**Universidade de São Paulo
Instituto de Física**

***Estados críticos orientacionais em cristais líquidos
liotrópicos induzidos por campos magnéticos***

Maria Leticia Vega

Banca examinadora:

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

Profa. Dra. Carmen Silvia de Moya Partiti – IFUSP.

Prof. Dr. Mario J. de Oliveira – IFUSP.

Prof. Dr. Manuel Simões Filho – UEL.

Prof. Dr. Roberto Mendoça Faria – IFSC-USP.

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

**São Paulo
2000**

Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

SBI-IFUSP

305M810T3463

530.429
V 4222
D
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Vega, Maria Leticia

Estados Críticos Orientacionais em Cristais Líquidos
Liotrópicos induzidos por Campos Magnéticos
São Paulo, 2000

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

Orientador: Profa. Dra. Elisabeth Andreoli de Oliveira
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Unitermos: 1. Cristais Líquidos Liotrópicos.
2. Dinâmica. 3. Ferrofluídos. 4. Nanoesferas de SiO_2 .
5. Estados de Equilíbrio

USP/IF/SBI-004/2001

**A minha mãe e irmãos.
A memória de meu pai.
A Florencia.
A Angel.**

Conteúdo

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	v
1 Introdução	1
1.1 Cristais líquidos	2
1.1.1 Introdução	2
1.1.2 Cristais líquidos termotrópicos	3
1.1.3 Cristais Líquidos Liotrópicos	4
1.2 Efeitos de superfícies em cristais líquidos	9
1.2.1 Termotrópicos	11
1.2.2 Liotrópicos	13
1.3 Ferronemáticos	14
1.3.1 Ferrofluidos	14
1.3.2 Ferronemáticos	16
1.4 Nemáticos preenchidos	17
1.5 Objetivos	20
1.6 Bibliografia	25
2 Fundamentos teóricos	26
2.1 Cristais líquidos	27
2.1.1 Definição do parâmetro de ordem	27
2.2 Teoria elástica contínua	29
2.2.1 Equação fundamental	29
2.2.2 Constantes elásticas	30
2.2.3 Efeitos do campo externo	30
2.2.4 Aplicações da teoria elástica continua	32
2.2.5 Comprimento de coerência magnética	33
2.3 Transição de Freedericksz	35

2.4	Modelo “ <i>Dry-friction</i> ”	38
2.4.1	Modelo “ <i>Dry-friction</i> ” mais interação elástica na superfície	41
2.5	Ferronemáticos	42
2.5.1	Introdução	42
2.5.2	Concentração finita de grãos	43
2.5.3	Interação dos ferronemáticos com o campo magnético	44
2.6	Nemáticos Preenchidos	46
2.7	Bibliografia	48
3	Técnicas experimentais	49
3.1	Preparação das amostras	50
3.1.1	Cristais líquidos	50
3.1.2	Ferronemático	50
3.1.3	Nemáticos preenchidos	53
3.2	Técnicas experimentais	54
3.2.1	Técnicas de medida da birrefringência	54
3.3	Técnica de medida da transmitância	56
3.3.1	Propagação da luz num meio anisotrópico	56
3.3.2	Medida da transmitância	59
3.4	Perfil do diretor	60
3.4.1	Perfil “ <i>Arctg</i> ”	61
3.5	Bibliografia	64
4	Resultados experimentais e discussão	65
4.1	Introdução	66
4.2	Comportamento dinâmico	67
4.2.1	Ajuste das curvas de transmitância	67
4.3	Tempo característico de orientação na superfície	74
4.3.1	Introdução	74
4.3.2	Cristal líquido	76
4.3.3	Nemático preenchido	76
4.3.4	Ferronemático	76
4.4	Estados de equilíbrio no campo magnético	80
4.4.1	Cristais líquidos	80
4.5	Nemático preenchido	91
4.5.1	Ferronemático	94
4.6	Bibliografia	95
5	Conclusões e perspectivas	96
5.1	Tempo característico de orientação na superfície	98
5.2	Estados de equilíbrio	100

CONTEÚDO

3

6	Apendice A	102
6.1	Perfil Arctg	104
6.2	Perfil 3 Camadas	106
6.3	Perfil 1 camada	108
7	Apendice B	109

Agradecimentos

Antes de tudo, agradeço a Deus por ter estado sempre a meu lado, e dado forças para continuar na luta de todos os dias.

A meus pais e irmãos, pelo apoio incondicional que me dão, pelo esforço que sempre fizeram e continuam fazendo para eu poder crescer profissionalmente.

Ao Angel e a Florencia pelo amor, pelo carinho. pela paciência que tiveram para me ajudar a superar momentos difíceis em minha vida e por estarem a meu lado em tudo momento.

Às autoridades do Instituto de Física da USP, por haver-me permitido fazer este trabalho em suas unidades.

À Profa. Dra. Elisabeth Andreoli de Oliveira pela oportunidade que me concedeu para poder fazer meu doutorado sob sua orientação. Pela apoio, incentivo e confiança que me deu para fazer este trabalho. E acima de tudo pela amizade.

Ao Jean pelas discussões, dicas e ajuda dada na parte experimental e análise dos resultados. E sobre tudo pela sua amizade.

Aos meus queridos colegas do grupo de fluidos complexos, professores, estudantes, técnicos e funcionários, pelo acolhimento. Pela ajuda que me deram quando eu precisei e pelos gratos momentos que passamos juntos. Nunca esquecerei de vocês.

Aos técnicos de eletrônica, pela ajuda ao solucionar os problemas nos equipamentos, em especial ao Edu.

Ao pessoal da oficina mecânica do edifício Van der Graff, especialmente ao Senhor Donato.

Às secretarias do grupo, em especial a Rosana.

Ao Dr. Daniel Pusiol pela ajuda para poder seguir com minha carreira profissional.

A meus amigos de Argentina, Guillermo, Teresita, Mónica, por o incentivo e apoio moral que sempre me deram e pela amizade incondicional.

À Profa. Dra. Adriana Fornes de Solar, a quem devo muito do que sou hoje como pessoa e profissional, por haver-me incentivado a continuar meus estudos e por acreditar que eu podia finalizá-los, sem esse incentivo hoje não estaria aqui.

À família Ferraz-Garcia por tudo o que fizeram e fazem por mim e minha família.

Aos amigos que fiz no meu prédio e aos que fiz aqui.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro

Resumo

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

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

Um dos efeitos de superfície mais evidente é a mudança no ordenamento das moléculas devido à quebra de simetria na superfície. Nas fases nemáticas esse efeito microscópico resulta na formação de uma camada superficial com uma ordem posicional que se estende ao longo de uma certa distância no volume. O outro efeito resulta da origem a mudanças significativas no estado orientacional das moléculas no volume devido a presença de forças superficiais. Esse efeito é conhecido como ancoramento. Na ausência de campos externos ou condições de contorno qualquer orientação é igualmente provável.

Neste trabalho serão apresentados os resultados de investigação das propriedades de cristais líquidos liotrópicos na interface com um substrato. Estudamos o comportamento dinâmico da camada superficial quando o campo magnético é aplicado e induz uma reorientação do diretor. Nesse estudo são utilizadas amostras de cristal líquidos liotrópicos

na fase nemática, Ferronemáticos (cristais líquido liotrópicos dopados com ferrofluido) e Nemáticos preenchidos (cristais líquidos liotrópicos dopados com nanoesferas de SiO_2). Através de medidas de transmitância da amostra em função do tempo, determinamos o tempo característico do processo de reorientação. Essa mesma técnica é utilizada para investigar os estados de equilíbrio, onde determinamos a configuração do diretor na amostra em função da intensidade do campo magnético aplicado.

Os resultados experimentais são comparados à modelos teóricos, elaborados com uma abordagem fenomenológica, onde, as interações das moléculas do cristal líquido foram levadas em conta.

Abstract

Liquid crystalline structures are found in materials made from molecules which are anisotropic in shape; such material are characterized mainly by a long range orientational order. In the nematic phase, the rodlike molecules tend to align parallel to each other. The average orientation defines a unit vector, called director $\mathbf{n}$.

Lyotropic liquid crystals are usually obtained by the dispersion of amphiphilic molecules in water. Due the fact that these molecules present a polar head and a non-polar tail, they tend to form aggregates with the polar part at the aggregate surface. This type of structure is present in all living being; the most classical example is the cell membrane. The existence of a boundary surface affects the properties of a material close to this boundary. This particularly true for liquid crystals, which are very sensitive to boundary conditions, even when weak. Indeed, this property is quite useful in the fabrication of electro-optic devices.

One of the most obvious surface effect is the change in the molecules organization due to a breaking of the symmetry at the boundary surface. In the nematic phases, this microscopic effect results in the formation of a surface layer with a positional order that extends through the bulk up to a certain distance from the surface. The other effect of the surface results in a change in the orientational state of the molecules in the volume due to the surface forces. This macroscopic effect is known as anchoring. In the absence of any external field or boundary conditions, all molecular orientation is equally probable.

In this work, we will present some results of the investigation of the properties of lyotropic liquid crystals at the interface with a solid substrate. We have studied the dynamic of the surface layer when a applied magnetic field induces a reorientation of the nematic director. In this study different systems were used: lyotropic liquid crystals in the nematic phase, ferronematics (nematic phase doped with ferrofluid) and filled nematics (nematic phase doped with silica nano-spheres). By means of transmittance measurements

of the samples as a function of time, it has been determined the characteristic time for the surface reorientation process (τ_s). Using the same technique, we have investigated the equilibrium states, where the director configuration through the sample was obtained as a function of the intensity of the applied magnetic field.

The experimental results are compared with theoretical models, elaborated considering a phenomenological approach, where the interactions of the liquid crystals molecules with the substrate taking into account.

Capítulo 1:

Introdução

1.1 Cristais líquidos

1.1.1 Introdução

Muitas gerações de pessoas viveram e morreram sem a noção mais leve que em seu próprio organismo elas tinham um ordenamento líquido cristalino. Na vida cotidiana, desde os tempos antigos, as pessoas usaram espuma de sabão para tomar banho sem saber que ela era de natureza líquida cristalina. Somente, em 1888, o mundo conheceu a existência dos cristais líquidos, devido à descoberta feita por Reinitzer [37] e Lehmann [17] a partir da observação de uma certa ordem molecular em colesterol fluido. E só recentemente foi compreendido que as membranas das células de todos os organismos vivos e alguns líquidos orgânicos, tais como o sangue, possuem uma estrutura líquido cristalina [42].

Características dos cristais líquidos

Do ponto de vista da estrutura molecular estas substâncias ocupam uma posição intermediária entre um líquido isotrópico e um sólido cristalino, e por isso são freqüentemente chamadas de “*mesofases*”. A principal característica dos cristais líquidos é a presença de um ordem orientacional de longo alcance. Ao mesmo tempo, eles não formam uma rede cristalina tridimensional, mas, podem apresentar uma ordem posicional de longo alcance ou ao longo de uma ou duas dimensões, ou a total ausência de ordem posicional o que dá a eles seu caracter líquido. Os cristais líquidos apresentam anisotropias em suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas semelhantes às de um sólido cristalino anisotrópico, e propriedades mecânicas semelhantes aos líquidos, o que caracteriza sua fluidez. São classificados essencialmente por sua simetria e grau de ordenamento. As mesofases que apresentam ordenamento posicional, mas não orientacional, são chamadas de “*cristais plásticos*”, enquanto que as que apresentam ordem orientacional e algumas vezes posicional são chamados de *cristais líquidos*. Os cristais líquidos podem ser divididas em duas grandes categorias: Termotrópicos e Liotrópicos. Os *termotrópicos* são de interesse tanto na pesquisa básica, quanto para aplicações tecnológicas, como fabricação de mostradores digitais, sensores de pressão e temperatura, etc. Os *liotrópicos* são de interesse também na pesquisa básica (estudo das propriedades físico - químicas), e também na interface com a biologia, pois a estrutura dos liotrópicos pode ser comparada com a estrutura atribuída à membrana celular [35].

1.1.2 Cristais líquidos termotrópicos

São compostos por moléculas orgânicas anisométricas, onde as transições de fase se dão por variação de temperatura [35]. Um número muito grande de compostos químicos é conhecido por exibirem uma ou várias fases líquido cristalinas. Apesar de que estas moléculas possuam diferenças significativas na composição química, elas têm algumas características físico e químicas comuns. Há dois tipos de cristais líquidos termotrópicos: de moléculas discóticas e de moléculas alongadas. Moléculas discóticas são constituídas de um centro de anéis aromáticos adjacentes com configuração que segue ordenamento colunar bidimensional (fig.1.1.(a)). Moléculas alongadas têm uma geometria que segue um ordenamento preferencial ao longo de uma direção especial (figura 1.1.(b)) [43].

Figura 1.1: Moléculas que apresentam comportamento termotrópico.

A fase Nemática

Do ponto de vista da estrutura molecular, a fase nemática apresenta ordem orientacional de longo alcance, onde as moléculas se orientam em média, paralelamente entre si, sendo que a ordem posicional é de curto alcance [10]. A orientação média das moléculas na fase nemática é representada por um vetor unitário $\mathbf{n}$, denominado diretor. O diretor representa um eixo de simetria de ordem infinita (figura 1.2), sendo que as orientações $\mathbf{n}$ e $-\mathbf{n}$ são indistinguíveis. Ao longo de $\mathbf{n}$ há uma simetria rotacional, caracterizando a uniaxialidade da fase nemática. Não existe, entretanto, correlação posicional de longo alcance dos centros de massa das moléculas, e isto determina a fluidez da fase.

Figura 1.2: Representação do ordenamento médio dado pelo vetor diretor.

A fase colestérica

Se nós dissolvermos em um cristal líquido termotrópico nemático uma molécula que é quiral, isto é, diferente de sua imagem especular, observaremos que a estrutura sofre uma distorção helicoidal. A mesma distorção também é encontrada nos éteres de colesterol (que também são quirais). Por isto, a fase helicoidal é chamada colestérica. Localmente, um colestérico é similar a um material nemático. Os centros de massa não apresentam ordem orientacional de longo alcance e a orientação molecular também é representada por um eixo preferencial, chamado de diretor $\mathbf{n}$. Porém, $\mathbf{n}$ não é constante no espaço, isto é, há uma mudança contínua da orientação do diretor através do meio, de modo que as moléculas tenham um arranjo molecular helicoidal, como se mostra na figura 1.3.(a).

A fase esmética

Os cristais líquidos termotrópicos esméticos possuem uma estrutura em que as moléculas estão dispostas em camadas periódicas, isto é, possuem ordem posicional em uma dimensão, mas dentro das camadas a ordem orientacional é pequena. Os distintos tipos de esméticos diferenciam-se entre si pela disposição das moléculas dentro das camadas (figura 1.3.(b)).

1.1.3 Cristais Líquidos Liotrópicos

Em 1950, Elliott & Ambrose, foram os primeiros a observar a formação de uma fase líquida birrefringente dissolvendo poli- γ -benzil-L-glutamato (PBLG) em clorofórmio. Es-

Figura 1.3: Representação esquemática:(a) fase colestérica.(b) fases esmélicas.

tudos mais detalhados desta fase foram realizados por Robinson, o qual apontou as semelhanças entre a superestrutura molecular nas soluções concentradas de polipeptídios e a estrutura encontrada em cristais líquidos colestéricos termotrópicos. Os cristais líquidos liotrópicos são formados por dois ou mais constituintes. Eles são misturas de compostos anfílicos em um solvente, geralmente água. Os compostos anfílicos se caracterizam por possuírem numa mesma molécula dois grupos que apresentam diferentes propriedades de solubilidade (figura 1.4.(a)).

Uma parte da molécula é *hidrofílica*, isto é, ela é solúvel em água ou outros solventes polares, e insolúvel em hidrocarbonetos. Alguns exemplos deste grupo são $-OH$, $-N(CH_3)_3 Br$, $-CO_2H$, $-CO_2Na$, $-SO_3K$, $-O(CH_2 - CH_2 - O)_n H$ e $-PO_4-CH_2-CH_2-NH_2$. Por outro lado, uma parte da molécula é *hidrofóbica*, isto é, altamente solúvel em hidrocarbonetos ou solventes não-polares e insolúvel em água. Típicos exemplos deste grupo são $-C_nH_{2n+1}$, $-C_6H_4 - C_nH_{2n+1}$ e alguns outros radicais contendo longas cadeias de hidrocarbonetos, com ou sem anéis aromáticos incluídos. Então, a molécula anfílica está formada por uma cabeça polar e uma cauda carbônica.

Em um solvente polar, acima de uma certa concentração, começam a se formar agregados de moléculas, chamados micelas [6]. As estruturas de micelas esféricas e cilíndricas são mostradas na figura 1.4.(b) e figura 1.4.(c) respectivamente. Em ambas as for-

Figura 1.4: Representação esquemática de:

(a) Moléculas anfifílicas.

(b) Micelas esféricas.

(c) Micelas cilíndricas.

Nos casos (b) e (c) as cabeças hidrofílicas estão para o lado de fora das micelas em contato com o solvente, enquanto que as caudas hidrofóbicas ficam “protegidas” no interior das micelas.

(d) Micela reversa.

mas, as cabeças hidrofílicas estão localizadas em permanente contato com o solvente, encontrando-se na periferia externa do agregado, enquanto as caudas hidrofóbicas são mantidas no interior da micela sem contato com o solvente. É bom notar que após o aparecimento das micelas, continuam havendo moléculas anfifílicas dispersas na solução. Se utilizarmos solventes não polares, serão formadas o que chamamos de micelas reversas, onde a cauda fica na parte exterior em contato com o solvente e a cabeça polar no interior (figura 1.4).

Nos cristais líquidos liotrópicos os fatores mais importantes nas transições de fase são a variação de temperatura ou concentração, resultando uma variação simultânea da forma e da ordem orientacional dos agregados, produzindo uma grande variedade de estruturas líquido cristalinas.

A fase nemática

A caracterização das fases nemáticas liotrópicas foi feita através de propriedades magneto-ópticas e de difração de Raios X [13] [14]. Elas se dividem em nemáticas uniaxiais, as quais se dividem em calamíticas e discóticas, e nemáticas biaxiais (esta última é uma característica encontrada somente nos liotrópicos).

A fase uniaxial calamítica (N_C) possui anisotropia de susceptibilidade diamagnética $\chi_a > 0$, anisotropia óptica negativa. Na presença de um campo magnético suficientemente intenso ($H \geq 10 \text{ kG}$) o diretor $\mathbf{n}$ orienta-se paralelo a $\mathbf{H}$. A fase uniaxial discótica (N_D) apresenta $\chi_a < 0$, anisotropia óptica positiva e $\mathbf{n}$ orienta-se perpendicular a $\mathbf{H}$.

As diferentes fases são obtidas por flutuações orientacionais dos agregados micelares em torno dos eixos de simetria. Em termos das propriedades de simetria, a fase nemática biaxial (N_{BX}) possui três eixos de simetria de ordem dois, ortogonais entre si (simetria D_{2h}). Quanto à forma das micelas das fases, uniaxiais e biaxiais, elas são biaxiais, com a forma aproximada de um paralelepípedo, como mostra-se na figura 1.5. Segundo o modelo de micela única (modelo de micelas intrinsecamente biaxiais), as três diferentes fases originam-se de flutuações orientacionais em torno dos eixos de simetria da micela. Desta forma:

- **Fase uniaxial discótica (N_D):** Apresenta flutuações orientacionais em torno do eixo β , perpendicular à dimensão maior do objeto, que degeneram aquela direção.

- **Fase uniaxial calamítica (N_C):** Apresenta flutuações orientacionais em torno do eixo α , paralelo à dimensão maior do objeto, que degeneram aquela direção.
- **Fase biaxial (N_{BX}):** Apresenta flutuações de pequenas amplitudes ao longo das três direções (α , β , γ). Existe uma ordem orientacional tridimensional. Nesta mesofase, o sistema apresenta propriedades macroscópicas anisométricas semelhantes a de um cristal biaxial.

Os cristais líquidos liotrópicos nemáticos uniaxiais apresentam as mesmas características estruturais dos cristais líquidos termotrópicos nemáticos.

Figura 1.5: Representação das mesofases através das flutuações de orientação em torno do eixo de simetria. Fase nemática biaxial (N_{Bx}); fases nemáticas uniaxiais: calamítica (N_C) e discótica (N_D).

A fase colestérica

A mesofase colestérica, figura 1.6.(a), tem as mesmas características estruturais dos termotrópicos colestéricos, sendo que a colesericidade é gerada a partir da adição de um soluto quiral à uma fase nemática (colesericidade induzida) ou utilizando um anfifílico quiral na preparação da amostra (colesericidade intrínseca). A distância correspondente a uma rotação completa do diretor é chamada de passo do colestérico (ou passo da hélice).

A fase hexagonal

A mesofase hexagonal tem um ordenamento de seus agregados que corresponde a um arranjo hexagonal como mostra-se na figura 1.6.(b). Esta fase apresenta birrefringência quando é observada entre polarizadores cruzados, semelhante à fase termotrópica hexagonal. A fase hexagonal é formada por micelas cilíndricas bastantes alongadas empacotadas num arranjo hexagonal. O espaçamento entre os cilindros varia entre 1 e 5nm dependendo das quantidades relativas de água e surfactante. Essa mesofase é caracterizada por uma ordem posicional bidimensional dos agregados.

A fase lamelar

A mesofase lamelar é formada por bicamadas de moléculas anfifílicas paralelas umas às outras e intercaladas por camadas de solvente (em geral água). Esta fase é equivalente à fase esmética, um esquema desta fase mostra-se na figura 1.6.(c).

Figura 1.6: Representação esquemática de:

- (a) fase colestérica,
- (b) fase hexagonal,
- (c) fase lamelar.

1.2 Efeitos de superfícies em cristais líquidos

A existência de uma superfície “*limite*” introduz uma perturbação na ordem das

partículas na vizinhança da superfície e impõe certas orientações preferenciais, que se propagam para o volume por interações elásticas. Este efeito de superfície, conhecido como *ancoramento* será tanto mais importante, quanto menor for a dimensão do sistema, como ocorre em filmes finos e cavidades. A importância do estudo desses fenômenos deve-se à grande utilização de sistemas de pequenas dimensões em micro-eletrônica. O principal desafio desta área dos cristais líquidos é relacionar a configuração das moléculas na interface com as propriedades do substrato e explicar esse resultado a partir das interações entre a camada molecular perto da superfície e as moléculas que formam o substrato. Porém esse é um problema muito complexo; as interações na interface envolvem forças de Van der Waals [2] que por sua vez compreendem interações polares (dipolo-dipolo), polarização das moléculas (dipolo induzido) e as forças chamadas de dispersão, ou forças de London [15]. Essa última é talvez a que tenha uma contribuição mais importante para as forças de Van der Waals, pois estão presentes mesmo em moléculas apolares. A origem desta força é quântica, e ela é responsável por uma variedade de fenômenos, tais como adesão, tensão superficial e estrutura de macromoléculas, tais como proteínas e polímeros. Essas forças podem ser atrativas ou repulsivas e além de manterem as moléculas próximas, tendem a promover seu alinhamento.

Assim, diante dessas dificuldades, uma teoria fenomenológica têm sido proposta para explicar os efeitos de superfície em cristais líquidos, utilizando considerações de simetria e de termodinâmica. A simetria do substrato desempenha um papel predominante na organização das moléculas do cristal líquido, então pode-se usar argumentos de simetria para pressupor que estados orientacionais estarão presentes. Isto é devido ao fato que as superfícies só podem induzir orientações compatíveis com seus elementos de simetria [16].

As propriedades de superfície normalmente são descritas por meio de uma densidade de energia livre superficial F_s , composta de uma parte isotrópica, que é equivalente à tensão superficial nos líquidos isotrópicos e de uma parte anisotrópica, usualmente conhecida como energia de ancoramento. Esta energia é caracterizada usando-se os conceitos de “*intensidade de ancoramento*” w , definida como a curvatura de F_s , ao redor de seu mínimo e o conceito de “*eixo fácil*”, conhecido como a direção preferencial de ancoramento induzida pela superfície, $\mathbf{n}_o$, na ausência de campos externos.

Uma abordagem mais simples para F_s foi proposta há alguns anos por Rapini e Papoular [36]. Nessa abordagem, a interação entre o cristal líquido e a superfície de contorno é dada por,

$$F_s = -\frac{1}{2}w(\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_0)^2, \quad (1.1)$$

onde w tem a dimensão de energia por unidade de área. Valores típicos de w para cristais líquidos termotrópicos estão entre 10^{-3} a 10^{-1} erg/cm^2 [1].

Desde então, muitos estudos têm sido feitos no sentido de determinar a intensidade da energia de ancoramento e testar as formas de F_s [25]- [27], [40], [49]. Estudos mais detalhados, usando o formalismo de Landau-de Gennes, para um fluido na presença de um substrato, demonstraram que a forma de Rapini e Papoular não descreve completamente o fenômeno de ancoramento, necessitando de termos adicionais para uma descrição completa. Essa é uma discussão que está longe de terminar, pois a interpretação dos resultados experimentais é muito complexa devido ao fato que os efeitos de superfície e de volume estão sempre presentes e é difícil separá-los.

Os efeitos de superfície em cristais líquidos são bastante utilizados, devido à grande sensibilidade dessas materias às condições de contorno, mesmo quando esses efeitos não são extremamente intensos, estes são usados para introduzir uma configuração desejada às moléculas. A maior parte dos resultados experimentais e modelos teóricos desenvolvidos referem-se a cristais líquidos termotrópicos principalmente pela sua importância em aplicações tecnológicas. No entanto, para cristais líquidos liotrópicos esse estudo é mais recente, e revelou características bastante diferentes. A seguir, discutiremos mais detalhadamente as principais características dos efeitos de superfície em cada um dos casos.

1.2.1 Termotrópicos

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

Esse é o princípio de funcionamento de mostradores de cristais líquidos. A amostra de cristal líquido é colocada entre dois substratos, que são lâminas de vidro. As superfícies que ficam em contato com o cristal líquido são recobertas com um filme de polímero (Poliimida ou álcool poli-vinil) e esse filme é depois esfregado em uma direção preferencial com

um tecido (veludo). Esse processo conhecido como “*rubbing*” promove a formação de uma direção preferencial de alinhamento na superfície, isto é, as moléculas de cristal líquido em contato com a superfície esfregada tendem a se orientar paralelamente à direção do “*esfregamento*”. A razão física para este fenômeno ainda é bastante discutida [15].

Um esquema dos elementos utilizados em um “*display*” de cristal líquido é mostrado na figura 1.7. Nas duas superfícies de contorno há uma direção preferencial de alinhamento, que estão dispostas perpendicularmente. Há um polarizador na superfície superior (P_1) e um outro cruzado em relação ao primeiro na superfície inferior (P_2). Na situação de campo nulo ($V = 0$), há uma deformação tipo “*twist*” na orientação do diretor, devido às condições de contorno nos substratos. A direção de polarização da luz incidente sofre uma rotação ao se propagar através da amostra e chega ao segundo polarizador, com a direção de polarização coincidente com o seu eixo de transmissão. Esse estado corresponde, portanto a um *estado claro*.

Figura 1.7: (a) Para $V = 0$ há uma distorção contínua das moléculas devido ao ancoramento das moléculas na superfície.

(b) Para $V \neq 0$, as moléculas orientam-se perpendiculares ao substrato, exceto numa camada muito fina próxima às superfícies. Quando abre-se a chave a amostra volta ao estado retorcido.

O *estado escuro* é obtido quando há um campo elétrico aplicado perpendicularmente às superfícies. Quando o campo elétrico é suficientemente intenso, as moléculas tendem

a se alinhar paralelas ao campo, exceto em uma camada muito fina próxima à superfície. A espessura da camada próxima à superfície, onde a orientação não coincide com a do campo, será tanto menor quanto mais intenso for o campo. Nessa situação, o eixo óptico é perpendicular aos substratos e a luz incidente que atravessa a amostra chega ao segundo polarizador com a direção de polarização perpendicular ao eixo de transmissão do segundo polarizador, portanto nenhuma luz é transmitida [33].

1.2.2 Liotrópicos

Recentemente, foi demonstrado que os cristais líquidos liotrópicos exibem propriedades de ancoramento muito diferentes dos cristais líquidos termotrópicos. Observou-se que é possível reorientar a camada superficial de um cristal líquido liotrópico sob a ação de um campo magnético e que esse processo pode ser reversível ou não dependendo da intensidade do campo aplicado [28], [45].

Os resultados experimentais mostraram que existem dois processos de reorientação com tempos de resposta bastante diferenciados; um processo rápido, ligado à reorientação do diretor no volume, paralelo a $\mathbf{H}$, e o segundo processo mais lento, com um tempo característico de 10^3 s, relacionado à reorientação do diretor na camada superficial. Quando a orientação é completada, se o campo é removido não há alteração na orientação da amostra. A orientação final é, conseqüentemente, estável.

Alguns ensaios foram feitos para se obter uma descrição teórica das propriedades estáticas [30] e dinâmicas [32] para os resultados experimentais. Num experimento recente [38], uma transição de Fredericksz foi usada para estimar a energia de ancoramento de um sistema liotrópico numa configuração “*planar*”, assumindo que a energia de superfície F_s é descrita pela expressão de Rapini-Papoular (equação 1.1). O valor obtido para a energia de ancoramento foi de $w \approx 10^{-3} \text{ erg/cm}^2$.

Este problema foi também analisado em analogia ao fenômeno de “*Dry-friction*”, que ocorre entre um corpo e um substrato sólido [31]. Segundo este modelo, a irreversibilidade da orientação induzida pelo campo magnético pode ser descrita da seguinte forma: o diretor na superfície tende a alinhar-se paralelamente ao campo $\mathbf{H}$ (se a anisotropia diamagnética χ_a é positiva), isto é possível somente se o torque elástico do volume que age sobre ele é suficientemente intenso para quebrar as “*ligações*” físicas das micelas, em contato com o substrato. Esta quebra ocorre somente se o campo magnético aplicado é

maior que H_c^* , conhecido como “*campo crítico da superfície*”. No capítulo 2 este modelo será apresentado numa forma mais detalhada.

1.3 Ferronemáticos

1.3.1 Ferrofluidos

Ferrofluido ou fluido magnético [47] é uma suspensão coloidal de partículas ferromagnéticas com dimensões típicas da ordem de $100\text{\AA}$, dispersas em um meio líquido (água, óleo, solventes orgânicos). O ferrofluido possui a fluidez de uma solução homogênea e alta susceptibilidade magnética.

Os ferrofluidos foram preparados pela primeira vez em 1965 por Papell [34] para a National Aeronautics and Space Administration (NASA), para controlar o fluxo de combustível sob condições de baixa gravidade no espaço. Esses ferrofluidos eram similares aos utilizados atualmente.

Cada grão de ferrofluido comporta-se como um ímã permanente com um pólo norte e sul. Na ausência de um campo magnético externo, os momentos magnéticos individuais são distribuídos aleatoriamente, devido ao movimento Browniano, e o fluido não possui magnetização e é opticamente isotrópico [22]. Quando o campo magnético é aplicado, os momentos de dipolo tendem a se alinhar na direção do campo, fazendo com que o fluido torne-se anisotrópico (birrefringente). O ferrofluido responde imediatamente às mudanças na direção do campo aplicado, e quando ele é removido, os momentos magnéticos novamente orientam-se aleatoriamente.

Na presença de um gradiente de campo magnético, o fluido move-se na direção de maior fluxo. Desta forma, os ferrofluidos podem ser precisamente posicionados e controlados por um campo magnético externo.

A viscosidade do ferrofluido aumenta com a concentração volumétrica dos grãos e com a dimensão do surfactante (no caso dos ferrofluidos surfactados). Com respeito às propriedades magnéticas dos ferrofluidos, Chanterell e colaboradores [7] mostraram que os mesmos comportam-se como materiais super-paramagnéticos e sua susceptibilidade magnética é dada por:

$$\chi_f = 5,79 \times 10^{-4} \frac{CM_s D^6 \exp(4,5 \sigma^2)}{k_B T}, \quad (1.2)$$

onde M_s é a magnetização de saturação do material do grão magnético, D é o diâmetro médio dos grãos, σ é o desvio padrão do diâmetro reduzido, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e C é a concentração dos grãos magnéticos de ferrofluido.

Tipos de ferrofluidos

Existem atualmente dois tipos de ferrofluidos: os surfactados e os iônicos.

Ferrofluido surfactado

Os ferrofluidos surfactados (figura 1.8 (a)) são obtidos através da técnica desenvolvida no início dos anos 60 por Papell [34]. A técnica consiste em triturar pó de ferrites até atingir grãos da ordem de $100\text{\AA}$, e em seguida, revestir os grãos com surfactantes (ex: ácido oléico, cuja molécula tem comprimento da ordem de $20\text{\AA}$), para se obter a suspensão no solvente.

Em geral os ferrofluidos surfactados são obtidos com grãos de Fe_3O_4 (magnetita) e $\gamma - Fe_2O_3$ (maghemita), e com solventes não aquosos (querosene, heptano). Para a obtenção de ferrofluidos aquosos é necessária a realização de uma dupla surfactação dos grãos magnéticos. Esse revestimento tem a função de impedir a aglomeração das partículas o que causaria a precipitação do material sólido. Obtém-se assim uma repulsão estérica entre as partículas permitindo que elas fiquem suspensas no líquido, formando uma solução homogênea.

Ferrofluido iônico

O processo de produção do ferrofluido iônico é mais recente, e foi desenvolvido em 1980 por Massart e colaboradores [19] [20]. Este processo consiste em obter os ferrofluidos através de síntese química [21] [44].

Nos ferrofluidos iônicos, os grãos coloidais de material magnético ($CoFe_2O_4$), ($MnFe_2O_4$), ($\gamma - Fe_2O_3$) 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.

Os ferrofluidos iônicos (figura 1.8-(b)) apresentam algumas características diferentes dos surfactados. Os ferrofluidos em geral são isotrópicos e, na ausência de campos magnéticos, eles não devem apresentar birrefringência. Trabalhos recentes [8] [9] mostraram

Figura 1.8: Representação dos grãos magnéticos dos ferrofluidos.

(a) ferrofluido surfactado.

(b) ferrofluido iônico.

que os ferrofluidos iônicos apresentam um pequeno sinal de birrefringência ($\sim 10^{-5}$) mesmo na ausência de campo aplicado, enquanto os ferrofluidos surfactados não apresentam birrefringência.

Aplicações dos ferrofluidos

Devido às propriedades dos ferrofluidos, esses materiais têm sido largamente utilizados tanto na pesquisa aplicada, quanto na pesquisa básica. Na indústria os ferrofluidos são utilizados no recobrimento de bobinas de altofalantes [47], para melhorar a dissipação de calor e aumentar a densidade de fluxo magnético; na selagem de eixo girantes [47] para impedir os vazamentos de gases nesse sistemas; e são utilizados também em motores de passo para melhorar os efeitos de amortecimento e lubrificação [48]. Os ferrofluidos também podem ser utilizados na fabricação de sensores de pressão e inclinação [5] e na fabricação de moduladores ópticos [3]. Na medicina os ferrofluidos podem ser usados como portadores de drogas [39] [41].

1.3.2 Ferronemáticos

Os ferrofluidos são adicionados aos cristais líquidos para diminuir o campo magnéti-

co necessário para promover o alinhamento do diretor na direção do campo (se $\chi_a > 0$). Os cristais líquidos são diamagnéticos e a adição de ferrofluido promove um aumento da susceptibilidade magnética efetiva do material. Porém, é desejável que a adição de partículas magnéticas não altere outras propriedades do material tais como sua birrefringência, transparência, temperatura de transição e topologia do diagrama de fase.

Essa idéia original foi proposta por Brochard e de Gennes [4], para reduzir o campo necessário para orientar o cristal líquido. A orientação do cristal líquido por grãos magnéticos é devida ao acoplamento mecânico entre a orientação induzida às partículas magnéticas pelo campo, com a orientação do diretor.

Em 1979, foi realizada a primeira dopagem de ferrofluidos em cristais líquidos liotrópicos [18]. O ferrofluido utilizado consistia de grãos magnéticos surfactados de Fe_3O_4 suspensos em água, provenientes da *Ferrofluidcs Corp.* Os grãos possuíam tamanho médio de 154Å. Foi observado neste trabalho que a mesofase liotrópica dopada com ferrofluido permaneceu estável por um longo período de tempo (vários meses). Em 1986 foi publicado um trabalho [12], no qual foi determinada experimentalmente a concentração mínima de ferrofluido surfactado necessária para orientar cristais líquidos liotrópicos nemáticos. A existência de uma concentração mínima já era prevista na teoria de Brochard e de Gennes [4]. O conhecimento da concentração mínima é importante para preservar as características físico-químicas do ferronemático. Por se tratar de um tipo de ferrofluido que apresenta formação de aglomerados de grande anisometria, os resultados experimentais [12] puderam ser explicados pela teoria de Brochard- de Gennes. Em 1996 foi realizado um trabalho semelhante utilizando ferrofluidos iônicos [23] [24]. Neste trabalho foi realizada também uma extensão da teoria de Brochard e de Gennes para inclusão de grãos de pequena anisometria.

1.4 Nemáticos preenchidos

Os nemáticos preenchidos apresentam-se como um novo material para “*displays*” de dispersão bi-estável. Eles consistem de uma baixa porção de sílica “*pyrogenic*” altamente dispersada numa razão de 2 – 3% do volume em um cristal líquido nemático. Agregados semelhantes a uma cadeia de partículas primárias (esferas de aproximadamente $10^4 SiO_2$ unidades de tamanho típico de 16nm) formam grandes aglomerados via ligação hidrogênio (figura 1.9.(a)). Quando são misturados com o cristal líquido nemático (CLN) os aglome-

radões formam uma rede aberta tridimensional que separa o CLN em domínios de dimensão típica no intervalo de $50 - 300nm$ (figura 1.9.(b)) [46].

Figura 1.9: Nemáticos preenchidos:

(a) Às partículas primárias de SiO_2 formam agregados via ligações $Si - O - Si$, e via ligação hidrogênio forma-se os aglomerados.

(b) quando são dispersos num cristal líquido nemático, o aerossol forma uma rede tridimensional aberta que separa o cristal líquido em domínios de tamanho típico de $50 - 300nm$.

O nemático preenchido é colocado entre placas de vidro não tratadas com eletrodos de ITO transparentes em uma configuração convencional de “display”. Tais celas têm uma aparência leitosa devido a alta anisotropia óptica do cristal líquido nemático e a orientação aleatória dos distintos domínios resultando num estado de forte espal-

Figura 1.10: Diagrama esquemático do estado de dispersão e da obtenção do estado transparente.

hamento (figura 1.10.(a)). Ao aplicar um campo elétrico de baixa frequência ao “display” (anisotropia dielétrica positiva), um estado homeotrópico transparente pode ser ativado (Figura 1.10.(b)) o qual produz a reorientação das moléculas de cristal líquido. A interessante propriedade deste novo “display” é que ao desligar o campo aplicado o estado transparente é retido (Figura 1.10.(c)).

Em contraste com os PDLCs não se observa separação de fase, e também não requer qualquer emparelhamento das propriedades ópticas das partículas dispersas. Por essa razão não se requer um cristal líquido específico e as partículas podem ser dispersas em qualquer nemático.

1.5 Objetivos

As propriedades de ancoramento dos cristais líquidos liotrópicos começaram a ser investigadas há anos atrás [28] [29] [45]. Os resultados dessas investigações demonstraram que os liotrópicos apresentam comportamento diferente dos observados nos termotrópicos, quanto às propriedades de ancoramento.

Cristais líquidos podem ser orientados por campos externos (elétricos ou magnéticos), sendo que a configuração final do diretor está fortemente relacionada às condições de contorno. As superfícies de contorno desempenham um papel importante na orientação de amostras de cristal líquido, mesmo nos casos mais simples, ainda não são completamente entendidas [16]. Muitas teorias têm sido desenvolvidas para explicar os efeitos de superfície, mas os resultados experimentais e os modelos para a sua interpretação ainda não são unânimes.

Em cristais líquidos liotrópicos têm sido observado um processo lento de reorientação induzido por um campo magnético. Esse processo estaria relacionado com a orientação das camadas de contorno, supondo que há nessas camadas um deslizamento do diretor [28] [29].

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

Numa primeira etapa investigaremos o processo de reorientação da camada superficial de um cristal líquido liotrópico na fase nemática calamítica. Uma maneira de determinar o efeito superficial sobre a amostra de cristal líquido é aplicando um campo externo. O campo induz à amostra uma orientação diferente daquela imposta pela superfície, alterando a configuração inicial.

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

polarizada.

Para todas essas experiências foram utilizados como porta-amostras “*microslaid*es” de vidro que são obtidos comercialmente e utilizados em distintos experimentos realizados no grupo. Esses “*microslaid*es” apresentam ranhuras ao longo do comprimento, que resultam do processo de estiramento do tubo de vidro ainda quente. Essas ranhuras podem contribuir para a orientação do diretor no comprimento do tubo. Aplicando-se um campo magnético bastante intenso ($\sim 10kG$) na direção do tubo a orientação inicial é estabilizada e obtém-se uma orientação bastante uniforme.

Para estudar o processo de reorientação foi aplicado um campo magnético em uma direção diferente da orientação inicial. Em nossos experimentos variamos a direção de aplicação do campo magnético o que nos permite investigar a influência da interação elástica (amplitude da deformação) no processo de reorientação da camada superficial.

Em uma segunda etapa estudamos o processo de reorientação de um cristal líquido liotrópico dopado com ferrofluido. Ao acrescentar partículas magnéticas ao meio, há um aumento da susceptibilidade efetiva do material o que faz com que a interação do meio com o campo magnético seja predominante em relação as demais; elástica e superficial. Uma outra consequência da adição de partículas magnéticas é o aumento da razão $\frac{\text{superfície}}{\text{volume}}$ que pode também contribuir para alterar a resposta dinâmica do meio.

Para estudar o efeito do aumento da razão $\frac{\text{superfície}}{\text{volume}}$, estudamos o processo de reorientação de um cristal líquido liotrópico dopado com partículas de SiO_2 , com diâmetro semelhante ao diâmetro das partículas magnéticas. Nesse estudo utilizamos uma concentração de partículas de SiO_2 igual a que foi utilizada para as partículas magnéticas.

No capítulo 2 apresentaremos a teoria elástica contínua que é utilizada para descrever o comportamento dinâmico e as configurações do diretor em situações complexas onde essas configurações não são homogêneas, mas dependem das condições de contorno e dos campos aplicados. Serão apresentados dois modelos teóricos que procuram explicar os estados de equilíbrio na presença de campos magnéticos, utilizando a teoria elástica contínua. Ainda nesse capítulo será apresentada uma discussão sobre o processo de orientação do diretor em um ferronemático e em um nemático preenchido com nanoesferas.

No capítulo 3 são apresentadas as técnicas e os arranjos experimentais utilizados nesse trabalho. Será discutido como a partir das medidas de transmitância podemos obter informações sobre a configuração do diretor no interior da amostra.

Os resultados experimentais serão apresentados e discutidos no *capítulo 4* e no *capítulo 5* destacaremos as principais conclusões desse trabalho e discutiremos as perspectivas que se abrem.

Bibliografia

- [1] Barbero G., Duran, G., J. Physique, 47,2129, (1986).
- [2] Bernasconi J., Sträessler S., Zeller, H. R., Phys. Rev. A 22, 276, (1980).
- [3] Bertrand A. R. V. , “*Les ferrofluids*”, Revue de L ’Institut Français du Pétrole, XXV, n1 (1970).
- [4] Brochard F., de Gennes P. G., J. Phys., 31 691, (1970).
- [5] Bacri J. C. and Figueredo Neto A. M., Phys. Rev. E 50, 1860, (1994).
- [6] Chandrasekhar S., “*Liquid Crystals*”, Cambridge - University, 2^a ed. (1992).
- [7] Chanterell R. W., Popplewell J. and Charles S. W., IEEE Trans. Magn. 14, 975, (1978).
- [8] da Silva M. F. and Figueredo Neto A. M. , Phys. Rev. E, 48, 4483 (1993).
- [9] da Silva M. F. ,Tourinho F. A. ,Liebert L. and Figueredo Neto A. M., J. Mag. Mag. Mater., 122, 57 (1993).
- [10] de Gennes P. G., Prost J., “*The physics of liquid crystals*”, Clarendon Press, Oxford (1975).
- [11] Frank F. C., Faraday Soc. Disc., 25, 19, (1958).
- [12] Figueredo Neto A. M. and Saba M. M. F. , Phys. Rev. A, 32, 3483 (1986).
- [13] Figueredo Neto A. M., Galerne Y., Levelut A. M. and Liebert J., Phys. Lett (Paris) 46, 499 (1985).

- [14] Galerne Y., Figueredo Neto A. M. and Liebert J., J. Chem. Phys., 87, 1855, (1987).
- [15] Israelachvili J., *"Intermolecular and surface forces"* Academic Press, London (1991).
- [16] Jérôme B., Rep. Prog. Phys. 54, 391, (1991).
- [17] Lehmann O. Z., Phys. Chem. 4, 462 (1889).
- [18] Liebert L. and Martinet, J. Phys (Paris) Lett., 40, L-363 (1979).
- [19] Massart R., Patentes: França - 7918842, 9006484; Alemanha - P3027012,3; Japão - 98,202/80; USA - 4329241.
- [20] Massart R., IEEE Trans. Magn., MAG-17, 1247 (1981).
- [21] Massart R., and Cabuil V., J Chem Phys, 84, 967 (1987).
- [22] Matuo C. Y., Teses de doutorado *"Estudo do comportamento de fluidos complexos magnéticos sob a ação de campos magnéticos e de superfície"*, Universidade de São Paulo (1997).
- [23] Matuo C. Y., Teses de mestrado *"Estudo da interação de ferrofluidos de baixa anisotropia com cristais líquidos"*, Universidade de São Paulo (1993).
- [24] Matuo C. Y., Tourinho F. A. and Figueredo Neto A. M., J. Mag. Mag. Mater., 122, 53 (1993).
- [25] Naemura S. Appl. Phys. Lett., 33 1-3 (1978).
- [26] Naemura S. J. Physique Coll., 40 C3 214-18 (1979).
- [27] Naemura S. J. Appl. Phys., 51 6149-59 (1980).
- [28] Oliveira E. A., Figueredo Neto A. M., Durand G., Phys. Rev. A 44, R825 (1991).
- [29] Oliveira E. A., Photinos, P. J., Figueredo Neto A. M., Liq. Cryst., 14, 837, (1993).
- [30] Oliveira E. A., Barbero G., Figueredo Neto A. M., Phys. Rev. E 54, 5830 (1996a).
- [31] Oliveira E. A., Barbero G., Figueredo Neto A. M., Zvezdin A. K., Phys. Rev. A 222, 113 (1996b).

- [32] Oliveira E. A., Metout B. and Lorman V. L., Phys. Lett. A 231, 283 (1997).
- [33] Oliveira E. A, Teses de Livre Docência, "*Efeitos de superfície em cristais líquidos liotrópicos*", Universidade de São Paulo, (1998).
- [34] Papell S. S., Patente: USA - 3215572 (1965).
- [35] Priestley E. B., "*Introduction to liquid crystals*" Clarendon Press - Oxford (1975).
- [36] Rapini A., Papoular M., J. Physique C4, 30 54, (1969).
- [37] Reinitzer F., Mh. Chem., 9, 421 (1888).
- [38] Ribas A. M., Evangelista L. R., Palangana A. J., Oliveira E. A., Phys. Rev. E 51, R5204, (1995).
- [39] Roath S. , J. Mag. Mag. Mater., 122, 329 (1993).
- [40] Rosenblatt C., Phys. Rev. Lett 53, 791, (1984).
- [41] Ruuge E. K. and Rusetski A. N., J. Mag. Mag. Mater., 122, 335 (1993).
- [42] Sonin a. A., "*The surface physics of liquid crystals*", Gordon and Breach Pub., Luxembourg (1995).
- [43] Thieghi L. T., Teses de mestrado "*Comportamento Crítico não Universal na Transição de Fases Nemática Unicaxial-Biaxial em uma Mistura Liotrópica*", Universidade de São Paulo, (1998).
- [44] Tourinho F. A. ,Franck R. ,Massart R. , J. Mat. Sci., 25, 3245 (1990).
- [45] Turchiello R. F., Oliveira E. A., Phys. Rev. E 54, 1618, (1996).
- [46] Vogeler T., Kreuzer M., de Jeu Lu H. and Eidenschink R., Appl. Phys. Lett., 62, 15, (1993).
- [47] <http://www.apf-ferrofluidics.com>.
- [48] <http://www.ferro.com>.
- [49] Yang, K. H., Rosenblatt C., Appl. Phys. Lett. 43, 62, (1983).

Capítulo 2:
Fundamentos
Teóricos

2.1 Cristais líquidos

2.1.1 Definição do parâmetro de ordem

A simetria da fase nemática é menor que a apresentada por uma fase líquida isotrópica à alta temperatura, outra forma de expressar isto, é dizendo que a fase nemática é “*mais ordenada*”. Isso pode ser expresso quantitativamente, definindo-se um parâmetro de ordem que apresente as seguintes características; ele deve ser não nulo na fase nemática, e anular-se, por razões de simetria, na fase isotrópica. Em alguns sistemas uma eleição adequada do parâmetro de ordem é óbvia. Por exemplo, num ferromagneto, o parâmetro de ordem é a Magnetização $\mathbf{M}$ este é um vetor com três componentes independentes M_α . Na fase nemática a escolha é menos trivial [3].

A estrutura e simetria observada num cristal líquido nemático, permite-nos instituir um único parâmetro de ordem o qual será suficiente para descrever a estrutura da fase. O ordenamento no ângulo polar distingue a fase nemática da fase líquida isotrópica, porém, ele não é um parâmetro de ordem conveniente. Por analogia com o ferromagnetismo, pode-se esperar que a projeção da molécula ao longo do diretor $\hat{\mathbf{n}}$, $\langle \cos \theta \rangle$, seja um parâmetro de ordem natural, mas ele se anula pois os estados $-\hat{\mathbf{n}}$ e $\hat{\mathbf{n}}$ são indistinguíveis. Assim, para prevenir que o parâmetro de ordem descreva situações nas quais a fase nemática é polarizada (como num ferronemático polarizado com os polos norte up) nós usaremos $\langle \cos^2 \theta \rangle$ em lugar de $\langle \cos \theta \rangle$.

Quando todas as moléculas estão alinhadas paralelas a $\hat{\mathbf{n}}$, $\theta = 0$ ou $\theta = \pi$, $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$. Por outro lado, se a orientação das moléculas estão distribuídas ao acaso, nós teríamos $\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3}$.

Tradicionalmente numa transição ordem-desordem, o parâmetro de ordem é escolhido de tal maneira que na fase completamente ordenada seja igual a 1 e na fase totalmente desordenada e igual a 0. A partir dos valores médios descritos anteriormente, podemos mostrar que o parâmetro de ordem para um cristal líquido nemático é

$$\begin{aligned} S &= \langle P_2 \rangle = \frac{1}{2}(3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1) \\ S &= 1 \text{ para a fase nemática} \\ S &= 0 \text{ para a fase isotrópica} \end{aligned} \tag{2.1}$$

Os valores de S entre 0 e 1 descrevem o grau de ordenamento intermediário entre a fase completamente isotrópica e a fase completamente ordenada [9]. Portanto S é definido de

um ponto de vista microscópico, considerando uma média estatística do comportamento molecular individual.

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

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

$$\chi_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{bmatrix}, \quad (2.2)$$

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

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

$$Q_{\alpha\beta} = G(\chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} \chi_{\gamma\gamma}). \quad (2.3)$$

O tensor $Q_{\alpha\beta}$ é um tensor real, simétrico e de traço nulo. A constante de normalização G é definida convenientemente para ter $Q_{zz} = 1$, em um sistema completamente ordenado. Assim, com os eixos α e β escolhidos convenientemente para diagonalizar o tensor, o parâmetro de ordem pode ser escrito, na sua forma mais geral, incluindo todas as possíveis simetrias da fase nemática, como:

$$Q_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} Q_1 & 0 & 0 \\ 0 & Q_2 & 0 \\ 0 & 0 & -(Q_1 + Q_2) \end{bmatrix}. \quad (2.4)$$

2.2 Teoria elástica contínua

Num cristal líquido nemático ideal, as moléculas estão em média alinhadas ao longo de uma direção comum, o diretor ($\pm \mathbf{n}$). O sistema é uniaxial quando o tensor parâmetro de ordem tem a forma

$$Q_{\alpha\beta} = Q(T) \left(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right). \quad (2.5)$$

Porém, em circunstâncias reais a configuração observada do diretor não é uniforme, devido a efeitos de campos externos (ex. magnéticos ou elétricos) que agem sobre as moléculas e condições de contorno impostas pelas superfícies que confinam a amostra (ex. as paredes do porta-amostra). Por isso o parâmetro de ordem pode variar de uma região à outra no material, isto é $Q = Q(r)$. Em geral, as variações espaciais do parâmetro de ordem ocorrem em uma distância l , da ordem de $1\mu m$, tipicamente maior que as dimensões moleculares a , ($a \sim 20\text{\AA}$). Portanto, o cristal líquido nemático pode ser tratado como um meio contínuo e as deformações podem ser descritas usando a teoria contínua que desconsidera os detalhes da estrutura na escala molecular [3].

2.2.1 Equação fundamental

A orientação das moléculas é descrita por um vetor unitário, $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ que varia lentamente com $\mathbf{r}$ de forma que existam as derivadas $\frac{\partial \mathbf{n}_i}{\partial \mathbf{r}_j}$. Vamos impor um certo estado de distorção, descrito por um campo diretor variável $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, ao cristal líquido nemático e chamaremos F_d a energia livre (por cm^2 de material nemático) do estado distorcido.

E consideraremos as seguintes suposições sobre este sistema [3]:

A- As variações de $\mathbf{n}$ são pequenas na escala molecular

$$a \nabla \mathbf{n} \ll 1. \quad (2.6)$$

B- As únicas forças de importância entre as moléculas são forças de curto alcance.

Também as seguintes condições devem ser impostas a F_d

1. F_d deve ser uma função par em $\mathbf{n}$, porque os estados $\mathbf{n}$ e $-\mathbf{n}$ são indistinguíveis.

2. Não há nenhum termo linear em $\nabla \mathbf{n}$. Os únicos termos lineares são os invariantes por rotação e eles são

- $\nabla \cdot \mathbf{n}$; o qual é excluído pela suposição 2.6.
- $\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n}$; ele muda de sinal pelas transformações $x \rightarrow x, y \rightarrow y, z \rightarrow z$, e estas não são permitidas para materiais centro-simétricos

3. F_d deve ser uma função escalar. Os termos em F_d da forma $\nabla \cdot \mathbf{u}$, onde $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ é um vetor campo arbitrário, que representam certas contribuições da superfície a F_d , podem ser omitidos, pois estamos considerando apenas as propriedades do volume.

De acordo com a suposição 2.6 podemos expandir F_d em série de potências em termos de n_α e dn_α/dx_β (onde x é a variável espacial e os subscritos $\alpha, \beta = 1, 2, 3$ indicam as componentes ao longo dos três eixos ortogonais do sistema coordenado cartesiano). Retendo somente os primeiros termos não nulos da série, podemos escrever F_d da seguinte forma [5]:

$$F_d = \frac{1}{2} \{ k_{11} [\nabla \cdot \mathbf{n}]^2 + k_{22} [\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n}]^2 + k_{33} [\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}]^2 \}. \quad (2.7)$$

2.2.2 Constantes elásticas

As constantes k_{11} , k_{22} , k_{33} introduzidas na equação 2.7 são as constantes elásticas associadas às deformações do tipo “*splay*”, “*twist*”, e “*bend*”, respectivamente (figura 2.1) [3].

As constantes devem ser positivas, senão a energia do estado de equilíbrio não corresponde a um mínimo da energia livre. As constantes elásticas têm as dimensões de $[\frac{\text{energia}}{\text{comprimento}}]$. Nós esperamos, por um argumento puramente dimensional, que elas sejam da ordem de $\frac{U}{a}$, onde $U \sim 2\text{kcal/mol}$ é a energia típica de interação entre moléculas e $a \simeq 14\text{\AA}$ é a dimensão molecular, obtemos então que k é da ordem de $\sim 10^{-6}\text{dynes}$.

2.2.3 Efeitos do campo externo

As moléculas de um cristal líquido nemático são diamagnéticas, eletricamente polarizáveis e anisotrópicas em suas propriedades magnéticas e elétricas, e portanto a aplicação de um campo externo (magnético ou elétrico) contribui para a densidade de energia livre,

Figura 2.1: Tipos de deformações do vetor diretor

com um termo que é de sinal oposto ao da densidade de energia de distorção, pois o campo externo auxilia no alinhamento das moléculas.

Primeiramente vamos considerar o caso de um campo magnético aplicado à amostra de cristal líquido, e para isso precisamos conhecer quantitativamente o efeito do campo $\mathbf{H}$ no diretor do nemático $\mathbf{n}$.

A magnetização $\mathbf{M}$ induzida por $\mathbf{H}$ apresenta a seguinte forma, se $\mathbf{H}$ forma um ângulo arbitrário com $\mathbf{n}$,

$$\mathbf{M} = \chi_{\parallel} \mathbf{H} + (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) (\mathbf{H} \cdot \mathbf{n}) \cdot \mathbf{n}, \quad (2.8)$$

onde $\chi_{\parallel}$ e $\chi_{\perp}$ são as susceptibilidades diamagnéticas por unidade de volume, paralela e perpendicular ao vetor $\mathbf{n}$, respetivamente. A diferença $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp} = \chi_a$ representa a anisotropia local. Vamos assumir que $\chi_{\parallel} > \chi_{\perp}$, isto é, χ_a é positiva. Usando a definição de trabalho por unidade de volume realizado pelo campo magnético e a equação 2.8, pode-se obter o termo de contribuição do campo magnético à energia livre. Isto é,

$$F_M = \int_0^H \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} = -\frac{1}{2} \chi_{\perp} H^2 - \frac{1}{2} \chi_a (\mathbf{H} \cdot \mathbf{n})^2. \quad (2.9)$$

O termo $\frac{1}{2} \chi_{\perp} H^2$ na equação 2.9 é independente da orientação molecular, isto é não depende de $\mathbf{n}$, e pode ser omitido em todos os casos que serão discutidos nas próximas secções. Então a equação 2.9 resulta em:

$$F_M = -\frac{1}{2} \chi_a (\mathbf{H} \cdot \mathbf{n})^2. \quad (2.10)$$

Usando argumentos similares aos apresentados anteriormente, podemos obter a contribuição do campo elétrico à energia livre:

$$F_E = -\frac{1}{8\pi} \Delta\epsilon (\mathbf{E} \cdot \mathbf{n})^2, \quad (2.11)$$

onde $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ é a diferença entre as constantes dielétricas paralelas e perpendiculares ao vetor diretor local.

Podemos agora escrever a equação da densidade de energia livre de um sistema sob ação de campos externos:

$$\mathcal{F} = F_d + F_M + F_E, \quad (2.12)$$

$$\mathcal{F} = \frac{1}{2} \{ k_{11} [\nabla \cdot \mathbf{n}]^2 + k_{22} [\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n}]^2 + k_{33} [\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}]^2 \} - \frac{1}{2} \chi_a (\mathbf{H} \cdot \mathbf{n})^2 - \frac{1}{8\pi} \Delta\epsilon (\mathbf{E} \cdot \mathbf{n})^2. \quad (2.13)$$

2.2.4 Aplicações da teoria elástica continua

Para aplicação da equação 2.13, admite-se uma forma funcional para $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, e procura-se minimizar a energia livre total

$$F = \int_{vol} \mathcal{F} d^3r, \quad (2.14)$$

de acordo com as condições de contorno, obtendo-se as equações de Euler-Lagrange para cada uma das variáveis consideradas na minimização. Em geral, o resultado dessa minimização é um conjunto de equações diferenciais, acopladas, de resolução complexa. Para simplificar o problema é comum fazer uma aproximação na equação 2.13, que é considerar as três constantes elásticas iguais. isto, é:

$$k_1 = k_2 = k_3 = K \quad (2.15)$$

Dessa maneira a equação 2.13 pode ser escrita de uma forma mais simple

$$\mathcal{F} = \frac{K}{2} \left\{ [\nabla \cdot \mathbf{n}]^2 + [\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n}]^2 + [\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}]^2 - \frac{\chi_a}{K} (\mathbf{H} \cdot \mathbf{n})^2 - \frac{1}{4\pi} \frac{\Delta\epsilon}{K} (\mathbf{E} \cdot \mathbf{n})^2 \right\}. \quad (2.16)$$

Este procedimento de aproximação para uma única constante facilita grandemente os cálculos, permitindo uma boa descrição qualitativa do comportamento do cristal líquido.

2.2.5 Comprimento de coerência magnética

Consideremos uma amostra semi-infinita de cristal líquido nemático com anisotropia de susceptibilidade diamagnética positiva, de um lado em contato por uma superfície tratada, de forma que na superfície o diretor se orienta paralelo ao eixo x , como é ilustrado na figura 2.2.

Figura 2.2: Distorção do diretor quando as moléculas possuem orientação inicial (antes de ligar o campo), paralelas ao eixo x . Assume-se que as moléculas nemáticas são diamagnéticas e possuem anisotropia positiva.

Um campo magnético é aplicado na direção z , fazendo com que o diretor se oriente nesta direção, longe da superfície. Pode-se observar que há uma região de transição da superfície até o volume, onde a orientação das moléculas varia no espaço, até estarem completamente orientadas na direção de $\mathbf{H}$.

Através da figura obtemos que:

$$n_x = \sin \theta(z), \quad n_y = 0, \quad n_z = \cos \theta(z),$$

sendo $\mathbf{n}(\mathbf{r}) = n_x \hat{\mathbf{i}} + n_y \hat{\mathbf{j}} + n_z \hat{\mathbf{k}}$.

Utilizando a condição de constante única, e levando em conta a energia de interação com o campo magnético, equação (2.16), temos que:

$$F(\theta, \partial\theta/\partial z) = \frac{1}{2}K \left\{ \left[\frac{\partial\theta(z)}{\partial z} \right]^2 - \frac{\chi_a}{K} [H \cos \theta(z)]^2 \right\}. \quad (2.17)$$

Substituindo esses valores na equação (2.14) e aplicando as condições de Euler-Lagrange, temos:

$$\frac{K}{H^2 \chi_a} \frac{d^2 \theta(z)}{dz^2} - \sin \theta \cos \theta = 0. \quad (2.18)$$

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

Multiplicando ambos os termos por $\left(\frac{d\theta}{dz}\right)$ e utilizando a relação:

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dz} \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 = \frac{d^2 \theta}{dz^2} \left(\frac{d\theta}{dz} \right), \quad (2.19)$$

temos:

$$\frac{\xi^2}{2} \frac{d}{dz} \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 = \sin \theta \cos \theta \frac{d\theta}{dz},$$

efetuando a integral os dois lados da equação anterior, obtemos:

$$\left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 = C + \frac{\sin^2 \theta}{\xi^2}. \quad (2.20)$$

A constante de integração é fixada utilizando a condição de contorno $z \rightarrow \infty, \theta \rightarrow 0$ e $\frac{d\theta}{dz} \rightarrow 0$, logo, $C = 0$, portanto:

$$\frac{d\theta}{dz} = \pm \frac{\sin \theta}{\xi}. \quad (2.21)$$

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

$$\theta(z) = 2 \arctg \left\{ \exp \left[\frac{-z}{\xi} \right] \right\}. \quad (2.22)$$

Esta solução é válida para $z \geq 0$, e mostra que a orientação das moléculas é paralela ao campo, exceto em uma pequena região próxima à superfície de contorno ($z = 0$), ao longo de uma espessura ξ , veja figura 2.3.

Como podemos ver, ξ define a escala dos fenômenos magnéticos nos cristais líquidos nemáticos. Para valores típicos dos CLL: $K \sim 10^{-6} \text{ dyne}$, $\chi_a \sim 10^{-8}$ e $H \sim 10 \text{ KG}$ obtemos $\xi \sim 10 \mu\text{m}$.

Figura 2.3: Ângulo de deformação do diretor em função do campo da distância da parede. A distância está representada em unidades de ξ

2.3 Transição de Freedericksz

Vamos considerar uma cela de cristal líquido nemático, onde o diretor possui uma orientação preferencial $\mathbf{n}_0$ perpendicular à superfície, em ambas as paredes da cela, como mostra a figura 2.4. Esta análise foi feita primeiramente por Freedericksz em 1927 [6], observando interessantes mudanças nas suas propriedades ópticas, quando era aplicado um campo magnético externo normal ao diretor (direção- x na figura 2.4). Ele percebeu a existência de um campo crítico (H_C), abaixo do qual não há orientação das moléculas de cristal líquido. Posteriormente, Zocher [11] mostrou que a observação de Freedericksz pode ser explicada aplicando-se a teoria elástica contínua.

A observação de Freedericksz é hoje um fenômeno bem estudado, com muitas aplicações em “displays” de cristal líquido. Utilizaremos então o problema proposto por Free-

Figura 2.4: Representação dos vetores diretores locais numa cela de Freederickz.

dericksz para calcular o campo crítico $\mathbf{H}_C$, para isso precisamos assumir duas condições:

1. o ancoramento entre o cristal líquido e a superfície é forte, isto é, as condições de contorno impostas pela superfície são sempre satisfeitas, independente da intensidade do campo magnético aplicado.
2. A direção preferencial de alinhamento na superfície é normal ou paralela a superfície de contorno [3].

Consideramos que no estado não perturbado o campo magnético $\mathbf{H}$ não exerce influência na orientação local do diretor local ($\mathbf{n} = \mathbf{n}_0$), caso mais geral, para $\mathbf{H}$ ligeiramente maior que $\mathbf{H}_C$, de forma que $\mathbf{n} = \mathbf{n}_0 + \delta\mathbf{n}$. Assumimos ainda que a distorção ocorre apenas na direção z . Utilizando a aproximação de constante única, a energia de distorção da equação (2.16) torna-se:

$$F_d = \frac{1}{2}K \left[\frac{\partial \delta\mathbf{n}}{\partial z} \right]^2. \quad (2.23)$$

O termo relativo à contribuição magnética será:

$$F_M = -\frac{1}{2}\chi_a H^2 \delta\mathbf{n}^2. \quad (2.24)$$

É conveniente analisar $\delta \mathbf{n}$ em séries de Fourier, $\delta \mathbf{n} = \sum_q \delta n_q \sin(qz) \hat{\mathbf{k}}$, onde: $q = v\pi/d$ (v é uma variável positiva). Aplicando essa forma de $\delta \mathbf{n}$ nas equações (2.23) e (2.24), temos:

$$F_d = \frac{1}{2} K \sum_q q^2 \delta n_q^2 \cos^2(qz), \quad (2.25)$$

$$F_M = -\frac{1}{2} \chi_a H^2 \sum_q \delta n_q^2 \sin^2(qz). \quad (2.26)$$

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

$$\frac{F}{A} = \int (\langle F_d \rangle + \langle F_M \rangle) dz, \quad (2.27)$$

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

$$F = A \frac{d}{4} \sum_q \delta n_q^2 (Kq^2 - \chi_a H^2), \quad (2.28)$$

onde A é a área da parede da cela. O estado homogêneo, não distorcido é estável para campos baixos, enquanto $\chi_a H^2 < Kq^2$, para qualquer valor de δn_q . O estado distorcido é estável para campos altos quando $\chi_a H^2 > Kq^2$. A situação crítica ocorre para $\chi_a H^2 = Kq^2$.

Assim determina-se o campo crítico, a partir do qual começa a haver distorção no volume. Considerando $q = \pi/d$, logo:

$$\chi_a H_C^2 = K \left(\frac{\pi}{d} \right)^2 \quad (2.29)$$

$$H_C = \frac{\pi}{d} \left(\frac{K}{\chi_a} \right)^{1/2}. \quad (2.30)$$

Figura 2.5: Deformação da orientação das moléculas em função do campo magnético aplicado, a partir de H_c .

A equação (2.30) representa a observação feita por Freedericksz, $H_c \propto 1/d$, indicando uma transição orientacional a partir de um certo valor crítico do campo magnético (H_c), de uma configuração não perturbada para uma perturbada. A figura 2.5 representa como a deformação das moléculas varia com o campo magnético externo.

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

2.4 Modelo “*Dry-friction*”

Vamos a analisar o caso de uma amostra planarmente orientada. Ela é submetida a um campo externo $\mathbf{H}$ paralelo às superfícies, originando-se um torque (Γ) perpendicular à superfície, e tende a orientar o diretor paralelo ao campo externo, se a anisotropia diamagnética é positiva [8].

O processo de reorientação depende fortemente da natureza das interações entre as moléculas do cristal líquido e as moléculas do substrato, que resultam em uma orientação preferencial das moléculas em contato com a superfície. Se há ancoramento forte, a orientação média das moléculas na superfície permanece inalterada, independente do torque aplicado. Claro que esta situação é um caso limite, o qual corresponde a uma energia da

Figura 2.6: Representação esquemática da distorção induzida por um campo magnético à amostra de cristal líquido nemático.

superfície muito grande com respeito à energia relacionada à interação com o campo externo.

Consideremos agora o caso em que as energias são comparáveis. Isto significa que se H é maior que um certo valor crítico, então o Γ é suficiente para quebrar as ligações entre as moléculas e a superfície, isto é, o diretor poderá orientar-se paralelo ao campo aplicado. Se H é removido quando n está paralelo a H , a orientação final do cristal líquido nemático permanece estável, pois todas as orientações da superfície se supõem equivalentes. Isto não significa que as moléculas na superfície sejam livres para mover-se.

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

Chamaremos de Γ_d o torque aplicado pelo substrato às moléculas da superfície, devido

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

$$\frac{K}{\xi} [\cos^2(\Theta - \Phi_0) - \cos^2(\Theta - \Phi)]^{\frac{1}{2}} = \Gamma_d. \quad (2.31)$$

A condição crítica é obtida quando $\Gamma_e(H) = \Gamma_c$ e isso ocorre para um certo campo crítico, $\mathbf{H}_c^*$, que será chamado de *campo magnético crítico*. Para $\mathbf{H} = \mathbf{H}_c^*$, e assumindo que $\Phi = \Phi(\pm d/2) = 0$ e $\Phi_0 = \Theta$ ($\mathbf{n} \parallel \mathbf{H}$, no volume), na equação 2.31. Assim, o torque crítico que deve ser aplicado à camada superficial para permitir o processo de reorientação é:

$$\frac{K}{\xi^*} \sin \Theta = \Gamma_d = \Gamma_c, \quad (2.32)$$

que define o valor de $H_C^*(\Theta)$:

$$H_C^*(\Theta) = \frac{\Gamma_d}{\sin \Theta \sqrt{K \chi_a}}. \quad (2.33)$$

H_C^* é determinado experimentalmente, o valor de Γ_d pode ser determinado pela equação 2.33.

Para o caso em que $\mathbf{H} > \mathbf{H}_c^*$, $\Phi_s = \Phi(\pm d/2) \neq 0$, Φ_s é então obtido pela condição $\tau_s = \tau_d$, isto, e $\Phi_0 = \Theta$ obtemos da equação 2.31 que

$$\Phi_s = \Theta - \arcsin \left[\frac{H_C^*(\Theta) \sin \Theta}{H} \right]. \quad (2.34)$$

Da equação 2.34, pode-se observar que:

1. Para $H < H_c^*$ o processo é reversível e $\Phi_s = 0$, (curva OA na figura 2.7). O estado de equilíbrio com $H \neq 0$ é um estado distorcido. Se o campo é removido, a orientação do diretor no volume relaxa, para a orientação inicial. A amostra se comporta como se houvesse ancoramento forte.
2. Para $H > H_c^*$, temos que $\Phi_s \neq 0$, e o valor de Φ_s depende agora da intensidade do campo aplicado. Observa-se que Φ_0 , cresce ao longo da curva OAB na figura 2.7. Se em B o campo é removido, Φ_0 descreve a curva BCD (figura 2.7). Neste caso

Figura 2.7: Ângulo do volume (Φ_0) e ângulo da superfície (Φ_s) em função do campo magnético externo

pode-se observar que a orientação da superfície é diferente da orientação do volume, então há um processo de relaxação devido ao torque elástico, até que a orientação no volume seja paralela à da superfície. Ao remover o campo a orientação do diretor não é mais paralela à orientação inicial. Neste caso o diretor possui uma orientação intermediária entre a orientação inicial e a imposta pelo campo magnético aplicado, isto é, o que caracteriza o estado de equilíbrio. O processo de reorientação é um processo irreversível.

2.4.1 Modelo “*Dry-friction*” mais interação elástica na superfície

Os resultados experimentais mostraram um comportamento mais complexo (isto será discutido no capítulo 4). Para explicar o comportamento observado, Vega et.al [10]. reanalisaram o modelo proposto na secção anterior, considerando também uma energia de interação elástica na superfície, descrita pela expressão de Rapini-Papoular. Assim o torque na superfície será dado por

$$\Gamma_s = \frac{w}{2} \sin(2\Phi) + \Gamma_d, \quad (2.35)$$

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

$$\frac{w}{2} \sin(2\Phi) + \Gamma_d = \frac{K}{\xi} \sin(\Theta - \Phi). \quad (2.36)$$

Quando o torque aplicado na superfície é maior que um torque crítico Γ_c , o diretor na superfície é ainda paralelo a $\mathbf{n}_o$ e $\Phi = 0$. O torque crítico continua sendo dado pela equação 2.32. A dependência de $\Phi(H)$ é obtida substituindo-se o valor de Γ_d na equação 2.35, resultando em :

$$\frac{1}{\xi} = \frac{\frac{w}{2K} \sin(2\Phi_s) + \frac{1}{\xi^*} \sin \Theta}{\sin(\Theta - \Phi_s)}. \quad (2.37)$$

2.5 Ferronemáticos

2.5.1 Introdução

Para observar efeitos magnéticos em cristais líquidos (termotrópicos ou liotrópicos), precisa-se aplicar campos magnéticos intensos ($H \sim 10^4 G$) isto deve-se ao fato de que a susceptibilidade diamagnética é muito pequena ($\sim 10^{-8}$) [3]. Para superar esta limitação Brochard e de Gennes [1] propuseram dopar o cristal líquido com grãos ferromagnéticos, a fim de reduzir o campo necessário para orientar magneticamente o cristal líquido. Através de esse “*Doping*”, o campo magnético necessário pode ser reduzido por um fator de 10^3 .

Assim, a orientação das moléculas do cristal líquido pode ocorrer devido às interações com o campo magnético e também pelo acoplamento mecânico das moléculas de cristal líquido com os grão de ferrofluido [1].

1. Efeito do campo magnético do grão

Mesmo para um grão esférico, a distribuição do campo em torno do grão é anisotrópica. Portanto, haverá uma direção preferencial do momento magnético na fase nemática dopada com ferrofluido. Mas esse efeito é pequeno para grãos pequenos, e devido ao decaimento do campo magnético por um fator $1/r^3$, a configuração nemática é perturbada somente nas vizinhanças do grão.

A energia livre na presença do campo magnético é em primeira ordem:

$$F = F_o(\mathbf{n}_o) - \frac{1}{2} \chi_a \int [\mathbf{n}_o(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r})]^2 dV, \quad (2.38)$$

onde $\mathbf{n}_o(\mathbf{r})$ é um vetor unitário que descreve a configuração não perturbada da fase nemática e χ_a é a susceptibilidade diamagnética. F depende do ângulo entre o eixo nemático $\mathbf{n}_o$ e o momento magnético $\boldsymbol{\mu}$. O termo de acoplamento $F_{n_o\mu}^{\parallel} - F_{n_o\mu}^{\perp}$ (a diferença na energia entre a configuração em que $\mathbf{n}_o$ e $\boldsymbol{\mu}$ são paralelos e perpendiculares, respectivamente) é da ordem de $\frac{1}{2}\chi_a\frac{\mu^2}{V}$, onde V é o volume do grão. Tipicamente $\chi_a \sim 10^{-6}$, $V = 10^{-16}\text{cm}^3$, $\mu = 10^{-13}\text{uem}$ e $\chi_a\frac{\mu^2}{V} = 10^{-4}\text{eV} \ll k_B T$.

Portanto, o efeito da orientação do cristal líquido não ocorre devido à origem magnética, pois este efeito é muito menor que a agitação térmica das partículas.

2. Acoplamento mecânico

Para um grão elipsoidal de semi-eixo maior a e semi-eixo menor b , a energia de distorção de um cristal líquido nemático é geralmente mínima se o semi-eixo maior coincide com o eixo óptico. A energia de distorção será mínima se as moléculas alinharem-se com seu eixo de simetria paralelo ao eixo maior dos grãos, a energia é da ordem de $2Ka$, onde K é a média das constantes elásticas de Frank [3]. $2Ka$ é da ordem de $\frac{U}{ad}$, onde U é a energia típica de interação molecular e d é o diâmetro molecular. $\frac{2a}{d} \sim 1000$, e $E_{mec} \gg k_B T$.

Então, o processo de alinhamento de um ferronemático em campos magnéticos de baixa intensidade ocorre da seguinte forma: inicialmente o campo aplicado orienta os grãos magnéticos e estes homogeneamente alinhados interagem via acoplamento mecânico com as unidades básicas do cristal líquido nemático (moléculas ou agregados de moléculas), resultando no alinhamento do diretor.

2.5.2 Concentração finita de grãos

Como o processo de orientação do diretor no meio nemático é promovido pelo acoplamento mecânico entre os grãos e as moléculas, é necessário um certo número de grãos, ou seja é necessário ter uma concentração mínima de grãos para que esse acoplamento resulte em uma orientação coletiva, essa concentração é dada por

$$C_m \sim \frac{1}{D^2 L}, \quad (2.39)$$

onde L é o comprimento do grão e D é a distância ao longo do qual o diretor segue a orientação imposta pelo grão magnético.

Experimentalmente, foi determinado o valor de C_m de grãos magnéticos em função da espessura da amostra para um ferrofluido constituído de partículas de Fe_3O_4 com diâmetro de $\sim 100\text{\AA}$ (“ferrofluidics”), dispersas em um cristal líquido liotrópico na fase nemática [4].

Para uma amostra de $200\mu m$ de espessura observou-se que a concentração mínima é de $C_m \sim 10^9 \text{ grãos}/cm^3$.

2.5.3 Interação dos ferronemáticos com o campo magnético

Consideremos um ferronemático, composto por um cristal líquido nemático dopado com ferrofluido, ocupando um espaço definido por $z > 0$ e uma concentração de grãos (C_g) maior que a concentração mínima (C_m). Assumimos que a superfície que confina o material, está localizada em $z = 0$, as moléculas estão orientadas ao longo da direção x e que o ancoramento é forte. Aplica-se um campo magnético na direção y como se mostra na figura 2.8. Perto da parede existe uma camada onde a orientação é intermediária entre a orientação imposta pela superfície e a orientação imposta pelo campo magnético.

Figura 2.8: Esquema da deformação de um ferronemático perto da superfície, sob a aplicação de um campo magnético.

A energia livre do ferronemático pode ser descrita através da teoria elástica contínua. Isto é, consideramos o ferronemático como um meio contínuo. Então, a energia livre do

ferronemático na presença de um campo magnético é dada pela seguinte equação

$$F_{fm} = F_{CL} - \mathbf{M} \cdot \mathbf{H} + \frac{fk_B T}{V} \log f. \quad (2.40)$$

O primeiro termo da equação 2.40 é a energia livre total de um cristal líquido nemático em presença de um campo magnético:

$$F_{Cl} = \frac{1}{2} K_{22} \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 - \frac{1}{2} \chi_a [\mathbf{n}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r})]^2. \quad (2.41)$$

O segundo termo da equação 2.40 representa o acoplamento entre os grãos e o campo magnético. O vetor magnetização média $\mathbf{M}$, é dado por

$$\mathbf{M} = M_s f \mathbf{n}, \quad (2.42)$$

onde f é o fator de preenchimento e definido da seguinte forma

$$f = C_g V_g. \quad (2.43)$$

O segundo termo da equação 2.40 pode ser escrito como [3];

$$M \mathbf{n} \cdot \mathbf{H} = \frac{1}{2} \chi_f [\mathbf{n}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r})]^2. \quad (2.44)$$

Chanterell e colaboradores [2] mostraram que os ferrofluidos comportam-se como materiais super-paramagnéticos, e sua susceptibilidade magnética, χ_f , é dada por:

$$\chi_f = 5,79 \times 10^{-4} \frac{C M_s D^6 \exp(4,5 \sigma^2)}{k_B T}, \quad (2.45)$$

onde M_s é a magnetização de saturação do material do grão magnético, D é o diâmetro médio dos grãos, σ é o desvio padrão do diâmetro reduzido, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e C é a concentração dos grãos magnéticos de ferrofluido.

Assim, a densidade de energia livre de um ferronemático na presença de um campo magnético pode ser escrita como

$$F_{fm} = \int_o^\infty \left[\frac{1}{2} K_{22} \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 - \frac{1}{2} (\chi_a + \chi_f) [\mathbf{n}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{H}(\mathbf{r})]^2 + \frac{fk_B T}{V} \log f \right] dV, \quad (2.46)$$

onde $(\chi_a + \chi_f)$ é considerada a anisotropia de susceptibilidade magnética efetiva (χ_e) do ferronemático.

Da minimização da energia livre em relação a φ , obtem-se a seguinte equação:

$$-K_{22} \frac{d^2 \varphi}{dz^2} + \chi_e H^2 \sin \varphi = 0. \quad (2.47)$$

Da equação 2.47 pode-se obter o comprimento de coerência magnética

$$\xi^2 = \frac{K_{22}}{\chi_e H^2}, \quad (2.48)$$

que corresponde à espessura da região de transição perto da superfície, onde existe uma grande distorção devido ao ancoramento forte.

2.6 Nemáticos Preenchidos

A estabilização da orientação dos diferentes estados depende da reconstrução dos aglomerados formados pelas partículas [7]. Se assumimos um forte ancoramento do diretor do nemático na superfície das partículas que formam o esqueleto, não só as superfícies agem elasticamente sobre o diretor, mas o diretor também age na superfície e assim nas partículas. A reorientação do diretor produzida pela aplicação de um campo externo pode influenciar na reorientação das partículas. Durante este processo as ligações hidrogênio podem-se quebrar e se refazer com a orientação da superfície em concordância com o alinhamento do diretor. O torque exercido pelo diretor sobre a superfície pode ser estimado da seguinte maneira; o torque por unidade de superfície em um processo da transição de Freedericksz é dado por [3]:

$$\Gamma = \frac{K}{L} (\theta_L - \theta_0), \quad (2.49)$$

onde $K \approx 5 \times 10^{-7} \text{ dyne}$ é a constante elástica típica do nemático; $L \approx 50 \text{ nm}$ é a metade do tamanho do domínio num nemático preenchido, e θ_L e θ_0 são os ângulos entre o diretor e o campo na metade do domínio e a superfície, respectivamente. Tomando $\theta_L - \theta_0 \approx 1$ isto nos conduz a um torque por unidade de superfície de $\Gamma \approx 0,1 \text{ dyne/cm}$. A multiplicação deste valor pela área de uma partícula nos dá o máximo torque por partícula. Para uma esfera de diâmetro de 7 nm , esta área pode ser aproximado para $100 \text{ nm}^2 = 10^{-2} \text{ cm}^2$, o

qual nos conduz a um valor do torque por partícula de $\Gamma \approx 10^{-13} \text{dyne cm}$; e a energia envolvida é

$$U \approx \Gamma \times \theta \approx 10^{-13} \text{erg}. \quad (2.50)$$

Esse valor pode ser comparado à energia da ligação de hidrogênio (U_{LH}) entre as partículas, a qual é tipicamente do ordem de

$$U_{LH} \approx 10 \text{kJ/mol} \approx 1,7 \times 10^{-13} \text{erg/ligação} \quad (2.51)$$

Pode-se então concluir que as ordens de magnitude são bem comparáveis. Isto significa que é razoável supor que as ligações hidrogênio possam ser quebradas, e e formarem em outras direções. Conseqüentemente o processo completo não requer que a energia seja fornecida. Estes efeitos envolvem energias maiores que $k_B T$ à temperatura ambiente, então pode-se esperar que depois da reorientação as partículas de aerossol tenham uma nova configuração a qual permanece estável.

Bibliografia

- [1] Brochard F., de Gennes P. G., J. Phys., 31 691, (1970).
- [2] Chantrell R. W., Popplewell J. and Charles S. W., IEEE Trans. Magn. 14, 975, (1978).
- [3] de Gennes P. G., Prost J., "*The physics of liquid crystals*", Clarendon Press, Oxford (1975).
- [4] Figuereido Neto A. M. and Saba M. M. Phys. Rev. A, 34, 4 (1986).
- [5] Frank F. C., Faraday Soc. Disc., 25, 19, (1958).
- [6] Freedericksz V. and Rapiewa, Z. Physik, 42, 532, (1927).
- [7] Kreuzer M., Tschudi T., de Jeu W. H. and Eidenschink R., Appl. Phys. Lett. 62 (15) (1993).
- [8] Oliveira E. A., Barbero G., Figuereido Neto A. M., Zvezdin A. K., Phys. Rev. A 222, 113 (1996b).
- [9] Priestley E. B., "*Introduction to liquid crystals*" Clarendon Press - Oxford (1975).
- [10] Vega L. M. , Bonvent J. J., Barbero G. and Oliveira E. A., J. Phys. Rev. e 57, 4, (1998).
- [11] Zocher H., Trans. Faraday Soc., 299, 945, (1933).

Capítulo 3:
Técnicas
experimentais

3.1 Preparação das amostras

3.1.1 Cristais líquidos

Temos interesse em estudar os cristais líquidos liotrópicos, que apresentam um diagrama de fases bastante rico com ambas fases nemática uniaxial, discótica (N_D) e calamítica (N_C) e a fase nemática biaxial (N_{BX}). A mistura que nós utilizamos neste trabalho, foi preparada com os seguintes compostos e com as seguintes proporções em peso:

- Laurato de potássio: $(CH_3(CH_2)_{10}COOK)$ 29.4%.
- Decanol: $(CH_3(CH_2)_8CH_2OH)$ 6.6%.
- Água: H_2O , 64.0%

Uma das vantagens de se usar esta mistura é que muitos parâmetros são conhecidos, tais como constantes elásticas [2] [3], anisotropia de susceptibilidade magnética [6] e também outros parâmetros microscópicos [9] [1].

O laurato de potássio foi sintetizado e recristalizado em etanol absoluto no Laboratório de Química do Instituto de Física (USP), sendo a água destilada no mesmo laboratório. O Decanol foi fornecido pela FLUKA e repurificado no laboratório antes mencionado, por processo de congelamento. Esses compostos foram mantidos em recipientes fechados e em ambiente seco, para evitar a absorção de água.

As amostras foram pesadas numa balança analítica com precisão de 0.0005g e misturadas em tubos de vidro, devidamente limpos e secos. Os tubos foram selados com filme de parafina para evitar a perda de água, por evaporação e conseqüentemente alterações nas propriedades do cristal líquido. Após feita a mistura, os tubos foram colocados num agitador mecânico e depois, centrifugados para obter uma mistura completamente homogênea. As amostras foram mantidas num ambiente com temperatura e umidade controladas.

3.1.2 Ferronemático

A amostra de cristal líquido liotrópico utilizada é a mesma que foi apresentada na seção anterior. O ferrofluido utilizado para dopar o cristal líquido, e formar o ferronemático, é uma dispersão de grãos magnéticos de Fe_3O_4 surfactado. O diâmetro médio da

partícula é da ordem de $100\text{\AA}$, dispersos em água. Foram feitas distintas amostras com concentrações diferentes de ferrofluido. A concentração de ferrofluido usada é maior que a concentração mínima ($C_m \sim 10^9 \text{grãos}/\text{cm}^3$).

A concentração de ferrofluido utilizada neste trabalho foi calculada da seguinte forma:

- Consideramos que o grão é aproximadamente esférico. O diâmetro médio da partícula é aproximadamente $100\text{\AA}$, então pode-se obter o volume de cada partícula.

$$v \simeq \frac{4}{3}\pi (50 \times 10^{-8})^3 \simeq 5.24 \times 10^{-19} \text{cm}^3.$$

- É conhecida a fração volumétrica (FV) de magnetita presente no ferrofluido.

Com esses dados e a seguinte equação, pode-se obter o número de $\text{grãos}/\text{cm}^3$,

$$N = \frac{FV}{v}. \quad (3.1)$$

Neste trabalho, foram utilizados três tipos de ferrofluidos da mesma família química, os tres são dispersões coloidais (tabela 3.1). Para todos os ferrofluidos foram calculados os números médios de partículas ($\bar{N}$) para as distintas porcentagens de magnetita.

	SERIE 700	SERIE 800	SERIE 500
Magnetita	1 a 4% por vol.	1 a 8% por vol.	0,4 a 1,1% por vol.
Dispersante	7 a 27% por vol.	6 a 60% por vol.	0,5 a 1,5% por vol.
Água	69 a 92% por vol.	32 a 96% por vol.	97,4 a 99,1% por vol.
$\bar{N} (\text{grãos}/\text{cm}^3)$	$(4,8 \pm 2,9) \times 10^{16}$	$(8,6 \pm 6,7) \times 10^{16}$	$(1,4 \pm 0,7) \times 10^{15}$

Tabela 3.1: Composição dos ferrofluidos.

Foi preparada a seguinte solução diluída de ferrofluido:

- *Ferrofluido* $50\mu\text{l}$.
- *Água* (destilada no laboratório) $500\mu\text{l}$.

Estas quantidades foram medidas com micropipetas e pipetas graduadas, resultando em um desvio de cerca de 10% na concentração final do ferrofluido.

Esta solução foi preparada e logo introduzida no tubo que contém a amostra de cristal líquido liotrópico, através de uma microseringa graduada (0 a $5\mu\text{l}$, com divisões de $0,1\mu\text{l}$). Nas seguintes proporções:

- *solução diluída de ferrofluido* 1,0 μ l
- *Cristal líquido liotrópico* 0,5ml

A concentração média de grãos por cm^3 de ferromagnético é

$$\bar{C}_{700} = 1,0 \times 10^{13} \text{grãos}/cm^3,$$

$$\bar{C}_{800} = 2,6 \times 10^{13} \text{grãos}/cm^3,$$

$$\bar{C}_{500} = 2,0 \times 10^{12} \text{grãos}/cm^3,$$

onde $\bar{C}_{700}$, $\bar{C}_{800}$ e $\bar{C}_{500}$ são as concentrações respectivas dos ferrofluidos utilizados. A partir da concentração de grãos pode-se calcular o valor da susceptibilidade efetiva do ferrofluido [7], pode-se obter as seguintes relações:

$$\chi_{700} = 23,74 \times 10^3 \chi_a, \quad (3.2)$$

$$\chi_{800} = 36,46 \times 10^3 \chi_a, \quad (3.3)$$

$$\chi_{500} = 6,34 \times 10^3 \chi_a. \quad (3.4)$$

Como nós conhecemos a anisotropia de susceptibilidade diamagnética do cristal líquido liotrópico utilizado em nossos experimentos, $\chi_a = 1 \times 10^{-8}$, podemos saber o valor da susceptibilidade efetiva do ferrofluido, substituindo este valor nas equações 3.2, 3.3 e 3.4 temos,

$$\chi_{700} = 2,374 \times 10^{-4} u.a., \quad (3.5)$$

$$\chi_{800} = 5,45 \times 10^{-4} u.a., \quad (3.6)$$

$$\chi_{500} = 6,34 \times 10^{-5} u.a. \quad (3.7)$$

3.1.3 Nemáticos preenchidos

Para preparar esta amostra, primeiramente fizemos um cálculo aproximado do número de micelas presentes em 1 grama de amostra de cristal líquido liotrópico.

Consideramos que a concentração micelar crítica (CMC), isto é, a concentração a partir da qual começam a formar-se as micelas, é aproximadamente $10^{-4} mol$ [5], e considerando que em 1 *mol* de amostra temos $6,02 \times 10^{23}$ moléculas, para esta concentração micelar teremos 6×10^{19} moléculas.

As moléculas anfifílicas ficam dispersas na solução na forma de monômeros até que a concentração atinja um certo valor crítico, para a qual começa a haver a formação de agregados ou micelas. Essa concentração crítica é da ordem de 10^{-2} a $10^{-5} M$ para moléculas anfifílicas contendo de 12 a 16 carbonos na cadeia. Quando a concentração de moléculas anfifílicas é maior que a concentração micelar crítica (CMC), o número de monômeros em solução permanece estável, e começa a aumentar o número de agregados (ou número de micelas). O número médio de moléculas em cada agregado é da ordem de 50 moléculas [5]. Assim tomando o número de moléculas anfifílicas calculada acima para o cristal líquido utilizado neste trabalho obtemos o número aproximado de micelas existentes na solução que é de $1,204 \times 10^{18}$ micelas para 1g de cristal líquido.

A mistura, que nós utilizamos nesta fase do trabalho, foi preparada com os seguintes compostos:

- *Nano-esferas de SiO_2* : de 140Å de diâmetro.
- *Laurato de potássio: $(CH_3(CH_2)_{10}COOK)$* 29,4%.
- *Decanol: $(CH_3(CH_2)_8CH_2OH)$* 6,6%.
- *Água: H_2O* , 64,0%.

Foram preparadas amostras de cristal líquido liotrópico com distintas concentrações de nano-esferas de SiO_2 . Para a preparação desta amostra, primeiro foram colocadas as nano-esferas, pois estas tendem a se aglomerar, e logo depois os outros compostos. Observou-se que esta mistura é bastante homogênea. Foram preparadas três amostras com concentrações distintas de nanoesferas, e elas foram rotuladas da seguinte maneira:

1. C_1 : 10^{13} nanoesferas /cm³; 1 nanoesfera cada 1×10^5 micelas.

2. C_2 : 10^{14} nanoesferas / cm^3 ; 1 nanoesfera cada 1×10^4 micelas.
3. C_3 : 10^{15} nanoesferas / cm^3 ; 1 nanoesfera cada 1×10^3 micelas.

3.2 Técnicas experimentais

3.2.1 Técnicas de medida da birrefringência

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

Em cristais líquidos liotrópicos a birrefringência é muito pequena, aproximadamente 10^{-3} [2], sendo possível relacioná-la diretamente ao parâmetro de ordem $Q_{\alpha\beta}$. Assim, através de uma medida direta da birrefringência, em função da temperatura, é possível identificar quais as mesofases presentes, em que intervalos de temperatura elas ocorrem, determinar as temperaturas de transição e obter informações sobre a natureza das transições, uma vez que a birrefringência é proporcional ao parâmetro de ordem.

Em nosso trabalho, utilizamos a técnica de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) para medidas de birrefringência em função da temperatura. Esta técnica consiste em observar um filme fino de cristal líquido entre polarizadores lineares cruzados através de um microscópio óptico. Esta técnica é muito utilizada para a identificação de fases líquido cristalinas através de observação de texturas.

Foi utilizado um microscópio Leitz (orthoplan-pol) com objetiva de 32X. As amostras de cristal líquido foram encapsuladas em “microslides” (Vitro Dynamics Inc.) de vidro borossilicato, de seção transversal retangular com $200\mu\text{m}$ de espessura e 2mm de largura, com comprimento de cerca de $1,5\text{cm}$. Após colocarmos a amostra no interior do “microslide”, as suas extremidades foram seladas com filme de parafina (Sigma Chemical Co.) para evitar evaporação de algum constituinte da amostra. O “microslide” devidamente selado era então colocado num campo magnético de aproximadamente 10 KG , para orientar a amostra. Em seguida o “microslide” era levado ao microscópio e acondicionado numa placa de cobre, e levado para dentro de um dispositivo de controle de temperatura (HS1-I da INSTEC Corp.), posicionado sobre a platina giratória e mostrado em detalhes na fig 3.1.

Figura 3.1: Detalhe do dispositivo para controle de temperatura na amostra.

Neste dispositivo para controle de temperatura, a refrigeração é feita através da circulação de água por um tubo de cobre. A temperatura desta água pode ser controlada com uma incerteza de 1°C . O aquecimento é feito através de uma resistência elétrica cujo controle da tensão de entrada é automatizado. Assim, deixamos a temperatura da água um pouco abaixo da temperatura desejada e controlamos a temperatura na amostra através de um “software”. O sensor de temperatura fica fixo na base de cobre, sobre a qual é colocado o “microslide”. Esta base fica dentro de um dispositivo de alumínio, o qual recebe ainda um revestimento de teflon. Entre a amostra e o alumínio, e entre o alumínio e o teflon, há duas câmaras de ar para um melhor isolamento térmico. Esta montagem permite um controle da temperatura da amostra com uma precisão de $0,01^{\circ}\text{C}$.

Utilizamos luz branca ($\bar{\lambda}_0 = 546,1\text{ nm}$), entre polarizadores cruzados (90°). A amostra é posicionada de maneira a termos seu plano óptico a 45° do polarizador (e também do analisador) e a diferença de caminho óptico introduzida pela amostra de cristal líquido é medida através do compensador de Berek (Leitz Tilting Compensator B).

O compensador de Berek

O compensador é uma lâmina de espessura conhecida de um cristal birrefringente, cujos índices de refração e direção do eixo óptico são conhecidos. Essa lâmina é introduzida no microscópio de luz polarizada, logo após a objetiva, e antes do analisador (figura 3.1) e sua função é introduzir uma diferença de fase conhecida entre o raio ordinário e

o raio extraordinário. A diferença de fase total será: a diferença de fase introduzida pelo compensador mais a diferença de fase introduzida pela amostra. Podemos ajustar a diferença de fase introduzida pelo compensador de tal forma que a diferença de fase total resulte em uma interferência destrutiva; isto é uma defasagem de π .

Obtém-se essa condição observando o aparecimento de franjas escuras no microscópio de polarização. Assim, conhecendo-se a defasagem introduzida pelo compensador, determinamos a defasagem introduzida pelo cristal líquido; δ_{CL} . Se a espessura da amostra (d) é conhecida, podemos determinar a birrefringência Δn ;

$$\delta_{CL} = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n d \quad (3.8)$$

onde λ é o comprimento de onda da luz utilizada.

Resultados experimentais da medida da Birrefringência

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

Na figura 3.2 são apresentadas as curvas típicas de birrefringência em função da temperatura, para o cristal líquido liotrópico, o ferronemático e o nemático preenchido. Observa-se uma transição de fase a aproximadamente $12^\circ C$ e outra a aproximadamente $50^\circ C$. Entre ambas as temperaturas pode-se observar a existência de uma fase nemática. Acima de $50^\circ C$ e abaixo de $12^\circ C$ a birrefringência é nula.

Os experimentos realizados neste trabalho foram feitos à temperatura ambiente (aproximadamente $21^\circ C$), onde situa-se aproximadamente o máximo da birrefringência que corresponde a $\Delta n \approx (2,86 \pm 0,05) \times 10^{-3}$. Como pode-se observar na figura 3.2 a dopagem do cristal líquido liotrópico com ferrofluido e com nanoesferas de SiO_2 , não alteram as propriedades ópticas do cristal líquido, isto é não temos alterações na textura da amostra.

3.3 Técnica de medida da transmitância

3.3.1 Propagação da luz num meio anisotrópico

A propagação da luz num meio opticamente anisotrópico com orientação não uniforme, pode ser descrita dividindo o meio em m camadas finas com orientação uniforme. Assim,

Figura 3.2: Curva experimental da birrefringência em função da temperatura

uma amostra de espessura d pode ser dividida em m camadas de espessura ζ_j , com $j = 1, \dots, m$ como mostra-se na figura 3.3.(a). Em cada camada a orientação do diretor em relação ao eixo x é dada pelo ângulo θ_j [8].

Para um feixe de luz linearmente polarizado, com incidência normal, o campo elétrico incidente $\mathbf{E}$ pode ser dividido em duas componentes, uma paralela ($\mathbf{E}_P$) e outra perpendicular ($\mathbf{E}_T$) ao diretor, que se propagam com velocidades diferentes, como pode ser visto na figura 3.3.(b). Uma diferença de fase é introduzida entre esses dois raios (ordinário e extraordinário), propagando-se no meio.

Os cálculos da transmitância da luz incidindo normalmente na amostra de cristal líquido, podem ser feitos usando as *matrizes de Jones* [4]. Com isso, as componentes do campo elétrico incidente em notação matricial podem ser representados por:

$$E = \begin{bmatrix} E_P \\ E_T \end{bmatrix}. \quad (3.9)$$

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

Figura 3.3: Propagação da luz através de um médio anisotrópico.

(a) amostra dividida em camadas de espessura ζ_j ;

(b) componentes do campo elétrico.

$$R_j = \begin{bmatrix} \cos \beta_j & \sin \beta_j \\ -\sin \beta_j & \cos \beta_j \end{bmatrix}, \quad (3.10)$$

com $\beta_j = \theta_j - \theta_{j-1}$, onde θ_j caracteriza-se a direção de polarização da luz incidente em relação ao eixo x .

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

$$\begin{bmatrix} E'_P \\ E'_T \end{bmatrix} = R_j \begin{bmatrix} E_P \\ E_T \end{bmatrix}. \quad (3.11)$$

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

$$D_j = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\delta_j} \end{bmatrix}, \quad (3.12)$$

sendo $\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n \zeta_j$, onde $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ é a birrefringência do meio e λ o comprimento de onda da luz incidente.

As componentes do campo elétrico E_P'' e E_T'' ao deixarem a camada j serão dadas por:

$$\begin{bmatrix} E_P'' \\ E_T'' \end{bmatrix} = D_j \begin{bmatrix} E_P' \\ E_T' \end{bmatrix}. \quad (3.13)$$

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

Assim a amplitude do campo elétrico transmitido deve ser:

$$E_{PA} = E_{Pm} \cos \beta_{m+1} + E_{Tm} \sin \beta_{m+1}, \quad (3.14)$$

sendo $\beta_{m+1} = \phi - \theta_m$, onde ϕ é o ângulo do analisador em relação ao eixo x do sistema de referência.

A intensidade da luz transmitida pode ser escrita como:

$$I' = E_{PA} E_{PA}^*, \quad (3.15)$$

e a transmitância normalizada pode ser expressa como:

$$I = \left(\frac{I' - I_{\min}}{I_{\max} - I_{\min}} \right). \quad (3.16)$$

Esse método das matrizes de Jones será utilizado para elaborar o programa de ajuste das curvas experimentais de reorientação, acrescentando-se os elementos ópticos envolvidos na montagem experimental. Simulando uma configuração do diretor na amostra, ou seja como varia a orientação em cada camada à medida que a luz se propaga, calculamos a transmitância da amostra para essa configuração.

3.3.2 Medida da transmitância

Para o estudo do processo de reorientação do cristal líquido sob ação de um campo magnético foi utilizada a técnica de medida de transmitância da amostra entre polarizadores cruzados. Esta técnica permite a determinação do tempo característico de reorientação do diretor (τ_s) e a direção de reorientação do diretor (Φ_s) na camada superficial

Numa primeira etapa a amostra é introduzida num “*microslaide*” de vidro de seção retangular o qual é selado com filme de parafina para evitar a perda de água, por evaporação e conseqüentemente alterações nas propriedades da amostra. Em seguida a amostra é colocada sob ação de um campo magnético intenso (aproximadamente de $10kG$), durante uma hora, para obter uma orientação planar homogênea, com o diretor paralelo ao eixo x . Logo depois de desligado o campo, gira-se a platina um ângulo θ no plano $x - y$, em relação a orientação inicial e aplica-se novamente o campo magnético de intensidade desejada, impondo-se assim, uma nova orientação ao diretor, pela ação do campo aplicado.

O ângulo θ deve ser escolhido de forma tal que se verifique que $\theta \geq 45^\circ$, para eliminar a degenerescência presente quando se utiliza a transição de Freederickz. Na transição de Freederickz o ângulo formado entre $\mathbf{n}$ e $\mathbf{H}$ é de 90° e o diretor pode se orientar paralelo ou antiparalelo ao campo magnético aplicado, sendo as duas orientações fisicamente equivalentes.

O estudo dinâmico do processo de reorientação da amostra é feito, incidindo um feixe de luz na amostra colocada entre polarizadores cruzados, e medindo a intensidade de luz transmitida em função do tempo. O arranjo experimental é mostrado na figura 3.4. Neste arranjo foi utilizado um modulador fotoelástico (PEM) com o objetivo de introduzir uma defasagem entre os raios ordinário e extraordinário, defasagem que pode ser modulada através da tensão aplicada ao material. A intensidade final é captada por um fotodetector e enviada a um microcomputador.

A intensidade medida é uma função do tempo, $I = I(t)$, onde em $t = 0 \Rightarrow I = I_{\max}$ para $t \rightarrow \infty \Rightarrow I = I_{\min}$. Os resultados das medidas de transmitância nos permitem determinar, τ_s , o tempo característico do processo de reorientação, e Φ_s , o ângulo do diretor na camada superficial, ambos em função do campo magnético aplicado.

3.4 Perfil do diretor

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

Figura 3.4: Representação esquemática do arranjo experimental para medida da transmitância.

duas componentes da polarização que se propagam na camada. É preciso assumir um perfil para o diretor que descreverá como varia a orientação do diretor ao longo da direção de propagação da luz e em função do tempo.

3.4.1 Perfil “Arctg”

Neste caso consideramos uma distorção do diretor dentro da amostra, ou seja, no instante em que o campo magnético é ligado, o tempo de reorientação do diretor no volume é muito mais rápido que na superfície ($\tau_v \gg \tau_s$). Dessa maneira, no início do processo, existe um ângulo de distorção do diretor no volume (θ_v), enquanto na superfície, devido ao ancoramento, o diretor ainda está paralelo à orientação inicial (θ_H). Com o passar do tempo, na superfície o diretor tende a se reorientar na direção do campo, até atingir um ângulo final chamado de θ_s (veja figura 3.5).

A solução da minimização da energia de distorção é obtida através da teoria elástica contínua, equação (2.22), seção 2.3.5 supondo ancoramento forte. Essa equação é adaptada para satisfazer as condições de contorno onde ao invés de usar θ_s fixo, consideramos que $\theta_s = \theta(0, t)$. A equação a seguir satisfaz essas condições de contorno.

Figura 3.5: Parâmetros envolvidos no perfil do diretor.

$$\theta(z, t) = \arctan[e^{-z/\xi} \tan(\theta(t) - \theta_V)] + \theta_V, \quad (3.17)$$

onde $\xi = \frac{1}{H} \sqrt{\frac{K_2}{\chi_a}}$ é o comprimento de coerência magnética, sendo K_2 a constante elástica de “twist”, χ_a a constante de anisotropia diamagnética. A seguir, vamos verificar que a equação (3.17) satisfaz as condições de contorno, isto é:

- para $z = 0 \implies \theta(z, t) = \theta(t)$, ou seja, a orientação na superfície varia com o tempo;
- para $z \gg \xi \implies \theta(z, t) \approx \theta_V = \text{constante}$. Nesta posição a distorção é determinada apenas por θ_V , sendo que não varia com o tempo, é um parâmetro fixo pela intensidade do campo magnético aplicado.

A função $\theta(t)$ é representada pela seguinte equação:

$$\theta(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cdot (\theta_H - \theta_s) + \theta_s, \quad (3.18)$$

e verifica-se que:

- para $t = 0 \implies \theta(0) = \theta_H$,

- para $t \gg \tau_s \implies \theta(t) \rightarrow \theta_s$, isto é igual a orientação do diretor na camada superficial ao final do processo.

Utilizamos como parâmetros de ajuste os parâmetros τ_s , θ_s e θ_V . A sensibilidade desses parâmetros e a qualidade dos ajustes são discutidas mais detalhadamente no *capítulo 4*. No *Anexo I* apresentamos o programa de ajuste juntamente com algumas simulações.

Quando $\theta_s = \theta_V$ o estado final é um estado uniforme e se $\theta_s = \theta_V = 0$ o processo de reorientação foi completo e o diretor está paralelo ao campo magnético em toda a amostra. Isto é, o que se espera se o campo aplicado é bastante intenso.

Por outro lado, pode ocorrer que θ_s seja superior a θ_V , isto é, o estado final é um estado distorcido, que está em equilíbrio com a presença do campo. Isso ocorre quando o torque exercido pelo volume na camada superficial não consegue vencer a interação da camada superficial e o substrato. Neste caso, nota-se uma textura no microscópio de polarização, correspondendo a uma configuração distorcida do diretor $\mathbf{n}$ ao longo da espessura da amostra após a medida.

Esperamos que os valores de θ_s e θ_V sejam menores à medida que aumenta a intensidade do campo magnético, figura 3.5. Para campos muito intensos devemos esperar uma orientação praticamente uniforme, porém à medida que a intensidade do campo magnético diminui é possível que estados distorcidos sejam observados devido a competição das interações do cristal líquido com o campo magnético e do cristal líquido com a superfície.

Bibliografia

- [1] Figueredo Neto A. M., Tese de Livre Docência Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo (1988).
- [2] Galerne Y. and Marecerouu J. P., Phys. Rev. Lett., 51, 2109, (1983).
- [3] Galerne Y. and Marecerouu J. P., J. Phys. (Paris), 46, 589, (1985).
- [4] Hecht E. and Zajac A., "*Optica*", Addison-Wesley Iberoamericana, S. A., Delaware, E.U.A. (1986).
- [5] Israelachvili J., "*Intermolecular and surface forces*" Academic Press, London (1991).
- [6] Kroin T. and Figueredo Neto A. M., Phys. Rev. A 36, 2987 (1987).
- [7] Kroin Teodósio, teses de doutorado "*Distorção periódica tipo "bend" e estudo da biaxialidade induzida por um campo quiral em cristais líquidos liotrópicos*", Universidade de São Paulo, (1990).
- [8] Oliveira E. and Figueredo Neto A. M., Phys. Rev. E 49, 629 (1994).
- [9] Palangana A. Kroin T. and Figueredo Neto A. M., Phys. Rev. A 39, 5373, (1989).

Capítulo 4:
Resultados
experimentais
e discussão

4.1 Introdução

Para termotrópicos, em geral, as superfícies de contorno impõem, localmente, uma orientação ao diretor ao longo de uma direção preferencial de orientação, chamada de eixo fácil ($\mathbf{n}_0$). Em geral, a energia de interação das moléculas com os substratos é muito mais intensa que a energia de interação molécula-molécula e a configuração das moléculas na interface é fracamente alterada pela aplicação de um campo, de forma que as condições de contorno podem ser consideradas fixas e independentes da intensidade do campo aplicado. Isso significa também, que quando o campo externo é removido, a configuração imposta pela superfície é dominante e se propaga para o volume da amostra, ou seja o processo de reorientação da amostra é um **processo reversível**.

Foi recentemente demonstrado que os cristais líquidos liotrópicos nemáticos apresentam propriedades de ancoramento muito diferentes das observadas nos cristais líquido termotrópicos. Em particular, quando se aplica um campo magnético externo a orientação do diretor na camada superficial do cristal líquido liotrópico é alterada. Observam-se dois processos de orientação quando um campo magnético é aplicado: um processo rápido ligado à orientação do volume, paralelo a $\mathbf{H}$, semelhante ao observado em termotrópicos, e um processo mais lento, com um tempo característico de cerca de 10^3 s, relacionado à orientação do diretor na camada superficial. Se o campo é removido, quando o processo de reorientação foi completo, observa-se que não há alteração na orientação da amostra. A orientação final é **estável e irreversível**.

Para o estudo do processo de reorientação do cristal líquido sob a ação de um campo magnético foi utilizada a técnica de medida da transmitância, descrita no *capítulo 3 seção 3.3*. Esta técnica nos permite a determinação do tempo característico do processo de orientação da camada superficial (τ_s) e a direção de orientação do diretor (Φ_s) na camada superficial. Para determinar os parâmetros antes mencionados, comparamos as curvas experimentais de transmitância, com curvas calculadas, a partir de um certo perfil do diretor.

A configuração do diretor no estado de equilíbrio é obtida a partir da teoria elástica contínua. A dinâmica do processo de reorientação é descrito pelo balanço entre os torques, magnéticos, elásticos e viscoso, no volume e na superfície.

O perfil do diretor pode ser obtido integrando-se a equação diferencial que exprime o balanço dos torques, com as condições de contorno apropriadas na interface. No ca-

so do cristais líquidos liotrópicos, assumimos que o diretor na superfície pode deslizar e orientar-se paralelo ao campo magnético aplicado, se o campo magnético for suficientemente intenso. Obtém-se então uma expressão para $\Phi_s(z, t)$ que dá a orientação do diretor ao longo de z , em cada instante.

A intensidade da luz transmitida (I) depende da configuração do diretor em cada instante então $I = I(\Phi_s(z, t))$. Como o processo de orientação do diretor no volume é muito mais rápido que o processo de orientação na camada superficial, vamos assumir que para $\tau_s \gg \tau_v$ (onde τ_v é o tempo de orientação do volume), o diretor no volume já está paralelo ao campo magnético. Então vamos considerar que a variação temporal da transmitância deve-se somente ao processo de reorientação da camada superficial.

4.2 Comportamento dinâmico

4.2.1 Ajuste das curvas de transmitância

Os experimentos são realizados, escolhendo-se o ângulo θ_H entre o campo e a orientação inicial de tal forma que se verifique que $\theta_H \leq 45^\circ$, (veja figura 3.3 no capítulo 3 seção 3.3.). Essa escolha permite eliminar a degenerescência presente na geometria de Freederiksz. No início do processo, $t = 0$, o diretor está orientado ao longo do eixo x , a transmitância da amostra é máxima. Quando o campo magnético é aplicado, o diretor tende a se orientar paralelo à $\mathbf{H}$. No final do processo se a orientação é homogênea, ao longo da direção do campo aplicado, a transmitância é mínima.

Cristal líquido liotrópico

Na figura 4.1 podemos comparar as curvas de transmitância obtidas com a amostra de cristal líquido liotrópico, para diferentes intensidades de campo magnético. Observa-se que o tempo de resposta aumenta à medida que a intensidade do campo aplicado diminui. Depois de atingir o estado de equilíbrio, o campo magnético é removido, e as amostras são observadas no microscópio de luz polarizada, para verificar se a orientação final é uniforme e se há alguma distorção, e nesse caso em que direção. Essas informações auxiliam no ajuste das curvas de transmitância, pois dão uma idéia do valor de Φ_s .

O processo de reorientação do diretor na camada superficial é um processo não reversível semelhante ao deslizamento de um corpo em contato com um substrato sólido.

Figura 4.1: Curvas experimentais de transmitância em unidades arbitrárias (u.a.) para diferentes intensidades de campo magnético aplicado à amostra.

Figura 4.2: Curvas experimentais de transmitância para dois campos magnéticos de intensidades diferentes. O campo magnético é ligado no instante $t = 0$, onde inicia-se o processo de reorientação do diretor na camada superficial, resultando numa diminuição da transmitância. Quando o campo magnético é desligado, no instante indicado pelas setas, observa-se que não há uma variação significativa da transmitância, isto é o sistema não retorna a sua configuração inicial.

Esse comportamento é ilustrado na figura 4.2, observando, que quando o campo magnético aplicado é removido não há uma variação significativa na transmitância da amostra. As curvas na figura 4.2 foram obtidas para campos de diferentes intensidades; 3180G e 11000G. Observa-se que para campos baixos, no final do processo de orientação a transmitância ainda é superior à da amostra submetida a um campo mais intenso. Essa diferença é explicada pelo fato de que na amostra submetida a campo mais baixo, a orientação final não coincide ainda com a direção do analisador. Isso significa que o diretor não está paralelo ao campo e o estado final pode ser um estado torcido. No entanto, para o campo mais intenso, a orientação final coincide com a direção do campo e o estado final é homogêneo. Esses resultados são confirmados pela observação da amostra no microscópio de luz polarizada.

Verificou-se, que só é possível ajustar as curvas experimentais, das amostras de cristal líquido liotrópico, utilizando a equação 3.17, quando o campo magnético aplicado é menor que 6kG (figura 4.3 (a)). No caso de campos magnéticos mais intensos esse perfil não permite um bom ajuste às curvas experimentais. Nesse caso, utilizamos um perfil descontínuo, que nós chamamos de *Perfil 3 camadas*. (ver figura 4.3.(b)).

No *Perfil 3 camadas* assume-se que a configuração do diretor na amostra apresenta uma descontinuidade, isto é, o diretor reorienta-se paralelamente ao campo magnético, em quase toda a amostra, exceto perto das superfícies, onde a camada é submetida a um torque elástico proveniente do volume. Este torque induz uma lenta reorientação do diretor nessas camadas superficiais.

Asumimos que a dinâmica do processo de reorientação do diretor em ambas camadas superficiais possa ser descrita pela seguinte expressão

$$\theta_s(t) = (\theta_H - \theta_f) \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) + \theta_f, \quad (4.1)$$

onde τ_s é o tempo característico do processo de reorientação do diretor na camada superficial, θ_H é o ângulo formado pelo campo magnético com a orientação inicial do diretor ($\mathbf{n}_0$), e θ_f é o ângulo final do diretor na camada superficial.

Da equação 4.1 pode-se verificar que:

- para $t = 0 \implies \theta_s(t = 0) = \theta_H$, isto é o diretor está alinhado paralelamente ao campo.
- para $t \gg \tau_s \implies \theta_s(t) = \theta_f$, a orientação do diretor é uniforme.

Figura 4.3: Curvas experimentais de transmitância (pontos pretos) e ajustados com o *perfil Arctg* (linha azul) e o *perfil 3 Camadas* (linha vermelha).

(a) Observa-se que para $H \leq 6 \text{ kG}$ o *perfil Arctg* descreve melhor a configuração do diretor.
 (b) Entretanto, o *perfil 3 Camadas* se ajusta melhor às curvas experimentais para campos mais intensos.

Como o processo de reorientação do diretor no volume é muito mais rápido que na superfície, assumimos que no início do processo o volume já está orientado na direção do campo magnético.

No *Anexo 1*, apresentaremos o programa de ajuste juntamente com algumas simulações para os dois perfis do diretor utilizados no ajuste.

Nemáticos preenchidos

No caso dos nemáticos preenchidos as curvas experimentais de transmitância, foram ajustada com o *Perfil Arctg* equação 3.17, para todas as intensidades de campo magnético, como pode-se observar na figura 4.4.

Ferronemático

Neste caso as curvas de transmitância 4.5 não puderam ser ajustadas com nenhum dos dois perfis discutidos acima (*Perfil Arctg* e *Perfil 3 camadas*). Notamos que ao alterar os parâmetros variáveis não é possível obter um ajuste que descreva satisfatoriamente o formato das curvas experimentais.

As amostras dopadas com ferrofluido foram observadas no microscópio de luz polarizada depois que a intensidade de luz transmitida pela amostra atingia um patamar estável. Essas observações revelaram uma orientação muito uniforme em toda a amostra e essa orientação coincidia sempre com a direção do campo magnético, para todas as intensidades de campo aplicado.

Assim passamos a considerar a hipótese de que devido ao aumento da susceptibilidade efetiva do meio; de 10^{-8} para 10^{-5} , a interação do meio com o campo magnético seria dominante em relação às demais. Calculando o comprimento de correlação magnético para essas amostras dopadas e com os valores de $K = 10^{-6} \text{ dyn}$, $\chi_{eff} = 10^{-5}$ e $H = 100G$, obtemos que $\xi = 0,3 \mu m$.

Assim, esperamos que a orientação da amostra seja uniforme na direção do campo, e que ocorra uma distorção apenas nas camadas superficiais com espessura de décimos de microns. Para descrever esse processo de reorientação, consideramos que a orientação final coincide sempre com a direção do campo magnético e que o processo de reorientação observado refere-se à orientação de toda a amostra como se fosse um bloco único, ou seja 1 camada, deslizando com um tempo característico τ_s , de acordo com a equação 4.1.

Figura 4.4: Curvas experimentais de transmitância (pontos pretos) e ajustados com o perfil *Arctg* (linha azul).

Figura 4.5: Curvas experimentais de transmitância de um sistema ferronemático (pontos pretos) e ajustados com o *perfil Arctg* (linha azul) e o *perfil 1 Camadas* (linha magenta). Observa-se que o *perfil 1 Camadas* descreve melhor a configuração do diretor e se ajusta melhor às curvas experimentais para todas as intensidades de campos magnético.

Na figura 4.5, o resultado do ajuste às curvas experimentais é mostrado, considerando o modelo de uma distorção contínua para o diretor e o modelo de uma única camada. Observamos que o último resulta em uma descrição mais próxima do que é observado. No *Anexo 1* apresentamos o programa de ajuste juntamente com algumas simulações.

Discussão dos resultados

- (1) *Cristais líquidos*: Observou-se que estes apresentam uma mudança no perfil do diretor, quando $\theta_H = 45^\circ$ e $\theta_H = 35^\circ$, passando de um perfil contínuo a um perfil descontínuo, à medida que se aumenta a intensidade do campo aplicado. Isto parece indicar que há uma quebra do acoplamento entre a camada superficial e o volume. Isso pode ser compreendido se imaginamos que para campos muito intensos, há uma reorientação do diretor no volume, muito rápida que não pode ser acompanhada pela superfície. Esse comportamento é semelhante ao que ocorre com uma mola; quando se produz uma distorção muito grande, já não é possível utilizar a lei de Hooke. Para distorções muito grandes pode até haver quebra da mola. No caso de $\theta_H = 25^\circ$, o perfil utilizado para descrever o processo de reorientação é um perfil de distorção contínua.
- (2) *Nemáticos preenchidos*: O perfil utilizado para descrever o processo de reorientação das amostras é um perfil de distorção contínua, do volume para a superfície. Esse comportamento pode estar relacionado à formação de domínios, como foi discutido no capítulo 1 secção 1.4..
- (3) *Ferronemáticos*: A orientação do diretor no interior da amostra é uniforme, e coincide com a direção do campo aplicado. Neste sistema a susceptibilidade diamagnética efetiva aumenta, $\Gamma_M \gg \Gamma_{el}$ e $\Gamma_M \gg \Gamma_{sup}$. O material todo se comporta como material ferromagnético, orientando-se na direção do campo magnético

4.3 Tempo característico de orientação na superfície

4.3.1 Introdução

Os cristais líquidos liotrópicos são compostos de micelas biaxiais, que podem sofrer mudanças de forma e flutuações de orientação devido à variação de temperatura e concen-

tração. Na fase biaxial, definem-se três vetores, que coincidem com os eixos de simetria dos agregados moleculares (*veja capítulo 1, seção 1.1.3.*). Uma das particularidades dos cristais líquidos liotrópicos é a possibilidade de reorientação do diretor na camada superficial. Vamos discutir os fatores que influenciam o processo de reorientação, nos termotrópicos e nos liotrópicos [6].

Nos termotrópicos, o parâmetro de ordem muda continuamente desde o volume até a superfície, o que é usualmente chamado de excesso de ordem superficial. Além disso, a viscosidade superficial é maior que a viscosidade no volume. Nesse caso, a superfície apresenta uma ordem bidimensional e, embora o campo magnético e torque elástico tenham a mesma ordem de magnitude, apenas o torque elástico atua na superfície [2]. Portanto, a ação do campo magnético na camada superficial é indireta o que resulta em um tempo de orientação τ_s proporcional a H^{-1} .

Porém, para os cristais líquidos liotrópicos, este resultado está em contradição com dados experimentais [4] [5]. O forte ancoramento das micelas na superfície de contorno induz à formação de uma camada superficial com um ordem diferente com respeito à ordem no volume. Devido ao ancoramento, o plano da superfície fixa a orientação de um dos diretores, fazendo com que a ordem seja biaxial. Um dos diretores é sempre perpendicular ao substrato, e os outros dois podem girar no plano. Portanto, esta camada é uma interface biaxial de espessura finita mas com ordem orientacional, estritamente, bidimensional. Como a espessura é finita, o diretor nesta camada está submetido a uma interação direta com o campo magnético. A interação elástica neste caso acontece na fronteira que separa a interface biaxial do volume. Devido a esse acoplamento entre a camada superficial e o volume, a deformação do diretor é muito menos pronunciada do que em termotrópicos.

A dinâmica do processo de reorientação é obtido da linearização da equação de balanço entre os torques, magnéticos, elástico e viscoso, no volume e na superfície. O tempo característico do processo de reorientação da camada superficial, é dado pela seguinte expressão [7]

$$\frac{1}{\tau_s} = \frac{1}{\tau_o} \left[\frac{H^2}{H_t^2} - \frac{H}{H_0 - H} \right], \quad (4.2)$$

onde H_0 é uma constante, que está relacionada a constantes fenomenológicas usadas na expansão da energia de Landau e ao parâmetro de ordem na superfície e no volume.

Para campos muito intensos ou para H_0 muito pequeno, comparado a H , o segundo termo na equação 4.2 pode ser aproximado por uma constante igual a -1 . Então obtém-se que $\tau_s \propto H^{-2}$.

A seguir, apresentaremos os resultados obtidos em nossos experimentos para os diferentes materiais utilizados; cristal líquido liotrópico, ferronemático e nemático preenchido. A partir do ajuste das curvas de transmitância determinamos o tempo característico do processo de reorientação, τ_s , para diferentes intensidades de campo magnético.

4.3.2 Cristal líquido

O comportamento de τ_s em função de H é apresentado na figura 4.6 para as amostras de cristal líquido e para diferentes orientações do campo magnético em relação à orientação inicial ($\mathbf{n}_0$); $\theta_H = 45^\circ$ (figura 4.6.(a)), $\theta_H = 35^\circ$ (figura 4.6.(b)) e $\theta_H = 25^\circ$ (figura 4.6.(c)). Em todas as situações, dentro do erro experimental, observamos que $\tau_s \propto H^{-2}$.

4.3.3 Nemático preenchido

Os resultados obtidos para um nemático preenchido são apresentados na figura 4.7, em um gráfico log-log, de τ_s em função de H . Nesses experimentos o campo foi aplicado formando um ângulo de 45° com a orientação inicial do diretor ($\mathbf{n}_0$). Observa-se que:

- (i) para a concentração $C_1 = 6 \times 10^{13} \frac{\text{partículas}}{\text{cm}^3}$ de SiO_2 , $\tau_s \propto H^{-1}$ (veja figura 4.7.(a)). Esse é o mesmo comportamento observado em termotrópicos, onde ocorre orientação do diretor apenas no volume.
- (2) para a concentração $C_2 = 6 \times 10^{14} \frac{\text{partículas}}{\text{cm}^3}$ de SiO_2 , $\tau_s \propto H^{-2}$, figura 4.7.(b). Esse comportamento é semelhante ao que foi observado para as amostras de cristal líquido liotrópico sem qualquer dopagem.

4.3.4 Ferronemático

Os resultados obtidos para um Ferronemático são apresentados na figura 4.8, em um gráfico log-log, de τ_s em função de H . Nesta parte do trabalho o campo aplicado forma um ângulo de 45° com a orientação inicial do diretor ($\mathbf{n}_0$). A dependência de τ_s com o campo aplicado, depende da concentração de grãos e da susceptibilidade efetiva.

Observa-se que:

Figura 4.6: Tempo característico de reorientação da superfície (τ_s) em função da intensidade do campo magnético (H), para a amostra de Cristal Líquido Liotrópico e para diferentes ângulos do campo aplicado respeito à orientação inicial do diretor. (a) $\theta_H = 45^\circ$, (b) $\theta_H = 35^\circ$ e (c) $\theta_H = 25^\circ$.

Figura 4.7: Tempo característico de reorientação da superfície (τ_s) em função da intensidade do campo magnético (H), de uma amostra de Nemático Preenchido. Para um campo aplicado formando um ângulos de $\theta_H = 45^\circ$ respeito à orientação inicial do diretor. (a) $C_1 = 6 \times 10^{13} \text{ partículas/cm}^3$ e (b) $C_2 = 6 \times 10^{14} \text{ partículas/cm}^3$.

Figura 4.8: Tempo característico de reorientação da superfície (τ_s) em função da intensidade do campo magnético (H), de uma amostra de Ferronemático. Para um campo aplicado formando um ângulos de $\theta_H = 45^\circ$ respeito à orientação inicial do diretor. (a) série 800, (b) série 700 e (c) série 500.

- (i) *Série 800*: $C = 2,58 \times 10^{13} \frac{\text{partículas}}{\text{cm}^3}$ de ferrofluido e $\chi_e = 5,45 \times 10^{-4}$; $\tau_s \propto H^{-\frac{1}{2}}$, figura 4.8.(a).
- (ii) *Série 700*: $C = 1,00 \times 10^{13} \frac{\text{partículas}}{\text{cm}^3}$ de ferrofluido e $\chi_e = 2,37 \times 10^{-4}$, aproximadamente a mesma concentração de grãos que no item (i) e com uma pequena diminuição da susceptibilidade efetiva. Observamos que temos uma grande mudança no comportamento dinâmico de reorientação na presença do campo magnéticos. Na figura 4.8.(b) vemos que é possível identificar duas regiões com inclinações diferentes:
- Para $H \geq 340G$, $\tau_s \propto H^{-\frac{1}{3}}$.
 - Para $H < 340G$, $\tau_s \propto H^{-1}$.
- (iii) *Série 500*: $C = 1,43 \times 10^{15} \frac{\text{partículas}}{\text{cm}^3}$ de ferrofluido e $\chi_e = 6,34 \times 10^{-5}$. Com relação as amostras anteriores de ferronemático, houve uma aumento no número de grãos, o que significa que houve uma aumento da razão $\frac{\text{Superfície}}{\text{volume}}$, e houve também um aumento da susceptibilidade. Na figura 4.8.(c), pode-se observar que há uma flutuação muito grande nos pontos, e não é possível estabelecer uma relação clara entre τ_s e H .

4.4 Estados de equilíbrio no campo magnético

A seguir apresentaremos os valores de $\Phi_s(H)$ determinados a partir do ajuste das curvas de transmitância. Esses valores caracterizam a orientação do diretor na superfície, no final do processo de reorientação induzido pelo campo magnético H , ou seja $\Phi_s(H)$ representa a orientação da superfície em equilíbrio com o campo magnético.

4.4.1 Cristais líquidos

Os valores obtidos para $\Phi_s(H)$ são apresentados na figura 4.9.(a), para $\theta_H = 45^\circ$. Cada ponto corresponde à média dos valores obtidos para várias medidas e a incerteza no valor final de Φ_s é de $\pm 2^\circ$. Para campos muito baixos não é possível realizar medidas confiáveis pois o tempo de reorientação é muito longo e durante esse intervalo de tempo podem ocorrer variações na concentração da amostra ou se existem bolhas de ar estas podem atravessar a amostra prejudicando a reorientação.

Na figura 4.9.(a) podemos observar 3 regiões:

- I- Nessa região não se observa reorientação do diretor na superfície, embora esse processo seja possível no volume. Se o campo magnético é removido, o processo é reversível e a orientação final é uniforme, paralela à orientação inicial. Essa região corresponde a campos magnéticos inferiores a $1000G$.
- II- O campo magnético induz uma reorientação do diretor na camada superficial, mas a orientação final está em uma direção intermediária entre a orientação inicial ($\mathbf{n}_0$) e a orientação imposta pelo campo magnético. O estado final, na presença de H , é um estado distorcido. Se o campo magnético é removido há uma relaxação e o estado final é um estado uniforme, mas diferente do inicial. O processo de reorientação na camada superficial é um processo irreversível.
- III- O estado final tem uma orientação uniforme, com o diretor paralelo à direção de $\mathbf{H}$ em toda a amostra, incluindo as camadas superficiais. O processo de reorientação induzido pelo campo magnético é um processo irreversível

De acordo com o Modelo “*Dry-friction*” apresentado no capítulo 2 seção 2.4, onde consideramos apenas a interação do tipo atrito, entre as moléculas de cristal líquido e do substrato, haveria apenas um estado crítico, que corresponde ao *estado II*. Na figura 4.9.(a) esse estado, está situado no intervalo $1000G \lesssim H \lesssim 6000G$, ainda, de acordo com o modelo esperaríamos um crescimento contínuo de Φ com $\mathbf{H}$. A saturação, ou seja o estado com $\mathbf{n} \parallel \mathbf{H}$ ocorreria para campos magnéticos muito mais intensos. O que se observa, no entanto, é uma pequena descontinuidade em $\Phi(H)$ antes de atingir a saturação.

Ainda de acordo com as previsões desse modelo, podemos extrapolar o comportamento de $\Phi(H)$ quando $\Phi \rightarrow 0$ e determinar o campo magnético crítico na superfície. A partir da figura 4.9.(a), vemos que o campo magnético crítico na superfície deve ser $H_c^* \approx 1000G$.

Os pontos experimentais foram ajustados usando a equação 2.37, tendo como parâmetro ajustável w e fixando o valor de $H_c^* = 1000G$. O resultado desse ajuste é apresentado na figura 4.9.(b), onde o valor resultante do melhor ajuste é $w = 2 \times 10^{-7} \frac{erg}{cm^2}$. Com esses parâmetros, o valor do torque crítico calculado a partir da equação 2.32 é $\Gamma_c = 6 \times 10^{-5} \frac{erg}{cm^2}$.

Verificamos que o valor de w , corresponde a uma energia de interação na superfície muito baixa, o que caracteriza um ancoramento fraco. Verificamos também que não é possível obter uma curva que atinja a saturação, isto é $\Phi_s = 45^\circ$, para campo em torno

Figura 4.9: Orientação final do diretor na camada superficial, para diferentes intensidades do campo magnético aplicado.

(a) Dados experimentais de Φ_s onde pode-se identificar tres regiões: a *região (I)* $H < 1000$ G, não há reorientação do diretor na superfície, nesta região o processo é reversível. Na *região (II)*, $1000 < H < 6000$ G, a orientação final do diretor na superfície está em uma direção intermediária entre a inicial e a imposta pelo campo magnético. Na *região (III)*, $H > 6000$ G, o diretor orienta-se paralelamente ao campo aplicado, inclusive nas camadas superficiais.

(b) O ajuste dos dados experimentais usando a equação 2.37 do modelo "Dry-friction".

de $7000 - 12000 G$, como se observa experimentalmente. A curva ajustada pelo modelo “*Dry-friction*”, atinge a saturação para valores muito mais baixos de Φ_s , em torno de 40° . Os resultados experimentais mostram ainda que há um pequeno salto no valor de Φ_s , quando H muda de $6000G$ para $7000G$. Esse salto ainda é mais acentuado, quando o campo magnético aplicado forma um ângulo de 35° com a orientação inicial ($\mathbf{n}_0$), como é mostrado na figura 4.10.

Figura 4.10: Curva experimental de $\Phi_s(H)$, quando o campo magnético forma um ângulo de 35° com a orientação inicial.

Para explicar essa descontinuidade em $\Phi_s(H)$, passamos a considerar a hipótese de que para campos magnéticos acima de um certo valor poderia haver uma quebra do acoplamento elástico entre a camada superficial e o volume. Isso ocorreria se a deformação introduzida no volume pelo campo magnético fosse muito grande, e nesse caso não haveria mais uma deformação contínua, partindo do volume para a superfície.

Curiosamente, para $H > 6000G$, com $\theta_H = 45^\circ$, as curvas de transmitância foram ajustadas considerando-se um *perfil de 3 camadas*, onde o volume, que corresponde a uma grande porção da amostra orienta-se na direção do campo, e as camadas superficiais de espessura ξ , (ξ é o comprimento de correlação magnético), orientam-se na direção do

campo magnético com um tempo característico τ_s .

Na tentativa de explicar esse comportamento foi desenvolvido um modelo teórico que será apresentado a seguir, chamado de “*Breaking*”. Nesse modelo consideramos a existência de uma camada superficial fina onde a estrutura microscópica, assim como o parâmetro de ordem são diferentes do volume.

Modelo “*Breaking*”

Considera-se a existência de uma camada de cristal líquido na superfície de espessura l , sendo l da ordem da dimensão molecular, como mostra-se na figura 4.11.(a). A estrutura e o parâmetro de ordem da camada na superfície e do volume são considerados diferentes, resultando que $k_s \neq k_b$, onde k_s e k_b são as constantes elásticas da superfície e do volume respectivamente [1].

Neste modelo de duas camadas assume-se que:

1. A camada na superfície interage como o substrato, por meio de uma energia superficial elástica, com energia de ancoramento w e uma energia do tipo “*Dry-friction*” de torque crítico Γ_c ,
2. O volume interage com a camada de cristal líquido na superfície com uma energia interfacial do tipo $\frac{1}{2}u(\varphi_b^* - \varphi_l^*)^2$, onde φ_b^* e φ_l^* são os ângulos na interface (veja figura 4.11.(b)).

Observe-se que φ não é contínuo, porém o torque deve ser contínuo na interface.

O torque na interface é

$$\Gamma_I = u(\varphi_b^* - \varphi_l^*) \leq \Gamma_t. \quad (4.3)$$

Para $\Gamma_I = \Gamma_t$, a interface se rompe e conseqüentemente o volume é livre para mover-se sob ação do campo magnético. A energia total da amostra, por unidade de área é dada pela seguinte expressão

$$\begin{aligned} F = & \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}+l} \left[\frac{1}{2}k\varphi'^2 - \frac{1}{2}\chi_a H^2 \cos^2(\theta_H - \varphi) \right] dz \\ & + \int_{-\frac{d}{2}+l}^0 \left[\frac{1}{2}k\varphi'^2 - \frac{1}{2}\chi_a H^2 \cos^2(\theta_H - \varphi) \right] dz \\ & + \frac{1}{2}u(\varphi_b^* - \varphi_l^*)^2 + F_s, \end{aligned} \quad (4.4)$$

Figura 4.11: (a) Sistema de duas camadas l é a espessura da camada superficial e d é a espessura da amostra.

(b) Perfil do ângulo no sistema de duas camadas, Φ_s é o ângulo na superfície, φ_l^* e φ_b^* são os ângulos na interface e θ_H define a direção do campo magnético.

onde $\varphi' = \frac{d\varphi}{dz}$ e $F_s = -\frac{1}{2}w \sin^2 \varphi_s$ é a energia de superfície.

Na interface o equilíbrio impõe que:

$$\frac{k_b}{\xi} \sin(\theta_H - \varphi_b^*) = u(\varphi_b^* - \varphi_l^*), \quad (4.5)$$

$$\frac{k_s}{l} (\varphi_l^* - \varphi_s) = u(\varphi_b^* - \varphi_l^*). \quad (4.6)$$

Essas equações mostram que o torque na interface é contínuo.

Para $H > H_c^*$, o proceso de reorientação da superfície pode acontecer somente se $\Gamma_d = \Gamma_c$. Podemos então escrever o equilíbrio dos torque na interface como:

$$-\frac{k_s}{l} (\varphi_l^* - \Phi_s) + \frac{1}{2}w \sin(2\Phi_s) + \Gamma_c = 0. \quad (4.7)$$

Para obter o segundo campo crítico, H_c^{**} , para o qual ocorre a quebra de acoplamento na interface, é necessário calcular o torque na interface. Das equações 4.5 e 4.6 obtemos φ_b^* e φ_l^* , e substituindo esses valores na equação 4.3, obtemos a seguinte expressão para o torque na interface:

$$\Gamma_I = u \frac{\frac{k_b k_s}{\xi l} (\theta_H - \Phi_s)}{\frac{k_b k_s}{\xi l} + u \left(\frac{k_b}{\xi} + \frac{k_s}{l} \right)}. \quad (4.8)$$

A equação anterior mostra que Γ_I depende do campo magnético aplicado, e portanto $\Phi_s = \Phi_s(H)$.

Quando $H > H_c^{**}$, então $\Gamma_I > \Gamma_t$, resultando em uma quebra de acoplamento na interface entre o volume e a camada superficial. Assim o volume é completamente livre para mover-se e pode seguir a direção imposta pelo campo magnético. A expressão para o segundo campo crítico pode ser calculada da seguinte forma. Substituindo φ_l^* na equação 4.7 obtemos que

$$-\frac{u}{1 + u \left(\frac{l}{k_s} + \frac{\xi}{k_b} \right)} (\theta_H - \Phi_s) + \frac{w}{2} \sin(2\Phi_s) + \Gamma_c = 0. \quad (4.9)$$

Da equação 4.8 obtemos que

$$\theta_H - \Phi_s = \frac{\Gamma_t}{u} \left[1 + u \left(\frac{\xi}{k_b} + \frac{l}{k_s} \right) \right], \quad (4.10)$$

e introduzindo-a na equação 4.9 obtemos

$$\xi^{**} = k_b \left\{ \frac{1}{\Gamma_t} \left[\theta_H - \arcsin \left(2 \frac{\Gamma_t - \Gamma_c}{w} \right) \right] - \frac{1}{u} - \frac{1}{k_s} \right\}. \quad (4.11)$$

Vamos, então, utilizar a equação 4.9, que estabelece uma relação entre Φ_s e H para $H_c^* \leq H \leq H_c^{**}$ para ajustar os resultados experimentais. Alguns parâmetros presentes nessa equação não são conhecidos e precisaremos estimá-los. O torque crítico na superfície foi determinado a partir do primeiro campo magnético crítico na superfície (H_c^*) e o valor obtido é de $\Gamma_c = 6 \times 10^{-5} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$, com $\theta_H = 45^\circ$. Precisamos agora introduzir valores numéricos para alguns parâmetros, tais como as constantes elásticas (k_s e k_b), a espessura da camada superficial (l) e a energia na interface (u).

Saupe e co-autores [8] determinaram as constantes elásticas de “*bend*” e “*splay*” em função da temperatura, para uma amostra de cristal líquido liotrópico nemático perto da transição à fase lamelar. De acordo com esses autores, o valor da constante de “*bend*” é aproximadamente $2 \times 10^{-6} \text{dyn}$ na metade do domínio nemático e é cerca de 100 vezes maior próximo da transição para a fase lamelar. Como foi mencionado, nós consideramos que a ordem na camada superficial é diferente da ordem no volume, com uma ordem posicional similar à estrutura lamelar. Então, consideraremos que k_s é uma ordem de magnitude maior que k_b ; $k_s \approx 10^{-5} \text{dyn}$ e $k_b \approx 10^{-6} \text{dyn}$.

A partir de experimentos de raios-X em amostras liotrópicas sabe-se que os agregados moleculares apresentam uma ordem posicional de curto alcance nas três fases nemáticas, que é conhecida como uma ordem pseudo-lamelar [3]. O comprimento de correlação é da ordem de 40nm , que corresponde a cerca de 8 vezes a distância lamelar. A estimativa do valor de u , é que u deve ser comparável a $\frac{k_s}{l}$. Com os valores de $k_s \approx 10^{-5} \text{dyn}$ e $l = 5 \times 10^{-6} \text{cm}$, vemos que u pode-se encontrar no intervalo entre 1 a 10erg/cm^2 .

Os dados experimentais são ajustados usando a equação 4.9 e o “*Software Origin 5.0*”. Foram feitos 3 ajustes, os quais se caracterizam pela combinação dos parâmetros que variam no ajuste.

No primeiro ajuste foram fixados os valores dos seguintes parâmetros $l = 5 \times 10^{-6} \text{cm}$, $k_b = 1 \times 10^{-6} \text{dyn}$, $k_s = 1 \times 10^{-5} \text{dyn}$ e $\Gamma_c = 7 \times 10^{-5} \text{erg/cm}^2$, e permitimos que w e u variem no intervalo $[1 \times 10^{-5}, 1] \text{erg/cm}^2$. Em seguida fixamos os valores de u e w nos valores obtidos do primer ajuste e permitimos a variação de: Γ_c no intervalo $[10^{-6}, 10^{-2}] \text{erg/cm}^2$, de l no intervalo $[10^{-6}, 10^{-2}] \text{cm}$ e de k_s no intervalo $[10^{-4}, 10^{-5}] \text{dyn}$. Esse procedimento resultou em: $\Gamma_c = 6 \times 10^{-5} \text{erg/cm}^2$, $k_s = 1 \times 10^{-4} \text{dyn}$ e

$l = 1 \times 10^{-6} \text{cm}$. Mais uma vez repetimos o ajuste, fixando todos os parâmetros excepto w e Γ_c com $1 \times 10^{-6} \leq \Gamma_c \leq 1 \times 10^{-2} \text{erg/cm}^2$ e $1 \times 10^{-9} \leq w \leq 1 \times 10^{-3} \text{erg/cm}^2$. Houve uma melhora considerável no valor de χ^2 nos sucessivos ajustes. O resultado final deste ajuste é mostrado na figura 4.12 linha contínua. Então deste pocedimento obtivemos que:

Figura 4.12: Curva experimental (pontos vermelhos) de $\Phi_s(H)$, quando o campo magnético forma um ângulo de 45° com a orientação inicial, junto com o ajuste usando o modelo "Breaking" (linha azul).

$$\begin{aligned}
 l &= 1 \times 10^{-6} \text{cm}, \\
 k_b &= 1 \times 10^{-6} \text{dyn}, \\
 u &= 1 \text{erg/cm}^2, \\
 k_s &= 1 \times 10^{-4} \text{dyn}, \\
 \Gamma_c &= 6 \times 10^{-5} \text{erg/cm}^2, \\
 w &= 1 \times 10^{-9} \text{erg/cm}^2.
 \end{aligned} \tag{4.12}$$

A partir dos dados experimentais, estimamos o valor do segundo campo magnético crítico $H_c^{**} \approx 6000 \text{G}$, e com este valor pode-se obter o torque na interface. O valor obtido, usadondo a equação 4.11, é $\Gamma_I = 6 \times 10^{-5} \text{erg/cm}^2$.

Para os resultados obtidos com $\theta_H = 35^\circ$ (figura 4.10), observamos que o aumento de Φ_s como o aumento da intensidade do campo magnético aplicado, a partir de $H = 2000 \text{G}$

até quase $H = 4000G$ é praticamente linear, e há um primeiro patamar de saturação com $\Phi_s \simeq 30^\circ$. A mudança de Φ_s com H na região em torno de $4000G$ parece ser descontínua, mas o mais surpreendente é que há um segundo patamar, com uma mudança descontínua em Φ_s para H em torno de $7000G$, atingindo o valor máximo de $\Phi_s = 35^\circ$, isto é com o diretor paralelo ao campo magnético. Como pode-se observar na figura 4.13 não é possível obter um ajuste satisfatório a esse conjunto de dados, usando seja o modelo de “Dry-friction” seja o modelo de “Breaking” (figura 4.13).

Figura 4.13: Curva experimental (pontos magenta) de $\Phi_s(H)$, quando o campo megnético forma um ângulo de 35° com a orientação inicial, junto com o ajuste usando o modelo “Breaking” (linha azul contínua) e o modelo “Dy-friction” (linha preta tracejada).

Utilizando o modelo “Dry-friction” fixamos o valor do campo megnético crítico na superfície; $H_c^* = 1000G$ e deixando livre w , resulta $w = 3 \times 10^{-6} \text{ erg/cm}^2$ e a curva resultante é mostrada na figura 4.13 (linha tracejada). Porém está claro que essa curva afasta-se muito dos dados experimentais, sobretudo na regão de campos baixos. Se liveramos o valor de H_c^* no intervalo de $[500, 1000] G$, e permitindo que w varie o ajuste piora.

Realizamos também o ajuste para o modelo de “Breaking”. Inicialmente fixamos l , Γ_c , k_s e k_b nos valores usados anteriormente para o ajuste com $\theta_H = 45^\circ$. Repetimos os mesmos pasos até obter uma curva com o menor χ^2 . A curva final é apresentada na figura

4.13 como linha contínua, e os parâmetros tem os seguintes valores:

$$\begin{aligned}
 l &= 1 \times 10^{-6} \text{ cm}, \\
 k_b &= 1 \times 10^{-6} \text{ dyn}, \\
 u &= 1 \text{ erg/cm}^2, \\
 k_s &= 1 \times 10^{-4} \text{ dyn}, \\
 \Gamma_c &= 4 \times 10^{-5} \text{ erg/cm}^2, \\
 w &= 1 \times 10^{-5} \text{ erg/cm}^2.
 \end{aligned} \tag{4.13}$$

Os resultados obtidos de $\Phi_s(H)$, para $\theta_H = 25^\circ$ são apresentados na figura 4.14. Mais uma vez observamos uma descontinuidade no valor de Φ_s que ocorre para $H \sim 5000G$. O valor do primeiro campo magnético crítico pode ser obtido extrapolando-se a curva para $\Phi_s \rightarrow 0$; $H_c^* \approx 1000G$.

Figura 4.14: Curva experimental de $\Phi_s(H)$, quando o campo magnético forma um ângulo de 25° com a orientação inicial.

Fixando inicialmente H_c^* e variando w , e depois permitindo que H_c^* e w variassem livremente, obtivemos a curva mostrada na figura 4.15, linha tracejada, para $w = 1 \times 10^{-7} \text{ erg/cm}^2$ e $H_c^* = 700G$.

Foram ajustados os dados experimentais usando o modelo de “*Breaking*”, seguindo o mesmo procedimento que nos casos anteriores, a curva final é mostrada na figura 4.15 (linha

Figura 4.15: Curva experimental (pontos verde) de $\Phi_s(H)$, quando o campo megnético forma um ângulo de 25° com a orientação inicial, junto com o ajuste usando o modelo “*Breaking*” (linha azul contínua) e o modelo “*Dy-friction*” (linha preta tracejada).

contínua). E os valores dos parâmetros obtidos desse ajuste são:

$$\begin{aligned}
 l &= 1 \times 10^{-6} \text{ cm}, \\
 k_b &= 1 \times 10^{-6} \text{ dyn}, \\
 u &= 1 \text{ erg/cm}^2, \\
 k_s &= 1 \times 10^{-4} \text{ dyn}, \\
 \Gamma_c &= 3 \times 10^{-5} \text{ erg/cm}^2, \\
 w &= 1 \times 10^{-9} \text{ erg/cm}^2.
 \end{aligned} \tag{4.14}$$

4.5 Nemático preenchido

Os ajustes das curvas experimentais foram feitas usando sempre o *perfil Arctg* para as duas concentrações. Ainda assim há uma salto na curva de $\Phi_s(H)$, como pode observar-se na figura 4.16.(a). Observamos três regiões distintas, uma primeira para $H < 1200G$ para o qual não se observa qualquer alinhamento do diretor, uma segunda para $1200G < H < 6000G$ para o qual há uma alteração na orientação da amostra, embora o diretor não chegou-se a orientar completamente na direção do campo. Na terceira região, para

Figura 4.16: Curva experimental de $\Phi_s(H)$, quando o campo magnético forma um ângulo de 45° com a orientação inicial, de um nemáticos preenchido.

- (a) $C_1 = 6 \times 10^{13}$ partículas/cm³,
 (b) $C_2 = 6 \times 10^{14}$ partículas/cm³.

$H > 7000G$, observa-se que a orientação final é paralela ao campo. Observa-se ainda que há uma descontinuidade em $\Phi_s(H)$ para H entre $6000G$ e $7000G$.

Na figura 4.16.(b) são apresentados os resultados obtidos para uma amostra dopada com um número maior de partículas. Neste caso, embora tenhamos poucos pontos o comportamento de $\Phi_s(H)$ parece ser mais contínuo.

Procuramos aplicar os modelos de “Dry-friction” e “Breaking” para ajustar os resultados apresentados na figura 4.16.(a).

No caso do modelo de “Dry-friction” e o procedimento já empregado antes resultou em $w = 1 \times 10^{-5} \text{ erg/cm}^2$ e $H_c^* = (1431 \pm 120)G$, linha tracejada na figura 4.17. Utilizando

Figura 4.17: Curva experimental (pontos verde) de $\Phi_s(H)$, quando o campo megnético forma um ângulo de 45° com a orientação inicial, junto com o ajuste usando o modelo “Breaking” (linha azul contínua) e o modelo “Dy-friction” (linha preta tracejada), para um nemático preenchido com $6 \times 10^{13} \text{ partículas/cm}^3$

o mesmo procedimento já discutido antes, realizamos também o ajuste com o modelo de “Breaking”, que resultou nos seguintes valores:

$$\begin{aligned}
 l &= 1 \times 10^{-6} \text{ cm}, \\
 k_b &= 1 \times 10^{-6} \text{ dyn} \\
 u &= 1 \text{ erg/cm}^2, \\
 k_s &= 1 \times 10^{-4} \text{ dyn} \\
 \Gamma_c &= 7 \times 10^{-5} \text{ erg/cm}^2 \\
 w &= 1 \times 10^{-9} \text{ erg/cm}^2
 \end{aligned} \tag{4.15}$$

representados pela linha contínua na figura 4.17.

4.5.1 Ferronemático

Como já foi discutido na *secção 4.2*, as observações no microscópio de luz polarizada revelaram que depois de submetidas ao campo magnético, todas as amostras apresentaram um alinhamento uniforme, com o diretor na direção do campo. Assim assumimos que o processo de reorientação se dá na amostra como um todo, restando apenas uma fina camada superficial que tem dimensões de décimos de microns. Assim, para todas as amostras dopadas com partículas magnéticas, o estado de equilíbrio observado corresponde a estados com $\Phi_s = 45^\circ$, isto é com $\vec{n} \parallel \vec{H}$, figura 4.18. Neste experimento o campo magnético mais baixo utilizado foi de 40G.

Figura 4.18: Dados experimentais de $\Phi_s(H)$ das amostras de ferronemáticos.

Bibliografia

- [1] Alexe-Ionescu, A. L., Vega M. L., Bonvent J. J. and Oliveira E. A., Phys. Rev. E, 60, 6847 (1999).
- [2] de Gennes P. G., Prost J., *"The physics of liquid crystals"*, Clarendon Press, Oxford (1975).
- [3] Figueiredo Neto A. M., Galerne Y., Levelut A. M. and Libert L., J. Phys. (Paris), 46, L499 (1985).
- [4] Oliveira E. A., Figueiredo Neto A. M., Durand G., Phys. Rev. A 44, R825 (1991).
- [5] Oliveira E. A., Barbero G., Figueiredo Neto A. M., Zvezdin A. K., Phys. Rev. A 222, 113 (1996b).
- [6] Oliveira E. A., Metout B. and Lorman V. L., Phys. Lett. A 231, 283 (1997).
- [7] Oliveira E. A., Teses de Livre Docência, *"Efeitos de superfície em cristais líquidos liotrópicos"*, Universidade de São Paulo, (1998).
- [8] Zhou E., Stefanov M. and Saupe A., J. Chem. Phys., 88, 5137 (1988).

Capítulo 5:
Conclusões
e
perspectivas

Neste trabalho investigamos as propriedades de ancoramento de *cristais líquidos liotrópicos* utilizando como superfícies de contorno, superfícies de vidro sem qualquer tratamento (recobrimento por filmes, deposição de surfactantes, etc.). Investigamos o processo de orientação induzido por um campo magnético, através de medidas de transmitância da amostra entre polarizadores cruzados.

No processo de orientação induzido pelo campo magnético há uma competição entre a orientação imposta pelo campo magnético no volume e a orientação imposta pela superfície de contorno. Devido a essa competição há uma deformação na orientação do diretor ao longo da espessura da amostra, que resulta em um torque elástico (relacionada à interação entre os agregados).

Procuramos alterar a contribuição das diferentes interfaces introduzindo no cristal líquido partículas de vidro e partículas ferromagnéticas, com dimensões semelhantes. A adição das partículas resulta em um aumento da razão $\frac{\text{superfície}}{\text{volume}}$ e esperamos que os efeitos das interações nas superfícies de contorno tornem-se mais evidentes. Porém, se as partículas carregam um momento de dipolo magnético, há também um aumento da susceptibilidade magnética do meio o que faz com que a interação do meio com o campo magnético seja predominante em relação as outras interações.

Na simulação do perfil do diretor para realizar o ajuste das curvas experimentais de transmitância já tivemos algumas surpresas. De acordo com a teoria elástica contínua obtemos um perfil com uma variação contínua de orientação, admitindo porém a reorientação na superfície. Esse perfil mostrou-se adequado para descrever a evolução da reorientação nas amostras de cristal líquido apenas para campos abaixo de um certo valor. Para campos mais intensos observamos que a evolução de reorientação era descrita de forma mais adequada por uma orientação descontínua. Esperávamos que, ao diminuir o ângulo entre a orientação inicial e o campo magnético aplicado (inicialmente $\theta_H = 45^\circ$), isto é, diminuindo a amplitude de distorção pudéssemos remover essa descontinuidade. De fato, para $\theta_H = 25^\circ$ foi possível ajustar as curvas de transmitância utilizando apenas o perfil com a orientação contínua.

Para os *ferronemáticos* observamos que o processo de reorientação se dá em toda a amostra, e o perfil mais adequado corresponde a amostra deslizando, como um bloco único na direção do campo magnético. Observamos ainda, que mesmo para campos magnéticos pouco intensos (40G) ainda é possível orientar a amostra.

5.1 Tempo característico de orientação na superfície

Para os *cristais líquidos liotrópicos* observamos que o tempo característico do processo de reorientação da superfície é proporcional a H^{-2} . Essa relação é observada mesmo para $\theta_H = 45^\circ$, na região para campos intensos onde as curvas de transmitância foram ajustadas com um perfil descontínuo. Esse comportamento é compatível com um modelo teórico apresentado por outros autores, assumindo uma interação direta entre a camada superficial e o campo magnético.

A adição de partículas ao cristal líquido altera a resposta do meio ao campo magnético. Para os *ferromagnéticos*, isso é bem razoável, pois a interação com o campo magnético é dominante. Em nossos experimentos procuramos variar a quantidade de partículas dispersas no meio e também a susceptibilidade magnética do ferrofluido. Os resultados obtidos mostram que uma pequena variação seja na quantidade de partículas ou na susceptibilidade magnética resultam em mudanças drásticas na resposta do meio. Esse é um ponto que merece uma investigação mais sistemática, procurando controlar as características das partículas ferromagnéticas (diâmetro, susceptibilidade) e variar lentamente a concentração de partículas. Essa investigação poderia ainda ser estendida para campos mais intensos, do que os usados em nossos experimentos, para verificar se há uma alteração da resposta do meio, como a observada na figura 4.8.b.

Para o *nemático preenchido* os resultados são surpreendentes. Nesse estudo, utilizamos concentrações semelhantes as utilizadas para partículas magnéticas, porém os resultados obtidos são bem diferentes. Para a amostra contendo cerca de 10^{13} partículas/cm³ observamos que τ_s é proporcional a H^{-1} . Esse é o comportamento observado para cristais líquidos termotrópicos, onde a interação da camada superficial com o campo magnético se dá indiretamente, através do torque elástico. Aumentando o número de partículas dispersas no meio para 10^{14} partículas/cm³, no entanto, recuperamos o comportamento observado para os cristais líquido liotrópico puro. O que nos leva a crer que, nesse caso, a espessura da camada superficial é suficiente para que ocorra uma interação direta com o campo magnético. Porém aumentando ainda mais a concentração, para 10^{15} partículas/cm³, já não é mais possível orientar a amostra. A textura observada no microscópio de luz polarizada é mostrada na figura, 5.1 onde notam-se linhas de defeitos.

Uma possível explicação para esses resultados seria a formação de domínios de cristal líquido envoltos por uma “cerca” tridimensional formada pelas esferas inter-conectadas.

Figura 5.1: Mostra-se o que acontece ao aplicar o campo magnético nos cristais líquidos nemáticos preenchidos com distintas concentrações de nanoesferas.

Se os domínios são suficientemente largos é possível orientá-los, porém se as “cerca” são muito espessas e os domínios menores, esse processo já não seria mais possível.

Para esclarecer esses pontos seria importante em primeiro lugar construir o diagrama de fases para esse sistema, variando-se a concentração de partículas, pois acreditamos que é possível a formação de estruturas que não darão origem a uma fase nemática. Pode ocorrer, que para uma determinada concentração as moléculas anfífilas possam recobrir a superfície da nanoesfera, formando uma espécie de vesícula, encerrando a esfera de vidro. Essa investigação deve associar técnicas de observação de textura, medidas de birrefringência e espalhamento de *Raios-X* para a determinação da estrutura microscópica. Ainda, os efeitos de confinamento podem ser investigados com a técnica de relaxação dielétrica que permitem a identificação de alguns modos de flutuação da ordem nemática.

5.2 Estados de equilíbrio

No início deste trabalho planejávamos investigar os estados de equilíbrio na presença do campo magnético e determinar o campo magnético crítico, que havia sido previsto pelo modelo de “*Dry-friction*”. Os primeiros resultados obtidos mostraram que o modelo não podia explicar completamente o comportamento da curva de $\Phi_s(H)$, especialmente a descontinuidade próxima da saturação. Para isso foi desenvolvido um outro modelo, onde consideramos que a descontinuidade na curva de $\Phi_s(H)$ seria devido à quebra de acoplamento elástico entre a camada superficial e o volume. De acordo com esse modelo, haveria um segundo campo crítico H_c^{**} que pode ser estimado a partir dos resultados experimentais.

Utilizando esse modelo foi possível ajustar uma parte da curva dos dados experimentais, porém não em todas. Isso significa que nos aproximamos de uma direção mais satisfatória, embora essa ainda não seja uma descrição completa.

Com relação aos ajustes realizados utilizando os dois modelos, os valores obtidos são apresentados na tabela 5.1, para efeitos de comparação. A qualidade dos ajustes para o modelo de “*Dry-friction*” não é tão boa quanto comparada ao modelo de “*Breaking*”.

Comparando os valores apresentados na tabela 1 para o modelo de “*Breaking*” vemos que para as amostras de *crystal líquido liotrópico*, à medida que diminuimos a amplitude da deformação, introduzida pelo campo magnético (isto é diminuindo θ_H), o valor do segundo campo crítico H_c^{**} aumenta. Esse comportamento pode ser compreendido, lembrando que

H_c^{**} está relacionado à quebra de acoplamento elástico entre a camada superficial e o volume. Para pequenas deformações esperamos que essa quebra de acoplamento ocorra para campos cada vez mais intensos ou que possa até não ocorrer mais.

Parâmetros	<i>Cristal líquido liotrópico</i>				<i>Nemático preenchido</i>
	$\theta_H = 45^\circ$	$\theta_H = 35^\circ$	$\theta_H = 25^\circ$	$\theta_H = 45^\circ$	
k_b [dyn]	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}
k_s [dyn]	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}
l [cm]	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}	10^{-6}
u [erg/cm ²]	1	1	1	1	1
w [erg/cm ²]	1×10^{-9}	4×10^{-5}	3×10^{-9}	7×10^{-9}	7×10^{-9}
Γ_c [erg/cm ²]	6×10^{-5}		3×10^{-5}	7×10^{-5}	7×10^{-5}
H_c^* [G]	1100	500	800	1400	1400
H_c^{**} [G]	6000	7000	8000	6000	6000

Tabela 5.1: Resultados finais dos ajustes aos dados experimentais.

Vemos também que o valor obtido para o torque magnético crítico (Γ_c) é da ordem de 10^{-5} erg/cm², enquanto que o valor de w está em torno de 10^{-9} erg/cm². Na verdade o valor obtido para $\theta_H = 35^\circ$ é maior, porém o ajuste é visivelmente pior que nos outros dois casos ($\theta_H = 45^\circ$ e $\theta_H = 25^\circ$). Lembramos que ambos os parâmetros Γ_c e w dependem apenas da natureza do substrato e das interfaces entre o substrato e as moléculas anfífilas, portanto não devemos esperar valores diferentes mudando θ_H ou acrescentando nanoesferas.

A intensidade de ancoramento da ordem de 10^{-9} erg/cm² indica que realmente o ancoramento é fraco, isto é, a superfície de vidro não é muito eficiente em impor uma orientação preferencial ao diretor. O fato do torque crítico ser maior que a intensidade de ancoramento garante que uma vez introduzido uma alteração na orientação da camada superficial, a interação com a superfície não é suficiente para que a orientação inicial seja recuperada.

Um dos problemas que merece uma atenção maior é a aplicação desses modelos para tentar obter a evolução temporal da configuração do diretor com mais precisão. Atualmente, na simulação do perfil do diretor são necessárias algumas hipóteses, que mereceriam um estudo mais cuidadoso para apoiá-las (ou derrubá-las). Esse trabalho requer a aplicação da teoria elástica contínua e técnicas que permitam a solução de equações diferenciais acopladas e não lineares.

Apendice A

Apresentaremos os programas de ajuste das curvas experimentais de transmitância em função do tempo, para os três Perfis, usados neste trabalho e que foram elaborados em “Quick Basic”. Também apresentaremos algumas simulações dos ajustes, mostrando como as curvas de reorientação variam com θ_s , θ_v e τ_s . Será simulado como varia o perfil do diretor com a espessura da amostra.

CLS

IM x(200), y(200), z(200), teta(200), t(200), c(200), trm(200), df(200)

PRINT "calculo da transmitancia vs tempo"
PRINT "programa com fotomodulador"
PRINT "dados de saida em c:\leticia\tg25cp.dat"
PRINT "programa modificado 06/11/2000"

OPEN "c:\leticia\tg25cp.dat" FOR OUTPUT AS #1

REM "introducao dos dados"

INPUT "campo magnetico H (gauss)"; h
INPUT "tempo de orientacao na superficie (seg)"; taus
INPUT "angulo final na superficie tetaf (grados) = "; tetafg
INPUT "angulo no volume tetav (grados) = "; tetavg

REM "constantes a ser usadas no programa"

vi = 3.1416: esp = .02: vmax = 0: vmin = 9999
qa = 1E-08: cel = .000001
co = 6.328E-05: nt = 100: nc = 80: dn = .00285
tetamaxg = 25

REM "calculo das variaveis usadas no programa"

qci = SQR(cel / qa) / h
cte = 2 * pi * dn / co
ttot = 3 * taus
dt = ttot / nt
mc = 2 * nc
dz = esp / mc
df = dz * cte

REM " calculo dos tetas em radianes"

tetamax = tetamaxg * pi / 180
tetaf = tetafg * pi / 180
tetav = tetavg * pi / 180
fi = 45 * pi / 180
gamma = 0
epsilon = 90 * pi / 180

REM "calculo do perfil do diretor"

FOR L = 0 TO nt
t(L) = L * dt
c(L) = EXP(-t(L) / taus)
c1 = c(L)

FOR j = 0 TO nc
z(j) = j * dz
aux = EXP(-z(j) / qci)
tetas = tetaf + (tetamax - tetaf) * c1
teta(j) = ATN(aux * TAN(tetas - tetav)) + tetav
df(j) = df
NEXT j

```

FOR k = nc + 1 TO mc
teta(k) = teta(mc - k)
z(k) = k * dz
df(k) = df
NEXT k

REM "calculo da media"

FOR j = 1 TO mc
y(j) = (teta(j) + teta(j - 1)) / 2
NEXT j

REM campo incidente 1,0 (que saiu do polarizador)

y(0) = fi
y(mc + 1) = gamma
y(mc + 2) = fi + pi / 2

df(mc + 1) = epsilon
df(mc + 2) = 0

ar = 1
ac = 0
tr = 0
tc = 0

REM propagacao da luz

FOR j = 1 TO mc + 2
beta = y(j) - y(j - 1)

r1 = COS(beta)
r2 = SIN(beta)
r3 = -r2
r4 = r1

REM "componentes do campo rodado"

f = r1 * ar + r2 * tr
g = r1 * ac + r2 * tc
p = r3 * ar + r4 * tr
q = r3 * ac + r4 * tc

REM "componentes do campo defasado"

ar = f
ac = g
cdf = COS(df(j)): sdf = SIN(df(j))
tr = cdf * p - sdf * q
tc = cdf * q + sdf * p

NEXT j

REM      projecao no analisador

trm(L) = ar * ar + ac * ac

```

```
IF trm(L) > vmax THEN vmax = trm(L)
IF trm(L) < vmin THEN vmin = trm(L)
```

```
NEXT L
```

```
f = vmax - vmin
```

```
IF f = 0 THEN PRINT "erro no fator de normalizacao": END
```

```
REM "gravacao dos dados"
```

```
FOR i = 0 TO nt
```

```
tm = trm(i)
```

```
trm(i) = (tm - vmin) / f
```

```
PRINT #1, t(i), trm(i)
```

```
NEXT i
```

```
END
```


6.1 Perfil Arctg

A figura 6.1 simula a variação da direção do diretor dentro de uma amostra de espessura de $200\mu m$ em função da distância, utilizando o *perfil Arctg*. As simulações são feitas para 5 tempos diferentes.

Figura 6.1: Simulação do perfil do diretor em função do tempo, usando o programa de ajuste *Arctg*.

As figuras 6.2, 6.3 e 6.4 simulam as curvas experimentais de reorientação. O interesse está em mostrar a sensibilidade das curvas de ajuste quando variam τ_s , θ_v , e θ_s .

Figura 6.2: Simulação das curvas de reorientação, onde se mantém fixos τ_s e θ_v , e θ_s varia

Figura 6.3: Simulação das curvas de reorientação, onde se mantém fixos θ_s e θ_v , e τ_s varia.

Figura 6.4: Simulação das curvas de reorientação, onde se mantém fixos τ_s e θ_s , e θ_v varia.

```
CLS
REM      programa camadas
PRINT "calculo da intensidade de luz transmitida por uma"
PRINT "amostra através de dos polarizadores cruzados"
PRINT "com um perfil do diretor 3 camadas "
```

```
DIM df(5), y(5), trm(200), t(200)
```

```
REM " introducao das variaveis"
```

```
INPUT "campo magnetico H (gauss)"; h
INPUT "tempo de orientacao na superficie (seg)"; taus
INPUT "angulo do volume (grados)"; tetag
```

```
REM "Constantes a ser usadas no programa"
```

```
pi = 3.1416: esp = .02: tetamaxg = 45: dn = .00286
qa = 1E-08: cel = .000001: co = .00006328#
vmax = 0: vmin = 9999: nc = 2: nt = 100
```

```
REM " calculo das variaveis"
```

```
ttot = 4 * taus
dt = ttot / nt
qci = SQR(cel / qa) / h
cte = 2 * pi * dn / co
```

```
REM "calculo dos angulos em radianes"
```

```
tetav = tetag * pi / 180
tetamax = tetamaxg * pi / 180
fi = 45 * pi / 180
gamma = 0
epsilon = 90 * pi / 180
```

```
PRINT "opcao 1: 3 camadas iguais"
PRINT "opcao 2: 3 camadas diferentes"
INPUT "opcao num"; no
IF no = 2 THEN GOTO 500
```

```
REM " 3 camadas diferentes"
```

```
df(0) = cte * esp / 3: df(1) = df(0): df(2) = df(0)
OPEN "d:\leticia\c3cpi.dat" FOR OUTPUT AS #1
PRINT "dados de salida emc c:\leticia\xig:dat"
GOTO 900
```

```
REM " 3 camadas iguais"
```

```
500
df(1) = qci * cte
df(2) = cte * (esp - 2 * qci)
df(3) = df(1)
```

```

OPEN "e:\leticia\c3cpd.dat" FOR OUTPUT AS #1
PRINT "dados de salida em c:\leticia\xdif.dat"

```

```

900 PRINT "opção numero"; no

```

```

REM " calculo do perfil do diretor"

```

```

FOR L = 0 TO nt
t(L) = L * dt

```

```

REM " calculo de tetas e tetav durante orientacao"

```

```

y(1) = (tetamax - tetav) * EXP(-t(L) / taus) + tetav
y(2) = tetav
y(3) = y(1)

```

```

REM *****
REM pr= parte real campo eletrico paralelo *
REM pc= parte complexa do campo eletrico paralelo *
REM tr= parte real do campo eletrico transversal *
REM tc= parte complexa do campo eletrico transversal *
REM *****

```

```

REM "primeira camada"

```

```

y(0) = fi
y(4) = gamma
y(5) = fi + pi / 2

```

```

df(4) = epsilon
df(5) = 0

```

```

alfa = fi - y(1)

```

```

ar = COS(alfa)
ac = 0
tr = SIN(alfa) * COS(df(1))
tc = SIN(alfa) * SIN(df(1))

```

```

FOR j = 2 TO 5
beta = y(j) - y(j - 1)
r1 = COS(beta)
r2 = SIN(beta)
r3 = -r2
r4 = r1

```

```

REM "componentes do campo rodado"

```

```

f = r1 * ar + r2 * tr
g = r1 * ac + r2 * tc
p = r3 * ar + r4 * tr

```

```

    q = r3 * ac + r4 * tc
REM "componentes do campo defasado"

    ar = f
    ac = g
    cdf = COS(df(j)): sdf = SIN(df(j))
    tr = cdf * p - sdf * q
    tc = cdf * q + sdf * p

NEXT j

REM "projecao no analisador"

    trm(L) = ar * ar + ac * ac

    IF trm(L) > vmax THEN vmax = trm(L)
    IF trm(L) < vmin THEN vmin = trm(L)

NEXT L

    f = vmax - vmin
    IF f = 0 THEN PRINT "erro no fator de normalizacao": END

REM "gravacao dos dados"

    FOR i = 0 TO nt
        tm = trm(i)
        trm(i) = (tm - vmin) / f
        PRINT #1, t(i), trm(i)
    NEXT i

END

```

6.2 Perfil 3 Camadas

A figura 6.5 simula a variação da direção do diretor dentro de uma amostra de espessura de $200\mu m$ em função da distância, utilizando o perfil 3 Camadas. As simulações são feitas para 5 tempos diferentes.

Figura 6.5: Simulação do perfil do diretor em função do tempo, usando o programa de ajuste 3 camadas.

Nas simulações foram feitas utilizando os dados obtidos dos ajustes das curvas experimentais de transmitância em função do tempo. Dessa maneira pode-se ter uma idéia de como se comporta o diretor no interior da amostra.

Em às figuras 6.6 e 6.7, mostramos como as curvas variam quando fixamos um dos parâmetros utilizado na equação 4.1, que descreve $\theta_s(t)$, e variamos ou outro. Na figura 6.6, θ_s permanece fixo e τ_s varia num intervalo de $750s$ a $1350s$. Em a figura 6.7 θ_s varia entre 0° e 8° e τ_s permanece fixo.

Note-se que o programa é bem sensível às variações de θ_s e τ_s ,

Figura 6.6: Simulação das curvas de reorientação, onde se fixa θ_s e se varia τ_s , para o mesmo valor de campo.

Figura 6.7: Simulação das curvas de reorientação, onde se varia θ_s e se mantém τ_s fixo para o mesmo valor de campo.

CLS

```
DIM x(200), y(200), z(200), teta(200), t(200), c(200), trm(200)
```

```
PRINT "dados de saida em c:\leticia\cls8.dat"  
PRINT "programa modificado 06/11/2000"  
PRINT "Quando se faz o calculo das rotacoes"  
PRINT "de defasagem produzidos pelos elementos opticos, estam incluidos"  
PRINT " o polarizador e o analizador dentro do loping"
```

```
OPEN "c:\leticia\cls8.dat" FOR OUTPUT AS #1
```

```
REM "introducao dos dados"
```

```
INPUT "campo magnetico H (gauss)"; h  
INPUT "tempo de orientacao na superficie (seg)"; taus  
INPUT "angulo do volume tetav (grados) = "; tetag
```

```
REM "constantes a ser usadas no programa"
```

```
pi = 3.1416: esp = .02: vmax = 0: vmin = 9999  
qa = .000545: cel = .000001: dn = .00286: tetamaxg = 45  
co = 6.328E-05: nt = 100: nc = 80:
```

```
REM "calculo das variaveis usadas no programa"
```

```
qci = SQR(cel / qa) / h  
cte = 2 * pi * dn / co  
ttot = 5 * taus  
dt = ttot / nt  
mc = 2 * nc  
dz = esp / mc  
df = dz * cte
```

```
REM " calculo dos tetas em radianes"
```

```
tetamax = tetamaxg * pi / 180  
tetav = tetag * pi / 180  
fi = 0
```

```
REM "calculo do perfil do diretor"
```

```
FOR L = 0 TO nt  
t(L) = L * dt  
c(L) = EXP(-t(L) / taus)  
c1 = c(L)
```

```
y(1) = (tetamax - tetav) * EXP(-t(L) / taus) + tetav  
df(1) = cte * esp  
df(0) = 0  
df(2) = 0
```

```
ar = 1  
ac = 0  
tr = 0  
tc = 0
```

```
y(0) = fi  
y(2) = ((pi / 2) + fi)
```

```
FOR j = 1 TO 2  
beta = y(j) - y(j - 1)
```

```
r1 = COS(beta)  
r2 = SIN(beta)  
r3 = -r2  
r4 = r1
```

```
REM "componentes do campo rodado"
```

```
f = r1 * ar + r2 * tr  
g = r1 * ac + r2 * tc  
p = r3 * ar + r4 * tr  
q = r3 * ac + r4 * tc
```

```
REM "componentes do campo defasado"
```

```
ar = f  
ac = g  
cdf = COS(df(j)): sdf = SIN(df(j))  
tr = cdf * p - sdf * q  
tc = cdf * q + sdf * p
```

```
NEXT j
```

```
REM      projecao no analisador
```

```
trm(L) = ar * ar + ac * ac  
IF trm(L) > vmax THEN vmax = trm(L)  
IF trm(L) < vmin THEN vmin = trm(L)
```

```
NEXT L
```

```
f = vmax - vmin  
IF f = 0 THEN PRINT "erro no fator de normalizacao": END
```

```
REM "gravacao dos dados"
```

```
FOR i = 0 TO nt  
tm = trm(i)  
trm(i) = (tm - vmin) / f  
PRINT #1, t(i), trm(i)  
NEXT i
```

```
END
```

6.3 Perfil 1 camada

Nas simulações foram feitas utilizando os dados obtidos dos ajustes das curvas experimentais de transmitância em função do tempo. Dessa maneira pode-se ter uma idéia de como se comporta o diretor no interior da amostra.

Na figura 6.8, θ_s permanece fixo e τ_s varia num intervalo de 3500s a 5500s Na figura 6.9 θ_s varia entre 0° e 8° e τ_s permanece fixo.

Figura 6.8: Simulação das curvas de reorientação, onde se mantém fixo τ_s e θ_s varia.

Figura 6.9: Simulação das curvas de reorientação, onde se mantém fixo θ_s e τ_s varia.

Apendice B

Critical orientational states in lyotropic liquid crystals induced by a magnetic field

L. M. Vega, J. J. Bonvent, G. Barbero,* and E. A. Oliveira

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 055315-970, P.O. Box 66318, São Paulo, SP, Brazil

(Received 13 November 1997)

The existence of a critical state in a lyotropic liquid crystal has been recently predicted, induced by a magnetic field and corresponding to a uniform orientation parallel to the magnetic field, but not reversible. In this paper we report the observation of two critical states, differing by the final orientation with respect to the magnetic field. We discuss the surface interaction that could explain the experimental results. [S1063-651X(98)50904-X]

PACS number(s): 61.30.-v

Liquid crystalline phases are observed in materials composed of interacting molecules or aggregates of molecules that are anisotropic in shape. In the nematic phases the molecules tend to align parallel to each other with a long-range orientational order. The average molecular orientation defines a unit vector $\mathbf{n}$ called the director [1]. The orientation of the director can be fixed by external fields or by the surfaces. The existence of a limiting surface introduces a perturbation in the order of the molecules imposing some preferential orientation, which propagates to the bulk, by means of elastic interactions.

The interactions of the liquid crystal with the boundary surfaces are usually described, in a phenomenological approach, by means of an anisotropic surface energy F_s . It is characterized by an anchoring strength w and an easy-axis $\mathbf{n}_0$, which corresponds to the preferential orientation of the nematic phase, imposed by the boundary surface, in the absence of bulk distortions. The simplest expression of F_s was proposed long ago by Rapini and Papoular [2]. According to these authors F_s is given by $F_s = -(w/2)(\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_0)^2$, with typical values of w in the range of 10^{-3} to 10^{-1} erg/cm², for thermotropic liquid crystals [3].

However, the validity of the Rapini-Papoular formula is contested by some authors [4,5]. Some other expression for F_s has been proposed including terms of higher order in the expansion of F_s in terms of $(\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_0)$, to take into account other effects like polar interactions [6] or the flexo-electric effect [5].

It has been recently shown that lyotropic liquid crystals exhibit anchoring properties very different with respect to thermotropic liquid crystals. In particular, the easy axis can be altered by an external magnetic field [7,8]. Two orientation processes have been observed under the action of a magnetic field $\mathbf{H}$: a fast one related to the orientation of the director in the bulk, parallel to $\mathbf{H}$, and a slow one, with a characteristic time of about 10^3 s, related to the orientation of the director in the surface layer. If the surface orientation process is completed, the final orientation is uniform and the field can be removed without any significant change of orientation of the sample, and the final state is stable.

Some attempts have been made to obtain a theoretical description of both static [9] and dynamical properties [10] for the experimental results. In a recent experiment [11] a Fredericksz transition was used to estimate the anchoring energy of a lyotropic system in a planar configuration, assuming that the surface energy F_s is described by the Rapini-Papoular expression. The anchoring strength w obtained from such an experiment [11] is about 10^{-3} erg/cm² and the extrapolation length $L \approx 6 \mu\text{m}$. This description is not completely satisfactory, because according to this, there should exist a relaxation process by removing the field, due to the surface energy. However it gives some idea of the magnitude of the surface interactions.

This problem was also analyzed in analogy to the dry-friction phenomenon that takes place between one body and a solid substrate [9]. According to the dry-friction model the nonreversible orientation induced by the magnetic field on the nematic liquid crystal can be described as follows. The director at the surface tends to align parallel to the field, (if the anisotropy of the diamagnetic susceptibility χ_a is positive) due to the elastic torque coming from the bulk, where $\mathbf{n}$ is already oriented parallel to $\mathbf{H}$. The reorientation of the director at the surface is possible only when the elastic torque acting on it is large enough to break the physical "bonds" of the micelles in contact with the substrate. This takes place for a certain magnetic field higher than H_c^* , called the *surface critical field*. For fields lower than H_c^* , there is no reorientation of the surface and the orientation of the bulk is reversible. This means that if the field is removed the director in the bulk aligns again parallel to $\mathbf{n}_0$. For $H > H_c^*$ the reorientation of the director in the surface takes place, and the director tries to align parallel to $\mathbf{H}$. The final orientation will be dependent on the intensity of the magnetic field, and for fields very large the director in the surface can be oriented parallel to $\mathbf{H}$.

We consider a planar nematic sample of thickness d , where $\mathbf{n}$ is parallel to the boundary surfaces everywhere, and the surfaces are located at $z = \pm d/2$. The initial orientation is described by the vector $\mathbf{n}_0$, parallel to the x axis. Since $\mathbf{H}$ is parallel to the surfaces of the slab, the deformation induced on the nematic is a pure twist. Let φ be the angle formed by $\mathbf{n}$ with the x axis. The orientation of the director at the surface is given by the angle $\varphi_s = \varphi(z = \pm d/2)$ and in the middle of the sample by $\varphi_n = \varphi(z = 0)$. The magnetic field is

*Present address: Dipartimento di Fisica, Politecnico di Torino, Corso Duca degli Abruzzi 24, I-10129 Torino, Italy.

at an angle θ with respect to the direction of $\mathbf{n}_0$. According to the dry-friction model, the orientation of the director in the surface is $\varphi_s(H)$ [9]:

$$\varphi_s = \theta - \arcsin\left(\frac{H_c^*}{H}\right), \quad (1)$$

where the value of H_c^* can be calculated from

$$H_c^* = \left(\frac{d\Gamma_c}{\pi K}\right) H_c. \quad (2)$$

In Eq. (2) H_c is the usual critical field for a Freedericksz transition ($H_c = (\pi/d)\sqrt{K/\chi_a}$), derived from strong anchoring assumptions, K is the elastic constant associated with the induced distortion and Γ_c is the critical torque that must be applied in the surface to allow the surface reorientation process.

We have experimental access to the values of φ_s and φ_b by measuring the transmittance of the nematic sample between crossed polarizers, as a function of the time (t) when the magnetic field is applied. The experimental setup is described in detail in Ref. [8]. The lyotropic mixture consists of potassium laurate (29.4 wt %), decanol (6.6 wt %), and water (64 wt %), that for such composition has a calamitic nematic phase in the range of 15–50 °C, followed by an isotropic phase for higher temperatures. The sample holders are glass microslides (Vitrocom, 200 μm thick, 4 mm wide, and ~ 2 cm long) and the director tends to align parallel to its length. The geometry of the experiment is such that the normalized transmittance is maximum at $\varphi = 0$ and minimum when the director is parallel to the field.

The experimental curves of transmittance are compared to calculated curves for some profile of the director, $\varphi(z, t)$, by assuming that the nonuniform and optically anisotropic sample can be divided into many thin layers, with a uniform orientation in each layer. The propagation of the light through this medium can be calculated using the Jones matrix where in each layer there is a phase shift between the ordinary and extraordinary ray, and a rotation of the direction of polarization of the light. Since the orientation of the director in the bulk is fast compared to the orientation in the surface, we can assume that the dependence of φ on time comes only from the dependence of φ_s on time. The orientation of the director at the surface as a function of the time is given by

$$\varphi_s(t) = \varphi_f(1 - e^{-t/\tau_s}), \quad (3)$$

where φ_f is the final orientation of the director at the surface, with respect to the x axis, and $0 < \varphi_f < \theta$.

The profile of the director can be obtained from the minimization of the free energy, considering the elastic and magnetic interactions in the bulk. For $H < H_c^*$, $\varphi_s = 0$, $\varphi(z)$ is given approximatively by [1]

$$\varphi(z) = \varphi_f - \arctan\left[\exp\left(\frac{|z| - d/2}{\xi}\right) \tan(\varphi_f)\right], \quad (4)$$

where ξ is the magnetic correlation length; $\xi = (1/H)\sqrt{K/\chi_a}$.

FIG. 1. Experimental curves of transmittance (arbitrary units) for different intensities of the applied magnetic field. The magnetic field is turned on at $t = 0$ and the reorientation process of the surface takes place, resulting in decreasing transmittance. The arrows indicate the instant when the field is removed ($H = 0$), and we notice that there is no significant change in the transmittance.

For $H > H_c^*$, Eq. (4) has to be modified to match the boundary conditions in the surface, $\varphi(d/2, t) = \varphi_s(t)$. The profile is then described by

$$\varphi(z, t) = \left[\varphi_f - \arctan\left(\exp\left(\frac{|z| - d/2}{\xi}\right) \tan(\varphi_f)\right) \right] e^{-t/\tau_s} + \varphi_s(t). \quad (5)$$

In the bulk, $\varphi(0, t) = \varphi_f$, independent on t . The calculation of the transmittance is carried out dividing the sample into 50 layers, taking τ_s and φ_f as fitting parameters.

For fields lower than 5000 G it is possible to fit the experimental curves using the profile described by Eq. (5), and we obtain values of τ_s proportional to H^{-2} as expected from the dynamical analysis [10]. We observe that the final orientation of the sample is uniform, with the director at the surface parallel to the director in the bulk.

The reorientation process is nonreversible, as shown in Fig. 1, for field strengths of 11 000 and 3180 G. The arrows in the figure indicate the instant when the magnetic field is removed, and we observe that there is no relaxation. We observe also that for $H = 11\,000$ G the final orientation of the sample is uniform and parallel to the direction of the magnetic field. For $H = 3180$ G the final orientation is also uniform, but not parallel to $\mathbf{H}$. This can be noticed from Fig. 1, since the transmittance of the final state for $H = 3180$ is higher than for $H = 11\,000$ G.

For fields higher than 5000 G, it is no more possible to fit the experimental curves using the profile described by Eq. (5), and we adopt a *discontinuous* profile, for which we assume that the director is parallel to the magnetic field everywhere, except in the thin boundary layers of thickness ξ . In Fig. 2, it is possible to compare the shape of the curves for high and low fields and the respective fitting to these curves.

The final orientation of the director at the surface, obtained from the fittings of the experimental curves of trans-

FIG. 2. Experimental and calculated curves for (a) $H = 2742$ G. The dashed line corresponds to the calculated transmittance with the profile described by Eq. (5) for $\tau = 6700$ s and $\varphi_f = 22^\circ$. (b) $H = 11110$ G. The dashed line represents the calculated transmittance using the discontinuous profile described in the text, with $\tau_s = 950$ s and $\varphi_f = 0$.

mittance, is plotted as a function of the magnetic field in Fig. 3. Each point corresponds to an average of several measurements, with an uncertainty of 2° in the value of φ_s . We observe a region of low fields corresponding to small values of φ_s , increasing very fast with H , tending to a saturation regime, but with a jump for $H \approx 5000$ G. We observe that, for $H > 5000$ G, the final state corresponds always to a uniform orientation of the sample, with the director parallel to H , $\varphi_s = \pi/4$. We can clearly identify three different states.

(I) There is no reorientation of the surface, although it can happen in the bulk. The final state is not uniform and the reorientation phenomenon is reversible. (II) The final orientation is uniform, but the orientation of the director is in some intermediate direction between the easy axis in the surface ($\mathbf{n}_0$) and the direction of H . The reorientation induced by the magnetic field is an irreversible phenomenon. (III) The final orientation is uniform, with the director parallel to H , everywhere in the sample, including the surface layers. The reorientation induced by H is also an irreversible phenomenon.

FIG. 3. (a) Final orientation of the director in the surface as a function of the magnetic field. (b) The solid curve corresponds to the fitting obtained from Eq. (10), assuming $H_c^* = 1000$ G.

According to the dry-friction model, only one critical state was expected, state (II). However we observe that there are two critical states. The discontinuity between states (II) and (III) seems to indicate that there is no more an elastic coupling between the surface layer and the bulk.

We will reanalyze this problem, considering that, in addition to the dry-friction-like interaction at the surface, there is also an elastic interaction, given by the Rapini-Papoular expression. Therefore, the torque in the surface due to the surface interactions can be written as

$$\Gamma_s = \frac{d\mathcal{F}_s}{d\varphi_s} = \frac{w}{2} \sin(2\varphi_s) + \Gamma_d, \quad (6)$$

where Γ_d is the dry torque at the surface and $\mathcal{F}_s$ is the total surface energy.

The magnetic field induces a distortion of the director in the bulk, resulting in an elastic torque that is transmitted to the surface.

The expression of the elastic torque is

$$K \frac{d\varphi}{dz} = \frac{K}{\xi} [\cos^2(\theta - \varphi_v) - \cos^2(\theta - \varphi_s)]^{1/2}. \quad (7)$$

The equilibrium at the surface is obtained by the balance of the surface and elastic torques:

$$\Gamma_d + \frac{w}{2} \sin(2\varphi_s) = \frac{K}{\xi} \sin(\theta - \varphi_s) = K \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)_{z=+d/2}. \quad (8)$$

The reorientation of the director at the surface is possible only if Γ_d is smaller than a certain critical torque. Assuming that, for $H < H_c^*$, $\varphi_s = 0$, the critical torque Γ_c is given by

$$\Gamma_d = \Gamma_c = \frac{K}{\xi^*} \sin \theta, \quad (9)$$

which defines the value of H_c^* . For $H > H_c^*$ the values of φ_s can be obtained as a function of H , from Eq. (8) and the calculated value of Γ_d :

$$\frac{1}{\xi} = \frac{\left(\frac{w}{2K} \right) \sin 2\varphi_s + \frac{1}{\xi^*} \sin \theta}{\sin(\theta - \varphi_s)}. \quad (10)$$

This equation shows that for $H \rightarrow \infty$ (which implies $\xi \rightarrow 0$), $\varphi_s \rightarrow \theta$. If H is removed, the final state is stable and homogeneous along φ_s (given by the above equation) if the elastic torque in the surface is smaller than the critical one:

$$\frac{w}{2} \sin 2\varphi_s < \Gamma_c. \quad (11)$$

If the above condition is not fulfilled, the final state is not homogeneous and the final orientation will be along φ'_s defined by

$$\frac{w}{2} \sin 2\varphi'_s = \Gamma_c. \quad (12)$$

From the experimental results it is possible to estimate the value of $H_c^* = (1000 \pm 100)$ G, and from the threshold condition in Eq. (9), one obtains the value of the critical torque $\Gamma_c = 7 \times 10^{-5}$ erg/cm². In Fig. 3(b), the curve $\varphi_s(H)$ calculated from Eq. (10) is fitted to the experimental data. The first part of the curve can be reasonably fitted, for $w = 8 \times 10^{-5}$ erg/cm². However, it is not possible, with this model, to explain the discontinuous behavior of φ_s for $H = 5000$ G.

The values of Γ_c and w are of the same order of magnitude and of the order of $\sim 10^{-5}$ erg/cm², which corresponds to a weak anchoring at the surface. The discontinuity observed at $H \approx 5000$ G seems to be connected to the breakdown of the elastic interaction between the surface layer and the bulk, probably because the distortions of the director in the surface layer become very large, corresponding to a limit value of $\varphi_s = 0.57$ rad (12°). In this case, the value of the second critical field (related to the jump in the value of φ_s) can depend on the thickness of the sample.

- [1] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon Press, Oxford, 1991).
- [2] A. Rapini and M. Papoular, J. Phys. (Paris), Colloq. **30**, C4-54 (1964).
- [3] B. Jérôme, Rep. Prog. Phys. **54**, 391 (1991).
- [4] G. Barbero, N. V. Madhusudana, and G. Durand, Z. Naturforsch. Teil A **39**, 1066 (1984).
- [5] G. Barbero and G. Durand, J. Phys. (Paris), Colloq. **47**, 2129 (1986).
- [6] J. D. Parson, Phys. Rev. Lett. **41**, 877 (1978).
- [7] E. A. Oliveira, A. M. Figueiredo Neto, and G. Durand, Phys. Rev. A **44**, R825 (1991).
- [8] R. F. Turchiello and E. A. Oliveira, Phys. Rev. E **54**, 1618 (1996).
- [9] E. A. Oliveira, G. Barbero, A. M. Figueiredo Neto, and A. K. Zvezdin, Phys. Lett. A **222**, 113 (1996).
- [10] E. A. Oliveira, B. Metout, and V. L. Lorman, Phys. Lett. A **231**, 283 (1997).
- [11] A. M. Ribas, L. R. Evangelista, A. J. Palangana, and E. A. Oliveira, Phys. Rev. E **51**, R5204 (1995).

Surface breaking in lyotropic nematic liquid crystals induced by a magnetic field

A. L. Alexe-Ionescu,^{1,2} L. M. Vega,¹ J. J. Bonvent,^{1,*} and E. A. Oliveira¹

¹*Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 055315-970, P.O. Box. 66318, São Paulo, SP, Brazil*

²*Department of Physics, "Politehnica" University of Bucharest, Splaiul Independentei 313, R-77206 Bucharest, Romania*

(Received 30 March 1999)

The twist deformation induced by a magnetic field H in a lyotropic liquid crystal is analyzed. Our results show the existence of three regimes for the surface deformation related to two critical values for the external magnetic field. The first, for low magnetic field, is an elastic one in which the surface deformation disappears when the field is removed. In a second regime, a permanent deformation of the lyotropic liquid crystal is induced by the distorting field. This regime is characterized by a threshold for H , called H_c^* . In the third regime, the sample is uniformly oriented along H . Also this regime has a well defined threshold value, H_c^{**} , and the alignment remains even when the distorting field is removed. To interpret the experimental data recently published, we proposed a phenomenological model according to which there is an elastic coupling between the surface layer of thickness l and the bulk. This elastic coupling has a saturation for a given value of the deformation of the bulk with respect to the surface layer. [S1063-651X(99)08812-1]

PACS number(s): 61.30.-v

I. INTRODUCTION

Liquid-crystal (LC) mesophases are present in materials composed of interacting molecules or aggregates of molecules that are anisotropic in shape. These materials can be divided in two categories according to the relevant parameter driving the phase transitions: thermotropic and lyotropic liquid crystals. Thermotropics are composed of elongated organic molecules that present liquid-crystalline mesophases for a certain range of temperature. In lyotropic systems the building blocks are aggregates of amphiphilic molecules dispersed in water. The phase transitions occur by variations of temperature or concentration and are accompanied by simultaneous variations of order and shape of the aggregates.

The simplest mesophase is the nematic phase, characterized by a long-range orientational order of the molecules (or aggregates of molecules). This average molecular orientation is defined by a unit vector $\mathbf{n}$ called the director. From the crystallographic point of view the nematic medium behaves as a uniaxial crystal whose optical axis coincides with the director $\mathbf{n}$. The orientation of $\mathbf{n}$ in the bulk is sensitive to the presence of external fields (electric or magnetic). The elastic behavior of the bulk nematic can be described by the Frank energy density, proposed long ago by Oseen, Zocker, and Frank [1–3].

However, close to the boundary surfaces the nematic order can be disturbed and a positional order or a particular orientation of the molecules may result. Indeed, it has been reported that a nematic mesophase exhibits a positional order in a thin layer close to the boundary of a solid substrate [4,5]. In the absence of bulk distortions, usually the substrate imposes on the molecules some particular orientation, called the easy axis ($\mathbf{n}_0$) [6], that propagates to the bulk by means of the elastic interactions. This surface effect, known as *anchoring*, becomes more important when the dimensions of the system are reduced. The surface effects have been widely

used in the design of liquid-crystal displays and new electro-optical devices [7]. The investigation of these phenomena is relevant because of the fundamental aspects of physics and applications in microelectronics and medicine.

When a nematic is in contact with a solid substrate, a continuum description is more complicated due to the reduced symmetry of the medium. The interactions of a nematic with the boundary surfaces are usually described, in a phenomenological approach, by an anisotropic surface energy F_s . For thermotropic liquid crystals, the surface energy has an elastic contribution due to the presence of the surface field. It is connected with the geometrical shape of the surface or with the physical anisotropy of the substrate. It is a function of the actual nematic orientation with respect to the easy axis [8]. According to this description, when the distorting effect acting on the liquid crystal is removed, the initial orientation of the system is restored. Most of the experimental results and theoretical models reported on surface properties of liquid crystals concern thermotropic mesophases due to their interest for technological applications. Regarding lyotropic liquid crystals, such an investigation is more recent and a different surface behavior has been observed.

Recently, a gliding effect of a director in the surface layer has been observed in lyotropic nematics [9]. This effect has been interpreted by assuming that the interaction between the nematic and the substrate is of the dry-friction type [10]. According to this model, on an anisotropic substrate all the nematic orientations are equivalent; to pass from one orientation to another one, it is necessary to overcome an energy barrier. To this barrier has been connected a critical torque responsible for the dry-friction interaction [10]. A more detailed analysis of this phenomenon based on thermal relaxation has also been proposed [11]. This shows that the reorientation process of the surface layer can be described in terms of the simple dry-friction model. Furthermore, this model has predicted the existence of a critical magnetic field H_c^* , called *surface critical field*, above which the surface reorientation process takes place. It was also highlighted that for $H > H_c^*$ the surface distortion increases. For high enough

*Author to whom correspondence should be addressed.

FIG. 1. The experimental curve of the equilibrium orientation Q , of the surface director as a function of the magnetic field intensity H [12].

fields, there is a saturation regime that corresponds to the director oriented along the applied external field direction.

In a recent publication [12], we reported some experimental results on the equilibrium states of a lyotropic nematic LC in the presence of a magnetic field. The experiment consists of applying a magnetic field to a uniform oriented sample in the nematic calamitic phase, in a planar geometry. The magnetic field is applied parallel to the boundary surfaces and induces a twist deformation in the sample, along the thickness. By measuring the transmittance of the sample between crossed polarizers, as a function of the time, it is possible to fit the experimental curves for a given dynamical profile of the director along the thickness. With this fitting one can determine the characteristic reorientation time and the final configuration of the director. It was found that there exists a critical field, H_c^* , above which an irreversible deformation of the surface layer occurs. By increasing the field intensity, we observed that the director in the surface layer tends to align along the direction imposed by the applied field, but the saturation regime is reached with a discontinuity. Indeed, if H overcomes a second critical value $H_c^{**} > H_c^*$, the surface director jumps to the external field direction (see Fig. 1). This shows that there is a kind of breaking at the surface for $H = H_c^{**}$. Such a behavior could not be explained either in terms of the dry-friction model, or by considering also an anchoring contribution to the surface reorientation process.

In this paper, we develop a more elaborate phenomenological model to interpret the complete surface reorientation process. We propose a simple two-layer model for the interface nematic substrate. We assume that there is a first surface layer of the nematic which interacts with the substrate giving elastic and dry-friction contributions to the surface energy. Such an assumption is based on the fact that lyotropic LC's are self-organizing systems. When a nematic lyotropic LC is in physical contact with a solid surface, the interactions in-

volved are not only of the particle (micelle) - surface interactions type, but mainly of the amphiphilic molecule-surface interactions type. The last interactions may give rise to the formation of a bilayer structure of amphiphilic molecules at the substrate. The thickness of this surface layer depends on the hydrophilic properties of the substrate. In the case of a highly hydrophilic substrate, the surface layer may be seen as a broken lamellar structure, whereas if the substrate is hydrophobic, a more compact reverse bilayer organization may be stabilized. The experimental results reported here were obtained on a hydrophilic glass substrate.

This surface layer is coupled to the bulk by means of an elastic energy. The surface energy depends on the orientation of the surface layer with respect to the bulk one [13]. The functional form of the energy describing the interaction of the bulk with the surface is assumed to have a saturation behavior. This means that if the deformation at the interface is larger than a given quantity, this energy becomes independent of the deformation; consequently, the transmitted torque vanishes. This functional dependence is similar to the surface energy proposed by Blinov *et al.* [14]. To the saturation is connected the existence of the second critical field H_c^{**} .

With respect to the model presented in [12], this model also considers (i) the presence of a surface layer where the order parameter and the structure of the lyotropic liquid crystal are different from the bulk; (ii) the elastic energy describing the interaction of the bulk with this surface layer.

As will be shown in the following, all the experimental data can be interpreted in terms of this model.

II. THE MODEL

We suppose that the boundary surface induces a positional order and the amphiphilic molecules are organized as in lamellar structure. When a magnetic field (H) is applied to the amphiphilic molecules, it is known that the aggregates tend to orient with their biggest axis parallel to the field direction, due to the anisotropy of the diamagnetic susceptibility. The average orientation of the parafinic chains is perpendicular to H .

In the experiments cited above, the sample is initially in a planar configuration, therefore the average orientation of the parafinic chains is perpendicular to the boundary surfaces. If at the surface the lamellar structure is not compact, but presents defects such as channels, the amphiphilic aggregates may be larger than the micelles in the bulk. There is a possibility that these aggregates can also be anisotropic, and in this case they would orient with their biggest axis parallel to the direction of the magnetic field, however this process would take a longer time than for the micelles in the bulk. If the large aggregates in the lamellar structure are not anisotropic, the anisotropy of the diamagnetic susceptibility is zero for the surface layer.

In the following we propose the existence of a surface layer of thickness l of the order of a few molecular dimensions as shown in Fig. 2. As we consider that the order parameter and the structure of the surface layer are different from the bulk, it results that $k_s \neq k_b$, where k_s and k_b are the surface and the bulk elastic constants, respectively.

In our two-layer model we assume that (i) the surface layer interacts with the substrate by means of an "elastic"

FIG. 2. The two layers system. l is the thickness of the surface layer (of molecular dimensions); d is the sample thickness.

bulk surface energy density of strength w and by means of dry-friction-like energy of critical torque τ_c , (ii) the bulk interacts with the surface layer with an interface energy of the type $\frac{1}{2}u(\varphi_b^* - \varphi_l^*)^2$, where φ_b^* and φ_l^* are the angles of the bulk director and the surface layer director at the interface (see Fig. 3).

Note φ is not continuous, only the torque has to be continuous at the interface.

The torque at the interface is

$$\tau_l = u(\varphi_b^* - \varphi_l^*) \leq \tau_c.$$

At $\tau_l = \tau_c$ the interface is broken and the bulk is free to move under the action of the magnetic field. The total energy of the sample, per unit area, is given by

$$\begin{aligned} F = & \int_{-d/2}^{-d/2+l} \left[\frac{1}{2}k\varphi'^2 - \frac{1}{2}\chi_a H^2 \cos^2(\theta_H - \varphi) \right] dz \\ & + \int_{-d/2+l}^0 \left[\frac{1}{2}k\varphi'^2 - \frac{1}{2}\chi_a H^2 \cos^2(\theta_H - \varphi) \right] dz \\ & + \frac{1}{2}u(\varphi_b^* - \varphi_l^*)^2 + F_s, \end{aligned} \quad (1)$$

where $\varphi' = d\varphi/dz$ and $F_s = -(1/2)w \sin^2 \varphi_s$ is the surface energy; θ_H defines the magnetic-field direction with respect to the surface easy axis; χ_a is the anisotropy of the magnetic susceptibility. Since l is of the order of a few molecular dimensions, φ does not change too much in the first integral which appears in Eq. (1), but its derivative is finite. A change of φ modifies the cosine function near its maximum value and this modification would be much smaller than the term connected to φ' . This implies that the magnetic contribution in the first integral can be considered as a constant term. In

FIG. 3. Azimuthal angle profile in the two-layer system. φ_s is the surface angle; φ_l^* and φ_b^* are the angles at the interface; θ_H defines the magnetic field direction.

other words, the torque of magnetic origin can be neglected with respect to the elastic torque. In this context, the minimization of Eq. (1) gives the torque balance, for the Euler-Lagrange equations: in the surface layer ($-d/2 < z \leq -d/2 + l$):

$$k\varphi' = \text{const}$$

in the bulk ($-d/2 + l \leq z \leq 0$):

$$\frac{1}{2}k_b\varphi'^2 = \frac{1}{2}\chi_a H^2 \sin^2(\theta_H - \varphi).$$

The torque in the bulk is $\tau_b = (k_b/\xi)\sin(\theta_H - \varphi_b)$, where ξ is the magnetic coherence length, whereas in the surface layer the torque is $\tau_s = k_s[(\varphi_l^* - \varphi_s)/l]$.

At the interface the equilibrium imposes

$$\frac{k_b}{\xi} \sin(\theta_H - \varphi_b^*) = u(\varphi_b^* - \varphi_l^*), \quad (2)$$

$$k_s \frac{\varphi_l^* - \varphi_s}{l} = u(\varphi_b^* - \varphi_l^*), \quad (3)$$

showing that the torque at the interface is continuous.

Let us consider that $\theta_H - \varphi_b^*$ is very small. In this approximation, Eqs. (2) and (3) become

$$\frac{k_b}{\xi} (\theta_H - \varphi_b^*) = u(\varphi_b^* - \varphi_l^*), \quad (4)$$

$$k_s \frac{\varphi_l^* - \varphi_s}{l} = u(\varphi_b^* - \varphi_l^*). \quad (5)$$

From Eqs. (4) and (5), we obtain

$$\varphi_b^* = \frac{\frac{k_b}{\xi} \theta_H \left(\frac{k_s}{l} + u \right) + u \frac{k_s}{l} \varphi_s}{\frac{k_b k_s}{\xi l} + u \left(\frac{k_b}{\xi} + \frac{k_s}{l} \right)}, \quad (6)$$

$$\varphi_l^* = \frac{\frac{k_s}{\xi} \varphi_s \left(\frac{k_b}{\xi} + u \right) + u \frac{k_b}{\xi} \theta_H}{\frac{k_b k_s}{\xi l} + u \left(\frac{k_b}{\xi} + \frac{k_s}{l} \right)}. \quad (7)$$

The torque equilibrium at the interface between the first layer and the surface imposes

$$-\frac{k_s}{l}(\varphi_l^* - \varphi_s) + \frac{w}{2} \sin(2\varphi_s) + \tau_D = 0. \quad (8)$$

For $H > H_c^*$, the surface reorientation process can take place only if the torque associated to the dry friction is equal to the critical torque τ_c ; the above equation can then be rewritten as

$$-\frac{k_s}{l}(\varphi_l^* - \varphi_s) + \frac{w}{2} \sin(2\varphi_s) + \tau_c = 0. \quad (9)$$

From Eq. (7) we evaluate φ_l^* and Eq. (9) is rewritten as

$$-\frac{u}{1+u\left(\frac{l}{k_s}+\frac{\xi}{k_h}\right)}(\theta_H-\varphi_s)+\frac{w}{2}\sin(2\varphi_s)+\tau_c=0. \quad (10)$$

To obtain the second threshold for which the surface breaking takes place, we evaluate the torque at the interface $\tau_I = u(\varphi_h^* - \varphi_l^*)$.

By means of Eqs. (6) and (7) we deduce

$$\tau_I = u(\varphi_h^* - \varphi_l^*) = u \frac{\frac{k_h k_s}{\xi l}(\theta_H - \varphi_s)}{\frac{k_h k_s}{\xi l} + u\left(\frac{k_h}{\xi} + \frac{k_s}{l}\right)}. \quad (11)$$

The above equation shows that τ_I is a function of the applied magnetic field since φ_s depends on the magnetic field intensity, as can be seen in Fig. 1.

When the external magnetic field strength is larger than a critical value H_c^{**} , the torque at the interface may overcome the critical torque τ_I for which the interface between the bulk and the surface layer is broken. Thus, for $H > H_c^{**}$, the bulk is completely free to move with respect to the interface layer and can follow the direction imposed by the external magnetic field. The nematic sample behaves then like a three-layer system: two boundary layers with uniform orientation along the imposed surface orientation, and the bulk oriented along the external magnetic field direction. The expression of the second threshold H_c^{**} can be calculated as follows.

From Eq. (11) one obtains

$$\theta_H - \varphi_s = \frac{\tau_I}{u} \left[1 + u \left(\frac{l}{k_s} + \frac{\xi}{k_h} \right) \right] \quad (12)$$

and introducing Eq. (11) in Eq. (10) gives

$$\xi^{**} = k_h \left[\frac{1}{\tau_I} \left(\theta_H - \arcsin \left(2 \frac{\tau_I - \tau_c}{w} \right) \right) - \frac{1}{u} \frac{l}{k_s} \right]. \quad (13)$$

The above equation expresses the dependence of the second critical field H_c^{**} on the surface and bulk parameters, and on the critical torque for the breaking of the interface between the surface layer and the bulk.

III. DISCUSSION AND CONCLUSION

The configuration of the director, when the magnetic field is applied, is determined by optical measurements of the transmittance of the sample between crossed polarizers, as described above. From the experiments, one obtains the characteristic time of the reorientation process of the surface layer and the orientation of the surface layer φ_s , as a function of the applied magnetic field. We will proceed to the fitting of the experimental values of φ_s as a function of H ; according to our model, the dependence of φ_s on H can be obtained from Eq. (10). The value of the critical torque was calculated in the previous work [12]; $\tau_c = 7 \times 10^{-5}$ erg/cm², from the determination of the first critical magnetic field. However, we have to introduce numerical values for some parameters, such as the elastic constants (k_s

FIG. 4. Final orientation φ_s of the director at the surface as a function of the magnetic field strength H . The solid curve corresponds to the fitting obtained using Eq. (10). (a) $\theta_H = 45^\circ$, (b) $\theta_H = 35^\circ$.

and k_h), the thickness of the surface layer (l), and the coupling energy u .

Saupe and co-workers [15] determined the bend and splay elastic constants as a function of temperature, for a lyotropic mixture in the nematic domain close to transition to the lamellar phase. According to these authors, the bend elastic constant is about 2×10^{-6} dyn in the middle of the nematic domain and is 100 times larger close to the transition to the lamellar phase. As was mentioned in the preceding section, we consider that the order in the surface layer is different from the bulk, with a positional order similar to a lamellar structure. This order extends to the bulk, within a few molecular dimensions. We assume that the elastic constant in the surface layer is one order of magnitude greater than the bulk one; $k_s \approx 10^{-5}$ dyn and $k_h \approx 10^{-6}$ dyn.

Experiments of x-ray scattering performed in lyotropic samples have shown that the amphiphilic aggregates present are positionally correlated in the three nematic phases (the two uniaxial phases and the biaxial phase), which has been called a pseudolamellar order [16]. The correlation length is about 40 nm, which corresponds to eight lamellar distances. Therefore, we will assume that the thickness of the surface layer can vary from ≈ 20 nm up to 50 nm, which corresponds to approximately five to ten bilayers, including the water between them.

The experimental data are fitted using Eq. (10) and ORIGIN 5.0 software. We start fixing the values of the following parameters: $l = 5 \times 10^{-6}$, $k_h = 10^{-6}$ dyn, $k_s = 10^{-5}$ dyn,

and $\tau_s = 7 \times 10^{-5}$ erg/cm², and we allow w and u to vary from 10^{-5} up to 1 erg/cm². This results in $w = 6 \times 10^{-5}$ erg/cm² and $u = 1$ erg/cm² and the χ^2 is 54. The resulting value of w corresponds to a weak anchoring. We expect that $U \sim ua$, where U is the energy of the interaction between the surface layer and the bulk and a is the area of the aggregate. Taking $a \sim (10^{-6})^2$ cm² and the calculated value of u , we obtain $U \sim 10^{-12}$ erg, which is comparable to energy of the interactions between the aggregates in the bulk [17].

If we proceed to fit starting with u and w in the above best-fitting values and allow all parameters, expect k_h , to vary imposing the following constraints to l , k_s , and τ_s : $10^{-5} \leq k_s \leq 10^{-4}$ dyn, $10^{-6} \leq l \leq 10^{-2}$ cm, $10^{-6} \leq \tau_s \leq 10^{-2}$ erg/cm², we obtain as best values $k_s = 10^{-4}$ dyn, $l = 10^{-6}$ cm, and $\tau_s = 9 \times 10^{-5}$ erg/cm², with almost the same χ^2 . Therefore, we can conclude that the values of w , u , l , and τ_s do not change too much, remaining with the same order of magnitude. However, for k_s we arrive at a larger value than the initial one, but still compatible with the experimental value of the elastic constant in the nematic phase close to the transition to the lamellar phase.

In Fig. 4 are reported the experimental data of the surface angle versus H with the best-fitting curve. From the experimental data in Fig. 1, we estimate the value of the second critical magnetic field $H_c^{**} \approx 5000$ G, and this value can be used in Eq. (13) to evaluate the critical torque at the inter-

face, τ_I . The corresponding values are $\tau_I \approx 10^{-4}$ erg/cm² and $\tau_I \approx 6 \times 10^{-5}$ erg/cm² for $\theta_H = 45^\circ$ and $\theta_H = 35^\circ$, respectively. We expect that the weaker the deformation introduced by the magnetic field is, the smaller is the torque at the interface. The experimental results follow this tendency, since for smaller value of θ_H we obtained a smaller value of τ_I .

In this paper we have analyzed the effect induced by an external magnetic field H on planarly oriented lyotropic nematic liquid crystals. According to the model presented, in the first two regimes the surface energy has elastic and dry-friction-like contributions. The third regime exists when the torque at the interface between the bulk and the surface layer overcomes a critical value.

To explain the existence of the two thresholds for H , a phenomenological model based on the presence of a surface layer coupled to the bulk by means of an elastic energy has been developed.

It was found that our model is in good agreement with the experimental results recently observed on lyotropic nematic liquid crystals.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to G. Barbero for useful discussions and to FAPESP for the financial support.

-
- [1] C. W. Oseen, Trans. Faraday Soc. **29**, 883 (1933).
 - [2] H. Zocher, Trans. Faraday Soc. **29**, 945 (1933).
 - [3] F. C. Frank, Discuss. Faraday Soc. **25**, 19 (1958).
 - [4] P. S. Pershan and J. Als-Nielsen, Phys. Rev. Lett. **52**, 759 (1984).
 - [5] C. Rosenblatt, Phys. Rev. Lett. **53**, 791 (1984).
 - [6] G. Barbero, N. V. Madhusudana, and G. Durand, Z. Naturforsch. **39**, 1066 (1984).
 - [7] G. P. Crawford and S. Zumer, in *Liquid Crystals in Confined Geometries* (Taylor & Francis, London, 1996).
 - [8] A. Rapini and M. Papoular, J. Phys. (Paris), Colloq. **30**, C4-54 (1969).
 - [9] E. A. Oliveira, A. M. Figueiredo Neto, and G. Durand, Phys. Rev. A **44**, R825 (1991).
 - [10] E. A. Oliveira, G. Barbero, A. M. Figueiredo Neto, and A. K. Zvezdizdin, Phys. Lett. A **222**, 113 (1996).
 - [11] P. Galatola and G. Barbero, Phys. Rev. E **55**, 4314 (1997).
 - [12] L. Vega, J. J. Bonvent, G. Barbero, and E. A. Oliveira, Phys. Rev. E **57**, R3715 (1998).
 - [13] A. L. Alexe-Ionescu, G. Barbero, and S. Ponti, Liq. Cryst. **20**, 17 (1996).
 - [14] L. M. Blinov and A. Yu. Kabaenkov, Zh. Éksp. Teor. Fiz. **93**, 1757 (1987) [Sov. Phys. JETP **66**, 1002 (1987)].
 - [15] E. Zhou, M. Stefanov, and A. Saupe, J. Chem. Phys. **88**, 5137 (1988).
 - [16] A. M. Figueiredo Neto, Y. Galerme, A. M. Levelut, and L. Liebert, J. Phys. (Paris) **46**, L499 (1985).
 - [17] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd. ed. (Oxford University Press, Oxford, 1993).

Alignment and phase transition induced by surface action in lyotropic nematic liquid crystals

J. J. Bonvent,* I. H. Bechtold, M. L. Vega, and E. A. Oliveira

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, P.O. Box 66318, São Paulo 05389-970, SP, Brazil

(Received 16 December 1999; revised manuscript received 13 April 2000)

The alignment properties of lyotropic nematic liquid crystals (LNLC) on treated substrates were studied. Hydrophobic vs hydrophilic surfaces as well as rubbed vs nonrubbed surfaces were used to investigate the influence of the boundary surfaces on the spontaneous alignment of LNLC. It was found that the nematic particles can follow the anchoring direction imposed by the surface only when the LNLC material is strongly confined. We also observed a phase transition induced by surface action in the case of strong confinement. The reorientation and relaxation processes of the nematic director at the treated boundary surfaces were also studied. The characteristic times of these processes were found to be dependent on the sample thickness and the surface properties.

PACS number(s): 61.30.Gd

1. INTRODUCTION

The bulk properties of lyotropic nematic liquid crystals (LNLC's) have been intensively studied during the last decades [1–3]. The main results reported show strong similarities between these materials and their thermotropic cousins. The features of the nematic phase of these materials (flow, orientation by a magnetic field or by surface action) are treated in the same way as for thermotropic nematic liquid crystals (TNLC's). Nevertheless, it is well worth underlying that the building elements (or particles) of LNLC's are formed by the aggregation of hundreds of amphiphilic molecules into large anisotropic micelles, whereas for TNLC's the particles are isolated molecules. Experimental evidence [4,5] showed that the elastic constants (bend, twist, and splay) of lyotropic nematic phases are of the same order of magnitude as for thermotropic nematic phases. Such behavior could be explained by the fact that the micelles can be easily deformed, and should therefore not be treated like rigid particles [4,5]. Indeed, the phase transitions in LNLC's can be accompanied simultaneously by fluctuations of the nematic order and by a change in the shape of the micelles. Assuming the hypothesis of nonrigid particles, the interactions of a lyotropic nematic phase with a boundary surface (i.e., their anchoring properties) may be quite different compared to thermotropic nematic LC's. In fact, the influence of the boundary surfaces on LNLC's has not, up to now, been well understood. Under the application of an external magnetic field, strong anchoring is generally assumed, giving rise to the existence of two surface regions where the nematic director experiences a strong distortion. These surface regions have a thickness that corresponds to the magnetic coherence length, $\xi = (1/H) \sqrt{k/\chi_a}$, where k is the elastic constant and χ_a is the anisotropy of the magnetic susceptibility. Under the application of a strong magnetic field of 10 kG, the surface layer can be estimated to be about 10 μm thick (taking $K = 10^{-6}$ dyn and $\chi_a = 10^{-8}$). Thus, in order to study

the magneto-optical effect in lyotropic nematic phases, one may be constrained to use quite thick cells.

Recently, it was reported that, for a nematic calamitic phase confined in a microslide 200 μm thick, in addition to the usual bulk director reorientation, a reorientation process of the director in the surface layer can be induced by an external magnetic field [6–8]. A phenomenological model was proposed to explain such a surface reorientation process, where we consider, together with a dry-friction-type interaction of the micelles with the boundary surface, an anchoring contribution [8]. It was found that the anchoring strength of the LNLC particles on the microslide surface is of about 10^{-5} erg/cm, which corresponds to quite a weak anchoring.

In this paper we present a study on the influence of the surface on the orientational state of a nematic calamitic phase. Up to now, to our knowledge, no evidence of a spontaneous alignment of lyotropic calamitic nematic on treated surfaces has been reported. Such a lack of investigation may be related to the fact that lyotropic mesophases do not present any interest for use in LC displays. In any case, such a study may be helpful in obtaining a better understanding of the interactions involved between LNLC particles and a solid surface. We have studied the effect of the physicochemical features of the surface (hydrophilic against hydrophobic), the geometrical shape of the surface (rubbed vs nonrubbed), and the influence of the confinement (cell thickness d) on the spontaneous alignment. We have also investigated the surface layer reorientation by applying a strong magnetic field, and the relaxation process when the field is removed, in order to estimate the anchoring strength of a nematic calamitic phase (N_c). The characteristic time for the surface reorientation process, as well as the relaxation time, are obtained by fitting the experimental curves of the transmittance of the sample recorded as a function of time while a magnetic field was applied and then removed, respectively.

As will be shown herein, a spontaneous alignment can be achieved only when the nematic calamitic phase is confined between two rubbed substrates separated by less than 50 μm . Furthermore, we found that a certain anisotropy of the substrate is necessary for surface layer reorientation to take place. It was also found that the characteristic time for the surface layer reorientation seems to depend slightly on

*Present address: Universidade de Mogi das Cruzes, Avenida Dr. Cândido Xavier de Almeida Souza, 200, CEP 08780-911, Mogi das Cruzes, SP, Brazil.

the cell thickness (d), whereas the relaxation time varies strongly with d . Another important result is the fact that the surface reorientation process can occur even when the cell thickness is smaller than the expected magnetic coherence length (ξ).

II. EXPERIMENT

The lyotropic LC system investigated is a ternary mixture composed of 35.3 wt % of potassium laurate, 4 wt % of decylammonium chloride (DaCl), and 60.7 wt % of water. It presents a hexagonal phase at low temperature, and two uniaxial nematic phases (calamitic N_c and discotic N_d) separated by a biaxial phase N_{bx} . The transition temperatures were precisely determined by birefringence measurements as a function of the temperature; $H_{\alpha}-N_c$ at 15 °C, N_c-N_{bx} at 30 °C, and $N_{bx}-N_d$ at 35 °C.

The lyotropic material was inserted into glass cells of different thicknesses (10, 40, 100, and 200 μm). The cells were built by sealing two treated glass plates kept distant by Mylar spacers of a given thickness. The glass plates were first carefully cleaned before any specific surface treatment. We have used four different types of substrate: on the one hand, hydrophilic against hydrophobic and, on the other hand, rubbed against nonrubbed. Bare clean glass plates were used as hydrophilic surfaces, whereas to obtain a hydrophobic surface a thin film of poly-methyl-methacrylate (PMMA) was spun coated on the glass plate. Unidirectional rubbing was performed by means of a homemade rubbing machine, which allowed controlled rubbing treatments. The cells were filled with the lyotropic material by capillary action, at room temperature, with the sample in the nematic calamitic phase. The cells were then observed with a polarizing microscope. The surface layer reorientation and relaxation processes were followed by a measurement of the transmittance of the sample as a function of time while the magnetic field was, respectively, switched on and then off.

A. Optical observations

The cells were mounted on a rotating stage of a polarizing microscope, between two crossed polarizers. It was observed that cells 100 and 200 μm thick showed a planar degenerated alignment of the nematic calamitic phase, even when the boundary surfaces were unidirectionally rubbed (see Fig. 1). When the cell thickness is lowered to 40 μm a spontaneous alignment of the LNLC particles can be induced if the surfaces are rubbed. The alignment quality increases even more when the LNLC material is confined in a cell of 10- μm thick (see Fig. 2). This means that, compared to thermotropic NLC, a spontaneous alignment can be induced by surface action only if the LNLC is strongly confined. In order to check if the alignment was not due to the capillary flow during the filling procedure, we rubbed the two glass plates in a direction different from the filling (or flow) direction. It turns out that the LNLC particles orient mainly along the rubbing direction, even if a slight deviation from this direction was observed. Furthermore, when the two boundary substrates are rubbed in two distinct directions, in order to create a twist deformation in the LNLC medium, the director adopts an intermediate uniform orientation between the two

FIG. 1. Texture observed under a polarizing microscope in a lyotropic nematic LC sandwiched between two rubbed PMMA substrates kept apart by a Mylar spacer of 200 μm . A degenerate planar alignment is induced.

imposed alignment directions. The surface action seems not to be sufficient to create a twist deformation in the LNLC medium, independently of the sample thickness. This may be consistent with a weak anchoring of the LNLC particles on the rubbed polymer surface.

It is worth noting that if the boundary surfaces are bare glass surfaces unidirectionally rubbed, the alignment quality is worse than for rubbed PMMA surfaces. A very surprising behavior was also observed in all thin cells of 10 μm independent of the surface treatment: there occurs a transition from a planar texture to a homeotropic texture, as can be seen in Fig. 3. The transmittance of the sample measured as a function of time, in the absence of any external field, shows three regimes; the first is related to the planar texture which remains stable for about 14 h; a second regime with an abrupt decrease of the transmittance taking approximately 3 h is followed by a steady regime where the transmittance reaches a minimum. This regime corresponds to a dark tex-

FIG. 2. Texture observed under a polarizing microscope in a lyotropic nematic LC sandwiched between two rubbed PMMA substrates kept apart by a Mylar spacer of 10 μm . A uniform planar alignment is induced.

FIG. 3. Transmittance of a sample 10 μm thick between crossed polarizers. Initially the sample is in a planar configuration, and after ~ 14 h the transmittance decreases and the sample presents a homeotropic texture.

ture typical of the uniform homeotropic orientation of the nematic director. Two hypotheses could be drawn: an orientational transition of the N_c phase from a planar alignment to a homeotropic alignment or a phase transition from N_c to N_d , even if it seems difficult to stabilize a homeotropic orientation of the N_c phase in the absence of any external magnetic field. To discriminate between these two hypotheses, we applied a strong magnetic field (10 kG) in the plane of the boundary surfaces, and measured the transmitted intensity of a laser beam crossing the sample at normal incidence. No change was observed in the transmitted intensity; this shows that we are not in the presence of a homeotropically oriented N_c phase, but a N_d phase with the director uniformly aligned along the sample thickness. In Fig. 4 we report the transmittance curves of the sample submitted to a magnetic field of 10 kG applied at two distinct angles ($\theta_H = 20^\circ$ and $\theta_H = 45^\circ$) with respect to the plane of the bound-

FIG. 4. Experimental curves of transmittance showing the director orientation induced by a magnetic field of 10 kG in a sample of 10 μm , which has experienced a N_c - N_d phase transition due to the surface action. (a) For $\theta_H = 20^\circ$, (b) $\theta_H = 45^\circ$.

FIG. 5. Electron microscope picture of a rubbed PMMA film deposited on a glass substrate.

ary surfaces. It can be seen that the reorientation of the director in the bulk follows the field direction; the resulting deformation is not stable, since once the field is removed a relaxation process takes place.

B. Surface reorientation and relaxation processes

As already highlighted, when a magnetic field is applied to a lyotropic nematic LC in the calamitic phase, in addition to the usual bulk reorientation process there occurs a reorientation of the director in the surface layer. More recently, we reported a phenomenological model to explain such a surface reorientation process, where together with a dry-friction type contribution we considered a contribution from the anchoring energy of the nematic particles on the boundary surfaces. In this section, we will present some preliminary results on the influence of surface features on the surface reorientation process, which may help us to obtain a better understanding of the anchoring contribution to the surface layer reorientation process.

Samples of 100 and 200 μm that did not show any spontaneous alignment were submitted to a strong magnetic field $\mathbf{H}$ (typically 10 kG). It was found that the magnetic field induces a uniform stable orientation of the director along $\mathbf{H}$ only if the confining glass or polymer surfaces were unidirectionally rubbed in the same direction as the applied field. This implies that a certain anisotropy of the surface is necessary for the surface layer orientation to take place, and then to give rise to a uniform and stable alignment of the sample. To try to gain an insight into the mechanism involved in the surface orientation process, we performed an analysis of the surface topography by means of a scanning electron microscope. It was found that for bare glass, rubbing does not provoke any significant surface deformation, such as microgrooves. We have to underline that we used a soft velvet cloth to rub the substrates. Regarding the polymer-coated glass substrate, rubbing induces the formation of microgrooves (Fig. 5) about 0.04 μm wide along the rubbing direction. Both types of rubbed substrates give rise to a surface orientation process, and we believe that the presence of microgrooves at the surface is not the main feature that controls

FIG. 6. Experimental curves of transmittance of a LNLC confined in a cell of 200 μm , built up from two rubbed glass plates and two rubbed PMMA substrates, respectively.

the occurrence of this process. Nevertheless, the most important fact is that rubbing creates a certain surface anisotropy which seems necessary for the surface orientation to take place.

To investigate the effect of a magnetic field on an initially aligned LNLC sample, the field was applied at an angle of 45° with respect to the initial orientation. A reorientation of the director takes place at a characteristic time that depends strongly on the field intensity [6–8]. Figure 6 shows the transmittance curve for the surface reorientation process that takes place when a field intensity of 10 kG is applied to a sample 200 μm thick built of, rubbed glass plates and rubbed PMMA-coated glass plates, respectively. The characteristic time for the surface reorientation process is slightly different for both kinds of substrate used. It therefore seems that the hydrophobic or hydrophilic character of the surface has a certain influence on the surface reorientation process.

In Fig. 7 we show the transmittance curves for the reori-

FIG. 7. Experimental curves of the transmittance of a LNLC material sandwiched between cells of different thicknesses (10, 100, and 200 μm).

entation and relaxation of the surface director when a magnetic field of 10 kG is applied and then removed, respectively, in cells of 10, 100, and 200 μm . The characteristic time for the process increases slightly when the cell thickness decreases. Such a behavior seems consistent with an increase of the surface contribution when the LNLC is more and more confined; the anchoring plays the role of a resistance to the reorientation of the director in the surface layer in the field direction. We have to underline that the effect is not so strong as one would expect. This may be due to the quite weak anchoring of lyotropic particles on the boundary surfaces. Regarding the relaxation process, at 10 μm , a quite a rapid relaxation of the surface director takes place, giving rise to a complete recovery of the initial orientation. When the lyotropic material is confined in a cell of 200 μm , however, the initial orientation is not recovered even after a quite long time. The relaxation time τ_r was determined by fitting the relaxation curves using a simple exponential decay function. τ_r decreases with decreasing cell thicknesses. Nevertheless, this result is consistent with the fact that the relaxation process involves mainly surface contributions. As could be expected, the relaxation process becomes faster when the cell thickness decreases, due to the fact that the anchoring contribution of the nematic particles on the boundary surfaces is higher for a smaller cell thickness.

III. DISCUSSION AND CONCLUSION

As one may guess, the anchoring properties of lyotropic NLC's are quite different from their thermotropic cousin. It was found that to obtain a surface action on the anisometric micelles, which are the building particles of a bulk lyotropic NLC, it is necessary to confine the LC material inside quite thin cells (typically 10 μm). Furthermore, it was observed that, in the experimental conditions used, it is hard to introduce a twist deformation into such a system. Such a surprising feature, together with the possible gliding of the nematic director at the surface by the application of a magnetic field, seems consistent with the existence of a weak anchoring of the lyotropic particles at the boundary surfaces. Nevertheless, the experiments performed here do not give any access to the type of interactions involved in the anchoring of the anisometric micelles onto the surface. If we assume that the micelles are nonrigid bodies, and can therefore be easily deformed by the boundary surface, we can argue that a surface layer may be built up by amphiphilic molecules in contact with the solid substrate. The thickness and compactness of this surface layer may depend on the physical shape of the substrate as well as the related physicochemical features. It is well known that in the case of thermotropic NLC's, in contact with a solid substrate, the rodlike molecules form a smectic structure at the surface that arises from symmetry breaking [9]. It has been shown that this smectic layer does not influence the macroscopic anchoring properties of the nematic particles. Nevertheless, in the case of lyotropic NLC's, the surface layer may be much thicker than that present in thermotropic LC's due to the amphiphilicity, and thus the self-organizing nature of the molecules in the aqueous medium. We may indeed obtain a lamellar structure at the surface formed by one or more bilayers. In the case of hydrophobic substrates, we believe that a compact reverse

FIG. 8. Sketch of the biaxial molecular aggregates. In the biaxial phase there is a positional order along the three directions of space. Orientational fluctuations around the e_1 axis result in a calamitic (N_c) phase, and around the e_3 axis results in a discotic (N_d) phase.

bilayer of amphiphilic molecules is formed with the aliphatic chains came into contact with the surface. For hydrophilic substrates, however, the amphiphilic molecules organize into a bilayer, with the polar heads in contact with the surface, which allows the inclusion of water (holed bilayer). This surface layer may not screen the substrate properties, that can then propagate toward the bulk, composed of anisometric micelles (nematic particles). Regarding the anchoring behavior of the LNLC on such substrates, the experimental observations show a slight difference in the alignment quality and in the characteristic time of the surface reorientation process. At present, it is not obvious how to discriminate between the different surface effects that dominate the anchoring of LNLC particles. In the case of the hydrophilic substrate used, i.e., a rubbed glass plate, no microgrooves are present. However, in the case of the hydrophobic substrate (the PMMA coated-plate), microgrooves are created at the surface. Nevertheless, the contact surface for the nematic particles may be the surface layer of the lamellar structure instead of the solid substrate. The structure of this surface layer may also influence the anchoring behavior of the LNLC. New experiments are in progress to try to obtain a better understanding of the anchoring properties of LNLC's, and will be published elsewhere.

Regarding the phase transition from nematic calamitic (N_c) to nematic discotic (N_d) that was observed in the thin samples (10 μm), one must consider the particularities of lyotropic systems. Molecular aggregates are biaxial objects

that can be destroyed and rebuilt due to the diffusion of the amphiphilic molecules through the solution [10]. The biaxial nematic phase is characterized by a orientational order along the three directions, whereas orientational fluctuations around the longest or shortest axis lead to the calamitic or discotic nematic phases, respectively (Fig. 8) [11]. Let us consider a nematic calamitic phase in contact with a boundary surface, in the x - y plane. Due to symmetry breaking, close to the boundary surface the aggregates tend to align with the shortest axis (e_3) perpendicular to the surface, and this order extends to the next neighbors. The transition to a N_d phase indicates that fluctuations around the e_1 axis are suppressed due to the surface imposed alignment direction and the strong confinement, favoring fluctuations around the e_3 axis. This could occur if the shape anisotropy is weak, and this is the case in this system; x-ray experiments have shown that the ratios of the repetition distances (e_1/e_3 and e_2/e_3) are 1.5 and 1.4 [12]. It is worth underlining that the hypothesis of a chemical process has been omitted to explain the transition from N_c to N_d , due to the fact that care was taken to obtain hermetically sealed cells, and that esterification was avoided by using DaCl instead of Decanol.

In conclusion, we have shown that surface action can align a lyotropic NLC only if the material is confined into a thin cell. The occurrence of a gliding of the surface director, as well as the impossibility of generating a twist deformation in such systems, seem consistent with the existence of a weak anchoring of the nematic particles on the treated substrates we used. Furthermore, a phase transition from N_c to N_d was observed in the strongly confined sample, underlying the influence of the surface layer to organization of the micelles in the bulk. The experimental results presented in this work raise important questions about the nature of the interface interactions, and how these interactions influence self-organized systems such as lyotropics. New experiments are in progress with the objective to obtain a more complete description of the anchoring properties of lyotropic liquid crystals.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Professor P. Toledano for useful discussions, Professor Pedro Kunihiro Kiyohara for the SEM analysis, and to FAPESP and CNPq for financial support.

- [1] B.J. Forrest and L.W. Reeves, *Chem. Rev.* **81**, 1 (1981).
- [2] J. Charvolin, E. Samulski, and A.M. Levelut, *J. Phys. (France) Lett.* **40**, L587 (1979).
- [3] A. Saupe, *Nuovo Cimento D* **3**, 16 (1984).
- [4] T. Haven, D. Harmitage, and A. Saupe, *J. Chem. Phys.* **75**, 352 (1981).
- [5] E. Zhou, M. Stefanov, and A. Saupe, *J. Chem. Phys.* **88**, 5137 (1988).
- [6] E.A. Oliveira, A.M. Figueiredo Neto, and G. Durand, *Phys. Rev. A* **44**, R825 (1991).
- [7] R. de, F. Turchiello, and E.A. Oliveira, *Phys. Rev. E* **54**, 1618 (1996).
- [8] L. Vega, J.J. Bonvent, G. Barbero, and E.A. Oliveira, *Phys. Rev. E* **57**, R3715 (1998).
- [9] B. Jerome, *Rep. Prog. Phys.* **54**, 391 (1991).
- [10] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces* (Academic Press, London, 1991).
- [11] Y. Galeme, A.M. Figueiredo Neto, and L. Liébert, *J. Chem. Phys.* **87**, 1851 (1987).
- [12] E.A. Oliveira, L. Liebert, and A.M. Figueiredo Neto, *Liq. Cryst.* **5**, 1669 (1989).