UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

Determinação da Polarização Elétrica
Espontânea de Cristais Líquidos
Ferroelétricos de Alta Condutividade
Elétrica Devido à Presença de Íons

Antonio Carlos Tromba

SBI-IFUSP

305M810T3370

Dissertação apresentada
ao Instituto de Física da
Universidade de São
Paulo para obtenção do
Título de Mestre em
Ciências

Defesa 30/06

Banca examinadora:

Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto (orientador)

Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo

Prof. Dr. José Carlos Sartorelli

A. F. Neto

São Paulo
2000

Prof. Dr. ...
Presidente da Comissão de Pós Graduação

530.429

T849d

M

ex. 1

Handwritten signature or scribble

Handwritten signature or scribble

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Tromba, Antonio Carlos

Determinação da Polarização Elétrica Espontânea de
Cristais Líquidos Ferroelétricos de Alta Condutividade
Elétrica Devido à Presença de Íons. São Paulo, 2000.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física – Departamento de Física Experimental

Orientador: Prof. Dr. Antonio Martins Figueiredo Neto
Área de Concentração: Materiais Dielétricos e
Propriedades Dielétricas.

Unitermos: 1. Cristal Líquido Ferroelétrico;
2. Polarização Espontânea;
3. Permissividade Elétrica Complexa;
4. Interferometria Óptica; 5. Expansão de Fourier.

USP/IF/SBI-032/2000

Dedico este trabalho a meus pais, Antonio e Therezinha, a minha esposa Márcia, a meu filho(a) que está para chegar e a meu irmão Rogério.

Resumo

O comportamento da polarização elétrica espontânea em função da temperatura é estudado para duas amostras ($C_8H_{17}O$ e $C_{12}H_{25}O$) de alta condutividade. O método utilizado foi o do estudo do comportamento das diferentes harmônicas que compõem o sinal da polarização e mostrou ser um método adequado para determinação da polarização espontânea.

A transição de fase $S_C^*-S_A^*$ foi determinada estudando-se o comportamento da permissividade elétrica complexa em função da temperatura.

Abstract

The behaviour of the spontaneous electric polarization dependence of the temperature is studied with two high conductivity samples ($C_8H_{17}O$ and $C_{12}H_{25}O$). We studied the behaviour of the different harmonics which compose the signal of the electric polarization and showed to be an adequate method to determine the spontaneous electric polarization.

The phase transition $S_C^*-S_A^*$ was determined by analysing the complex electric permittivity behaviour as a function of the temperature.

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Dr. Antônio M. Figueiredo Neto por ter me orientado.

À Márcia pelas aulas, por sua paciência e enorme dedicação.

Ao Odair pelas discussões sobre ferroelétrico e seus métodos de medidas.

Aos colegas das oficinas mecânicas, que tanto me ajudaram, particularmente ao Sr. Donato, ao Adriano e ao Otávio.

Aos colegas das oficinas eletrônicas pelas discussões e dedicação, particularmente ao Eduardo, ao Carlos Alberto e ao Carlos MacDowell.

Ao Dr. Arun Roy pelas discussões sobre cristal líquido ferroelétrico e óptica.

À colega Rita pelas discussões de química.

Às colegas Rosana e Renata por terem sido tão prestativas.

À Prof. Dra. Alaide Mammana por ter gentilmente fornecido as lâminas de vidro recobertas com ITO

Ao Prof. Dr. Hugo Gallardo por ter gentilmente cedido as amostras estudadas neste trabalho.

A Philips do Brasil Ltda por ter gentilmente cedido componentes eletrônicos utilizados neste trabalho.

Aos colegas do grupo pelo seu apoio.

Ao colega José Mario pelas discussões sobre ferroelétrico.

Aos colegas da biblioteca por terem sido tão prestativos.

Aos Profs. do Instituto pelas aulas.

Ao Instituto de Física pelo apoio.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1	3
INTRODUÇÃO	3
1. Histórico e objetivos	3
2. Referências	5
CAPÍTULO 2	6
CRISTAIS LÍQUIDOS	6
1. Cristais líquidos liotrópicos	6
2. Cristais líquidos termotrópicos	7
2.1 Termotrópicos nemáticos	7
2.2 Termotrópicos nemáticos quirais	8
2.3 Termotrópicos esméticos	9
3. Cristais líquidos ferroelétricos	10
3.1 Quiralidade	11
3.2 Ferroeletricidade em cristais líquidos	13
3.3 Considerações do dielétrico	18
3.4 Efeito eletroclínico	22
3.5 Modo <i>Goldstone</i>	23
3.6 Modo <i>Soft</i>	24
3.7 Geração de harmônicas	25
3.8 Modo de espalhamento dinâmico – <i>Dynamic Scattering Mode</i> (DSM)	25
4. Referências	26
CAPÍTULO 3	28
TRANSIÇÕES DE FASE	28
1. Teoria elástica do contínuo	28
2. Teoria de campo médio	29

4. Referências	31
CAPÍTULO 4	32
TÉCNICAS, MÉTODOS DE MEDIDAS E ARRANJOS EXPERIMENTAIS	32
1. Preparação do porta-amostra	32
2. Medida de espaçamento de porta-amostras por método óptico....	33
3. Amostras	42
4. Controle de temperatura	45
5. Método da permissividade complexa versus a temperatura para determinar a temperatura de transição T_c	47
6. Método da análise espectral para determinação da polarização espontânea	50
7. Referências	56
CAPÍTULO 5	57
RESULTADOS EXPERIMENTAIS	57
1. Referências.....	77
CAPÍTULO 6	78
CONCLUSÃO	78
1. Referências	78
APÊNDICE A	79
Referências	81
APÊNDICE B	82

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. Histórico e objetivos

A determinação experimental de parâmetros macroscópicos tem o objetivo de possibilitar o desenvolvimento de dispositivos físicos, bem como prever a performance destes dispositivos e auxiliar nas previsões teóricas.

O objetivo deste trabalho é a determinação experimental da polarização elétrica espontânea de cristais líquidos ferroelétricos de alta condutividade elétrica devido à presença de íons.

A velocidade de chaveamento dos cristais líquidos ferroelétricos (CLF) é mil vezes maior do que a encontrada nos cristais líquidos nemáticos, tornando importante a caracterização desta substância, para o desenvolvimento de novas gerações de dispositivos mostradores, tais como monitores de computadores, TVs de tela plana e portas lógicas de dispositivos eletrônicos (pelo fato de memorizar o último estado lógico).

Atualmente conhecemos sete mesofases líquido cristalinas que exibem ferroeletricidade [1]. As amostras que estudaremos pertencem ao grupo das esmétricas C quirais (Sc^*). Um importante parâmetro macroscópico é a polarização espontânea (P_s) e os métodos usuais de medida de P_s consideram a tensão em um resistor (ou capacitor) em série com o porta-amostra preenchido com o CLF.

No método da corrente reversa [2] temos um circuito formado por um capacitor-amostra em série com um resistor. Aplicando na amostra um pulso quadrado de tensão, de amplitude suficientemente alta para vencer a barreira de potencial entre os estados *up* e *down*, as moléculas

trocarão seus estados. Suas cargas serão deslocadas e este deslocamento de carga gera uma corrente elétrica, denominada corrente de polarização reversa, que ao passar pelo resistor, dá origem a uma queda de potencial, podendo então ser detectada em um osciloscópio.

No método da histerese [3] [4], uma diferença de potencial senoidal é aplicada no capacitor-amostra (não-linear), este está em série com um capacitor C. A resposta da amostra será uma corrente na forma de pico, enquanto no capacitor C haverá uma corrente que flui linearmente com o tempo [1]. Conectando os canais X e Y de um osciloscópio em paralelo com o capacitor-amostra, obteremos uma figura de histerese.

Os métodos comentados acima não podem ser utilizados trivialmente em amostras com alta condutividade (possivelmente proveniente de impurezas). Estas, por sua vez, já podem ser produzidas em laboratórios de universidades nacionais, sem os altíssimos custos dos laboratórios das multinacionais. Nosso método usa o conceito de analisar o espectro da tensão $v(t)$ que é a integral da corrente no capacitor-amostra. Este foi nomeado de método da análise espectral [5]. Para separar o sinal da polarização espontânea de outras fontes que não acompanham a dinâmica da polarização, $v(t)$ pode ser desenvolvido em série de Fourier, quando então é analisado o comportamento das diferentes harmônicas. A precisão na determinação de P_s vem não apenas da precisão da medida de $v(t)$, mas essencialmente como estas medidas são interpretadas.

No capítulo 2 temos uma introdução teórica de cristais líquidos e particularmente ferroelétricos, nos capítulos 3 e 4 temos uma breve introdução teórica de transição de fase voltada para ferroelétricos, nossos métodos de medidas, arranjos experimentais e técnicas respectivamente. Os resultados experimentais são finalmente vistos no capítulo 5. E no capítulo 6 temos as conclusões.

2. Referências

- [1] Skarp, K. , Handschy, M. A. , *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **165**, 439 (1988).
- [2] Martinot-Lagard, Ph. , *J.Phys.(Paris) Lett.* , **38**, L 17 (1977).
- [3] Sawyer, C. B. , Tower, C. H. , *Phys. Rev.* , **35**, 269 (1930).
- [4] Diamant, H. , Drenk, K., Pepinsky, R. , *Rev. Sci. Instrum.* , **28**, 30 (1957).
- [5] Martins, O. G. , Figueiredo Neto, A. M. , *Rev. Sci. Instrum.* , **71**, 2161 (2000).

CAPÍTULO 2

CRISTAIS LÍQUIDOS

Os cristais líquidos foram descobertos em 1888 por Frederick Reinitzer e Otto Lehmann, estudando alguns ésteres de colesterol [1] [2] [3]. Em decorrência de um acentuado ordenamento molecular, este composto é um líquido altamente anisotrópico. Por possuir ordem orientacional de longo alcance, este líquido possui algumas propriedades físicas dos sólidos, como a anisotropia óptica e elétrica, juntamente com as propriedades típicas dos líquidos, como a tensão superficial e a fluidez. Expressões como mesofase ou estados mesomórficos podem ser encontradas para descrever este estado intermediário de agregação da matéria [3] [4]. Acima da faixa de temperatura da mesofase os cristais líquidos perdem seu ordenamento, tornando-se isotrópicos, abaixo dela, eles se solidificam ordenadamente.

Os cristais líquidos podem ser divididos em duas grandes categorias, os *liotrópicos* e os *termotrópicos* [2] [5].

1. Cristais líquidos liotrópicos

Os cristais líquidos liotrópicos são constituídos por mistura de moléculas anfifílicas (moléculas com duplo caráter: polar e apolar) e um solvente. Uma parte da molécula anfifílica é hidrofílica (solúvel em água e insolúvel em hidrocarbonetos) e a outra parte é hidrofóbica (solúvel em hidrocarbonetos e insolúvel em água). Em certos intervalos de concentração e temperatura ocorre a formação de micelas (aglomerado de moléculas anfifílicas). Os parâmetros mais importantes para as

transições de fase são a concentração relativa dos componentes da mistura e a temperatura.

2. Cristais líquidos termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos são formados por moléculas orgânicas com grande anisometria (forma alongada, como um cilindro) ou forma discótica. As moléculas são constituídas por anéis aromáticos ligados a grupos funcionais. Nas CNTP este composto pode apresentar-se no estado sólido, sendo necessário seu aquecimento para atingir a mesofase líquido cristalina. O parâmetro mais importante nas transições de fase é a temperatura.

As fases nemática, colestérica e esméctica são exemplos de estruturas de cristais líquidos termotrópicos.

2.1 Termotrópicos nemáticos

Os cristais líquidos termotrópicos nemáticos possuem uma ordem orientacional (alinhamento dos eixos longitudinais) de longo alcance. No entanto, não apresentam ordem posicional de longo alcance (centros de massa desordenados, semelhante a um líquido isotrópico), como mostra a figura 2.2.1.1. O diretor ($\vec{n}$) define a direção segundo a qual os eixos das moléculas estão orientados.

Figura 2.2.1.1: Arranjo nemático uniaxial das moléculas.

2.2 Termotrópicos nemáticos quirais

Nas mesofases nemáticas derivadas de substâncias quirais (não são sobreponíveis às suas imagens no espelho) ou dissolução de moléculas quirais em um líquido nemático, nós obteremos uma estrutura na forma de hélice, figura 2.2.2.1. Esta mesma estrutura é encontrada em ester de colesterol puro que também é quiral [5]. Por esta razão, no passado, esta mesofase era denominada colestérica.

Localmente um nemático quiral é similar a um nemático ordinário. Porém o diretor ($\vec{n}$) não é constante no espaço e as componentes X, Y e Z podem ser descritas pelas equações 2.2.2.1.

$$\begin{aligned} n_x &= \cos(q_0 z + \phi) \\ n_y &= \sin(q_0 z + \phi) \\ n_z &= 0 \end{aligned} \quad (2.2.2.1)$$

O eixo da hélice (Z) e o valor de ϕ são arbitrários, o sinal de q_0 indica o sentido da hélice. A estrutura é periódica ao longo de Z com período espacial L igual a metade do passo da hélice $\left(L = \frac{\pi}{|q_0|} \right)$.

Figura 2.2.2.1: Arranjo nemático quiral das moléculas com a formação do passo da hélice.

2.3 Termotrópicos esméticos

Temos nesta mesofase uma ordem orientacional (alinhamento dos eixos longitudinais), e uma organização em camadas, com uma boa definição dos intervalos entre as camadas, figura 2.2.3.1. Estes intervalos podem ser determinados por difração de raios X. Em razão deste ordenamento, normalmente esta mesofase é mais viscosa que as anteriores (nemática e nemática quiral). Para um dado material, em geral a mesofase esmética ocorre em temperaturas inferiores às da mesofase nemática.

Figura 2.2.3.1: (a) Arranjo esmético C das moléculas; (b) arranjo esmético A das moléculas.

3. Cristais líquidos ferroelétricos

Historicamente a ferroeletricidade foi primeiro descoberta em um composto sólido chamado Sal de Rochelle (produzido por Elie Seignette em 1665) graça aos trabalhos de Joseph Valasek em 1920 [6].

O termo ferroelétrico é derivado por analogia do termo ferromagnético, pois ambos apresentam domínios, laços de histerse e também apresentam as curvas de Curie-Weiss nas transições de fase [7].

Os ferroelétricos são um subgrupo dos piroelétricos (ocorrência de polarização elétrica dependente da temperatura). Um cristal é ferroelétrico quando possui duas orientações elétricas que podem ser trocadas uma pela outra com a aplicação de um campo elétrico externo. Os dois estados apresentam a mesma estrutura cristalina e diferem apenas pelo sentido do vetor polarização a campo externo nulo [8].

Porém somente em 1975 o físico Robert B. Meyer e os químicos L. Liébert, L. Strzelecki e P. Keller propuseram uma teoria, com suporte experimental, para prever a existência de um cristal líquido ferroelétrico [9]. Estes então sintetizaram o primeiro cristal líquido ferroelétrico – DOBAMBC (decyloxybenzylideneaniline methylbutil cinnamate) (apêndice B) que até hoje é bastante utilizado.

3.1 Quiralidade

Os trabalhos de R. B. Meyer e colaboradores se apoiaram no estudo de simetria das moléculas. Tais estudos indicavam a existência da polarização espontânea sempre que as moléculas fossem quirais, com simetria cilíndrica, apresentando inclinações e se ordenando em camadas [9].

Portanto, a necessidade de que a molécula seja quiral é fundamentalmente importante. Para tanto, a molécula não pode ser superposta a sua imagem especular. Como exemplo de objeto quiral temos a relação da mão esquerda com a mão direita, estes formam um par de enantiomorfos, também chamados antípodas ópticos [10]. Em um par de enantiomorfos, um deles é dextrógeno (do latim *dextro*, direito; substância que gira o plano de luz polarizada no sentido horário) e o outro é o levógiro (do latim *levo*, esquerdo; substância que gira o plano de luz polarizada no sentido anti-horário).

Na química orgânica, grande parte dos compostos quirais ocorrem na presença do chamado carbono assimétrico, figura 2.3.1.1.

Figura 2.3.1.1: Carbono ligado a quatro grupos diferentes.

Um exemplo de molécula quiral é o ácido láctico, o mesmo possui duas configurações possíveis (dextrógiro e levógiro), figura 2.3.1.2.

Ácido láctico (levógiro)

Ácido láctico (dextrógiro)

(a)

Figura 2.3.1.2: Figura adaptada de [10]. (a) Fórmula de projeção de Fischer do ácido láctico; (b) projeção padrão dos modelos, segundo Fischer, também do ácido láctico.

3.2 Ferroeletricidade em cristais líquidos

Do estudo de simetria proposto por R. B. Meyer e colaboradores, podemos observar que a mesofase esmética C (S_C) não possui polarização espontânea, pois esta pertence ao grupo cristalográfico C_{2h} (monoclínico) [8], como mostra a tabela 2.3.2.1, ou seja, há apenas um eixo de simetria perpendicular ao eixo maior da molécula, um centro de inversão e um plano de reflexão normal ao eixo de simetria. Já na mesofase esmética C quiral (S_C^*), o plano de simetria e o centro de inversão são eliminados pois a molécula é quiral, permitindo assim a existência de uma densidade de momento de dipolo paralelo ao eixo de simetria.

Tabela 2.3.2.1: Grupos de simetria de algumas estruturas entre a fase líquida isotrópica e a fase sólida cristalina.

FASE	SÍMBOLO	GRUPO	FERROELÉTRICO
Líquido isotrópico	I	O(3)	Não
Nemática	N	D _{∞h}	Não
Esmética A	S _A	D _{∞h}	Não
Esmética A quiral	S _A *	D _∞	Não
Esmética B	S _B	D _{6h}	Não
Esmética B quiral	S _B *	D ₆	Não
Esmética C	S _C	C _{2h}	Não
Esmética C quiral	S _C *	C ₂	Sim
Esmética E	S _E	C _{2h}	Não
Esmética E quiral	S _E *	C ₂	Não
Esmética F	S _F	C _{2h}	Não
Esmética F quiral	S _F *	C ₂	Sim
Esmética G	S _G	C _{2h}	Não
Esmética G quiral	S _G *	C ₂	Sim
Esmética H	S _H	C _{2h}	Não
Esmética H quiral	S _H *	C ₂	Sim
Esmética I	S _I	C _{2h}	Não
Esmética I quiral	S _I *	C ₂	Sim
Esmética J	S _J	C _{2h}	Não
Esmética J quiral	S _J *	C ₂	Sim
Esmética K	S _K	C _{2h}	Não
Esmética K quiral	S _K *	C ₂	Sim
Cristalina	K	—	—

Definindo três eixos X , Y , Z , de acordo com a figura 2.3.2.1 podemos mostrar a utilização das operações de simetria, por exemplo, para o momento de dipolo $\vec{P}$.

$$\vec{P} = \begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} \quad (2.3.2.1)$$

O plano XZ tem liberdade de rotação em torno do eixo Y , o qual está paralelo a direção do elemento de simetria C_2 , aplicando uma rotação de π em torno do eixo Y , a matriz unitária composta pelos elementos p_x , p_y , p_z , terão seus sentidos de direção alterados para $-p_x$, p_y , $-p_z$. Como as propriedades do material independem do sistema de referência, então a igualdade abaixo só é válida se $p_x = 0$ e $p_z = 0$, logo, a polarização tem direção do eixo Y .

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -P_x \\ P_y \\ -P_z \end{pmatrix} \quad (2.3.2.2)$$

Figura 2.3.2.1: Operação de simetria C_2 aplicada em uma única camada da mesofase SmC^* , bem como a mudança de direção da polarização espontânea P_s .

As mesofases SmC^* possuem camadas que formam uma geometria parecida com uma estante de livros *bookshelf geometry* [11] cuja espessura é da ordem de 20 a 30Å [7]. Como podemos observar na figura 2.3.2.2. Na ausência de campo externo suficientemente alto, ou influência da superfície, os dipolos formam uma hélice, e o valor médio de P_s para cada passo completo da hélice é nulo. Portanto a polarização espontânea é estritamente local, ou seja, para cada camada.

Figura 2.3.2.2: (a) Estrutura da mesofase S_c^* livre de campo externo ou condições de superfície, e resultante de P_s igual a zero sendo $\vec{n}$ o diretor, Z é o eixo normal as camadas e θ é a inclinação da molécula; (b) estrutura da mesofase S_c^* sob a influência de um campo externo suficientemente alto ou condições de superfície. Teremos então a ausência da hélice, e a resultante de P_s total será diferente de zero.

A variação de orientação da molécula forma um cone dentro da camada como mostra a figura 2.3.2.3. As variações da direção da polarização espontânea P_s são tangentes à intersecção da circunferência do cone com o plano XY . A projeção do diretor $\vec{n}$ ao longo do eixo Z é perpendicular à polarização espontânea P_s .

Figura 2.3.2.3: Movimento tipo cone realizado pela molécula dentro da camada.

A hélice pode ser suprimida tanto pelo efeito da superfície, quanto pela aplicação de um campo elétrico. No primeiro caso, as distâncias entre as lâminas de vidro devem ser da ordem do passo da hélice [12]. As condições de contorno da superfície das placas impõem uma formação estabilizada de alinhamento da amostra, quebrando assim o passo da hélice. Optamos por trabalhar com orientação das moléculas utilizando a distância entre as lâminas de vidro bem maior que o passo da hélice, aproximadamente $50\mu\text{m}$ e campo elétrico mais intenso, pois orientações promovidas pela superfície podem acarretar defeitos na estrutura [13].

A descrição desta mesofase está apoiada na teoria elástica do contínuo [15] [16] [17].

3.3 Considerações do dielétrico

A aplicação de um campo elétrico em um dado material, promove uma variedade de processos microscópicos que determinam a resposta do material como um todo.

Tomemos como exemplo a figura 2.3.3.1, nesta situação $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ sendo $\vec{D}$ o vetor deslocamento elétrico, $\vec{E}$ o vetor campo elétrico, $\vec{P}$ o vetor polarização e ϵ_0 a permissividade do vácuo. Porém a polarização $\vec{P}$ pode ser dividida em três partes, com tempos de respostas diferentes. A primeira, é a polarização induzida (ou eletrônica) $\vec{P}_{ind}$, a segunda, é a polarização iônica $\vec{P}_{ion}$ e a terceira, a polarização espontânea $\vec{P}_s$. Teremos então:

$$\vec{P} = \vec{P}_{ind} + \vec{P}_{ion} + \vec{P}_s \quad (2.3.3.1)$$

Figura 2.3.3.1: Capacitor de placas paralelas com densidade superficial de cargas $\pm\sigma$ e tendo como dielétrico um cristal líquido de permissividade ϵ .

A aplicação de um campo elétrico no cristal líquido ferroelétrico desloca o centro da nuvem eletrônica em relação ao núcleo do átomo, este deslocamento é responsável pela polarização induzida. Este campo também produz um deslocamento dos íons negativos e positivos do material, produzindo assim a polarização iônica.

A ação do campo elétrico também se manifesta na orientação dos momentos de dipolo das moléculas do cristal líquido ferroelétrico, impondo às moléculas, uma movimentação. A mudança de posição da molécula não é aleatória, e sim seguindo a superfície de um cone, como mostra a figura 2.3.2.3. A mudança na orientação dos momentos de dipolos das moléculas produz então a polarização espontânea.

O tempo de resposta da orientação das moléculas do cristal líquido ferroelétrico é muito maior que o tempo de resposta do deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao núcleo do átomo ou do deslocamento dos íons do material.

As propriedades dielétricas de cristais líquidos ferroelétricos, no que se refere a uma melhor compreensão dos modos de relaxação das moléculas em função da frequência e temperatura, têm sido bastante estudadas [18]. Estes estudos influenciam muito na fabricação de dispositivos eletro-ópticos.

Sendo ϵ^* a parte real e ϵ'' a parte imaginária de ϵ^* , a permissividade elétrica complexa, ambos dependentes da frequência (ω) [19], a medida de $\epsilon^* = \epsilon' - i \epsilon''$ permite estimar o tempo de relaxação da molécula. As partes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') de ϵ^* são fornecidas pelas equações de Debye [20].

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.3.3.2)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.3.3.3)$$

sendo ϵ_s = a permissividade elétrica estática

ϵ_{∞} = a permissividade elétrica para altas frequências

τ = tempo de resposta da molécula

Graficando ϵ'' em função de ϵ' , (representação de Cole-Cole), para um único tempo de relaxação, obteremos um semi-círculo como mostra a figura 2.3.3.2, cuja equação é dada por:

$$(\epsilon''(\omega))^2 = (\epsilon_s - \epsilon'(\omega)) (\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty) \quad (2.3.3.4)$$

Figura 2.3.3.2: Representação esquemática do diagrama de Cole-Cole.

Na prática podemos ter vários tempos de relaxação. Quando um é muito próximo do outro, teremos de definir um valor médio entre eles. Quando um difere ordens de grandeza do outro, há uma distorção do diagrama de Cole-Cole. No entanto, caso tenhamos uma amostra muito condutora, teremos o efeito de uma corrente contínua distorcendo ainda mais este diagrama, como mostra a figura 2.3.3.3.

Figura 2.3.3.3: Efeito de uma corrente contínua distorcendo o diagrama.

O modelo proposto por Cole-Cole, é um modelo empírico, e o comportamento da permissividade elétrica é descrito pela equação:

$$\epsilon^* - \epsilon_{\infty} = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})}{[1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}]} \quad (2.3.3.5)$$

sendo α um parâmetro do modelo [19] [20].

3.4 Efeito eletroclínico

Em alguns sólidos, uma pressão externa pode induzir uma polarização $\vec{P}$, este efeito é denominado piezoeletricidade, porém, nas fases líquido cristalinas uma distorção estrutural, pode induzir uma polarização. Este efeito é denominado eletroclínico ou flexoeletrico. Em 1977 Garoff e Meyer [21] revelaram a ocorrência de uma inclinação na fase S_A^* do composto DOBAMBC quando um campo elétrico era aplicado. A rotação da molécula na fase S_A^* pode ser afetada por um campo elétrico paralelo à camada. Esta rotação gera uma polarização transversal média não nula que, por sua vez, induz a inclinação do eixo maior em um plano perpendicular ao movimento do dipolo. Assim, variando o campo elétrico é possível modular linearmente a

birrefringência da amostra [22] [12]. A compreensão destes efeitos tem colaborado para o aperfeiçoamento de novos mostradores de informação, bem como o desenvolvimento de detectores.

3.5 Modo *Goldstone*

A hélice formada pelos dipolos das sucessivas camadas da mesofase S_c^* pode ser desenrolada tanto pela ação da superfície, quanto pela aplicação de um campo elétrico e o valor médio da polarização espontânea $\vec{P}_s$ será diferente de zero. No estado de equilíbrio, quando todas as moléculas estão alinhadas paralelamente entre si, a mudança de polaridade do campo elétrico faz o diretor girar de 2θ [12]. Então, é possível obter um chaveamento entre os estados *up* e *down* como ilustra a figura 2.3.5.1. Este tipo de chaveamento também pode ser realizado por flutuações térmicas [13]. Este modo de movimentação realizado pelo diretor da molécula é denominado modo *Goldstone*.

Figura 2.3.5.1: Modo *Goldstone* de movimentação, sendo 2θ a abertura total do cone.

3.6 Modo *Soft*

Assim como o modo *Goldstone* (ou *phason*) Levstik e colaboradores [25] [26] descreveram teórica e experimentalmente um segundo modo de flutuação da inclinação da molécula num cristal líquido esmétrico quiral, denominado modo *Soft* (ou *Amplidon*). Este modo aparece próximo à temperatura de transição $S_C^*-S_A^*$ e ocorre devido a flutuações da amplitude do ângulo de inclinação da molécula como mostra a figura 2.3.6.1.

Figura 2.3.6.1: (a) Posição da molécula em relação ao sistema de referência sendo θ a inclinação da molécula em relação ao eixo Z e ϕ o ângulo formado entre a projeção no plano XY do eixo da molécula e o eixo X. (b) Modo *Goldstone*. (c) Modo *Soft* de movimentação, sendo $\delta\theta$ a variação da inclinação da molécula em relação ao eixo Z.

3.7 Geração de harmônicas

O estudo da não linearidade óptica teve um avanço no início de 1960 com os trabalhos experimentais de geração de segundo harmônico realizados por P. A. Franken e colaboradores [23], e com os trabalhos teóricos de mistura de ondas realizados por N. Bloembergen e colaboradores [24]. O avanço desta linha de pesquisa se deve fundamentalmente ao desenvolvimento de laser de alta intensidade, bem como a descoberta de materiais com uma larga resposta não-linear.

A não-linearidade óptica é manifestada quando uma luz intensa induz uma resposta não-linear em um meio, e então o meio reage modificando o campo óptico de maneira não-linear.

Consideremos uma onda com frequência W incidindo em uma amostra de cristal líquido. A onda pode induzir um dipolo oscilante em cada molécula do meio, e este pode se comportar como um oscilador não-harmônico. Conseqüentemente, oscilações com frequência W , $2W$, $3W$ serão excitadas. Dipolos oscilantes emitem radiações eletromagnéticas e a resposta deste meio terá frequências W , $2W$, $3W$.

3.8 Modo de espalhamento dinâmico – *Dynamic Scattering Mode* (DSM)

O espalhamento dinâmico é causado pela migração de íons através do cristal líquido, estes íons podem fazer parte da amostra, ou ser oriundos de dopantes. Uma alta concentração de dopante pode aquecer a amostra e alterar a polarização. Quanto mais íons tiver a amostra, e quanto mais rápido eles adquirirem momento, mais rápido a turbulência (instabilidade) aparecerá [12].

O DSM pode ser operado por corrente alternada (AC) e corrente contínua (DC), porém o campo DC gera uma degradação na amostra. Os tempos de respostas a um sinal aplicado dos mostradores que utilizam DSM dependem da condutividade e são inversamente proporcionais à

mobilidade dos portadores de carga. Estes tempos podem diminuir com o aumento da temperatura ou com o campo elétrico [12].

4. Referências

- [1] COLLINGS, PETER J. , *Liquid Crystals Nature's Delicate Phase of Matter* , Ed. ADAM Hilger, Bristol (1990).
- [2] BROWN, GLENN H. , WOLKEN, JERONE, J. , *Liquid Crystals and Biological Structures*, Academic Press, New York (1979).
- [3] GRAY, G. W. , *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*, Academic Press (1962).
- [4] BROWN, GLENN H. , DOANE, J.W. , NEFF, VERNON D. , *A Review of the Structure and Physical Properties of Liquid Crystals*, CRC Press (1971).
- [5] DE GENES, P.G. , *The Physics of Liquid Crystals*, Claredon Press, Oxford (1974).
- [6] Busch, G. , *Cond. Matt. News*, **2**, 20 (1991).
- [7] Skarp, K. , Handschy, M. A. , *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **165**, 439 (1988).
- [8] Martins, O. G. , *Medida de Densidade de Polarização Elétrica de Cristais Líquidos Ferroelétricos*. Dissertação e Mestrado, IFUSP (1995).
- [9] Meyer, R. B. , Liébert, L. , Strzelecki, L. , Keller, P. , *J. Phys. (Lett.)*, **36**, L-69 (1975).
- [10] Campos, Marcelo de Moura., *Química Orgânica*, vol-1. Edgard Blücher, Ed. USP (1976).
- [11] Clark, N.A. , Lagerwall, S.T. , *Appl. Phys. Lett.* , **36**, 899 (1980).
- [12] BAHADUR, Birendra. *Liquid Crystals Applications and Uses.* , Vol.1, World Scientific (1993).

- [13] Martellucci, S. , Chester, A. N. , *Phase transitions in liquid crystals*, NATO ASI series, Series B. Physics, Vol. 290, Plenum Press, New York (1992).
- [14] Clark, N.A. , Lagerwall, S.T. , *Ferroelectric*, **59**, 25 (1984).
- [15] Saupe, A. , *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* , **7**, 59 (1969).
- [16] Orsay Group on Liquid Crystals. , *Solid St. Commun.*, **9**, 653 (1971).
- [17] Gray, G. W. , Winsor, P. A. , *Liquid Crystals & Plastic Crystals*, Vol. 1, Halsted Press/John Wiley & Sons (1974).
- [18] Birandar, A. M. , Wróbel, S. , Haase, W. , *Phys. Rev. A*, **39**, 5 (1989).
- [19] Coelho, Roland. , *Physics of Dielectrics for the Engineer*, Elsevier Scientific Publishing Company, New York (1979).
- [20] Alves, V. M., *Propriedades eletro-ópticas de cristais líquidos dispersos em polímeros*, Dissertação de Mestrado, IFUSP (1999).
- [21] Garoff, S. , Meyer, R. B. , *Phys. Rev. Lett.*, **38**, 848 (1977).
- [22] Andersson, G. , Dahl, I. , Keller, P. , Kuczynski, W. , Lagerwall, S. T. , Skarp, K. , Stebler, S. , *Appl. Phys. Lett.* **51**, 640 (1987).
- [23] Franken, P. A. , Hill, A. E. , Peters, C. W. , Weinreich, G. , *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118 (1961).
- [24] Armstrong, J. A. , Bloembergen, N. , Ducuing, J. , Pershan, P. S. , *Phys. Rev.*, **127**, 1918 (1962).
- [25] Raina, K. K. , Ahuja, J. K. , *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **325**, 157 (1998).
- [26] Levstik, A. , Carlsson, T. , Fillipic, C. , Levstik, I. , Zeks, B. , *Phys. Rev. A*, **35**, 3527 (1987).

CAPÍTULO 3

TRANSIÇÕES DE FASE

Em uma enorme variedade de sistemas podem ser observadas as transições de fase: fluidos simples e complexos, materiais ferroelétricos e cristais líquidos entre outros apresentam tais características. A primeira teoria de sucesso sobre a continuidade dos estados líquido e gasoso da matéria foi publicada em 1873 por van der Waals na sua tese de doutorado. Já Pierre Curie propos uma teoria fenomenológica para explicar a transição para o ferromagnetismo [1].

A primeira descrição teórica das propriedades do dielétrico e da dinâmica do ângulo de inclinação e polarização em cristal líquido ferroelétrico foi proposta por Blinc [2]. Posteriormente, uma descrição teórica completa das propriedades termodinâmicas da estrutura da hélice para fase S_c^* foi feita por Pikin e Indenboom [4] [12] ao passo que a dinâmica da estrutura da hélice foi descrita por Blinc e Zeks [3]. Porém a análise destes modelos mostrou alguns problemas em relação aos resultados experimentais [4].

1. Teoria elástica do contínuo

O modelo para a mesofase S_c^* tem como base o modelo da fase nemática uniaxial em que as moléculas encontram-se orientadas em média, ao longo de uma direção preferencial $\bar{n}$, sendo $\bar{n}$ o diretor. Este alinhamento na direção do diretor representa um estado de mínima energia [5]. A energia de interação entre as moléculas é bem maior que a energia de distorção promovida pelas paredes das superfícies do porta-amostra, ou por campo externo (elétrico ou magnético). Desta forma, podemos tratar o meio como sendo um contínuo e podemos desconsiderar os detalhes da estrutura molecular.

2. Teoria de campo médio

No modelo generalizado de Landau para a mesofase S_c^* [4], os parâmetros de ordem são θ e $\vec{P}$, sendo θ o ângulo formado pelo diretor $\vec{n}$ e o vetor $\vec{z}$ normal à camada esmética. O parâmetro de ordem principal é θ [8] [9], enquanto $\vec{P}$ é a densidade de polarização elétrica ($\vec{P} \perp \vec{z}$). O parâmetro de ordem foi um conceito criado por Landau [6], que o definiu como uma grandeza nula na fase desordenada, e não nula na fase mais ordenada [5]. O parâmetro de ordem em função da temperatura apresenta descontinuidade em uma transição de primeira ordem, já nas transições de segunda ordem o parâmetro de ordem é contínuo em função da temperatura [7].

Próximo à transição de fase, no modelo generalizado de Landau, a densidade de energia livre F será:

$$F = \frac{1}{2}a(T-T_c)\theta^2 + \frac{1}{4}b\theta^4 + \frac{1}{6}c\theta^6 - \Lambda q\theta^2 + \frac{1}{2}K_{33}q^2\theta^2 + \frac{1}{2}\chi^{-1}P^2 - \mu q\theta P - \zeta\theta P - \frac{1}{2}e\theta^2 P^2 + \frac{1}{4}\eta P^4 - d q \theta^4 \quad (3.2.1)$$

Os três primeiros termos representam o desenvolvimento da energia livre em termos do parâmetro θ , (o termo de sexta ordem é necessário para ajustar os dados do calor específico [10]). O quarto e quinto termos descrevem o aumento e diminuição do passo da hélice, sendo Λ o coeficiente de Lifshitz de acoplamento, q é o módulo do vetor de onda da hélice ($q = \frac{2\pi}{p}$ onde p é o passo da hélice), K_{33} é a constante elástica de "bend" [8]. O sexto e o décimo termo representam o desenvolvimento da energia livre em função de P , onde χ é a susceptibilidade dielétrica e η é um coeficiente de Landau [8]. O sétimo e

o oitavo termos descrevem o efeito flexoelétrico e piezoelétrico, μ é a constante de acoplamento flexoelétrica, e ζ a constante de acoplamento piezoelétrica [11]. O nono termo descreve o momento quadrupolar transversal gerado pela inclinação, e é o coeficiente de acoplamento [8]. O décimo primeiro termo representa a variação do passo da hélice com a temperatura, sendo d um termo de Lifshitz que varia diretamente com a temperatura [11]. T_c é a temperatura de transição e a , b , c , são coeficientes de Landau.

Da equação (3.2.1), minimizando F em relação a θ (primeiro parâmetro de ordem) e considerando um campo elétrico suficientemente alto para desenrolar a hélice ($q = 0$), teremos:

$$\frac{dF}{d\theta} = a(T - T_c)\theta + b\theta^3 + c\theta^5 - \zeta P - eP^2\theta = 0$$

$$\theta(a(T - T_c) + b\theta^2 + c\theta^4 - eP^2) - \zeta P = 0 \quad (3.2.2)$$

Da equação (3.2.1), minimizando F em relação a P (parâmetro de ordem secundário) e considerando um campo elétrico suficientemente alto para desenrolar a hélice ($q = 0$), teremos:

$$\frac{dF}{dP} = \chi^{-1}P - \zeta\theta - e\theta^2P + \eta P^3 = 0$$

$$P(\chi^{-1} - e\theta^2 + \eta P^2) - \zeta\theta = 0 \quad (3.2.3)$$

Das equações (3.2.2) e (3.2.3) ressaltamos a existência do acoplamento inclinação – polarização das moléculas.

4. Referências

- [1] Salinas, Silvio R.A. , *Introdução a Física Estatística*, Edusp, São Paulo (1997).
- [2] Blinc, R. , *Phys. Stat. Sol. B* **70**, K 29 (1975).
- [3] Blinc, R. , Zeks, B. , *Phys. Rev. A*, **18**, 740 (1978).
- [4] Martellucci, S. , Chester, A. N. , *Phase transitions in liquid crystals*, NATO ASI series, Series B. Physics, Vol. 290., Plenum Press, New York (1992).
- [5] de Gennes, P. G. , Prost, J. , *The Physics of Liquid Crystals*, Vol.2, Clarendon Press, Oxford (1993).
- [6] Landau, L. D. , Lifshitz, E. M. , *Statistical Physics*, Pergamon Press (1980).
- [7] Martins, O. G. , *Medida de Densidade de Polarização Elétrica de Cristais Líquidos Ferroelétricos*. Dissertação e Mestrado, IFUSP (1995).
- [8] BAHADUR, Birendra. , *Liquid Crystals Applications and Uses*. Vol.1, World Scientific (1993).
- [9] Chandrasekhar, S. , *Liquid Crystals 2nd ed*, New York (1992).
- [10] Huang, C. C. , Viner, J. M. , *Phys. Rev. A*, **25**, 3385 (1982).
- [11] Blinc, R. , Filipic, C. , Levstik, A. , Zeks, B. , Carlsson, T. , *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **151**, 1 (1987).
- [12] Pikin, S. A. , Indenboom, V. L. , *Uspekhi Fiz. Nauk*, **125**, 251 (1978).

CAPÍTULO 4

TÉCNICAS, MÉTODOS DE MEDIDAS E ARRANJOS EXPERIMENTAIS

1. Preparação do porta-amostra

O porta-amostras é constituído de duas lâminas de vidro paralelas entre si e separadas por dois espaçadores de mylar® com espessura de 50µm. As superfícies internas do porta-amostra são revestidas com um filme condutor elétrico (ITO – *Indium Tin Oxide* [1]) possuindo uma área ativa de $\pm 1 \text{ cm}^2$ como mostra a figura 4.1.1.

Figura 4.1.1: Porta-amostra: a) vista lateral ; b) vista superior

A confecção dos porta-amostras foi realizada da seguinte maneira:

- Inicialmente limpamos as lâminas de vidro (já recobertas com ITO) utilizando água e detergente, e posteriormente álcool etílico, acetona PA, álcool isopropílico PA, água destilada e deionizada (nesta

sequência), em seguida, colocamos as lâminas em uma estufa a 60°C por 3 horas para secagem. Realizamos o mesmo procedimento com os espaçadores de mylar®, porém, sem o uso da acetona.

- Posicionamos a primeira lâmina de vidro com a face recoberta de ITO para cima, colocamos os espaçadores de mylar® definindo a área ativa e sobre estas, a segunda lâmina de vidro, agora com a face condutora para baixo.
- Colamos as duas laterais do conjunto com cola epoxi (Araldite – XB 3131) e realizamos o endurecimento desta à temperatura de 140°C por 45 minutos em uma estufa.

2. Medida de espaçamento de porta-amostras por método óptico

Freqüentemente necessitamos confeccionar porta-amostras para realização de estudos de fluidos complexos conforme a figura 4.2.1:

Figura 4.2.1: Porta-amostras padrão

No entanto, os espaçadores de espessura entre 5 - 100 μ m são de difícil confecção o que pode acarretar um erro sistemático de medida. Para determinar a distância entre lâminas de vidro podemos usar o arranjo experimental da figura 4.2.2.

Figura 4.2.2: Arranjo experimental para medida de espaçamento de duas lâminas paralelas (porta-amostras PA). L_1 e L_2 são lentes, V é um divisor de feixe, F é a fonte de luz, E o espectroscópio e o elemento óptico presente no espectroscópio é uma rede de difração.

Este arranjo foi baseado no inicialmente proposto por Heavens [2], e adaptado pelo Dr. Arun Roy no Grupo de Fluidos Complexos para medida de espessura de filmes finos. É constituído de uma lâmpada (F), duas lentes (L_1 e L_2), uma lâmina de vidro (V) a 45° utilizada como semi-espelho, o porta-amostra (PA) e um espectroscópio (E).

Podemos usar um espectroscópio para medida do ângulo de desvio de um feixe luminoso em função do comprimento de onda de cada um dos seus componentes.

Se tivermos duas ondas senoidais de amplitudes E_1 e E_2 de mesma frequência, propagando-se na mesma direção, porém com uma diferença de fase constante, obteremos uma terceira onda resultante $\vec{E}_3 = \vec{E}_1 + \vec{E}_2$ [3].

Freqüentemente, necessitamos da intensidade I da onda resultante. Chamemos ϕ_1 a fase inicial de $\vec{E}_1$ e ϕ_2 a fase inicial de $\vec{E}_2$:

$$E_1 = E_1 e^{i(\omega t + \phi_1)}$$

$$E_2 = E_2 e^{i(\omega t + \phi_2)}, \text{ logo}$$

$$E_3 = E_1 e^{i(\omega t + \phi_1)} + E_2 e^{i(\omega t + \phi_2)} \quad (4.2.1)$$

A intensidade da onda resultante I será escrita como:

$$I = E_1^2 + E_2^2 + 2E_1E_2\cos(\phi_2 - \phi_1) \quad (4.2.2)$$

$$\text{Para } \phi_2 - \phi_1 = n\pi \text{ (n = inteiro e par)} \Rightarrow I = (E_1)^2 + (E_2)^2 + 2(E_1 E_2).$$

$$\text{Para } \phi_2 - \phi_1 = n\pi \text{ (n = inteiro e impar)} \Rightarrow I = (E_1)^2 + (E_2)^2 - 2(E_1 E_2).$$

$$\text{Para } \phi_2 - \phi_1 = n\pi \text{ (n = não inteiro)} \Rightarrow I = (E_1)^2 + (E_2)^2 + 2E_1 E_2 \cos(\phi_2 - \phi_1).$$

No caso de $E_1 = E_2$, temos:

$$I = 4(E_1)^2 \cos^2\left(\frac{\phi_1 - \phi_2}{2}\right) \quad (4.2.3)$$

$$\text{Chamando } \phi_2 - \phi_1 = \delta, \quad I_1 = (E_1)^2, \quad I_2 = (E_2)^2, \quad I_1 = I_2$$

$$\text{teremos para } \delta = 0^\circ \Rightarrow I = I_{\text{máx}} = 4I_1;$$

para $\delta = 180^\circ \Rightarrow \mathbf{I} = \mathbf{I}_{\min} = 0$;

para δ intermediário ($0^\circ - 180^\circ$) $\Rightarrow \mathbf{I} = 4 \mathbf{I}_1 \cos^2 \left(\frac{\delta}{2} \right)$,

como mostra a figura 4.2.3.

Figura 4.2.3: Intensidade resultante da interferência entre duas ondas em função da diferença de fase.

Consideremos duas placas paralelas entre si e separadas por uma distância d . Se fizermos incidir um feixe de luz como mostra a figura 4.2.4 teremos aproximadamente, $\cos \alpha = \frac{\Gamma}{2d}$ (para α pequeno), ou seja, $2d \cos \alpha = \Gamma$, mas para ocorrer interferência construtiva, $\Gamma = n \lambda$ (sendo n um número inteiro, e Γ a diferença de caminho óptico, λ = comprimento de onda), logo $2d \cos \alpha = n \lambda$. Para incidência normal ($\cos \alpha = 1$), então $2d = n \lambda$ (no ar) [3].

Figura 4.2.4: Feixe de luz incidindo sobre duas placas paralelas separadas por uma distância d [3].

Dos experimentos de Young temos: $\Delta_{\eta} = a \sin \theta_{\eta}$ (onde η é o índice do comprimento de onda, a é a distância entre as fendas e θ é o ângulo que o feixe forma com a direção x) como mostra a figura 4.2.5.

Figura 4.2.5: Regiões de interferência construtiva (claro) e interferência destrutiva (escuro) do experimento de Young sendo A, B, C fendas.

Em um sistema composto por n fendas, é possível observarmos sobre um anteparo um padrão de interferência construtiva em um ângulo θ tal que a relação para a diferença de caminho óptico $\Delta\eta = N \lambda_\eta$ seja satisfeita (sendo η o índice do comprimento de onda, N um número inteiro e a ordem do espectro), obteremos então: $a \sin \theta = N \lambda$ como mostra a figura 4.2.6.

Figura 4.2.6: Representação do espectro da luz branca observada no espectroscópio.

Suponhamos duas lâminas paralelas entre si e perpendiculares ao feixe incidente (luz branca), de tal forma que a condição $2d = n \lambda$ (para cada um dos comprimentos de onda) seja satisfeita. Através do

espectroscópio: $a \sin \theta = N \lambda$ (para cada um dos comprimentos de onda), e $N = 1$ (primeira ordem). O espectro resultante será então:

Figura 4.2.7: Representação do espectro resultante da luz branca interferindo primeiramente com as duas lâminas de vidro paralelas entre si e posteriormente com as fendas do espectroscópio. As flechas indicam as franjas em θ_1 e θ_{m+1} escolhidas arbitrariamente.

Do espectro da figura 4.2.7, chamamos de n a 1ª franja construtiva a ser contada (de forma arbitrária, como mostra a seta na figura 4.2.7) associada ao comprimento de onda λ_1 , a 2ª franja consecutiva $n + 1$ associada a λ_2 até a franja $n + m$ associada ao comprimento de onda λ_{m+1} (sendo m um número inteiro de franjas contadas) [2]. Portanto, sempre que: $n \lambda_1 = (n + 1)\lambda_2 = (n + 2)\lambda_3 = (n + m)\lambda_{m+1}$ teremos interferência construtiva, logo:

$$n \lambda_1 = (n + 1)\lambda_2$$

$$\Rightarrow n = \frac{\lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2}, \quad (4.2.4)$$

mas para a 1ª interferência construtiva, temos: $2d = n \lambda_1$, logo:

$$\Rightarrow d = \frac{1}{2} \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2}, \quad (4.2.5)$$

mas $a \sin \theta = \lambda$, então:

$$d = \frac{a \sin \theta_1 \sin \theta_2}{2 \sin \theta_1 - \sin \theta_2}, \quad (4.2.6)$$

Para m interferências construtivas teremos:

$$n \lambda_1 = (n + m) \lambda_{m+1}$$

$$\Rightarrow n = m \frac{\lambda_{m+1}}{\lambda_1 - \lambda_{m+1}}, \quad (4.2.7)$$

mas $2d = n \lambda_1$ e $a \sin \theta = \lambda$, logo,

$$d = \frac{m a \sin \theta_1 \sin \theta_{m+1}}{2 \sin \theta_1 - \sin \theta_{m+1}} \quad (4.2.8)$$

que representa a distância entre as lâminas de vidro do porta-amostra PA da figura 4.2.2.

Consideremos o exemplo de um de nossos porta-amostras: inicialmente fixamos o porta-amostras no ponto PA da figura 4.2.2, ligamos a fonte de luz branca F e ajustamos L_1 e L_2 com foco de luz em E e então zeramos o espectroscópio. Giramos a ocular até a primeira ordem do espectro ($N=1$), quando então podemos observar a figura 4.2.7. Escolhemos arbitrariamente a primeira franja construtiva e identificamos o ângulo θ_1 ($24,45 \pm 0,05$)°. Simultaneamente, devemos girar a ocular e contar as m franjas (53 franjas), observa-se então o ângulo θ_{m+1}

$(17,75 \pm 0,05)^\circ$ ainda com $N=1$. Neste experimento utilizamos uma rede de difração de 600 fendas por milímetro, portanto $a = 1,667 \times 10^{-3} \text{mm}$. Como o porta-amostras está vazio, o índice de refração será aproximadamente 1 e utilizando a equação 4.2.8 teremos d igual a $(51,1 \pm 0,6) \mu\text{m}$. O erro foi calculado por propagação de erros (Apêndice A).

Nosso porta-amostras cujo espaçamento desejamos medir é constituído de duas lâminas paralelas entre si e perpendiculares ao feixe incidente (luz branca), e o arranjo possui uma lâmpada (L) 100W – 12V marca: Philips, modelo: 7023 – FCR A1/215, duas lentes (L_1 com distância focal de 10,5cm e L_2 com distância focal de 13,0cm).

A determinação da distância é bastante importante, pois as medidas elétricas dependem do conhecimento preciso do espaçamento do dielétrico (cristal líquido ferroelétrico). Conseguimos então determinar a distância entre lâminas de vidro com o porta-amostra já montado, bastando agora preenchê-lo com cristal líquido ferroelétrico.

3. Amostras

As medidas da densidade de polarização elétrica foram realizadas com amostras sintetizadas pelo Prof. Dr. Hugo Gallardo da UFSC. São elas:

- $C_8 H_{17} O = (R) - 4 - (2 - \text{oxipropanoato de etila}) - N - [(4 - n - \text{octiloxibenzoiloxi}) \text{ bezilideno}] \text{ anilina}$

(a)

(b)

Figura 4.3.1: (a) Fórmula estrutural do $C_8 H_{17} O$; (b) sequência de fases

- $C_{12}H_{25}O = (R) - 4 - (2 - \text{oxipropanoato de etila}) - N - [(4 - n - \text{dodeciloxibenzoiloxi}) \text{ bezilideno}] \text{ anilina}.$

(a)

(b)

Figura 4.3.2: (a) Fórmula estrutural do $C_{12}H_{25}O$; (b) sequência de fases

Na figura 4.3.1b apresentamos a sequência de fases do composto $C_8H_{17}O$ onde observamos, por meio do microscópio óptico de luz polarizada, as transições entre as fases cristalina (K), esmética C^* (S_c^*), esmética A^* (S_a^*), Nemática (N) e isotrópica (I), nas temperaturas 81°C , 99°C , 116°C e 138°C , respectivamente.

Na figura 4.3.2b é mostrada a sequência de fases do composto $C_{12}H_{25}O$ onde observamos, por meio do microscópio óptico de luz polarizada, as transições de fases nas temperaturas 107°C , 116°C , 127°C e 133°C , respectivamente.

Para introduzirmos a amostra entre as lâminas de vidro, com espaçamento de aproximadamente $50\mu\text{m}$, foi necessário aquecer o porta-amostras com a base maior para baixo, até 5°C acima da temperatura da

fase isotrópica de cada amostra, por meio de uma placa de aquecimento marca Leitz Wetzlar, modelo 050-113.001 (80W, 25V), e unidade aquecedora marca Leitz Wetzlar, modelo 301-197.001. O composto foi então colocado na base maior, e pelo efeito de capilaridade a amostra migrou para dentro do porta-amostras.

4. Controle de temperatura

A energia térmica necessária para induzir as transições de fase nos compostos $C_8 H_{17} O$ e $C_{12} H_{25} O$ é fornecida por um dispositivo termostatzado e o controle da temperatura é feito por microcomputador tipo PC. Este dispositivo é fabricado pela INSTEC [4] modelo HS1-i e é constituído de uma placa eletrônica, um módulo de potência, um sensor de temperatura tipo termistor e um recipiente termicamente isolado. A precisão de leitura do termistor é de $\pm 0,1^\circ C$ na faixa de 0 até $100^\circ C$. Porém, a leitura da temperatura na amostra foi calibrada utilizando uma termoresistência tipo PT100 com precisão de $\pm 0,45^\circ C$ na faixa de $150^\circ C$ pois as amostras encontravam-se a 8mm acima da base do recipiente, suspensa por dois tubos cerâmicos como mostra a figura 4.4.1.

Figura 4.4.1: Porta-amostras suspenso por meio de dois tubos cerâmicos a 8mm acima da base do recipiente. Ao lado do porta-amostras também se encontra a termoresistência (PT 100).

O módulo de potência pode fornecer até 200 W a uma taxa de incremento da temperatura de 10°C por minuto. O dispositivo é constituído por dois blocos de alumínio com dois orifícios permitindo a observação com o uso do microscópio. No interior de um dos blocos está fixada uma resistência de platina, responsável pelo aquecimento da amostra, bem como o sensor de temperatura tipo termistor. Para amortecer as variações de temperatura o dispositivo possui também um bloco bi-partido removível de Teflon® que envolve os blocos de alumínio como mostra a figura 4.4.2:.

A amostra entre as duas placas de vidro é então disposta no interior do bloco de alumínio juntamente com o sensor tipo PT100 à mesma altura.

Figura 4.4.2: Dispositivo fabricado pela INSTEC para acomodarmos a amostra.

5. Método da permissividade complexa versus a temperatura para determinar a temperatura de transição T_c

O método utilizado para determinar T_c na transição de fase $S_c^* - S_A^*$ tem como base a medida da permissividade elétrica complexa ($\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$) em função da temperatura. A análise do comportamento da permissividade foi sugerido por Yoshino e colaboradores [5] e o arranjo utilizado por eles, foi adotado por nós (figura 4.5.1).

Figura 4.5.1: Arranjo experimental para medida das componentes da permissividade elétrica complexa usando um amplificador *lock-in*.

O arranjo é constituído de um amplificador *lock-in* modelo SR850 DSP fabricado pela *Stanford Research Systems* e o controlador de temperatura utilizado foi o modelo HS1-I, dispositivo fabricado pela INSTEC [4].

O capacitor-amostra pode ser caracterizado como

$$C^* = (\epsilon' - i\epsilon'') \frac{C_0}{\epsilon_0} \quad (4.5.1)$$

sendo C_0 a capacitância do porta-amostras vazio e ϵ_0 a permissividade elétrica do vácuo. A corrente complexa no circuito será

$$I^* = \frac{V_0 e^{i(wt+\theta)}}{R} \quad (4.5.2)$$

sendo R a resistência e $V_0 e^{i(wt+\theta)}$ a diferença de potencial presente, $w = 2\pi f$ (f = frequência), t é o tempo e θ a fase inicial. Porém, a corrente I^* também pode ser escrita como:

$$I^* = C^* \frac{dv_c}{dt} \quad (4.5.3)$$

sendo v_c a tensão no capacitor-amostra. Substituindo (4.5.1) em (4.5.3) e igualando em (4.5.2), podemos obter as expressões para ε' e ε'' :

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon_0 V_i Y}{W R C_0 [Y^2 + (V_i - X)^2]} \quad (4.5.4)$$

$$\varepsilon'' = \frac{-\varepsilon_0 (Y^2 + X^2 - V_i X)}{W R C_0 [Y^2 + (V_i - X)^2]} \quad (4.5.5)$$

sendo V_i a tensão de referência fornecida pelo amplificador *lock-in*, $X = V_0 \cos \theta$ e $Y = V_0 \sin \theta$, os quais temos acesso com o auxílio do amplificador *lock-in*. Medindo-se X e Y em função da temperatura, podemos calcular ε' e ε'' também em função da temperatura.

Levstik e colaboradores [6] analisaram a influência dos modos *Goldstone* e *Soft* na susceptibilidade ($\chi = \varepsilon - 1$, sendo ε a permissividade elétrica) bem como realizaram medidas diretas de permissividade elétrica em torno de T_c em um cristal líquido ferroelétrico tendo obtido o comportamento de cada modo isoladamente nas proximidades da transição de fase.

Partindo do desenvolvimento de Landau para a densidade de energia livre na presença de um campo elétrico $\mathbf{E} = E \mathbf{x}$, Martinot-Lagarde e Durand [7] calcularam a polarização induzida nos limites de campo pequeno. Para as mesofases Sc^* e SA^* eles chegaram respectivamente às expressões:

$$\chi_{C^*} = \frac{1}{2} \left[\frac{C^2 \varepsilon^2}{(K_3 - \varepsilon \mu^2) q^2 + 2\alpha(T_c - T)} + \frac{C^2 \varepsilon^2}{(K_3 - \varepsilon \mu^2) q^2} \right] \quad (4.5.6)$$

$$\chi_{A^*} = \frac{C^2 \varepsilon^2}{(K_3 - \varepsilon \mu^2) q^2 + \alpha(T_c - T)} \quad (4.5.7)$$

sendo K_3 a constante elástica, μ o coeficiente de acoplamento flexoelétrico, q é o vetor de onda ($q = \frac{2\pi}{p}$, tal que p é o passo da hélice),

C é o coeficiente de acoplamento piezelétrico, α é uma constante, T_c é a temperatura de transição e T é a temperatura do sistema. Na equação (4.5.6), temos a soma de dois termos que representam a contribuição dos modos *Soft* e *Goldstone*, respectivamente. O modo *Goldstone* independe da temperatura e está presente em toda a mesofase Sc^* , porém nosso método de medida não é sensível a este modo. Já na equação (4.5.7), temos apenas a contribuição do modo *Soft*.

Em nossas medidas, o campo deve ser suficientemente alto para desenrolar a hélice. Nesta situação, o passo da hélice tenderá a infinito, e o vetor de onda q a zero. Observamos então que na transição de fase, o gráfico da susceptibilidade em função da temperatura tem um pico tendendo a infinito. Como a susceptibilidade é proporcional à permissividade ($\chi = \epsilon - 1$), teremos o mesmo comportamento para esta em função da temperatura.

6. Método da análise espectral para determinação da polarização espontânea

O Método da Análise Espectral (*Spectral Analysis Method* – SAM) foi proposto por Martins e Figueiredo Neto [8] e é particularmente utilizado, para medidas da polarização espontânea (P_s) de cristal líquido ferroelétrico próximo à transição de fase. Nesta região, os valores de P_s são pequenos e diferentes processos não-lineares competem entre si. Foi observado que a precisão das medidas de P_s do cristal líquido

ferroelétrico ZLI-3654 na região próxima à transição de fase, é uma ordem de grandeza maior que aquela dos métodos tradicionais [8].

Este método considera um procedimento qualitativo para determinação dos estados de saturação de P_s da amostra para um campo elétrico aplicado, ou seja, devemos analisar o comportamento das diferentes harmônicas que compõem o sinal de polarização.

O circuito eletrônico utilizado para a medida de P_s pode ser visto na figura 4.6.1.

Figura 4.6.1: Circuito para medida de P_s utilizando amplificador *lock-in* e controle de temperatura. Sendo V a tensão de referência fornecida pelo amplificador *lock-in*, V_a a tensão na amostra, V_c a tensão no capacitor integrador, A o capacitor-amostra e C o capacitor integrador.

Na figura 4.6.1, a corrente que flui através do capacitor integrador C , sujeito a tensão V_c , será:

$$i(t) = C \frac{dV_c(t)}{dt} \quad (4.6.1)$$

O capacitor-amostra (com distância d entre as placas de vidro recobertas com ITO e área S) pode ser decomposto em dois componentes discretos, um capacitor e um resistor, figura 4.6.2:

Figura 4.6.2: Decomposição do capacitor-amostra em dois componentes discretos, sendo A a amostra, C_a a capacitância e R_a a resistência da amostra.

A corrente que flui através do capacitor-amostra, sujeito à tensão V_a , será:

$$i(t) = C_a \frac{dV_a(t)}{dt} + \frac{V_a}{R_a} + S \frac{dP(t)}{dt} \quad (4.6.2)$$

sendo $P(t)$ a polarização ferroelétrica do material (caso o material tenha polarização espontânea).

Mas,

$$V = V_a + V_c \quad (4.6.3)$$

substituindo (4.6.3) em (4.6.2) e igualando em (4.6.1), teremos:

$$S \frac{dP(t)}{dt} + \frac{V}{R_a} + C_a \frac{dV(t)}{dt} - \frac{V_c}{R_a} - (C + C_a) \frac{dV_c(t)}{dt} = 0 \quad (4.6.4)$$

A polarização P_s pode assumir dois estados (até a saturação). Estes correspondem aos dois sentidos opostos do campo elétrico a que a molécula está submetida. Aplicando um campo elétrico suficientemente alto e considerando o tempo de relaxação da molécula muito menor que o tempo de inversão do campo aplicado, poderemos considerar que $P(t)$ terá aproximadamente um formato tipo trapezoidal [9], figura 4.6.3.

Figura 4.6.3: Forma de onda trapezoidal simétrica. Sendo T_1 o tempo de subida (ou descida), T a metade do período e n um número inteiro positivo.

O desenvolvimento de Fourier de $P(t)$ pode ser escrito como:

$$P(t) = \sum_{n=1,2,3,\dots}^{\infty} \frac{4P_s}{(2n-1)\pi} \frac{\text{sen}(2n-1)\pi\alpha}{(2n-1)\pi\alpha} \text{sen}\left[\frac{(2n-1)\pi t}{T} - \beta\right] \quad (4.6.5)$$

onde β é um atraso entre $V_a(t)$ e $P(t)$. As componentes de n pares de $P(t)$ são nulas e para n ímpar, teremos as amplitudes $a_{(2n-1)}$:

$$\frac{4P_s}{(2n-1)\pi} \frac{\sin(2n-1)\pi\alpha}{(2n-1)\pi\alpha} = a_{(2n-1)} \quad (4.6.6)$$

O parâmetro α pode ser obtido se as razões entre as amplitudes das diferentes harmônicas forem conhecidas:

$$\frac{a_{(2n+1)}}{a_{(2n-1)}} = \left(\frac{2n-1}{2n+1} \right)^2 \left[\frac{\sin(2n+1)\pi\alpha}{\sin(2n-1)\pi\alpha} \right] \quad (4.6.7)$$

Estamos interessados nos processos que acompanham a mesma dinâmica da polarização e, portanto, podemos excluir os demais processos (lineares e não-lineares) com dinâmica distinta da polarização.

Desta forma, podemos excluir da equação 4.6.4 o 2º e o 3º termos $\left(\frac{V}{R_a} \text{ e } C_a \frac{dV(t)}{dt}, \text{ respectivamente} \right)$ que acompanham apenas a dinâmica do sinal de entrada, teremos então:

$$S \frac{dP(t)}{dt} - \frac{V_c}{R_a} - (C + C_a) \frac{dV_c(t)}{dt} = 0 \quad (4.6.8)$$

Integrando a equação 4.6.8 e realizando um desenvolvimento de Fourier para cada termo, teremos:

$$V_c(t) = \sum_{n=1}^{\infty} V_{cap} \sin(n\omega t + \theta_n) \quad (4.6.9)$$

$$S \sum_{n=1,3,5..}^{\infty} a_{(2n-1)} \sin[(2n-1)\omega t - \beta] = (C + C_a) \sum_{n=1}^{\infty} V_{cap} \sin(n\omega t + \theta_n) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{V_{cap}}{n\omega t} \cos(n\omega t + \theta_n) \quad (4.6.10)$$

para os termos pares, $V_n = 0$ e para amostras usuais, $R_a \cong 10^6$ Ohms e $C \gg C_a$.

Resolvendo a equação 4.6.10, teremos:

$$a_{2n-1} = R_{2n-1} \frac{C}{S} \quad (4.6.11)$$

sendo $R^2 = X^2 + Y^2$, X e Y obtidos com o auxílio do amplificador *lock-in* em fase e em quadratura com a referência, respectivamente, (para nosso caso, $X = V_{cap_{2n-1}} \cos \theta_{2n-1}$ e $Y = V_{cap_{2n-1}} \sin \theta_{2n-1}$).

Substituindo (4.6.11) em (4.6.6), teremos:

$$P_s = \frac{C R_{2n-1} (2n-1)^2 \pi \varphi}{S 4 \sin(2n-1) \varphi} \quad (4.6.12)$$

sendo $\pi \alpha = \varphi$ e a razão entre as harmônicas será:

$$\frac{R_{2n+1}}{R_{2n-1}} = \left(\frac{2n-1}{2n+1} \right)^2 \frac{\sin(2n+1) \varphi}{\sin(2n-1) \varphi} \quad (4.6.13)$$

Portanto, mantendo fixa a temperatura da amostra, podemos medir as amplitudes R_{2n+1} e R_{2n-1} das harmônicas, solucionando a equação 4.6.13 e posteriormente a equação 4.6.12, obteremos P_s .

7. Referências

- [1] BAHADUR, BIRENDRA. , *Liquid Crystals Applications and Uses*, Vol.1, p.181, World Scientific (1993).
- [2] HEAVENS, O. S. , *Optical Properties of Thin Solid Films*. Dover Publications, p.111/112, New York (1991).
- [3] MEYER-ARENDT, Jurgen R. , *Introduction to Classical and Modern Optics*. , Fourth Edition., Prentice-Hall., New Jersey (1995).
- [4] INSTEC INC. , P.O. Box 7246, Boulder, 80306 Colorado, USA.
- [5] Yoshino, K. , Uemoto, T. , Inuishi, Y. , *Japanese Journal of Applied Phys.* , Vol. **16**, 571 (1977).
- [6] Levstik, A. , Carlsson, T. , Filipic, C. , Levstik, I. , Zeks, B. , *Phys. Rev. A*, **35**, 3527 (1987).
- [7] Martinot-Lagarde, Ph. , Durand, G. , *J. Phys. (Paris) Lett.* **41**, L43 (1980).
- [8] Martins, O. G. , Figueiredo Neto, A. M. , *Rev. Sci. Instrum.* , **71**, 2161 (2000).
- [9] A série de Fourier do tipo trapezoidal pode ser calculado seguindo o método encontrado no livro *Técnica de Pulsos*, Houppis, C. H. , Lubelfeld, J. , ed.Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro (1972).

CAPÍTULO 5

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os porta-amostras foram confeccionados utilizando os métodos descritos nos capítulos 4.1 e 4.2. Suas características são apresentadas na tabela 5.1:

Tabela 5.1: Características dos porta-amostras.

	Amostra C ₈ H ₁₇ O	Amostra C ₁₂ H ₂₅ O
Porta-amostra	PA8	PA12
Distância entre placas	(48,8 ± 0,7)μm	(51,4 ± 0,9)μm
Área do porta-amostra	(1,037 ± 0,007)cm ²	(1,175 ± 0,008)cm ²

As medidas das áreas foram realizadas com paquímetro *Mitutoyo* cuja precisão é de 0,05mm. As distâncias entre as placas de vidro recobertas com ITO foram medidas com espectroscópio *Sargent-Welch Scientific Company Skokie, Illinois, USA*. Em ambos os casos as medidas foram realizadas com os porta-amostras vazios. O erro foi calculado por propagação de erros (Apêndice A).

Para determinação da transição de fase S_c^* - S_A^* das amostras, utilizamos o método de análise do comportamento da permissividade elétrica complexa em função da temperatura (capítulo 4.5). As características de frequência e tensão de referência do amplificador *lock-in* são apresentadas na tabela 5.2:

Tabela 5.2: Características de referência do amplificador *lock-in*.

	Amostra $C_8H_{17}O$	Amostra $C_{12}H_{25}O$
Frequência	38Hz	38Hz
Tensão	2V	50mV

Na figura 4.5.1, o valor do resistor R é de $(1000,00 \pm 0,01)\Omega$ gentilmente cedido pela Philips do Brasil Ltda. Na figura 5.1 temos os gráficos das componentes da permissividade elétrica complexa em função da temperatura para a amostra $C_8H_{17}O$.

(a)

(b)

Figura 5.1: (a) Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica complexa da amostra $C_8H_{17}O$.

Das figuras 5.1(a) e (b) podemos observar o pico típico da transição de fase $S_C^*-S_A^*$ com temperatura de transição em $(100,1 \pm 0,1)^\circ C$.

Na figura 5.2 temos os gráficos das componentes da permissividade elétrica complexa em função da temperatura para a amostra $C_{12}H_{25}O$. As barras de erro de ϵ' e ϵ'' são da ordem de 2% do valor medido para as duas amostras e foi calculado por propagação de erros (Apêndice A).

(a)

(b)

Figura 5.2: (a) Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica complexa da amostra $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}$.

O pico típico de transição de fase que esperávamos não foi observado claramente, porém realizando um ajuste de uma função linear (figura 5.3) e subtraindo da curva original a função ajustada, teremos a figura 5.4. Com isto, podemos definir a temperatura de transição da amostra $C_{12}H_{25}O$ em $(117,1 \pm 0,2)^{\circ}C$.

(a)

(b)

Figura 5.3: Ajuste linear nas componentes da permissividade elétrica complexa:

(a) componente real; (b) componente imaginária.

(a)

(b)

Figura 5.4: (a) Componente real (a) e imaginária (b) da permissividade elétrica complexa da amostra $C_{12}H_{25}O$ após a subtração do ajuste linear.

Para a determinação da polarização espontânea P_s utilizamos o método de análise espectral (capítulo 4.6). As frequências de referência do amplificador *lock-in* foram: 38Hz (amostra $C_8H_{17}O$) e 100Hz (amostra $C_{12}H_{25}O$). Estas foram escolhidas após confrontarmos um lote de dezoito medidas (para cada amostra) das amplitudes da polarização em função das frequências (25, 38 e 100Hz), tensões de entrada (10, 50 e 100V) e mesofase (Sc^* e SA^*). Observamos que a amplitude da polarização na mesofase Sc^* seria maior que a amplitude da polarização na mesofase SA^* na condição de frequência 38Hz (amostra $C_8H_{17}O$) e 100Hz (amostra $C_{12}H_{25}O$), tensão de referência de 10V (para amostra $C_8H_{17}O$) e 100V (para amostra $C_{12}H_{25}O$) e que não haveria instabilidades hidrodinâmicas que comprometessem o alinhamento das moléculas no campo externo.

A necessidade de trabalharmos com frequência e tensão tão específicas se deve ao fato da amostra ser bastante condutora e a migração de íons através do cristal líquido gera uma forte turbulência dificultando o registro da polarização espontânea (capítulo 3.4.4).

O capacitor utilizado no nosso arranjo experimental (figura 4.6.1) é um capacitor eletrolítico não polar de $(5,20 \pm 0,01)\mu\text{F}$ a 1KHz em 24°C [1].

As amostras foram aquecidas até a fase isotrópica com a finalidade de remover defeitos existentes, para assim voltarmos ao início da fase Sc^* , quando então iniciamos as medidas. A temperatura da amostra foi elevada com passo de 0,125°C/min até a fase nemática.

A figura 5.5 mostra o gráfico das amplitudes da 1ª a 7ª harmônicas da amostra $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$: (a) as setes harmônicas; (b) a 3ª e 5ª harmônicas; (c) a 5ª e 7ª harmônicas. As amplitudes das harmônicas pares são de 1 a 3 ordens de grandeza menores que suas anteriores ímpares e portanto não foram apresentadas. As barras de erro nas medidas das amplitudes são inferiores às dimensões dos pontos dos gráficos das figuras 5.5 e 5.9. Porém, em algumas experiências para algumas temperaturas, ruídos podem estar na origem de medidas muito afastadas do comportamento monotônico.

(a)

(b)

(c)

Figura 5.5: Amplitudes das harmônicas da amostra $C_8H_{17}O$ em função da temperatura. (a) 1ª a 7ª harmônicas, (b) 3ª e 5ª harmônicas e (c) 5ª e 7ª harmônicas.

Das equações 4.6.12 e 4.6.13, observamos que podemos calcular P_s a partir de quaisquer duas harmônicas ímpares subsequentes, porém, a escolha do par adequado é bastante importante. Devemos analisar o comportamento da fase ϕ , a flutuação na amplitude de cada harmônica, bem como seu comportamento em função da temperatura. Devemos analisar também as considerações teóricas do comportamento da polarização (capítulo 2.3.2) em ambas as mesofases (Sc^* e SA^*), pois o aparecimento de um sinal de polarização na mesofase SA^* indica a existência de outros processos não-lineares com dinâmica semelhante a de P_s .

Substituindo os valores das amplitudes das harmônicas da amostra $C_8H_{17}O$ na equação 4.6.13 e posteriormente em 4.6.12, teremos o valor de P_s para cada temperatura. Na figura 5.6, temos os gráficos de

P_s para cada conjunto subsequente de harmônicas. A determinação das barras de erro foram calculadas por propagação de erros e a expressão correspondente pode ser encontrada no Apêndice A.

(a)

(b)

(c)

Figura 5.6: P_s em função da temperatura e conjunto de harmônicas da amostra $C_8H_{17}O$. (a) P_s calculado com a 1ª e 3ª harmônicas, (b) 3ª e 5ª harmônicas, (c) 5ª e 7ª harmônicas.

Na figura 5.6 (a) e (b), temos um caso típico em que processos não-lineares (possivelmente devido a impurezas na amostra) com dinâmica semelhante a P_s estão superando em amplitude o sinal de P_s . Na figura 5.6 (c), o sinal de P_s supera os demais processos não-lineares. O aumento da amplitude da polarização medida na mesofase S_A^* indica que há outro processo não-linear competindo com o devido a P_s . Para separar o sinal de P_s dos demais processos, em primeira aproximação, propomos ajustar uma curva aos pontos que mostram um comportamento crescente da amplitude medida, no interior da mesofase S_A^* . Esse procedimento levará em consideração estes processos espúrios e subtrairá essa contribuição (P') da curva original (figura 5.6 (c)).

Consideraremos uma função do tipo exponencial crescente para descrever o aumento do sinal na amplitude de P' no interior da mesofase S_A^* . A função ajustada (figura 5.7) possui a forma $P' = 6,944 \times 10^{-10} e^{\frac{(T-69,728)}{20,238}} + 5,149 \times 10^{-10}$. Lembramos que no interior da mesofase S_A^* a amplitude de P_s deve se anular com o aumento da temperatura.

Figura 5.7: Função exponencial de ajuste dos pontos de P' devido a outros processos não-lineares na amostra $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}$.

Figura 5.8: Gráfico de P_s da amostra $C_8H_{17}O$ em função da temperatura, corrigido dos outros processos não-lineares.

Na figura 5.8, temos o sinal da polarização (considerando a 5ª e 7ª harmônicas) corrigido dos demais processos não-lineares da amostra $C_8H_{17}O$.

Uma tentativa de se medir a 9ª harmônica foi feita, porém flutuações da amplitude do sinal impossibilitam calcular P_s a partir da 7ª e 9ª harmônicas.

Esses demais processos não-lineares que dificultam a obtenção de P_s devem ser originários da presença de íons nas amostras.

Considerando os mesmos critérios utilizados para determinação de P_s da amostra $C_8H_{17}O$, temos abaixo os gráficos das harmônicas e polarizações da amostra $C_{12}H_{25}O$.

(a)

(b)

(c)

Figura 5.9: Amplitudes das harmônicas da amostra $C_{12}H_{25}O$: (a) 1ª a 7ª harmônicas; (b) 3ª e 5ª harmônicas e (c) 5ª e 7ª harmônicas.

Na figura 5.9 (c), o gráfico da 7ª harmônica, aparece com uma barra de erro devido a flutuações na medida destas amplitudes, estas flutuações são da ordem da própria medida. Tais erros impossibilitam o cálculo de P_s considerando a 5ª e 7ª harmônicas. A polarização P_s pode então ser calculada considerando a 3ª e 5ª harmônicas (figura 5.10 (b)). A determinação das barras de erro foram calculadas por propagação de erros e a expressão correspondente pode ser encontrada no Apêndice A.

(a)

(b)

Figura 5.10: P_s em função da temperatura e conjunto de harmônicas da amostra $C_{12}H_{25}O$. P_s calculada com: (a) 1ª e 3ª harmônicas; (b) 3ª e 5ª harmônicas.

Assim como no caso da amostra anterior, teremos de realizar um ajuste de uma função exponencial aos pontos da figura 5.10 (b) no interior da mesofase S_A^* . Este ajuste (figura 5.11) possibilita subtrair de P_s , os efeitos não-lineares com dinâmica semelhante, mas que não fazem parte da polarização. A função ajustada possui a forma:

$$P' = 3,084 \times 10^{-10} e^{\frac{(T-105,107)}{7,917}} + 1,164 \times 10^{-8}.$$

Figura 5.11: Função exponencial de ajuste dos pontos de P' devido a outros processos não-lineares da amostra $C_{12}H_{25}O$.

Na figura 5.12, temos o gráfico de P_s corrigido dos processos não-lineares para amostra $C_{12}H_{25}O$.

Figura 5.12: P_s da amostra $C_{12}H_{25}O$ em função da temperatura corrigida da contribuição de P' .

Os valores de P_s que encontramos possuem a mesma ordem de grandeza dos encontrados na literatura, como por exemplo para o DOBAMBC, $C_{10}H_{21}O$ e $C_{11}H_{23}O$. No caso das amostras ZLI-3654 e C_8H_{17} nossos valores são uma ordem de grandeza maior e menor, respectivamente. Na tabela 5.3, podemos comparar os valores de P_s de nossas amostras com outras de CLF.

Tabela 5.3: Comparação dos valores de P_s para diversas amostras de CLF.

Amostra	P_s (nC/cm ²)	Referências
C ₈ H ₁₇ O	2,8	Este trabalho
C ₁₂ H ₂₅ O	2,4	Este trabalho
C ₁₀ H ₂₁ O apêndice B	3	[2]
C ₁₁ H ₂₃ O apêndice B	4	[2]
DOBAMBC	3	[3]
ZLI-3654	25	[3]
C ₈ H ₁₇ apêndice B	0,5	[2]

1. Referências

- [1] Philips, *Data handbook componentes and materials*, Part 2b, Netherlands, (1978).
- [2] Skarp, K. , Handschy, M. A. , *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **165**, 439 (1988).
- [3] Martins, O. G. , *Medida de Densidade de Polarização Elétrica de Cristais Líquidos Ferroelétricos*. Dissertação e Mestrado, IFUSP (1995).

CAPÍTULO 6

CONCLUSÃO

O método do estudo do comportamento da permissividade elétrica complexa [1], para determinação da transição de fase, demonstrou ser bastante confiável e prático, mesmo considerando o caso de amostras bastante condutoras devido a presença de íons.

O método da análise espectral [2], mostrou ser um método alternativo para determinação da polarização espontânea de amostras com elevada resistividade e bom para amostras de elevada condutividade devido a presença de íons, sendo então, um suporte para engenharia molecular dos cristais líquidos ferroelétricos.

O comportamento crítico sugerido por de Gennes[3] para transição Sc^*-S_A não encontrou suporte neste trabalho. Esse fato se deve ao elevado valor do erro obtido na determinação de P_s nas vizinhanças de T_c .

1. Referências

- [1] Yoshino, K. , Uemoto, T. , Inuishi, Y. , *Japanese Journal of Applied Phys.*, **16**, 571 (1977).
- [2] Martins, O. G. , Figueiredo Neto, A. M. , *Rev. Sci. Instrum.* , **71**, 2161 (2000).
- [3] de Gennes, P. G. , *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **21**, 49 (1973).

APÊNDICE A

Dada a função $Y(x_1, x_2, \dots, x_i)$ o erro de Y pode ser calculado por propagação de erros [1] [2] da medida das variáveis $x_1, x_2, \dots, x_i$ de acordo com a relação (A.1).

$$(\sigma Y)^2 = \sum_i \left(\frac{\partial Y}{\partial x_i} \sigma x_i \right)^2 \quad (\text{A.1})$$

sendo σx_i o erro na medida da variável x_i .

As expressões para o cálculo dos erros nas medidas da capacitância e da área ativa do porta-amostras, da polarização espontânea e da permissividade complexa foram deduzidas por propagação de erros e são demonstradas em seguida:

1. Erro σd da distância entre as placas:

$$\sigma d = \frac{ma}{2} \frac{\sigma \theta}{(\sin(\theta_1) - \sin(\theta_{m+1}))^2} \cdot \sqrt{\sin^4(\theta_{m+1}) \cos^2(\theta_1) + \sin^4(\theta_1) \cos^2(\theta_{m+1})} \quad (\text{A.2})$$

sendo m um número inteiro de franjas contadas, a a distância entre as fendas da rede de difração e $\sigma \theta$ o erro na medida de θ_1 e θ_{m+1} (posição angular das franjas 1 e $m+1$)

2. Erro σS da área ativa do porta-amostras:

$$\sigma S = \sigma L \sqrt{L_1^2 + L_2^2} \quad (\text{A.3})$$

σL é o erro na medida dos lados L_1 e L_2 da área ativa do porta-amostras.

3. Erro σP_s da polarização espontânea:

$$\sigma P_s = \frac{\pi \varphi (2n-1)^2}{4 S \sin((2n-1)\varphi)} \cdot \sqrt{(R_{2n-1} \sigma C)^2 + (C \sigma R_{2n-1})^2 + \left(\frac{C R_{2n-1} \sigma S}{S}\right)^2} \quad (A.4)$$

R é a tensão medida no amplificador *lock-in*, C a capacitância, n é um número inteiro relacionado às harmônicas, φ é a razão entre as harmônicas, S é a área ativa do porta-amostras, σR é o erro na tensão medida, σC é o erro da capacitância e σS o erro da área ativa.

4. Erro $\sigma \varepsilon'$ da parte real da permissividade elétrica complexa:

$$\sigma \varepsilon' = \frac{\varepsilon_0}{W R C_0 (Y^2 + (V_i - X)^2)} \cdot \left\{ \left(\frac{1}{Y^2 + (V_i - X)^2} \right)^2 \cdot \left[\left[Y^2 + (V_i - X)^2 \right]^2 - 2V_i(V_i - X) \right] (Y \sigma V_i)^2 + \right. \\ \left. + \left[(V_i - X)^2 - Y^2 \right]^2 (V_i \sigma Y)^2 + (Y V_i)^2 \cdot \left[\left(\frac{\sigma R}{R} \right)^2 + \left(\frac{\sigma C_0}{C_0} \right)^2 + \left(\frac{2\sigma X(V_i - X)}{Y^2 + (V_i - X)^2} \right) \right] \right\}^{1/2} \quad (A.5)$$

5. Erro $\sigma \varepsilon''$ da parte imaginária da permissividade elétrica complexa:

$$\sigma \varepsilon'' = \frac{\varepsilon_0}{W R C_0 (Y^2 + (V_i - X)^2)} \cdot \left\{ \left(\frac{1}{Y^2 + (V_i - X)^2} \right)^2 \cdot \left[X(Y^2 + (V_i - X)^2) - \right. \right. \\ \left. - 2(V_i - X)(Y^2 + X^2 - X V_i) \right]^2 \sigma V_i^2 + \left[(Y^2 + (V_i - X)^2) - (Y^2 + X^2 - X V_i) \right]^2 (2Y \sigma Y)^2 + \\ \left. \left[(2X - V_i)(Y^2 + (V_i - X)^2) + 2(V_i - X)(Y^2 + X^2 - X V_i) \right] \sigma X^2 + \right. \\ \left. + (Y^2 + X^2 - X V_i)^2 \left[\left(\frac{\sigma R}{R} \right)^2 + \left(\frac{\sigma C_0}{C_0} \right)^2 \right] \right\}^{1/2} \quad (A.6)$$

ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, V_i é a tensão de referência do amplificador *lock-in*, Y é a componente imaginária da tensão medida, W é a frequência, R é o resistor, C_0 é a capacitância do porta-amostras vazio, X a componente real da tensão medida, σV_i é o erro da tensão, σY é o erro da componente imaginária da tensão, σR o erro da resistência, σC_0 o erro na capacitância e σX é o erro da componente real da tensão.

6. Erro σC_0 da capacitância dos porta-amostras:

$$\sigma C_0 = \epsilon_0 \sqrt{\left(\frac{\sigma A}{d}\right)^2 + \left(\frac{A \sigma d}{d^2}\right)^2} \quad (\text{A.7})$$

ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, A é a área do capacitor, d é a distância entre as placas, σA é o erro da área do capacitor, σd é o erro da distância entre as placas.

Referências

- [1] Vuolo, J. H. , *Fundamentos da Teoria de Erros* , Ed. Edgar Blüscher, (1996).
- [2] Helene, O. A. M. , Vanin, V. R. , *Tratamento Estatístico de Dados em Física Experimental*, Ed. Edgar Blüscher, (1981).

APÊNDICE B

Moléculas de cristal líquido ferroelétrico

$C_{10}H_{21}O$

C_8H_{17}

$C_{11}H_{23}O$

DOBAMBC

ZLI 3654