UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

**“APLICAÇÃO DE PROCESSOS DE FOTO-
ISOMERIZAÇÃO NO ALINHAMENTO DE
CRISTAIS LÍQUIDOS”**

Leila Thomazelli Thieghi

Tese submetida
para a obtenção do título
de Doutora em Ciências

Banca Examinadora:

Prof.^a. Dra. Elisabeth Andreoli de Oliveira (Orientadora) - IFUSP

Prof.^a. Dra. Helena Maria Petrilli - IFUSP

Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista - UEM

Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Junior - IF/SC/USP

Prof. Dr. Yoshio Kawano - IQUSP

Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

São Paulo

2003

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 3804

ex. 1

def. 12/02/03

530.4291
T429a
D
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Thieghi, Leila Thomazelli

Aplicação de Processos de Foto-isomerização no
Alinhamento de Cristais Líquidos.
São Paulo, 2003.

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

Orientador: Prof^a. Dra. Elisabeth Andreoli de Oliveira
Área de Concentração: Matéria Condensada

Unitermos: 1. Cristais Líquidos; 2. Alinhamento;
3. Intensidade de Ancoramento; 4. Fotoalinhamento.

7

USP/IF/SBI-017/2003

4085

152

“Não deixará vacilar o teu pé; Aquele que te guarda não dormitará...
O Senhor é quem te guarda; o Senhor é a tua sombra à tua mão direita...
O Senhor te guardará de todo o mal; ele guardará a tua vida.
O Senhor guardará a tua saída e a tua entrada, desde agora e para sempre.”
Salmos, Capítulo 121

A meus pais, Iára e Wilson

e a minha avó Maria.

AGRADECIMENTOS

Desejo expressar meus sinceros agradecimentos àqueles que contribuíram de alguma forma à realização deste trabalho:

Antes de tudo, agradeço a Deus por Sua presença constante em minha vida;

A meus pais, Iára e Wilson, pela formação pessoal que me deram e pelo esforço que sempre fizeram para que eu tivesse uma boa formação profissional, a minha irmã Taís pelo incentivo, e a minha avó Maria por seu amor e suas lições;

À Prof. Dra. Elisabeth Andreoli de Oliveira, Beth, minha orientadora, pela oportunidade de realizar este trabalho, pela confiança em mim depositada, por sua orientação sempre atenciosa, pela amizade e pelo incentivo;

Ao Prof. Dr. Jean-Jacques Bonvent, meu co-orientador, por sua orientação sempre dedicada, por estar sempre presente mesmo à distância, por toda a ajuda, pelo incentivo e pela amizade.

Ao Fabio, namorado e colega de grupo, pelo carinho, pela paciência e compreensão, pelas discussões e dicas sobre o trabalho e por toda a ajuda valiosa na confecção desta tese;

Ao Prof. Dr. Riccardo Barberi, que me recebeu com hospitalidade e me orientou quando de meu estágio no “Laboratorio di Fisica Molecolare”, na Università della Calabria, Itália;

Ao “Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross”, do Instituto de Física da USP de São Carlos, em especial à Debora T. Balogh, pela síntese do fotopolímero, e ao Prof. Dr. José Alberto Giacometti, por tornar possível nossa colaboração;

À Profª. Dra. Gabriela Ciparrone e à Grazia Russo, pela utilização do laser de íon argônio, e ao Alfredo Pane, pela deposição de filmes e todo o auxílio na sala limpa, no “Laboratorio di Fisica Molecolare”;

À Rita Tereza dos Santos, pelas sugestões, pela paciência, pelo incentivo, e também pela amizade;

Aos amigos do GFCx, pela ajuda, pela amizade, incentivo e paciência;

Aos amigos que fiz no “Laboratorio di Fisica Molecolare”, pelo acolhimento, pela amizade, pela ajuda, em especial ao Alfredo Mazzulla e à Federica Ciuchi;

Ao técnico de eletrônica, Eduardo Monteiro, pelo apoio nesta parte;

Aos técnicos do grupo, Renata, Odair, Amarildo, Ângelo e José, pelo suporte técnico;

Ao pessoal da oficina mecânica do Edifício Van de Graaff, especialmente ao Sr. Donato;

Às secretárias Edi, Rosana, Isabel, Sandra, Mônica, e em especial à Lourdes, por todos os “galhos quebrados”;

À Dra. Elizabete Costa Leite e ao Adriano Axel Pliopas Pereira, responsáveis por eu “alcançar vãos mais altos”;

À Nick e à Mel, por todos os momentos de descontração;

À FAPESP, pelo apoio financeiro.

Resumo

Este trabalho tem por objetivo estudar as interações superficiais de cristais líquidos em uma interface cristal líquido-polímero, com a utilização de filmes poliméricos contendo cadeias laterais com corante azo.

Nesse estudo foi utilizado um fotopolímero, onde pode se promover o ordenamento dos grupos laterais ao longo de uma direção preferencial através de um processo de isomerização *trans-cis*. Através da irradiação do filme de polímero com luz polarizada é possível promover a formação de uma anisotropia óptica no filme. A intensidade deste efeito pode ser controlada através da energia incidente e da concentração dos grupos laterais corante azo presentes no polímero.

Neste trabalho foi realizado um estudo sistemático da orientação induzida ao cristal líquido nemático por um filme de polímero contendo corante azo no grupo lateral. Os aspectos investigados são:

- a estabilidade térmica e temporal do alinhamento induzido ao cristal líquido;
- a competição entre dois efeitos de orientação induzidos ao cristal líquido, o esfregamento e o fotoalinhamento;
- a influência da concentração dos grupos laterais e da energia de irradiação.

Para caracterizar as interações entre o cristal líquido e o filme polimérico foram empregadas técnicas ópticas que permitiram a determinação das intensidades de ancoramento azimutal e zenital em função da concentração de grupos laterais e da energia de irradiação. Mostramos ser possível um ancoramento azimutal que pode ter sua intensidade controlada pela concentração dos grupos laterais, pelo tempo de irradiação com luz polarizada, ou ainda pela potência do laser de excitação, e um ancoramento zenital bastante fraco, que praticamente não é afetado pelo processo de foto-isomerização.

Abstract

The aim of this work is to study the superficial interactions of liquid crystals in an interface liquid crystal -polymer, with the use of polymer films containing azo-dyes groups as side chain.

In this study a photopolymer was used, where the ordering of the side group can be promoted along a preferential direction through a trans-cis isomerization process. Through the irradiation of the polymeric film with polarized light it is possible to promote the formation of an optical anisotropy in the film. The intensity of this effect can be controlled through the incident energy and the concentration of the azo-dye side groups presents in the polymer.

In this work a systematic study of the orientation induced to the nematic liquid crystal by a polymeric film containing azo-dye groups in the side group was performed. The investigated aspects are:

- the thermal and temporary stability of the alignment induced to the liquid crystal;
- the competition among two orientation effects induced to the liquid crystal, the rubbing and the photoalignment;
- the influence of the concentration of the side groups and of the irradiation energy.

To characterise the interactions between the liquid crystal and the polymeric film we used optical techniques that allowed the determination of the azimuthal and zenithal anchoring strengths as a function of the concentration of side groups and of the irradiation energy. We showed to be possible an azimuthal anchoring that can have its intensity controlled by the concentration of the side groups, and the irradiation time with polarized light, or still for the power of the excitation laser, and a zenithal anchoring quite weak, that practically is not affected by the process of photoisomerization.

ÍNDICE ANALÍTICO

Resumo	v
Abstract	vi
Lista de Símbolos	ix
 <i>Capítulo 1 - Introdução</i>	 11
1.1 – Efeitos de Superfície em Cristais Líquidos	12
1.2 – Dispositivos de Cristal Líquido	15
1.3 – Fotoalinhamento de Cristais Líquidos	18
1.3.1 - Fotoalinhamento por Ciclo-adição	19
1.3.2 - Fotoalinhamento por Fotodegradação	20
1.3.3 - Fotoalinhamento por Isomerização cis-trans em Grupos Azobenzeno	20
1.4 – Objetivos	24
Referências	27
 <i>Capítulo 2 - Aspectos Teóricos</i>	 28
2.1 – Cristais Líquidos	29
2.1.1 - Cristais Líquidos Termotrópicos	29
2.1.2 - Cristais Líquidos Liotrópicos	31
2.1.1.1 - A Fase Nemática	31
2.2 – Fotoalinhamento de Polímeros com Grupos Laterais de Corantes Azo	32
2.3 – Princípios da Teoria Elástica Contínua	35
2.3.1 - Intensidade de Ancoramento Azimutal	39
2.3.2 - Intensidade de Ancoramento Zenital	41
Referências	43
 <i>Capítulo 3 - Materiais Utilizados e Técnicas Experimentais</i>	 44
3.1 – Fotopolímero	45
3.2 – Cristal Líquido	48
3.3 – Métodos de Orientação de Cristais Líquidos	48
3.3.1 - Esfregamento	48
3.3.2 - Evaporação Oblíqua	49
3.3.3 - Alinhamento por Surfactantes	50
3.4 – Fotoalinhamento por Luz Linearmente Polarizada	51
3.4.1 - Lâmpada de Arco Voltaico Hg-Xe	51
3.4.2 - Laser de Argônio	53
3.5 – Dinâmica do Fotoalinhamento	54
3.6 – Efeitos de Competição entre Esfregamento e Fotoalinhamento	54
3.7 – Determinação da Intensidade de Ancoramento Azimutal	56
3.8 – Medidas Combinadas de Ângulo de “Pretilt” e Espessura	57
3.9 – Determinação da Intensidade de Ancoramento Zenital	60
Referências	62
 <i>Capítulo 4 - Resultados e Discussões</i>	 63
4.1 – Aspectos Qualitativos	64
4.1.1 - Orientação Induzida por Fluxo	64
4.1.2 - Qualidade do Fotoalinhamento	68
4.1.3 - Reversibilidade do Processo de Fotoalinhamento	69
4.1.4 - Estabilidade Térmica	70
4.2 – Dinâmica do Processo de Fotoalinhamento	72

4.3 – Competição de Orientações Induzidas por Esfregamento e Fotoalinhamento	76
4.3.1 - Observação de Texturas em Microscópio de Luz Polarizada	76
4.3.2 - Ângulos de "Twist" em Função do Tempo de Exposição	78
4.3.3 - Valores Preliminares de Intensidade de Ancoramento Azimutal	81
4.3.4 - Competição entre Efeitos Orientacionais Induzidos por Fluxo, Esfregamento e Fotoalinhamento	82
4.4 – Intensidade de Ancoramento Azimutal	85
4.5 – Determinação do Ângulo de "Pretilt" e da Espessura	88
4.6 – Intensidade de Ancoramento Zenital	91
Referências	94
 <i>Capítulo 5 - Conclusões e Perspectivas</i>	 95
5.1 – Conclusões	96
5.2 – Perspectivas	99
 <i>Apêndice 1 - Publicações</i>	 100
"Competition between anchoring and reversible photo-induced alignment of a nematic liquid crystal"	102
"Manipulation of anchoring strength in an azo-dye side chain polymer by photoisomerization"	114
<i>Apêndice 2 – Glossário</i>	120

Lista de símbolos

$\hat{n}$: diretor;

$\hat{n}_0$: eixo fácil;

W: intensidade de ancoramento;

f_s : densidade de energia;

f_{sa} : parte anisotrópica da energia livre de superfície, chamada de energia de ancoramento;

f_d : energia de deformação por unidade de volume;

F: energia livre;

α : ângulo formado entre o diretor e o eixo fácil;

Δn : birrefringência;

L: alcance da interação molecular;

a : dimensão molecular;

K_{11} , K_{22} e K_{33} : constantes elásticas relacionadas às deformações de “splay”, “twist” e “bend”, respectivamente;

U: energia de interação molecular;

IPS: “In-Plane Switching”, tipo de arquitetura utilizada em mostradores de cristal líquido;

TN: “Twisted Nematic”, tipo de arquitetura utilizada em mostradores de cristal líquido;

LB: “Langmuir-Blodgett”, tipo de filme fino;

φ e θ : ângulos azimutal e zenital, respectivamente;

φ_{min} e θ_{min} : ângulos azimutal e zenital, respectivamente, referentes ao eixo fácil;

d: espessura da cela de cristal líquido;

PHEMA-DR13: poli(metacrilato de 2-hidroxietila-co-4'(metacriloiloxi-etil,etilamino)-4-nitroazobenzeno);

5CB: 4-pentil-4'-cianobifenil;

PVCN: poli(vinil 4-metoxicinamato);

SiO_x : óxido de silício;

DMOAP: (cloreto de dimetil-octadecil-amino-propiltrimetoxisilil);

PVA: poli(álcool vinílico);

λ : comprimento de onda da luz;

UV: ultravioleta;

n_o : índice de refração ordinário;

n_e : índice de refração extraordinário;

ϕ : ângulo de evaporação oblíqua;
 P_{pb} : direção de polarização do feixe de prova;
 P : direção de polarização da luz incidente, direção do polarizador;
 A : direção do analisador;
 PD : foto-detector;
 $\lambda/4$: lâmina de quarto de onda;
 BS : “beam splitter”, divisor de feixe;
 M : “mirror”, espelho;
 N : normal à superfície;
 I : intensidade do laser de excitação;
 R : direção imposta pelo esfregamento;
 F : direção imposta pelo fotoalinhamento;
 φ : ângulo de “twist”;
 Φ : ângulo imposto pelo eixo fácil;
 ε : ângulo de “pretilt”;
 Ψ : ângulo de incidência do feixe laser de prova;
 δ : diferença de fase introduzida pela amostra;
 K : anisotropia elástica;
 θ_2 : ângulo de “tilt”;
 θ_2' : ângulo zenital;
 R : anisotropia óptica;
 Γ : diferença de caminho óptico;
 T_{N-I} : temperatura de transição da fase nemática para a fase isotrópica;
 T_g : temperatura de transição vítrea.

Capítulo 1

Introdução

A tecnologia em cristais líquidos tem tido um grande impacto não somente em muitas áreas da ciência e engenharia, mas também no dia a dia. Aplicações para este especial tipo de material ainda estão sendo desenvolvidas e continuam dando soluções únicas e efetivas para muitos problemas. Como novas propriedades e tipos de cristais líquidos estão sendo investigadas e pesquisadas, estes materiais estão certamente ganhando maior importância em aplicações industriais e científicas a cada dia.

Cristal líquido é a denominação para um estado intermediário da matéria, entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico. Estes materiais são formados por moléculas orgânicas, ou agregados destas (micelas), com anisotropia de forma e que interagem entre si, apresentando a fluidez de um líquido e a ordem orientacional dos cristais. São divididos em duas grandes famílias, os termotrópicos e os liotrópicos, e ambos apresentam uma grande variedade de mesofases. Uma das mesofases mais estudadas, comum a ambas famílias, é a nemática, onde as moléculas (ou micelas) apresentam uma ordem orientacional em uma direção preferencial, caracterizada por um vetor unitário $\hat{n}$, chamado de diretor.

1.1 - Efeitos de Superfície em Cristais Líquidos

Em geral, as propriedades de um material na região próxima a uma superfície de contorno são distintas daquelas verificadas no volume deste material, principalmente em relação à organização de suas moléculas. Esta afirmação é particularmente aplicável aos cristais líquidos, que são muito sensíveis às condições de contorno, mesmo quando as interações na interface não são extremamente fortes^[1,2]. Os cristais líquidos geralmente são estudados em geometrias confinadas, como uma cela sanduíche, ou seja, entre duas lâminas de vidro pouco espaçadas uma da outra. Quando em contato com uma superfície tratada, o cristal líquido é orientado na direção definida pela superfície, direção esta chamada de eixo fácil, $\hat{n}_0$. Os três exemplos básicos de alinhamento são mostrados na Figura 1- 1.

Os efeitos de superfície em cristais líquidos introduzem uma configuração à amostra como um todo, uma vez que a interação do cristal líquido com a superfície induz uma orientação às moléculas que será propagada pelo volume. Combinando estes três tipos de alinhamento do diretor próximo a uma superfície, pode-se obter muitas distribuições

diferentes do diretor no volume da amostra^[1]. Este efeito da superfície é conhecido como ancoramento, e será mais evidente quanto menor for a dimensão do sistema. Há diversos métodos e materiais para tratar a superfície, e a escolha destes depende do tipo de ancoramento que buscamos.

Figura 1- 1: Exemplos de alinhamento superficial de cristais líquidos.

Relacionar a configuração das moléculas na interface com as propriedades do substrato, e descrever este resultado a partir das interações entre as moléculas do substrato e as do cristal líquido, tem sido um grande desafio e alvo de muitas discussões. O principal conceito é aquele de intensidade de ancoramento, W , que é uma medida de quão fortemente o cristal líquido está ancorado na superfície. Esta intensidade de ancoramento pode ser decomposta em duas componentes, uma azimutal, W_ϕ , relacionada ao plano da superfície, e uma zenital, W_θ , relacionada ao plano normal à superfície. Valores típicos de intensidade de ancoramento, W , para cristais líquidos termotrópicos estão entre 10^{-6} e 10^{-4} J/m²^[1], dependendo do tratamento de superfície e do cristal líquido adotados.

Geralmente, devido a campos externos, a orientação dos cristais líquidos pode desviar das direções de alinhamento impostas pelas superfícies, e a magnitude deste desvio depende da energia de superfície e das condições de contorno. De fato este é um problema complexo, porque as interações na interface envolvem forças de Van der Waals^[3], que por sua vez envolvem interações polares (dipolo-dipolo), a polarização das moléculas (dipolo induzidos) e as chamadas forças de dispersão (ou força de London). Esta última é talvez a mais importante das contribuições para a força de Van der Waals, pois está sempre presente mesmo em moléculas apolares e é a responsável por uma variedade

de fenômenos, tais como tensão superficial, adesão e estrutura de macromoléculas (proteínas e polímeros). Essa é uma força de longo alcance, que pode ser atrativa ou repulsiva, e que além de manter as moléculas próximas, tende a promover o alinhamento das mesmas.

Diante destas dificuldades, busca-se uma teoria fenomenológica para explicar os efeitos de superfície em cristais líquidos, utilizando considerações de simetria e termodinâmica. Em geral, as interações entre os cristais líquidos e as superfícies de contorno são descritas por uma densidade de energia, f_s , composta por uma parte anisotrópica, f_{sa} , e uma outra parte isotrópica. A parte isotrópica é equivalente à tensão superficial nos líquidos isotrópicos, e a parte anisotrópica, chamada de energia de ancoramento, é caracterizada pela intensidade de ancoramento, W , e pela direção do eixo fácil, $\hat{n}_0$, que corresponde à direção preferencial de orientação induzida na superfície, na ausência de campos externos.

A forma mais simples para esta densidade de energia, f_{sa} , foi proposta por Rapini e Papoular^[4] há alguns anos, e é dada por

$$f_{sa} = -\frac{1}{2}W(\hat{n} \cdot \hat{n}_0)^2 \quad (1.1)$$

No entanto esta expressão não é completamente aceita. Alguns autores defendem a idéia de que a expressão para f_{sa} deveria incluir termos de ordens superiores na expansão, porém sempre de ordem par, tais como $(\hat{n} \cdot \hat{n}_0)^4$, $(\hat{n} \cdot \hat{n}_0)^6$, etc^[5,6,7]. Outros autores contestam esta forma e argumentam que próximo à interface há interações polares e que portanto termos de ordem ímpar de $(\hat{n} \cdot \hat{n}_0)$ deveriam estar presentes na expressão de f_{sa} ^[8,9].

Algumas formas analíticas também têm sido propostas e são úteis em situações práticas, descrevendo a densidade de energia, f_{sa} , em termos de um ângulo, α , formado entre o diretor, $\hat{n}$, e o eixo fácil, $\hat{n}_0$, por exemplo como uma expansão em polinômios de Legendre^[5,10,11]:

$$f_{sa} = \sum_i W_i \sin^{2i} \alpha \quad (1.2)$$

A maior parte dos modelos teóricos desenvolvidos e resultados experimentais encontrados na literatura referem-se a cristais líquidos termotrópicos, principalmente por sua importância em aplicações tecnológicas. Para cristais líquidos liotrópicos este estudo é mais recente e tem revelado características diferentes. Em geral, para cristais líquidos termotrópicos a energia de interação das moléculas com os substratos é muito mais forte que a energia de interação molécula-molécula, e a configuração das moléculas na interface é fracamente alterada pela aplicação de um campo externo. Desta forma 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 pelas superfícies é dominante e se propaga para o volume da amostra, ou seja, o processo de reorientação da amostra é um processo reversível.

1.2 - Dispositivos de Cristal Líquido

Desde que o interesse nos cristais líquidos como materiais para mostradores tem crescido rapidamente nas últimas décadas, muitos esforços têm sido realizados para alinhar cristais líquidos uniformemente sobre áreas grandes. Como citado anteriormente, há diferentes técnicas de alinhamento, e a maioria delas induz algum tipo de anisotropia na superfície do vidro que forma o dispositivo, que posteriormente introduz uma ordem ao próprio cristal líquido. Estas anisotropias podem ser resultado de uma orientação molecular na superfície do vidro, um tipo de relevo gravado sobre o mesmo, entre outras opções. Ultimamente alguns métodos de alinhamento quase empíricos têm sido desenvolvidos, e nem sempre todas as interações entre o cristal líquido e a superfície são totalmente compreendidas.

Em mostradores de cristais líquidos usuais, tais como os “twisted nematic”, as superfícies de contorno são recobertas com filmes de polímeros, usualmente poliimida, que são esfregados com um tecido macio (usualmente o veludo) em uma direção preferencial. Esse processo de esfregamento, conhecido como “rubbing”, favorece a orientação planar do cristal líquido ao longo da direção de esfregamento. Porém esse processo possui alguns inconvenientes, pois o resultado final depende da duração do polimento, da pressão exercida sobre o filme, da espessura do filme e do tipo de polímero,

e muitas vezes pode resultar em arranhões sobre a superfície do filme e poeira do tecido utilizado no polimento. Esse tipo de problema causa defeitos observáveis na textura do nemático em contato com o filme, o que reduz o contraste. Outro problema sério é a criação de cargas estáticas sobre o filme, devido ao polimento, que podem causar falhas de operação no endereçamento de pontos da tela e até mal funcionamento dos transistores de filmes finos posicionados próximo ao substrato. Apesar deste ser o método em uso para a fabricação da maioria dos dispositivos de cristal líquido, há ainda divergências entre os pesquisadores a respeito do fenômeno responsável pela criação da orientação pelo esfregamento de um filme de polímero. Há autores que defendem a idéia de um alinhamento das cadeias do polímero em uma direção bem definida^[12], enquanto outros acreditam na formação de canais no filme, dentro dos quais as moléculas do cristal líquido se acomodariam^[13].

Para um alinhamento homeotrópico, freqüentemente os substratos são tratados com surfactantes. Um surfactante é um anfifílico que pode ser depositado sobre um substrato de forma ordenada. A camada de moléculas do cristal líquido em contato com o substrato penetra na região das cadeias do surfactante e alinha o volume do cristal líquido através de interações de longo alcance. Muitas técnicas podem ser utilizadas para depositar camadas de surfactante sobre substratos sólidos, tais como deposição de filmes de Langmuir-Blodget, "dipping", entre outras.

A evaporação oblíqua de óxido de silício, SiO_x , em placas de vidro é o método mais comum de se obter alinhamentos uniformemente inclinados ou planares. O ângulo de "tilt" depende da espessura da camada de SiO_x , do ângulo de evaporação e do cristal líquido utilizado.

Uma outra técnica que vem sendo desenvolvida é a deposição de filmes de poli(tetrafluoretileno) (PTFE), mais conhecido pelo nome comercial Teflon^[14,15,16]. A deposição de filmes de Teflon é preferida ao esfregamento com poli-imida porque não há a geração de pó e de cargas estáticas, uma vez que não há o uso do tecido, mas sim o contato direto do Teflon com o vidro. Com esta técnica há a deposição de uma camada de Teflon sobre o vidro, formando microcanais, dentro dos quais se acomodam as moléculas (ou micelas) do cristal líquido. O tamanho destes canais pode ser variado, de acordo com a temperatura do Teflon no momento da deposição, a pressão sobre a lâmina e a velocidade de deslizamento do Teflon sobre a lâmina de vidro. Todavia, essa técnica não é usada na

fabricação de mostradores de cristal líquido, pois o Teflon é um material altamente hidrofóbico, o que dificulta a estabilidade da molhagem do cristal líquido, mesmo quando confinado.

Para os mostradores de cristal líquido substituírem os mostradores baseados em tubos de raios catódicos, um dos problemas principais a ser superado é o de ângulos de visada estreitos. Foram desenvolvidas várias soluções, que obtiveram sucesso relativo quando outros fatores, como contraste, tempos de resposta e consumo de energia, são levados em conta.

Em 1995, a divisão da Hitachi “Tubos de Elétrons e Dispositivos” mostrou um protótipo de um dispositivo primeiramente desenvolvido nos laboratórios da RCA, o In-Plane Switching (IPS). Ao contrário de um convencional “Twisted Nematic” (TN), que tem pares de eletrodos montados em substratos diferentes, um sobre o outro, no mostrador de cristal líquido IPS ambos eletrodos estão montados paralelos um ao outro no substrato de baixo, quer dizer, no mesmo plano, como podemos ver na Figura 1- 2.

Figura 1- 2: Comparação entre um mostrador de cristal líquido convencional TN e um IPS.

Na posição “desligado”, as moléculas de cristal líquido usadas no IPS da Hitachi, estão dispostas paralelas ao substrato de vidro e umas em relação às outras. Elas também são alinhadas para serem paralelas ao par de eletrodos da cela. Em um dispositivo IPS as moléculas de cristal líquido não estão fortemente ancoradas no substrato inferior, conseqüentemente, quando uma voltagem é aplicada através de um par de eletrodos, as

moléculas de cristal líquido podem girar livremente para se alinhar com o campo, enquanto permanecem paralelas ao plano do substrato e às outras moléculas acima e abaixo delas.

Em um mostrador de cristal líquido IPS, os ângulos de visada nos mostradores são grandemente aumentados (para aproximadamente 140° em todas as direções) e, apesar de que o brilho pode cair com um aumento no ângulo de visada, a reprodução de cores permanece consistente. Este foi um grande avanço principalmente para aplicações em televisores. Porém, esta arquitetura do mostrador tipo IPS também resulta em tempo de resposta grande, cerca de 60 ms, comparado aos 5 ms desejados, além de uma maior tensão utilizada, cerca de 4V contra alguns milivolts nos mostradores convencionais. Soluções para estes problemas são buscadas na combinação de cristais líquidos ou na síntese de novos compostos, além de tratamentos de superfície que proporcionem ancoramentos mais fracos.

Há um grande interesse no desenvolvimento de tecnologias alternativas, principalmente que evitem o contato físico com o substrato durante o tratamento superficial. Entre as técnicas alternativas estão a evaporação oblíqua^[17], a deposição de filmes de Langmuir-Blodgett^[18], a utilização de superfícies com micro-textura, como uma rede de difração^[19], alinhamento de uma camada superficial polimérica induzido por campo elétrico^[20,21] e também por luz^[22,23,24,25,26,27].

1.3 – Fotoalinhamento de Cristais Líquidos

Pesquisas recentes sobre alinhamento de cristal líquido estão focalizadas em técnicas de alinhamento de uma camada superficial polimérica induzido por luz^[22,23,24,25,26,27]. Até o momento, podemos destacar principalmente três técnicas distintas utilizadas para alinhar moléculas de cristal líquido por fotoirradiação: o fotoalinhamento utilizando grupos de corantes azo, fotoalinhamento de materiais por ciclo-adição e fotoalinhamento utilizando fotodegradação. Estas técnicas são promissoras e consideradas “limpas”, sem contato e bem controladas, e podem ser utilizadas isoladamente ou em conjunto, umas com as outras, dependendo do objetivo final^[27].

1.3.1 - Fotoalinhamento por Ciclo-adição

Um dos processos que têm sido mais utilizados, consiste em iniciar uma reação química cuja velocidade depende da orientação das cadeias do polímero com relação à direção de polarização da luz incidente, como ocorre na formação de ligações cruzadas ("cross-linking"), em poli(vinil 4-metoxycinamato) ^[24,25,28], denominado de PVCN. Os grupos cinamatos possuem um dicróismo UV e anisotropia dielétrica, devido a deslocalização dos elétrons, que se estende do anel benzênico até o grupo carboxil. Este método foi desenvolvido por Schadt^[24] e Reznikov^[29] baseado na fotopolimerização seletiva de um polímero fotossensível (fotopolímero) utilizando luz ultravioleta polarizada.

Quando um filme de PVCN é depositado sobre um substrato de vidro, apresenta-se completamente isotrópico, de modo que o filme não induz orientação preferencial às moléculas de cristal líquido. Se um feixe de luz ultravioleta monocromático (300 nm) linearmente polarizado for utilizado para irradiar este filme, somente os grupos laterais que têm sua ligação dupla na direção de polarização da luz UV poderão absorver energia suficiente para realizarem o "crosslink", uma ciclo-adição 2+2 dos grupos cinmolia, gerando uma depleção dos grupos cinmolia paralelos à direção de polarização P, implicando numa reorientação dos grupos fenil e ciclobutano na direção perpendicular a P, como mostrado na Figura 1- 3.

Figura 1- 3: "crosslinking" por ciclo-adição do poli(vinil cinamato).

As moléculas do cristal líquido em contato com esses filmes irão se orientar devido à forças dispersivas na direção de anisotropia do filme de PVCN, isto é, normal à

direção de polarização da luz ultravioleta, adquirindo uma orientação homogênea e planar. Este método não gera “pretilt” e tem baixa estabilidade térmica. Existem na literatura alguns modelos microscópicos para explicar esse fenômeno^[30,31].

1.3.2 - Fotoalinhamento por Fotodegradação

Um dos materiais que tem sido utilizados para obter fotoalinhamento por fotodegradação é a poliimida, por sua grande estabilidade térmica e sua boa aceitação como camada de alinhamento na indústria de mostradores de cristal líquido. Hasegawa and Taira^[32] foram os primeiros a reportar o fotoalinhamento de poliimida por exposição a uma luz polarizada com comprimento de onda de $\lambda = 257$ nm, obtendo um alinhamento homogêneo do cristal líquido na direção perpendicular à direção de polarização do feixe ultravioleta incidente. Esta é a direção de máxima densidade de cadeias de poliimida que não foram quebradas durante a exposição. Todavia o alinhamento foi atribuído à despolimerização anisotrópica da poliimida. Estudos posteriores confirmaram esta hipótese e mostraram que a direção de alinhamento podia ser modificada variando-se a direção de polarização do feixe de excitação. Medidas espectroscópicas mostraram detalhes da fotodecomposição: ao absorver a luz ultravioleta, as ligações mais fracas na poliimida são quebradas para formar radicais livres, os quais irão participar de reações de oxidação.

Diferentes tipos de poliimida foram estudados e mostraram uma gama enorme de propriedades, sendo que usualmente um longo tempo de exposição é necessário para se obter o fotoalinhamento, o que vem a ser um inconveniente. Valores típicos para a intensidade de ancoramento azimutal são maiores que 10^{-5} J/m²^[33,34], um ancoramento considerado forte, e o parâmetro de ordem de celas bem alinhadas é comparável àquele utilizando o esfregamento em poliimida^[35]. A intensidade de ancoramento zenital foi encontrada como sendo 10 vezes menor que para a poliimida esfregada, possivelmente por causa da diminuição da energia de superfície por decomposição^[36].

1.3.3 – Fotoalinhamento por Isomerização cis-trans em Grupos Azobenzeno

Polímeros com grupo funcional azobenzeno são materiais candidatos para a construção de vários dispositivos ópticos baseados em moléculas, explorando aspectos de

óptica não linear^[37,38,39], chaveamento óptico^[40,41], armazenamento óptico^[42,43,44,45,46], grades de relevo superficiais^[47,48,49,50], hologramas^[51,52], moduladores ópticos^[53] e superfícies de comando para o alinhamento de cristais líquidos^[54,55,56]. Uma das principais propriedades a ser explorada é a isomerização *trans-cis-trans* fotoinduzida e reversível do grupo azobenzeno.

Um exemplo de grupo funcional azobenzeno são os “azo dyes”, corantes que contém o grupo azo ($-N=N-$) como cromóforo, em um sistema aromático de sua estrutura molecular. Dependendo do número de grupos azo presentes, eles são chamados como corantes monazo, disazo, trisazo, tetrakisazo e poliazo. É o maior grupo de corantes, contabilizando mais de mil, sendo a classe comercialmente mais importante de compostos corantes sintéticos e com larga variedade de aplicações.

Há duas configurações estáveis para o azobenzeno, a *trans* e a *cis* (Figura 1-4), e os dois isômeros geométricos podem ser separados^[57], sob exposição à luz de comprimento de onda adequado ($h\nu$) ou por efeito térmico (Δ).

Figura 1- 4: isomerização *cis-trans* de uma molécula tipo azobenzeno.

Como a forma *trans* é geralmente mais estável, cerca de 50 kJ/mol no caso do azobenzeno, a isomerização térmica é em geral na direção de *cis* para *trans*. A luz, no entanto, induz transformações em ambas direções.

Quando irradiamos um filme azobenzeno inicialmente isotrópico, com luz visível linearmente polarizada, provocamos a mudança do estado *trans* para o estado *cis* das moléculas que possuem seus momentos de dipolo na direção paralela à direção de

polarização P, enquanto que as moléculas que tem orientação perpendicular a esta direção P continuam no estado *trans*, sem nenhuma mudança. Como o estado *cis* é um estado temporário, após algum tempo as moléculas relaxam termicamente para o estado *trans* com uma orientação aleatória; se eventualmente esta orientação for perpendicular à direção de polarização P da luz, estas moléculas não são mais afetadas pela luz, enquanto que as moléculas que relaxam para um estado *trans* com componente paralela à direção P continuam a sofrer ciclos *trans-cis-trans*, enquanto durar a exposição à luz. Desta forma, após um tempo de exposição à luz linearmente polarizada em uma direção P, há uma população grande de moléculas com orientação preferencial na direção perpendicular a P. Este processo está esquematizado na Figura 1- 5.

Figura 1- 5: Esquema de um ciclo da isomerização *trans-cis* sofrida pelas moléculas quando sob irradiação linearmente polarizada.

Como os cristais líquidos termotrópicos nemáticos mais investigados (tal o caso do 5CB, apresentado no Capítulo 3) são formados por moléculas que contêm um grupo benzeno, e em geral tem uma forma alongada, estes cristais líquidos tendem a se orientarem paralelos aos grupos benzeno dos polímeros em questão. A orientação das moléculas de polímero é transmitida ao cristal líquido através da força de van der Waals^[58].

Existem basicamente três técnicas distintas para alinhar moléculas de cristais líquidos utilizando corantes azo:

- Corantes azo dispersos no volume, como mostrado na Figura 1- 6; a isomerização *cis-trans* (com luz ultravioleta e visível) ou a reorientação molecular com luz visível

linearmente polarizada das moléculas de corante azo induz uma orientação às moléculas do cristal líquido. O caso que utiliza apenas luz UV tem tempo de resposta da ordem de 0,1 ms, porém induz uma birrefringência Δn pequena. Quando se utiliza luz linearmente polarizada, há um aumento da birrefringência induzida, porém o tempo de resposta é grande, da ordem de vários segundos.

Figura 1- 6: corantes azo dispersos no volume promovendo o alinhamento do cristal líquido.

- Corantes azo depositados na superfície (ancoramento homeotrópico) através de monocamadas de corantes, os quais são fixos por ligações covalentes ou por pontes de hidrogênio. A isomerização *cis-trans* promove a mudança de orientação homeotrópica para planar, como podemos ver na Figura 1- 7. A dificuldade neste processo é a fixação das moléculas sobre o substrato e a obtenção de filmes homogêneos.

Figura 1- 7: isomerização *trans-cis* promovendo mudança de direção no alinhamento do cristal líquido.

- filmes de polímero com grupos laterais de corantes azo, como mostrado na Figura 1- 8, onde a isomerização *trans-cis* do grupo lateral contendo o corante promove o ordenamento do cristal líquido paralelo a estes grupos laterais.

Figura 1- 8: orientação molecular do corante promovendo o alinhamento do cristal líquido.

1.4 - Objetivos

Analisando os diversos métodos de orientação de um cristal líquido por luz, concluímos que a utilização de polímeros com grupos laterais contendo corantes azo é o método mais interessante, por suas inúmeras vantagens: é um processo limpo, reproduzível, gera uma anisotropia duradoura, que, porém, pode ser apagada ou criada novamente em outra direção sem degradação do material, e ainda permite a manipulação das intensidades dos ancoramentos com a quantidade de corante azo presente no grupo lateral.

O objetivo deste trabalho é estudar as interações superficiais de cristais líquidos em uma interface cristal líquido-polímero. A possibilidade da utilização de filmes poliméricos contendo grupos laterais com corantes azo surgiu de uma colaboração com o Grupo de Polímeros "Prof. Bernhard Gross" da USP de São Carlos, que já vinha realizando indução óptica de birrefringência em filmes Langmuir-Blodgett contendo corantes azo^[59,60,61].

Nesse estudo foi utilizado um fotopolímero, onde pode se promover o ordenamento dos grupos laterais ao longo de uma direção preferencial através de um processo de isomerização *cis-trans*. Através da irradiação do filme de polímero com luz polarizada é possível promover a formação de uma anisotropia óptica no filme. A intensidade deste efeito pode ser controlada através da energia incidente e da concentração dos grupos laterais de corante azo presentes no polímero.

A anisotropia óptica gerada no filme de polímero pode ser largamente amplificada pelas moléculas de um cristal líquido em contato com este filme. O grande mérito deste processo é ser um processo limpo, controlável e estável, porém com possibilidade de ser revertido.

Neste trabalho foi realizado um estudo sistemático da orientação induzida ao cristal líquido nemático por um filme de polímero contendo corante azo no grupo lateral. Os aspectos investigados são:

- a estabilidade térmica e temporal do alinhamento induzido ao cristal líquido;
- a competição entre dois efeitos de orientação induzidos ao cristal líquido, o esfregamento e o fotoalinhamento;
- a influência da concentração dos grupos laterais e da energia de irradiação.

Para caracterizar as interações entre o cristal líquido e o filme polimérico foram empregadas técnicas ópticas que permitiram a determinação das intensidades de ancoramento azimuthal e zenital em função da concentração de grupos laterais e da energia de irradiação. A intensidade do ancoramento ajuda a entender como o cristal líquido se acopla ao filme de fotopolímero, e permite avaliar a possibilidade de se construir superfícies de comando para mostradores de cristal líquido. Mostramos ser possível um ancoramento azimuthal que pode ter sua intensidade controlada pela concentração dos grupos laterais, pelo tempo de irradiação com luz polarizada, ou ainda pela potência do laser de excitação, e um ancoramento zenital bastante fraco, tal como o desejado no desenho IPS.

Este primeiro capítulo mostrou uma revisão dos métodos de alinhamento de cristais líquidos, assim como as novas possibilidades de alinhamento induzido por luz e suas vantagens, assim como a motivação para este trabalho.

O Capítulo 2 introduz alguns aspectos teóricos relevantes para este trabalho, como a Teoria Elástica Contínua, além dos cálculos para a determinação das intensidades de ancoramento azimutal e zenital.

O Capítulo 3 traz os materiais e as técnicas experimentais utilizados neste trabalho. Os resultados experimentais obtidos serão apresentados e analisados no Capítulo 4, enquanto que as conclusões e perspectivas deste trabalho estão no Capítulo 5.

Finalmente, no apêndice são apresentados os artigos resultantes deste trabalho, o primeiro deles, intitulado "*Competition between anchoring and reversible photo-induced alignment of a nematic liquid crystal*", aceito para publicação no jornal *Applied Physics A*, e o segundo deles, intitulado "*Manipulation of anchoring strength in an azo-dye side chain polymer by photoisomerization*", submetido ao jornal *Physical Review E*.

Referências:

- [1] A. A. Sonin, "The surface physics of liquid crystals", Gordon and Breach Pub. Luxemburg, (1995);
- [2] K. Amundson, A Blaaderen and P. Wiltzius, *Phys. Rev. E* **55**, 1646(1997);
- [3] J. Israelachvili, "Intermolecular and surface forces", Academic Press, London (1991);
- [4] A. Rapini and M. Papoular, *J. Physique C4* **30**, 54 (1969);
- [5] K.H. Yang and C. Rosenblatt, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 62 (1983);
- [6] J. Stelzer, L. Longa and H.R. Trebin, *Phys. Rev. E* **55**, 7085 (1997);
- [7] G. Barbero, N.V. Madhusudana, G. Durand, *Z. Naturforsch.* **39a**, 1066 (1984);
- [8] J.D. Parsons, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 877 (1978);
- [9] M.A. Osipov, T.J. Sluckin, S.J. Cox, *Phys. Rev. E* **55**, 464 (1987);
- [10] H. Yokoyama and H.A. van Sprang, *J. Appl. Phys.* **57**, 4520 (1985);
- [11] G. Barbero and G. Durand, *J. Physique* **47**, 2129 (1986);
- [12] J.M. Geary, J.W. Goodby, A.R. Kmetz, J.S. Patel, *J. Appl. Phys.* **62** (10), 4100-4108 (1987);
- [13] D.W. Berreman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **23** (3-4): 215-231 (1973);
- [14] J.C. Wittmann, P. Smith *Nature* **352**, 414-417 (1991);
- [15] G Lester, J. Hanmer, H. Coles *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **262**, 149-156 (1995);
- [16] F. Campoli, R. Beccherelli, A. d'Alessandro, V. Ferrara, A. Galloppa, G. Padeletti, S. Petrocco, P. Maltese *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **304**, 357-362 (1997);
- [17] T. Uchida, M. Ohgawara, M. Wada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19**, 2127(1980);
- [18] Y. Nakajima, K. Saito, M. Muarata, M. Uekita, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **237**, 111(1993);
- [19] E. S. Lee, P. Vetter, T. Miyashita, T. Uchida, M. Kano, M. Abe, K. Sugawara, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L1436(1993);
- [20] Kim MW, Rastegar A, Olenik ID, Kim MW, Rasing T, *J. Appl. Phys.* **90** (7): 3332-3337 (2001);
- [21] Rastegar A, Kim MW, Olenik ID, De Witte P, Nolte R, Rasing T, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **351**: 169-178 (2000);
- [22] W. M. Gibbons, P. J. Shannon, S. T. Sun, B. J. Swetlin, *Nature* **351**, 49(1991);
- [23] K. Ishimura, Y. Hayashi, H. Akiyama, T. Ykeda, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 449(1993);
- [24] M. Schadt, K. Schmitt, V. Kozinkov, V. Chigrinov, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 2155(1992);
- [25] G. P. Bryan-Brown, I. C. Sage, *Liq. Cryst.* **20**, 825(1996);
- [26] M. O'Neill and S.M. Kelly *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, R67-R84 (2000);
- [27] K. Ichimura *Chem. Rev.* **100**, 1847-1873 (2000);
- [28] I. Lelidis, J. Bonvent, R. Barberi and R. Bartolino, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **300**, 21(1997);
- [29] A.G. Dyadyusha et all, *JETP Lett.* **56**, 17 (1992);
- [30] A. Dyadyusha, A. Khizhnyak, T. Marusii, V. Reshetnyak, Y. Reznokov, W. S. Park, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L1000(1995);
- [31] J. Chen, D. L. Johnson, P. J. Box, X. Wang, J L. West, *Phys. Rev. E* **54**, 1599(1996);
- [32] M. Hasegawa and Y. Taira, *J. Photopoly. Sci. Technol.* **8**, 241 (1995);
- [33] M. Nishikawi, K. Tamas and J.L. West, *Japan. J. Appl. Phys.* **38** L334 (1999);
- [34] C.J. Newsome, M. O'Neill and G.P. Bryan-Brown, *Proc. SPIE* **3618** 132 (1999);

Capítulo 2

Aspectos Teóricos

2.1 - Cristais Líquidos

O estudo dos cristais líquidos começou em 1888 quando um botânico austríaco chamado Friedrich Reinitzer observou^[1] que um material conhecido como benzoato de colesterila tinha dois pontos de fusão distintos. Em seus experimentos em um microscópio de luz polarizada, Reinitzer primeiramente aumentou a temperatura de uma amostra sólida e observou que esta amostra apresentava uma transição de fase para um líquido turvo, e conforme aumentou mais a temperatura, o material apresentou uma nova transição para um líquido transparente. Por causa deste trabalho, Reinitzer é freqüentemente citado como descobridor de uma nova fase da matéria – a fase líquida cristalina. Na mesma época, Otto Lehmann observou^[2] que substâncias como oleato de amônio e p-azoxi-fenetol fundiam, passando por um estado intermediário no qual o líquido era birrefringente. Coube a Lehmann a designação “cristal líquido” por pensar que a maior diferença entre os cristais líquidos e os cristais sólidos se resumia ao grau de fluidez.

Os cristais líquidos formam um estado intermediário entre um sólido cristalino e um líquido isotrópico; seu grau de ordem molecular é intermediário entre a ordem orientacional e posicional de longo alcance nos sólidos cristalinos, e a desordem posicional e orientacional de longo alcance nos líquidos e gases.

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 chamadas de cristais líquidos.

Os cristais líquidos se dividem em duas grandes famílias: os termotrópicos e os liotrópicos, que se diferenciam por suas composições e pelos fatores importantes em suas transições de fases.

2.1.1- Cristais Líquidos Termotrópicos

São substâncias orgânicas compostas por moléculas anisométricas^[3], onde os fatores importantes nas transições de fases são temperatura e pressão^[4]. Em geral,

mesofases termotrópicas ocorrem devido às forças de dispersão anisotrópicas entre as moléculas e devido às interações de volume excluído.

Um número muito grande de compostos químicos é conhecido por exibirem uma ou várias fases líquido cristalinas. Apesar das diferenças significativas na composição química, estas moléculas têm algumas características químicas e físicas comuns. Há dois tipos de cristais líquidos termotrópicos: de moléculas discóticas (Figura 2-1) e de moléculas alongadas (Figura 2-2). Moléculas discóticas são constituídas de um centro de anéis aromáticos adjacentes com configuração que segue ordenamento colunar bidimensional.

Figura 2- 1: Molécula discótica de um cristal líquido termotrópico.

Moléculas alongadas têm uma geometria que segue um ordenamento preferencial ao longo de uma direção espacial.

Figura 2- 2: Molécula alongada do cristal líquido 5CB.

Os cristais líquidos calamíticos, formados por moléculas alongadas, tal como 5CB, mostrado na Figura 2- 2, requerem uma acomodação da molécula a qual deve ser mantida através da rigidez e linearidade de seus constituintes. Isto é, para que a molécula apresente as características de um cristal líquido, ela deve ser rígida. Isto é realizado pela interconexão de duas unidades cíclicas rígidas. Unidades contendo múltiplos vínculos, tais como $-(CH=N)-$, $-N=N-$, $-(CH=CH)_n-$, $-CH=N-N=CH-$, etc., são usadas desde que elas restrinjam a liberdade de rotação. Estes grupos podem se conjugar com anéis de fenila, aumentando a polarizabilidade anisotrópica. Isto aumenta o comprimento molecular e mantém a rigidez.

2.1.2 - Cristais Líquidos Liotrópicos:

Cristais líquidos liotrópicos são sistemas químicos compostos por dois ou mais constituintes. Eles são misturas de compostos anfifílicos e um solvente, geralmente a água. Compostos anfifílicos são caracterizados por possuírem na mesma molécula dois grupos que diferem grandemente em suas propriedades de solubilidade. Uma parte da molécula é hidrofílica, altamente solúvel em água ou outros solventes polares, enquanto a outra parte é lipofílica (ou hidrofóbica), altamente solúvel em hidrocarbonetos ou solventes não-polares.

Em uma diluição extrema, moléculas anfifílicas são distribuídas aleatoriamente e uniformemente pela solução. À medida que a concentração das moléculas anfifílicas aumenta para uma determinada concentração, tipicamente $10^{-4} M^{[4]}$, conhecida como concentração micelar crítica (cmc), agregados de moléculas começam a ser formados. Estes agrupamentos de moléculas são chamados micelas.

Nos cristais líquidos liotrópicos os fatores importantes nas transições de fases são temperatura, pressão e concentração relativa dos componentes.

2.1.1.1- A Fase Nemática

A mesofase mais simples, comum a cristais líquidos termotrópicos e liotrópicos, é chamada de nemática e é caracterizada por uma ordem posicional de curto

alcance e ordem orientacional de longo alcance. Suas moléculas são geralmente alongadas com a forma aproximada de bastões rígidos e se orientam, em média, com seus eixos de simetria paralelos entre si. Esta orientação média das moléculas é dada por um vetor unitário, $\hat{n}$, chamado de diretor (Figura 2- 3). Não existe, entretanto, correlação posicional de longo alcance dos centros de massa das moléculas, determinando a fluidez desta fase.

Figura 2- 3: Esquema da fase nemática.

Existem ainda outras mesofases, que além da ordem orientacional podem exibir ainda ordem posicional unidimensional, ou bidimensional, podendo ser observadas em cristais líquidos termotrópicos ou liotrópicos.

2.2 - Fotoalinhamento de Polímeros com Grupos Laterais de Corantes Azo

A espectroscopia de absorção eletrônica em compostos azoaromáticos classifica as moléculas em três classes: moléculas do tipo azobenzeno, moléculas do tipo aminoazobenzeno e pseudo estilbenos^[5].

As moléculas do tipo azobenzeno são caracterizadas espectroscopicamente por uma banda de fraca intensidade $n \rightarrow \pi^*$ na região visível do espectro e uma banda de forte intensidade $\pi \rightarrow \pi^*$ na região do ultravioleta. Nos espectros destas moléculas o “gap” de energia, E , é largo. A banda azo na região do visível, atribuída a uma transição $n \rightarrow \pi^*$ é proibida no isômero *trans* (C_{2h}), ao passo que é permitida no isômero *cis* (C_{2v}). O valor máximo do “gap” de energia, E , é cerca de três vezes maior para a forma *cis*.

O processo de isomerização *trans-cis-trans* nos grupos azobenzenos é o mecanismo mais importante para o armazenamento óptico e formação de grades de relevo em filmes de polímero contendo grupos de corante azo.

No Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross, do Instituto de Física da USP de São Carlos, foram realizados estudos sistemáticos para a caracterização de diversos polímeros tendo em vista aplicações de armazenamento óptico e formação de grades de relevo. Em um dos estudos^[6] foram utilizados filmes mistos de Langmuir-Blodgett (LB) de poli(metacrilato de 2-hidroxietila-co-4'(metacrilóiloxi-etil,etilamino)-4-nitrozobenzeno) (PHEMA-DR13) e estearato de cádmio (CdSt). Os resultados de experiências de armazenamento óptico típicas executadas com um laser de íon argônio linearmente polarizado, operante no comprimento de onda de 514,5 nm, incidente em um filme de LB composto de PHEMA-DR13 e estearato de cádmio (100 camadas) é apresentado na Figura 2- 4. Antes do laser de excitação ser ligado, nenhuma transmissão do laser de prova que atravessa o filme entre polarizadores cruzados foi observada. Isto indica que os cromóforos foram orientados aleatoriamente. Porém, quando o laser de excitação foi ligado no ponto A, a transmissão aumentou, alcançando 80% do valor de saturação em 3,8 s e permaneceu no valor de saturação contanto que o laser de excitação estivesse ligado. Este aumento na transmitância é relacionado a uma birrefringência induzida devido à orientação dos cromóforos. Quando o laser de excitação foi desligado no ponto B, a transmitância diminuiu nitidamente e reduziu-se a quase 70% e 35% do valor de saturação depois de períodos de tempo de 1,6 e 140 s, respectivamente. Se a amostra é deixada em repouso, a transmitância no ponto C (aproximadamente 35% de valor de saturação) permanece praticamente a mesma durante vários dias. Conseqüentemente, um número significativo de moléculas permanece orientado, com a birrefringência sendo mantida até mesmo depois do laser de excitação ter sido desligado. Esta birrefringência induzida não é apagada, a menos que o material seja aquecido a uma temperatura mais alta do que sua temperatura de transição vítrea, T_g , que desorienta os cromóforos, ou irradiando com luz circularmente polarizada. Vários ciclos de escrever e apagar podem ser executados sem qualquer mudança significativa na birrefringência máxima induzida ou degradação do material.

Figura 2- 4: Sequências de escrever e apagar em um filme LB de 100 camadas misto de PHEMA-DR13 e estearato de cádmio.

Foram realizados estudos da influência da potência do laser de excitação na amplitude da birrefringência induzida e no tempo para atingi-la. Da observação da Figura 2- 5 vemos que a amplitude da birrefringência induzida aumenta com a potência do laser e parece atingir um valor de saturação para uma potência de cerca de 5mW. Quanto maior a potência, menos tempo é necessário para atingir a birrefringência induzida. Para uma potência de cerca de 2mW são necessários apenas 10 s.

Figura 2- 5: Influência da potência do laser na amplitude da birrefringência induzida (curva a) e no tempo para atingir 50% do valor máximo de birrefringência (curva b) em filmes LB de 100 camadas. As linhas desenhadas servem apenas de guias para os olhos.

2.3 - Princípios da Teoria Elástica Contínua

Em um cristal líquido nemático ideal, as moléculas estão, em média, alinhadas ao longo de uma direção comum, $\pm \hat{n}$. A direção de $\hat{n}$ pode ser fixada por condições de contorno, que podem ser um campo elétrico ou magnético, ou uma superfície de contorno. Todavia, em situações práticas, há algumas deformações do alinhamento e a orientação não é homogênea, e o diretor varia com a posição. Esta variação é extremamente modesta no nível microscópico, de modo que não há nenhuma razão para suspeitar que quaisquer parâmetros de ordem posicional e orientacional variem nesta amostra. Então a teoria contínua de cristais líquidos baseia-se apenas em considerações de energia elástica e assume que todos os parâmetros de ordem são constantes. A configuração de energia mínima se dá quando as moléculas são paralelas entre si, porém, quando há uma distorção, a energia acumulada se transforma em energia elástica. Nesta teoria, localmente as propriedades são equivalentes às de um cristal uniaxial e a anisotropia não é afetada, apenas a orientação de $\hat{n}(\vec{r})$, que varia suavemente no espaço, exceto em pontos de singularidade ou defeitos, passando a ser uma função da posição, $\hat{n} = \hat{n}(\vec{r})$.

Para descrevermos $\hat{n}(\vec{r})$ em função das condições de contorno, chamamos de L o alcance da interação molecular, e de a a dimensão molecular. Se $L \gg a$, podemos descrever $\hat{n}(\vec{r})$ desconsiderando as interações microscópicas e tratando o cristal líquido nemático como um meio contínuo.

Definimos uma energia de distorção por unidade de volume, f_d , função das derivadas espaciais de $\hat{n}(\vec{r})$, dada por

$$f_d = f \left(\frac{\partial n_i}{\partial r_j} \right) \quad (2.1)$$

Esta f_d vai a zero se $\nabla \hat{n} = 0$, e pode ser expandida em uma série de potências de $\nabla \hat{n}$. As seguintes condições devem ser impostas a f_d :

- f_d deve ser par em $\hat{n}$, pois não podem existir termos para os quais os estados $\hat{n}$ e $-\hat{n}$ dêem valores diferentes, uma vez que estes estados são indistinguíveis;

- não podem haver termos lineares em $\nabla \hat{n}$, pois estes termos mudam se o sistema de coordenadas é rotacionado ao redor do diretor, se o diretor é invertido, ou se o sistema de coordenadas é invertido. Os únicos termos desta forma que são invariantes por rotação são:

1) $\vec{\nabla} \cdot \hat{n}$;

- 2) $\hat{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \hat{n})$; este muda de sinal pela transformação $x \rightarrow -x, y \rightarrow -y, z \rightarrow -z$, e é então proibido em um material centro-simétrico (em colestéricos, que não são centro-simétricos, este termo estará presente);

- termos em f_d que são da forma de $\vec{\nabla} \cdot \vec{u}$, onde $\vec{u}(\vec{r})$ é um campo vetorial arbitrário, podem ser descartados. Esta é uma consequência da identidade

$$\int \vec{\nabla} \cdot \vec{u} d\vec{r} \equiv \int d\vec{\sigma} \cdot \vec{u}$$

onde $\int d\vec{\sigma}$ representa uma integral de superfície e $d\vec{\sigma}$ é normal à superfície em cada ponto. Esta integral é tomada na superfície de contorno do nemático. A identidade mostra que tais termos descrevem somente contribuições às energias de superfície, e não às energias do volume. Para a presente discussão de propriedades no volume nós podemos omiti-los.

Com estas considerações e alguns cálculos^[3], a densidade de energia de distorção para distorção de um nemático pode ser escrita na forma

$$f_d = \frac{1}{2} K_{11} (\vec{\nabla} \cdot \hat{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} [\hat{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \hat{n})]^2 + \frac{1}{2} K_{33} [\hat{n} \times (\vec{\nabla} \times \hat{n})]^2 \quad (2.2)$$

onde K_{11} , K_{22} e K_{33} são as constantes elásticas relacionadas às deformações de “splay”, “twist” e “bend”, respectivamente, esquematizadas na Figura 2- 6. As constantes elásticas K_i são positivas e têm magnitude de $K_i \approx U/a$, onde U é a energia de interação molecular e a é a dimensão molecular.

Figura 2- 6: Esquema das distorções de “splay”, “bend” e “twist”.

Para a determinação da configuração do diretor nos estados de equilíbrio, deve-se realizar a minimização de f_d considerando-se as condições de contorno apropriadas. Esta minimização resulta em equações diferenciais de Euler-Lagrange, em geral acopladas e às vezes não lineares, de difícil solução. Nestes casos, uma aproximação que pode ser feita é considerar que as constantes elásticas são iguais, simplificando muito as equações diferenciais que devem ser resolvidas. Esta aproximação, conhecida como aproximação de constante única, embora não forneça uma descrição exata, permite uma boa descrição qualitativa. Assim, tomando-se $K_{11}=K_{22}=K_{33}=K$, a equação 2.2 é escrita como

$$f_d = \frac{1}{2} K \left[(\vec{\nabla} \cdot \hat{n})^2 + (\vec{\nabla} \times \hat{n})^2 \right] \quad (2.3)$$

No processo de minimização da energia, quando a intensidade de ancoramento é considerada infinita, as condições de contorno são sempre satisfeitas e, portanto, basta minimizar a energia de distorção no volume. No entanto, quando a energia de interação do cristal líquido com as superfícies de contorno não é considerada infinita, devemos ainda levar em consideração a anisotropia da energia livre de superfície. A parte anisotrópica da energia, f_{sa} , depende do desvio do diretor de uma posição de equilíbrio ao longo do eixo fácil do substrato^[7]. Os ângulos azimutal e zenital, ϕ e θ , respectivamente, descrevem a orientação do diretor em um sistema de coordenadas local com o eixo zenital perpendicular à superfície, conforme Figura 2- 7. Os ângulos θ_{min} e ϕ_{min} relacionam-se aos

eixos fáceis, isto é, correspondem à direção de orientação na superfície com o termo de superfície mínimo na energia livre.

Figura 2- 7: direções do diretor e do eixo fácil na superfície de contorno.

Assim, a parte anisotrópica da energia livre de superfície pode ser escrita como duas funções independentes expandidas em séries de potências pares de $\sin^{2n}(\theta, \varphi)$

$$f_{sa}(\theta) = \frac{1}{2} W_1^\theta \sin^2(\theta - \theta_{\min}) + \frac{1}{2} \sum_{n=2}^{\infty} W_n^\theta \sin^{2n}(\theta - \theta_{\min}) \quad (2.4)$$

e

$$f_{sa}(\varphi) = \frac{1}{2} W_1^\varphi \sin^2(\varphi - \varphi_{\min}) + \frac{1}{2} \sum_{n=2}^{\infty} W_n^\varphi \sin^{2n}(\varphi - \varphi_{\min}) \quad (2.5)$$

onde W^θ e W^φ são as intensidades de ancoramento zenital e azimutal, respectivamente. Por questão de simplicidade, usualmente consideramos somente o primeiro termo em cada uma das equações acima.

Assim sendo, para um cristal líquido nemático ancorado em uma superfície, ou sob ação de algum campo externo, a energia livre é dada^[8] pela soma das contribuições do volume (equação 2.2) e das superfícies (equações 2.4 e 2.5):

$$F = \frac{1}{2} \int_{\text{volume}} \left\{ K_{11} (\vec{\nabla} \cdot \hat{n})^2 + K_{22} [\hat{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \hat{n})]^2 + K_{33} [\hat{n} \times (\vec{\nabla} \times \hat{n})]^2 \right\} dV - \frac{1}{2} \int_{\text{superfície}} [W_\theta \sin^2(\theta - \theta_{\min}) + W_\varphi \sin^2(\varphi - \varphi_{\min})] dA \quad (2.6)$$

onde os três termos na integral de volume estão relacionados às energias de deformações “splay”, “twist” e “bend” do diretor, respectivamente, e a integral de superfície descreve o ancoramento no substrato envoltório.

A minimização da equação 2.6, levando em conta as condições de contorno apropriadas, leva à determinação da configuração de equilíbrio do diretor na cela.

2.3.1 - Intensidade de Ancoramento Azimutal

Vamos considerar uma cela plana, paralela ao eixo x-y. A superfície 1 recebe um tratamento criando um eixo fácil na direção x, que pode ser obtido, por exemplo, com a evaporação oblíqua de SiO_x em condições apropriadas. A superfície 2, no entanto, recebe um tratamento criando um eixo fácil na direção y, que pode ser obtido, por exemplo, com o fotoalinhamento de um filme de PHEMA-DR13 com luz linearmente polarizada na direção x. Esta diferença de orientação dos eixos fáceis nas duas superfícies resulta em uma torção (“twist”) das moléculas de cristal líquido na amostra ao longo do eixo z, conforme esquema da Figura 2- 8. Desta forma, as deformações “splay” e “bend” não estão presentes, e os termos relacionados a elas podem ser desconsiderados na equação 2.6.

Figura 2- 8: Configuração em “twist” da cela utilizada para a determinação da intensidade de ancoramento azimutal.

Considerando um ancoramento planar bastante forte na superfície 1, obtido por exemplo com SiO_x evaporado, as condições de contorno são $\theta_{\min_1} = \theta_1 = 0$, $\varphi_{\min_1} = \varphi_1 = 0$ e $W_{\varphi_1} \rightarrow \infty$; as condições de contorno na superfície 2, considerando recoberta com o fotopolímero, são $\theta_{\min_2} = 0$, $\varphi_2 > 0$, $\varphi_{\min_2} = \Phi$ e W_{φ_2} é finita.

Considerando que as condições de contorno na superfície 1 são sempre satisfeitas, a orientação ao longo da amostra deverá ser obtida a partir da minimização da energia livre^[3]

$$\frac{F}{A} = \frac{1}{2} \int_0^d K_{22} \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 dz - \frac{1}{2} W_{\varphi_2} \sin^2(\varphi_2 - \Phi) \quad (2.7)$$

onde d é a espessura da cela.

Para a minimização desta energia livre, assume-se um "twist" constante,

$\frac{d^2\varphi}{dz^2} = 0$, e temos então que $\varphi(z) = A \cdot z + B$. Utilizando as condições de contorno $\varphi(0) = \varphi_0 = 0$ e $\varphi(d) = \varphi_2$, temos que $\varphi(0) = B = 0$ e $\varphi(d) = A \cdot d = \varphi_2$, o que leva a $A = \frac{\varphi_2}{d}$ e $B = 0$. Então $\varphi(z) = \frac{\varphi_2}{d} \cdot z$ e a equação 2.7 pode ser rescrita como

$$\frac{F}{A} = \frac{1}{2} K_{22} \frac{\varphi_2^2}{d} - \frac{1}{2} W_{\varphi_2} \sin^2(\varphi_2 - \Phi) \quad (2.8)$$

A condição para energia mínima em relação à direção de ancoramento, φ_2 , é obtida através do equilíbrio entre o torque elástico, proveniente da distorção no volume, e o torque na superfície,

$$K_{22} \frac{\varphi_2}{d} - W_{\varphi_2} \sin(\varphi_2 - \Phi) \cos(\varphi_2 - \Phi) = 0 \quad (2.9)$$

que leva a uma relação entre a espessura da cela, d , o ângulo de ancoramento, φ_2 , e a intensidade de ancoramento azimutal, W_{φ_2} , dada por

$$W_{\varphi_2} = \frac{2 \cdot K_{22} \cdot \varphi_2}{d \cdot \sin(2(\varphi_2 - \Phi))} \quad (2.10)$$

2.3.2 - Intensidade de Ancoramento Zenital

Para a determinação da intensidade de ancoramento zenital considera-se uma cela híbrida, onde uma das superfícies tem um ancoramento homeotrópico forte, obtido por exemplo pela deposição de DMOAP, e a outra um ancoramento planar finito, obtido, por exemplo, com a deposição de um filme de PHEMA-DR13, como esquematizado na Figura 2- 9. Considerando a aproximação à constante única, $K_{11} = K_{33} = K$, e as condições de contorno nas superfícies são: $\theta_{\min_1} = \theta_1 = \pi/2$, $\varphi_{\min_1} = \varphi_1 = 0$ e $W_{\theta_1} \rightarrow \infty$ para a superfície com ancoramento homeotrópico (superfície 1), e $\theta_{\min_2} = 0$, $\theta_2 > 0$, $\varphi_{\min_2} = \varphi_2 = 0$ e W_{θ_2} finita para a outra superfície com ancoramento planar (superfície 2).

Figura 2- 9: Configuração híbrida da cela utilizada para a determinação da intensidade de ancoramento zenital.

Assumindo então ancoramento muito forte na superfície 1, consideramos que as condições de contorno nesta superfície são sempre satisfeitas, de modo que a orientação ao longo da amostra deverá ser obtida a partir da minimização da energia livre^[3]

$$\frac{F}{A} = \frac{1}{2} \int_0^d K \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 dz - \frac{1}{2} W_{\theta_2} \sin^2 \theta_2 \quad (2.11)$$

onde d é a espessura da cela.

Para a minimização desta energia livre, assumimos um “splay” constante,

$\frac{d^2\theta}{dz^2} = 0$, e temos então que $\theta(z) = A \cdot z + B$. Utilizando as condições de contorno

$\theta(0) = \theta_0 = 0$ e $\theta(d) = \theta_2$, temos que $\theta(0) = B = 0$ e $\theta(d) = A \cdot d = \theta_2$, o que leva a

$A = \frac{\theta_2}{d}$ e $B=0$. Então $\theta(z) = \frac{\theta_2}{d} \cdot z$ e a equação 2.11 pode ser rescrita como

$$\frac{F}{A} = \frac{1}{2} K \frac{\theta_2^2}{d} - \frac{1}{2} W_{\theta_2} \sin^2 \theta_2 \quad (2.12)$$

O equilíbrio de torques na superfície 2 ($z = d$) é expresso por

$$K \frac{\theta_2}{d} - W_{\theta_2} \sin \theta_2 \cos \theta_2 = 0 \quad (2.13)$$

que leva a uma relação entre a espessura da cela, d , o ângulo de “tilt”, θ_2 , induzido às moléculas do cristal líquido pelo filme de fotopolímero e a intensidade de ancoramento zenital, W_{θ_2} , dada por

$$\boxed{W_{\theta_2} = \frac{2K\theta_2}{d \sin(2\theta_2)}} \quad (2.14)$$

Referências:

- [1] F. Reinitzer, *Mb. Chem.* **2**, 421 (1888);
- [2] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **4**, 462 (1889);
- [3] P. G. de Gennes and J. Prost, "*The Physics of Liquid Crystals*", 2nd edition, Clarendon Press – Oxford (1993);
- [4] I. G. Chistyakov, "*Advances in Liquid Crystals*", ed. G. H. Brown, Acad. Press (1975);
- [5] J.F. Rabek, "*Photochemistry and Photophysics*", Vol. II, Boca Raton : Crc, (1991);
- [6] Mendonça, C.R.; Dhanabalan, A.; Balogh, D.T.; Misoguti, L.; dos Santos, D.S., Jr.; Pereira-da-Silva, M.A.; Giacometti, J.A.; Zílio, S.C.; Oliveira, O.N., Jr., *Macromolecules* **1999**, *32*, 1493-1499;
- [7] L.M. Blinov, A.Yu. Kabayenkov and A.A. Sonin, *Liquid Crystals* **5**, Nº. 2, 645-661 (1989);
- [8] V.P. Vorflusev, H.S. Kitzerow and V.C. Chigrinov, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, Part 2, 9A, L1137-L1140 (1995);

Capítulo 3

Materiais Utilizados
e
Técnicas Experimentais

Neste capítulo descrevemos o fotopolímero e o cristal líquido que utilizamos neste trabalho, assim como os arranjos experimentais utilizados e as técnicas experimentais empregadas nos diversos estudos que realizamos.

3.1 – Fotopolímero

Para realizarmos este estudo, utilizamos o poli(metacrilato de 2-hidroxietila-co-4'(metacriloiloxi-etil,etilamino)-4-nitrozobenzeno) (PHEMA-DR13), um copolímero randômico da classe dos acrílicos. O produto é obtido a partir do metacrilato de 2-hidroxietila e do corante vermelho disperso 13 (DR13); diversas concentrações em massa do corante (DR13), 6%, 17%, 38% e 60% foram utilizadas com o objetivo de investigar a influência desses grupos no fotoalinhamento e, conseqüentemente, sobre o ancoramento do nemático. A fórmula estrutural do PHEMA-DR13 está apresentada na Figura 3- 1.

Figura 3- 1: PHEMA-DR13.

Este copolímero é sintetizado no Grupo de Polímeros Prof. Bernhard Gross, do Instituto de Física da USP, São Carlos, pela química Dra. Debora T. Balogh, conforme procedimento descrito em trabalhos deste grupo ^[1,2] e já teve suas características bem determinadas em relação ao fotoalinhamento^[3].

Para todos nossos estudos os filmes de PHEMA-DR13 foram depositados sobre lâminas de vidro para microscopia da marca *Corning* através da técnica de “spin coating”. Esta técnica consiste basicamente em depositar uma macro-gota de solução polimérica sobre a lâmina presa ao suporte da máquina, por sucção (vácuo) e acionar a rotação da mesma. As soluções poliméricas foram preparadas dissolvendo o material PHEMA-DR13 num solvente apropriado (N₁N-dimetilformamida ou 1-metil-2-pirrolidinona). Em nosso laboratório utilizamos uma máquina da marca *Specialty Coating Technology* (Figura 3- 2). Após este procedimento a lâmina é levada a uma estufa à temperatura de 80° C por aproximadamente uma hora para a evaporação do solvente. A espessura dos filmes poliméricos pode ser controlada principalmente mediante a concentração da solução e da velocidade de rotação do substrato de vidro. Trabalhamos com soluções entre 1% e 2% de concentração e optamos por fixar a velocidade de rotação a 3000 rpm, com um tempo de rotação de 30 segundos. Nesta condição a espessura dos filmes foi variada mudando unicamente a concentração do solução polimérica.

Figura 3- 2: Equipamento de deposição de filmes por “spin coating”.

Na Figura 3- 3 apresentamos os espectros de absorção UV-vis de filmes de PHEMA-DR13, para quatro diferentes concentrações do corante. Os espectros foram

obtidos com um espectrofotômetro da marca *Fiberoptic Spectroscopy – Avantes*. Na Figura 3-3a mostramos a absorção dos filmes em relação às lâminas de vidro. Podemos ver que as quatro concentrações distintas têm um máximo de absorção praticamente no mesmo comprimento de onda, em torno de 280 nm, e um outro pico secundário, por volta de 490 nm. A pequena diferença entre os valores de máximo da absorbância pode ser devida ao fato que os filmes não tinham as mesmas espessuras, o que pode decorrer da deposição de quantidades distintas de material para as quatro concentrações. Este espectro de absorção obtido é típico daquele geralmente observado para as moléculas do tipo azobenzeno, com uma banda de fraca intensidade ($n \rightarrow \pi^*$) na região do visível e uma banda de forte intensidade ($\pi \rightarrow \pi^*$) na região do ultravioleta^[4].

Figura 3- 3: (a)Espectro de absorção dos filmes de PHEMA-DR13 para quatro distintas concentrações do corante; (b) detalhe do pico secundário na região do visível.

3.2 - Cristal Líquido

O cristal líquido utilizado em nosso trabalho foi o 4-pentil-4'-cianobifenil, um cristal líquido termotrópico usualmente conhecido como 5CB e comercializado pela *Merk* sob o nome K15.

As moléculas deste cristal líquido têm forma alongada (figura 2-2) e tendem a alinhar-se paralelas à direção dos grupos benzênicos presentes no fotopolímero utilizado, através de interações do tipo van der Waals^[5]. O 5CB apresenta uma fase cristalina abaixo de 24° C, fase nemática calamítica entre 24° e 35,3° C e uma fase isotrópica acima de 35,3°. Os índices de refração ordinário e extraordinário do 5CB na fase nemática, a $T=25^{\circ}\text{C}$ e para $\lambda = 632,8\text{nm}$, têm os valores $n_o = 1,5300$ e $n_e = 1,7080$, respectivamente. As constantes elásticas relativas às deformações de “splay”, “twist” e “bend” são respectivamente $K_{11} = 6,4 \cdot 10^{-7} \text{ dyn}^{\circ}$, $K_{22} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ dyn}$ e $K_{33} = 10 \cdot 10^{-7} \text{ dyn}$. Esses valores dos índices de refração e das constantes elásticas serão utilizados no decorrer deste trabalho.

3.3 – Métodos de Orientação de Cristais Líquidos

Como já enfatizado, para gerar um alinhamento uniforme das moléculas do cristal líquido, vários tratamentos podem ser realizados na superfície dos filmes poliméricos. Nesta seção, descrevemos os métodos utilizados neste trabalho, como métodos auxiliares, uma vez que o fotoalinhamento foi utilizado como método principal.

3.3.1 - Esfregamento

Uma das técnicas mais usadas é o esfregamento. O esfregamento consiste em esfregar a superfície do polímero, em modo unidirecional, com um tecido suave. Este procedimento pode ser efetuado manualmente ou com uma máquina. Com a preocupação de obter uma certa reprodutibilidade nesse procedimento, foi desenvolvida, no Grupo de Fluidos Complexos do IFUSP, uma máquina de esfregamento, apresentada na Figura 3- 4. Nesta máquina, as lâminas de vidro, recobertas com um filme de polímero, são presas através de vácuo numa determinada posição. O esfregamento da superfície do filme é feito por um cilindro recoberto com veludo, o qual pode ter a pressão sobre as lâminas de vidro

e a velocidade angular controladas. O suporte metálico com as lâminas de vidro pode ser deslizado sob o cilindro giratório, com velocidade controlada.

Figura 3- 4: Equipamento para realizar esfregamento. No detalhe, o cilindro giratório recoberto com veludo, sob o qual desliza a base contendo as lâminas a serem esfregadas.

3.3.2 – Evaporação Oblíqua

A evaporação oblíqua^[6] de óxido de silício, SiO_x , sobre lâminas de vidro é o método mais comum para se obter alinhamento uniformemente inclinado, e também alinhamento planar. Em geral evapora-se SiO_x , mas o MgF_2 também pode ser utilizado. O tipo de alinhamento depende da espessura da camada de SiO_x , do ângulo ϕ de evaporação, além do cristal líquido utilizado. Há três tipos distintos de alinhamento, em função do ângulo ϕ de evaporação, indicado na Figura 3- 5:

- 1) $0^\circ < \phi < 45^\circ \Rightarrow$ alinhamento planar degenerado, sem ângulo de “pretilt”;
- 2) $45^\circ < \phi < 75^\circ \Rightarrow$ alinhamento planar homogêneo, com o diretor $\hat{n}$ perpendicular ao plano zy, sem ângulo de “pretilt”;
- 3) $\phi > 75^\circ \Rightarrow$ alinhamento planar homogêneo, com o diretor $\hat{n}$ paralelo ao plano zy, com ângulo de “tilt” entre 15 e 25°.

* 1 dyn = 10^{-5} N

Figura 3- 5: Esquema de evaporação oblíqua, detalhando o ângulo de incidência ϕ do feixe evaporado.

Neste trabalho utilizamos a evaporação oblíqua para depositarmos SiO_x em lâminas de vidro, com ângulo $\phi = 62^\circ$ a fim de obtermos um ancoramento planar forte das moléculas de cristal líquido sobre o substrato. Esta deposição foi realizada em uma sala limpa de classe 1000, no Laboratorio di Fisica Molecolare, da Università della Calabria, na Itália

3.3.3 – Alinhamento por Surfactantes

Em geral um surfactante possui dois ou mais grupos diferentes:

- grupo de adesão ao substrato;
- grupo de orientação das moléculas de cristal líquido.

Exemplos de surfactantes são: sais de alquil amônio, alcoxi silanos, fosfolipídeos, etc. O resultado sobre a orientação do cristal líquido depende de uma forma bastante complexa da interação química entre o cristal líquido e o surfactante, da densidade de empacotamento, entre outros fatores, e eles podem ser utilizados misturados ao cristal líquido ou depositados diretamente na superfície.

Os silanos^[7] se aderem à superfície por pontes de hidrogênio ou através de ligações covalentes com as superfícies de silício ou de óxidos metálicos.

Para a obtenção de um alinhamento homeotrópico forte, foi feita a deposição de DMOAP (cloreto de dimetil-octadecil-amino-propiltrimetoxissilil) sobre lâminas de vidro (Figura 3- 6) pela técnica de “dipping”, que consiste em imergir muito lentamente o substrato dentro da solução de silano, deixá-lo dentro desta por alguns minutos e retirá-la lenta e cuidadosamente, levando-a em seguida para uma estufa para secagem.

Figura 3- 6: Deposição de DMOAP sobre um substrato.

3.4 – Fotoalinhamento por Luz Linearmente Polarizada

Para o fotoalinhamento utilizamos duas fontes distintas de luz, uma lâmpada de arco voltaico de Mercúrio-Xenônio e um laser de íon Argônio, optando entre elas de acordo com a conveniência.

3.4.1 – Lâmpada de Arco Voltaico Hg-Xe

Nesta montagem os filmes foram expostos à luz produzida por uma lâmpada de arco, de 1000 W de potência máxima de saída, de Hg(Xe), da *Oriel*, com tempo de exposição e distância da lâmpada controlados.

Esta lâmpada tem bandas de emissão em uma grande faixa do visível, além da região do ultravioleta, como podemos ver na Figura 3- 7.

Figura 3- 7: Gráfico de irradiância a 0,5m para uma lâmpada de 1000 W de potência de Hg(Xe) da *Oriel*.

Figura 3- 8: Esquema da montagem utilizada no fotoalinhamento.

Utilizamos uma montagem como a esquematizada na Figura 3- 8. A amostra é posicionada num dispositivo possibilitando o controle da temperatura através de um sistema *INSTEK* com um orifício para irradiar a mesma; a temperatura da amostra é controlada e mantida constante em 25° C, evitando o aquecimento provocado pela lâmpada através de um sistema de refrigeração a água. Utilizamos filtros para selecionarmos o comprimento de onda desejável. Um filtro de passa-banda larga, KG3, com aproximadamente 80% de transmitância entre 350 e 600 nm, foi inserido para

eliminar o infravermelho e diminuir os efeitos de aquecimento da amostra. Para irradiar com luz verde um filtro passa-banda centrado em $\bar{\lambda} \approx 551 \text{ nm}$ foi utilizado. Após esta filtragem, o feixe de luz é linearmente polarizado e convergido para a área de exposição da amostra, em incidência normal.

3.4.2 – Laser de íon Argônio

Nesta montagem a amostra é excitada em incidência normal com luz laser linearmente polarizada, proveniente de um laser de íon Argônio, operante no comprimento de onda $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ e refrigerado a água. A transmitância da amostra é monitorada por um laser de prova He-Ne, atenuado por um filtro de densidade neutra, para operar com baixa potência ($6,95 \mu\text{W}$). Este laser atravessa a amostra, posicionada entre polarizadores cruzados, depois passa por um filtro vermelho, a fim de eliminar reflexos causados pelo feixe de excitação, e é captado por um fotodetector. A leitura do sinal do fotodetector é realizada através de um osciloscópio. A direção de polarização do laser de excitação faz um ângulo de 45° com a polarização do laser de prova, e procuramos manter o ângulo entre os dois feixes o menor possível. A montagem experimental está esquematizada na Figura 3- 9.

Figura 3- 9: Esquema da montagem experimental de fotoalinhamento com luz linearmente polarizada proveniente de um laser de íon Argônio operante no comprimento de onda $\lambda = 514,5 \text{ nm}$.

3.5 - Dinâmica do Fotoalinhamento

Para estudarmos a dinâmica do fotoalinhamento do cristal líquido utilizamos celas híbridas, onde uma das superfícies é recoberta com DMOAP (cloreto de dimetil-octadecil-amino-propiltrimetoxisilil) a fim de garantir um ancoramento homeotrópico forte, e a outra é recoberta com o filme de PHEMA-DR13, separadas por espaçadores de Mylar de 12 μm de espessura. As celas são preenchidas por efeito de capilaridade na fase nemática do cristal líquido e o diretor se orienta na direção do fluxo. Depois de preenchidas as celas são seladas pelas laterais com adesivo do tipo *Araldite*. Todo este procedimento é realizado em sala limpa de classe 1000.

A amostra é posicionada com seu diretor paralelo à direção de polarização do feixe de prova P_{pb} , o que coincide com a posição de transmitância mínima. O laser incide na lâmina recoberta com o fotopolímero. À medida que a amostra vai sendo exposta à luz laser, seu diretor sofre uma rotação, tendendo a se orientar perpendicular à direção de polarização P da luz incidente. Esta rotação do diretor faz com que haja um aumento da transmitância da amostra. Quando o laser é desligado, podem haver alguns efeitos de relaxação, caracterizados por um decréscimo na transmitância. A transmitância da amostra é medida em função da potência incidente do laser e do tempo de exposição à luz. Utilizamos potências incidentes entre 1,38 mW e 3,47 mW, e intervalos de tempo de exposição à luz de 190 s.

3.6 - Efeitos de Competição entre Esfregamento e Fotoalinhamento

Para realizarmos o estudo da competição entre o esfregamento e o fotoalinhamento sobre os filmes de fotopolímero e o conseqüente efeito sobre o cristal líquido, primeiramente realizamos o esfregamento no filme de fotopolímero, como descrito na seção 3.3, e depois o submetemos ao processo de fotoalinhamento com a lâmpada de arco voltaico, em configuração geométrica tal que o efeito de fotoalinhamento gerado seja numa direção diferente daquela imposta pelo esfregamento. Para este fim, realizamos o esfregamento sobre o fotopolímero em uma direção R e fotoirradiamos com luz polarizada na direção P , formando 45° com a direção de R . Como a fotoirradiação gera um alinhamento F perpendicular a direção de polarização P , esta direção de fotoalinhamento F também forma um ângulo de 45° com R , porém para o outro

quadrante, conforme esquematizado na Figura 3- 10. Assim sendo, estaremos estudando o efeito de competição entre dois efeitos que atuam em direções distintas e que formam 45° entre elas.

Figura 3- 10: configuração geométrica para que o efeito de fotoalinhamento gerado seja numa direção diferente daquela imposta pelo esfregamento.

As celas utilizadas são formadas por duas superfícies tratadas de formas distintas, uma com um filme do fotopolímero e outra com um filme de PVA poli(álcool vinílico), que admitimos induzir um ancoramento planar forte às moléculas do cristal líquido. Ambas esfregadas em direções paralelas, a fim de obtermos inicialmente uma orientação planar homogênea nas celas. Utilizamos espaçadores de Mylar com espessura de $11\ \mu\text{m}$ e após a colagem das celas, as mesmas foram preenchidas com cristal líquido termotrópico 5CB na fase nemática. O fotoalinhamento foi realizado já com a cela montada e preenchida, utilizando a montagem experimental descrita na seção 3.4.1.

O ângulo de “twist”, φ , entre a direção inicial imposta pelo esfregamento e a direção final após o fotoalinhamento é medido em um microscópio óptico de luz polarizada, em função do tempo de exposição à luz, para potência incidente $230\ \text{mW}/\text{cm}^2$. Desta forma, após irradiarmos a amostra pelo tempo desejado, a mesma é levada a um microscópio óptico de luz polarizada onde medimos o ângulo de “twist”. Depois a amostra retorna para o dispositivo termostatizado e uma nova irradiação acontece, procedendo com nova medição do ângulo de “twist” no microscópio, e assim sucessivamente. É importante ressaltar que a dificuldade em posicionar a amostra no dispositivo termostatizado exatamente na posição inicial, causa uma imprecisão maior na determinação destes ângulos à cada novo reposicionamento da amostra. Para a medição do ângulo de “twist”, a amostra é posicionada no microscópio entre polarizadores cruzados, com a direção do esfregamento de PVA paralela à direção do polarizador. O analisador é então rotacionado

até a posição de mínimo de luz, e a magnitude desta rotação é a medida do ângulo de “twist”.

Repetimos o procedimento para irradiação com luz verde linearmente polarizada ($\lambda = 551 \text{ nm}$), com potência incidente de 3 mW/cm^2 , com uma cela idêntica a apresentada anteriormente.

3.7 - Determinação da Intensidade de Ancoramento Azimutal

No cálculo da intensidade de ancoramento azimutal, W_ϕ , utilizamos a equação 2.10, que determina W_ϕ em função da constante elástica de “twist”, K_{22} , do cristal líquido, do ângulo de “twist”, ϕ_2 , do diretor, da espessura, d , da cela e do eixo fácil, Φ , na superfície do polímero. Para isto são realizadas medidas dos ângulos de “twist”, ϕ_2 , através da montagem descrita na seção 3.4.2, com uma cela planar não homogênea na configuração “twist”, onde uma das superfícies é tratada com óxido de silício SiO_x através de evaporação oblíqua, para garantir um ancoramento planar forte, e a outra recebe o filme de fotopolímero depositado por “spin coating”. As celas são montadas utilizando espaçadores de Mylar e as espessuras efetivas, da ordem de $30 \mu\text{m}$, são determinadas através de técnicas interferométricas em microscopia óptica de luz polarizada^[8]. O preenchimento das celas é feito por capilaridade, na fase nemática do cristal líquido, com a direção do fluxo paralela à direção do eixo fácil da superfície com ancoramento mais forte. Todo este procedimento é realizado em sala limpa de classe 1000.

A direção inicial do diretor é determinada pela superfície com SiO_x , e o eixo fácil desta superfície, por sua vez, é escolhido de modo a ser $\Phi = 45^\circ$. A amostra é posicionada com seu diretor paralelo à direção de polarização do feixe de prova, P_{pb} , o que coincide com a posição de transmitância mínima. O laser incide na face recoberta com o fotopolímero. À medida que a amostra vai sendo exposta à luz laser, o eixo fácil na superfície do fotopolímero tende a orientar-se perpendicular à direção de polarização P da luz incidente, o que produz uma reorientação das moléculas de cristal líquido em contato com essa superfície. Como na superfície de SiO_x o ancoramento é bastante forte, o diretor do nemático sofre por consequência uma rotação ao longo da espessura da amostra. Esta

configuração torcida do diretor, conhecida como “twist”, traduz-se por um aumento da transmitância da amostra durante a exposição à luz laser. Para determinarmos o ângulo de “twist”, giramos o analisador cuidadosamente até encontrarmos a posição de mínimo de transmitância, pois nesta posição sabemos que temos o diretor na superfície do fotopolímero (superfície de saída da luz) perpendicular à direção do analisador, e medimos o ângulo de “twist” através de uma graduação no suporte do mesmo. O ângulo de “twist” foi medido em função do tempo de exposição à luz. Para estas medidas utilizamos o laser de íon Argônio com intensidade incidente nas amostras de $1,15 \text{ mW/cm}^2$ e realizamos excitações de cerca de dezenas de segundos de duração cada.

3.8 - Medidas Combinadas de Ângulo de “Pretilt” e Espessura

Esta técnica fornece ao mesmo tempo dois parâmetros de uma cela de cristal líquido, que o caracterizam em termos de funcionalidade e aplicação: a espessura, d , da cela e o ângulo de “pretilt”, ϵ , que o cristal líquido faz com o substrato.

A importância destes dois parâmetros é notável, pois a espessura da amostra caracteriza o retardo óptico do meio e influencia também a evolução de eventuais distorções induzidas no cristal líquido por agentes externos, ao passo que o ângulo de “pretilt”, por sua vez, e suas eventuais variações obtidas, por exemplo, aplicando um campo elétrico à cela, caracterizam o tipo de ancoramento e a intensidade de ancoramento zenital.

As lâminas com o fotopolímero são fotoirradiadas antes da montagem da cela, com direções de polarização P_1 e P_2 , e a cela com cristal líquido é construída na configuração anti-paralela, de modo a não apresentar “twist”, nem “splay”, nem “bend”, como esquematizado na Figura 3- 11.

As celas são montadas utilizando espaçadores de Mylar de $25 \mu\text{m}$ de espessura e preenchidas por efeito de capilaridade na fase nemática do cristal líquido. Todo este procedimento é realizado em sala limpa de classe 1000.

Figura 3- 11: Esquema de construção da cela na configuração anti-paralela para as medidas de ângulo de “pretilt” e espessura.

A amostra é então posicionada, de modo a poder ser girada ao redor de um eixo paralelo aos substratos, para que possamos variar o ângulo de incidência, Ψ , do feixe laser; o diretor localiza-se em um plano perpendicular ao eixo de rotação da amostra.

Um feixe laser He-Ne é previamente filtrado a fim de se obter uma banda mais estreita possível centrada no comprimento de onda de 632,8 nm, e depois é dividido em dois feixes, um que atravessa a amostra, e outro de referência. No caminho dos dois feixes são posicionados dois polarizadores lineares, que podem ser girados se necessário, não somente para obter uma iluminação boa da amostra, mas também para propiciar uma diferença de fase nula entre os dois feixes. A luz incidente linearmente polarizada torna-se em geral elipticamente polarizada após atravessar uma amostra; uma lâmina de quarto de onda é inserida para transformá-la em luz linearmente polarizada com a rotação do plano de polarização de um ângulo δ . Esta lâmina de quarto de onda é posicionada com o eixo principal paralelo ao eixo do polarizador. Após atravessarem o analisador giratório, que aqui tem somente o papel de gerar uma modulação do sinal com frequência controlada (agindo como um “chopper”), ambos os feixes são capturados por dois fotodiodos. Os dois sinais detectados são transmitidos para um amplificador “lock-in” a fim de medir a diferença de fase δ introduzida pela amostra. O diagrama na Figura 3- 12, esquematiza a montagem experimental utilizada.

Figura 3- 12: Esquema da montagem experimental para medidas combinadas do ângulo de “pretilt” e espessura.

A rotação da amostra ao redor do eixo mencionado acima implica em uma variação do ângulo de incidência, Ψ , do laser de prova, como podemos ver na Figura 3- 13.

Figura 3- 13: Esquema da incidência do laser na cela homogênea de cristal líquido para medidas combinadas do ângulo de “pretilt” e espessura.

A realização de medidas de diferença de fase, δ , em função do ângulo de incidência, Ψ , possibilita a determinação simultânea do ângulo de “pretilt”, ε , e da espessura, d , da amostra, através da seguinte expressão ^[9]

$$\delta = \frac{2\pi d}{\lambda} \left[\frac{n_o^2 - n_e^2}{n^2} \sin(\epsilon) \cos(\epsilon) \sin(\Psi) + \frac{n_o n_e}{n^2} \sqrt{n^2 - \sin^2(\Psi)} - \sqrt{n_o^2 - \sin^2(\Psi)} \right] \quad (3.1)$$

onde $n^2 = n_o^2 \cos^2(\epsilon) + n_e^2 \sin^2(\epsilon)$;

n_e e n_o são os índices de refração extraordinário e ordinário do cristal líquido, respectivamente;

λ é o comprimento de onda utilizado (no caso 632,8 nm).

3.9 – Determinação da Intensidade de Ancoramento Zenital

Como visto no Capítulo 2, seção 2.3.2, a intensidade de ancoramento zenital, W_θ , é determinada através da expressão 2.14, e relaciona-se com a anisotropia elástica, K , com o ângulo de “tilt”, θ_2 , e com a espessura, d , da cela.

Utilizamos neste caso uma cela híbrida como mostrada na Figura 3- 14, onde uma das superfícies é recoberta com DMOAP a fim de garantir um ancoramento homeotrópico forte, e a outra é recoberta com o fotopolímero, sendo separadas por espaçadores de Mylar de 12 μm de espessura. As celas são preenchidas por efeito de capilaridade na fase nemática do cristal líquido. Todo este procedimento é realizado em sala limpa de classe 1000.

As celas são então irradiadas com o feixe de laser de íon Argônio linearmente polarizado, em incidência normal, e o ângulo zenital, θ_2' , (complementar ao ângulo de “tilt”, θ_2) induzido às moléculas de cristal líquido em contato com o filme de fotopolímero, é determinado medindo-se a diferença de fase introduzida pela amostra quando o feixe de prova atravessa a amostra, utilizando a montagem já apresentada anteriormente na Figura 3- 12.

Figura 3- 14: Configuração da célula híbrida para a determinação da intensidade de ancoramento zenital.

Experimentalmente temos acesso à diferença de fase, δ , introduzida ao feixe laser de prova ao atravessar a célula híbrida e este parâmetro pode ser relacionado ao ângulo zenital, θ_2' , considerando a distorção na cela, pela seguinte equação^[10]:

$$\frac{\lambda \delta}{2\pi d} \frac{1}{n_o} + 1 = \frac{\int_0^{\theta_2'} \sqrt{1 - K \sin^2 \theta'} d\theta'}{\int_0^{\theta_2'} \sqrt{1 - R \sin^2 \theta'} d\theta'} \quad (3.2)$$

onde $K = 1 - \frac{K_{11}}{K_{33}}$ é a anisotropia elástica e $R = 1 - \left(\frac{n_o}{n_e}\right)^2$ é a anisotropia óptica

n_o o índice de refração ordinário e n_e o índice de refração extraordinário;

d a espessura da cela;

θ_1' o ângulo zenital com a superfície homeotrópica (em relação à normal);

θ_2' o ângulo zenital com a superfície planar (em relação à normal);

K_{11} e K_{33} as constantes elásticas de “splay” e “bend”, respectivamente.

Desta forma, medindo-se a diferença de fase, δ , e utilizando a equação 3.2 é possível determinar os ângulos de “tilt”, θ_2 , e calcular, utilizando a equação 2.14, os valores das intensidades de ancoramento zenital antes e depois do fotoalinhamento.

Referências:

- [1] Dhanabalan, A.; Balogh, D.T.; Riul, A., Jr.; Giacometti, J.A.; Zílio, S.C.; Oliveira, O.N., Jr., *Thin Solid Films* **1998**, 323, 257-264;
- [2] A. Dhanabalan, D.T. Balogh, C.J. L. Constantino, A. Riul Jr., O.N. Oliveira Jr., J.A. Giacometti, *Mat. Res. Soc. Fall meeting, Boston Proc.* **488**, 927(1998);
- [3] Dhanabalan, A.; Mendonça, C.R.; Balogh, D.T.; Misoguti, L.; Constantino, C.J. L.; Giacometti, J.A.; Zílio, S.C.; Oliveira, O.N., Jr., *Macromolecules* **1999**, 32, 5277-5284;
- [4] J.F. Rabek, *"Photochemistry and Photophysics"*, Vol. II, Boca Raton : Crc, (1991);
- [5] J. Israelachvili, *"Intermolecular and surface forces"*, Academic Press, London (1991);
- [6] J. Jennings, *Appl. Phys. Lett.* **21**, 173 (1972);
- [7] F.J. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* **22**, 386 (1973);
- [8] E. Hecht and A. Zajac, *"Optica"*, Addison-Wesley Iberoamericana, Delaware (1986);
- [9] H.A. van Sprang, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **199**, pp.19-26(1991);
- [10] G. Barbero, N.V. Madhusudana and G. Durand, *J. Physique Lett.* **45**, (1984) 613;

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos do estudo de foto-orientação induzida a um cristal líquido nemático por polímeros contendo azobenzenos como grupo lateral. A primeira seção introduz alguns aspectos qualitativos deste estudo, como por exemplo, a orientação do cristal líquido induzida pelo fluxo, a qualidade do efeito de fotoalinhamento e sua estabilidade térmica. Na segunda seção há resultados relacionados à dinâmica do processo de fotoalinhamento, caracterizando o processo em função da quantidade de cromóforos presentes no grupo lateral e da energia de irradiação incidente necessária para obter o fotoalinhamento. A terceira seção traz um estudo de competição entre dois processos de orientação de cristais líquidos, o esfregamento e o fotoalinhamento, com alguns resultados de intensidade de ancoramento azimutal para ambos os processos. As três últimas seções são dedicadas à determinação experimental das intensidades de ancoramento azimutal e zenital do cristal líquido sobre os filmes de fotopolímero, assim como a verificação de um possível ângulo de “pretilt” devido ao fotoalinhamento.

4.1 – Aspectos Qualitativos

4.1.1 - Orientação Induzida por Fluxo

Com o intuito de verificar o efeito do recobrimento de uma superfície de vidro com o fotopolímero sobre as moléculas do cristal líquido, foram preparadas celas híbridas, onde uma das superfícies foi recoberta com DMOAP, a fim de proporcionar uma orientação homeotrópica forte, e a outra superfície foi recoberta com o filme de PHEMA-DR13, para as quatro concentrações distintas do corante. Os filmes de PHEMA-DR13 foram depositados por “spin coating” sobre lâminas de vidro previamente limpas e tiveram o solvente evaporado, não recebendo posteriormente nenhum tratamento adicional. Foi montada uma série de celas utilizando espaçadores de 15 μm de espessura e uma outra série utilizando espaçadores de 8 μm , a fim de estudar também a influência da espessura da cela sobre a orientação do cristal líquido em contato com o fotopolímero. As celas foram preenchidas com cristal líquido termotrópico 5CB na fase nemática, em contato com o ar, por efeito de capilaridade e seladas nas laterais com adesivo do tipo *Araldite*. Toda a preparação dos filmes e o preenchimento das celas foram realizados em uma sala limpa de classe 1000.

A observação da textura destas celas em microscópio óptico de luz polarizada, permitiu determinarmos a direção de orientação do cristal líquido, para os dois conjuntos de celas, como sendo paralela à direção do fluxo, como mostram as duas primeiras micrografias (subíndices 1 e 2), com o diretor a 45° da direção do polarizador, e paralelo a esta, respectivamente, para cada concentração de corante, nas Figura 4- 1 e Figura 4- 2.

Para estudar a estabilidade térmica deste alinhamento induzido por fluxo, estas celas foram então aquecidas a uma temperatura superior à temperatura de transição do cristal líquido da fase nemática para isotrópica ($T_{N-I} = 35,3^{\circ}\text{C}$), e foram mantidas nesta temperatura por aproximadamente dez minutos. Deixando-as resfriarem, em seguida, até a temperatura ambiente, observamos que após transitarem novamente para a fase nemática, as celas ainda mantêm uma orientação residual, como mostram as duas últimas micrografias (subíndices 3 e 4), para cada concentração de corante, nas Figura 4- 1 e Figura 4- 2. Nas duas últimas micrografias de cada série o diretor também apresenta-se a 45° da direção do polarizador, e paralelo a esta, respectivamente, porém após terem sido aquecidas a uma temperatura superior à temperatura de transição do cristal líquido da fase nemática para isotrópica, e posteriormente resfriadas novamente para a fase nemática.

Podemos notar que a orientação inicial por fluxo tem qualidade um pouco melhor para as celas que utilizaram espaçadores de 8 μm do que para aquelas que utilizaram espaçadores de 15 μm . Em relação à concentração do grupo corante azo, podemos notar uma pequena superioridade no alinhamento das celas com menor concentração (6% e 17%) sobre as mais concentradas apenas para as celas que utilizaram o espaçador menor (8 μm), não havendo esta distinção para as celas mais espessas (15 μm).

Após o tratamento térmico, as celas menos espessas (8 μm) recuperam a orientação inicialmente induzida pelo fluxo, sendo este efeito muito mais eficiente para as amostras com menor concentração de grupos corante azo (6% e 17%) do que para as mais concentradas (38% e 60%). Entretanto, para as celas mais espessas (15 μm), o estado inicial induzido pelo fluxo é recuperado, com qualidade inferior comparado às amostras menos espessas, e não apresentando muita distinção em relação à concentração de grupos corante azo.

Figura 4- 1: Micrografias para a série de celas com espaçadores de $8\mu\text{m}$, mostrando alinhamento por fluxo e estabilidade térmica do mesmo. (a_i) 6%, (b_i) 17%, (c_i) 38% e (d_i) 60% em massa de corante azo. P e A representam as direções de orientação do polarizador e do analisador, respectivamente.

Foram montadas novas celas híbridas, utilizando espaçadores de $15\mu\text{m}$, porém estas foram preenchidas por efeito de capilaridade na fase isotrópica do cristal líquido. A observação da textura destas celas em microscópio óptico de luz polarizada, permitiu determinarmos a direção de orientação do cristal líquido ainda como paralela à direção do fluxo, sendo no entanto o efeito mais eficiente para as amostras de menor concentração de grupos corante azo (6% e 17%), como mostra a Figura 4- 3.

Figura 4- 2: Micrografias para a série de células com espaçadores de 15 μm, mostrando alinhamento por fluxo e estabilidade térmica do mesmo. (a_i) 6%, (b_i) 17%, (c_i) 38% e (d_i) 60% em massa de corante azo.

Figura 4- 3: Micrografias para células com espaçadores de 15 μm preenchidas por efeito de capilaridade na fase isotrópica do cristal líquido, para as concentrações de (a) 6%, (b) 17%, (c) 38% e (d) 60% de grupos corante azo.

A orientação do nemático pelo fluxo durante o preenchimento de uma cela por efeito de capilaridade é um fato bem conhecido^[1], com a orientação das moléculas paralela à direção do fluxo. Entretanto, se as superfícies de contorno não foram tratadas, este alinhamento induzido pelo fluxo não é estável e depois de alguns segundos a amostra se desorienta. Nas celas híbridas apresentadas nas Figura 4- 1 e Figura 4- 2 observa-se que a orientação induzida ao cristal líquido nemático por efeito de fluxo é bastante estável, especialmente para os filmes contendo baixa concentração dos grupos corante azo (6% e 17% em massa). Quando a amostra é aquecida a uma temperatura um pouco acima da temperatura de transição do cristal líquido para a fase isotrópica, e mantido nesta temperatura por alguns minutos, a orientação inicial induzida pelo fluxo é recuperada quando a amostra é resfriada para a fase nemática. Pode-se especular que os grupos laterais, tendo alguma mobilidade dentro da matriz polimérica, possam ser orientados pelo fluxo, mediante a interação estérica com as moléculas do cristal líquido que se orientam na direção do fluxo durante o preenchimento da cela. Esta interação molecular seria bastante forte devido à semelhança estrutural dos dois. Uma vez o fluxo cessado, os grupo de corante estariam alinhados e permaneceriam assim, mesmo depois do cristal líquido sofrer uma transição nemática-isotrópica. Apesar do número de grupos corante azo ser menor nos filmes de menor concentração, a mobilidade deles é maior, e isto poderia ser responsável pela melhor qualidade na orientação induzida ao cristal líquido por fluxo. Outra possível explicação para este efeito é a adsorção molecular anisotrópica das moléculas do cristal líquido nemático no filme de fotopolímero^[2].

4.1.2 – Qualidade do Fotoalinhamento

Celas híbridas, utilizando espaçadores de 15 μm (espessura da ordem de 22 μm), preenchidas por efeito de capilaridade na fase isotrópica do cristal líquido, foram submetidas à irradiação com laser argônio, operante no comprimento de onda de 514,5 nm, com intensidade incidente, I , de 46,15 mW/cm², durante 3 minutos e meio. Estas celas foram fotografadas em microscópio óptico de luz polarizada, antes (subíndice 1) e depois (subíndices 2 e 3) da irradiação, como podemos ver na Figura 4- 4, para as concentrações de (a) 17%, (b) 38% e (c) 60% em massa dos grupos corante azo. A amostra referente à concentração de 6% em massa do grupo corante azo não respondeu à irradiação com o laser, mesmo quando submetida à intensidade incidente, I , de 226,00 mW/cm².

Figura 4- 4: Séries de micrografias antes da irradiação, depois da irradiação, com $\vec{n}$ a 45° em relação ao polarizador P e com $\vec{n}$ paralelo ao polarizador P. (a_i) amostra com 17% de corante, (b_i) amostra com 38% de corante e (c_i) amostra com 60% de corante.

4.1.3 – Reversibilidade do Processo de Fotoalinhamento

Esta foto-orientação do diretor do cristal líquido é permanente por vários meses, porém pode ser modificada se irradiarmos a cela com luz linearmente polarizada em outra direção, como mostrado na Figura 4- 5. Uma cela híbrida, utilizando espaçadores de $15 \mu\text{m}$ (espessura da ordem de $22 \mu\text{m}$), sofreu inicialmente irradiação com laser argônio ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$), com intensidade incidente, I , de $46,15 \text{ mW/cm}^2$ (potência de $1,45 \text{ mW}$), durante 3 minutos e meio, (a₁) e (a₂), e depois durante mais 4 minutos e meio, (b₁) e (b₂), com outra direção de polarização do laser, fazendo um ângulo de 90° com a direção de polarização inicial. Apresentamos micrografias apenas para a concentração de 17% de grupo corante azo, porém o efeito é encontrado também nas concentrações de 38% e 60%. Ressaltamos que a orientação inicial, (a₁) e (a₂), não foi apagada antes das amostras sofrerem a segunda irradiação, que foi realizada sobre à primeira. Este fato mostra que o

efeito é perfeitamente reversível, com boa qualidade, sem que seja necessário se apagar a orientação induzida pela primeira irradiação.

Figura 4- 5: Amostra com 17% de corante. (a₁) e (a₂) efeito de fotoirradiação mostrado na Figura 4- 4(a_i); (b₁) e (b₂) após a inversão da direção de polarização, de 90° em relação à direção de polarização em (a₁) e (a₂).

4.1.4 – Estabilidade Térmica

Realizamos um breve estudo de como a temperatura atua sobre a estabilidade do efeito de foto-orientação dos cristais líquidos. Após foto-orientadas (seção 4.1.2), aquecendo as celas numa temperatura de aproximadamente 40°C, suficiente somente para o cristal líquido transitar da fase nemática para a fase isotrópica, e deixando-as nesta temperatura por aproximadamente 1 minuto, podíamos observar que o cristal líquido mantinha a orientação inicial fotoinduzida quando voltava para a fase nemática. Porém se aquecíamos as celas a uma temperatura de aproximadamente 90°C (próxima da temperatura de transição vítrea, T_g , do fotopolímero) por cerca de 5 minutos, a orientação era apagada, isto é, após o cristal líquido voltar para a fase nemática não havia mais a foto-orientação inicial, como mostra a Figura 4- 6 (a₁, b₁, c₁). Verificamos também que após se

apagar desta forma, era muito difícil se obter outra vez uma nova foto-orientação, demorando mais tempo e sendo o resultado de qualidade inferior, como podemos ver na Figura 4- 6(a_{2,3}), (b_{2,3}) e (c_{2,3}), para as amostras com concentração de corante azo de 60%, 38% e 17%, respectivamente, para intensidade de irradiação incidente, I, de 46,15 mW/cm², por cerca de dez minutos.

Figura 4- 6: Foto-orientação de amostras após uma foto-orientação prévia ter sido apagada termicamente. (a_i) amostra com 60% de corante azo (b_i) amostra com 38% e (c_i) amostra com 17%.

4.2 - Dinâmica do Processo de Fotoalinhamento

Estudamos o efeito da intensidade de irradiação incidente no processo de fotoalinhamento, em função do tempo de excitação, para celas híbridas com as quatro diferentes concentrações do corante: 6%, 17%, 38% e 60% em massa, conforme procedimento descrito na seção 3.5.

Para a cela referente a 6% de corante nenhum efeito foi observado, mesmo para intensidade de irradiação incidente, I , de até $226,00 \text{ mW/cm}^2$ (potências até $7,10 \text{ mW/cm}^2$) (nesta intensidade o efeito térmico sobre a amostra já é muito intenso, não fazendo sentido utilizar intensidades mais altas). Para as três outras celas foi observado, como pode ser visto na Figura 4- 7 (a), (b) e (c), para as concentrações de corante azo de 17%, 38% e 60%, respectivamente, um efeito de aumento da transmitância (que está diretamente relacionada com a birrefringência) com o aumento da intensidade de irradiação incidente, I , em função do tempo. Primeiramente medimos a transmitância da cela sem nenhuma irradiação sobre ela por 20s; em seguida, irradiamos a cela por 190 segundos e então cessamos a irradiação e continuamos a medir a transmitância. Podemos ver que durante a irradiação o valor da transmitância da amostra aumenta, e quando cessa a irradiação este valor diminui um pouco e depois se mantém constante. Repetimos este procedimento para intensidades de irradiação incidentes maiores, sempre sobre a mesma região da amostra, e o que observamos na verdade é um efeito cumulativo dos diferentes ciclos de irradiação em função do tempo.

Podemos notar que as celas com 60% e 38% do corante atingem praticamente o mesmo valor de transmitância máxima induzida, porém a energia necessária para atingir este valor é de $1,62 \text{ J}$ para a amostra com 60% de corante, ao passo que é de $2,79 \text{ J}$ para a amostra com 38% de corante. Para a cela com apenas 17% de corante, além do valor de transmitância induzida ser menor, parece não ter atingido uma saturação, mesmo depois de irradiado com energia de $2,74 \text{ J}$.

(a)

(b)

Figura 4- 7: Transmitância em função do tempo para amostra com (a) 17% em massa de corante, (b) 38% em massa de corante e (c) 60% em massa de corante.

As curvas experimentais foram ajustadas considerando funções bi-exponenciais, com o objetivo de obter os tempos característicos dos processos de foto-orientação e relaxação. Foram adotadas as funções bi-exponenciais utilizadas no trabalho de M.S. Ho e A. Natansohn^[3], que estudaram o efeito do tamanho dos grupos fotocromicos nas propriedades de armazenamento óptico. Para o processo de excitação, foi utilizada a função

$$y = A \left(1 - e^{\left(\frac{-t}{(k_A \cdot \tau_1)} \right)} \right) + B \left(1 - e^{\left(\frac{-t}{(k_B \cdot \tau_2)} \right)} \right), \quad (4.1)$$

onde a variável t corresponde ao tempo, A , k_A , B e k_B são constantes e τ_1 e τ_2 são os dois tempos característicos do processo de excitação, e para o processo de relaxação foi utilizada a função

$$y = C \cdot e^{\left(\frac{-t}{(k_C \cdot \tau_3)}\right)} + D \cdot e^{\left(\frac{-t}{(k_D \cdot \tau_4)}\right)}, \quad (4.2)$$

onde a variável t corresponde ao tempo, C , k_C , D e k_D são constantes e τ_3 e τ_4 são os dois tempos característicos do processo de relaxação.

Tabela 4- 1: Valores ajustados de tempos característicos para as três diferentes concentrações de grupos corante azo, para tempos de exposição à luz de 190s.

% de corante azo	Intensidade (mW/cm ²)	Excitação*		Relaxamento*	
		($k_A \cdot \tau_1$) [s]	($k_B \cdot \tau_2$) [s]	($k_C \cdot \tau_3$) [s]	($k_D \cdot \tau_4$) [s]
17%	43,93	2,87 ± 0,16	133,3 ± 0,7	13,9 ± 0,3	3009 ± 60
	59,20	2,81 ± 0,08	188,3 ± 0,6	11,72 ± 0,23	784 ± 9
	68,44	3,35 ± 0,06	133,5 ± 0,6	4,32 ± 0,08	364 ± 4
	78,94	3,17 ± 0,05	123,0 ± 0,4	7,56 ± 0,15	503 ± 7
	100,27	3,71 ± 0,10	104,2 ± 0,4	16,52 ± 0,15	542 ± 4
	108,22	3,84 ± 0,08	118,8 ± 0,3	6,1603 ± 0,0021	316 ± 3
38%	43,93	29,51 ± 0,08	139,7 ± 0,8	21,11 ± 0,09	2081 ± 5
	57,30	1,55 ± 0,08	48,1 ± 0,5	23,5 ± 0,6	350 ± 5
	72,89	1,23 ± 0,08	31,9 ± 0,6	50,3 ± 1,0	53 ± 3
	85,30	0,59 ± 0,04	25,4 ± 0,3	1,65 ± 0,10	81,8 ± 0,5
60%	45,20	5,01 ± 0,06	31,0 ± 0,3	17,3 ± 0,3	295 ± 3
	51,57	8,10 ± 0,12	61,2 ± 0,6	2,21 ± 0,24	56,0 ± 0,5
	70,03	2,2 ± 0,4	10,95 ± 0,19	12,9 ± 1,5	80,3 ± 0,8
	105,22	4,4 ± 0,3	4,4 ± 0,3	58,1 ± 0,5	690 ± 60

Dos valores apresentados na Tabela 4- 1, vemos que há dois tempos característicos envolvidos no processo de excitação, um relacionado a uma resposta inicial “rápida” da ordem de alguns segundos, seguido de outro relacionado a uma resposta “lenta” da ordem de dezenas de segundos. M.S. Ho e A. Natansohn relacionaram a magnitude de k_A ao rendimento quântico, à taxa de isomerização *trans-cis* e à mobilidade local do grupo corante azo, esta última controlada pelo tamanho do grupo corante azo, pelo volume livre ao redor do grupo corante azo e pela intensidade da ligação de interação entre o grupo corante azo e a cadeia principal do polímero. A magnitude de k_B foi

* Adotada regra de Algarismos significativos de “Fundamentos da Teoria de Erros”, J.H. Vuolo, Edgard Blücher Ltda. 2ª edição, São Paulo (1996).

relacionada às ligações de interação entre o grupo corante azo e os segmentos do polímero, e à mobilidade destes segmentos.

Da mesma forma como no processo de excitação, o processo de relaxação apresenta dois tempos característicos, um relacionado a um decaimento inicial “rápido” da ordem de dezenas de segundos, seguido de outro relacionado a um decaimento “lento” da ordem de centenas de segundos. M.S. Ho e A. Natansohn relacionaram o decaimento rápido à componente rápida da isomerização térmica *cis-trans* e à reorientação dos dipolos. O decaimento lento foi relacionado à componente lenta da isomerização térmica *cis-trans* e, possivelmente, a alguns movimentos envolvendo a matriz polimérica.

Há algumas diferenças importantes entre este trabalho e o de M.S. Ho e A. Natansohn que devem ser destacadas: neste trabalho o grupo fotocromico está presente como grupo lateral, ao passo que no trabalho de M.S. Ho e A. Natansohn o grupo fotocromico está presente na extremidade da cadeia principal, o que pode causar diferenças significativas no empacotamento destes grupos dentro de um filme feito por “spin coating”. A outra diferença importante é que o trabalho de M.S. Ho e A. Natansohn estudou a birrefringência induzida apenas aos filmes de fotopolímero, ao passo que este trabalho investigou a birrefringência induzida em celas híbridas contendo um cristal líquido nemático, onde uma das superfícies desta cela foi tratada com DMOAP e a outra superfície era recoberta com o fotopolímero. Isto faz com que, além de haver uma amplificação do valor da birrefringência induzida, tenhamos também efeitos de reorientação das moléculas do cristal líquido sobre a superfície de fotopolímero, que talvez não possam ser descritos pela função bi-exponencial.

4.3 – Competição de Orientações Induzidas por Esfregamento e Fotoalinhamento

4.3.1 – Observação de Texturas em Microscópio de Luz Polarizada

Para estudarmos os efeitos de competição entre o esfregamento e o fotoalinhamento, o processo de foto-isomerização foi realizado utilizando a lâmpada de arco voltaico (Hg-Xe). Uma vez que o azobenzene absorve na região do visível, com um máximo em torno de 490nm^[4], a irradiação do filme foi realizada em duas condições diferentes: i) utilizando um filtro passa-banda centrado em $\bar{\lambda} \approx 551$ nm (luz verde), e ii)

usando um filtro de passa-banda larga (KG3) com aproximadamente 80% de transmitância entre 350 nm e 600 nm (luz branca).

A orientação induzida ao cristal líquido pelo fotopolímero foi investigada com celas híbridas, onde uma das superfícies foi recoberta com silano, para se obter um ancoramento homeotrópico forte, e a segunda superfície foi recoberta com o fotopolímero, que posteriormente foi submetido a diferentes tipos de tratamento da camada superficial. Este estudo foi realizado para a concentração de 60% em massa do corante, utilizando o cristal líquido 5CB.

Para uma cela em que a superfície recoberta com o fotopolímero não sofreu nenhum tratamento, nenhuma orientação preferencial foi observada, como mostra a Figura 4- 8. Porém, quando a cela tem a segunda superfície irradiada com luz branca linearmente polarizada (filtro passa-banda largo) o diretor, $\hat{n}$, tende a se alinhar perpendicularmente à direção de polarização, P, da luz. Este efeito é mostrado na Figura 4- 8(b) para uma cela com espaçador de 15 μm de espessura submetida à uma irradiação de intensidade, I, de 230 mW/cm^2 durante 200 s.

Se a superfície recoberta com o fotopolímero é esfregada em uma dada direção R, o diretor $\hat{n}$ tende a se alinhar paralelo à direção de esfregamento, como mostra a Figura 4- 8 (c). Se esta mesma cela tem então a superfície recoberta com o fotopolímero agora irradiada com luz branca linearmente polarizada, com a direção de polarização, P, da luz fazendo um ângulo de 45° com a direção, R, do esfregamento, o diretor, $\hat{n}$, adota uma orientação que é intermediária entre a direção, R, do esfregamento e a direção, F, esperada pelo fotoalinhamento, como podemos ver na Figura 4- 8 (d). As condições de exposição foram as mesmas utilizadas anteriormente ($I = 230 \text{ mW}/\text{cm}^2$ durante 200 s).

Da observação dos resultados desta seção podemos verificar que ambos os métodos de alinhamento, esfregamento e fotoalinhamento, podem ser utilizados com sucesso para orientar um cristal líquido termotrópico nemático sobre um filme fotossensível de PHEMA-DR13. Quando ambos os tratamentos são aplicados sucessivamente, permitindo duas direções distintas de orientação, há a presença de uma competição de ancoramentos, permitindo uma rotação do diretor $\hat{n}$ daquela direção inicial imposta pelo esfregamento.

Figura 4- 8: Cella híbrida observada entre polarizadores cruzados, para diferentes tratamentos da superfície recoberta com o fotopolímero: (a) sem tratamento, (b) foi irradiada com luz branca linearmente polarizada na direção P, (c) sofreu um esfregamento na direção R, (d) sofreu primeiramente um esfregamento na direção R e posteriormente uma irradiação com luz branca linearmente polarizada na direção P.

4.3.2 – Ângulos de “Twist” em Função do Tempo de Exposição

Informações qualitativas adicionais sobre a intensidade do ancoramento do filme de fotopolímero foram obtidas conforme procedimento descrito na seção 3.6, utilizando celas planares, onde uma das superfícies era recoberta com o fotopolímero e a outra era recoberta com PVA, ambas recebendo esfregamento em direções paralelas uma em relação à outra. A cela inicialmente apresentou uma textura planar uniforme, com o diretor paralelo à direção do esfregamento, conforme esperado. Porém quando a cela foi irradiada com luz branca linearmente polarizada, com a direção de polarização fazendo um ângulo de 45° com a direção do esfregamento, observamos mudanças na direção de orientação do diretor. O ângulo de “twist”, φ , entre as direções do diretor e do esfregamento foi medido em um microscópio óptico de luz polarizada, em função do tempo de exposição à luz branca, para intensidade de irradiação incidente, I , de 230 mW/cm^2 , como mostra a Figura 4- 9. Se a orientação das moléculas do cristal líquido fosse devida completamente ao fotoalinhamento dos grupos laterais, nós esperaríamos um ângulo de “twist” de 45° . Todavia, o ângulo máximo de “twist” obtido foi de cerca de 25° ,

atingido depois de aproximadamente 45 minutos de exposição à luz. Este resultado aponta para uma competição entre as orientações induzidas pelo esfregamento e pelo fotoalinhamento dos grupos laterais do fotopolímero. Foi observado que esta cela, após 12 horas ao abrigo da luz, conservava a foto-orientação, o que significa que processos de relaxação não foram significativos.

Figura 4- 9:(a) Ângulo de "twist" ao longo do tempo de exposição à luz branca para filme de PHEMA-DR13 com 60% em massa do corante. (b) Tentativa de recuperar o estado inicial da cela, mudando a direção de polarização da luz, formando um ângulo de 90° com a direção do esfregamento.

A cela foi então irradiada novamente com luz branca ($I = 230 \text{ mW/cm}^2$) linearmente polarizada com a direção de polarização fazendo um ângulo de 90° com respeito à direção do esfregamento, fazendo com que a direção de orientação final coincidisse com aquela inicial, devida ao esfregamento somente. A Figura 4- 9 (b) mostra que os ângulos de “twist” são decrescentes com o tempo de exposição da cela, e que aproximadamente após 45 minutos de exposição, a orientação inicial, obtida somente pelo esfregamento foi recuperada, mostrando que o processo de foto-orientação do filme é reversível. Este processo de recuperação do estado inicial mostra uma curva mais comportada, típica de uma “relaxação forçada”.

Este mesmo estudo foi repetido utilizando luz verde linearmente polarizada ($\bar{\lambda} = 551\text{nm}$), com intensidade de irradiação incidente, I , de 3 mW/cm^2 e o valor máximo do ângulo de “twist”, cerca de 35° , foi atingido após aproximadamente 80 minutos de exposição (Figura 4- 10). Após 12 horas ao abrigo da luz, foi observado que a orientação fotoinduzida havia sido perdida, e a amostra apresentava a orientação inicial na direção do esfregamento.

Figura 4- 10: “Twist” ao longo do tempo de exposição à luz verde para filme de PHEMA-DR13 com 60% em massa do corante.

Com a precisão de nosso experimento podemos dizer que o ângulo máximo de “twist” obtido é um pouco maior para irradiação com luz verde ($\approx 35^\circ$) do que para luz branca ($\approx 25^\circ$). As diferenças entre os dois processos são o tempo requerido para atingir esta condição e também a estabilidade do fotoalinhamento, pois quando utilizamos luz verde a orientação inicial, induzida pelo esfregamento foi recuperada dentro de um intervalo de 12 horas. Comparando as energias incidentes para atingir o ângulo máximo de “twist”; 2070 J para a luz branca (filtro passa-banda larga) e 40,5 J para luz verde., parece existir um valor crítico de energia incidente para que o fotoalinhamento seja estável. Porém devemos lembrar que para a luz branca utilizamos um filtro passa-banda larga, e este valor de energia está dividido entre uma grande faixa de comprimentos de onda, que vão desde 350 até 600 nm, ao passo que para a luz verde utilizamos um filtro passa-banda centrado em 551 nm, de modo que a fração de energia efetiva no processo de foto-isomerização é de fato muito menor que 2070 J no caso da luz branca, e pouco menor que 40,5 J no caso da luz verde, lembrando que o fotopolímero tem o máximo de absorção em torno de 490 nm.

4.3.3 - Valores Preliminares de Intensidade de Ancoramento Azimutal

A determinação da intensidade de ancoramento azimutal do cristal líquido sobre o filme de fotopolímero foi realizada conforme procedimento descrito na seção 4.3.2, usando três tipos de celas distintos. Nos três tipos, uma das superfícies era tratada com PVA esfregado, e a outra era recoberta com o fotopolímero, diferenciando o tratamento que este recebia: esfregamento, fotoalinhamento, ou esfregamento seguido de fotoalinhamento. Para o fotoalinhamento foram utilizadas luz branca e luz verde. Medindo-se o ângulo de “twist”, ϕ , a intensidade de ancoramento azimutal, W_ϕ , pode ser obtida utilizando-se a equação 2.10.

Os resultados são apresentados na Tabela 4- 2, a qual mostra que a intensidade do ancoramento azimutal é da mesma ordem de grandeza para os filmes irradiados, independentemente do valor de comprimento de onda utilizado. A intensidade de ancoramento azimutal para o filme submetido somente ao esfregamento (10^{-7} J/m^2) apresenta-se mais fraca que para o filme somente irradiado (10^{-6} J/m^2), o que indica que o

fotoalinhamento do fotopolímero pode ser mais efetivo para orientar o cristal líquido em contato com ele do que o esfregamento do fotopolímero.

Uma explicação para isto seria a seguinte: enquanto o esfregamento promove o estiramento das cadeias principais do polímero, ele também cria canais que perturbam a orientação. Esta perturbação de ordem seria tão grande, que mesmo submetendo o filme esfregado ao fotoalinhamento a ordem não seria restabelecida, pois a magnitude da intensidade de ancoramento o filme apenas esfregado, ou esfregado e fotoalinhado em seguida é a mesma. Em um filme submetido somente ao processo de fotoalinhamento não existe nenhuma perturbação de ordem, o que resultaria em um efeito mais cooperativo, refletido no valor maior de intensidade de ancoramento azimutal. O valor obtido para o filme que foi somente irradiado está em acordo com valores previamente reportados para fotoalinhamento de filmes de poli(vinil cinamato) com luz ultravioleta^[5,6], assim como o valor para o filme somente esfregado está de acordo com valores previamente obtidos para o esfregamento de PVA^[11].

Tabela 4- 2: Intensidade de Ancoramento Azimutal [J/m^2] para o fotopolímero para diferentes métodos de orientação e energias de irradiação. A intensidade do ancoramento para o fotopolímero apenas esfregado é $3 \times 10^{-7} J/m^2$.

Tratamento de superfície	Energia Incidente	
	2070 J (branca)	40,5 J (verde)
Fotoalinhamento	$4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Esfregamento + Fotoalinhamento	$6 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$

4.3.4 – Competição entre Efeitos Orientacionais Induzidos por Fluxo, Esfregamento e Fotoalinhamento

Estudamos a competição entre efeitos orientacionais induzidos por fluxo, esfregamento e fotoalinhamento por luz laser linearmente polarizada, em uma cela híbrida, onde uma das superfícies era recoberta com DMOAP (para obter um forte ancoramento homeotrópico) e a outra era recoberta com o filme de PHEMA-DR13; esta cela foi preenchida com o cristal líquido termotrópico 5CB (K15, Merck) na fase nemática, por efeito de capilaridade, obtendo orientação inicial na direção do fluxo. Utilizando a

montagem experimental descrita em 3.4.2, a amostra foi irradiada com o laser de argônio com intensidade incidente, I , de $57,30 \text{ mW/cm}^2$. O posicionamento da amostra em relação à direção de polarização do feixe de excitação é o mesmo descrito na seção 3.6 (figura 3.10), formando um ângulo de 45° entre as direções do diretor e de polarização da luz. Uma curva experimental dos ângulos de desvio do diretor em relação a sua posição inicial é apresentada na Figura 4- 11, para as concentrações de 17%, 38% e 60% em massa de grupos corante azo.

Figura 4- 11: Efeito do fotoalinhamento em uma cela híbrida, orientada apenas por fluxo, para as concentrações de 17%, 38% e 60% de grupos corante azo.

Repetimos o estudo com outra cela híbrida, onde agora a superfície recoberta com o filme de PHEMA-DR13 sofreu inicialmente um processo de esfregamento. A cela foi preenchida com o cristal líquido termotrópico 5CB (K15, Merck) na fase nemática, com o fluxo na mesma direção do esfregamento, a fim de intensificarmos a orientação nesta direção. O fotoalinhamento procedeu-se da mesma maneira descrita

para a cela orientada apenas por fluxo, e uma curva experimental dos ângulos de desvio do diretor em relação a sua posição inicial é apresentada na Figura 4- 12, para as concentrações de 17%, 38% e 60% em massa de grupos corante azo.

Figura 4- 12: Efeito do fotoalinhamento em uma cela híbrida, orientada por esfregamento e por fluxo, para as concentrações de 17%, 38% e 60% de grupos corante azo.

Para o caso em que as celas tinham orientação inicial induzida apenas por fluxo, o ângulo máximo de desvio induzido foi de aproximadamente 35° para as concentrações de 60% e 38%, ao passo que foi de cerca de 17° para a concentração de 17%. Os tempos para atingir estes valores de saturação foram distintos entre as concentrações, sendo as mais concentradas as mais velozes.

Para o caso em que as celas tinham orientação inicial induzida por esfregamento e fluxo, o ângulo máximo de desvio induzido foi de 32°, 25° e 9° para as concentrações de 60%, 38% e 17%, respectivamente. Os tempos para atingir estes valores

de saturação foram distintos entre as concentrações, sendo também as mais concentradas as mais velozes.

Podemos ainda notar que o efeito de foto-orientação para amostras que tenham orientação prévia induzida por esfregamento e fluxo é menos eficiente do que para aquelas com orientação inicial induzida apenas por fluxo, reforçando o resultado da seção 4.3.1.

É importante ressaltarmos que estes ângulos medidos não são os ângulos de “twist”, pois aqui nestas celas, devido ao ancoramento homeotrópico, há também a presença da deformação de “splay”, além da deformação de “twist”. Celas com tratamentos planares em ambas as superfícies, diferindo apenas nas direções dos eixos fáceis nestas superfícies, apresentarão apenas a deformação de “twist”, como mostra a próxima seção.

4.4 – Intensidade de Ancoramento Azimutal

A intensidade de ancoramento azimutal, W_ϕ , foi determinada através de medidas de ângulo de “twist”, ϕ , em uma cela plana, onde uma das superfícies foi recoberta com o fotopolímero e a outra foi recoberta com óxido de silício, SiO_x , para a indução de um ancoramento forte nesta superfície. As celas foram montadas conforme procedimento descrito na seção 3.7 e tiveram suas espessuras determinadas através de medidas de diferença de caminho óptico Γ , utilizando um compensador montado em um microscópio de luz polarizada. Sabendo-se que a birrefringência Δn de uma cela planar contendo um cristal líquido nemático é de 0,1, basta utilizar a relação^[7]

$$\Delta n = \Gamma/d$$

para se obter o valor da espessura, d , da cela.

De acordo com procedimento descrito na seção 3.7, realizamos medidas do ângulo de “twist” em função do tempo de irradiação, com intensidade de irradiação

incidente, I , de $36,60 \text{ mW/cm}^2$, para amostras contendo concentrações de 17%, 38% e 60% de grupos corante azo.

A Figura 4- 13 apresenta os valores experimentais dos ângulos de “twist”, φ , determinados como função do tempo de excitação, para celas com diferentes concentrações de grupos corante azo. Observa-se claramente que o ângulo de “twist” cresce em função do aumento do tempo de irradiação, até atingir um nível de saturação. Este nível de saturação é atingido mais rapidamente quanto maior a concentração de grupos corante azo. Os ângulos de “twist” máximos obtidos para as amostras contendo 17% e 38% de grupos corante azo são praticamente iguais, dentro da precisão experimental, embora as concentrações sejam diferentes por um fator 2. Este fato pode ser atribuído a uma diferença na espessura das celas: a cela com 17% de grupo corante azo é mais espessa que as outras duas, como pode ser visto na Tabela 4- 3.

Figura 4- 13: ângulo de “twist” em função do tempo de exposição, para três diferentes concentrações do corante.

Os valores dos ângulos de “twist” foram inseridos na equação 2.10 para a determinação das intensidades de ancoramento azimutais, apresentadas na Figura 4- 14, como função do tempo de irradiação, para as celas mencionadas acima. Observa-se que as intensidades de ancoramento azimutais crescem como função do aumento do tempo de irradiação, tendendo a um valor limite. A energia necessária para atingir este valor é praticamente a mesma para as amostras contendo 38% e 60% de grupos corante azo, cerca de 80mJ, enquanto que é de cerca de 300mJ para a amostra com menor concentração destes grupos. É interessante notar que o valor máximo da intensidade de ancoramento azimutal é aproximadamente o mesmo, da ordem de 10^{-7} J/m^2 , para as amostras com concentrações de 17% e 38% de grupos corante azo, ao passo que esta condição é atingida mais rapidamente para a amostra mais concentrada. Pode-se ainda notar que a intensidade de ancoramento azimutal pode variar de 10^{-8} J/m^2 até 10^{-6} J/m^2 , dependendo da concentração utilizada dos grupos corante azo no filme de fotopolímero ou da energia incidente, caracterizando uma intensidade de ancoramento azimutal fraca ^[8,11]. A espessura de cada cela utilizada no experimento, e os correspondentes valores máximos do ângulo de “twist” e intensidade de ancoramento azimutal estão resumidos na Tabela 4- 3.

Figura 4- 14: Intensidade de ancoramento azimutal em função do tempo, para três diferentes concentrações do corante.

Tabela 4- 3: Parâmetros das celas e correspondentes valores máximos dos ângulos de “twist” (graus) e intensidades de ancoramento azimutais.

Concentração de corante azo	Espessura da cela [μm]	Ângulo de “twist” máximo	Intensidade de Ancoramento Azimutal Máxima [$\cdot 10^6$ J/m ²]
17 %	30,8	14°	0,2
38 %	39,6	17°	6
60 %	29,1	42°	6

4.5 – Determinação do Ângulo de “Pretilt” e da Espessura

Para investigar se o fotoalinhamento dos grupos corante azo, presentes no filme de fotopolímero, induz um ângulo de “pretilt” às moléculas do cristal líquido nemático em contato com este filme^[9], foi montada uma cela na configuração anti-paralela, utilizando duas lâminas de vidro identicamente recobertas com o fotopolímero e submetidas à irradiação ($\lambda = 514,5$ nm) durante 5 minutos sob intensidade incidente de $57,30$ mW/cm². Esta configuração anti-paralela resulta em uma cela homogeneamente alinhada, mesmo que algum ângulo de “pretilt” esteja presente.

Figura 4- 15: Diferença de fase, δ , em função do ângulo de incidência, Ψ , do feixe de prova, para amostra de teste.

Utilizando a técnica descrita na seção 3.8, realizamos medidas da diferença de fase, δ , em função do ângulo de incidência, Ψ , do laser de prova, para a determinação do ângulo de “pretilt” e da espessura, d , para uma cela plana de 5CB, tratada com SiO_x evaporado em ambas as superfícies com ângulo de 62° , para garantir uma orientação planar forte (ângulo de “pretilt” igual a zero), de espessura conhecida de $1,70 \mu\text{m}$. O ajuste das curvas experimentais foi realizado utilizando a equação 3.1, mantendo as variáveis d e ε como parâmetros a serem ajustados, utilizando o software “Origin” (Figura 4- 15).

Com o valor medido da diferença de fase em incidência normal, δ , e o valor de espessura, d , obtido pelo ajuste ($1,59 \mu\text{m}$), calculamos a birrefringência da amostra através da equação^[7]

$$\Delta n = \lambda (\delta + 2\pi n) / 2\pi d,$$

onde Δn é a birrefringência, λ o comprimento de onda ($632,8 \text{ nm}$), obtendo o valor de $0,194$. Comparamos o valor encontrado para a birrefringência, com aquele medido por técnica interferométrica em microscópio óptico de luz polarizada, através da equação^[7]

$$\Delta n = \Gamma_n / d,$$

onde Δn é a birrefringência, Γ_n a diferença de caminho óptico, e d a espessura da amostra ($1,70 \mu\text{m}$), obtendo o valor de $0,196$, que está de acordo com o valor encontrado anteriormente, e que valida a eficácia da técnica adotada.

Valores medidos da diferença de fase, δ , como função do ângulo de incidência, Ψ , do feixe de prova estão apresentados nas Figura 4- 16 (a), (b) e (c), para as concentrações de grupos corante azo de 17%, 38% e 60%, respectivamente. Os ajustes das curvas experimentais foram realizados utilizando a equação 3.1, mantendo as variáveis d e ε como parâmetros a serem ajustados, utilizando o software “Origin”. Os ângulos de “pretilt” obtidos com este procedimento são muito pequenos, menores que $0,01$ radiano (ou 1°) para todas as concentrações de grupos corante azo no filme de fotopolímero, indicando que a rotação do diretor ocorre no plano do filme, praticamente sem nenhum ângulo de “pretilt”, o que nos confere um ancoramento planar imposto pelo filme de PHEMA-DR13 às moléculas do cristal líquido nemático.

Figura 4- 16: Diferença de fase, δ , em função do ângulo de incidência, Ψ , do feixe de prova, para (a) amostra com 17% de corante, (b) amostra com 38% de corante e (c) amostra com 60% de corante.

4.6 – Intensidade de Ancoramento Zenital

A intensidade do ancoramento zenital, W_0 , das moléculas do cristal líquido nemático sobre o filme de fotopolímero foi obtida com a utilização de uma cela híbrida, onde uma das superfícies foi recoberta com DMOAP, para a obtenção de um ancoramento homeotrópico forte, e a outra superfície foi recoberta com o filme de fotopolímero. O ângulo complementar ao ângulo de “tilt”, θ_2' , induzido às moléculas do cristal líquido nemático pela superfície com ancoramento homeotrópico forte, foi determinado através de medidas da diferença de fase, δ , introduzida pela amostra quando um feixe de prova atravessa-a em incidência normal, utilizando a mesma montagem experimental descrita na seção 3.8. A intensidade do ancoramento zenital, W_0 , foi determinada antes e depois do fotoalinhamento. Neste último caso, após preenchida, a cela foi irradiada com um feixe laser linearmente polarizado ($\lambda = 514,5$ nm) com intensidade incidente, I , de 41 mW/cm^2 , durante 5 minutos. O estudo foi realizado para amostras contendo 17%, 38% e 60% em massa de grupos corante azo.

A diferença de fase, δ , pode ser relacionada ao ângulo complementar ao ângulo de “tilt”, θ_2' , considerando a distorção do diretor na cela, através da equação 3.2^[10]. Utilizando o software “*Mathematica*”, foram calculados e graficados valores dos ângulos complementares aos ângulos de “tilt”, θ_2' , em função da razão entre a diferença de fase, δ , e a espessura da cela, d (Figura 4- 17). Foram realizados cálculos considerando duas situações distintas: com anisotropia elástica $K = 1 - K_{11}/K_{33}$ e com $K = 0$.

Desta forma, para cada valor medido da diferença de fase, δ , obtivemos os respectivos valores dos ângulos complementares aos ângulos de “tilt”, θ_2' , através da Figura 4- 17, para cada amostra estudada, antes e depois da irradiação. Com os valores de θ_2' , calculamos os valores dos ângulos de “tilt”, θ_2 , como mostrado na Tabela 4- 4. Os valores de espessuras foram obtidos por medidas interferométricas com compensador em um microscópio de luz polarizada^[7].

Figura 4- 17: Simulação matemática para o ângulo complementar do ângulo de "tilt", θ_2 .

Tabela 4- 4: Ângulos de "tilt", θ_2 , interpolados da Figura 4- 17.

Amostra	Espessura [μm]	θ_2 [graus] ($K=0$)	θ_2 [graus] ($K=0,36$)
17% wt não-irradiada	24,430	10,46	6,75
38% wt não-irradiada	22,060	10,32	18,65
60% wt não-irradiada	23,990	7,67	3,71
17% wt irradiada	24,430	12,05	8,47
38% wt irradiada	22,060	6,34	10,73
60% wt irradiada	23,990	13,37	10,06

Os valores obtidos para os ângulos de "tilt" estão aproximadamente entre 4° e 19° indicando que as moléculas do cristal líquido em contato com o filme de fotopolímero estão inclinadas em relação ao plano da cela. É importante lembrar que estes resultados diferem dos resultados anteriores para ângulos de "pretilt", porque neste caso uma das superfícies da cela tem um alinhamento homeotrópico forte, induzindo um "tilt" às moléculas do cristal líquido nemático devido à distorção elástica introduzida pelos diferentes tipos de alinhamento impostos em cada superfície da cela.

Inserindo os valores dos ângulos de “tilt”, θ_2 , e de espessura, d , na equação 2.14, são obtidos os valores das intensidades de ancoramento zenitais, W_0 , para as celas antes e depois do fotoalinhamento, e os resultados estão apresentados na Tabela 4- 5.

Tabela 4- 5: Intensidades de ancoramento zenital, como função da concentração de grupos corante azo, antes e depois do fotoalinhamento, considerando $K = 0$ e $K \neq 0$.

Amostra	W_0 [J/m^2] ($K = 0$)	W_0 [J/m^2] ($K=0,36$)
60% não-irradiada	$3,28 \cdot 10^{-7}$	$3,25 \cdot 10^{-7}$
38% não-irradiada	$3,14 \cdot 10^{-7}$	$3,30 \cdot 10^{-7}$
17% não-irradiada	$3,46 \cdot 10^{-7}$	$3,42 \cdot 10^{-7}$
60% irradiada	$3,34 \cdot 10^{-7}$	$3,29 \cdot 10^{-7}$
38% irradiada	$3,10 \cdot 10^{-7}$	$3,19 \cdot 10^{-7}$
17% irradiada	$3,51 \cdot 10^{-7}$	$3,46 \cdot 10^{-7}$

Dentro da precisão das medidas, observa-se que o ângulo de “tilt” não é afetado pelo fotoalinhamento. A magnitude da intensidade de ancoramento zenital é tipicamente $10^{-7} \text{ J}/\text{m}^2$, caracterizando um ancoramento muito fraco ^[8, 11] e não é possível identificar claramente uma correlação entre a intensidade de ancoramento zenital e a concentração de grupos corante azo no filme. Vemos também que as considerações de anisotropia elástica nula ($K_{11} = K_{33}$) ou não ($K_{11} \neq K_{33}$) não alteram os resultados obtidos, permitindo uma combinação destes resultados para uma melhor estimativa de W_0 , como mostrado na Tabela 4- 6.

Tabela 4- 6: Valores de ângulo de “tilt” (graus) e intensidades de ancoramento zenital como função da concentração de grupos corante azo no filme polimérico.

Concentração de corante azo	Não-Irradiada		Irradiada	
	θ_2	$W_0 \cdot (10^7) [\text{J}/\text{m}^2]$	θ_2	$W_0 \cdot (10^7) [\text{J}/\text{m}^2]$
17%	9 ± 2	$3,46 \pm 0,03$	$10,5 \pm 1,5$	$3,49 \pm 0,03$
38%	15 ± 4	$3,22 \pm 0,09$	9 ± 2	$3,15 \pm 0,05$
60%	6 ± 2	$3,263 \pm 0,015$	12 ± 1	$3,311 \pm 0,025$

De fato, como é obtido um ancoramento planar com a deposição dos filmes (seção 4.5), é esperado que o efeito de foto-orientação ocorra todo no plano do filme, modificando assim apenas os valores de intensidade de ancoramento azimutal.

Referências:

- [1] S. Chandrasekhar, "*Liquid Crystals*", 2nd ed. Cambridge (1992);
- [2] S. Faetti, M. Nobili, I. Raggi, *Eur. Phys. J. B* **11** (3): 445-453 (1999);
- [3] M.S. Ho e A. Natansohn, *Macromolecules* **28**, 6124-6127 (1995);
- [4] A. Dhanabalan, C.R. Mendonça, D.T. Balogh, L. Misoguti, C.J.L. Constantino, J.A. Giacometti, S.C. Zilio and O.N. Oliveira Jr., *Macromolecules* **32**, 5277 (1999);
- [5] V.P. Vorflusev, H.S. Kitzerow and V. G. Chigrinov, *Appl. Phys. A* **64**, 615 (1997);
- [6] G. P. Bryan-Brown and I.C. Sage, *Liquid Crystals* **20**, n° 6, 825-829 (1996);
- [7] E. Hecht and A. Zajac, "*Optica*", Addison-Wesley Iberoamericana, Delaware (1986);
- [8] L.M. Blinov, A. Yu. Kabayenkov and A.A. Sonin, *Liquid Crystals* **5**, n° 2, 645-661 (1989);
- [9] H.A. van Sprang, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **199**, pp.19-26 (1991);
- [10] G. Barbero, N. V. Madhusudana and G. Durand, *J. Physique Lett.* **45**, 613 (1984);
- [11] A. A. Sonin, "*The surface physics of liquid crystals*", Gordon and Breach Pub. Luxemburg, (1995);

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

5.1 – Conclusões

Dos aspectos qualitativos estudados, foi observado que fluxo do cristal líquido nemático, quando este é introduzido na cela, induz um alinhamento de boa qualidade e, em contraste com os alinhamentos por fluxo observados habitualmente, muito estável. Este alinhamento é tanto melhor quanto menor a concentração do grupo corante azo. Acreditamos que o fato do alinhamento ser melhor para os filmes de polímero com menor concentração de corante azo seja provavelmente relacionado ao volume livre e maior mobilidade para reorientação dos grupos laterais fotocrômicos na matriz polimérica.

A orientação das moléculas do cristal líquido nemático induzida por fotoalinhamento é de boa qualidade e permanece estável por um período longo (pelo menos durante 7 meses), porém uma nova orientação pode ser registrada irradiando a cela com uma direção de polarização diferente, sem que seja necessário se apagar a orientação induzida pela primeira irradiação. Nenhum efeito de fotoalinhamento foi observado nas moléculas de cristal líquido nemático, para o filme de polímero contendo 6% de grupos corante azo, o que indica que deve haver uma concentração mínima de cromóforos para que efeito de fotoalinhamento seja induzido às moléculas do cristal líquido. O fotoalinhamento apresenta uma boa estabilidade térmica, o que é uma característica importante para aplicações tecnológicas.

Do estudo da dinâmica do processo de fotoalinhamento, podemos notar que celas com 60% e 38% do corante atingem praticamente o mesmo valor de transmitância máxima induzida, porém a energia necessária para atingir este valor é de 1,62 J para a amostra com 60% de corante, ao passo que é de 2,79 J para a amostra com 38% de corante. Para uma cela com apenas 17% de corante, além do valor de transmitância induzida ser menor, parece não atingir uma saturação, mesmo depois de irradiado com energia de 2,74 J.

Vemos claramente que há dois tempos característicos envolvidos no processo de excitação, um relacionado a uma resposta inicial “rápida” da ordem de alguns segundos, seguido de outro relacionado a uma resposta “lenta” da ordem de dezenas de segundos. Da mesma forma como no processo de excitação, o processo de relaxação apresenta dois tempos característicos, um relacionado a um decaimento inicial “rápido” da ordem de dezenas de segundos, seguido de outro relacionado a um decaimento “lento” da

ordem de centenas de segundos. Estes processos ainda precisam de um estudo mais aprofundado, pois talvez os efeitos de reorientação das moléculas do cristal líquido sobre a superfície de fotopolímero não possam ser descritos pela função bi-exponencial.

Dos resultados de competição entre esfregamento e fotoalinhamento, podemos verificar que ambos os métodos de alinhamento, esfregamento e fotoalinhamento, podem ser utilizados com sucesso para orientar um cristal líquido termotrópico nemático sobre um filme fotossensível de PHEMA-DR13. Quando ambos os tratamentos são aplicados sucessivamente, permitindo duas direções distintas de orientação, há a presença de uma competição de ancoramentos, permitindo uma rotação do diretor, $\hat{n}$, daquela direção inicial imposta pelo esfregamento. Com a precisão de nosso experimento podemos dizer que o ângulo máximo de “twist” obtido é um pouco maior para irradiação com luz verde ($\approx 35^\circ$) do que para luz branca ($\approx 25^\circ$). As diferenças entre os dois processos são o tempo requerido para atingir esta condição e também a estabilidade do fotoalinhamento, pois quando utilizamos luz verde a orientação inicial, induzida pelo esfregamento foi recuperada dentro de um intervalo de 12 horas. Comparando as energias incidentes para atingir o ângulo máximo de “twist”; 2070 J para a luz branca (filtro passa-banda larga) e 40,5 J para luz verde., parece existir um valor crítico de energia incidente para que o fotoalinhamento seja estável. Porém devemos lembrar que para a luz branca utilizamos um filtro passa-banda larga, e este valor de energia está dividido entre uma grande faixa de comprimentos de onda, que vão desde 350 até 600 nm, ao passo que para a luz verde utilizamos um filtro passa-banda centrado em 551 nm, de modo que a fração de energia efetiva no processo de foto-isomerização é de fato muito menor que 2070 J no caso da luz branca, e pouco menor que 40,5 J no caso da luz verde, lembrando que o fotopolímero tem o máximo de absorção em torno de 490 nm.

Valores preliminares de intensidade de ancoramento azimutal mostraram-se da mesma ordem de grandeza para os filmes irradiados com luz branca ou monocromática. A intensidade de ancoramento azimutal para o filme submetido somente ao esfregamento apresentou-se mais fraca que para o filme somente irradiado.

Da comparação dos valores de energia de irradiação necessários para adquirir um fotoalinhamento estável, fica claro que o laser de íon argônio é mais eficiente por concentrar toda sua energia no seu comprimento de onda característico (514,5 nm), o

qual está muito próximo do valor máximo de absorção do PHEMA-DR13. Quando utilizamos a lâmpada de Hg-Xe como fonte de excitação são necessárias energias muito maiores para adquirir o efeito desejado, pois estas energias estão distribuídas em uma faixa muito grande de comprimentos de onda.

As experiências realizadas mostraram que o fotoalinhamento não induz um ângulo de “pretilt” às moléculas do cristal líquido nemático, o que significa que a reorientação do diretor consiste essencialmente em uma rotação no plano paralelo à superfície de contorno. O diretor tende a se alinhar perpendicular à direção de polarização da luz de excitação.

Mostramos ser possível um ancoramento azimutal que pode ter sua intensidade controlada pela concentração dos grupos laterais, pelo tempo de irradiação com luz polarizada, ou ainda pela potência do laser de excitação. A intensidade de ancoramento azimutal pode ser variada de 2 ordens de grandeza, 10^{-8} a 10^{-6} J/m², escolhendo adequadamente a concentração de cromóforos ou a energia incidente. Este é um aspecto importante porque permite a manipulação de dois parâmetros para controlar a intensidade de ancoramento em celas de cristal líquido nemático. O resultados experimentais mostram que praticamente dobrando a concentração de corante azo, de 17% para 38%, os valores correspondentes de intensidade de ancoramento azimutal, W_{ϕ} , são quase os mesmos. Porém, quando uma concentração de 60% é utilizada, resulta em uma mudança significativa em W_{ϕ} . Esta observação indica que não há uma relação linear entre a concentração de corante azo e a intensidade de ancoramento azimutal. Esta relação não linear era esperada, pois pequenas concentrações de grupos corante azo indicam um volume livre maior, e conseqüentemente maior mobilidade para reorientação dos grupos laterais fotocrômicos que orientam as moléculas de cristal líquido. À medida que a concentração de grupos corante azo aumenta, o volume livre diminui, e conseqüentemente a mobilidade para reorientação dos grupos laterais fotocrômicos que orientam as moléculas de cristal líquido torna-se menor. Desta forma, para o processo ser efetivo, deve haver uma concentração mínima, abaixo da qual o volume livre seja tão grande a ponto de não causar efeito às moléculas de cristal líquido, e uma concentração máxima, acima da qual o volume livre seja tão pequeno a ponto de causar um empacotamento das moléculas dos grupos laterais com as moléculas de cristal líquido, dificultando a reorientação destas.

Com relação à influência do fotoalinhamento na intensidade de ancoramento zenital, W_0 , nenhuma mudança significativa nos valores de W_0 é observada. Um ancoramento zenital bastante fraco, tal como o desejado no “design” IPS, é obtido para filmes submetidos ou não ao fotoalinhamento.

5.2 – Perspectivas

O fato do fotoalinhamento ser um processo reversível abre a possibilidade de um mostrador onde é possível escrever e apagar, e a competição entre duas direções de ancoramento pode ser exploradas para projetar dispositivos bi-estáveis.

Uma descrição teórica que nos permite adquirir uma relação entre a concentração de cromóforos em uma configuração particular e a orientação induzida às moléculas do cristal líquido nemático ainda está faltando.

Este trabalho deixa muitas perspectivas de novas investigações, entre elas um estudo mais aprofundado de uma possível energia mínima de irradiação para haver o alinhamento induzido às moléculas de cristal líquido, a utilização de outros fotopolímeros contendo corantes azo, mantendo o mesmo corante e mudando a cadeia principal, ou mudando o corante do grupo lateral, ou o tamanho destas cadeias, ou o tipo de ligação entre elas, enfim, há uma gama enorme de possibilidades a serem estudadas, com o intuito de otimizar os processos de foto-isomerização no alinhamento de cristais líquidos.

Outro aspecto interessante a ser investigado é a competição de efeitos de orientação induzida pela criação de uma grade de relevo e efeitos de fotoalinhamento como os apresentados neste trabalho.

Apêndice 1

Publicações

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo:

3804

ex-1

Neste apêndice são apresentados os artigos resultantes deste trabalho.

O primeiro deles, intitulado "*Competition between anchoring and reversible photo-induced alignment of a nematic liquid crystal*", aceito para publicação no jornal *Applied Physics A*, encontra-se na página 102.

O segundo deles, intitulado "*Manipulation of anchoring strength in an azo-dye side chain polymer by photoisomerization*", aceito para publicação no jornal *Physical Review E*, encontra-se na página 114.

Competition between anchoring and reversible photo-induced alignment of a nematic liquid crystal

L. T. Thieghi¹, J.J. Bonvent², E.A. Oliveira¹, J. A. Giacometti³ and D. T. Balogh⁴.

¹*Instituto de Física, Universidade de São Paulo,
P.O. Box 66318, São Paulo, 05389-970, SP - Brazil.*

²*Universidade de Mogi das Cruzes,
Av. Dr. Cândido Xavier de Almeida Souza, 200
CEP 08780-911, Mogi das Cruzes - SP Brazil*

³*Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual
Paulista, Presidente Prudente, 19060-900, SP - Brazil*

⁴*Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São
Paulo, CP 369, 13560-970, São Carlos, SP - Brazil*

Abstract

We investigated the alignment induced on a nematic liquid crystal (LC) by a photoaligned polymer film with azo dye side chains. The orientation of the LC molecules can be manipulated in a reversible manner by irradiating the film with polarized light. We analyzed the competition between the orientation induced by the main chain, through rubbing of the film, and that induced by the photoaligned polymer. Anchoring energies for the different processing conditions are reported. The changes in film morphology caused by rubbing or photoalignment could be captured by atomic force microscopy. The reversibility of the photoinduced alignment and the competition between the two anchoring mechanisms may allow recording and erasing information in a LC display.

PACS : 61.30.-v; 61.30.Gd

Liquid crystals (LC) form an intermediate phase between isotropic fluids and solid crystals sharing some properties with both. Such materials are made of anisotropic molecules that spontaneously exhibit long range orientational order. The optical and dielectric anisotropy features of liquid crystals have rendered applications in electro-optical devices, such as liquid crystal displays (LCD). Understanding the nature of surface interactions is not only of practical relevance, but also a theme of active research [1-4]. The current method employed to induce LC orientation for large scale production of displays consists in rubbing of polymer films, and it is believed that the stretching of the polymer chains is responsible for LC alignment.

Alternative non-contact methods have been proposed to align LC molecules [2-5], and among them a promising one is the generation of a surface anisotropy by photochemical means [4-7]. Several kinds of photoalignment are being explored such as photodegradation, photodimerization and photoisomerization [7]. The use of azo-dye molecules as self assembled monolayers or attached to polymers allows one to manipulate the LC alignment by photoisomerization [8,9]. When a polymer film containing azo-dye molecules randomly oriented is irradiated with polarized light, the molecules that are oriented parallel to the direction of the light electrical field (E) are more probable to be excited. Due to the configurational changes (*cis-trans-cis*) there is an increase in the number of molecules oriented perpendicularly to E and consequently an anisotropy is developed in the film [6,7].

In the present work we investigate the alignment of LC molecules induced by photoaligned polymer chains that possess an azo dye as side chain. The polymer film is photoaligned by irradiation using a 1000W Hg-Xe arc-lamp, selecting the desirable wavelength using commercial filters and linear polarizers. We also investigate the reversibility of the orientation induced by the photoaligned polymer and the competition between orientation induced by rubbing the polymer film or photoaligning it. While the first alignment process is associated with alignment of the main chain or the presence of microgrooves, the second is related to orientation of the lateral azo dye groups. We report preliminary results for anchoring energy strengths for the different processes used.

The photopolymer used (PHEMA-DR13) is a random copolymer of methacrylate derivatives [10], containing a chromophore covalently attached to the main-chain as shown in Fig. 1. The commercial dye Disperse Red 13 (DR13) was functionalized with a methacrylate moiety and copolymerized with 2-hydroxyethyl-methacrylate (HEMA), yielding the photopolymer [9]. The concentration of the co-monomer containing the chromophore, determined by UV-Vis measurements, was 60% by weight, which correspond to approximately 30 mol%. [11]. The films are deposited on clean glass plates by spin-coating, using dimethylformamide as solvent. The films are then baked for approximately one hour at 90 °C. Photoisomerization was performed with a 1000 W mercury-xenon (Hg-Xe) arc lamp with controlled irradiance and exposure time. Since the azopolymer absorbs strongly in the visible region, with maximum at 490nm [10] the film irradiation was performed in two different conditions; i) using monochromatic light filtered by a bandpass filter centered at 551 nm, with $\Delta\lambda \approx 5\text{nm}$, and ii) using white light filtered by a broad bandpass filter (KG3) with approximately 80% of transmittance centered at $\sim 500\text{ nm}$ and $\Delta\lambda \approx 120\text{ nm}$. The plate coated with the polymer is placed in a hot stage and the temperature is kept constant at 25 °C during the photoisomerization process. In these experiments the liquid crystal used is the 5CB (Merck).

The orientation induced to the liquid crystal by the photopolymer was investigated with parallel-plate cells, where one surface was covered with silane to get a homeotropic alignment and the second surface was coated with the photopolymer that was submitted to different processing agents. The corresponding textures are shown in Fig. 2. For a cell, where the second plate was not irradiated, no preferential orientation was observed (Fig. 2(a)), but if the cell is irradiated with white light linear polarized (broad bandpass filter) the director tends to align perpendicular to the direction of the light polarization. Such effect is shown in Fig. 2(b) for a 15 μm thick cell submitted to a irradiation of 230 W/cm² during 200 s..

The competition between two anchoring mechanisms, namely rubbing and photo-orientation of the polymer, was analyzed with a hybrid cell, built as described above. The texture of the surfaces is as follows. If the photopolymer is rubbed in a preferential direction (**R**), the director of the liquid crystal tends to align parallel to the rubbing direction

as is shown in Fig. 2(c). The cell is then irradiated with white polarized light with the direction of polarization (**P**) making an angle of 45 degrees with the rubbing direction. The director adopts an orientation which is intermediate between the two anchoring directions, as is illustrated in Fig.2(d). The conditions for exposure were the same as in the previous case (230 mW/cm² during 200 s). Upon observing the texture one may infer: *i*) that the orientation of the liquid crystal can be induced by the photoaligned polymer film and *ii*) that such mechanism of alignment of the LC can be employed to change an initial orientation induced by the rubbing.

Further qualitative information on the anchoring strength of the photopolymer film was obtained with a planar cell (10 μ m thick), where one of the surfaces was coated with polyvinyl-alcohol (PVA) and the second with the photopolymer. Both surfaces were rubbed and the cell was mounted with the parallel rubbing directions, leading to a uniform planar alignment. We assume that the PVA film induces a strong anchoring to the LC molecules. The cell presents a uniform planar texture, with the director parallel to the rubbing direction. But when the cell is irradiated with white light linear polarized, with the polarization direction making an angle of 45 degrees with the rubbing direction, changes were observed in the LC director. The twist angle φ between the director (**n**) and the rubbing direction (**R**) was measured as a function of the exposure time (Fig. 3), for an incident power of 230 mW/cm². Obtaining this angle allows for the evaluation of the azimuthal anchoring strength on the photopolymer film, as discussed later. If the orientation of the LC molecules were completely due to the photoalignment of the lateral azo-dye groups we would expect a twist angle of 45 degrees. However, the maximum twist angle is about 25 degrees, which is achieved after approximately 45 min of exposure (Fig. 4(a)). This points to a competition between the orientation induced by the rubbing and by the alignment of the lateral groups of the azodye polymer. After 12 hours in the dark, the induced orientation was maintained, which means that relaxation of the photoaligned chains was not significant. The cell was then irradiated with visible polarized light with an angle of 90 degrees with respect to the rubbing direction, thus making the preferential direction of the photoaligned polymer to

coincide with the rubbing direction. Fig. 4(b) shows that after 45 min. of exposure the initial orientation, induced by rubbing, was recovered. Therefore, the alignment induced by photoorientation of the polymer film is reversible.

The study of LC alignment induced by a photoaligned polymer film was also carried out with the photoalignment caused by linearly polarized monochromatic light ($\lambda = 551\text{nm}$). For this purpose another planar cell was built, adopting the same boundary conditions and geometrical configuration as for the previous one. The irradiance used was 3 mW/cm^2 and the maximum value of twist angle was achieved approximately after 80 min of exposure (Fig. 4(c)).

The maximum twist angle induced on the nematic has the same magnitude using monochromatic or white light to irradiate the polymer film. The difference between the two processes is the time required to achieve this condition and the stabilization of the photoalignment; for the monochromatic light the initial orientation induced by the rubbing is recovered within 12 hours. Comparing the incident energies to achieve the maximum twist angle; 46 J/cm^2 and 14 J/cm^2 for the white (broad bandpass filter) and monochromatic light, respectively, it seems that there is a critical value for the incident energy to stabilize the photoalignment.

The azimuthal anchoring energy was obtained with the edge cell method [12], using the same type of cell as described above, i.e. inner surface covered with rubbed PVA film and upper surface coated with rubbed photopolymer. This method consists in using a cell with variable thickness (edge cell) and with the rubbing direction perpendicular to each other. Therefore, for a strong anchoring in both surfaces we would expect a twist angle of 90 degrees. By measuring the twist angle (φ) as a function of the thickness (d) of the cell, the azimuthal anchoring energy (W_φ) may be obtained from [12]:

$$W_\varphi = \frac{2K\varphi}{[d \sin [2(\varphi - \pi/2)]]}, \quad (1)$$

where K is the twist elastic constant of the liquid crystal.

This method was applied to evaluate the azimuthal anchoring energy for the photopoly-

mer film in three different processing conditions: rubbing, irradiation and rubbing followed by irradiation. The results are presented in Table I, and it is seen that the anchoring energy is almost the same for the irradiated film, independent on the selected wavelength. Surprisingly, the anchoring energy for the photopolymer submitted only to rubbing presents a weaker anchoring energy than the film that was only irradiated. These results indicate that the irradiated film may be more effective in inducing order in LC than the rubbed film. This may be explained as follows. While rubbing may promote stretching of the polymer main chains, it also creates channels that disturb orientation. This order perturbation is unlikely to exist in the film submitted only to the photoalignment process, which would result in a more cooperative effect. The value obtained for the film that was only irradiated is in good accordance with earlier reported values for photoalignment by isomerization [13].

The results presented above show that the lateral azo dye groups can induce orientation to LC molecules in a reversible manner. A similar result was reported in [4] using UV polarized light to irradiate a polymer with azo-dye groups in the main chain. The authors did not mention if the process was reversible and the competition between rubbing and photoaligned chains seemed to induce only a small rotation of the LC molecules. Here the azo dyes are laterally attached to the main chain and may have greater mobility and more free space to rotate than when they are in the main chain, therefore the photoalignment result is more effective. The fact that the photoalignment is a reversible process opens the possibility of a writing-erasable display and the competition between two anchoring directions can be explored to design bistable devices.

Some experiments are in progress to study the dependence of the photoalignment stability as a function of the exciting green light intensity and to determine the anchoring energy as a function of the incident energy for different dye concentrations.

Acknowledgments

The authors are grateful to Prof. O. N. Oliveira Jr, for useful discussion and to "Laboratório de Filmes Finos do IFUSP" for the SPM facility (FAPESP Proc.#95/5651-0), to FAPESP and CNPq for the financial support.

REFERENCES

- [1] J.v. Haaren, *Nature* **392**, 331(1998).
- [2] P. Chaudari, J. Lacey, J. Doyle, E. Galligan, S.-C A. Lien, A. Callegari, G. Hougham, N. D. Lang, P. S. Andry, R. John, K.-H. Yang, M. Lu, C. Cai, J. Speidell, S. Purushothaman, J. Ritsko, M. Samant, J. Stöhr, Y. Nakagawa, Y. Katoh, Y. Saitoh, K. Sakai, H. Satoh, S. Odahara, H. Nakano, J. Nakagaki and Y. Shiota, *Nature* **411**, 56(2001)
- [3] B.-w. Lee and N. A. Clark, *Sci.* **291**, 2576(2001).
- [4] D.-H Chung, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, B. Park, Y. Jung, H.-K. Hwang, S. Lee, K.-J. Han and S.-H Jang, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L-185(2000).
- [5] H. Knobloch, H. Orendi, M. Büchel, T. Seki, S. Ito, and W. Knoll, *J. Appl. Phys.* **77**, 481(1995)
- [6] K. Ichimura, *Chem. Rev.* **100**, 1847(2000).
- [7] M. O 'Neill and S. M. Kelly, *J. Phys.D: Appl. Phys.* **33**, 67(2000).
- [8] K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki and K. Aoki, *Langmuir*. **4**, 1214(1988).
- [9] W. M. Gibbons, P. J. Shannon, S-T Sun and B. J. Swetlin, *Nat.* **351**, 49(1991).
- [10] A. Dhanabalan, .C.R. Mendonça, D.T. Balogh, L. Misoguti, C.J.L. Constantino, J.A. Giacometti, S.C. Zilio, and O.N. Oliveira Jr., *Macromolecules* **32**, 5277(1999).
- [11] A. Dhanabalan, D.T. Balogh, C.J. L. Constantino, A. Riul Jr., O.N. Oliveira Jr., J.A. Giacometti, *Mat. Res. Soc. Fall meeting, Boston Proc.* **488**, 927(1998).
- [12] V. P. Vorflusev, H. S. Kitzrow and V. G. Chigrinov, *Jap. J. Appl. Phys.* **34**, L1137(1995).
- [13] V.P. Vorflusev, H.S. Kitzrow and V. G. Chigrinov, *Appl. Phys. A* **64**, 615(1997).

Figure Captions

Figure 1 Structure of the photopolymer PHEMA-DR13 with the azo dye as lateral groups.

Figure 2 Induced orientation observed for planar hybrid cells ($\sim 20\mu\text{m}$ thick). One of the surfaces is treated with silane that induces a homeotropic anchoring and the second surface is coated with the photopolymer submitted to different processing: (a) no irradiation, (b) irradiated with polarized UV light, (c) rubbed and (d) rubbed followed by irradiation with UV polarized light. **R** and **P** corresponds to the direction of rubbing and the polarization of excitation beam, respectively and **n** to the director.

Figure 3: Geometry of the experiment: **R**, is the rubbing direction, **P** is the direction of the polarized light used to irradiate the cell, **n** is the director orientation and φ is the twist angle.

Figure 4: Twist angle induced by linear polarized light; white in (a) and (b) and monochromatic light in (c). In (b) the direction of polarization makes an angle of 90 degrees with respect to the rubbing direction.

Figure 5: AFM images of the photopolymer film: (a) unidirectional rubbed, (b) unidirectional rubbed and successively irradiated with polarized UV light. The arrows in the figures indicate the direction of rubbing (**R**) and light polarization (**P**), respectively.

Table I: Azimuthal anchoring energy for the photopolymer (J/m^2). The anchoring energy for the rubbed polymer film is $3 \times 10^{-7} \text{ J}/\text{m}^2$. The values were determined by using the edge cell method, described in the text.

	Incident energy	
	46 J/cm^2	14 J/cm^2
Surface treatment	white	monochromatic
Irradiation	4×10^{-6}	5×10^{-6}
Rubbing + Irradiation	6×10^{-7}	2×10^{-7}

FIGURE 1

FIGURE 2

FIGURE 3

FIGURE 4

FIGURE 5

Manipulation of anchoring strength in an azo-dye side chain polymer by photoisomerization

L. T. Thieghi,¹ R. Barberi,² J. J. Bonvent,³ E. A. Oliveira,¹ J. A. Giacometti,⁴ and D. T. Balogh⁵

¹Instituto de Física, Universidade de São Paulo, P.O. Box 66318, São Paulo 05315-970, SP-Brazil

²INFM Research Unit, Physics Department, University of Calabria via Pietro Bucci, 87036 Rende (CS), Italy

³Universidade de Mogi das Cruzes, Avenida Dr. Cândido Xavier de Almeida Souza, 200, CEP 08780-911, Mogi das Cruzes, SP-Brazil

⁴Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, Presidente Prudente, 19060-900, SP-Brazil

⁵Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, P.O. Box 369, 13560-970 São Carlos, SP-Brazil

(Received 9 October 2002)

The generation of surface anisotropy by photochemical means has been proposed as an attractive method to align liquid crystals. In this paper, we present an experimental study of the alignment induced on a liquid crystal by a polymer film containing azo-dye groups in the side chain. Optical measurements were performed in nematic liquid crystal cells to determine the azimuthal and zenithal anchoring strengths as a function of the irradiation energy and chromophores concentration. It was observed that the director tends to align perpendicular to the polarization direction of the incident light and the orientation process consists essentially of a rotation of the director in the plane parallel to the boundary surfaces. However, the concentration of azo-dye groups in the polymer film must exceed a minimum value to get a macroscopical effect on the liquid crystal alignment. It is shown that the azimuthal anchoring strength can be varied two orders of magnitude by controlling the irradiation energy and azo-dye concentration.

DOI: 10.1103/PhysRevE.67.0417XX

PACS number(s): 61.30.Gd

I. INTRODUCTION

Liquid crystals (LC) are materials with anisotropic properties that are very useful in the design of electro-optical devices such as the liquid crystal displays. The principle of operation of such devices combines bulk properties (such as the birefringence, elastic constants, dielectric anisotropy, etc.) and surface interactions. The delicate balance between bulk and surface interactions determines the performance of these devices. Therefore, controlling the alignment of the liquid crystal molecules is a subject that has attracted experimental and fundamental studies [1–3]. Although there is a variety of interactions responsible for the LC alignment [4], two major factors can be identified to influence the anchoring of LC molecules on a solid substrate: the anisotropic intermolecular interactions between the substrate and the liquid crystal, and the steric interactions due to the substrate topography.

In fact, many surface treatments have been proposed to promote the alignment of LC molecules based on mechanical or chemical processes applied to the substrate [4]. An attractive alternative to such processes is the generation of surface anisotropy on a polymer film by photochemical means [5–7]. In recent years a promising photoalignment process has been proposed, taking advantage of the orientational changes promoted by light in photochromic molecules and the amplification of such effect by the liquid crystal due to its supramolecular order leading to remarkable changes in orientation direction of the LC molecules [6].

Azo-dye molecules undergo reversible structural changes from *trans* to *cis* configuration upon illumination, the longer the wavelength the greater the proportion of *trans* configuration [7]. Thin films of polymer containing azo-dye groups covalently attached to the main chain have been used to obtain photoalignment effects in liquid crystals. When the polymer is illuminated with polarized light, the absorption prob-

ability is greater for molecules with the transition moment parallel to the direction of the polarized light. The *trans-cis* isomerization reduces the molecular volume as the excited molecule relaxes to a random orientation [7,8]. After some time of irradiation, there is a depletion of transition moments parallel to the direction of polarized light due to the selective absorption of light and an anisotropy is developed in the film leading to a homogeneous alignment of the liquid crystal in contact with the film. The threshold for obtaining azo-dye photoalignment depends on the particular molecular structure of the polymer and also on the architecture of the film (self-assembly, Langmuir-Blodgett, etc.). Some theoretical studies have been dedicated to investigate the photoalignment induced on the LC in phenomenological approaches, trying to get a relationship between experimental parameters (such as induced birefringence, twist angle, etc.) and the orientational distribution of chromophores in the polymer film [9–12].

In this work, we present an experimental study of the photoalignment induced on a nematic liquid crystal by a polymer film containing azo-dye groups (DR-13) in the side chain. The polymer film was irradiated with polarized light from an argon laser operating in the wavelength of 514.5 nm and the developed anisotropy was probed by a He-Ne laser beam. The excitation wavelength was selected to maximize the absorption of the polymer and four different concentrations of azo-dye groups in the polymer were used. Optical measurements were performed in nematic liquid crystal cells using as boundary surfaces glass plates coated with the polymer film to determine the azimuthal and zenithal anchoring strengths as function of irradiation energy and concentration of chromophores in the polymer film.

II. THEORETICAL CONSIDERATIONS

Let us consider a nematic liquid crystal between two boundary surfaces (1 and 2) parallel to *x-y* plane, with azi-

muthal and zenithal anchoring strengths W_{φ_i} and W_{θ_i} ($i = 1, 2$), respectively. The orientation of the easy axes with respect to the reference frames are given by the angles; $\varphi_{\min_i}$, $\theta_{\min_i}$, ($i = 1, 2$), where $\varphi_{\min_i}$ is measured with respect to the x axis, $\theta_{\min_i}$ is the tilt angle, measured with respect to the x - y plane and the actual orientation of the director is given by the angles φ and θ . The equilibrium configuration of the director can be determined from the minimization of the distortion energy in the cell, taking into account the suitable boundary conditions. We will discuss below two particular cases that will be useful for the determination of the azimuthal and zenithal anchoring strength at one of the surfaces.

A. Azimuthal anchoring strength

Assuming a strong planar anchoring at surface 1 the boundary conditions are then $\theta_{\min_1} = \theta_1 = 0$, $\varphi_{\min_1} = 0$, and $W_{\varphi_1} \rightarrow \infty$. Such condition can be achieved using a SiO_x plate (obtained under specific evaporation conditions). With surface 2 coated with the photochromic polymer, we consider that the photoalignment induces a rotation of the easy axis in the polymer film, resulting in a pure twist deformation of the LC sample through the cell thickness d (z axis). The orientation of the easy axis at the second surface, with respect to the reference frame is characterized by; $\theta_{\min_2} = 0$, $\varphi_{\min_2} = \Phi$, $\varphi_2 > 0$ and a finite anchoring strength W_{φ_2} .

The minimization of the free energy [13,14],

$$\frac{F}{A} = \frac{1}{2} \int_0^d K_{22} \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 - \frac{1}{2} W_{\varphi_2} \sin^2(\varphi_2 - \Phi), \quad (1)$$

gives the director configuration in the sample: $\varphi(z) = (\varphi_2/d)z$, where K_{22} is the twist elastic constant. From the balance of the torques in the boundary surface, we get

$$W_{\varphi_2} = \frac{2K_{22}\varphi_2}{d \sin[2(\varphi_2 - \Phi)]}. \quad (2)$$

The above equation relates the azimuthal anchoring strength at the photopolymer surface, W_{φ_2} , and the twist angle φ_2 which can be experimentally determined as will be described in Sec. III B.

B. Zenithal anchoring strength

For the determination of the zenithal anchoring strength a hybrid cell can be used, where one of the surfaces (1) has a strong homeotropic anchoring and the other (2) a weak planar anchoring [14]. At surface 1, the boundary conditions are expressed by $W_{\theta_1} = \infty$ and the orientation of the easy axis is characterized by, $\theta_{\min_1} = \theta_1 = \pi/2$. For the second surface, with planar anchoring, the orientation of the easy axis is given by, $\theta_{\min_2} = 0$ and the zenithal anchoring strength W_{θ_2} is finite.

In the one-constant approximation [13], $K = K_{11} = K_{33}$, the minimization of the free energy allows one to get the equilibrium condition at the boundary surface, expressed by

$$K \left[\frac{d\theta}{dz} \right]_{z=d} - \frac{1}{2} W_{\theta_2} \sin(2\theta_2) = 0, \quad (3)$$

where θ_2 is the tilt angle induced to nonlinear liquid crystal (NLC) molecules in the photopolymer film. Applying the boundary conditions in the above results in a relation between the zenithal anchoring strength W_{θ_2} and the tilt angle θ_2

$$W_{\theta_2} = \frac{2K\theta_2}{d \sin(2\theta_2)}. \quad (4)$$

Experimentally, we can have access to the phase shift δ introduced in the probe beam when crossing the hybrid cell, of thickness d . The phase shift can be related to the tilt angle θ_2 , considering the director distortion in the cell, by the following equation [15]:

$$\frac{\lambda \delta}{2\pi d n_o} + 1 = \frac{\int_0^{\theta'_2} \sqrt{\frac{1 - k_a \sin^2 \theta'}{1 - R \sin^2 \theta'}} d\theta'}{\int_0^{\theta'_2} \sqrt{1 - k_a \sin^2 \theta'} d\theta'}, \quad (5)$$

where $k_a = 1 - (K_{11}/K_{33})$ is the elastic anisotropy, K_{11} and K_{33} , are the splay and bend elastic constants, respectively, $R = 1 - (n_o/n_e)^2$ is the optical anisotropy, with n_o and n_e equal to the ordinary and the extraordinary refraction indexes, respectively, λ is the laser wavelength and $\theta'_2 = \pi/2 - \theta_2$. Using a software (*Mathematica*), we can plot δ as a function of θ'_2 , and for each measured value of δ we obtain the corresponding value of tilt angle θ_2 . The simulations were performed considering two situations: with elastic anisotropy $k_a = 0.36$ and with $k_a = 0$. With the values of θ_2 , inserted in Eq. (5), we calculate the zenithal anchoring strength.

III. EXPERIMENTAL METHODS

A. Materials

The photopolymer used (PHEMA-DR13) is a random copolymer of methacrylate derivatives [16] containing a chromophore covalently attached to the main chain [Fig. 1(a)]. The concentration of the comonomer containing the chromophore was determined by UV-Vis measurements [17]. In this study polymer with four different concentrations of chromophores were used: 6%, 17%, 38%, and 60% by weight. In the visible region of the spectrum the photopolymer exhibits a maximum absorption for $\lambda \approx 500$ nm, as is shown in Fig. 1(b). The nematic liquid crystal used is the 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl usually known as 5CB (K15-Merk). Glass plates for optical microscopy (corning) were coated by spin coating, and baked for ≈ 1 h at 90°C to evaporate the solvent. Such plates were used to build cells where the liquid crystal was inserted by capillarity.

FIG. 1. (a) Structure of the photopolymer PHEMA-DR13 with the azo dye as lateral group. (b) Absorption spectrum for PHEMA-DR13.

B. Twist angle measurements

The determination of azimuthal anchoring strength was performed by measuring the twist angle induced by photoalignment in a planar cell, where one of the surfaces was coated with the photopolymer and the second surface was evaporated with SiO_x to induce strong planar anchoring. The cell was mounted with the plates parallel to each other ($\sim 30 \mu m$ thick), using mylar spacers, hence the initial orientation of the director in the sample is a planar texture and it is induced by the flow direction and by the evaporated

FIG. 2. Experimental arrangement for twist angles measurements.

surface. The cell thickness d was determined by measuring the optical path difference Γ of a polarized beam crossing the sample with a compensator: $\Gamma = d\Delta n$, where $\Delta n \approx 0.1$ is the birefringence of the nematic liquid crystal in a planar cell.

The photoalignment was achieved by irradiating the cell, with a linearly polarized argon laser as excitation beam, operating in the wavelength $\lambda = 514.5$ nm, with incident power of 1.2 mW, at normal incidence. During the experiments the cells' temperature was checked and no heating was observed. The transmittance of the sample was monitored by a He-Ne probe laser crossing the sample at near normal incidence, which intensity was attenuated by a neutral filter ($6.95 \mu W$). The polarization direction of the excitation beam polarization was set at an angle of 45° with respect to the probe beam polarization direction. A red filter was positioned in front of a photodetector connected to an oscilloscope, to assure that the signal is due only to the probe beam. The experimental setup is schematically represented in Fig. 2. The sample is initially positioned with the nematic director parallel to the probe beam polarization direction, which corresponds to a minimum transmittance. Due to the photorientation of the azo-dye groups a reorientation of the director occurs, that tends to align perpendicular to the polarization direction of the excitation beam, resulting in an increasing of the transmittance of the sample. The rotation of the director, or the twist angle, can be measured by rotating the analyzer until the minimum transmittance is recovered. The twist angle is determined as a function of the irradiating time, for a fixed incident power.

C. Pretilt angle and thickness measurements

To investigate if the photoalignment of the dye groups induces a pretilt angle on the NLC molecules in contact with the polymer film [18] a cell ($\sim 30 \mu m$ thick) was mounted in the antiparallel configuration using two identically irradiated polymer coated substrates and mylar spacers. Such antiparallel configuration leads a homogeneous aligned sample, even if any pretilt angle is present.

The photoalignment was probed by a linearly polarized He-Ne laser beam and the sample was placed in a rotatory stage, to allow varying the incidence angle Ψ . Since the light is generally elliptically polarized after crossing the sample, a quarter wave plate is used to recover the linear polarization. The phase shift δ introduced by the sample can be obtained by splitting the probe beam into two beams: one as reference and the other crossing the sample. A rotatory analyzer plate

FIG. 3. Experimental arrangement for pretilt angles and thickness measurements.

allows to modulate the two beams in order to measure the phase shift, as is shown in Fig. 3. The relative orientation of the polarizers was selected to have initially $\delta=0$. Assuming that the pretilt angle of the molecules in contact with the polymer film is ϵ (measured with respect to the plane of the surface) and that there is not a distortion along the thickness, the phase shift introduced by the sample when the probe beam crosses it at an incidence angle Ψ is given by,

$$\delta = \frac{2\pi d}{\lambda} \left[\frac{(n_o^2 - n_e^2)}{n^2} \sin \epsilon \cos \epsilon \sin \Psi + \frac{n_o n_e}{n^2} \sqrt{n^2 - \sin^2 \Psi} - \sqrt{n_o^2 - \sin^2 \Psi} \right], \quad (6)$$

where $n^2 = n_o^2 \cos^2 \epsilon + n_e^2 \sin^2 \epsilon$, and λ is the laser wavelength (632.8 nm). By measuring the phase shift as a function of the incident angle, and fitting the experimental results using the above equation, one can determine simultaneously both d and ϵ .

D. Measurements for determining the zenithal anchoring strength

The zenithal anchoring strength of the NLC molecules at the photopolymer substrate was obtained by using a hybrid cell ($\sim 23 \mu\text{m}$ thick), where one of the plates was coated with DMOAP (*n*-8-dimethyl-*n*-octadecyl-3-aminopropyltrimethoxysilyl chloride) to obtain a strong homeotropic anchoring and the second plate was coated with the polymer film. The cell was then irradiated, with the argon laser beam, linearly polarized and the tilt induced to the NLC molecules in contact with the polymer film was determined by measuring the phase shift introduced by the sample when the probe beam crosses it at normal incidence, using the same setup described in Sec. III C.

IV. RESULTS AND DISCUSSIONS

A. Qualitative aspects

It is known that when the LC is introduced in a cell by capillarity, the flow induces a certain orientation, with the molecules parallel to the flow direction [19]. However, if there is no easy axis in the boundary surfaces, such effect is not stable and after some seconds the orientation disappears. In the hybrid cells (described in Sec. III D), we observed that the orientation induced to the NLC by capillary flow is very

stable, specially for the polymer films with lower concentration of azo-dye groups (6% and 17% in weight). When the sample is heated up to 40°C , above the transition to the LC isotropic phase and kept at such temperature during few minutes, the orientation induced by flow is recovered when the sample is cooled down to the nematic phase. We speculate that the alignment induced by flow is due to the lateral azo-dye groups, that have some mobility in the polymeric matrix and could be oriented by flow. Although the number of azo-dye groups is smaller for low concentrations, the mobility is larger, and this would be responsible for the higher quality in the orientation induced to the nematic liquid crystal. Another possibility for this is the molecular anisotropic adsorption of the NLC molecules on the polymer film [20].

The photoalignment is stable for a long period of time (several months), however a new orientation can be induced to the cell, by irradiating the cell with a different polarization direction. The thermal stability of the photoaligned cell was also investigated by heating it above the *N-I* transition temperature. By cooling the sample back to the nematic phase, the initial photoinduced orientation is recovered. Nevertheless, if the cell is heated up to 90°C , approaching the glass transition of the polymer, the NLC alignment is destroyed and a new irradiation with the previous conditions is not sufficient to induce a new photoalignment: the process is slower and the orientation is not homogeneous.

B. Azimuthal anchoring strength

In order to determine the azimuthal anchoring strength we performed measurements of the twist angle induced by photoirradiation to the planar cells, as described in Sec. III B. No photoalignment effect was observed for polymer films containing 6% in weight of azo-dye groups, even for an incident power as high as 7.1 mW. In Fig. 4(a) are shown the experimental values of the twist angle determined as a function of the exciting light energy for cells with different dye concentrations, for an incident power of 1.2 mW. One can clearly observe that the twist angle increases with increasing irradiation energy, until a saturation level is reached. The maximum twist angle obtained for 17% and 38% is almost the same, although the concentrations are different by a factor 2. This may be attributed to the difference in the cell thickness: the cell with 17% of azo dye is thicker than the two others.

The values of twist angle were inserted in Eq. (2) to determine the azimuthal anchoring strengths, that are presented in Fig. 4(b), as a function of the irradiation energy, for the above mentioned cells. We observe that the azimuthal anchoring strength increases with increasing irradiation energy, tending to a limiting value. The energy required to reach the limiting value is approximately the same for the polymer with 38% and 60% of azo-dye: $\approx 80 \text{ mJ}$ and it is about 300 mJ for the less concentrated one. It is interesting to note that the maximum azimuthal anchoring strength is approximately the same, $\approx 10^{-7} \text{ J/m}^2$ for azo-dye concentrations of 17% and 38%, although this condition is reached faster for the more concentrated one. We can also notice that the anchoring strength can vary from 10^{-8} J/m^2 up to $\sim 10^{-6} \text{ J/m}^2$ de-

(a)

(b)

FIG. 4. (a) Twist angles induced by linearly polarized light in function of the exposure energy for three different lateral group concentrations. (b) Azimuthal anchoring strengths as function of exposure energy for three different lateral group concentrations.

pending on the azo-dye concentration in the photopolymer film or on the incident energy.

C. Pretilt angle

The influence of the photoalignment on the pretilt of the NLC molecules was investigated using cells built with the two boundary surfaces coated with the photopolymer previously irradiated as described in Sec. III C. The measured values of phase shift δ as a function of the incidence angle of the probe beam are presented in Fig. 5, for 60% of azo dye in the polymer film. The fitting of the experimental curve was performed using Eq. (5) with d and ϵ as fitting parameters.¹ The pretilt angles obtained from this procedure are very small, less than 0.01 rad, (or 1°), for all concentrations of azo dye in the polymer film, indicating that the director rotates in the plane of the film, practically without any pretilt.

D. Zenithal anchoring strength

Using a hybrid cell with a homeotropic alignment in one of the surface and a initially planar anchoring in the photo-

¹The fitting was performed using the Origin software.

FIG. 5. Determination of pretilt angle for 60% of azo-dye concentration in the polymer film. The solid curve corresponds to the best fitting of Eq. (6) to the experimental points.

polymer, we performed measurements of the phase shift introduced in the probe beam by the nematic sample, for normal incidence. The tilt angle θ_2 was then determined from Eq. (5). The values obtained for tilt angles are between 4° and 19° indicating that the molecules in contact with the polymer are tilted with respect to the normal. It is important to remind that, these results differ from the previous results for the pretilt angle, because in this case, in the second boundary surface the alignment is homeotropic, and even before irradiating the sample, there is a tilt of the molecules, due to the elastic distortion introduced by the different alignments imposed in each surface.

Inserting the values of θ_2 and the thickness d in Eq. (4), we obtain the zenithal anchoring strength W_θ for the cells before and after the photoalignment, and the resulting values are listed in Table I, for $k_a = 0.36$. The values obtained with $k_a = 0$ differ from the listed values in the second significative numeral. Within the uncertainty of our measurements, we observe that both the tilt angle and the zenithal anchoring strength are not significantly affected by the irradiation. The magnitude of anchoring strength is typically 10^{-7} J/m² which corresponds to a very weak zenithal anchoring strength [21].

V. CONCLUSIONS

It was observed that flow of NLC when it is introduced in the cell, induces an alignment of good quality, and in contrast to the usual observed flow alignments it is very stable. We

TABLE I. Tilt angles (in degrees) and zenithal anchoring strengths (in J/m²) as a function of the azo-dye groups concentration in the polymer film (in weight %).

Azo-dye concentration	Nonirradiated		Irradiated	
	θ_2	$10^{-7}W_\theta$	θ_2	$10^{-7}W_\theta$
17%	7	3.4	8	3.5
38%	18	3.3	10	3.2
60%	4	3.2	10	3.3

believe that the fact that the alignment is better for the less concentrated azo-dye polymer films is probably related to the free volume for reorientation of the photochromic side chains in the polymeric matrix. No photoalignment effect was observed in the NLC molecules, for the polymer film containing 6% of azo-dye groups which indicates that there must be a minimum concentration of chromophores to get a macroscopical effect. The orientation of the NLC induced by photoalignment remains for a long period (at least for 7 months) however, a new orientation can be recorded by irradiating the cell with a different polarization direction. The photoalignment presents a good thermal stability which is an important feature for technological applications.

The experiments performed have shown that the photoalignment does not induce a pretilt angle on the NLC molecules, which means that the reorientation of the director consists essentially of a rotation in the plane parallel to the boundary surface. This is consistent with the fact that no significative change in the zenithal anchoring strength is observed when the cell is submitted to the photoalignment. Nevertheless, the final director orientation depends on the chromophores concentration and on the incident energy. The azimuthal anchoring strength can be varied two orders of magnitude, 10^{-8} – 10^{-6} J/m², by choosing properly the concentration of chromophores and the incident energy. This is an important aspect because it allows the manipulation of two parameters to control the anchoring strength in NLC cells. The experimental results show that doubling the azo-dye concentration from 17% to 38%, the corresponding azimuthal anchoring strength values W_{φ} are almost the same. However, when a concentration of 60% is used, a significative change in W_{φ} resulted. This observation indicates that

there is no linear relationship between the azo-dye concentration and the anchoring strength.

In a previous work [22], we have irradiated a polymer film with 60% of chromophores with an incident power $\sim 10^2$ lower than used in the experiments described here and we observed that the photoalignment induced to the liquid crystal cell, reached also a saturation level. The maximum anchoring energy determined then, was 5×10^{-6} J/m², which is in good accordance with the maximum value reported here, for the same chromophores concentration, however, in the previous experiment the photoalignment was not stable. For polymeric films containing azo-dye groups it has been reported a dependence of reorientation on the irradiation intensity, which is a characteristic of a collective process [23].

In our measurements, the observed reorientation on the LC molecules is due to the reorientation of the azo-dye groups in the polymer film and to the coupling of LC molecules to the polymer film. This indicates that besides the collective reorientation of the azo-dye groups, which depends on intensity, there is a complex interaction between the polymer film and the LC, which depends on the population of oriented chromophores. A theoretical description that allows us to get a relation between the chromophores concentration in a particular configuration and the induced orientation to the NLC molecules is still lacking. A detailed study concerning the dynamics of the photoalignment process is in course, that could help for a better understanding of more fundamental aspects related to this process.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Professor G. Ciparrone and G. Russo for the argon laser facility, to FAPESP and CNPq for the financial support.

- [1] B.W. Lee and N.A. Clark, *Science* **291**, 2576 (2001).
- [2] J.V. Haaren, *Nature (London)* **392**, 331 (1998).
- [3] P. Chaudari, J. Lacey, J. Doyle, E. Galligan, S.-C.A. Lien, A. Callegari, G. Hougham, N.D. Lang, P.S. Andry, R. John, K.-H. Yang, M. Lu, C. Cai, J. Speidell, S. Purushothaman, J. Ritsko, M. Samant, J. Stöhr, Y. Nakagawa, Y. Katoh, Y. Saitoh, K. Sakai, H. Satoh, S. Odahara, H. Nakano, J. Nakagaki, and Y. Shiota, *Nature (London)* **411**, 56 (2001).
- [4] B. Jérôme, *Rep. Prog. Phys.* **54**, 391 (1991).
- [5] S.S. Seomun, T. Fukuda, and H. Matsuda, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 28 (2000).
- [6] K. Ichimura, *Chem. Rev.* **100**, 1847 (2000).
- [7] M. O'Neill and S.M. Kelly, *J. Phys. D* **33**, 67 (2000).
- [8] M. Shönhoff, M. Mertesdorf, and M. Lösche, *J. Phys. Chem.* **100**, 7558 (1996).
- [9] M. Buchel, B. Weichart, C. Minx, H. Menzel, and D. Johannsmann, *Phys. Rev. E* **55**, 455 (1996).
- [10] A.Th. Ionescu, R. Barberi, M. Giocondo, M. Iovane, and A.L. Alexe-Ionescu, *Phys. Rev. E* **58**, 1967 (1998).
- [11] S.P. Palto and G. Durand, *J. Phys. F: Met. Phys.* **5**, 963 (1995).
- [12] G. Barbero, L.R. Evangelista, and L. Komitov, *Phys. Rev. E* **65**, 041719 (2002).
- [13] P.G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed. (Clarendon Press, Oxford, 1993).
- [14] G. Barbero and L.R. Evangelista, *An Elementary Course on the Continuum Theory for Nematic Liquid Crystals* (World Scientific, Singapore, 2001).
- [15] G. Barbero, N.V. Madhusudana, and G. Durand, *J. Phys. (France) Lett.* **45**, 613 (1984).
- [16] A. Dhanabalan, C.R. Mendonça, D.T. Balogh, L. Misoguti, C.J.L. Constantino, J.A. Giacometti, S.C. Zilio, and O.N. Oliveira, Jr., *Macromolecules* **32**, 5277 (1999).
- [17] A. Dhanabalan, D.T. Balogh, C.J.L. Constantino, A. Riul, Jr., O.N. Oliveira, Jr., and J.A. Giacometti, *Mat. Res. Soc. Fall meeting, Boston Proc.* **488**, 927 (1998).
- [18] H.A. van Sprang, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **199**, 19 (1991).
- [19] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, 2nd ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- [20] S. Faetti, M. Nobili, and I. Raggi, *Eur. Phys. J. B* **11**, 445 (1999).
- [21] A.A. Sonin, *The Surface Physics of Liquid Crystals* (Gordon and Breach, New York, 1995).
- [22] L.T. Thieghi, J.J. Bonvent, E.A. Oliveira, J.A. Giacometti, and D.T. Balogh (unpublished).
- [23] M. Shönhoff and M. Metesdorf, *J. Phys. Chem.* **100**, 7558 (1996).

Apêndice 2

Glossário

ancoramento (intensidade de)

Uma medida de quão fortemente as moléculas de cristal líquido interagem com a superfície de contorno.

anfifílico

Uma molécula com uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica, formada por uma cauda hidrocarbônica flexível. Quer dizer, uma molécula que tem uma extremidade solúvel em água e uma extremidade que repele água.

ângulo de “pretilt”

Ângulo de inclinação, formado entre a molécula de cristal líquido e a superfície, devido ao tratamento de superfície.

ângulo de “tilt”

Ângulo de inclinação, formado entre a molécula de cristal líquido e a superfície, devido a interações de volume.

ângulo de “twist”

Ângulo de torção, formado pela projeção da molécula de cristal líquido na superfície, devido a interações de volume.

anisotropia dielétrica

Uma condição que surge quando a constante dielétrica paralela ao comprimento de uma molécula de cristal líquido, $\epsilon_{||}$, é diferente da perpendicular, $\epsilon_{\perp}$. Isto acontece quando a distribuição de carga ao longo da molécula responde de forma diferenciada à componente paralela do campo elétrico local, resultando em uma diferença nas constantes dielétricas. Anisotropia positiva é definida como o caso $\epsilon_{||} > \epsilon_{\perp}$, enquanto um anisotropia negativa corresponde a $\epsilon_{\perp} > \epsilon_{||}$.

anisotrópico

Que tem propriedades que variam e dependem da direção de medida. Em cristais líquidos, as moléculas ou agregados de moléculas são anisotrópicos, isto é não possuem simetria esférica e tendem a se alinhar com seus eixos de simetria paralelos entre si, levando a propriedades macroscópicas anisotrópicas (birrefringência, por exemplo).

aromático

Um composto contendo uma série de anéis benzenos (6 Carbonos), assim nomeados porque muitos têm um odor característico.

biaxial (fase nemática)

A fase nemática biaxial é caracterizada por possuir três eixos de simetria, de ordem 2, ao longo das quais as moléculas tendem a se alinhar. O índice de refração ao longo de cada uma dessas direções tem valores distintos.

birrefringência

Também chamada dupla refração. A propriedade de materiais anisotrópicos, nos quais a luz se propaga com velocidades diferentes dependendo de sua direção de polarização relativa ao eixo ótico. Uma onda com polarização perpendicular ao eixo ótico exibirá um "índice de refração ordinário", n_o (é frequentemente chamado de raio ordinário). Em contraste, uma onda com polarização paralela ao eixo ótico exibirá um "índice de refração extraordinário", n_e (o raio extraordinário). O índice ordinário, n_o , é isotrópico com respeito à direção de propagação, enquanto o extraordinário, n_e , varia e depende da direção de propagação com um valor de máximo para luz que viaja perpendicular ao eixo ótico e, polarizado paralelamente a este.

A diferença $\Delta n = n_e - n_o$ é chamada de birrefringência ou anisotropia óptica.

cadeia principal

A estrutura principal de um polímero sobre a qual os substituintes são fixos.

cis (configuração)

Designação de estereoisômeros nos quais dois substituintes iguais (ou hidrogênios), em dois estereocentros distintos, estão "no mesmo lado" (do plano de um ciclo, ou de um plano que contenha o eixo, mas não os substituintes, de uma ligação dupla).

classe 1000 (sala limpa de)

1000 partículas por pé cúbico.

copolímero

Polímeros que são derivado de mais de uma espécie de monômero. Polímeros que têm unidades monoméricas que diferem em características constitucionais ou configuracionais mas derivam de um único monômero, não são considerados como copolímeros.

copolímero randômico

É um caso especial de um copolímero estatístico. É um copolímero estatístico em qual a probabilidade de achar uma determinada unidade monomérica em qualquer determinado local na cadeia está independente da natureza das unidades vizinhas naquela posição (distribuição de Bernoullian).

cristal líquido

Uma fase termodinamicamente estável caracterizada por anisotropia de propriedades sem a existência de uma rede cristalina tridimensional. Essa fase está presente apenas em

materiais formado por moléculas ou agregados de moléculas que apresentam anisotropia de forma e surge no intervalo de temperaturas entre o sólido cristalino e a fase líquida isotrópica,. Daí a denominação mesofase.

cromóforos (grupos)

Grupos químicos que têm responsáveis pela absorção seletiva da luz.

“cross-linking” (ligações cruzadas)

Um processo no qual ligações são formadas unindo moléculas adjacentes. Em pequenas quantidades, estas ligações aumentam a elasticidade do polímero porém à densidades mais altas, eventualmente produzem rigidez nos polímeros.

defeitos (na matriz nemática)

Neste contexto, é uma quebra local na simetria translacional ou orientacional do material.

deformação

Neste contexto, a condição onde o diretor em um material líquido cristalino muda sua orientação de uma molécula à próxima.

dicroísmo

Se refere à diferente absorção seletiva da luz de acordo com a sua polarização. Um polarizador é um exemplo de um material dicroico, formado por um filme de polímero, que absorve fortemente uma das componentes de polarização da luz e permite a passagem da outra componente, resultando em um luz linearmente polarizada.

dipolo

Duas cargas elétricas ou magnéticas iguais de sinal oposto, separadas por uma distância pequena. O momento de dipolo é determinado pelo produto da uma carga pela distância de separação. Esse conceito aplica-se também à cargas e distribuições de corrente. Para uma molécula, na presença de um deslocamento de distribuição de carga produz um momento de dipolo, como em uma molécula.

diretor

Um vetor unitário que caracteriza a direção média de orientação das moléculas em uma mesofase líquido cristalina.

eixo fácil

Direção de preferencial de orientação das moléculas de cristal líquido em contato com uma superfície que recebeu algum tipo de tratamento resultando em uma anisotropia da superfície.

eixo ótico

Em um material uniaxial, a única direção de propagação ao longo da qual a dupla refração não acontece. O índice de refração para ambas as direções de polarização é n_o ao longo deste eixo. Este eixo encontra-se ao longo do diretor para cristal líquido nemático.

esfregamento

Consiste em esfregar levemente com um tecido macio um filme de polímero depositado em um substrato. Esse tipo de tratamento é utilizado pra promover uma orientação preferencial das cadeias poliméricas e resulta em a superfície interna de uma cela líquida cristalina, ou o recobrimento desta com um polímero, com o intuito de alinhar as moléculas líquidas cristalinas em uma certa direção, geralmente paralela à direção deste esfregamento.

hidrofílico

“que ama água”; descreve uma molécula que é atraída por água.

hidrofóbico

“que teme água”; descreve uma molécula que é repelida por água.

homogêneo

Uma estrutura ou composição uniforme ao longo do material. Tendo ou possuindo as mesmas propriedades.

isômero

Uma molécula que tem uma fórmula molecular idêntica a outra molécula, mas tem uma estrutura diferente.

isotrópico

Que tem propriedades que não dependem da direção de medida. No estado isotrópico, todas as direções são indistinguíveis.

ITO

Indium Tin Oxide (óxido de índio dopado com estanho). Um material transparente condutivo muito comumente usado para eletrodos em mostradores ou outras aplicações que requerem condutividade junto com transmissão de luz.

L

liotrópicos

Materiais nos quais propriedades líquidas cristalinas aparecem induzidas pela presença de um solvente, com mesofases que dependem da concentração do solvente, como também da temperatura.

luz monocromática

Luz composta de um só comprimento de onda específico.

M

mesofase

Equilíbrio de fases líquidas cristalinas caracterizado por ordem orientacional de longo alcance e ordem posicional no máximo em duas dimensões (como cristais) e mobilidade menor que aquela de um líquido de isotrópico. Orientação paralela dos eixos moleculares longitudinais é comum a todas as mesofases (ordem orientacional de longo alcance).

mesofase nemática

Fases nemáticas são compostas de agregados de moléculas com anisotropia de forma que tendem a se orientar com seu eixo de simetria paralelos entre si. Essa mesofase é caracterizada pela ordem orientacional de longo alcance e a disposição aleatória dos centros de gravidade em moléculas individuais.

micela

Agregado de moléculas, geralmente de forma esférica, que ocorre quando moléculas anfifílicas são dispersas em um solvente. No caso de um solvente polar, como a água, as moléculas se auto-organizam de forma que a terminação liofílica da molécula fique em contato com a água enquanto a terminação liofóbica tende a se orientar para dentro da esfera.

molhagem

O fator principal no processo de molhagem é a tensão superficial dos diferentes componentes. A tensão superficial (que atua na direção paralela à superfície) está relacionada com o tipo de atração entre as moléculas da superfície. Uma molhagem eficaz pode estar diretamente relacionada com o valor do ângulo de contato.

Para um ângulo de contato $> 90^\circ$, não há molhagem e as gotas mantêm a forma esférica.

Para um ângulo de contato $< 90^\circ$, a molhagem melhora e aumenta a superfície de contato (interface gota-sólido).

Para um ângulo de contato $= 0^\circ$, atinge-se o desejado espalhamento.

Isto só é possível quando a tensão superficial do líquido é menor do que a do sólido.

monômero

A unidade química simples que, quando muitos são unidos juntos, formam um polímero.

Mylar®

Filme termoplástico, biaxialmente orientado, feito de etileno glicol e dimetil tereftalato (DMT), da DuPont Teijin Filmes.

O

ordem orientacional

Medida da tendência das moléculas em se alinharem ao longo do diretor em uma base de longo alcance.

ordem posicional

Até que ponto a posição de uma molécula comum ou grupo de moléculas apresenta simetria translacional.

P

parâmetro de ordem

O parâmetro de ordem escalar S descreve a ordem orientacional de material líquido cristalino, permitindo a divergência de orientação individual das moléculas do diretor que representa a média sobre o conjunto. Tipicamente, S varia de 0,3 a 0,9 e depende da temperatura, com um valor igual a 1 para ordem perfeita.

polarizabilidade

Relaciona o momento de dipolo elétrico induzido, p , de um átomo ou molécula ao campo elétrico local. Experimentalmente, a polarizabilidade, $\alpha = p / E_{\text{local}}$, dependendo consequentemente do deslocamento da carga eletrônica induzido pelo campo local.

polarizador (linear)

Um dispositivo que na transmissão de radiação electro-magnética, seleciona direção de vibração dos vetores de campos elétrico e magnético que serão transmitidos.

polimerização

O ato de acoplar moléculas simples (monômeros) em blocos ou cadeias (polímeros) para formar plásticos, fibras, elastômeros e resinas não-estruturais.

polímeros

Cadeias longas de átomos ligados covalentemente.

R

raio extraordinário

Veja birrefringência

raio ordinário
Veja birrefringência

relaxamento

Um termo utilizado para descrever todos os processos irreversíveis que devolvem um sistema para o equilíbrio depois que ele tenha sido perturbado por alguma força externa. Por exemplo, se um campo elétrico é aplicado a um fluido de materiais polares uma polarização será induzida, mas isto desaparecerá depois do campo ser removido devido a agitação térmica que leva a uma distribuição de orientação aleatória.

simetria

A invariância de algumas propriedades do objeto que é investigado com respeito a todas as transformações consideradas (translação, rotação, etc.).

surfactantes

Agentes ativos de superfície. Compostos orgânicos cujas moléculas possuem duas partes distintas: uma parte atratora de água (hidrófilo) e uma parte resistente à água (hidrofóbico). Detergentes podem conter mais de um tipo de surfactante. As terminações hidrofóbicas se prendem às partículas de terra ou aos tecidos que são lavados enquanto as terminações hidrófilas são atraídas à água. As moléculas de surfactante cercam as partículas de terra, separando-as, forçando-as para longe da superfície do tecido.

temperatura de transição vítrea, T_g

Pode ser definida como a temperatura na qual o gráfico de volume específico em função da temperatura tem uma mudança em rampa. Movimentos em cadeia e outros movimentos moleculares locais estão muito reduzidos abaixo desta temperatura que também é dependente da taxa de resfriamento.

termotrópico

Moléculas que exibem comportamento líquido cristalino dependente da temperatura.

textura homeotrópica

Uma configuração das moléculas de cristal líquido na qual estas são alinhadas normal às superfícies de contorno. Por conseguinte o diretor será normal à superfície. Esta orientação geralmente é obtida pela aplicação de um campo elétrico normal à superfície mas pode ser alcançado por tratamento de superfície. No microscópio de polarização, uma cela de cristal líquido com orientação homeotrópica apresenta um campo escuro, sem variação de intensidade de luz transmitida quando esta é girada em torno da direção de propagação de luz.

textura planar homogênea

Uma configuração das moléculas de cristal líquido na qual estas são alinhadas paralelas às superfícies de contorno, como nas faces de uma cela cristalina líquida. No microscópio de polarização, uma cela de cristal líquido com orientação planar homogênea é vista com uma coloração uniforme, e apresenta claros e escuros sucessivos, quando esta é girada em torno da direção de propagação de luz. Os escuros correspondem a orientações em que o diretor está orientado na direção do polarizador ou do analisador e são observados a cada 90° de rotação.

trans (configuração)

Designação de estereoisômeros em que dois substituintes iguais (ou hidrogênios), em dois estereocentros distintos, estão “em lados opostos” (do plano de um ciclo, ou de um plano que contenha o eixo, mas não os substituintes, de uma ligação dupla).

transmitância

Quando luz passa através de uma amostra ou quando ela é refletida de uma amostra, a quantidade de luz absorvida é a diferença entre a radiação incidente (I_0) e a radiação transmitida (I). A quantidade de luz absorvida é expressa tanto como transmitância ou absorbância. Transmitância é dada normalmente em termos de uma fração da radiação transmitida (I) ou como uma percentagem e, é definida como:

$$T = I/I_0 \text{ ou } \%T = (I/I_0) 100$$

tratamento de superfície

Uma camada e/ou tratamento de superfície aplicado sobre um substrato (uma lâmina de vidro, em geral). O objetivo do tratamento de superfície é promover uma anisotropia na superfície de contorno que será utilizada na fabricação de uma cela de cristal líquido, resultando na orientação das moléculas de cristal líquido ao longo de uma direção preferencial, chamada de eixo fácil. Por exemplo, uma camada de poliimida esfregada em uma direção induz alinhamento paralelo à direção do esfregamento, ou um surfactante pode ser polimerizado em uma superfície de contorno para induzir alinhamento perpendicular a superfície.