cm}^3$ and $c_2 = 4.76 \times 10^8 \text{ grains/cm}^3$.

In the limit of small birefringence, the bulk tilt angle (ϕ_b) can be calculated, using the measured optical path difference Δ , according to the expression [14] [18]

$$\Delta = \frac{R n_o d}{2} \phi_b^2, \quad (1)$$

where $R = 1 - (n_o/n_e)^2 \ll 1$ for usual lN materials, n_e and n_o being the extraordinary and ordinary refractive indices [19], respectively. The values of ϕ_b as a function of the temperature for the lN samples with both ferrofluid concentrations are shown in Fig. 2. The experimental deviations in ϕ_b are about 0.01 rad. The glasses used in these sample holders were not treated with any LB deposit. The only difference between the experiments is the ferrofluid grains' concentrations at the glass surfaces. The sample with a greater

concentration of grains showed a systematic larger value of ϕ_b . To calculate the tilt angle of the director at the surface ϕ_e we used a phenomenological generalization [14] of the thermodynamical model proposed by Fontanini and co-workers in 1996 [6]. This extension takes into account the different contributions to the surface energy of the residual lamellar layer and of the ferrofluid grains. In the framework of this model, ϕ_b and ϕ_e are written as follows:

$$\phi_e(T) = \frac{(\pi/2) - \phi_H}{1 + A'/(T - T_{NL})^2}, \quad (2)$$

$$\phi_b(T) = \phi_e(T) - \frac{1}{2} \left[\frac{\sqrt{T_o}}{\delta \sqrt{T_o - T}} A + B \right] \sin(2\phi_e), \quad (3)$$

where δ is a constant value (evaluated in 0.858 for this lyotropic mixture [19]), and A , A' and B are the fitting parameters of the model. Note that T_{NL} is the critical temperature for the N_D - L phase transition, while T_o is a temperature a little bit larger (about 1°C) than T_{NI} . The strategy to calculate ϕ_e is the following: Eq. 2 must be put into Eq. 3, the expression obtained is used to fit the experimental values of ϕ_b , and in this way, the parameters A , A' and B are found; after that, A' is introduced in Eq. 2 in order to obtain $\phi_e(T)$. A detailed description of the fitting procedure and of the fitting sensitivity with respect to the parameters choice is discussed elsewhere [14]. These results, in the case of the two different ferrofluid concentrations, are reported in Fig. 3. The values of ϕ_e for both samples tend to $(\pi/2) - \phi_H$ when T approaches T_o , since $\mathbf{n}$ tends to align normally with respect to $\mathbf{H}$. Note that the degeneracy of $\mathbf{n}$ around $\mathbf{H}$ is broken by the presence of the surface. When T decreases towards T_{NL} , ϕ_e decreases in both samples too. This process is more accentuated in the sample with a larger ferrofluid concentration. As expected, the sample with a larger ferrofluid concentration exhibits a smaller surface tilt angle ϕ_e .

In conclusion, by means of our experimental procedure, we realize that the ferrofluid doping modifies the properties of the interface glass-liquid crystal. The tilt angles at the surfaces and in the bulk are found to be dependent on the doping. Our present results confirms the ones reported before [14].

2. different LB deposited films

A set of samples were analyzed: S_1 and S_2 had one and five layers of lignin, respectively S_3 , S_4 , S_5 four, five and six layers of behenic acid, respectively; S_6 , on the contrary, was not treated. All the samples contained the same amount of ferrofluid grains. The experimental setup was the same used in the previous experiment and, as stressed above, the field gradient removed the magnetic grains from the bulk, transferring them to the cell surfaces. This fact was verified by measuring the critical field for the usual Fréedericksz transition [20], which was found to be 2000G. Figure 4 shows the experimental results of ϕ_b , calculated applying Eq. 1, as a function of the temperature for the set of samples under consideration. The inspection of these results indicates that, within the accuracy of the experiment (about 0.01 rad), *the bulk tilt angle ϕ_b is independent of the surface treatment.*

We stress that this conclusion follows directly from the experimental data of the optical path difference, without any hypothesis or model concerning the surface interactions. This means that, independently of the mechanism responsible for the surface alignment, the bulk orientation of the IN director does not depend on the surface treatment. This result is new, and completely different from what was ever observed in IN substances. As a consequence, taking into account the model described by Eq. 2 and 3, *the surface tilt angle ϕ_s also turns out to be independent of the surface treatment.* This results seems to indicate that the surface orientation in the case of IN has only a sterical origin.

A possible explanation of these results is that the glass surface (with or without any treatment) stabilizes onto itself a lamellar layer (or bilayer), constituted by the amphiphilic molecules of the IN . The IN micelles *feel* essentially this layer and *not* the glass surface, nude nor covered by the LB film. This lamellar layer can be interpreted as a *self-surface treatment*, created by the IN itself, painting micelles onto the substrate, due to the IN adhesion. This spontaneous IN layer seems to screen completely the effect of any possible LB film deposited onto the substrate. Taking into account that in this experiment the LB films used are very different: even and odd numbers of layers, small molecules and macromolecules, we believe

that our results are quite general, at least when discotic IN are considered. This description agrees also with the hypothesis made by Oliveira *et al.* [3], previously introduced to interpret the director gliding of calamitic IN in the plane of the glass surface.

Let us point out that the IN systems considered here concern two interfaces, in which a lamellar layer-or bilayer- (created by the IN molecules), the magnetic grains (coming from the ferrofluid doping), and a possible LB film deposited onto the substrate are competing, trying to orient the IN micelles. In general the anisotropic part of the surface tension γ , fixing the easy direction, is given by

$$\gamma = \gamma(\text{lamellae}) + \gamma(\text{magnetic grains}) + \gamma(\text{LB}), \quad (4)$$

where the three terms in Eq. 4 refer to the different interactions. Since the IN material and the ferrofluid concentrations are the same in all the samples investigated, we conclude that the last term in Eq. 4 is screened by the lamellar layer. The screening effect cannot be due to the ferrofluid grains, since their surface concentration is too low.

IV. CONCLUDING REMARKS

In conclusion, contrary to the thermotropic liquid crystals, the discotic micellar lyotropic liquid crystals in the nematic phase are rather insensitive to the LB surface treatment of the solid substrate. There is a kind of IN self-protection from the environment. This protection is explained as due to the formation of the lamellar layer (or bilayer) at the interface, which screens the long range van der Waals forces. In fact, for the flat substrates considered in the present work, this conclusion seems to be, *a posteriori*, straightforward. It should be then interesting to study different substrate geometries.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support received from the *Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo* (FAPESP) and from the *Istituto Nazionale di Fisica della Materia* (INFN) is grate-

fully acknowledged. The lignin LB films were made by C. J. L. Constantino from *Instituto de Física de São Carlos - USP*. We are also indepted to O. N. Oliveira Jr. and C. P. Melo, for kindly providing the LB films.

REFERENCES

- [1] K. Okano and J. Murakami, *Journal de Physique Colloque*, **C3**, C3-525(1979).
- [2] B. Jerome and Y. R. Shen, *Phys. Rev.E* **48**,4556(1993).
- [3] E. A. Oliveira, A. M. Figueiredo Neto and G. Durand, *Phys. Rev.A***44**,R825(1991).
- [4] J. Israelachvili, *Intermolecular forces*, Academic press (1990).
- [5] R. E. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, Cambridge University Press, N.Y. (1985).
- [6] S. Fontanini, A. M. Figueiredo Neto and G. Barbero, *Phys. Rev.E***53**, 2454(1996).
- [7] K21 was synthesized by C. Germain, *Laboratoire de Physique des Solides, Orsay, France*.
- [8] C. J. L. Constantino, L. P. Juliani, V. R. Botaro, D. T. Balogh, M. R. Pereira, E. A. Ticianelli, A. A. S. Curvelo and O. N. Oliveira Jr., *Thin Solid Films*, **284-285** 191 (1996).
- [9] J. R. Oliveira, C. J. L. Constantino, D. T. Balogh and A. A. S. Curvelo, *Cellulose Chem. and Technol*, **28**, 541 (1994).
- [10] We stress the fact that, speaking about "surface tilt angle ", we mean "tilt angle at the interface between the bulk and a subsurface layer ($\sim 100\text{\AA}$), from the side of the bulk "; hence, we are authorized to apply the continuum theory for the calculation of both ϕ_b and ϕ_e .
- [11] F. Brochard and P. G. de Gennes, *J.Phys. (Paris)*, **31**, 691 (1970).
- [12] A. M. Figueiredo Neto and M. M. F. Saba, *Phys. Rev. A*, **34**, 3483 (1986).
- [13] A. M. Figueiredo Neto, Y. Galerne, A. M. Levelut and L. Liebert in "Physics of Complex and Supramolecular Fluids", Exxon Monograph Series Edited by S. A. Safran and N. A. Clark, Wiley, New York, p. 347(1987).
- [14] S. Fontanini, A. L. Alexe-Ionescu, G. Barbero and A. M. Figueiredo Neto, *J. Chem.*

- Phys.106, 6187 (1997).
- [15] A. Saupe, J. Colloid. Interf. Sci. 58, 549(1977).
- [16] D. Demus and L. Richter, *Textures of Liquid Crystals*, Deutscher Verlag f. Grundstoffindustrie, Leipzig (1978).
- [17] G. Barbero, A. N. Chuvyrov and A. P. Krekhov, J. Mod. Phys. B 6, 437 (1992).
- [18] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Press (Oxford), (1980).
- [19] T. Haven and A. Saupe, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 75, 87 (1984).
- [20] P. Sheng, in *Introduction to Liquid Crystals* ed. by E. B. Priestley, P. J. Wojtowicz and P. Sheng, Plenum Press, NY (1979).

Figure Captions

Figure 1: Typical schlieren texture of a discotic micellar lyotropic nematic sample, treated (6 cadmium stearate LB layers) glass surfaces. Optical microscopy observations between crossed polarizers. The segment length is $340\ \mu m$. The dashed line divides the treated (left side) from the nontreated (right side) region of the glass surfaces. Temperature of $30^\circ C$.

Figure 2: Bulk tilt angle ϕ_b as a function of the temperature T . Lyotropic nematic samples doped with ferrofluid at different grains' concentrations.

• $0.96 \times 10^8 \text{ grains/cm}^3$;

▲ $4.76 \times 10^8 \text{ grains/cm}^3$.

Figure 3: Surface tilt angle ϕ_e as a function of the temperature T . Lyotropic nematic samples doped with ferrofluid at different grains' concentrations.

■ $0.96 \times 10^8 \text{ grains/cm}^3$;

• $4.76 \times 10^8 \text{ grains/cm}^3$.

Figure 4: Bulk tilt angle ϕ_b as a function of the temperature T . Lyotropic nematic samples, treated and nontreated glass surfaces.

□ glass treated with 5 LB lignin layers;

• glass treated with 6 LB behenic acid layers;

○ nontreated glass;

△ glass treated with one LB lignin layer.

FIG. 1