Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Estudo estrutural e eletro-óptico
da fase B₂ de materiais com moléculas banana

Aline Moojen Pedreira

Orientador: Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Física
para a obtenção do título de Doutor em Ciências

São Paulo
2006

*A meus pais
e a meu marido.*

AGRADECIMENTOS

- Primeiramente, e acima de tudo, a Deus;
- A meus familiares, pelo apoio permanente, amor e incentivo, em especial: a meus pais, Brigida e Jorge, por me fornecerem os meios para que eu pudesse chegar onde estou; ao Marcus, meu amor e melhor amigo, que esteve presente nos momentos mais difíceis e mais felizes durante este trabalho, sempre me ajudando a manter o ânimo e superar os obstáculos; e a minha irmã Danusa, pela amizade e carinho, e por ter me dado o sobrinho mais lindo do mundo;
- À excepcional orientação do Prof. Dr. Antônio Figueiredo, por sua paciência e por acreditar em meu potencial;
- Ao Dr. Odair Gimenes Martins, técnico de informática do Grupo de Fluidos Complexos, pelo apoio essencial na parte de programação e instrumentação, pelas conversas e esclarecimento de dúvidas sobre física e pela colaboração teórica, sem cuja participação este trabalho não seria possível;
- Ao Prof. Dr. Giovanni Barbero (*Politécnico di Torino*, Itália), pela valiosa colaboração na parte teórica;
- Ao Prof. Antal Jáklí (*Liquid Crystal Institute, Kent State University*, Ohio, EUA), pela prestimosa colaboração e pelas conversas esclarecedoras via Internet;
- Ao *Stranski Laboratory (Liquid Crystal Group, Technical University of Berlin*, Alemanha), coordenado pelo Prof. Dr. Gerd Heppke, em especial ao Dr. Hans Sawade pela síntese das moléculas banana utilizadas neste trabalho, e aos químicos Sebastian Rauch e Dr. Christine Selbmann, pela hospitalidade e prestatividade durante minha visita ao *Stranski Laboratory* e pelo valioso auxílio com as medidas de textura e DSC das amostras diluídas em hexadecano.
- À química Rita Teresa dos Santos, do Laboratório de Química do Instituto de Física da USP, pelas diversas dúvidas esclarecidas, pelo serviço prestado e pela amizade adquirida;

- Ao Grupo de Cristalografia do Instituto de Física da USP, coordenado pelo Prof. Dr. Aldo Felix Craievich, pela concessão de uso do *scanner* de placas de imagem de raios X;
- Aos funcionários do Grupo de Fluidos Complexos, pelos serviços prestados: Maria de Lourdes Morais (secretária anterior), Edneuma de Oliveira Silva (secretária atual), Daniel Moser Faes (técnico de informática) e aos técnicos Amarildo Vaz de Melo, Ângelo Francesco Moretto e José Paulino Filho;
- Aos funcionários do Departamento de Física Experimental, em especial ao técnico de eletrônica Eduardo Monteiro, pela montagem de uma peça para o arranjo experimental de aplicação de campo elétrico, e às secretárias Ednéia Alves Rezende e Ivanei da Silva Dias;
- Aos funcionários da Secretaria de Pós-Graduação e da Biblioteca do Instituto de Física da USP;
- À Eliete, pela ajuda assencial no cuidado de minha casa, e pelo carinho e amizade.
- À Sarah, minha amiga querida de todas as horas;
- A meus amigos e colegas de trabalho, pelas discussões sobre física, desabafos e conversas relaxantes, em especial ao Diogo, à Viviane e ao Cristiano;
- A meus bichinhos, em especial à Milu, ao Feijão e à Phoebe, por fazerem parte de minha vida;
- À todos aqueles que, de forma direta ou indireta, colaboraram para a realização deste trabalho, e que não se ressentem do agradecimento não explícito;
- À CAPES e à FAPESP, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Com base em resultados de *DSC*, análise estrutural por difração de raios X e observações de textura, analisamos os efeitos da mistura do solvente apolar hexadecano com cristais líquidos formados pelas moléculas banana 1,3-fenilenobis[4-(4-tetradecilfeniliminometil)benzoato] (MB14) e 4-cloro-1,3-fenilenobis[4-(4-tetradecilfeniliminometil)benzoato] (MB14Cl). Propusemos um modelo estrutural para explicar as modificações causadas no arranjo molecular da fase B₂ pelo acréscimo gradual do solvente. Observamos a diminuição da temperatura de transição entre esta fase e a fase isotrópica, porém a transição entre a fase B₂ e a fase a temperaturas mais baixas não sofre alteração significativa. Para concentrações em massa de hexadecano de 45 % no MB14 e de 55 % no MB14Cl, a fase B₂ já não é mais observada. Para o MB14Cl, resultados de difração de raios X revelaram que as moléculas de hexadecano penetram entre as camadas esmélicas, aumentando a distância intercamada em torno de 3 Å. Acima de 5 % de concentração do solvente, o aumento da distância intercamada satura e ocorre segregação de fases em escala nanométrica. O comportamento da fase B₂ sob a ação de um campo elétrico variável também foi analisado para o MB14 puro. Apresentamos um modelo para a linha de base do sinal de corrente de polarização, que leva em conta a não linearidade da condutividade para valores altos de campo aplicado, devido à movimentação iônica na amostra. Para o cálculo da viscosidade, consideramos a não linearidade da constante dielétrica com o campo aplicado, e adaptamos outro modelo, inicialmente utilizado para cristais líquidos ferroelétricos sob a ação de um campo quadrado, para o caso de um cristal líquido antiferroelétrico sob um campo triangular. Quanto aos dois tipos de arranjo molecular da fase B₂, o arranjo homoquiral se mostrou bem mais estável que o racêmico, mesmo sob aplicação de campo triangular, quando este último é inicialmente favorecido. O arranjo racêmico se apresentou mais viscoso que o arranjo homoquiral, contrariando nossas previsões.

ABSTRACT

Based on DSC results, structural analysis by X-ray diffraction and texture observations, we observed the effects of mixing the nonpolar solvent hexadecane with the banana molecules liquid crystals 1,3-phenylenebis[4-(4-tetradecilpheniliminometil) benzoate] (MB14) and 4-chloro-1,3-phenylenebis[4-(4-tetradecilpheniliminometil) benzoate] (MB14Cl). We propose a structural model to explain the changes in the molecular ordering of the B_2 phase caused by the gradual increase of the solvent. We observed a decreasing of the transition temperature between B_2 and isotropic phases, however the transition between B_2 and lower temperature phases did not change significantly. For hexadecane concentrations above 45 wt% in MB14 and 55 wt% in MB14Cl, the B_2 phase is no longer present. In MB14Cl, X-ray diffraction results showed that the hexadecane molecules penetrate between the smectic layers, increasing the interlayer spacing by about 3 Å. Above 5 wt% of solvent concentration, the increasing of the interlayer spacing saturates, and a phase segregation in nanometric scale occurs. The behavior of the B_2 phase under variable electric field was also analysed for the pure MB14. We present a model for the baseline of the polarization current signal, which considers the non-linearity of the conductivity for high values of applied field, due to the presence of ions in the sample. In order to calculate the viscosity, we considered the non-linearity of the dielectric constant with the applied field, and adapted another model, initially used in ferroelectric liquid crystals under rectangular field, for the case of an antiferroelectric liquid crystal under triangular field. Concerning the two kind of molecular ordering in the B_2 phase, the homoquiral ordering proved to be far more stable than the racemic, even under triangular field, when the latest is favored. Our measurements resulted in a racemic ordering more viscous than the homoquiral, going against our predictions.

ÍNDICE

1.	Introdução	1
1.1.	Cristais líquidos	1
1.2.	Ferroeletricidade em cristais líquidos	5
1.3.	Moléculas banana	7
1.3.1.	Considerações iniciais	7
1.3.2.	A mesofase B ₂	11
1.4.	Motivações e objetivos do trabalho	14
2.	Fundamentos das Técnicas Experimentais e Teorias	19
2.1.	Análise estrutural por difração de raios X	19
2.1.1.	Difração de raios X e lei de Bragg	19
2.1.2.	Análise estrutural por método de difração em geometria de Laue	21
2.2.	Análise de textura por microscopia óptica de luz polarizada	23
2.2.1.	Polarização linear e lei de Mallus	23
2.2.2.	Birrefringência	25
2.2.3.	Observação de textura por meio de um microscópio óptico de luz polarizada	25
2.3.	Estudo da densidade de polarização elétrica	26
2.3.1.	Método de aplicação de tensão triangular	26
2.3.2.	Generalização do método de tensão triangular	30
2.3.3.	Análise da corrente de polarização	38
2.4.	Comportamento da constante dielétrica ϵ_d	46
3.	Técnicas, arranjos e procedimentos experimentais	52
3.1.	Técnica de difração de raios X	52
3.2.	Observação de textura por microscopia óptica de luz polarizada (MOLP)	54
3.3.	Medida da densidade de polarização elétrica	56
3.4.	Medida da constante dielétrica	57
3.5.	Material utilizado e procedimentos de preparação de amostras	59
3.5.1.	Material utilizado	59
3.5.1.1.	Molécula banana	59

3.5.1.2. Hexadecano	61
3.5.2. Procedimentos de preparação de amostras	61
3.5.2.1. Técnica de preenchimento de capilares	61
3.5.2.2. Técnica de preenchimento de celas	62
4. Resultados e Discussões	60
4.1. Diagramas de fase obtidos por medidas de <i>DSC</i>	60
4.2. Análise de estrutura por meio de difração de raios X	73
4.2.1. MB14	73
4.2.2. MB14Cl	79
4.3. Análise de texturas	86
4.4. Comportamento do MB14 sob a ação de campo elétrico externo	91
4.4.1. Constante dielétrica ϵ_d em função da temperatura	91
4.4.2. Constante dielétrica ϵ_d em função do campo aplicado	93
4.5. Análise da fase B ₂ do MB14	95
4.5.1. Medidas de densidade de polarização elétrica	95
4.5.2. Análise da corrente de polarização – domínios homoquiral e racêmico	109
5. Conclusões e perspectivas	117
Apêndice A – Demonstração da equação de balanço de torques para um cristal líquido sob a ação de um campo elétrico externo	124
Apêndice B – Artigos publicados	129

ÍNDICE DE FIGURAS

1. Introdução

Fig. 1.1: Estrutura da fase nemática uniaxial formada por moléculas alongadas (a) e por moléculas na forma de disco (b). O vetor $\mathbf{n}$ representa a direção preferencial de orientação.	2
Fig. 1.2: Estrutura da fase colestérica. No esquema ao lado, o vetor diretor $\mathbf{n}$ é paralelo ao plano formado pelos eixos xy , e possui direção diferente para cada posição ao longo do eixo z . Sua direção muda gradativamente, na forma de uma hélice de eixo paralelo a z . Os planos foram desenhados apenas para uma melhor visualização do arranjo, não tendo nenhum sentido físico.	2
Fig. 1.3: Estrutura da fase esmética do tipo A. Os traços aproximadamente verticais representam as moléculas alongadas. As linhas horizontais foram desenhadas apenas para uma melhor visualização do arranjo, não tendo nenhum sentido físico.	3
Fig. 1.4: Estrutura da fase esmética C. θ representa o ângulo de inclinação do vetor diretor $\mathbf{n}$ em relação à normal à camada. As linhas horizontais foram desenhadas apenas para uma melhor visualização do arranjo, não tendo nenhum sentido físico.	4
Fig. 1.5: Estrutura esmética C quiral. O cone ilustra a mudança de orientação do vetor diretor $\mathbf{n}$ da molécula da camada (a) até a camada (i). Também são representados a projeção de $\mathbf{n}$ no plano da camada, $\mathbf{n}_\perp$, e o vetor densidade de polarização elétrica $\mathbf{P}$ de cada camada, sempre perpendiculares entre si. O eixo pontilhado y indica a direção normal ao plano das camadas, e é perpendicular a $\mathbf{n}_\perp$ e a $\mathbf{P}$.	7
Fig. 1.6: Estrutura típica de uma molécula banana. As esferas de cor cinza representam moléculas de carbono; as de cor branca, moléculas de hidrogênio; as vermelhas, oxigênio e as azuis, nitrogênio. ^[18]	8
Fig. 1.7: Moléculas banana aquirais formando uma fase quiral. ^[18]	8
Fig. 1.8: Texturas de microscopia óptica (polarizadores cruzados) de algumas fases formadas por moléculas banana. ^[18]	10

Fig. 1.9: Desenho esquemático dos arranjos moleculares homoquiral (a) e racêmico (b) na ausência de campo elétrico externo.^[18] 11

Fig. 1.10: Desenho esquemático dos arranjos homoquiral (a) e racêmico (b) sob aplicação de campo a partir de um valor crítico E_C .^[18] 12

Fig. 1.11: Textura da mesofase B_2 . Efeito do chaveamento polar na textura do domínio homoquiral. (a) $E = 0$; (b) $E > E_C$.^[18] 13

Fig. 1.12: Textura da mesofase B_2 . Efeito do chaveamento polar na textura do domínio racêmico. (a) $E = 0$; (b) $E > E_C$.^[18] 13

2. Fundamentos das Técnicas Experimentais e Teorias

Fig. 2.1: Difração de raios X por um cristal. 19

Fig. 2.2: Desenho esquemático de um arranjo do tipo Laue de transmissão. 21

Fig. 2.3: Difratoograma típico gerado pela difração de raios X em uma amostra de moléculas banana na fase cristalina. A ocorrência de anéis é consequência de domínios aleatoriamente orientados no porta-amostra. 23

Fig. 2.4: Esquema do circuito para aplicação de campo elétrico em uma amostra líquido-cristalina. 27

Fig. 2.5: Ilustrações esquemáticas das correntes $i_{Rd}(t)$ (a), $i_C(t)$ (b) e $[i_{Rd}(t) + i_C(t)]$ (c), ao se aplicar uma tensão triangular. (d) Oscilograma típico de corrente no intervalo de um período, de uma amostra líquido-cristalina na fase B_2 . 28

Fig. 2.6: Representação de um trecho de um período de uma tensão triangular. 29

Fig. 2.7: Representação do sistema investigado (geometria *bookshelf*). 35

Fig. 2.8: Bandas de chaveamento antiferroelétrico da fase B_2 de uma molécula banana (mesmos dados nos dois gráficos). Ambos os gráficos mostram ajustes de mesma qualidade (curvas em vermelho), porém cada ajuste é originado de um conjunto diferente de gaussianas (curvas em verde). 39

Fig. 2.9: Representação gráfica de $E(t)$, $0 < t < T/4$. 41

3. Técnicas, arranjos e procedimentos experimentais

Fig. 3.1: Desenho esquemático do suporte para porta-amostra, acoplado a um controlador de temperatura. 53

Fig. 3.2: Arranjo de MOLP com controlador de temperatura.	54
Fig. 3.3: Arranjo de medida da densidade de polarização P . A amostra é mantida a uma temperatura T . O computador calcula P a partir da tensão na resistência R , proporcional à corrente $i(t)$ pela amostra.	56
Fig. 3.4: Arranjo para medida da constante dielétrica. T é a temperatura na qual a amostra é mantida. U é uma tensão contínua que pode ser aplicada à amostra. O <i>lock-in</i> aplica uma tensão variável $V_m e^{i\omega t}$ e lê a tensão V_R na resistência R .	57
Fig. 3.5: Estrutura química da molécula banana MB14.	59
Fig. 3.6: Estrutura química da molécula banana MB14Cl.	59
Fig. 3.7: Desenho esquemático de uma cela típica, em vista superior e em perspectiva, com a cela aberta. O deslocamento lateral de uma lâmina sobre a outra existe para que posteriormente seja possível conectar a cela a um circuito elétrico. A área da cobertura de <i>ITO</i> do desenho corresponde à de uma cela industrializada. Nas celas confeccionadas no laboratório, o <i>ITO</i> recobre toda a superfície.	63
 4. Resultados e discussões	
Fig. 4.1: <i>DSC</i> da amostra de MB14 com 25 % em massa de hexadecano. O primeiro ciclo é formado pelas linhas 1 (aquecimento) e 2 (esfriamento), à taxa de 10 °C/min. O segundo ciclo é formado pelas linhas 3 (aquecimento) e 4 (esfriamento) à taxa de 3 °C/min.	67
Fig. 4.2: Temperaturas de transição em função da concentração em massa de hexadecano na mistura com MB14. A linha tracejada representa a fronteira entre as fases cristalinas 1 e 2. Dados obtidos durante o aquecimento (a) e durante o esfriamento (b) das amostras, à taxa de 3 °C/min.	68
Fig. 4.3: Temperaturas de transição em função da concentração em massa de hexadecano na mistura com MB14Cl. A linha tracejada representa a fronteira da mesofase B_2 com as fases X e Isotrópica. Dados obtidos durante o aquecimento (a) e durante o esfriamento (b) das amostras, à taxa de 3 °C/min.	70
Fig. 4.4: Difratomogramas da amostra de MB14 pura. A seta ao lado de cada figura indica se a fase foi alcançada aquecendo ($\uparrow T$) ou esfriando ($\downarrow T$) a amostra.	74

- Fig. 4.5: Difratomogramas da amostra de MB14 com 25 % em massa de hexadecano. 75
A seta ao lado de cada figura indica se a fase foi alcançada aquecendo ($\uparrow T$) ou esfriando ($\downarrow T$) a amostra.
- Fig. 4.6: Curva de espalhamento da amostra de MB14 pura aquecida até 100 °C 76
[fase B₃, Fig. 4.4(c)]. Os gráficos (a) e (b) mostram trechos do gráfico maior. Área de integração: $44^\circ < \alpha < 60^\circ$ e $0,7 \text{ mm} < r < 59,0 \text{ mm}$.
- Fig. 4.7: Curva de espalhamento da amostra de MB14 pura aquecida até 140 °C 77
[fase B₂, Fig. 4.4(e)]. Os gráficos (a) e (b) mostram trechos do gráfico maior. Área de integração: $44^\circ < \alpha < 60^\circ$ e $0,7 \text{ mm} < r < 59,0 \text{ mm}$.
- Fig. 4.8: Curvas de espalhamento da amostra de MB14 pura, esfriada até 140 °C – 78
fase B₂ – e até 100 °C – fase B₃ [Figs. 4.4(f) e (d), respectivamente; mesma área de integração das Figs. 4.6 e 4.7]. As curvas sobre os pontos experimentais são ajustes gaussianos, e as linhas pontilhadas mostram a posição do máximo dos ajustes.
- Fig. 4.9: Curvas de espalhamento das amostras de MB14 pura e MB14 com 25 % 79
em massa de hexadecano, esfriadas até 100 °C [fase B₃, Fig. 4.4(d) e Fig. 4.5(d), respectivamente]. Área de integração: $44^\circ < \alpha < 120^\circ$ e $0,5 \text{ mm} < r < 7,0 \text{ mm}$. As curvas sobre os pontos experimentais são ajustes gaussianos, e as linhas pontilhadas mostram a posição do máximo dos ajustes.
- Fig. 4.10: Curvas de espalhamento da amostra de MB14Cl pura, esfriada até 80 80
80 °C – mesofase B₂ (azul) – e até 24 °C – fase metaestável SmX (preto). Área de integração: $30^\circ < \alpha < 80^\circ$ e $0,85 \text{ mm} < r < 55 \text{ mm}$. (a) Região de ângulos pequenos; (b) Região de ângulos grandes. As curvas sobre os pontos experimentais são ajustes gaussianos, e as linhas pontilhadas mostram a posição do máximo das bandas.
- Fig. 4.11: Curvas de espalhamento da amostra de MB14Cl com 20 % em massa 82
de hexadecano, esfriada até 79 °C – mesofase B₂ (azul) – e até 24 °C – fase metaestável X (preto). Área de integração: $30^\circ < \alpha < 80^\circ$ e $0,85 \text{ mm} < r < 55 \text{ mm}$. (a) Região de ângulos pequenos; (b) Região de ângulos grandes. A curva sobre os pontos experimentais da fase B₂ é um ajuste gaussiano, e as linhas pontilhadas mostram a posição do máximo das bandas.

- Fig. 4.12: Curvas de espalhamento da fase B₂ de amostras de MB14Cl pura (80 °C), com 20 % (79 °C) e com 40 % (68 °C) em massa de hexadecano, na região de ângulos pequenos. Área de integração: $30^\circ < \alpha < 80^\circ$ e $0,85 \text{ mm} < \alpha < 55 \text{ mm}$. As curvas sobre os pontos experimentais são os ajustes gaussianos, e as linhas pontilhadas mostram a posição do máximo das bandas. 82
- Fig. 4.13: Modelo estrutural do arranjo molecular do MB14Cl puro e da mistura de MB14Cl com hexadecano na fase B₂. (a) Empacotamento molecular antiferroelétrico do MB14Cl puro (a inclinação das moléculas em relação à normal à camada não é mostrada). (b) Domínios de hexadecano segregado [detalhe amplificado em (c)] envolvendo domínios de MB14Cl na fase B₂ contendo moléculas de hexadecano entre as camadas de moléculas banana [detalhe amplificado em (d)]. 84
- Fig. 4.14: Texturas do MB14 puro obtidas entre polarizadores cruzados, durante esfriamento. 86
- Fig. 4.15: Texturas do MB14 puro na fase B₂ (T = 139,4 °C), sob aplicação de tensão quadrada, obtidas entre polarizadores cruzados. Domínio homquiral. 87
- Fig. 4.16: Texturas do MB14 puro na fase B₂ (T = 139,4 °C), sob aplicação de tensão triangular, obtidas entre polarizadores cruzados. Domínio racêmico. 88
- Fig. 4.17. Análise óptica do MB14 misturado ao hexadecano, durante aquecimento. Em todas as fotos, a concentração de hexadecano diminui da esquerda para a direita. 88
- Fig. 4.18: Análise óptica do MB14 misturado ao hexadecano, durante esfriamento. (a) e (c) mostram, cada uma, fotos tiradas à mesma temperatura, de regiões diferentes. Para (a), (b) e (c), a concentração de hexadecano diminui da esquerda para a direita. 89
- Fig. 4.19: Constante dielétrica ϵ_d em função da temperatura T para uma amostra de MB14 pura. (a) aquecimento da amostra; (b) esfriamento da amostra. As linhas vermelhas delimitam as fases do material, de acordo com as temperaturas de transição de fase da Tabela 4.1. “Cr” e “Iso” indicam as fases cristalina e isotrópica, respectivamente. $V_m = (0,16 \pm 0,04) \text{ V}_{rms}$, $f = 1 \text{ kHz}$, $R = 10 \text{ k}\Omega$, $d = (25 \pm 1) \mu\text{m}$ e $A_C = (1,69 \pm 0,10) \times 10^{-4} \text{ m}^2$. As incertezas de f e R são da ordem de 1 %. 91

Fig. 4.20: Constante dielétrica ε_d em função da temperatura T para uma amostra de MB14 com 10 % em massa de hexadecano. (a) aquecimento da amostra; (b) esfriamento da amostra. As linhas vermelhas delimitam as fases do material, e as temperaturas de transição de fase foram estimadas a partir dos gráficos da Fig. 4.2. “Cr” e “Iso” indicam as fases cristalina e isotrópica, respectivamente. $V_m = (0,16 \pm 0,04) \text{ V}_{\text{rms}}$, $f = 1 \text{ kHz}$, $R = 10 \text{ k}\Omega$, $d = (36 \pm 1) \mu\text{m}$ e $A_C = (2,25 \pm 0,11) \times 10^{-4} \text{ m}^2$. As incertezas de f e R são da ordem de 1 %.

Fig. 4.21: Constante dielétrica ε_d em função do campo elétrico E , para uma amostra de MB14 puro na fase B_2 . A linha no centro do gráfico destaca o ponto em que o campo é nulo. $T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = (25 \pm 1) \mu\text{m}$, $A_C = (1,69 \pm 0,10) \times 10^{-4} \text{ m}^2$, $V_m = (0,16 \pm 0,04) \text{ V}_{\text{rms}}$, $f = 1 \text{ kHz}$ e $R = 10 \text{ k}\Omega$. As incertezas de f e R são da ordem de 1 %.

Fig. 4.22: Oscilogramas dos componentes do circuito para aplicação de campo elétrico variável sobre uma amostra de MB14 na fase B_2 , confinada em uma cela isolada eletricamente (ver Figs. 2.4 ou 3.3). $V(t)$ é a tensão aplicada ao circuito por um gerador de sinais, $V_R(t)$ é a tensão sobre o resistor R e $V_{\text{cela}}(t)$ é a tensão sobre a cela. Os três componentes estão em série.

Fig. 4.23: Tensão medida sobre o resistor auxiliar R [$V_R(t)$, em preto] e tensão triangular aplicada [$V(t)$, em azul] em função do tempo, para a fase B_2 do MB14. A linha vermelha mostra o instante em que o campo elétrico E – e conseqüentemente $V(t)$ – é igual a zero. $T = 139,3 \text{ }^\circ\text{C}$, $f = (66,71 \pm 0,09) \text{ Hz}$, $V_m/d = (4,4 \pm 0,4) \text{ V}/\mu\text{m}$, $d = (22,8 \pm 0,5) \mu\text{m}$ e $A_C = (1,07 \pm 0,16) \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

Fig. 4.24: Tensão medida sobre o resistor auxiliar R , $V_R(t)$, em função do tempo (trecho de meio período do oscilograma), para a fase B_2 do MB14. A reta azul foi escolhida arbitrariamente para representar a contribuição, supostamente linear, dos termos resistivo e capacitivo. Os círculos vermelhos, nas regiões dos máximos da tensão aplicada, destacam a diferença entre a reta e o trecho não linear de tensão. $T = 139,3 \text{ }^\circ\text{C}$, $f = (69,93 \pm 0,09) \text{ Hz}$, $V_m/d = (4,0 \pm 0,4) \text{ V}/\mu\text{m}$, $d = (22,8 \pm 0,5) \mu\text{m}$ e $A_C = (1,07 \pm 0,16) \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

Fig. 4.25: Trecho de um período do oscilograma da fase isotrópica de uma amostra de MB14. Tensão medida sobre o resistor auxiliar R [$V_R(t)$, em (preto)] e tensão aplicada [$V(t)$, em (azul)], ambas em função do tempo. A linha vermelha é a curva obtida a partir da equação (2.30) da Seção 2.3.2. $T = 153,4$ °C, $V_m/d = (4,0 \pm 0,4)$ V/ μm , $f = (69,93 \pm 0,09)$ Hz, $d = (22,8 \pm 0,5)$ μm e $A_C = (1,07 \pm 0,16) \times 10^{-4}$ m² [10]. 98

Fig. 4.26: Fase B₂ de uma amostra de MB14. (a) $V_R(t)$, antes da subtração (em preto), curva teórica (em vermelho) correspondente às contribuições resistiva e capacitiva a serem subtraídas de $V_R(t)$, e tensão aplicada [$V(t)$] em azul [10]; (b) $V_R(t)$ subtraído, correspondente à contribuição da polarização espontânea, $V_P(t)$. Trecho de um período do oscilograma. $V_m/d = (4,0 \pm 0,4)$ V/ μm , $f = (69,93 \pm 0,09)$ Hz, $d = (22,8 \pm 0,5)$ μm , $A_C = (1,07 \pm 0,16) \times 10^{-4}$ m² e $T = 139,3$ °C. 99

Fig. 4.27: Fase B₂ de uma amostra de MB14. Tensão medida sobre o resistor auxiliar R , $V_R(t)$, em função do tempo (trecho de um período do oscilograma), e curvas de ajuste de sua linha de base. A linha vermelha é a curva gerada numericamente pelo método da Seção 2.3.2 [mesma da Fig. 4.26(a)], e a linha azul é a curva do polinômio ímpar de ordem 3. $V_m/d = (4,0 \pm 0,4)$ V/ μm , $f = (69,93 \pm 0,09)$ Hz, $d = (22,8 \pm 0,5)$ μm , $A_C = (1,07 \pm 0,16) \times 10^{-4}$ m² e $T = 139,3$ °C. 101

Fig. 4.28: Gráficos de $P \times E$ obtidos a partir de oscilogramas de tensão triangular subtraídos de contribuições lineares. (a) a reta não subtrai toda a região entre as duas bandas, próxima do zero do campo aplicado; (b) a reta passa acima da região entre as duas bandas; (c) a reta é escolhida de forma que a histerese resultante passe pelo centro da figura ($P = 0$ para $E = 0$). Porém, as extremidades não saturam. 102

Fig. 4.29: Densidade de polarização espontânea em função do campo elétrico triangular aplicado. A linha vermelha mostra o valor máximo de densidade de polarização para o oscilograma que originou a figura. As setas vermelhas indicam o sentido de variação do campo. $T = 139,8$ °C, $V_m/d = (4,3 \pm 0,4)$ V/ μm , $f = (66,93 \pm 0,09)$ Hz, $d = (22,8 \pm 0,5)$ μm e $A_C = (1,07 \pm 0,16) \times 10^{-4}$ m². 104

Fig. 4.30: Evolução das bandas de chaveamento antiferroelétrico com a 104
temperatura, na fase B₂ do MB14 puro. A seta em vermelho indica o sentido de
variação de temperatura. $V_m/d = (4,3 \pm 0,4) \text{ V}/\mu\text{m}$, $f = (66,93 \pm 0,09) \text{ Hz}$,
 $d = (22,8 \pm 0,5) \mu\text{m}$ e $A_C = (1,07 \pm 0,16) \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

Fig. 4.31: Densidade de polarização espontânea em função da temperatura 105
(MB14 puro). As linhas vermelhas destacam as temperaturas de transição de fase
entre a fase B₃ e a fase B₂ e entre a fase B₂ e a fase isotrópica (Iso).
 $V_m/d = (4,3 \pm 0,4) \text{ V}/\mu\text{m}$, $f = (66,93 \pm 0,09) \text{ Hz}$, $d = (22,8 \pm 0,5) \mu\text{m}$ e
 $A_C = (1,07 \pm 0,16) \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

Fig. 4.32: Oscilograma de $V_R(t)$ do MB14 na fase B₂, já subtraído do polinômio 106
ímpar de ordem 3. É possível notar uma área considerável da curva que não
pertence às bandas correspondentes à densidade de polarização. $T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$,
 $V_m/d = (8,0 \pm 0,4) \text{ V}/\mu\text{m}$, $f = (34,99 \pm 0,09) \text{ Hz}$, $d = (25 \pm 1) \mu\text{m}$ e
 $A_C = (1,69 \pm 0,10) \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

Fig. 4.33: Oscilograma de $V_P(t)$ do MB14 na fase B₂. A linha vermelha é um 107
exemplo de ajuste, obtido a partir da equação (2.72) para materiais ferroelétricos.
 $T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$, $f = (34,99 \pm 0,09) \text{ Hz}$, $V_m/d = (8,0 \pm 0,4) \text{ V}/\mu\text{m}$, $d = (25 \pm 1) \mu\text{m}$ e
 $A_C = (1,69 \pm 0,10) \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

Fig. 4.34: Viscosidades efetivas em função da temperatura, para uma amostra de 108
MB14 na fase B₂. Os valores representados por quadrados azuis foram obtidos
sem a subtração da área relacionada à contribuição dielétrica, e por integração
direta dos pontos experimentais. Os triângulos vermelhos são valores obtidos após
a subtração da área adicional, também por integração direta dos pontos
experimentais. Os círculos verdes são valores obtidos após a subtração da área
adicional, por meio do modelo da Seção 2.3.3. $V_m/d = (4,3 \pm 0,4) \text{ V}/\mu\text{m}$,
 $f = (66,93 \pm 0,09) \text{ Hz}$, $d = (22,8 \pm 0,5) \mu\text{m}$ e $A_C = (1,07 \pm 0,16) \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

Fig.4.35: Viscosidade efetiva em função da temperatura para uma amostra de 109
MB14 na fase B₂. Valores obtidos após a subtração da área adicional, por meio do
modelo da Seção 2.3.3. $V_m/d = (4,3 \pm 0,4) \text{ V}/\mu\text{m}$, $f = (66,93 \pm 0,09) \text{ Hz}$,
 $d = (22,8 \pm 0,5) \mu\text{m}$ e $A_C = (1,07 \pm 0,16) \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

Fig. 4.36: Evolução temporal de $V_R(t)$ do MB14 na fase B₂ (trecho de meio 110 período). As linhas de 1 a 4 em vermelho destacam o máximo das bandas. As duas bandas externas (1 e 4) correspondem ao domínio racêmico, e as duas bandas internas (2 e 3) ao domínio homoquiral. A linha cinza indica o instante em que o campo aplicado é nulo. A seta em vermelho à direita do gráfico mostra o sentido da evolução temporal. $V_m/d = (8,0 \pm 0,4) \text{ V}/\mu\text{m}$, $f = (34,99 \pm 0,09) \text{ Hz}$, $d = (25 \pm 1) \mu\text{m}$, $A_C = (1,69 \pm 0,10) \times 10^{-4} \text{ m}^2$ e $T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$.

Fig. 4.37: Evolução temporal de $V_R(t)$ do MB14 da fase B₂ (trecho de meio 111 período). A linha cinza indica o instante em que o campo aplicado é nulo. A linha vermelha destaca o máximo da banda do trecho de crescimento do campo, correspondente ao campo coercivo E_C do domínio homoquiral $[(3,1 \pm 0,4) \text{ V}/\mu\text{m}]$. A linha verde marca o instante em que o campo aplicado é máximo $[V_m/d = (4,8 \pm 0,4) \text{ V}/\mu\text{m}]$. A seta em vermelho, à direita do gráfico, mostra o sentido da evolução temporal. $T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$, $f = (34,99 \pm 0,09) \text{ Hz}$, $d = (25 \pm 1) \mu\text{m}$ e $A_C = (1,69 \pm 0,10) \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

Fig. 4.38: Parte da tensão medida sobre o resistor R associada à polarização 113 espontânea, $V_P(t)$, de dois oscilogramas: um correspondente ao domínio homoquiral (azul) e outro ao domínio racêmico (preto). (a) $V_R(t)$ subtraído apenas do polinômio ímpar de ordem 3. As linhas vermelha e verde são os ajustes polinomiais para a subtração a área residual, associada à contribuição dielétrica; (b) Oscilogramas do gráfico (a) após a subtração da contribuição dielétrica. As linhas vermelha e verde são os ajustes com base na equação (2.72), utilizados para a obtenção da viscosidade. $T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$, $f = (34,99 \pm 0,09) \text{ Hz}$, $V_m/d = (8,0 \pm 0,4) \text{ V}/\mu\text{m}$, $d = (25 \pm 1) \mu\text{m}$ e $A_C = (1,69 \pm 0,10) \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

ÍNDICE DE TABELAS

3. Técnicas, arranjos e procedimentos experimentais

Tabela 3.1: Fases e temperaturas de transição da molécula MB14. 60

Tabela 3.2: Fases e temperaturas de transição da molécula MB14Cl. 60

4. Resultados e discussões

Tabela 4.1: Fases (nomes abreviados) e temperaturas de transição de amostras de MB14 misturadas a hexadecano (“hex.”), obtidas por medidas de *DSC* à taxa de 3 °C/min. As porcentagens indicam concentração em massa. O travessão “—” indica ausência de fase. Os dados para o MB14 puro foram retirados do artigo de G. Heppke e colaboradores^[1]. 70

Tabela 4.2: Fases e temperaturas de transição de amostras de MB14Cl misturadas a hexadecano (“hex.”), obtidas por medidas de *DSC* à taxa de 3 °C/min. As porcentagens indicam concentração em massa. O travessão “—” indica ausência de fase^[3]. 72

Tabela 4.3: Larguras à meia altura w dos ajustes gaussianos das bandas da região de ângulos pequenos, e distâncias intercamadas d correspondentes, obtidas a partir da lei de Bragg. Bandas presentes nas curvas de espalhamento da mesofase B₂ das amostras de MB14Cl pura (80 °C) e MB14Cl com 20 % (79 °C) e 40 % (68 °C) em massa de hexadecano. 83

1. INTRODUÇÃO

1.1. Cristais líquidos

Ao contrário do conhecimento comum, nem todos os materiais existem apenas nas fases sólida, líquida ou gasosa. Alguns materiais orgânicos apresentam fases intermediárias ao transitarem do estado sólido cristalino para o estado líquido isotrópico. Essas fases intermediárias, ou mesofases, possuem propriedades mecânicas e de simetria semelhantes, em alguns aspectos, tanto às de um líquido isotrópico como às de um cristal. Por isso elas também são chamadas de fases mesomórficas ou cristais líquidos^[1].

Por um cristal nós entendemos um conjunto de componentes – moléculas ou grupos de moléculas – regularmente posicionados, de tal forma que seus centros de massa formam uma rede periódica tridimensional. Já em um líquido isotrópico os centros de massa não estão ordenados em uma rede, o que dá a característica de fluidez ao líquido, inexistente no cristal^[2].

A descoberta dos cristais líquidos em 1888 é creditada ao botânico austríaco Friedrich Reinitzer, ao estudar a função do colesterol em plantas^[3]. O nome cristal líquido foi dado por Otto Lehmann ao estudar amostras fornecidas por Reinitzer, cujas estruturas químicas ficaram conhecidas apenas em 1936^[4]. Nas décadas de 20 e 30 os estudos com raios X mostraram que os cristais líquidos são mais ordenados que os líquidos isotrópicos, porém menos ordenados que os sólidos cristalinos.

Um cristal líquido é um sistema que apresenta algum grau de ordenamento, mas que ao mesmo tempo se comporta como um líquido em pelo menos uma direção no espaço. Podemos classificar as fases líquido-cristalinas dependendo de como estas características se apresentam no material, isto é, de acordo com o tipo de ordenamento molecular^[2]:

- **fase nemática:** formada por moléculas não-esféricas orientadas preferencialmente em uma direção (ordem orientacional de longo alcance, uniaxial e biaxial), embora não haja ordenamento de seus centros de massa (não há ordenamento posicional de longo alcance). Ver Fig. 1.1.

Fig. 1.1: Estrutura da fase nemática uniaxial formada por moléculas alongadas (a) e por moléculas na forma de disco (b). O vetor $\mathbf{n}$ representa a direção preferencial de orientação.

- **fase colestérica:** semelhante à nemática em escala local, mas em larga escala observa-se que o vetor diretor $\mathbf{n}$, que representa a direção preferencial das moléculas, muda gradativamente de direção. Sua configuração forma uma hélice cujo eixo é perpendicular ao vetor diretor. Ver Fig. 1.2.

Fig. 1.2: Estrutura da fase colestérica. No esquema ao lado, o vetor diretor $\mathbf{n}$ é paralelo ao plano formado pelos eixos xy , e possui direção diferente para cada posição ao longo do eixo z . Sua direção muda gradativamente, na forma de uma hélice de eixo paralelo a z . Os planos foram desenhados apenas para uma melhor visualização do arranjo, não tendo nenhum sentido físico.

- **fase esmética:** ordenamento unidimensional, ou, visto de outra forma, um conjunto de camadas líquidas bidimensionais, separadas umas das outras por uma distância bem definida. É mais viscosa que as fases nemática e colestérica, de consistência fluida. Há vários tipos de fases esméticas, dentre as quais os três principais são:

- esmética A: embora não haja ordem posicional de longo alcance dentro das camadas – o que dá uma característica fluida às mesmas – as moléculas se orientam paralelamente à normal à camada (sistema uniaxial). A espessura das camadas é igual ao comprimento máximo das moléculas. Há probabilidade alta de difusão intercamadas. Ver Fig. 1.3.

Fig. 1.3: Estrutura da fase esmética do tipo A. Os traços aproximadamente verticais representam as moléculas alongadas. As linhas horizontais foram desenhadas apenas para uma melhor visualização do arranjo, não tendo nenhum sentido físico.

- esmética hexática ou esmética B: as moléculas possuem ordenamento posicional de curto alcance dentro das camadas, formando uma rede triangular, o que faz com que elas não sejam tão fluidas como no caso das fases esmélicas A e C. Apesar dessa ordem posicional, a fase esmética B não pode ser considerada como uma fase cristalina por possuir propriedades mecânicas diferentes das de uma fase com ordenamento tridimensional. É uniaxial como a fase esmética A.
- esmética C: a espessura das camadas é significativamente menor que o comprimento das moléculas, o que evidencia uma inclinação do eixo molecular em relação à normal à camada. Em alguns materiais, o ângulo de inclinação depende da temperatura. As camadas possuem a mesma fluidez que as da fase esmética A, porém a probabilidade de difusão intercamadas já não é tão alta. Ver Fig. 1.4.

Fig. 1.4: Estrutura da fase esmética C. θ representa o ângulo de inclinação do vetor diretor $\mathbf{n}$ em relação à normal à camada. As linhas horizontais foram desenhadas apenas para uma melhor visualização do arranjo, não tendo nenhum sentido físico.

- **fase colunar:** usualmente composta por moléculas na forma de discos (diferentemente das fases descritas anteriormente, formadas por moléculas alongadas), possui ordenamento bidimensional, podendo ser descrita como um conjunto de colunas de consistência fluida formados por moléculas empilhadas.

De uma forma mais geral, todos os cristais líquidos podem ser classificados em duas categorias: cristais líquidos termotrópicos e liotrópicos^[1,2,5].

Nos cristais líquidos termotrópicos, as transições de fase ocorrem pela mudança de temperatura e pressão. Possuem aplicação prática na área tecnológica, como, por exemplo, na fabricação de monitores eletro-ópticos e sensores de temperatura e pressão.

Os cristais líquidos liotrópicos são caracterizados por moléculas alongadas (soluto), em geral com uma extremidade polar e outra apolar, imersas em um solvente isotrópico que pode ser formado por moléculas polares ou apolares. O modo como essas moléculas interagem determinará o tipo de ordenamento presente. A concentração de soluto é o parâmetro usualmente escolhido para ser variado e, conseqüentemente, afetar as transições de fase. Outros parâmetros são a temperatura e a pressão.

1.2. Ferroeletricidade em cristais líquidos

A polarização elétrica dependente da temperatura, ou piroeletricidade, é conhecida desde tempos antigos pela observação da capacidade de atração de outros objetos que certos corpos possuem depois de aquecidos^[6]. O estudo dos materiais piezoelétricos por Jacques e Pierre Curie^[7] levou à descoberta da piezoeletricidade – polarização elétrica pela aplicação de tensão mecânica – em 1880. Debye^[8] formulou em 1912 a hipótese de que certas moléculas possuem momento de dipolo permanente, em analogia com as substâncias paramagnéticas do modelo de Langevin. Mas apenas o trabalho de Joseph Valasek^[9] em 1920 com o sal de Rochelle mostra experimentalmente a existência de polarização elétrica espontânea – ferroeletricidade – em um material. Até 1935, o cristal de Rochelle, $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, era o único material ferroelétrico conhecido^[6]. Entre 1935 e 1938 é produzida em Zurich^[10] a primeira série de cristais ferroelétricos – KDP (KH_2PO_4) e ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). O estudo de materiais cristalinos indicou que:

- Onze classes cristalinas possuem centro de simetria e não são polares. Sofrem deformação que não se altera com a inversão do campo elétrico aplicado – eletrostrição.
- De 21 classes cristalinas sem centro de simetria, 20 apresentam polarização elétrica espontânea quando sujeitas à tensão mecânica – piezoeletricidade.
- De 20 classes piezoelétricas, 10 possuem um único eixo polar e apresentam polarização elétrica espontânea – ferroeletricidade – que em geral não é observada por ser cancelada pelas cargas livres. O fluxo de cargas com a mudança de temperatura – efeito piroelétrico – é observado.
- Um cristal é ferroelétrico quando possui duas orientações de polarização espontânea que podem ser trocadas (chaveadas) uma pela outra com a aplicação de um campo elétrico externo. Os dois estados apresentam a mesma estrutura cristalina e são diferentes apenas pelo sentido do vetor densidade de polarização.

- Existe uma temperatura, a temperatura de Curie, na qual o material sofre uma transição de fase de um estado não ferroelétrico para um estado ferroelétrico. A transição pode ser de primeira ou de segunda ordem.
- O cristal é denominado antiferroelétrico quando possui sub-redes com polarizações iguais, mas de sentidos opostos – densidade de polarização macroscópica nula – e é denominado ferrielétrico quando as polarizações antiparalelas não se cancelam completamente.

Em 1965, Kapustin e Vistin^[11] reivindicam a primeira observação de ferroeletricidade em cristais líquidos. Foi demonstrado^[12] porém que eles observavam uma figura de histerese associada à instabilidade eletrohidrodinâmica, e não à ferroeletricidade.

Em 1974, os químicos L. Liébert, L. Strzelecki e P. Keller sintetizaram o primeiro cristal líquido ferroelétrico – DOBAMBC ($C_{31}H_{43}NO_3$) – tendo por base um modelo de R. B. Meyer^[13]. A fase antiferroelétrica do cristal líquido utilizado no nosso trabalho – fase B₂ – possui estrutura semelhante ao DOBAMBC, recebendo o nome de esmética C quiral, SmC*.

Em 1996^[14] foi sintetizado o primeiro cristal líquido ferroelétrico formado por moléculas não quirais; moléculas com formato de banana, capazes de desenvolver coletivamente uma estrutura quiral^[15].

Na fase esmética C, como mencionado anteriormente (Fig. 1.4), as moléculas estão arranjadas em camadas, com os eixos de simetria paralelos entre si e inclinados em relação à normal aos planos imaginários que separam as camadas. Cada camada é um líquido bidimensional. A fase esmética C possui simetria monoclinica – C_{2h}. Há um eixo de simetria perpendicular ao eixo maior da molécula, um plano de reflexão normal ao eixo de simetria e um centro de inversão. Pelo princípio de Curie – segundo o qual qualquer propriedade física de um meio deve incluir os elementos de simetria e ponto do meio – a fase esmética C, SmC, não pode ser ferroelétrica. Se a molécula é quiral, o plano de simetria e o centro de inversão são eliminados, e a fase – agora denominada esmética C quiral – adquire simetria C₂ e a polarização elétrica espontânea passa a ser permitida pelas operações de simetria, com o vetor densidade de polarização **P** sempre perpendicular ao diretor **n** da molécula e à direção normal à camada. Na fase SmA, as moléculas estão organizadas em camadas, mas a inclinação do diretor da molécula em

relação aos planos imaginários que separam as camadas é nula – simetria D_{∞} . Em resumo, a estrutura esmética C quiral é a estrutura líquido-cristalina mais simples que permite a existência de ferroeletricidade (Fig. 1.5)^[16]. Ela pode estar presente tanto em cristais líquidos termotrópicos formados por moléculas quirais alongadas como por moléculas com formato de banana^[15].

Fig. 1.5: Estrutura esmética C quiral. O cone ilustra a mudança de orientação do vetor diretor n da molécula da camada (a) até a camada (i). Também são representados a projeção de n no plano da camada, $n_{\perp}$, e o vetor densidade de polarização elétrica P de cada camada, sempre perpendiculares entre si. O eixo pontilhado y indica a direção normal ao plano das camadas, e é perpendicular a $n_{\perp}$ e a P .

1.3. Moléculas banana

1.3.1. Considerações iniciais

Desde 1929 já se sabe que moléculas “dobradas em seu centro” ou moléculas banana (Fig. 1.6) podem formar fases líquido-cristalinas^[17]. Entretanto, o interesse no

estudo dessas moléculas só surgiu muitos anos mais tarde com a descoberta do chaveamento polar^[14].

Fig. 1.6: Estrutura típica de uma molécula banana. As esferas de cor cinza representam moléculas de carbono; as de cor branca, moléculas de hidrogênio; as vermelhas, oxigênio e as azuis, nitrogênio.^[18]

As moléculas banana formam cristais líquidos com características termotrópicas e uma estrutura em camadas, semelhante a uma fase esmética, embora com características distintas das fases esméticas usuais, formadas por moléculas alongadas. O seu formato singular induz um empacotamento das moléculas, que é o responsável pelo ordenamento polar observado. Outro aspecto interessante dessas moléculas é que esse ordenamento polar pode induzir quiralidade nas camadas, embora as moléculas banana sejam individualmente aquirais^[15]. A Fig. 1.7 ajuda a entender este comportamento:

Fig. 1.7: Moléculas banana aquirais formando uma fase quiral.^[18]

Se as moléculas banana estão inclinadas em relação à normal à camada (vetor vermelho na figura) e há uma orientação preferencial da dobra da molécula (direção do vetor verde), então os vetores que representam estas direções juntamente com o vetor

que indica a direção para a qual a molécula se inclina (vetor azul na figura) formarão um sistema ortogonal que pode obedecer ao sentido horário ou anti-horário (dado pela mão esquerda ou pela mão direita na figura, respectivamente). Os sistemas horário e anti-horário são imagens especulares um do outro não idênticas, e por isso chamadas quirais. Mas se pensarmos apenas na molécula, sem considerarmos sua orientação na camada, ela e sua imagem especular são idênticas, e, portanto, aquirais. Caso haja um momento de dipolo associado à direção da dobra, essa direção será o eixo polar (eixo do vetor verde), que é responsável pela ferroeletricidade ou pela antiferroeletricidade do arranjo.

As moléculas banana consistem de um conjunto de anéis benzênicos (a quantidade de anéis pode variar de 5 a 7) ligados em suas extremidades a cadeias do tipo alquil ou alquiloxi. A conformação da dobra (cujo ângulo é denominado α) é determinada por difração de raios X e ressonância magnética nuclear^[19]. Para uma mesma estrutura de anéis benzênicos é possível obter várias moléculas banana diferentes, ou homólogos, bastando para isso alterar as cadeias em suas extremidades. Cada nova molécula obtida pode apresentar diferentes temperaturas de transição e/ou diferentes fases^[20].

Uma nova nomenclatura foi criada para caracterizar as fases em que a molécula banana pode se apresentar. Até o momento, 7 fases são conhecidas, denominadas B₁, B₂... e B₇^[20]. Na Fig. 1.8 vemos texturas de microscopia óptica de algumas dessas fases. A seguir é dada uma breve descrição de cada uma delas, com exceção da fase B₂, que será tratada em mais detalhes na Seção 1.4.2.

- **B₁:** Fase com ordenamento retangular bidimensional, também designada SmA'_b ou X_{B1}. Parâmetro de ordem $S = 0,84$, independente da temperatura. Ângulo de dobra α da molécula em torno de 120°. Textura em forma de leque ou mosaico, dependendo da fase anterior, na região de temperatura mais alta.
- **B₃:** Fase esmética com ordenamento intracamada, considerada cristalina. Conseqüentemente, não é considerada mesofase. Também designada SmX₂, Hex B_b ou XB₃.
- **B₄:** Também denominada SmX₃, ou *Sm Blue* devido ao seu azul intenso. Possui estrutura cristalina semelhante à fase B₃, porém com decréscimo do ordenamento de longo alcance. Também não é considerada mesofase. Assim

como na fase B_2 , as moléculas formam uma estrutura quiral, induzindo uma superestrutura helicoidal, embora as moléculas sejam aquirais.

fase B_1

fase B_2

fase B_3

fase B_4

Fig. 1.8: Texturas de microscopia óptica (polarizadores cruzados) de algumas fases formadas por moléculas banana.^[18]

- **B_5 :** Também designada M2. É semelhante à fase B_2 em vários aspectos, como textura, parâmetro de ordem S ($\sim 0,82$), ângulo de dobra α da molécula e simetria. A resposta eletro-óptica também é comparável à da fase B_2 , mas por apresentar alta condutividade elétrica, medidas quantitativas não puderam ser realizadas na fase B_5 . Apresenta uma ordem de curto alcance intracamada, tornando-a mais viscosa que a fase B_2 . Ainda assim, um campo elétrico externo é capaz de reorientar a amostra facilmente.
- **B_6 :** Apresenta textura na forma de leque, semelhante à de uma fase SmA. No entanto, o espaçamento entre as camadas é menor que a metade do comprimento das moléculas, indicando uma estrutura de camadas intercaladas. As moléculas apresentam ângulo de dobra em torno de 123° , e uma inclinação em torno de 26° em relação à normal à camada.

- **B₇**: Pouco se sabe sobre o arranjo molecular desta fase. Parece não apresentar ordenamento intracamada, mas até o momento as tentativas de desenvolver um modelo estrutural não foram bem sucedidas. Apresenta texturas diferentes dependendo da velocidade de esfriamento, tipo de molécula ou espaçamento do porta-amostra. Muitas delas não se comparam a nenhuma textura das outras fases B. Outras, semelhantes à textura da fase B₄, indicam a presença de uma estrutura helicoidal. Apresenta chaveamento eletro-óptico, assim como as fases B₂ e B₅.

1.3.2. A mesofase B₂

Dentre as várias fases já estudadas, uma das mais interessantes é a mesofase B₂, por ser a que apresenta o chamado chaveamento polar. As moléculas se reorientam sob aplicação de campo elétrico a partir de um valor crítico, assumindo um arranjo ferroelétrico.

Dois arranjos diferentes são possíveis, formando dois domínios coexistentes no material: o homoquiral [Fig. 1.9(a)] e o racêmico [Fig. 1.9(b)]. Ambos apresentam um arranjo antiferroelétrico em camadas adjacentes na ausência de campo elétrico externo. A principal diferença entre eles é o sentido da inclinação das moléculas em relação à normal à camada.

Fig. 1.9: Desenho esquemático dos arranjos moleculares homoquiral (a) e racêmico (b) na ausência de campo elétrico externo.^[18]

Na Fig. 1.9, cada seqüência horizontal de moléculas representa uma camada esméctica. A cruz no centro da molécula representa o momento de dipolo “entrando” na

folha de papel, e a bolinha no centro da molécula representa o momento de dipolo “saindo” da folha de papel. As cores diferentes representam sentidos opostos de quiralidade. Em (a), o sentido de inclinação da molécula em relação à normal à camada se alterna (anticlínico), enquanto em (b) é sempre o mesmo (sinclínico).

Na verdade, o acoplamento entre as camadas a campo nulo forma uma estrutura semelhante à esmética C quiral discutida na Seção 1.2 (ver Fig. 1.5), porém com duas hélices entrelaçadas, ao longo das quais os vetores densidade de polarização se apresentam em sentidos quase antiparalelos em camadas adjacentes. A pequena discrepância entre os vetores densidade de polarização é de um ângulo δ relacionado ao passo de cada hélice. Para fins de simplificação, consideraremos que o acoplamento entre as camadas a campo nulo é perfeitamente antiferroelétrico. O caráter helicoidal do arranjo molecular será omitido no desenho esquemático da Fig. 1.9 e nos seguintes.

A Fig. 1.10 apresenta os mesmos domínios homoquiral [Fig. 1.10(a)] e racêmico [Fig. 1.10(b)] sob aplicação de um campo elétrico externo acima de um valor crítico E_C , também chamado campo coercivo de Landau^[21]. O sentido do campo é “saindo” da folha de papel. Vale notar que o arranjo homoquiral se torna sinclínico e o arranjo racêmico se torna anticlínico. No entanto, o sentido da quiralidade não se altera com o chaveamento: no domínio racêmico, a quiralidade gerada pelas moléculas banana se alterna de uma camada para outra, enquanto no domínio homoquiral a quiralidade é contínua.

Fig. 1.10: Desenho esquemático dos arranjos homoquiral (a) e racêmico (b) sob aplicação de campo a partir de um valor crítico E_C .^[18]

Este comportamento, chamado chaveamento polar, ou mais especificamente chaveamento antiferroelétrico, abre margem a futuras aplicações tecnológicas para este material, despertando grande interesse de estudo nos últimos anos^[14,15,19,22-26]. O arranjo

sinclínico possui birrefringência alta, enquanto o arranjo anticlínico possui birrefringência baixa. Portanto, o chaveamento entre os estados ferro e antiferroelétrico de um material significa o chaveamento de sua birrefringência e de seu grau de transparência. As Figuras 1.11 e 1.12 mostram as texturas características do chaveamento antiferroelétrico para cada um dos tipos de domínio. Ao lado de cada textura são mostrados os desenhos esquemáticos dos arranjos moleculares correspondentes, apresentados anteriormente nas Figuras 1.9 e 1.10.

Fig. 1.11: Textura da mesofase B_2 . Efeito do chaveamento polar na textura do domínio homquiral. (a) $E = 0$; (b) $E > E_C$.^[18]

Fig. 1.12: Textura da mesofase B_2 . Efeito do chaveamento polar na textura do domínio racêmico. (a) $E = 0$; (b) $E > E_C$.^[18]

1.4. Motivações e objetivos do trabalho

Ao medir a corrente elétrica através de uma amostra de cristal líquido ferro ou antiferroelétrico em função da tensão aplicada, é possível calcular a densidade de polarização espontânea do material, além de estudar algumas de suas propriedades físicas. A tensão aplicada pode ser do tipo senoidal^[27,28], triangular^[29] ou quadrada^[30] em função do tempo, entretanto a mais usada é sem dúvida a tensão triangular. É necessário subtrair da corrente total medida os componentes proporcionais à tensão aplicada – relacionado à resistência do material – e à derivada da tensão aplicada – associado à capacitância do material – para se obter o termo proporcional à densidade de polarização espontânea. Tanto essa subtração como o posterior tratamento da parcela da corrente proporcional à densidade de polarização são mais simples com a aplicação da tensão triangular. Entretanto, o ajuste experimental desses termos tem sido feito, até o momento, de forma empírica ou com base em modelos simplificados, que não levam em conta características importantes do sistema em questão. Por exemplo, a suposição usual é que o sistema se comporta de forma puramente ôhmica^[24]. No entanto, a aplicação de um campo da ordem de vários Volts por micrômetros pode causar variações na condutividade do material. Nesse caso, a influência do campo elétrico aplicado na condutividade da amostra nem sempre pode ser desprezada ao subtrairmos os termos de corrente, sendo determinante para o cálculo correto da densidade de polarização espontânea.

Para o tratamento dos dados de corrente associados apenas à densidade de polarização espontânea – ou seja, após a subtração das outras contribuições à corrente total –, há a possibilidade de se utilizar modelos matemáticos adequados para materiais ferro ou antiferroelétricos, em substituição aos tratamentos empíricos. No entanto, tais modelos ainda não foram aplicados às mesofases banana.

Uma característica da mesofase B₂ da grande maioria das moléculas banana é a sua existência em uma faixa de temperatura muito acima da temperatura ambiente, o que inviabiliza a aplicação tecnológica desses materiais, apesar de suas propriedades interessantes. Recentemente, mostrou-se que a mistura de um cristal líquido termotrópico composto de moléculas em forma de disco com solventes orgânicos apolares^[31] poderia produzir cristais líquidos ferroelétricos com propriedades notáveis. Observou-se que as propriedades de chaveamento eletro-óptico das soluções são, até certo ponto, melhores que as dos cristais líquidos colunares puros, já que tanto o limiar

de chaveamento como as temperaturas de transição de fase são menores^[32]. Tais resultados sugerem que as mesofases termotrópicas em solventes não-aquosos podem ser usados em dispositivos eletro-ópticos, o que serviu de motivação para explorarmos misturas similares com moléculas banana polares^[14,33].

Estudos anteriores de um material composto por moléculas banana na fase esméctica misturadas com o solvente apolar xileno mostraram^[34] que o solvente alarga consideravelmente o intervalo de ocorrência da fase com chaveamento ferroelétrico e diminui a temperatura de transição para a fase isotrópica. Tanto por razões químicas como estéricas, esperar-se-ia que as moléculas de xileno se acomodassem entre os centros rígidos das moléculas banana, enfraquecendo com isso as interações dipolo-dipolo. Entretanto, sabe-se que há uma tendência de segregação entre segmentos moleculares rígidos e flexíveis, de tal forma que segmentos similares se agrupam. Em consequência, cadeias apolares flexíveis do tipo alquil, como o xileno, devem preferir se agrupar com as cadeias laterais alifáticas das moléculas banana^[35], evitando contato com seu centro rígido e dobrado.

No presente trabalho, estudamos a polarização espontânea da fase B₂ de uma amostra de molécula banana, utilizando modelos desenvolvidos especificamente para o sistema analisado. Os resultados obtidos a partir deste novo tratamento terão uma base conceitual mais sólida que os resultados obtidos a partir de tratamentos empíricos ou aproximados. Será apresentado um modelo para a linha de base do sinal de corrente triangular, correspondente aos termos de corrente proporcionais à tensão aplicada a serem subtraídos^[36]. Tal modelo partirá da hipótese que o campo elétrico aplicado altera a condutividade do meio, o que é perfeitamente razoável para a situação estudada neste trabalho. Também apresentaremos um modelo para a parcela de corrente proporcional à densidade de polarização espontânea. Ele supõe que a corrente de polarização da fase B₂ da molécula banana se comporta de forma semelhante à de um cristal líquido ferroelétrico. A aplicação desse modelo para um cristal líquido antiferroelétrico sob a ação de um campo triangular é inédita.

Além disso, estudamos a alteração de propriedades físicas de uma amostra de molécula banana devido à adição do solvente apolar hexadecano. Com base nas modificações estruturais, de textura, nas temperaturas de transição de fase e nas propriedades dielétricas, desenvolveremos um modelo estrutural para explicar de que forma o aumento da concentração de hexadecano altera a fase B₂^[37].

No Capítulo 2 deste trabalho, serão descritos alguns conceitos básicos sobre as técnicas experimentais utilizadas, bem como os modelos que serão utilizados no estudo da polarização das amostras. O Capítulo 3 apresenta os arranjos experimentais e materiais utilizados, bem como as técnicas de preparação de amostras. Os resultados experimentais, tais como diagramas de fase, características estruturais, texturas, densidade de polarização elétrica, propriedades dielétricas e viscosidades, tanto para a molécula banana pura como para a misturada ao solvente hexadecano, serão apresentados e discutidos no Capítulo 4. Por fim, as conclusões derivadas dos resultados e discussões são descritas no Capítulo 5. No Apêndice A é apresentada a demonstração de uma equação de balanço de torques utilizada no desenvolvimento de um dos modelos, e no Apêndice B são apresentados os artigos publicados originados deste trabalho.

Referências

- [1] P. G. de Gennes e J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals – 2nd. Edition*, cap. 1, Oxford Science Publications (1993).
- [2] E. B. Priestley, P. J. Wojtowicz e P. Sheng, *Introduction to Liquid Crystals*, cap. 1, Plenum Press (1974-1975).
- [3] H. Kelker, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **165**, 1 (1988).
- [4] D. Demus, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **165**, 45 (1988).
- [5] A. M. Figueiredo Neto e S. R. A. Salinas, *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals: Phase Transitions and Structural Properties*, cap. 1, Oxford Science Publications (2005).
- [6] G. Busch, *Cond. Matt. News* **2**, 20 (1991).
- [7] J. Curie e P. Curie, *Comp. Rend.* **91**, 294 (1880).
- [8] P. Debye, *Physik. Zeitschr.* **13**, 97 (1912).
- [9] J. Valasek, *Phys. Rev.* **15**, 17 (1920).
- [10] G. Busch e P. Sherrer, *Naturwiss.* **23**, 737 (1935).
- [11] A. P. Kapustin e L. K. Vistin, *Kristallografiya* **10**, 118 (1965).
- [12] R. Williams e G. Heilmeyer, *J. Chem. Phys.* **44**, 639 (1966).
- [13] R. B. Meier, L. Liébert, L. Strzelecki e P. Keller, *J. Phys. (Paris)* **36**, L-69 (1975).
- [14] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa e H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **7**, 1231 (1996).
- [15] A. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. MacLennan, N. A. Clarck, E. Körblova e D. M. Walba, *Science* **278**, 1924 (1997).
- [16] O. G. Martins, *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Física, Universidade de São Paulo (1995).
- [17] D. Vorlander, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **62**, 2831 (1929). (antiga 5 relat. 2003)
- [18] M. Müller, *Banana Liquid Crystals Tutorial* (www.tu-berlin.de/%7Einsi/ag_heppke/banana/contents.html), Technical University of Berlin (1998).
- [19] S. Diele, S. Grande, H. Kruth, C. H. Lischka, G. Pelzl, W. Weissflog e I. Wirth, *Ferroelectrics* **212**, 169 (1998).
- [20] G. Pelzl, S. Diele e W. Weissflog, *Adv. Mater.* **11**, 707 (1999).
- [21] O. G. Martins, *Tese de Doutorado*, Instituto de Física, Universidade de São Paulo (2000).

- [22] A. Fukuda, Y. Takanishi, T. Isozaki, K. Ishikawa e H. Takezoe, *J. Mat. Chem.* **4**, 997 (1994).
- [23] G. Heppke, A. Jákli, S. Rauch e H. Sawade, *Phys. Rev. E* **60**, 5575 (1999).
- [24] M. I. Barnik, L. M. Blinov, N. M. Shtykov, S. P. Palto, G. Pelzl e W. Weissflog, *Liq. Cryst.* **29**, 597 (2002).
- [25] N. M. Shtykov, M. I. Barnik, S. P. Palto, L. M. Blinov, G. Pelzl e W. Weissflog, *J. Exp. Theor. Phys.* **94**, 637 (2002).
- [26] C. Tschierske e G. Dantlgraber, *Pramana – J. Phys.* **61**, 455 (2003).
- [27] H. Diamant e K. Drenk, *Rev. Sci. Instrum.* **28**, 30 (1957).
- [28] O. G. Martins e A. M. Figueiredo, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 2161 (2000).
- [29] K. M. Miyasato, S. Abe, H. Takezoe, A. Fukuda e E. Kuze, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, L661 (1983).
- [30] Ph. Martinot-Lagarde, *J. Phys. (France) Lett.* **38**, L37 (1997).
- [31] N. Usol'tseva, K. Praefcke, D. Singer e B. Gündogan, *Liq. Cryst.* **16**, 601 (1994).
- [32] G. Heppke, D. Krüerke, M. Müller e H. Bock, *Ferroelectrics* **179**, 203 (1996);
D. Krüerke, P. Rudquist, S. T. Lagerwall, H. Sawade e G. Heppke, *Ferroelectrics* **243**, 207 (2000).
- [33] Y. Matsunaga e S. Miyamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **237**, 311 (1993);
H. Matsuzaki e Y. Matsunaga, *Liq. Cryst.* **14**, 105 (1993).
- [34] A. Jákli, W. Cao, Y. Huang, C. K. Lee e L.-C. Chien, *Liq. Cryst.* **28**, 1279 (2001).
- [35] F. Dowell, *Phys. Rev. A* **28**, 3520 (1983).
- [36] O. G. Martins, G. Barbero, A. M. Pedreira, A. Jákli, H. Sawade e A. M. Figueiredo Neto, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 212904 (2006).
- [37] M. Y. M. Huang, A. M. Pedreira, O. G. Martins, A. M. Figueiredo e A. Jákli, *Phys. Rev. E* **66**, 031708 (2002).

2. FUNDAMENTOS DAS TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E TEORIAS

2.1. Análise estrutural por difração de raios X

A técnica de difração de raios X foi utilizada neste trabalho para se obter informações sobre a estrutura das mesofases banana, em seu estado puro e misturado ao solvente hexadecano. A seguir são descritos alguns conceitos relevantes para o entendimento desta técnica.

2.1.1. Difração de raios X e lei de Bragg^[1]

Um feixe de raios X difratado por átomos de um cristal pode ser definido como um feixe composto de um grande número de raios espalhados que interferem construtivamente.

Os raios X gerados no tubo de raios catódicos, após passarem pelo monocromador, são direcionados na forma de um feixe com o uso de um colimador (o uso do colimador será detalhado mais adiante). Se encontrar em seu caminho um obstáculo formado por átomos dispostos de forma periódica, como em um cristal ou cristal líquido, parte do feixe de raios X será difratado por esses átomos. O modo como se dá a difração do feixe traz informações sobre o ordenamento dos átomos do material. O esquema da Fig. 2.1 ilustra esse processo.

Fig. 2.1: Difração de raios X por um cristal.

Para que os raios espalhados pelos diferentes planos cristalográficos estejam em fase, a diferença de caminho entre eles deve ser igual a um número inteiro de comprimentos de onda, isto é:

$$\overline{ML} + \overline{LN} = n \lambda , \quad (2.1)$$

onde n é um número inteiro e λ é o comprimento de onda dos raios X. Tanto $\overline{ML}$ como $\overline{LN}$ podem ser obtidos em função da distância entre os planos do cristal nos quais os raios incidem, d' , e do ângulo de incidência dos raios, θ :

$$\overline{ML} = \overline{LN} = d' \sen \theta . \quad (2.2)$$

Substituindo a expressão (2.2) na (2.1), obtemos:

$$n \lambda = 2 d' \sen \theta , \quad (2.3)$$

onde n é chamado ordem de reflexão. Esta relação foi formulada pela primeira vez em 1912 por W. L. Bragg e é, por isso, chamada lei de Bragg. Ela dá a condição essencial para que ocorra difração.

Vale destacar duas características geométricas importantes: o feixe incidente, a normal ao plano refletor e o feixe difratado são sempre coplanares, e o ângulo entre o feixe incidente e o feixe difratado é 2θ . Este ângulo é conhecido como ângulo de difração ou ângulo de espalhamento, e é o ângulo em geral medido experimentalmente.

Se lembrarmos que $(\sen \theta)$ não pode exceder a unidade, então:

$$\frac{n\lambda}{2d'} = \sen \theta < 1 , \quad (2.4)$$

ou seja, $n\lambda$ deve ser menor que $2d'$. Como o menor valor de n para difração é 1, a condição para difração a qualquer ângulo observável 2θ é:

$$\lambda < 2d' . \quad (2.5)$$

Se reescrevermos a lei de Bragg na forma

$$\lambda = 2 \frac{d'}{n} \sin \theta , \quad (2.6)$$

poderemos considerar uma reflexão de qualquer ordem como uma reflexão de primeira ordem causada por planos distantes de d'/n entre si. Chamando d'/n simplesmente de d , teremos finalmente

$$\lambda = 2 d \sin \theta , \quad (2.7)$$

que é a forma mais usual da lei de Bragg.

2.1.2. Análise estrutural por método de difração em geometria de Laue

Experimentalmente, a lei de Bragg pode ser aplicada de duas formas: usando um cristal com planos de espaçamento d conhecidos para medir θ , e com isso determinar o comprimento de onda da radiação usada; ou usando raios X de λ conhecido para medir θ , e então determinar o espaçamento d para vários planos em um cristal. A primeira forma é denominada espectroscopia de raios X, e a segunda, utilizada neste trabalho, análise de estrutura. A análise de estrutura de um material por difração de raios X pode ser feita com o uso de um difratômetro, e um dos métodos mais utilizados é a difração em geometria de Laue. Esta geometria se apresenta em duas formas: de retro-espalhamento e de transmissão, que diferem na posição onde o detector de feixe difratado é colocado^[1]. Um esquema simplificado da geometria de Laue de transmissão utilizada em nosso trabalho é mostrado na Fig. 2.2.

Fig. 2.2: Desenho esquemático de um arranjo do tipo Laue de transmissão.

Na Fig. 2.2, o feixe incidente de raios X (ilustrado em vermelho) é gerado no tubo de raios X (*A*), atravessa a janela de saída, é monocromatizado por um cristal de grafite (*B*), e passa pelo colimador (*C*). Em seguida o feixe atinge a amostra (*D*) colocada no suporte (*E*). Após o espalhamento, os feixes difratados atingem o detector (*G*) – um filme fotossensível ou uma placa de imagem – formando a figura de difração do material (também denominado padrão de difração ou difratograma). A maior parte do feixe incidente atravessa a amostra sem ser espalhada – feixe direto – e não traz nenhuma informação sobre a estrutura do material. Se atingir o detector, o feixe direto gerará um sinal de intensidade excessivamente alta que pode ofuscar em contraste os demais sinais dos feixes espalhados. Para evitar este problema, uma pequena peça de chumbo – o *beam stopper* (*F*) – é posicionado no caminho do feixe direto, logo antes do detector. Ele também serve para determinar o centro da placa, correspondente ao ângulo de espalhamento $2\theta = 0$.

O ângulo 2θ é facilmente obtido através da relação:

$$\tan 2\theta = \frac{r}{DAF}, \quad (2.8)$$

onde r é a distância do feixe difratado ao centro da placa e DAF é a distância da amostra ao detector.

Embora os cristais líquidos não possuam o mesmo grau de ordenamento de um cristal, a técnica de difração de raios X pode ser usada para determinar qualquer tipo de ordenamento molecular que possa existir em um cristal líquido. A difração de raios X por cristais líquidos pode gerar bandas e/ou anéis na placa de imagem. Assim como acontece com as amostras policristalinas, as amostras líquido-cristalinas podem ser formadas por domínios aleatoriamente orientados – formação de anéis – ou por domínios com alguma orientação – formação de bandas, ou anéis com trechos mais intensos que outros. A Fig. 2.3 mostra um difratograma típico de uma amostra de molécula banana na fase cristalina.

Fig. 2.3: Difratoograma típico gerado pela difração de raios X em uma amostra de moléculas banana na fase cristalina. A ocorrência de anéis é consequência de domínios aleatoriamente orientados no porta-amostra.

2.2. Análise de textura por microscopia óptica de luz polarizada

A microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) auxilia sobremaneira na identificação das fases de um determinado material através da observação de texturas. Serão apresentados a seguir alguns conceitos importantes para o entendimento desta técnica.

2.2.1. Polarização linear e lei de Mallus^[2]

Podemos definir luz linearmente polarizada como sendo uma luz na qual a direção do campo elétrico é constante, embora sua magnitude e seu sinal variem com o tempo. Nesta situação o campo elétrico pertence ao chamado plano de vibração, formado pelo vetor campo elétrico E e o vetor de onda k .

Um dispositivo óptico que transforma luz natural em alguma forma de luz polarizada é chamado polarizador.

Se um polarizador gira de um ângulo ϕ em torno do eixo z , onde z é a direção de propagação da luz não polarizada, um detector colocado como anteparo para a luz transmitida não perceberá nenhuma diferença devido à completa simetria da luz não polarizada. A intensidade luminosa no detector (I) é dada por:

$$I = \frac{c\epsilon_o}{2} E_o^2 . \quad (2.9)$$

Na expressão (2.9), c é a velocidade da luz, ϵ_o a permissividade do vácuo e E_o a amplitude do campo elétrico.

Suponha que agora um segundo polarizador seja colocado entre o primeiro polarizador e o detector, mas que seu eixo de transmissão seja fixo e posicionado em $\phi = 0$ (ϕ é o ângulo relativo entre os eixos dos dois polarizadores). A este segundo polarizador será dado o nome de analisador.

Se a amplitude do campo elétrico transmitido pelo polarizador for E_o , apenas sua componente paralela ao eixo de transmissão do analisador, $E_o \cos \phi$, chegará ao detector. A intensidade luminosa no detector é dada então por

$$I(\phi) = \frac{c\epsilon_o}{2} E_o^2 \cos^2 \phi . \quad (2.10)$$

A intensidade máxima ocorrerá quando o ângulo ϕ entre os eixos de transmissão do polarizador e do analisador for nulo:

$$I(0) = \frac{c\epsilon_o}{2} E_o^2 . \quad (2.11)$$

Reescrevendo a equação (2.10), teremos:

$$I(\phi) = I(0) \cos^2 \phi . \quad (2.12)$$

Essa equação é conhecida como a lei de Mallus.

Pela mesma equação pode-se ver que a intensidade mínima, $I = 0$, se dá quando o campo elétrico transmitido pelo polarizador é perpendicular ao eixo de transmissão do

analisador, isto é, quando os eixos de transmissão dois polarizadores estão cruzados ($\phi = 90^\circ$).

2.2.2. Birrefringência^[2]

Um material é opticamente anisotrópico quando suas propriedades ópticas não são iguais em todas as direções de uma dada amostra, e é opticamente isotrópico se as propriedades ópticas são iguais em todas as direções. São exemplos de materiais opticamente anisotrópicos os cristais dicróicos (cristais que absorvem preferencialmente uma componente do campo incidente, sendo essencialmente transparente à outra. Por isso podem ser usados como polarizadores.).

Sabe-se que a luz se propaga dentro de uma substância excitando os elétrons dentro do meio. Os elétrons irradiam devido ao campo elétrico incidente, e as ondas geradas dessa irradiação se recombinaem formando uma onda refratada. Uma anisotropia nas forças de ligação desses elétrons se manifestará na forma de uma anisotropia no índice de refração. Ou seja, a velocidade de uma onda se propagando em um material opticamente anisotrópico dependerá da orientação do campo elétrico incidente dessa onda. Um material deste tipo, que possui pelo menos dois índices de refração diferentes, é chamado birrefringente.

2.2.3. Observação de textura por meio de um microscópio óptico de luz polarizada

O microscópio óptico de luz polarizada é usado para observar espécimes que são visíveis fundamentalmente devido a seu caráter opticamente anisotrópico. O microscópio é equipado com um polarizador e um analisador, posicionados no caminho óptico, respectivamente antes e depois do espécime.

Se o polarizador e o analisador forem mantidos perpendiculares entre si, o espécime será mais visível quando seu eixo óptico estiver a 45° tanto do polarizador quanto do analisador, e será menos visível quando seu eixo óptico estiver paralelo a um deles. Se o espécime possuir regiões com eixos ópticos orientados em direções diferentes, será possível ver regiões de claro e escuro se alternando à medida o espécime é girado no plano perpendicular à direção de propagação da luz.

2.3. Estudo da densidade de polarização elétrica

Para a obtenção da densidade de polarização elétrica das amostras estudadas, utilizou-se um arranjo baseado no método de tensão triangular proposto por Miyasato e colaboradores^[3], no qual se supõe que a condutividade e a permissividade do material permanecem constantes durante a aplicação de um campo elétrico externo. Entretanto, uma variação dessas grandezas é esperada para os valores de campo elétrico da ordem de vários Volts por micrômetros. Para levar em conta esta variação, foi desenvolvida neste trabalho uma generalização desse método^[4]. Também serão descritos dois modelos para a descrição das bandas de chaveamento antiferroelétrico. Até o momento, nenhum dos dois havia sido usado em mesofases de moléculas banana.

2.3.1. Método de aplicação de tensão triangular

Sejam duas lâminas condutoras planas e paralelas de área A_C , isoladas eletricamente e separadas de uma distância d , onde $d \ll \sqrt{A_C}$. Entre elas é colocado o material que se pretende analisar, no caso um cristal líquido de moléculas banana. Se aplicarmos a esta cela uma tensão $V(t)$ variável no tempo, a cela se comportará como um capacitor conectado em paralelo com um resistor. O material líquido-cristalino contido na mesma se comportará como um dielétrico, sofrendo a ação do campo elétrico perpendicular às paredes do capacitor.

A resistência desse dielétrico será chamada R_d , sua capacitância, C . Podemos representar a corrente $i(t)$ através do dielétrico como sendo composta de três termos^[3]:

$$i(t) = i_{Rd}(t) + i_C(t) + i_P(t) = \frac{V(t)}{R_d} + C \frac{dV(t)}{dt} + A_C \frac{dP'(t)}{dt}. \quad (2.13)$$

O primeiro termo, a corrente resistiva $i_{Rd}(t)$, está associado ao fluxo de íons no dielétrico, e portanto à resistência do mesmo. Por isso ele é escrito como $V(t)/R_d$. O segundo termo, a corrente capacitiva $i_C(t)$, está associado ao acúmulo de carga nas placas do capacitor. A capacitância C é definida como a constante de proporcionalidade entre a carga $q(t)$ acumulada no capacitor e a tensão $V(t)$ sobre o mesmo, isto é,

$C \equiv q(t) / V(t)$. Se derivarmos $q(t) = C V(t)$ com relação ao tempo, teremos $dq(t)/dt = i_C(t) = C dV(t)/dt$. Ou seja, a variação temporal da carga acumulada no capacitor está diretamente relacionada à variação temporal da tensão aplicada. O terceiro termo, a corrente de polarização $i_P(t)$, é proporcional ao realinhamento da densidade de polarização espontânea com o tempo, na direção da tensão aplicada. Sabemos que a taxa de variação temporal da densidade de polarização é igual à densidade superficial de corrente. Logo, podemos escrever que $i_P(t) = A_C dP'(t)/dt$, onde $P'(t)$ é o valor da densidade de polarização em um instante de tempo t .

Se a tensão aplicada $V(t)$ e a corrente $i(t)$ forem conhecidas, podemos determinar a densidade de polarização espontânea no dielétrico a partir da equação (2.13). Colocando $P'(t)$ em evidência e integrando a equação com relação ao tempo, obtemos:

$$P'(t) - P'(0) = \frac{1}{A_C} \int_0^t \left[i(t') - \frac{V(t')}{R_d} - C \frac{dV(t')}{dt'} \right] dt'. \quad (2.14)$$

A Fig. 2.4 mostra um esquema básico de um circuito para aplicação de campo elétrico em uma amostra líquido-cristalina. Observa-se que a corrente elétrica total no circuito, $i(t)$, coincide com a corrente através da amostra e do resistor R , conectados em série. Portanto, seu valor pode ser obtido medindo-se a diferença de potencial sobre o resistor. O valor de R deve ser suficientemente pequeno em relação à impedância da amostra, para que a queda de potencial no resistor seja desprezável em relação à queda de potencial na cela.

Fig. 2.4: Esquema do circuito para aplicação de campo elétrico em uma amostra líquido-cristalina.

A tensão aplicada $V(t)$ deve ser escolhida de tal forma a tornar o mais fácil possível a subtração dos termos de corrente resistiva e capacitiva da corrente total $i(t)$, e

a posterior integração de $i_P(t)$. A forma mais simples para $V(t)$ é a triangular. Neste caso, o termo resistivo $i_{Rd}(t)$ terá a forma triangular, e o termo capacitivo $i_C(t)$, proporcional à derivada de $V(t)$, terá a forma quadrada. Ambos serão lineares, o que facilita bastante a integração de $i_P(t)$. A Fig. 2.5 mostra a contribuição dos termos $i_{Rd}(t)$ e $i_C(t)$ separadamente e somados, e um dos sinais típicos – ou oscilogramas – obtidos para uma amostra banana na fase B₂ sob a ação de tensão triangular. Vale notar que a contribuição do termo $i_P(t)$ à corrente $i(t)$ se apresenta de forma bem clara e distinta dos outros termos [Fig. 2.5(d)].

Fig. 2.5: Ilustrações esquemáticas das correntes $i_{Rd}(t)$ (a), $i_C(t)$ (b) e $[i_{Rd}(t) + i_C(t)]$ (c), ao se aplicar uma tensão triangular. (d) Oscilograma típico de corrente no intervalo de um período, de uma amostra líquido-cristalina na fase B₂.

Seja o caso em que $V(t)$ tem a forma triangular, com amplitude V_m e período T (Fig. 2.6). As equações que representam esta tensão são dadas a seguir:

$$V(t) = \begin{cases} \frac{4V_m}{T}t - V_m, & 0 < t < T/2. \end{cases} \quad (2.15)$$

$$\begin{cases} -\frac{4V_m}{T}t + 3V_m, & T/2 < t < T. \end{cases} \quad (2.16)$$

Fig. 2.6: Representação de um trecho de um período de uma tensão triangular.

Para fins de simplificação, consideremos apenas o intervalo $0 < t < T/2$. Substituindo a expressão (2.15) na (2.14), obtemos:

$$P'(T/2) - P'(0) = \frac{1}{A_C} \int_0^{T/2} \left[i(t) - \frac{V_m}{R_d} \left(\frac{4}{T}t - 1 \right) - C \frac{4V_m}{T} \right] dt. \quad (2.17)$$

Das equações (2.14) e (2.17) nota-se que a corrente i_{Rd} apresenta uma dependência linear com t , enquanto a corrente i_C é uma constante. Daqui em diante, nos referiremos a $i_{Rd}(t)$ como uma rampa, e a i_C como um degrau.

Levando em conta que os valores máximo e mínimo da densidade de polarização ao longo da direção do campo aplicado ocorrem nos máximos e mínimos da tensão triangular, podemos definir:

$$P'(0) \equiv -P \quad \text{e} \quad P'(T/2) \equiv +P,$$

onde P é o módulo da densidade de polarização espontânea. Substituindo esses valores na equação (2.17), temos:

$$P = \frac{1}{2A_C} \int_0^{T/2} \left[\underbrace{i(t)}_{\text{rampa}} - \underbrace{\frac{V_m}{R_d} \left(\frac{4}{T}t - 1 \right)}_{\text{degrau}} - C \frac{4V_m}{T} \right] dt. \quad (2.18)$$

Analogamente, o valor de P também pode ser obtido ao se escolher o intervalo de $T/2$ a T . Substituindo a equação (2.16) na (2.14), chega-se a:

$$P = \frac{1}{2A_c} \int_{T/2}^T \left[i(t) + \underbrace{\frac{V_m}{R_d} \left(\frac{4}{T}t - 3 \right)}_{\text{rampa}} + \underbrace{C \frac{4V_m}{T}}_{\text{degrau}} \right] dt. \quad (2.19)$$

Nas expressões (2.18) e (2.19), a integral é a carga induzida pelo realinhamento da densidade de polarização espontânea em meio período da tensão aplicada.

O método proposto por Miyasato e colaboradores^[3] permite obter o valor absoluto da densidade de polarização espontânea, por meio da subtração da rampa e do degrau da corrente total $i(t)$ correspondentes às contribuições resistiva (i_{Rd}) e capacitiva (i_C), respectivamente. No entanto, subtrair uma rampa e um degrau de $i(t)$ significa supor que a resistência R_d – ou a condutividade – e a capacitância C – ou a permissividade – do meio dielétrico são constantes com o campo aplicado, o que não é necessariamente verdade. Caso haja variação dessas grandezas devido à aplicação de campo externo, o valor da densidade de polarização pode não estar sendo calculado corretamente.

Para corrigir esse cálculo, foi desenvolvida neste trabalho uma generalização do método de tensão triangular de Miyasato e colaboradores^[3], na qual se considera que a condutividade e permissividade do material variam em função do campo elétrico. Essa generalização é descrita a seguir.

2.3.2. Generalização do método de tensão triangular^[4]

A variação da resistência R_d e da capacitância C de um dielétrico pode ser considerada desprezável para valores baixos de campo aplicado, mas, à medida que o campo aumenta (em torno de $4 \text{ V}/\mu\text{m}$, por exemplo), a tendência é que uma variação significativa seja observada.

Uma possível fonte da dependência da condutividade com o campo elétrico E é a presença de impurezas dissociáveis na amostra, ou mesmo uma eventual dissociação molecular no material puro^[5]. De fato, a constante de dissociação para ionização

depende de E quando sua amplitude é superior a alguns Volts por micrômetros. Na fase B₂ ordenada, a reorientação do diretor n da molécula induzida por E pode também dar uma contribuição à dependência da condutividade com o campo. Consideremos, por exemplo, uma medida da densidade de polarização elétrica espontânea P de um cristal líquido antiferroelétrico. Se existe uma dependência da condutividade com o campo elétrico, ela pode afetar drasticamente a linha de base da resposta medida, isto é, da queda de potencial na amostra ou no resistor ôhmico, sobre o qual é medida a resposta da cela ao campo elétrico externo. Sabemos que esta quantidade deve ser subtraída da resposta total do conjunto amostra-cela, a fim de calcular a densidade de polarização espontânea. Um erro nessa subtração causa de imediato um erro no valor calculado da densidade de polarização espontânea.

Consideremos um cristal líquido de permissividade ε e condutividade σ entre lâminas de vidro de área A_C , com depósito de um material condutor e isoladas eletricamente, separadas de uma distância d , onde $d \ll \sqrt{A_C}$. Suporemos que as moléculas do cristal líquido não apresentam momento de dipolo. O circuito elétrico é o mesmo que o esquematizado na Fig. 2.4, com uma diferença de potencial $V(t)$ aplicada ao conjunto amostra + resistor auxiliar R . Novamente, a corrente elétrica total no circuito, $i(t)$, coincide com a corrente através da amostra, logo seu valor pode ser obtido medindo-se a diferença de potencial sobre o resistor R em série.

Chamando de $E(t)$ o campo elétrico ao longo da normal geométrica aos eletrodos, $P_{ions}(t)$ a densidade de polarização devido à movimentação de íons na amostra e $D(t) [= \varepsilon E(t) + P_{ions}(t)]$ o deslocamento elétrico, a densidade de corrente condutiva será $J_C(t) = \sigma E(t)$, enquanto a corrente de deslocamento será $J_D(t) = dD(t)/dt$. A corrente total no circuito será, então:

$$i(t) = \left[\sigma E(t) + \varepsilon^* \frac{dE(t)}{dt} \right] A_C. \quad (2.20)$$

Na expressão (2.20),

$$\varepsilon^* = \varepsilon + \chi, \quad (2.21)$$

onde $\chi = dP_{ions}/dE$ é a susceptibilidade elétrica de origem ferroelétrica. Embora ε^* varie com o campo aplicado, seu valor será considerado constante neste desenvolvimento, correspondendo a uma média aproximada da permissividade obtida experimentalmente.

A corrente total e o campo elétrico têm que satisfazer a equação

$$V(t) = E(t) d + R i(t). \quad (2.22)$$

Substituindo a equação (2.20) na (2.22), obtemos:

$$\frac{dq(t)}{dt} + \frac{1}{C} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_C} \right) q(t) = \frac{V(t)}{R}, \quad (2.23)$$

onde $q(t) = \varepsilon^* A_C E(t)$ é a carga total na superfície da amostra, $R_C = (1/\sigma) (d/A_C)$ é a sua resistência elétrica e $C = \varepsilon^* A_C / d$ é a sua capacitância. A equação (2.23) é a equação fundamental do nosso problema. A derivada temporal de $q(t)$ corresponderá às contribuições resistiva e capacitiva à corrente total na amostra [equação (2.13)], medida sobre o resistor auxiliar R do circuito (Fig. 2.4). Como aqui consideramos que as moléculas não apresentam momento de dipolo, o terceiro termo na equação (2.13) é nulo e as contribuições resistiva e capacitiva correspondem à corrente total $i(t)$.

Se R_C fosse independente do campo em questão, a solução da equação (2.23) seria a usual para a carga de um capacitor, com tempo de relaxação^[3]

$$\tau_0 = \frac{C R_C R}{(R_C + R)}. \quad (2.24)$$

Entretanto, quando a tensão aplicada é da ordem de vários Volts por micrômetros, a condutividade σ deve depender do campo elétrico aplicado.

Consideremos primeiramente o caso de um cristal líquido na fase isotrópica, isto é, sem contribuição da densidade de polarização à corrente. Neste caso, da relação (2.21) concluímos que $\varepsilon^* = \varepsilon$. De acordo com o modelo proposto por Onsager,

$$\sigma = \sigma_0 + r |E|, \quad (2.25)$$

onde σ_0 é a condutividade elétrica para um campo elétrico externo desprezável, e r é o coeficiente introduzido por Onsager^[5]. Neste caso, a equação (2.23) pode ser reescrita na forma:

$$\frac{dq(t)}{dt} + [a + b|q(t)|]q(t) = \frac{V(t)}{R}, \quad (2.26)$$

onde $a = \frac{1}{RC} + \frac{\sigma_o}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{d}{A_c R} + \sigma_o \right)$ e $b = \frac{r}{\varepsilon C d} = \frac{r}{\varepsilon^2 A_c}.$

A parte homogênea da equação (2.26) possui solução

$$q_{hom}(t) = \frac{-a e^{ah}}{b(e^{ah} - e^{at})}, \quad (2.27)$$

onde h é uma constante de integração a ser determinada pelas condições iniciais. Levando em conta as definições de a e b , conclui-se que o tempo de relaxação ainda depende de R . Vale notar que, se σ independe do campo, $a = 1/\tau_o$, com τ_o definido pela expressão (2.24). A solução geral da equação (2.26), para $V(t) = m + nt$, onde m e n são constantes, é:

$$q(t) = -\frac{a[Bi(\eta) + k Ai(\eta)] - 2(bn/R)^{1/3}[Bi'(\eta) + k Ai'(\eta)]}{2b[Bi(\eta) + k Ai(\eta)]}, \quad (2.28)$$

onde k é uma constante de integração e

$$\eta = \frac{a^2 R + 4b(m + nt)}{4R(bn/R)^{2/3}}. \quad (2.29)$$

Na equação (2.28), Ai e Bi são funções de Airy, e Ai' e Bi' suas derivadas^[6]. Uma vez determinada $q(t)$, a corrente total no circuito para o material na fase isotrópica será dada por

$$i(t) = \frac{V(t)}{R} - [a + b|q(t)|]q(t), \quad (2.30)$$

que é a equação (2.26) reescrita.

Consideremos agora a situação em uma fase ordenada do tipo esmética, onde ε^* é novamente dado pela equação (2.21), com $\chi \neq 0$. Estamos interessados na condutividade no plano da camada esmética. Suporemos, em primeira aproximação, que o meio se comporta como um cristal uniaxial dentro da camada, ao longo da direção molecular média que coincide com o diretor $\mathbf{n}$. Neste caso, a condutividade elétrica na camada pode ser decomposta em um tensor simétrico, de elementos:

$$\sigma_{ij} = \sigma_a n_i n_j + \sigma_b \delta_{ij} , \quad (2.31)$$

onde σ_a e σ_b são escalares. De (2.31), obtemos:

$$\sigma_a = \frac{\sigma_{ii} - n_i n_j \sigma_{ij}}{2} , \text{ e} \quad (2.32)$$

$$\sigma_b = \frac{3n_i n_j \sigma_{ij} - \sigma_{ii}}{2} . \quad (2.33)$$

Como σ_{ii} e $n_i n_j \sigma_{ij}$ são quantidades escalares, podemos escolher qualquer sistema de referência para determiná-los. Se escolhermos um sistema no qual o eixo z' coincida com o diretor $\mathbf{n}$, teremos $\mathbf{n} = (0,0,1)$. Neste referencial, todos os tensores são diagonais. Em especial, $\sigma_{x'x'} = \sigma_{y'y'} = \sigma_{\perp}$ e $\sigma_{z'z'} = \sigma_{\parallel}$, onde os índices $\parallel$ e $\perp$ se referem às condutividades paralela e perpendicular a $\mathbf{n}$, respectivamente. Conseqüentemente, obtemos, das equações (2.32) e (2.33), que:

$$\sigma_a = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp} , \text{ e} \quad (2.34)$$

$$\sigma_b = \sigma_{\perp} . \quad (2.35)$$

Reescrevendo (2.31), chegamos a:

$$\sigma_{ij} = \sigma_{\perp} \delta_{ij} + \sigma_a n_i n_j , \quad (2.36)$$

onde $\sigma_a = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$ é a anisotropia da condutividade.

Para descrever o sistema investigado, suporemos que o meio possui geometria *bookshelf*. Usamos um sistema de coordenadas cartesiano no qual o eixo z é perpendicular aos eletrodos, posicionados em $z = \pm d/2$. Definiremos como θ o ângulo formado entre $\mathbf{n}$ e a normal à camada (que é paralela ao eixo y), e ϕ como o ângulo que descreve a rotação de $\mathbf{n}$ em torno da normal à camada^[7]. A Fig. 2.7 ilustra essa geometria. Com base nessas coordenadas, $\mathbf{n}$ será:

$$\mathbf{n} = (\sin\theta \cos\phi, \cos\theta, \sin\theta \sin\phi). \quad (2.37)$$

Fig. 2.7: Representação do sistema investigado (geometria *bookshelf*).

Consideremos que o meio possui anisotropia dielétrica. Em primeira aproximação, a sua densidade de energia livre pode ser escrita como:

$$f = \frac{1}{2} K \left(\frac{d\phi(z)}{dz} \right)^2 - \frac{1}{2} \varepsilon_a E^2 \sin^2\theta \sin^2\phi(z), \quad (2.38)$$

onde K é a constante elástica $\varepsilon_a = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ é a anisotropia dielétrica^[8]. Partiremos da hipótese que as superfícies da amostra induzem um forte ancoramento ao longo de uma direção com inclinação ϕ , de tal forma que $\phi(\pm d/2) = \phi_s$. Minimizando a energia livre total da amostra, obtemos:

$$K \frac{d^2\phi(z)}{dz^2} + \frac{1}{2} \varepsilon_a E^2 \sin^2\theta \sin^2\phi(z) = 0. \quad (2.39)$$

Da equação (2.39). obtemos:

$$\frac{d\phi(z)}{dz} = E \sqrt{\frac{\varepsilon_a}{K}} \sin^2 \theta \sqrt{\sin^2 \phi_o - \sin^2 \phi(z)} , \quad \text{para } -d/2 \leq z \leq 0 , \quad (2.40)$$

onde $\phi_o = \phi(0)$ é determinado pela relação:

$$\int_{\phi_s}^{\phi_o} \frac{d\phi}{\sqrt{\sin^2 \phi_o - \sin^2 \phi}} = \sqrt{\frac{\varepsilon_a}{K}} E \frac{d}{2} \sin^2 \theta . \quad (2.41)$$

Substituindo a equação (2.40) na (2.38), e integrando a equação (2.38) em z , de $-d/2$ a $d/2$, obtemos a energia livre total por unidade de superfície da amostra:

$$F = \int_{-d/2}^{d/2} f dz = \varepsilon_a E^2 \frac{d}{2} \sin^2 \theta \left(\frac{4}{d} \sqrt{\frac{K}{\varepsilon_a}} \frac{1}{E} \int_{\phi_s}^{\phi_o} \sqrt{\sin^2 \phi_o - \sin^2 \phi} d\phi - \sin^2 \phi_o \right). \quad (2.42)$$

De acordo com a equação (2.42), não há um campo crítico a partir do qual a distorção começa a ocorrer; ela ocorre tão logo o campo é aplicado. Conseqüentemente, podemos investigar o limite em que $\phi_o \rightarrow \phi_s$. Neste caso, se denominarmos $\delta\phi(z)$ a reorientação induzida pelo campo elétrico, a equação (2.39) poderá ser escrita como:

$$K \frac{d^2[\delta\phi(z)]}{dz^2} + \frac{\varepsilon_a}{2} E^2 \sin^2 \theta \sin(2\phi_s) = 0 , \quad (2.43)$$

cuja solução, supondo que $\delta\phi(z)$ seja pequeno (isto é, para $z \rightarrow \pm d/2$), é dada por:

$$\delta\phi(z) = \frac{\varepsilon_a E^2 d^2}{8K} \sin^2 \theta \sin(2\phi_s) \left[1 - \left(\frac{2z}{d} \right)^2 \right]. \quad (2.44)$$

Efetuando-se a média em z da equação (2.44), teremos:

$$\langle \delta\phi \rangle = \frac{\varepsilon_a E^2 d^2}{12K} \sin^2 \theta \sin(2\phi_s). \quad (2.45)$$

Acrescentando a distorção representada pela equação (2.45) à equação (2.36) para $i = j = z$, obteremos finalmente a condutividade efetiva ao longo do eixo z :

$$\sigma_{zz} = \sigma_{\perp}(E) + \sigma_a(E) \sin^2 \theta \sin^2 \phi_s + \mathcal{R} E^2 . \quad (2.46)$$

Na equação (2.46), $\sigma_{\perp}(E)$ e $\sigma_a(E)$ são dados por:

$$\sigma_{\perp}(E) = \sigma_{\perp}(0) + r |E| , \quad \text{e} \quad (2.47)$$

$$\sigma_a(E) = \sigma_a(0) + \left[\frac{\sigma_a(0)}{\sigma_{\perp}(0)} \right] r |E| , \quad (2.48)$$

onde r é o coeficiente de Onsager introduzido anteriormente, e

$$\mathcal{R} = \frac{1}{12} \sigma_a(0) \frac{\varepsilon_a d^2}{K} \sin^2 \theta \sin^2(2\phi_s) , \quad (2.49)$$

que leva em conta a influência da orientação induzida pelo campo elétrico na condutividade.

Lembrando que $R_C = (1/\sigma) (d/A_C)$, $C = \varepsilon^* A_C / d$ e $E(t) = q(t)/(\varepsilon^* A_C)$, podemos substituir a equação (2.46) na equação (2.23), obtendo uma equação diferencial para $q(t)$ na fase líquido-cristalina ordenada semelhante à obtida para o material na fase isotrópica [equação (2.26)]:

$$\frac{dq(t)}{dt} + \left[a' + b' |q(t)| + c' q^2(t) \right] q(t) = \frac{V(t)}{R} , \quad (2.50)$$

$$\text{onde } a' = \frac{1}{\varepsilon^*} \left[\frac{d}{A_C R} + \sigma_{\perp}(0) + \sigma_a(0) \sin^2 \theta \sin^2 \phi_s \right] ,$$

$$b' = \frac{r}{\varepsilon^{*2} A_C} \left[1 + \frac{\sigma_a(0)}{\sigma_{\perp}(0)} \sin^2 \theta \sin^2 \phi_s \right] \quad \text{e}$$

$$c' = \frac{\mathcal{R}}{\varepsilon^{*2} A_C} , \text{ com } \mathcal{R} \text{ dado pela equação (2.49).}$$

A solução da equação (2.50) não é analítica, mas pode ser obtida numericamente. Uma vez determinada $q(t)$, a corrente total no circuito para o material na fase ordenada será dada pela própria equação (2.50), como ocorreu com a fase isotrópica [equações (2.26) e (2.30)].

Se transpusermos a situação aqui considerada para o caso em que as moléculas apresentam momento de dipolo, a derivada temporal de $q(t)$ na equação (2.50) corresponderá não mais à corrente total no circuito, mas às contribuições resistiva e capacitiva à corrente total na amostra ordenada [equação (2.13)]. No caso em que as moléculas encontram-se na fase desordenada, o terceiro termo da equação (2.13) será nulo, pois o material não apresentará densidade de polarização espontânea. Logo, na equação (2.26), a derivada temporal de $q(t)$ continua correspondendo à corrente total.

A utilização deste método, por levar em conta a variação da condutividade elétrica com o campo elétrico, permitirá obter um valor para a densidade de polarização espontânea do material mais coerente com as condições do experimento do que o obtido a partir da subtração linear da linha de base, devido à contribuição dos íons presentes na amostra.

2.3.3. Análise da corrente de polarização

Ao se aplicar um campo elétrico triangular em um material que apresenta chaveamento antiferroelétrico, a tensão resultante apresenta duas bandas em um trecho de meio período. Uma banda aparece durante o aumento do campo aplicado, e está relacionada com a mudança de orientação das moléculas para que a densidade de polarização resultante se alinhe com o campo. A outra banda aparece durante a diminuição do campo aplicado, e está relacionada com o retorno das moléculas à configuração antiferroelétrica original, existente na ausência de campo. A viscosidade é, em grande parte, responsável pelas características da primeira banda, enquanto a segunda banda é grandemente influenciada pelas características elásticas do material^[9].

Em materiais com coexistência de mais de um tipo de arranjo molecular apresentando chaveamento polar, a técnica de aplicação de campo triangular se mostra especialmente vantajosa. Como já discutimos, no caso da fase B₂ da molécula banana, por exemplo, dois domínios com arranjos moleculares diferentes podem coexistir: o homoquiral e o racêmico (Seção 1.3.2). Ambos apresentam chaveamento

antiferroelétrico, portanto cada um gera duas bandas em um trecho de meio período de tensão, ao aplicarmos uma tensão triangular ao material. Por possuírem estruturas diferentes, a energia necessária para ativar o chaveamento em cada um deles também será diferente. Conseqüentemente, as bandas características de chaveamento antiferroelétrico não serão as mesmas para os dois domínios; elas diferirão em posição, amplitude e área. É possível, portanto, analisar cada domínio separadamente, calculando grandezas como a viscosidade diretamente do ajuste das bandas correspondentes. Isso não seria possível, por exemplo, através da técnica de aplicação de tensão quadrada, na qual uma única banda é observada, independente da quantidade de domínios no meio ou do tipo de chaveamento. Nesse caso, seria obtido apenas um valor médio da viscosidade para o material como um todo.

A obtenção da viscosidade se dá a partir do ajuste das bandas de chaveamento antiferroelétrico para tensão triangular. O método de ajuste costuma ser uma adaptação de outro método utilizado em técnicas similares. Barnik e colaboradores^[10] utilizaram um ajuste por soma de gaussianas, do qual se obteve uma razão entre as viscosidades dos domínios homoquiral e racêmico da fase B₂ a partir de uma analogia com o método de aplicação de tensão quadrada para ferroelétricos. Entretanto, observou-se que várias combinações de gaussianas diferentes levam a ajustes igualmente satisfatórios. Como a razão entre as viscosidades era obtida a partir de dados de cada gaussiana, e não do ajuste resultante, o tipo de análise desenvolvido não pode ser considerado confiável. A Fig. 2.8 mostra dois gráficos, cada um com os mesmos dados experimentais, mostrando bandas ajustadas por dois conjuntos de gaussianas diferentes. Cada conjunto gera um ajuste igualmente satisfatório dos dados experimentais.

Fig. 2.8: Bandas de chaveamento antiferroelétrico da fase B₂ de uma molécula banana (mesmos dados nos dois gráficos). Ambos os gráficos mostram ajustes de mesma qualidade (curvas em vermelho), porém cada ajuste é originado de um conjunto diferente de gaussianas (curvas em verde).

Descreveremos a seguir um modelo utilizado no caso de um material com chaveamento ferroelétrico, no qual apenas uma banda é observada em um trecho de meio período de tensão triangular, durante o crescimento do campo aplicado. Tal modelo será aplicado ao caso do chaveamento antiferroelétrico, tanto para o domínio racêmico como para o homquiral da fase B_2 . A banda encontrada durante o crescimento do campo será ajustada, e com isso será obtido um valor para a viscosidade de cada um dos domínios.

Seja um capacitor preenchido com um material de viscosidade γ e densidade de polarização $\mathbf{P}$, submetido a um campo elétrico $\mathbf{E}(t)$, aplicado perpendicularmente à superfície do capacitor. O circuito para aplicação do campo elétrico é o mesmo da Fig. 2.4. A presença do campo fará com que o vetor $\mathbf{P}$ gire, tentando se alinhar com $\mathbf{E}(t)$. Ou seja, $\mathbf{P}$ sofrerá um torque devido à presença de $\mathbf{E}(t)$, fazendo variar com o tempo o ângulo entre os dois vetores. O tempo de variação deste ângulo, que chamaremos de φ , está relacionado à viscosidade do meio. A equação de balanço de torques do sistema se resume a (o desenvolvimento completo até a obtenção desta equação pode ser encontrado no Apêndice A):

$$\gamma \frac{d\varphi}{dt} + PE(t) \sin \varphi = 0. \quad (2.51)$$

A situação a ser considerada é a de um campo variável $E(t)$ de forma triangular aplicado ao sistema. Em um material ferroelétrico, apenas uma banda seria gerada durante o crescimento do campo aplicado. No chaveamento antiferroelétrico, duas bandas surgem ao longo de um trecho de meio período, cada uma em uma metade do trecho – a primeira enquanto o campo diminui até $E(t) = 0$ e a segunda enquanto o campo aumenta a partir de $E(t) = 0$. Esta última banda corresponde à banda única no caso de chaveamento ferroelétrico. Portanto, será considerada para essa análise apenas o trecho de um quarto do período T , começando em $E(t = 0) = 0$ até $E(T/4) = E_m$, onde E_m é a amplitude máxima desse campo (Fig. 2.9). Neste caso,

$$E(t) = \left(\frac{4E_m}{T} \right) t, \quad 0 < t < \frac{T}{4}. \quad (2.52)$$

Fig. 2.9: Representação gráfica de $E(t)$, $0 < t < T/4$.

Substituindo a equação (2.52) na (2.51), teremos:

$$\gamma \frac{d\varphi}{dt} + \left(\frac{4PE_m}{T} \right) t \sin \varphi = 0. \quad (2.53)$$

Por separação de variáveis, teremos:

$$\gamma \frac{d\varphi}{dt} = - \left(\frac{4PE_m}{T} \right) t \sin \varphi \quad \Rightarrow \quad \frac{d\varphi}{\sin \varphi} = - \left(\frac{4PE_m}{\gamma T} \right) t dt.$$

Definindo $\varphi_o = \varphi(t=0)$ e integrando o primeiro membro da equação de φ_o até $\varphi(t)$ e o segundo membro de 0 a t :

$$\int_{\varphi_o}^{\varphi(t)} \frac{d\varphi}{\sin \varphi} = - \left(\frac{4PE_m}{\gamma T} \right) \int_0^t t dt \quad \Rightarrow \quad \ln \left(\frac{\operatorname{tg} \frac{\varphi(t)}{2}}{\operatorname{tg} \frac{\varphi_o}{2}} \right) = - \left(\frac{4PE_m}{\gamma T} \right) \frac{t^2}{2}.$$

Aplicando a exponencial na expressão anterior, obtemos:

$$\operatorname{tg} \frac{\varphi(t)}{2} = \left(\operatorname{tg} \frac{\varphi_o}{2} \right) \exp \left[- \left(\frac{4PE_m}{\gamma T} \right) \frac{t^2}{2} \right], \quad (2.54)$$

ou, em termos de $\varphi(t)$:

$$\varphi(t) = 2 \operatorname{arctg} \left\{ \left(\operatorname{tg} \frac{\varphi_o}{2} \right) \exp \left[- \left(\frac{4PE_m}{\gamma T} \right) \frac{t^2}{2} \right] \right\}. \quad (2.55)$$

Para obter a expressão do termo de corrente devido à densidade de polarização espontânea, $i_P(t)$, lembremos que a densidade superficial de carga σ_s em um capacitor é igual ao produto escalar do vetor densidade de polarização $\mathbf{P}$ e do vetor unitário $\mathbf{z}$ normal à superfície do capacitor ($\sigma_s = \mathbf{P} \cdot \mathbf{z}$). Considerando que o vetor campo elétrico $\mathbf{E}$ aponta perpendicularmente à superfície do capacitor (ou seja, na direção de $\mathbf{z}$), teremos:

$$\sigma_s(t) = P \cos \varphi(t). \quad (2.56)$$

Usando a relação $\sigma_s(t) = \frac{q(t)}{A_C}$, onde $q(t)$ é a carga total na superfície do capacitor e A_C é a área da superfície do capacitor, chegamos a:

$$q(t) = A_C P \cos \varphi(t). \quad (2.57)$$

Derivando com relação ao tempo, obteremos a corrente devido à densidade de polarização espontânea:

$$\frac{dq(t)}{dt} = i_P(t) = -A_C P \sin \varphi(t) \frac{d\varphi(t)}{dt}. \quad (2.58)$$

Quanto a $\frac{d\varphi(t)}{dt}$, basta rearranjarmos a equação (2.53):

$$\frac{d\varphi(t)}{dt} = \left(-\frac{4P E_m}{\gamma T} \right) t \sin \varphi(t). \quad (2.59)$$

Substituindo a equação (2.59) na (2.58), teremos:

$$i_P(t) = \left(\frac{4A_C P^2 E_m}{\gamma T} \right) t \sin^2 \varphi(t), \quad (2.60)$$

onde $\varphi(t)$ é dado pela equação (2.55). Substituindo a equação (2.55) na (2.60), ficamos com:

$$i_p(t) = \left(\frac{4A_C P^2 E_m}{\gamma T} \right) t \sin^2 \left\{ 2 \arctg \left[\left(\operatorname{tg} \frac{\varphi_o}{2} \right) \exp \left[- \left(\frac{4P E_m}{\gamma T} \right) \frac{t^2}{2} \right] \right] \right\}. \quad (2.61)$$

Para que a equação (2.61) possa ser ajustada à banda de chaveamento no oscilograma de corrente, é preciso relacionar os parâmetros $\operatorname{tg} (\varphi_o/2)$ e γ da equação com informações obtidas através dos dados experimentais.

Chamemos de (t_m, i_m) o ponto máximo da banda de chaveamento a ser ajustada. Olhando para a expressão (2.60) e levando em conta que t_m deve ter um valor finito, vemos que $i_p(t)$ será máximo – isto é, igual a i_m – para $\sin^2 \varphi(t_m)$ igual a 1. Ou seja:

$$i_m = \left(\frac{4A_C P^2 E_m}{\gamma T} \right) t_m, \quad (2.62)$$

e a equação (2.60) fica:

$$i_p(t) = i_m \left(\frac{t}{t_m} \right) \sin^2 \varphi(t). \quad (2.63)$$

Lembrando que φ é o ângulo entre os vetores $\mathbf{P}$ e $\mathbf{E}$ dentro de um capacitor, é razoável que estipulemos que φ varia entre 0 e π . Logo, para $\sin^2 \varphi(t) = 1$, $\varphi(t_m) = \frac{\pi}{2}$.

Substituindo esses valores na equação (2.54):

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \frac{\pi}{4} = 1 &= \left(\operatorname{tg} \frac{\varphi_o}{2} \right) \exp \left[- \left(\frac{4P E_m}{\gamma T} \right) \frac{t_m^2}{2} \right] \quad \Rightarrow \\ \left(\operatorname{tg} \frac{\varphi_o}{2} \right) &= \exp \left[\left(\frac{4P E_m}{\gamma T} \right) \frac{t_m^2}{2} \right]. \end{aligned} \quad (2.64)$$

Substituindo a equação (2.62) na (2.64):

$$\left(\operatorname{tg} \frac{\varphi_o}{2} \right) = \exp \left[\left(\frac{i_m}{A_C P t_m} \right) \frac{t_m^2}{2} \right]. \quad (2.65)$$

Substituindo agora γ e $\text{tg}(\varphi_0/2)$ na equação (2.61), utilizando as expressões (2.62) e (2.65), obtemos:

$$i_P(t) = i_m \left(\frac{t}{t_m} \right) \text{sen}^2 \left\{ 2 \arctg \left\{ \exp \left[\left(\frac{i_m}{A_C P t_m} \right) \frac{t_m^2 - t^2}{2} \right] \right\} \right\}. \quad (2.66)$$

O valor da densidade de polarização espontânea P está diretamente relacionado à área sob a banda de chaveamento. Já sabemos que o termo de corrente da densidade de polarização espontânea é dado por (ver Seção 2.3.1):

$$i_P(t) = A_C \frac{dP'(t)}{dt}. \quad (2.67)$$

Sabemos também que $i_P(t) = dq(t)/dt$, onde $q(t)$ é a carga acumulada no capacitor. A expressão (2.67) pode ser obtida derivando a expressão (2.57) em relação ao tempo, e escrevendo $P \cos \varphi(t) \equiv P'(t)$.

De acordo com o referencial de tempo escolhido, temos $E(t = 0) = 0$ e $E(t = T/4) = E_m$ (ver Fig. 2.9). Conseqüentemente, a carga acumulada no capacitor será nula em $t = 0$ e máxima em $t = T/4$. Além disso, em $t = 0$ a densidade de polarização ainda estará perpendicular ao sentido do campo aplicado, ou seja, $\varphi(t = 0) = \pi/2$, e $P'(t = 0) = 0$. Em $t = T/4$, a densidade de polarização estará alinhada com o campo aplicado, isto é, $\varphi(t = T/4) = 0$, e $P'(t = T/4) = P$, onde P é o módulo da densidade de polarização espontânea.

Integrando a equação (2.67) no intervalo $0 < t < T/4$, temos:

$$\int_0^{T/4} \frac{dq(t)}{dt} dt = A_C \int_0^{T/4} \frac{dP'(t)}{dt} dt \quad \Rightarrow$$

$$q\left(\frac{T}{4}\right) - q(0) = A_C \left[P'\left(\frac{T}{4}\right) - P'(0) \right] \quad \Rightarrow \quad q_m - 0 = A_C (P - 0),$$

onde q_m é a carga máxima acumulada no capacitor. Colocando P em evidência, obtemos:

$$P = \frac{q_m}{A_C}. \quad (2.68)$$

A carga q_m também pode ser escrita como $(\Delta i_P \Delta t)$, ou ainda como $\left(\frac{\Delta V_P}{R} \Delta t\right)$,

onde R é a resistência do circuito. Reescrevendo a equação (2.68) nesses termos:

$$P = \frac{\Delta i_P \Delta t}{A_C} \quad \Rightarrow \quad P = \frac{A_i}{A_C}, \quad \text{e} \quad (2.69)$$

$$P = \frac{\Delta V_P \Delta t}{A_C R} \quad \Rightarrow \quad P = \frac{A_V}{A_C R}, \quad (2.70)$$

onde A_i e A_V são, respectivamente, as áreas sob as bandas nos oscilogramas de corrente $[i_P(t) \times t]$ e de tensão $[V_P(t) \times t]$ medidos sobre R , já subtraídas dos termos resistivo e capacitivo.

Substituindo a equação (2.69) na (2.66), ficamos finalmente com:

$$i_P(t) = i_m \left(\frac{t}{t_m} \right) \text{sen}^2 \left\{ 2 \arctg \left\{ \exp \left[\frac{i_m}{A_i t_m} \frac{(t_m^2 - t^2)}{2} \right] \right\} \right\}. \quad (2.71)$$

A equação (2.71) está pronta para ser ajustada aos pontos do oscilograma de corrente $[i_P(t) \times t]$. Para o ajuste da banda em um oscilograma de tensão $[V_P(t) \times t]$, a equação utilizada é análoga à (2.71):

$$V_P(t) = V_{Pm} \left(\frac{t}{t_m} \right) \text{sen}^2 \left\{ 2 \arctg \left\{ \exp \left[\frac{V_{Pm}}{A_V t_m} \frac{(t_m^2 - t^2)}{2} \right] \right\} \right\}, \quad (2.72)$$

onde (t_m, V_{Pm}) corresponde ao máximo da banda em $V_P(t) \times t$. Substituindo a equação (2.69) na expressão (2.62) e resolvendo para a viscosidade γ , obtemos:

$$\gamma = \left(\frac{4 A_i^2 E_m}{T A_C i_m} \right) t_m. \quad (2.73)$$

Lembrando que E_m é igual à amplitude da tensão aplicada (V_m) dividida pelo espaçamento d do porta-amostra (ou capacitor), e substituindo o inverso do período T pela frequência f , chegamos a uma expressão para a viscosidade que depende apenas das condições do experimento e de parâmetros obtidos diretamente da curva experimental de $i_P(t) \times t$:

$$\gamma = \left(\frac{4 A_i^2 V_m f}{d A_C i_m} \right) t_m. \quad (2.74)$$

A equação correspondente, em termos dos parâmetros de $V_P(t) \times t$, será:

$$\gamma = \left(\frac{4 A_V^2 V_m f}{R d A_C V_{Pm}} \right) t_m. \quad (2.75)$$

2.4. Comportamento da constante dielétrica ϵ_d

Seja o circuito da Fig. 2.4, no qual uma amostra líquido-cristalina é submetida a uma tensão variável, e cuja corrente pode ser calculada medindo-se a queda de potencial sobre o resistor R conectado em série com a amostra. O material está contido em uma cela formada por duas placas condutoras paralelas de área A_C , e isoladas eletricamente de uma distância d , onde $d \ll \sqrt{A_C}$. Suponhamos agora que o gerador de sinais usual seja substituído por um amplificador *lock-in*, que terá duas funções:

- Gerar uma tensão variável do tipo:

$$\tilde{V}(t) = V_m e^{i\omega t}, \quad (2.76)$$

onde V_m é a amplitude do sinal, mantida fixa, e $\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência da onda.

- Ler a queda de potencial no resistor R , separando-a em dois canais: um com a amplitude do termo em fase com a tensão aplicada, V_X , e outro com a amplitude do termo defasado de $\pi/2$ da tensão aplicada, V_Y .

Mostraremos agora como a constante dielétrica ε_d do material pode ser obtida a partir dessas grandezas. De posse dessa informação, é possível observar de que forma ε_d se comporta ao introduzirmos uma variação no sistema, como por exemplo ao variarmos a temperatura T da amostra, ou ao aplicarmos uma tensão contínua U ao sistema e variarmos seu valor gradativamente.

A cela com amostra conectada ao circuito pode ser considerada como um resistor em paralelo ou em série com um capacitor. A escolha entre a representação em paralelo ou em série se dá de acordo com o comportamento do sistema estudado. No nosso caso, a corrente resultante do arranjo em paralelo se assemelha satisfatoriamente ao oscilograma de corrente de um material líquido-cristalino ferro ou antiferroelétrico sob a ação de um campo variável. Essa representação já foi utilizada no método desenvolvido por Miyasato e colaboradores^[3], que serviu de base para a generalização do método descrito na Seção 2.3.2. A equação (2.13) e a Fig. 2.5 da Seção 2.3.1 são resultados dessa consideração.

Para uma amostra representada por um resistor em paralelo com um capacitor, a impedância Z será dada por:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_C} + i\omega C \quad \Rightarrow \quad Z = \frac{R_C}{1 + i\omega R_C C}, \quad (2.77)$$

onde R_C é a resistência da amostra e C é a sua capacitância.

Como a esta cela está conectado um resistor em série, a tensão aplicada ao circuito pode ser escrita como:

$$\tilde{V}(t) = \tilde{V}_Z(t) + \tilde{V}_R(t), \quad (2.78)$$

onde $\tilde{V}_Z(t)$ é a tensão sobre a amostra e $\tilde{V}_R(t)$ é a tensão sobre o resistor R .

Em termos da corrente $\tilde{I}(t)$ no circuito, temos:

$$\tilde{V}_Z(t) = Z \tilde{I}(t) \quad \text{e} \quad \tilde{V}_R(t) = R \tilde{I}(t).$$

Portanto, a tensão $\tilde{V}_Z(t)$ pode ser escrita em função de $\tilde{V}_R(t)$ como:

$$\tilde{V}_Z(t) = Z \frac{\tilde{V}_R(t)}{R}. \quad (2.79)$$

Substituindo a equação (2.79) na (2.78), temos:

$$\tilde{V}(t) = \tilde{V}_R(t) \left(1 + \frac{Z}{R} \right). \quad (2.80)$$

Substituindo a equação (2.77) na (2.80), obtemos:

$$\tilde{V}_R(t) = \frac{[R^2 + R R_C + (\omega R R_C C)^2]e^{i \cdot 0} + (\omega R R_C^2 C)e^{i \frac{\pi}{2}}}{(R + R_C)^2 + (\omega R R_C C)^2} \tilde{V}(t). \quad (2.81)$$

Substituindo $\tilde{V}(t)$ pela expressão (2.76) na equação (2.81), tem-se:

$$\tilde{V}_R(t) = \frac{[R^2 + R R_C + (\omega R R_C C)^2]e^{i \omega t} + (\omega R R_C^2 C)e^{i \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right)}}{(R + R_C)^2 + (\omega R R_C C)^2} V_m. \quad (2.82)$$

Como mencionamos anteriormente, o amplificador *lock-in* separará as amplitudes do termo de $\tilde{V}_R(t)$ em fase com a tensão aplicada, e do termo de $\tilde{V}_R(t)$ defasado de $\pi/2$ com a tensão aplicada. Ou seja:

$$V_X = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{R^2 + R R_C + (\omega R R_C C)^2}{(R + R_C)^2 + (\omega R R_C C)^2} V_m, \text{ e} \quad (2.83)$$

$$V_Y = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\omega R R_C^2 C}{(R + R_C)^2 + (\omega R R_C C)^2} V_m, \quad (2.84)$$

onde V_X e V_Y são as leituras nos canais X e Y do *lock-in*, respectivamente. A divisão por $\sqrt{2}$ nas equações (2.83) e (2.84) se deve ao fato de o *lock-in* não medir a amplitude máxima da tensão, e sim a chamada amplitude *rms*, correspondente a $1/\sqrt{2}$ da amplitude máxima.

A partir da tensão do canal X , em fase com a tensão aplicada, é possível obter informação sobre a condutividade do material, e portanto sobre R_C . Já com a tensão no canal Y , pode-se obter informação sobre a permissividade do material, ou sobre C . Isso fica mais claro se algumas aproximações forem feitas com base nos valores de R , ω e C .

O valor de R deve ser suficientemente pequeno comparado à impedância da amostra, para que a tensão sobre ele seja desprezável em relação à tensão sobre a cela. Consequentemente, $R \ll R_C$, e as equações (2.83) e (2.84) podem ser reescritas como:

$$V_X = \frac{(R/R_C) + (\omega R C)^2}{1 + (\omega R C)^2} \frac{V_m}{\sqrt{2}}, \text{ e} \quad (2.85)$$

$$V_Y = \frac{\omega R C}{1 + (\omega R C)^2} \frac{V_m}{\sqrt{2}}. \quad (2.86)$$

Levando em conta que, para celas com as dimensões e características semelhantes às utilizadas neste trabalho, $C \sim 10^{-9}$ Farad, e escolhendo uma frequência da ordem de 10^3 Hertz, pode-se afirmar que $(\omega R C)^2 \ll 1$. Neste caso, as equações (2.85) e (2.86) podem ser escritas, com boa aproximação, da seguinte forma:

$$V_X \approx \left[\frac{R}{R_C} + (\omega R C)^2 \right] \frac{V_m}{\sqrt{2}}, \text{ e} \quad (2.87)$$

$$V_Y \approx \omega R C \frac{V_m}{\sqrt{2}}. \quad (2.88)$$

Portanto, com a tensão obtida no canal Y do *lock-in*, V_Y , é possível obter diretamente o valor da capacitância C . Além disso, se substituirmos a equação (2.88) na equação (2.87), chegaremos a uma expressão que fornece R_C em função da tensão nos canais X e Y do *lock-in*, V_X e V_Y .

Sabe-se que a capacitância C da amostra está relacionada com a sua constante dielétrica ε_d da seguinte forma:

$$C = \frac{\varepsilon_o \varepsilon_d A_C}{d} , \quad (2.89)$$

onde A_C e d já foram definidos anteriormente, e ε_o é a permissividade do vácuo ($\varepsilon_o = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$). Note que $\varepsilon_o \varepsilon_d = \varepsilon$, onde ε é a permissividade do meio. Finalmente, substituindo a equação (2.88) na (2.89), chega-se à expressão que relaciona a constante dielétrica ε_d do material à tensão medida (ω foi substituído por $2\pi f$):

$$\varepsilon_d = \frac{V_Y d \sqrt{2}}{2\pi \varepsilon_o A_C R V_m f} . \quad (2.90)$$

Referências

- [1] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, cap. 3, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1978).
- [2] E. Recht, *Optics – 2nd. Edition*, cap. 8, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1988).
- [3] K. M. Miyasato, S. Abe, H. Takezoe, A. Fukuda e E. Kuze, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, L661 (1983).
- [4] O. G. Martins, G. Barbero, A. M. Pedreira, A. Jákli, H. Sawade e A. M. Figueiredo Neto, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 212904 (2006).
- [5] L. Onsager, *J. Chem. Phys.* **2**, 599 (1934).
- [6] M. Abramowitz e I. A. Stegun (Ed.), *Handbook of Mathematical Functions*, Dover Publications, Inc. (1972).
- [7] T. Qian e P. L. Taylor, *Phys. Rev. E* **60**, 2978 (1999).
- [8] P. G. de Gennes e J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals – 2nd. Edition*, cap. 6, Oxford Science Publications (1993).
- [9] Sven T. Lagerwall, *Ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals*, Seção 13.3, Wiley – VCH (1999).
- [10] M. I. Barnik, L. M. Blinov, N. M. Shtykov, S. P. Palto, G. Pelzl e W. Weissflog, *Liq. Cryst.* **29**, 597 (2002).

3. TÉCNICAS, ARRANJOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1. Técnica de difração de raios X

O arranjo experimental utilizado é o esquematizado na Fig. 2.2, na Seção 2.1.2.

O gerador utilizado no difratômetro é da marca *Rigaku*, modelo 4057A2. O tubo de raios X (*A* na Fig. 2.2) utilizado possui anodo de cobre, e por meio de um cristal monocromador de grafite pirolítica (Grade ZYA, *Advanced Ceramics Corporation*) posicionado na janela de saída do feixe (*B* na Fig. 2.2), apenas a linha K_{α} do espectro emitido pelo cobre é aproveitada^[1], com comprimento de onda $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. A tensão aplicada foi de 40 kV e a corrente, 30 mA.

O colimador (*C* na Fig. 2.2) é posicionado rente ao cristal monocromador na janela do feixe, e possui 4,5 cm de comprimento e abertura de diâmetro 0,5 mm. O suporte de porta-amostra (*E* na Fig. 2.2) é posicionado de tal forma que a amostra fique o mais próximo possível da saída do colimador, a fim de aproveitar ao máximo a intensidade do feixe incidente.

O *beam stopper* cilíndrico (*F* na Fig. 2.2) possui 0,3 cm de comprimento e 0,2 cm de diâmetro (maior que o diâmetro da abertura do colimador, que define a largura do feixe incidente), e é posicionado rente ao detector. O detector utilizado (*G* na Fig. 2.2) foi a placa de imagem *Fuji Film BAS MS-IP 2025G*. Para a leitura desta placa é utilizado o scanner *Molecular Dynamics Storm 820*. A dependência da intensidade do feixe com o ângulo 2θ é representada em um gráfico de $I \times 2\theta$.

A distância da amostra à placa de imagem (DAF) é escolhida com base nas dimensões da placa de imagem, de $(8,5 \times 10) \text{ cm}^2$, e em uma estimativa da ordem de grandeza das menores distâncias possíveis entre os planos cristalográficos do material em estudo. Usando essa estimativa na lei de Bragg na forma da equação (2.7), obtém-se uma noção de quanto será o ângulo de difração 2θ , e com a relação (2.8) chega-se a um valor para a DAF.

O tempo de exposição da amostra aos raios X é escolhido com base na absorção do material. Para as amostras estudadas, foram necessárias de 1 a 4 horas para se obter figuras de difração nítidas na placa de imagem.

O suporte de porta-amostra (*E* na Fig. 2.2) deste arranjo é apropriado para aquecimento de amostras. Desta forma é possível estudar materiais que se apresentam em fases líquido-cristalinas a temperaturas acima da ambiente. A Fig. 3.1 mostra um esquema do suporte.

Fig. 3.1: Desenho esquemático do suporte para porta-amostra, acoplado a um controlador de temperatura.

O porta-amostra (*D* na Fig. 2.2) usado para este arranjo é um capilar com 0,1 cm de diâmetro e 8 cm de comprimento, de vidro *Lindemann* (detalhes sobre a preparação das amostras e preenchimento do capilar serão dados na Seção 3.5.2.1). O capilar é introduzido na cavidade cilíndrica *J*, e o feixe de raios X atinge a amostra através da abertura *K*, de 0,3 cm de diâmetro. A superfície entre as aberturas *K* e *L* é chanfrada a fim de permitir a passagem do feixe difratado sem que o mesmo seja parcialmente desviado ou absorvido pelo suporte. A abertura *L* possui 1 cm de diâmetro, e é selada por uma lâmina de mica para que não haja perda de calor por convecção. Uma resistência elétrica blindada de 500 W, de 1 cm de diâmetro por 10 cm de comprimento, é introduzida da cavidade *M*, e tem a função de aquecer o suporte. Ela está acoplada a uma unidade de potência com um controlador de temperatura, que é capaz de estabilizar a temperatura da ambiente até 400 °C. Um termopar tipo K é introduzido na cavidade *N*, e fornece ao controlador informação sobre a temperatura no suporte (as cavidades *N* e *J* estão próximas, mas não interseccionam). Na faixa de 0 a 200 °C, a acurácia do termopar é de $\pm 0,1$ °C, e a precisão do controlador de temperatura é de 0,1 °C.

3.2. Observação de textura por microscopia óptica de luz polarizada (MOLP)

A Fig. 3.2 mostra um esquema do arranjo experimental utilizado em nosso laboratório.

Fig. 3.2: Arranjo de MOLP com controlador de temperatura.

Para esta técnica, a amostra é confinada entre duas lâminas de vidro paralelas com aproximadamente 0,1 cm de espessura cada uma, e com a distância entre elas da ordem de dezenas de μm . A superfície da lâmina pode variar, sendo em geral em torno de $(2,0 \times 1,5) \text{ cm}^2$ a $(2,5 \times 2,5) \text{ cm}^2$. Este tipo de porta-amostra também é chamado de *cela* (detalhes sobre preparação de amostras e preenchimento de celas serão dados na Seção 3.5.2.2).

A cela é colocada sobre uma placa de aquecimento de cobre de $(4,5 \times 1,7) \text{ cm}^2$, a qual está ligada a um sistema de controle de temperatura (modelo *HS1-i* da *InsteC, Inc.*) que pode alcançar até 200°C . Fazem parte do controlador: a placa de aquecimento de cobre, uma unidade de potência, um termistor e uma placa controladora (na Fig. 3.2, apenas a placa de cobre é mostrada. Os outros componentes estão representados pela caixa “Controlador de temperatura” conectada à placa). A placa controladora é uma placa eletrônica instalada em um microcomputador tipo *IBM PC-XT*. Por meio desta

placa é possível escolher a taxa de variação da temperatura, que pode ser bastante lenta – mínimo de 0,2 °C/min – caso o interesse seja identificar as temperaturas de transição de fase da amostra. Mas também é possível variar a temperatura rapidamente, sendo a taxa de variação máxima 10 °C/min. Esta placa comanda a unidade de potência, capaz de fornecer até 200 Watts de potência à placa de aquecimento de cobre. Além de estar ligada à unidade de potência, a placa de aquecimento também está ligada a um termistor, que retorna para a placa controladora a informação sobre a temperatura da placa de cobre, e possui acurácia de $\pm 0,1$ °C na faixa de 0 até 100 °C, e de $\pm 0,3$ °C de 100 °C a 200 °C.

O microscópio utilizado é o *Leitz Orthoplan*. O polarizador e o analisador são mantidos perpendiculares entre si. A cela com amostra e a placa de aquecimento ficam confinadas em um revestimento de alumínio de $(10,3 \times 7,2 \times 2,0)$ cm³, que por sua vez está parafusado na base – ou platina – giratória do microscópio. Girando a platina, é possível verificar se a amostra é ou não birrefringente^[2]. Um revestimento de teflon de $(11,5 \times 8,3 \times 3,1)$ cm³ completa o isolamento térmico da amostra, gerando mais uma câmara de ar entre a amostra e o ambiente do laboratório, além da câmara de ar formada pelo revestimento de alumínio.

Um feixe de luz branca com comprimento de onda médio de 546,1 nm passa pelo polarizador e, após atravessar uma abertura no revestimento de alumínio, incide sobre a amostra. A luz transmitida pela amostra passa através de uma janela de vidro no revestimento de alumínio até a objetiva, e continua seu caminho até o analisador – posicionado a 90° do polarizador. Por fim, a luz oriunda do analisador alcança as oculares, e o que o observador vê é a textura óptica da amostra^[2]. As transições de fase são identificadas pela modificação da textura do material à medida que a temperatura é variada.

Também é possível acoplar uma câmera fotográfica ao microscópio a fim de registrar as texturas observadas. Neste trabalho, foi utilizada uma câmera digital *Kodak DC4800*, de 3,1 Megapixel.

3.3. Medida da densidade de polarização elétrica

O arranjo utilizado para a obtenção da densidade de polarização elétrica é mostrado na Fig. 3.3. Ele foi montado com base no método de Miyasato e colaboradores^[3].

Fig. 3.3: Arranjo de medida da densidade de polarização P . A amostra é mantida a uma temperatura T . O computador calcula P a partir da tensão na resistência R , proporcional à corrente $i(t)$ pela amostra.

Foi usado um gerador de sinais *Stanford Research Systems DS345*, e um amplificador *New Focus, Inc. V3211*, que permite o aumento do sinal do gerador em quarenta vezes. O osciloscópio é da *Tektronix*, modelo *TDS 210*. A resistência R deve ser suficientemente pequena comparada à impedância da amostra, para que a queda de potencial sobre o resistor seja desprezável em relação à queda de potencial sobre a cela. O valor que se mostrou mais adequado para as mossas medidas foi $10\text{ k}\Omega$, com incerteza de 1 %. O controlador de temperatura e a cela são os mesmos usados no arranjo do microscópio de luz polarizada (Seção 3.2). A cela possui um fino recobrimento do condutor elétrico *ITO* (óxido de índio dopado com estanho) na superfície interna das lâminas de vidro. Os espaçadores usados na cela são isolantes elétricos.

3.4. Medida da constante dielétrica

O arranjo utilizado para a obtenção da constante dielétrica do material é mostrado na Fig. 3.4.

Fig. 3.4: Arranjo para medição da constante dielétrica. T é a temperatura na qual a amostra é mantida. U é uma tensão contínua que pode ser aplicada à amostra. O *lock-in* aplica uma tensão variável $V_m e^{i\omega t}$ e lê a tensão V_R na resistência R .

Nesse arranjo, um amplificador *lock-in* gera uma tensão do tipo $\tilde{V}(t) = V_m e^{i\omega t}$, onde V_m é a amplitude, mantida fixa, e $\omega = 2\pi f$, onde f é a frequência da tensão. Ele também faz a leitura da queda de potencial no resistor R , separando-a em dois canais: um com a amplitude do termo em fase com a tensão aplicada, V_X , e outro com a amplitude do termo defasado de $\pi/2$ em relação à tensão aplicada, V_Y . A expressão (2.90), que relaciona a constante dielétrica ϵ_d com essas grandezas, é mostrada na Seção 2.4.

Se a temperatura T da amostra é variada, é possível obter a dependência da constante dielétrica ϵ_d com a temperatura. Além disso, uma tensão contínua U também pode ser aplicada por um gerador de sinais, em adição à tensão senoidal. Neste caso, pode-se manter constante a temperatura e variar a tensão contínua, e assim observar se há dependência do valor de ϵ_d com essa variação. Tanto a tensão variável como a contínua são amplificadas e somadas antes de chegar à amostra.

O gerador de sinais para a tensão contínua, o amplificador, o controlador de temperatura, a resistência R de $10\text{ k}\Omega$ e a cela são os mesmos utilizados no arranjo para a medida da densidade de polarização (Seção 3.3). O amplificador *lock-in* é da marca *Stanford Research Systems*, modelo *SR830 DSP*.

A frequência utilizada nas medidas é de 1 kHz . A amplitude da tensão aplicada é aproximadamente $0,16\text{ V}_{rms}$, bem abaixo da tensão acima da qual a contribuição da densidade de polarização espontânea começa a exercer influência.

As medidas com variação de temperatura foram realizadas aumentando a temperatura da fase cristalina até a fase isotrópica, e depois esfriando a amostra até a fase cristalina novamente, sempre a uma taxa de $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ por minuto.

As medidas com aplicação de uma tensão contínua U por um gerador de sinais foram feitas mantendo-se fixa a temperatura e variando-se U gradualmente. O *lock-in* continuará a medir apenas a amplitude da tensão variável sobre o resistor R , filtrando a parte contínua. O objetivo é identificar variações na amplitude de tensão medida pelo canal Y do *lock-in* – e conseqüentemente em ε_d – em função da variação de U .

3.5. Material utilizado e procedimentos de preparação de amostras

3.5.1. Material utilizado

3.5.1.1. Moléculas banana

Serão estudadas neste trabalho duas moléculas banana: a molécula 1,3-fenilenobis[4-(4-tetradecilfeniliminometil)benzoato] e a molécula 4-cloro-1,3-fenilenobis[4-(4-tetradecilfeniliminometil)benzoato], que, para fins de simplificação, serão denominadas respectivamente MB14 e MB14Cl. O desenho esquemático da parte central de suas estruturas moleculares é mostrado nas Figs. 3.5 e 3.6.

Fig. 3.5: Estrutura química da molécula banana MB14.

Fig. 3.6: Estrutura química da molécula banana MB14Cl.

A letra **R** nas extremidades das estruturas de ambas as figuras indica uma cadeia carbônica de quatorze carbonos, $C_{14}H_{29}$. As duas moléculas possuem momento de dipolo de direção perpendicular ao eixo de maior comprimento, de tal forma que, nas Figs. 3.5 e 3.6, o vetor pertence ao plano do papel e aponta para baixo. Ambas têm comprimento médio estimado de 4,5 nm e ângulo de conformação da dobra α entre 120° e 135° , determinados por difração de raios X e ressonância magnética nuclear^[4].

À temperatura ambiente, o MB14 e o MB14Cl se apresentam sob a forma de sólido cristalino, transitando da fase sólida para a líquido-cristalina com o aumento da temperatura. De acordo com Jákli e colaboradores^[5], as temperaturas de transição da molécula de MB14, obtidas por meio de medidas de *DSC* (*differential scanning calorimeter*) à taxa de 3 K/min, são as exibidas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Fases e temperaturas de transição da molécula MB14.

Aquecimento	90,7 °C		130,2 °C		152,9 °C	
Fase	Cristalina	→ ←	B ₃	→ ←	B ₂	→ ← Isotrópica
Esfriamento	66,1 °C		124,7 °C		151,8 °C	

As temperaturas de transição da molécula de MB14Cl, obtidas por meio de medidas de *DSC* durante o aquecimento da amostra, e reportadas por G. Pelzl e colaboradores^[4], são mostradas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Fases e temperaturas de transição da molécula MB14Cl.

Fase	Cristalina	→	B ₂	→	Isotrópica
Temperatura de transição	68 °C		127 °C		

Mais informações sobre as temperaturas de transição do MB14Cl poderão ser encontradas na Seção 4.1.

O ângulo de inclinação do diretor da molécula em relação à normal à camada na mesofase B₂, obtido por difração de raios X, está entre 35° e 40° para ambas as moléculas^[4].

Vale notar que nenhuma das duas moléculas apresenta uma mesofase nemática antes de atingir a fase isotrópica. Outras moléculas banana também apresentam essa característica^[4], ao contrário de grande parte dos cristais líquidos conhecidos.

3.5.1.2. Hexadecano

Também denominado n-hexadecano ou cetano, o solvente hexadecano é misturado à molécula banana em algumas amostras. Esta molécula consiste em uma cadeia carbônica de 16 carbonos e não possui momento de dipolo. À temperatura ambiente, o hexadecano se apresenta na forma de líquido isotrópico. Abaixo são dadas algumas de suas características químicas e físicas^[6]:

- Fórmula química: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$
- Tamanho médio (estimativa): 1,9 nm
- Densidade: 0,773 g/cm³
- Ponto de ebulição: 287 °C

O ponto de ebulição do hexadecano está bem acima das temperaturas alcançadas durante as aquisições de dados, não oferecendo perigo de manuseio. Entretanto, sua característica volátil dificulta a manipulação, pois tanto a preparação de misturas de moléculas banana com hexadecano, como as aquisições de dados com essas misturas, envolvem aumento de temperatura até valores próximos de 160 °C.

Utilizou-se o hexadecano sintetizado pela Merck, com pureza superior a 99,5 %.

3.5.2. Procedimentos de preparação de amostras

3.5.2.1. Técnica de preenchimento de capilares

Para as experiências de difração de raios X, o porta-amostra usado é um capilar de vidro *Lindemann*, de 0,1 cm de diâmetro e 8 cm de comprimento. A abertura do capilar é de 0,3 cm de diâmetro a fim de facilitar o preenchimento.

Para amostras contendo apenas moléculas banana, o preenchimento de capilares se dá da seguinte forma:

- A amostra, na forma de pó à temperatura ambiente, é inserida aos poucos no capilar com o auxílio de uma espátula fina. Devido à pequena espessura do

capilar, o material se compacta na entrada do mesmo e não consegue descer até o fundo.

- O capilar com as moléculas banana é levado a uma estufa previamente aquecida, com uma pequena centrífuga especial para capilares acoplada em seu interior. A temperatura é mantida acima da temperatura de transição para a fase de líquido isotrópico.
- O capilar permanece cerca de 2 horas dentro da estufa, girando na centrífuga, a fim de que o material se torne fluido e escorra para o fundo do capilar.
- Ao se concentrar no fundo, a amostra é retirada da estufa e fechada com um pequeno pedaço de fita teflon. O conjunto está pronto para ser utilizado.

Para preparar amostras de moléculas banana misturadas a hexadecano, o procedimento é ligeiramente diferente:

- Após preencher o capilar com as moléculas banana como descrito anteriormente, o hexadecano é acrescentado com o auxílio de uma micropipeta. De acordo com o peso das moléculas banana dentro do capilar e com a concentração de hexadecano desejada na mistura, calcula-se o volume a ser acrescentado com a micropipeta.
- O conjunto moléculas banana + hexadecano é então pesado. Devido à volatilidade do hexadecano, o capilar é fechado com uma pequena fita de teflon antes de ser colocado na estufa. Lá ele permanece por cerca de 2 horas, nas mesmas condições descritas anteriormente para o capilar sem hexadecano.

3.5.2.2. Técnica de preenchimento de celas

Para as análises de textura com o microscópio óptico de luz polarizada, e também para as medidas eletro-ópticas, o porta-amostra utilizado é uma cela formada por duas lâminas de vidro, de 1 mm de espessura. Elas são revestidas na superfície interna da cela com uma fina camada do material condutor *ITO* e separadas uma da

outra por um espaçador de material isolante elétrico. O espaçamento das celas utilizadas variou de $7,5 \mu\text{m}$ até aproximadamente $35 \mu\text{m}$.

Foram usadas celas industrializadas e confeccionadas no laboratório. No caso das celas industrializadas, foram usadas duas marcas:

- Celas da marca *EHC*, com $(2,5 \times 2,0) \text{ cm}^2$ e espaçamento de $8 \mu\text{m}$. A área na qual as superfícies recobertas de *ITO* se superpõem é chamada eletricamente ativa, e será representada por A_C neste trabalho. Ela se localiza no centro da celda e possui dimensões $(0,5 \times 0,5) \text{ cm}^2$.
- Celas da *Instec*, com $(2,0 \times 1,5) \text{ cm}^2$ e espaçamento de $7,5 \mu\text{m}$. A área eletricamente ativa A_C é de $(0,5 \times 0,5) \text{ cm}^2$.

As celas confeccionadas no laboratório possuem duas lâminas de vidro de $(2,5 \times 2,5) \text{ cm}^2$, com as superfícies internas recobertas com *ITO* em toda sua extensão. Tanto os espaçadores como a cola usada para fechar a celda devem ser resistentes a altas temperaturas, pois as experiências com a molécula banana serão realizadas na faixa que vai da temperatura ambiente até em torno de 160°C . Um desenho esquemático de uma celda é mostrado na Fig. 3.7.

Fig. 3.7: Desenho esquemático de uma celda típica, em vista superior e em perspectiva, com a celda aberta. O deslocamento lateral de uma lâmina sobre a outra existe para que posteriormente seja possível conectar a celda a um circuito elétrico. A área da cobertura de *ITO* do desenho corresponde à de uma celda industrializada. Nas celas confeccionadas no laboratório, o *ITO* recobre toda a superfície.

Para espaçadores foram usadas lâminas de mica, que suportam altas temperaturas. Elas foram desfolhadas com um estilete até que a espessura desejada fosse alcançada. O espaçamento das celas confeccionadas no laboratório variou de 10 a

35 μm , aproximadamente. A cola era aplicada ao redor da cela, sempre deixando duas aberturas, em lados opostos, para o preenchimento com o material a ser analisado. Foram utilizadas duas colas:

- cola de silicone Silastic 732rtv, da marca *Dow Corning*. O silicone suporta temperaturas até aproximadamente 200 °C; ou
- a resina dentária foto ativada *Natural Flow*, enrijecida com o uso do foto polimerizador UV Ultralux da *Dabi Atlante*. A resina dentária se torna quebradiça a altas temperaturas, mas como não é aplicada nenhuma tensão de cisalhamento à cela, seu uso não representa problema.

O isolamento elétrico entre as lâminas da cela foi testado com um multímetro digital. A resina dentária necessita passar por um processo de cura antes que a cela seja preenchida, caso contrário sua condutividade pode interferir nas medidas.

A medição do espaçamento das celas confeccionadas no laboratório foi feita com um micrômetro digital, antes e depois de irem ao forno. Não houve modificação na espessura de nenhuma das celas testadas, dentro do erro experimental do micrômetro ($\pm 1 \mu\text{m}$). Supõe-se que, se ocorre alguma variação da espessura da cela a altas temperaturas, ela não é suficiente para interferir nos resultados experimentais obtidos.

Para amostras contendo apenas moléculas banana, o preenchimento da cela se dá da seguinte forma:

- Coloca-se na borda da cela uma boa quantidade do material.
- A cela com a amostra é colocada numa placa de aquecimento cuja temperatura é mantida logo acima da temperatura de transição para fase isotrópica da molécula banana, ou dentro da estufa, mantida a essa mesma temperatura.
- A cela é mantida quente até que a amostra se liquefaça e escorra totalmente para seu interior, por capilaridade.
- Em geral é necessário repetir este processo mais uma ou duas vezes, pois a quantidade de amostra depositada na borda da cela não é suficiente para que a área eletricamente ativa fique totalmente preenchida.

Para amostras contendo moléculas banana misturadas ao hexadecano, o preenchimento das celas é um pouco diferente:

- A cela vazia é colocada sobre a placa de aquecimento, já com a temperatura estabilizada em torno de 160 °C.
- Em outra lâmina de vidro, do tipo que é usada para análises em microscópio, deposita-se a quantidade de moléculas banana a ser introduzida na cela. Sobre ela acrescenta-se a quantidade de hexadecano desejada, com a ajuda de uma micropipeta.
- A lâmina com moléculas banana + hexadecano é colocada ao lado da cela vazia, na placa de aquecimento. Quando as moléculas banana começam a se liquefazer, os dois componentes são misturados com o auxílio de uma espátula.
- Com a mesma espátula, a mistura é colocada aos poucos na borda da cela, onde entra gradativamente por capilaridade.
- O preenchimento deve ser feito o mais rapidamente possível, pois a alta temperatura acentua a volatilidade do hexadecano.

Após esfriar, a cela é pesada. A quantidade de amostra necessária para preenchimento depende do espaçamento da cela. Para os valores de espaçamento usados neste trabalho, o peso da amostra varia entre 3 e 6 mg, aproximadamente.

Referências

- [1] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, cap. 3, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1978).
- [2] E. Recht, *Optics – 2nd. Edition*, cap. 8, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1988).
- [3] K. M. Miyasato, S. Abe, H. Takezoe, A. Fukuda e E. Kuze, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, L661 (1983).
- [4] G. Pelzl, S. Diele e W. Weissflog, *Adv. Mat.* **11**, 707 (1999).
- [5] G. Heppke, A. Jákli, S. Rauch e H. Sawade, *Phys. Rev. E* **60**, 5575 (1999).
- [6] R. C. Weast (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics – 52nd. Edition*, C-325, The Chemical Publisher Co. (1972).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Diagramas de fase obtidos por medidas de DSC

Para a molécula banana MB14, foram realizadas medidas de DSC durante visita ao Grupo de Cristais Líquidos do *Stranski Laboratory – Technical University of Berlin* (Alemanha), coordenado pelo Prof. G. Heppke. Como exemplo, a Fig. 4.1 mostra o resultado de DSC de uma das amostras estudadas. As medidas foram realizadas em conjunto com a química Christine Selbmann, em um equipamento da marca *Perkin Elmer DSC-7*, utilizando-se porta-amostras de 30 μl e atmosfera de gás nitrogênio, aquecendo e esfriando amostras de MB14 misturado com hexadecano a diferentes concentrações, às taxas de 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Apenas os ciclos obtidos a 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ serão analisados, pois quanto mais lenta a taxa de variação de temperatura, maior a confiabilidade dos resultados.

Fig. 4.1: DSC da amostra de MB14 com 25 % em massa de hexadecano. O primeiro ciclo é formado pelas linhas 1 (aquecimento) e 2 (esfriamento), à taxa de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O segundo ciclo é formado pelas linhas 3 (aquecimento) e 4 (esfriamento) à taxa de 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Os picos observados no gráfico da Fig. 4.1 indicam a presença de transições de fase de primeira ordem. A temperatura de transição é determinada identificando-se o início do pico, como indicado no gráfico.

Foram obtidas por este processo as temperaturas de transição de fase de quatro amostras de MB14 misturadas com o solvente hexadecano. As amostras sintetizadas foram as seguintes:

- MB14 com 20 % em massa de hexadecano;
- MB14 com 25 % em massa de hexadecano;
- MB14 com 35 % em massa de hexadecano;
- MB14 com 45 % em massa de hexadecano.

As temperaturas de transição obtidas são mostradas na forma de um diagrama de fases, representado pelos gráficos da Fig. 4.2. As temperaturas de transição de fase do MB14 puro, incluídas nos gráficos, já haviam sido publicadas^[1], e foram obtidas por meio da mesma técnica e com as mesmas condições, à taxa de 3 °C/min. As fases nas quais as amostras se apresentam são identificadas nos gráficos dentro dos intervalos de temperatura correspondentes.

Fig. 4.2: Temperaturas de transição em função da concentração em massa de hexadecano na mistura com MB14. A linha tracejada representa a fronteira entre as fases cristalinas 1 e 2. Dados obtidos durante o aquecimento (a) e durante o esfriamento (b) das amostras, à taxa de 3 °C/min.

Como é comum à maior parte dos cristais líquidos^[2], as amostras estudadas apresentaram temperaturas de transição diferentes durante o aquecimento e o esfriamento. Por isso, mostrou-se necessária a representação do diagrama de fases na forma de dois gráficos, ao invés de apenas um. As temperaturas de transição são em geral menores durante o esfriamento.

As medidas de *DSC* evidenciaram a existência de uma nova fase cristalina, entre a fase cristalina usual à temperatura ambiente e a fase B₃. Tal fase não foi observada na amostra de MB14 pura. Ela é identificada nos gráficos da Fig. 4.2 como “Cristalina 2”, e a fase cristalina à temperatura ambiente, como “Cristalina 1”. A linha pontilhada nos gráficos representa uma fronteira avaliada entre as duas fases cristalinas, já que não há dados suficientes para determinar a partir de qual concentração de hexadecano a nova fase aparece.

Outra informação importante na Fig. 4.2 é a mudança no intervalo de ocorrência da fase B₂ em função da concentração de hexadecano. Observou-se uma leve queda na temperatura de transição da fase B₂ para a fase B₃ com o aumento da concentração de hexadecano, tanto durante o aquecimento como durante o esfriamento da amostra. Esta queda se mostrou bem mais suave durante o esfriamento. No entanto, as temperaturas de transição da fase B₂ para a fase isotrópica diminuíram consideravelmente com o aumento da concentração de hexadecano, tanto no aquecimento quanto no esfriamento. Conseqüentemente, o intervalo de ocorrência da fase B₂ diminuiu, chegando a desaparecer durante o esfriamento da amostra de MB14 com 35 % em massa de hexadecano. Para a amostra de MB14 com 45 % em massa de hexadecano, a fase B₂ não é observada nem no aquecimento nem no esfriamento.

A Tabela 4.1 mostra as temperaturas de transição de fase das amostras constantes no diagrama de fases da Fig. 4.2.

Para a molécula banana MB14Cl, as medidas de *DSC* foram realizadas pelo grupo do pesquisador Antal Jákli, do *Liquid Crystal Institute, Kent State University* (EUA), com quem mantemos colaboração. O equipamento utilizado foi o *Perkin Elmer DSC-7*. Foram usados porta-amostras de 30 μ l, e taxa de variação de temperatura de 3 °C/min.

As amostras utilizadas neste processo foram as seguintes:

- MB14Cl puro;
- MB14Cl com porcentagens em massa de hexadecano de 14 %, 20 %, 27 %, 40 %, 55 %, 70 % e 84 %.

Tabela 4.1: Fases (nomes abreviados) e temperaturas de transição de amostras de MB14 misturadas a hexadecano (“hex.”), obtidas por medidas de *DSC* à taxa de 3 °C/min. As porcentagens indicam concentração em massa. O travessão “—” indica ausência de fase. Os dados para o MB14 puro foram retirados do artigo de G. Heppke e colaboradores^[1].

Fases e temperaturas de transição no aquecimento (↑) e esfriamento (↓) (°C)										
Amostras	MB14 puro	Crist. 1	—		90,7 ↑	B ₃	130,2 ↑	B ₂	152,9 ↑	Isotr.
					66,1 ↓		124,7 ↓		151,8 ↓	
	MB14 + 20 % hex.	Crist. 1	67,8 ↑	Crist. 2	89,0 ↑	B ₃	118,8 ↑	B ₂	127,9 ↑	Isotr.
					46,0 ↓		112,8 ↓		126,9 ↓	
	MB14 + 25 % hex.	Crist. 1	69,0 ↑	Crist. 2	87,8 ↑	B ₃	115,3 ↑	B ₂	121,8 ↑	Isotr.
					45,9 ↓		113,4 ↓		118,8 ↓	
	MB14 + 35 % hex.	Crist. 1	68,9 ↑	Crist. 2	88,8 ↑	B ₃	109,1 ↑	B ₂	115,1 ↑	Isotr.
					38,9 ↓		111,6 ↓		—	
	MB14 + 45 % hex.	Crist. 1	65,0 ↑	Crist. 2	87,6 ↑	B ₃	107,4 ↑	—		Isotr.
					39,0 ↓		112,4 ↓			

As temperaturas de transição obtidas são mostradas na forma de um diagrama de fases, representado pelos gráficos da Fig. 4.3. Novamente, o diagrama de fases é representado por dois gráficos, um obtido por aquecimento e outro por esfriamento.

Fig. 4.3: Temperaturas de transição em função da concentração em massa de hexadecano na mistura com MB14Cl. A linha tracejada representa a fronteira da mesofase B₂ com as fases X e Isotrópica. Dados obtidos durante o aquecimento (a) e durante o esfriamento (b) das amostras, à taxa de 3 °C/min.

Durante o esfriamento, observou-se o surgimento de um estado metaestável de estrutura esmética abaixo de 60 °C. Com o acréscimo de hexadecano, foi observada uma nova fase opticamente isotrópica, a qual chamamos Fase X. Tanto a fase metaestável da amostra pura, a qual chamaremos SmX, como a fase X foram confirmadas por observações de textura e medidas de difração de raios X^[3]. As curvas de espalhamento de raios X correspondentes serão mostradas na Seção 4.2.

De maneira semelhante à molécula banana MB14, as temperaturas de transição entre a fase B₂ e a fase X do MB14Cl sofreram pouca alteração, enquanto as temperaturas de transição entre a fase B₂ e a fase isotrópica diminuíram consideravelmente com o aumento da concentração de hexadecano, tanto no aquecimento quanto no esfriamento. Em consequência, o intervalo de ocorrência da fase B₂ diminui, tornando-se inexistente na amostra de MB14Cl com 55 % em massa de hexadecano.

As linhas pontilhadas nos gráficos representam fronteiras avaliadas entre a mesofase B₂ e as fases X e Isotrópica. Para concentrações mais altas de hexadecano, as fronteiras das transições de fase se tornam largas, principalmente durante o esfriamento. Isto ocorre provavelmente devido a um processo de coexistência de fases.

A Tabela 4.2 mostra as temperaturas de transição de fase das amostras que compõem o diagrama da Fig. 4.3. As temperaturas de transição da amostra de MB14Cl pura durante o aquecimento coincidem com dados já publicados^[4].

Tabela 4.2: Fases e temperaturas de transição de amostras de MB14Cl misturadas a hexadecano (“hex.”), obtidas por medidas de *DSC* à taxa de 3 °C/min. As porcentagens indicam concentração em massa. O travessão “—” indica ausência de fase^[3].

		Fases e temperaturas de transição no aquecimento (↑) e esfriamento (↓) (°C)				
Amostras	MB14Cl puro	Cristalina	68 ↑	B ₂	127 ↑	Fase Isotrópica
		SmX	62 ↓		125 ↓	
	MB14Cl + 14 % hex.	Fase X	69 ↑	B ₂	107 ↑	Fase Isotrópica
			69 ↓		107 ↓	
	MB14Cl + 20 % hex.	Fase X	73 ↑	B ₂	98 ↑	Fase Isotrópica
			67 ↓		99 ↓	
	MB14Cl + 27 % hex.	Fase X	72 ↑	B ₂	88 ↑	Fase Isotrópica
			70 ↓		91 ↓	
	MB14Cl + 40 % hex.	Fase X	71 ↑	B ₂	74 ↑	Fase Isotrópica
			66 ↓		77 ↓	
	MB14Cl + 55 % hex.	Fase X	—	—	68 a 74 ↑	Fase Isotrópica
					62 a 66 ↓	
	MB14Cl + 70 % hex.	Fase X	—	—	74 ↑	Fase Isotrópica
					65 a 70 ↑	
	MB14Cl + 84 % hex.	Fase X	—	—	75 ↑	Fase Isotrópica
					65 a 70 ↑	

4.2. Análise de estrutura por meio de difração de raios X

4.2.1. MB14

Para a análise estrutural da molécula banana MB14, foram obtidos os seguintes difratogramas:

- MB14 puro: 26 °C (fase cristalina 1), 100 °C (mesofase B₃), 140 °C (mesofase B₂) e 165 °C (fase isotrópica);
- MB14 com 25 % em massa de hexadecano: 26 °C (fase cristalina 1), 100 °C (mesofase B₃) e 140°C (fase isotrópica).

Os valores de temperatura foram escolhidos com base nas temperaturas de transição do MB14 puro obtidas por *DSC*^[1], de tal forma a se manter o mais distante possível das transições de fase. O objetivo é tentar garantir que os padrões de difração obtidos retratem a estrutura molecular correspondente a uma única fase, sem influência de características das fases adjacentes. As figuras de difração são mostradas na Fig. 4.4 – MB14 puro – e na Fig. 4.5 – MB14 misturado com hexadecano. Todas elas foram obtidas com quatro horas de exposição, após estabilizada a temperatura escolhida, tanto por aquecimento como por esfriamento das amostras. Cada figura possui dimensão de $(8,5 \times 10) \text{ cm}^2$. A distância da amostra ao feixe utilizada (DAF) foi de 11,5 cm.

Fig. 4.4: Difrátogramas da amostra de MB14 pura. A seta ao lado de cada figura indica se a fase foi alcançada aquecendo ($\uparrow T$) ou esfriando ($\downarrow T$) a amostra.

(a) $T = 26\text{ }^{\circ}\text{C}$ – fase cristalina 1

(b) $T = 26\text{ }^{\circ}\text{C}$ – fase cristalina 1

(c) $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ – fase B_3

(d) $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ – fase B_3

(e) $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ – fase isotrópica

Fig. 4.5: Difrátogramas da amostra de MB14 com 25 % em massa de hexadecano. A seta ao lado de cada figura indica se a fase foi alcançada aquecendo ($\uparrow T$) ou esfriando ($\downarrow T$) a amostra.

Em todas as figuras de difração apresentadas, os pontos de Bragg que aparecem são provenientes da janela de mica usada no isolamento térmico da amostra, e não têm nenhuma relação com o material. Isso foi comprovado deixando o tubo de raios X ligado por 4 horas (mesmo tempo em que as amostras foram expostas) sem que nenhuma amostra fosse colocada no aparato. Foram realizadas exposições à temperatura ambiente e a 100 °C. Os pontos apareceram exatamente como nas Figs. 4.4 e 4.5.

Uma forma de analisar os padrões de difração é realizar uma integração da intensidade espalhada I em função do ângulo de espalhamento 2θ , em uma área delimitada nas figuras. O resultado é visto na forma de uma curva como, por exemplo, a da Fig. 4.6, obtida a partir do difratograma da fase B₃, aquecida até 100 °C, da amostra de MB14 pura [Fig. 4.4(c)]. A Fig. 4.7 mostra a curva de espalhamento para a mesma amostra na fase B₂, aquecida até 140 °C, obtida a partir do difratograma mostrado na Fig. 4.4(e). Ao lado de cada gráfico há um desenho esquemático do difratograma que originou a curva de espalhamento, com os parâmetros de integração utilizados.

Fig. 4.6: Curva de espalhamento da amostra de MB14 pura aquecida até 100 °C [fase B₃, Fig. 4.4(c)]. Os gráficos (a) e (b) mostram trechos do gráfico maior. Área de integração: $44^\circ < \alpha < 60^\circ$ e $0,7 \text{ mm} < r < 59,0 \text{ mm}$.

Pela lei de Bragg [equação (2.7) da Seção 2.1.1], sabemos que o ângulo de espalhamento 2θ é inversamente proporcional à distância d . Lembrando que tanto a fase B₃ como a fase B₂ formam estruturas em camadas, é fácil concluir que a banda

existente na região de ângulos pequenos corresponde à distância entre essas camadas, ou distância intercamada [Figs. 4.6(a) e 4.7(a)]. A região de ângulos grandes (distâncias pequenas) dará informação sobre a distância entre as moléculas dentro das camadas, ou distância intracamada. Uma das características já conhecidas da fase B₃ é a presença de ordenamento intracamada. Por isso, vemos alguns picos na região correspondente a ângulos grandes [Fig. 4.6(b)]. No caso da fase B₂, por não haver ordenamento intracamada, vemos nessa mesma região apenas uma banda larga, correspondendo à distância média entre as moléculas [Fig. 4.7(b)].

Fig. 4.7: Curva de espalhamento da amostra de MB14 pura aquecida até 140 °C [fase B₂, Fig. 4.4(e)]. Os gráficos (a) e (b) mostram trechos do gráfico maior. Área de integração: $44^\circ < \alpha < 60^\circ$ e $0,7 \text{ mm} < r < 59,0 \text{ mm}$.

Outra informação obtida ao se observar as figuras de difração do MB14 puro é a diferença entre as distâncias intercamadas das fases B₂ e B₃. Comparando as Figs. 4.4(c) e (d) – fase B₃ – com as Figs. 4.4(e) e (f) – fase B₂ –, observa-se que o anel na região próxima do centro da figura – ângulos pequenos – possui diâmetro maior na fase B₂ do que na fase B₃. Isso indica que a distância intercamada é maior na fase B₃ do que na fase B₂, o que provavelmente se deve à estrutura da fase B₂ ser semelhante à da fase esmética C, isto é, com as moléculas inclinadas em relação à normal à camada. A Fig. 4.8 mostra o trecho de 2θ de $0,75^\circ$ a $3,00^\circ$ das curvas de espalhamento da amostra de MB14 pura, esfriada até 140 °C – fase B₂ – e até 100 °C – fase B₃. As curvas de

espalhamento obtidas para as mesmas temperaturas, ao aquecer a amostra, apresentaram resultado semelhante.

Fig. 4.8: Curvas de espalhamento da amostra de MB14 pura, esfriada até 140 °C – fase B₂ – e até 100 °C – fase B₃ [Figs. 4.4(f) e (d), respectivamente; mesma área de integração das Figs. 4.6 e 4.7]. As curvas sobre os pontos experimentais são ajustes gaussianos, e as linhas pontilhadas mostram a posição do máximo dos ajustes.

As bandas nos gráficos da Fig. 4.8 foram ajustadas com uma curva gaussiana a fim de se obter o valor de 2θ correspondente ao seu máximo. Substituindo o valor encontrado na lei de Bragg [equação (2.7), Seção 2.1.1], obtemos a distância d entre as camadas. Os valores encontrados foram:

- Fase B₂: $d = (47,39 \pm 0,25) \text{ \AA}$;
- Fase B₃: $d = (54,36 \pm 0,34) \text{ \AA}$.

Podemos comparar também a distância intercamada na fase B₃, para as amostras de MB14 pura e de MB14 com 25 % em massa de hexadecano. A Fig. 4.9 mostra o trecho de 0,75° a 3,00° das curvas de espalhamento a 100 °C, obtidas após esfriamento dessas amostras. As curvas de espalhamento obtidas para a mesma temperatura, ao aquecer as amostras, apresentaram resultado semelhante.

A partir do ajuste gaussiano mostrado na Fig. 4.9, foi possível determinar a posição angular das bandas na fase B₃ alcançada por esfriamento. Os valores das distâncias d entre as camadas para as duas amostras, obtidos por meio da lei de Bragg [equação (2.7), Seção 2.1.1], são:

- MB14 puro: $d = (54,36 \pm 0,34) \text{ \AA}$;
- MB14 com 25 % em massa de hexadecano: $d = (56,59 \pm 0,28) \text{ \AA}$.

As distâncias intercamadas foram calculadas a partir de curvas obtidas tanto por esfriamento como por aquecimento das amostras, e seus valores se mantiveram muito semelhantes, variando dentro do erro experimental. Tanto no aquecimento como no esfriamento, a distância intercamada da amostra com hexadecano se mostrou maior que a da amostra pura.

Fig. 4.9: Curvas de espalhamento das amostras de MB14 pura e MB14 com 25 % em massa de hexadecano, esfriadas até 100 °C [fase B₃, Fig. 4.4(d) e Fig. 4.5(d), respectivamente]. Área de integração: 44° < α < 120° e 0,5 mm < α < 7,0 mm. As curvas sobre os pontos experimentais são ajustes gaussianos, e as linhas pontilhadas mostram a posição do máximo dos ajustes.

4.2.2. MB14Cl

Para a análise estrutural da molécula banana MB14Cl, tomamos como base as temperaturas de transição de fase obtidas por medidas de *DSC* para amostras pura e misturada com hexadecano a várias concentrações (Fig. 4.3 e Tabela 4.2). Foram obtidos os seguintes difratogramas:

- MB14Cl puro: 24 °C (fase SmX) e 80 °C (mesofase B₂);
- MB14Cl com 20 % em massa de hexadecano: 24 °C (fases cristalina e metaestável X) e 79 °C (mesofase B₂);
- MB14Cl com 40 % em massa de hexadecano: 24 °C (fases cristalina e metaestável X) e 68 °C (fase B₂).

Foram seguidos os mesmos procedimentos, com os mesmos cuidados, que aqueles para a obtenção dos difratogramas das amostras de MB14. As únicas diferenças foram o menor tempo de exposição, de uma a duas horas, e a distância da amostra ao

feixe (DAF), de 12,3 cm. Por serem similares aos difratogramas obtidos para o MB14, os difratogramas do MB14Cl não serão mostrados aqui. As principais curvas de espalhamento obtidas das exposições das amostras de MB14Cl serão mostradas e analisadas a seguir.

O difratograma obtido por aquecimento para a amostra de MB14Cl puro à temperatura ambiente é característico de uma estrutura cristalina. No entanto, ao esfriar a amostra até esta mesma temperatura, observou-se o surgimento de uma estrutura típica de um cristal-líquido. A Fig. 4.10 mostra as curvas de espalhamento da amostra de MB14Cl pura, nas fases B₂ e SmX alcançadas por esfriamento, nas regiões de ângulos pequenos (espaçamento intercamada) e grandes (espaçamento intracamada), para fins de comparação. A presença de uma banda larga na região de ângulos grandes é característica de ausência de ordenamento intracamada. Embora seja muito similar à mesofase B₂, foram observadas duas bandas adicionais nesta fase SmX, o que, aliado ao estreitamento da largura à meia altura da banda maior na região de ângulos grandes, é um indicativo de frustração na estrutura. Os valores de d para as bandas adicionais presentes na fase metaestável SmX são:

- Na região de ângulos pequenos: $d = (34,82 \pm 0,63) \text{ \AA}$;
- Na região de ângulos grandes: $d = (6,641 \pm 0,044) \text{ \AA}$.

Fig. 4.10: Curvas de espalhamento da amostra de MB14Cl pura, esfriada até 80 °C – mesofase B₂ (azul) – e até 24 °C – fase metaestável SmX (preto). Área de integração: $30^\circ < \alpha < 80^\circ$ e $0,85 \text{ mm} < \alpha < 55 \text{ mm}$. (a) Região de ângulos pequenos; (b) Região de ângulos grandes. As curvas sobre os pontos experimentais são ajustes gaussianos, e as linhas pontilhadas mostram a posição do máximo das bandas.

Pode-se observar na Fig. 4.10(b) que a banda larga da mesofase B₂ atinge seu máximo em um ângulo menor que a banda correspondente da fase SmX, o que indica

que a distância média entre as moléculas banana dentro das camadas deve ser maior na fase B₂ do que na fase SmX. Os valores de d para essas bandas são:

- Para a fase SmX: $d = (4,478 \pm 0,019) \text{ \AA}$;
- Para a fase B₂: $d = (4,681 \pm 0,021) \text{ \AA}$.

As posições angulares das bandas na região de ângulos pequenos foram calculadas via ajuste gaussiano. A distância intercamada na mesofase B₂ se mostrou ligeiramente menor que a distância intercamada na fase SmX. Seus valores são:

- Para a fase SmX: $d = (50,32 \pm 0,25) \text{ \AA}$;
- Para a fase B₂: $d = (48,52 \pm 0,24) \text{ \AA}$.

Quanto à estrutura da molécula banana MB14Cl com hexadecano, observa-se um comportamento semelhante ao da amostra pura durante o esfriamento. No entanto, o estado metaestável abaixo da mesofase B₂ não apresenta mais espalhamento na região de ângulos pequenos, indicando ausência de ordenamento posicional de longo alcance, característico de cristais líquidos esméticos. Na região de ângulos grandes, o perfil de espalhamento do estado abaixo da fase B₂ é similar ao da amostra pura. Observações de textura mostraram que as amostras com hexadecano acima de 20 % de concentração em massa apresentam-se opticamente isotrópicas abaixo da fase B₂^[3]. Devido a essas características, escolheu-se a denominação de fase X para as fases metaestáveis das amostras misturadas com hexadecano. A Fig. 4.11 mostra as curvas de espalhamento da amostra de MB14Cl misturada com hexadecano a 20 % de concentração em massa, nas fases B₂ e X alcançadas por esfriamento, nas regiões de ângulos pequenos e grandes.

Os valores de d para as bandas na região de ângulos grandes são:

- Para a fase X: banda larga: $d = (4,651 \pm 0,020) \text{ \AA}$, e
 banda adicional: $d = (6,821 \pm 0,046) \text{ \AA}$;
- Para a mesofase B₂: $d = (4,691 \pm 0,021) \text{ \AA}$.

Os valores encontrados para as distâncias entre as moléculas dentro das camadas, correspondentes às bandas nas regiões de ângulos grandes, não apresentaram variação significativa. No entanto, assim como na fase SmX, o estreitamento da largura à meia altura da banda maior nessa região para a fase X, aliado ao aparecimento da banda adicional, indica um ordenamento intracamada maior nessa fase em relação à fase B₂.

Fig. 4.11: Curvas de espalhamento da amostra de MB14Cl com 20 % em massa de hexadecano, esfriada até 79 °C – mesofase B₂ (azul) – e até 24 °C – fase metaestável X (preto). Área de integração: $30^\circ < \alpha < 80^\circ$ e $0,85 \text{ mm} < \alpha < 55 \text{ mm}$. (a) Região de ângulos pequenos; (b) Região de ângulos grandes. A curva sobre os pontos experimentais da fase B₂ é um ajuste gaussiano, e as linhas pontilhadas mostram a posição do máximo das bandas.

A posição angular da banda na região de ângulos pequenos da mesofase B₂ foi calculada via ajuste gaussiano. A distância intercamada correspondente é $d = (51,83 \pm 0,26) \text{ \AA}$.

Na Fig. 4.12, são reunidas as bandas da região de ângulos pequenos da mesofase B₂ de três amostras: MB14Cl puro e MB14Cl com 20 % e 40 % em massa de hexadecano. Novamente, as posições angulares foram calculadas via ajuste gaussiano. A largura à meia altura das gaussianas ajustadas a cada banda, bem como as distâncias intercamadas correspondentes, são dadas na Tabela 4.3.

Fig. 4.12: Curvas de espalhamento da fase B₂ de amostras de MB14Cl pura (80 °C), com 20 % (79 °C) e com 40 % (68 °C) em massa de hexadecano, na região de ângulos pequenos. Área de integração: $30^\circ < \alpha < 80^\circ$ e $0,85 \text{ mm} < \alpha < 55 \text{ mm}$. As curvas sobre os pontos experimentais são os ajustes gaussianos, e as linhas pontilhadas mostram a posição do máximo das bandas.

Tabela 4.3: Larguras à meia altura w dos ajustes gaussianos das bandas da região de ângulos pequenos, e distâncias intercamadas d correspondentes, obtidas a partir da lei de Bragg. Bandas presentes nas curvas de espalhamento da mesofase B_2 das amostras de MB14Cl pura (80 °C) e MB14Cl com 20 % (79 °C) e 40 % (68 °C) em massa de hexadecano.

		Fase B_2	
		w (graus)	d (Å)
Amostras	MB14Cl puro	$0,249 \pm 0,012$	$48,52 \pm 0,24$
	MB14Cl + 20 % hex.	$0,258 \pm 0,013$	$51,83 \pm 0,26$
	MB14Cl + 40 % hex.	$0,272 \pm 0,013$	$52,04 \pm 0,26$

A partir da Fig. 4.12 e da Tabela 4.3, observa-se que tanto a distância intercamada como a largura das bandas da mesofase B_2 aumentam com o acréscimo de hexadecano. O alargamento das bandas reflete uma diminuição do ordenamento entre as camadas.

Analisando os dados obtidos por difração de raios X em conjunto com as informações das transições de fase obtidas por DSC (Fig. 4.3 e Tabela 4.2 da Seção 4.1), foi possível interpretar o efeito estrutural do acréscimo e aumento de concentração de hexadecano em misturas com a molécula banana MB14Cl como demonstrado no esquema da Fig. 4.13^[3].

O aumento da distância intercamada se dá possivelmente pela penetração de moléculas de hexadecano, de tamanho menor que as moléculas banana, na região entre as camadas. Em consequência, uma nanoestrutura de moléculas de hexadecano é formada devido à periodicidade das camadas. Efeitos semelhantes de segregação de fase em escala nanométrica já foram observados em outros sistemas esméticos^[5,6], tendo sempre como mecanismo desencadeador a interação estérica entre as moléculas. Por exemplo, em um sistema de solvente orgânico semelhante ao hexadecano misturado a um cristal líquido com moléculas quirais em forma de bastão, o corpo central rígido das moléculas do cristal líquido é incompatível com as moléculas flexíveis do solvente^[5], enquanto em um sistema de cristal líquido esmético dopado com corante, a conformação de dobra *cis* induzida por foto-isomerização nas moléculas de corante é

incompatível com a forma de bastão das moléculas do cristal líquido^[6]. No nosso caso, a incompatibilidade com as moléculas lineares e flexíveis de hexadecano se dá devido à forma singular das moléculas banana e ao seu empacotamento característico.

Fig. 4.13: Modelo estrutural do arranjo molecular do MB14Cl puro e da mistura de MB14Cl com hexadecano na fase B_2 . (a) Empacotamento molecular antiferroelétrico do MB14Cl puro (a inclinação das moléculas em relação à normal à camada não é mostrada). (b) Domínios de hexadecano segregado [detalhe amplificado em (c)] envolvendo domínios de MB14Cl na fase B_2 contendo moléculas de hexadecano entre as camadas de moléculas banana [detalhe amplificado em (d)].

Pode-se observar que o aumento do espaçamento entre as camadas da fase B_2 devido ao acréscimo de hexadecano alcança sua saturação em torno de 7 % do valor da distância intercamada da amostra pura de MB14Cl (ver Tabela 4.3). Supondo que, para baixas concentrações, todas as moléculas de hexadecano se encontram entre as camadas, e levando em conta que a densidade do hexadecano é em torno de três quartos da densidade de MB14Cl, podemos concluir que uma acomodação uniforme das moléculas de solvente entre as camadas será possível apenas até aproximadamente 5 % de sua concentração em massa. Para concentrações mais altas, a distribuição do espaçamento entre as camadas se torna não-uniforme, como é evidenciado pelo alargamento das bandas observado na Fig. 4.12 (w na Tabela 4.3).

O mesmo alargamento é observado na região de ângulos grandes [Figs. 4.10(b) e 4.11(b)], embora a distância média entre as moléculas dentro das camadas, relacionada à posição angular dessas bandas, não se altere de forma significativa. Isso indica que, da mesma forma que as distâncias intercamadas, as distâncias intracamada também se tornam menos uniformes com o acréscimo de hexadecano.

Interpretamos esses resultados como evidências de quebra da estrutura esmética em domínios esméticos menores, causada pelo aumento da concentração de hexadecano na mistura [Fig. 4.13(b)]. As moléculas de hexadecano encontrariam-se não só dentro dos domínios esméticos, entre as camadas [Fig. 4.13(d)], mas também ao redor dos domínios [Fig. 4.13(c)]. Aumentando ainda mais a concentração de hexadecano, o tamanho do domínio de hexadecano segregado entre os domínios esméticos aumenta, enquanto a correlação entre os domínios esméticos diminui. Observações da amostra por microscopia óptica de luz polarizada mostraram que, para concentrações de hexadecano superiores a 20 % em massa, não há mais correlação entre o alinhamento dos domínios esméticos, e a textura se torna opticamente isotrópica influenciada pela natureza isotrópica do hexadecano. A uniformidade óptica desse estado indica que o tamanho dos domínios segregados é de ordem inferior a micrômetros^[3].

Levando em conta as semelhanças entre as moléculas MB14Cl e MB14, em especial com relação à estrutura e tamanho das moléculas e aos seus diagramas de fase, somos levados a supor que este comportamento também se dá com as misturas de MB14 com hexadecano na fase B₂, embora não tenhamos dados suficientes para confirmação.

4.3. Análise de texturas

As fotos da Fig. 4.14 mostram as texturas das fases de uma amostra de MB14 puro, sem aplicação de campo elétrico, obtidas por meio de microscopia óptica de luz polarizada, durante o esfriamento da amostra. A cela contendo a amostra tinha espaçamento de $(22,81 \pm 0,02) \mu\text{m}$. A fase isotrópica não é mostrada.

(a) Fase B₂ (147,3 °C)

(b) Fase B₃ (122,3 °C)

(c) Fase cristalina (36,6 °C)

Fig. 4.14: Texturas do MB14 puro obtidas entre polarizadores cruzados, durante esfriamento.

As fotos das Figs. 4.15 e 4.16 mostram especificamente a fase B₂, obtidas a 139,4 °C, também com polarizadores cruzados, mas agora sob aplicação de um campo elétrico variável. Sabe-se que as características da fase B₂ da molécula banana podem variar de acordo não só com o histórico do procedimento com a amostra – ou seja, se a fase B₂ foi alcançada aquecendo ou esfriando a amostra – como também em função da forma da tensão variável aplicada^[1]. Além de variações nas temperaturas de transição devido ao aquecimento ou esfriamento até a fase B₂ (ver Seção 4.1), observa-se a existência de dois domínios distintos: o domínio homoquiral e o domínio racêmico. Ambos podem coexistir na fase B₂, mas a predominância de um sobre o outro pode ser parcialmente controlada da seguinte forma:

- Quanto ao histórico da variação de temperatura:
 - Se a fase B₂ é alcançada aquecendo-se a amostra a partir da fase B₃, o domínio homoquiral predomina;
 - Se a fase B₂ é alcançada esfriando-se a amostra a partir da fase isotrópica, o domínio racêmico predomina.
- Quanto à forma da tensão variável aplicada na fase B₂:
 - A aplicação de tensão quadrada favorece o domínio homoquiral;
 - A aplicação de tensão triangular favorece o domínio racêmico. Porém, a amostra retorna ao domínio homoquiral após algum tempo.

Com base nessas informações^[1], concluímos que o domínio racêmico não deve ser estável, já que mesmo sob tensão triangular a amostra retorna ao domínio homoquiral. Isso de fato se comprovou em nossas observações de textura e pelas medidas eletro-ópticas (Seção 4.5.2). Observou-se também que a aplicação de tensão quadrada após a aplicação de tensão triangular acelera a transformação do domínio racêmico para o domínio homoquiral. A amostra não retorna ao domínio racêmico, mesmo que retornemos à tensão triangular. Só é possível obter o domínio racêmico novamente desligando por completo a tensão e saindo da fase B₂, e religando a tensão triangular após termos retornado à fase B₂.

Na Fig. 4.15, a mesma amostra da Fig. 4.14 foi submetida a uma tensão quadrada, de amplitude $V_m = 2,5 \text{ V}/\mu\text{m}$ e frequência $f = (66,69 \pm 0,09) \text{ Hz}$. As texturas observadas correspondem ao domínio homoquiral. A foto central [Fig. 4.15(b)] mostra a textura da fase B₂ com a tensão desligada, isto é, quando o campo elétrico $E = 0$. Nas Figs. 4.15(a) e (b), as amostras estão sob a ação de um campo elétrico diferente de zero, com sentidos opostos. Observa-se que, para tensão quadrada, a textura da fase B₂ é sensível ao sentido do campo, alternando regiões de claro e escuro.

Fig. 4.15: Texturas do MB14 puro na fase B₂ ($T = 139,4 \text{ }^\circ\text{C}$), sob aplicação de tensão quadrada, obtidas entre polarizadores cruzados. Domínio homoquiral.

Na Fig. 4.16, a amostra da Fig. 4.14 foi submetida a uma tensão triangular, de amplitude $V_m = 4,2 \text{ V}/\mu\text{m}$ e frequência $f = (66,71 \pm 0,09) \text{ Hz}$. As texturas observadas correspondem ao domínio racêmico. Na Fig. 4.16(a), a amostra está sob a ação de um campo elétrico diferente de zero. A Fig. 4.16(b) mostra a textura da fase B₂ com a tensão desligada, isto é, quando o campo elétrico $E = 0$. Não se observou variação na textura da fase B₂ em função do sentido do campo. O comportamento observado nas

Figs. 4.15 e 4.16 está de acordo com resultados já publicados sobre a molécula banana MB14^[1].

Fig. 4.16: Texturas do MB14 puro na fase B_2 ($T = 139,4 \text{ }^\circ\text{C}$), sob aplicação de tensão triangular, obtidas entre polarizadores cruzados. Domínio racêmico.

Fig. 4.17. Análise óptica do MB14 misturado ao hexadecano, durante aquecimento. Em todas as fotos, a concentração de hexadecano diminui da esquerda para a direita.

As texturas de misturas de MB14 com hexadecano também foram observadas. A Figs. 4.17 e 4.18 mostram fotos de uma cela de 4 μm preenchida pela esquerda com hexadecano puro e pela direita com MB14 puro. Desta forma, os dois materiais se misturam no centro da cela à medida que a temperatura aumenta, criando um gradiente de concentração de hexadecano decrescente da esquerda para a direita. Uma tensão variável de 1,75 V/ μm foi aplicada a fim de favorecer o alinhamento das moléculas. As observações foram feitas aquecendo-se a amostra até a fase isotrópica – Fig. 4.17 – e esfriando-a até a cristalização – Fig. 4.18.

Fig. 4.18: Análise óptica do MB14 misturado ao hexadecano, durante esfriamento. (a) e (c) mostram, cada uma, fotos tiradas à mesma temperatura, de regiões diferentes. Para (a), (b) e (c), a concentração de hexadecano diminui da esquerda para a direita.

A foto da Fig. 4.17(a), tirada à temperatura ambiente antes do aquecimento, o MB14, na fase cristalina, ainda não se misturou ao hexadecano. Nas fotos seguintes, é possível observar a interpenetração gradual do hexadecano e do MB14 com o aumento da temperatura. Em especial nas Figs. 4.17(b) até (e), pode-se perceber que as mudanças de textura com a temperatura – indicativas de transição de fase – ocorrem primeiro nas regiões com maior concentração de hexadecano, da esquerda para a direita. Ou seja, o aumento da concentração de hexadecano faz diminuir as temperaturas de transição de fase da mistura durante o aquecimento, o que corrobora as informações obtidas na Seção 4.1. Durante o esfriamento (Fig. 4.18) este comportamento não ficou claro pela análise de textura.

4.4. Comportamento do MB14 sob a ação de campo elétrico externo

4.4.1. Constante dielétrica ε_d em função da temperatura

As Figs. 4.19 e 4.20 mostram os gráficos da constante dielétrica ε_d em função da temperatura T , para amostras de MB14 pura (Fig. 4.19) e com hexadecano a aproximadamente 10 % de concentração em massa (Fig. 4.20). Nas duas Figuras, o gráfico (a) mostra o perfil da constante dielétrica durante o aquecimento da amostra, enquanto o gráfico (b) mostra o perfil durante o esfriamento. Seus valores foram obtidos a partir da equação (2.90), encontrada na Seção 2.4, e as medidas realizadas por meio do procedimento descrito na Seção 3.4. O arranjo experimental é o esquematizado na Fig. 2.4. Vale lembrar que $\varepsilon_d = \varepsilon / \varepsilon_0$, onde ε é a permissividade do meio e ε_0 é a permissividade do vácuo ($\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$). A cela utilizada como porta-amostra possuía espaçamento $d = (25 \pm 1) \mu\text{m}$ e área ativa $A_C = (1,69 \pm 0,10) \times 10^{-4} \text{ m}^2$. A taxa de variação da temperatura foi de $0,2 \text{ }^\circ\text{C/min}$.

Fig. 4.19: Constante dielétrica ε_d em função da temperatura T para uma amostra de MB14 pura. (a) aquecimento da amostra; (b) esfriamento da amostra. As linhas vermelhas delimitam as fases do material, de acordo com as temperaturas de transição de fase da Tabela 4.1. “Cr” e “Iso” indicam as fases cristalina e isotrópica, respectivamente. $V_m = (0,16 \pm 0,04) \text{ V}_{\text{rms}}$, $f = 1 \text{ kHz}$, $R = 10 \text{ k}\Omega$, $d = (25 \pm 1) \mu\text{m}$ e $A_C = (1,69 \pm 0,10) \times 10^{-4} \text{ m}^2$. As incertezas de f e R são da ordem de 1 %.

Com o acréscimo de hexadecano à amostra, ε_d sofre uma diminuição significativa, como podemos observar comparando as Figs. 4.19 e 4.20. Isto ocorre devido à característica apolar do solvente.

Fig. 4.20: Constante dielétrica ϵ_d em função da temperatura T para uma amostra de MB14 com 10 % em massa de hexadecano. (a) aquecimento da amostra; (b) esfriamento da amostra. As linhas vermelhas delimitam as fases do material, e as temperaturas de transição de fase foram estimadas a partir dos gráficos da Fig. 4.2. “Cr” e “Iso” indicam as fases cristalina e isotrópica, respectivamente. $V_m = (0,16 \pm 0,04)$ Vrms, $f = 1$ kHz, $R = 10$ k Ω , $d = (36 \pm 1)$ μ m e $A_C = (2,25 \pm 0,11) \times 10^{-4}$ m². As incertezas de f e R são da ordem de 1 %.

As variações bruscas nas derivadas da curva da Fig. 4.19 correspondem a transições de fase de primeira ordem, e coincidem com as transições do material medidas pela técnica de $DSC^{[1]}$ e já discutidas na Seção 4.1. Na Fig. 4.20, as transições entre as fases isotrópica e B_2 não puderam ser identificadas claramente, pois os pontos experimentais não alcançaram temperaturas suficientemente altas. Devido a problemas de evaporação do hexadecano durante a tomada de dados, a concentração em massa de 10 % deve ser considerada um valor aproximado. Portanto, a comparação entre as variações bruscas nas derivadas da Fig. 4.20(b) e as temperaturas de transição estimadas para essa concentração a partir da Fig. 4.2 é apenas de ordem qualitativa. As linhas em vermelho nas Figs. 4.19 e 4.20 indicam as transições de fase obtidas por DSC .

É possível observar que o trecho de ocorrência da fase B_2 na amostra de MB14 com hexadecano (Fig. 4.20) é menor do que o trecho de fase B_2 na amostra de MB14 pura (Fig. 4.19). Isso corrobora a informação já obtida pelos diagramas de fase da Seção 4.1, de que a presença de hexadecano diminui o intervalo de ocorrência da fase B_2 .

4.4.2. Constante dielétrica ε_d em função do campo aplicado

As Fig. 4.21 mostra o gráfico da constante dielétrica ε_d em função de um campo elétrico E aplicado, variando continuamente, para uma amostra de MB14 puro. A temperatura foi mantida fixa ($T = 140^\circ\text{C}$), e corresponde à fase líquido-cristalina B_2 . Assim como para os gráficos da Seção 4.4.1, os valores de ε_d foram obtidos a partir da equação (2.90), encontrada na Seção 2.4, e as medidas realizadas por meio do procedimento descrito na Seção 3.4. A cela utilizada como porta-amostra possui espaçamento $d = (25 \pm 1) \mu\text{m}$ e área ativa $A_C = (1,69 \pm 0,10) \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

Fig. 4.21: Constante dielétrica ε_d em função do campo elétrico E , para uma amostra de MB14 puro na fase B_2 . A linha no centro do gráfico destaca o ponto em que o campo é nulo. $T = 140^\circ\text{C}$, $d = (25 \pm 1) \mu\text{m}$, $A_C = (1,69 \pm 0,10) \times 10^{-4} \text{ m}^2$, $V_m = (0,16 \pm 0,04) \text{ V}_{\text{rms}}$, $f = 1 \text{ kHz}$ e $R = 10 \text{ k}\Omega$. As incertezas de f e R são da ordem de 1 %.

A forma da curva da Fig. 4.21 é muito semelhante à encontrada por Shtykov e colaboradores^[7] para uma amostra de MB14Cl na fase B_2 , e está de acordo com o modelo para cristais líquidos antiferroelétricos proposto e verificado experimentalmente por Parry-Jones e Elston^[8]. Esse modelo considera o arranjo antiferroelétrico a campo nulo como uma estrutura esméctica C quiral, como representada na Fig. 1.5 da Seção 1.2, mas como duas hélices entrelaçadas, com as polarizações de camadas subsequentes em sentidos quase opostos. A discrepância entre os vetores densidade de polarização é de um ângulo δ relacionado ao passo da hélice. Com a aplicação de um campo elétrico acima de um valor crítico, cuja direção é paralela ao plano das camadas (está sendo considerada a geometria *bookshelf*. Ver Fig. 2.7 da Seção 2.3.2), a transição do arranjo a campo nulo para o arranjo ferroelétrico se dá em dois estágios. Primeiramente, as

hélices se distorcem até se desenrolarem completamente, formando uma estrutura antiferroelétrica uniforme, com os diretores das moléculas em um plano paralelo ao campo elétrico, e perpendicular às paredes do porta-amostra. Após esse estágio, os diretores continuam a sua reorientação até que o arranjo se torne ferroelétrico, com os diretores perpendiculares ao campo elétrico.

Uma consequência da distorção das hélices prevista pelo modelo é a modificação no comportamento da constante dielétrica a baixas frequências. O modelo mostra que, com o crescimento do campo aplicado, o valor da constante dielétrica dobra em relação ao seu valor a campo nulo quando as hélices estão completamente desenroladas, isto é, na situação de arranjo antiferroelétrico uniforme, e decresce até um valor abaixo de seu valor a campo nulo quando alcança o arranjo ferroelétrico. O comportamento da constante dielétrica obtido para o MB14 puro na fase B₂, mostrado na Fig. 4.21, parece estar de acordo com a previsão do modelo. Conseqüentemente, podemos supor que as moléculas banana, ao transitarem de um estado helicoidal quase antiferroelétrico a campo nulo, para um estado ferroelétrico sob a aplicação de um campo acima de um valor crítico, passam por um estado intermediário antiferroelétrico uniforme, no qual as hélices estão totalmente desenroladas.

4.5. Análise da fase B₂ do MB14

4.5.1. Medidas de densidade de polarização elétrica

A partir do procedimento descrito na Seção 3.3, foram analisados os efeitos da aplicação de um campo elétrico triangular em amostras de MB14 na fase B₂. Nossos principais objetivos são estudar a dinâmica da densidade de polarização elétrica no material e a sua viscosidade. O arranjo experimental utilizado é o da Fig. 3.3. Como mencionado nas Seções 2.3.1 e 3.3, a corrente elétrica total no circuito, $i(t)$, coincide com a corrente através da amostra e do resistor R , conectados em série. Portanto, seu valor pode ser obtido medindo-se a diferença de potencial sobre o resistor. O valor de R deve ser suficientemente pequeno em relação à impedância da amostra, para que a queda de potencial no resistor seja desprezável em relação à queda de potencial na cela.

Fig. 4.22: Oscilogramas dos componentes do circuito para aplicação de campo elétrico variável sobre uma amostra de MB14 na fase B₂, confinada em uma cela isolada eletricamente (ver Figs. 2.4 ou 3.3). $V(t)$ é a tensão aplicada ao circuito por um gerador de sinais, $V_R(t)$ é a tensão sobre o resistor R e $V_{cela}(t)$ é a tensão sobre a cela. Os três componentes estão em série.

A Fig. 4.22 mostra os oscilogramas da tensão aplicada, $V(t)$, da tensão sobre o resistor, $V_R(t)$, e a tensão sobre a cela, $V_{cela}(t)$, para uma amostra de MB14 na fase B₂. O valor escolhido para R é de 10 k Ω . Comparando os gráficos, conclui-se que este valor de fato é muito menor que a impedância da amostra, já que não se nota diferença entre $V(t)$ e $V_{cela}(t)$, enquanto $V_R(t)$ é duas ordens de grandeza menor que $V(t)$ e $V_{cela}(t)$. Conseqüentemente, podemos considerar que a tensão aplicada no circuito é igual à tensão sobre a amostra. Por outro lado, $V_R(t)$ corresponde à corrente elétrica total $i(t)$ da equação (2.13) dividida por R . Ou seja, toda a informação necessária para a análise da amostra será obtida medindo-se a tensão sobre um resistor cuja interferência no circuito é desprezável.

A Fig. 4.23 apresenta um dos oscilogramas de tensão em função do tempo obtidos com a amostra MB14 pura na fase B₂. A curva em azul é a tensão aplicada no circuito, $V(t)$, e a curva em preto é a tensão medida sobre o resistor em série com a amostra, $V_R(t)$. Esta última é um oscilograma típico de chaveamento antiferroelétrico^[9].

Fig. 4.23: Tensão medida sobre o resistor auxiliar R [$V_R(t)$, em preto] e tensão triangular aplicada [$V(t)$, em azul] em função do tempo, para a fase B₂ do MB14. A linha vermelha mostra o instante em que o campo elétrico E – e conseqüentemente $V(t)$ – é igual a zero. $T = 139,3$ °C, $f = (66,71 \pm 0,09)$ Hz, $V_m/d = (4,4 \pm 0,4)$ V/ μ m, $d = (22,8 \pm 0,5)$ μ m e $A_C = (1,07 \pm 0,16) \times 10^{-4}$ m².

Para isolar a contribuição da polarização espontânea ao sinal, $V_P(t)$, e posteriormente calcular a densidade de polarização, $V_R(t)$ é subtraído das contribuições resistiva e capacitiva, com base na equação (2.13) da Seção 2.3.1. A variação de R_d e C pode ser considerada desprezável para valores baixos de campo. Porém, para valores de campo da ordem ou superiores a vários Volt por micrômetros, a variação dessas grandezas se reflete na forma da curva $V_R(t)$. A Fig. 4.24 mostra um trecho de meio

período de $V_R(t)$ em função do tempo para a fase B₂ do MB14, juntamente com uma reta representando a característica supostamente linear das contribuições resistiva e capacitiva. Quanto maior a amplitude da tensão triangular aplicada à amostra, mais claramente se percebe a não linearidade dos termos resistivo e capacitivo, em especial nas proximidades dos máximos do campo aplicado (regiões em destaque na Fig. 4.24).

Fig. 4.24: Tensão medida sobre o resistor auxiliar R , $V_R(t)$, em função do tempo (trecho de meio período do oscilograma), para a fase B₂ do MB14. A reta azul foi escolhida arbitrariamente para representar a contribuição, supostamente linear, dos termos resistivo e capacitivo. Os círculos vermelhos, nas regiões dos máximos da tensão aplicada, destacam a diferença entre a reta e o trecho não linear de tensão. $T = 139,3 \text{ } ^\circ\text{C}$, $f = (69,93 \pm 0,09) \text{ Hz}$, $V_m/d = (4,0 \pm 0,4) \text{ V}/\mu\text{m}$, $d = (22,8 \pm 0,5) \mu\text{m}$ e $A_C = (1,07 \pm 0,16) \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

A princípio, a escolha mais lógica para a subtração linear de $V_R(t)$ seria uma reta passando pelos pontos experimentais correspondentes aos máximos da tensão aplicada [$V_R(t = 0)$ e $V_R(t = T/2)$, onde T é o período da curva]. No entanto, fica claro que na curva da Fig. 4.24 esse tipo de escolha não será mais possível, pois obteríamos uma curva de $V_P(t)$ com trechos negativos. A escolha de uma reta, neste caso, se torna completamente arbitrária, podendo gerar valores de densidade de polarização bastante distintos, com variação superior a 20 %.

Este resultado reforça a importância de considerarmos a não linearidade dos termos a serem subtraídos de $V_R(t)$, como discutido na Seção 2.3.2. Utilizaremos para tanto a generalização do método de tensão triangular, apresentada na referida Seção.

Primeiramente, consideraremos o oscilograma da amostra pura de MB14 na fase isotrópica. Essa fase não apresenta densidade de polarização espontânea devido à ausência de ordenamento molecular. Conseqüentemente, o terceiro termo da equação

(2.13), correspondente à contribuição da densidade de polarização à corrente total, será nulo. Neste caso, a corrente total será dada apenas pelas contribuições resistiva e capacitiva. A Fig. 4.25 mostra o oscilograma em questão, com a curva obtida a partir da equação (2.30), ajustada aos pontos experimentais. A tensão triangular aplicada $[V(t)]$ também é mostrada. É possível perceber claramente o caráter não linear da curva experimental. Lembrando que a não-linearidade é atribuída à movimentação de íons na amostra sob a ação de valores altos de campo aplicado, e levando em conta que a fase isotrópica do MB14 ocorre a temperaturas altas (acima de 150 °C), podemos considerar, com boa aproximação, a permissividade do MB14 na fase isotrópica (ε_{Iso}) igual à permissividade do vácuo, ou seja, $\varepsilon_{Iso} = \varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$. Os parâmetros que fornecem o melhor ajuste da curva teórica aos pontos experimentais da Fig. 4.25 são^[10]:

- $\sigma_o = 2 \times 10^{-8} (\text{m } \Omega)^{-1}$ e
- $r = 7,5 \times 10^{-15} (\text{V } \Omega)^{-1}$.

Fig. 4.25: Trecho de um período do oscilograma da fase isotrópica de uma amostra de MB14. Tensão medida sobre o resistor auxiliar R [$V_R(t)$, em (preto)] e tensão aplicada [$V(t)$, em (azul)], ambas em função do tempo. A linha vermelha é a curva obtida a partir da equação (2.30) da Seção 2.3.2. $T = 153,4$ °C, $V_m/d = (4,0 \pm 0,4) \text{ V}/\mu\text{m}$, $f = (69,93 \pm 0,09) \text{ Hz}$, $d = (22,8 \pm 0,5) \mu\text{m}$ e $A_C = (1,07 \pm 0,16) \times 10^{-4} \text{ m}^2$ ^[10].

O valor encontrado para σ_o é da ordem do esperado para a condutividade de cristais líquidos usuais^[11]. Como o coeficiente de Onsager r é proporcional a $1/T^2$ (com T em Kelvin)^[12], suporemos que o valor encontrado é aproximadamente o mesmo para a fase isotrópica e para a fase ordenada. Usaremos este valor no ajuste do oscilograma da fase ordenada B_2 do MB14.

Voltemos agora à fase ordenada B_2 do MB14. A contribuição da densidade de polarização espontânea à corrente total é diferente de zero [terceiro termo da equação

(2.13)], e corresponde às bandas observadas no oscilograma da Fig. 4.23 e 4.24. A curva gerada numericamente a partir da equação (2.50) da Seção 2.3.2 corresponderá à linha de base do oscilograma. Uma vez ajustada à linha de base, ela será usada para subtrair as contribuições resistiva e capacitiva à corrente total, de forma que apenas o termo correspondente à densidade de polarização permaneça.

A curva A Fig. 4.26 mostra o mesmo oscilograma de $V_R(t)$ da Fig. 4.24, antes e depois da subtração, em um trecho de um período de tensão, assim como a curva teórica correspondente às contribuições resistiva e capacitiva subtraídas. Para a obtenção da curva teórica [em vermelho, na Fig. 4.26(a)], a equação diferencial (2.50) foi resolvida numericamente e derivada com relação ao tempo.

Fig. 4.26: Fase B₂ de uma amostra de MB14. (a) $V_R(t)$, antes da subtração (em preto), curva teórica (em vermelho) correspondente às contribuições resistiva e capacitiva a serem subtraídas de $V_R(t)$, e tensão aplicada $[V(t)]$ em azul^[10]; (b) $V_R(t)$ subtraído, correspondente à contribuição da polarização espontânea, $V_P(t)$. Trecho de um período do oscilograma. $V_m/d = (4,0 \pm 0,4) \text{ V}/\mu\text{m}$, $f = (69,93 \pm 0,09) \text{ Hz}$, $d = (22,8 \pm 0,5) \mu\text{m}$, $A_C = (1,07 \pm 0,16) \times 10^{-4} \text{ m}^2$ e $T = 139,3 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para um cristal líquido esméctico usual sob a ação de valores altos de campo aplicado, $\sigma_a \sim \sigma_\perp \sim 10^{-9} (\text{m } \Omega)^{-1}$, $\varepsilon_a \sim 5 \varepsilon_o$ e $K \sim 5 \times 10^{-11} \text{ N/m}$ ($\sigma_a = \sigma_\parallel - \sigma_\perp$ é a anisotropia da condutividade, $\varepsilon_a = \varepsilon_\parallel - \varepsilon_\perp$ é a anisotropia da constante dielétrica e K é a constante elástica)^[11]. De acordo com esses valores, o parâmetro $\mathcal{R}$ [equação (2.49) da Seção 2.3.2] deve ser da ordem de $10^{-21} \text{ m } \Omega^{-1} \text{ V}^{-2}$. Como já mencionamos, usaremos o valor de r encontrado anteriormente no ajuste da fase isotrópica. Os parâmetros que fornecem o melhor ajuste da curva teórica à linha de base do oscilograma de $V_R(t)$ [Fig. 4.26(a)] são^[10]:

- $\varepsilon^* = 30 \varepsilon_o$,
- $\sigma_a(0) = 7,8 \times 10^{-8} (\text{m } \Omega)^{-1} \text{ e}$
- $\mathcal{R} \sim 4,5 \times 10^{-21} \text{ m } \Omega^{-1} \text{ V}^{-2}$.

A condutividade elétrica na fase ordenada deve ser maior do que a na fase isotrópica, já que, normalmente, a temperatura de ocorrência da fase ordenada é menor que a temperatura de ocorrência da fase isotrópica. Portanto, o fato de encontrarmos um valor para $\sigma_a(0)$ maior que o de σ_o está de acordo com o esperado.

Substituindo o valor encontrado para ε^* e o valor estimado para ε_a na equação (2.21) da Seção 2.3.2, encontramos $\chi \sim 25 \varepsilon_o$, em concordância com o valor obtido por Barnik e colaboradores^[13] para a molécula banana MB14Cl. O valor de $\varepsilon^*/\varepsilon_o$ também está próximo do valor médio de ε_d da Fig. 4.21 (Seção 4.4.1), obtido para uma amostra de MB14 a uma temperatura muito próxima, e em uma cela de espaçamento semelhante ao da amostra da Fig. 4.26.

Devido à dificuldade em se trabalhar com uma equação sem solução analítica como a (2.50) da Seção 2.3.2, buscamos uma função polinomial que se assemelhasse a sua forma gráfica, com o objetivo de facilitar a manipulação dos dados sem que o valor da densidade de polarização espontânea, calculado posteriormente, sofra alteração significativa. A função escolhida foi um polinômio da forma

$$y(t) = A_0 + A_1 t + A_3 t^3,$$

onde A_0 , A_1 e A_3 são constantes. A Fig. 4.27 mostra o mesmo oscilograma das duas figuras anteriores, com sua linha de base ajustada pelas duas curvas: a originada numericamente, pela generalização do método de tensão triangular (Seção 2.3.2), e a do polinômio ímpar de ordem 3.

Os parâmetros que fornecem o melhor ajuste do polinômio ímpar de ordem 3 à linha de base do oscilograma da Fig. 4.27 são:

- $A_0 = (35,17 \pm 0,13) \times 10^{-2} \text{ V}$,
- $A_1 = (115,5 \pm 1,8) \text{ V s}^{-1} \text{ e}$
- $A_3 = (5,95 \pm 0,16) \times 10^6 \text{ V s}^{-3}$.

Fig. 4.27: Fase B₂ de uma amostra de MB14. Tensão medida sobre o resistor auxiliar R , $V_R(t)$, em função do tempo (trecho de um período do oscilograma), e curvas de ajuste de sua linha de base. A linha vermelha é a curva gerada numericamente pelo método da Seção 2.3.2 [mesma da Fig. 4.26(a)], e a linha azul é a curva do polinômio ímpar de ordem 3. $V_m/d = (4,0 \pm 0,4) \text{ V}/\mu\text{m}$, $f = (69,93 \pm 0,09) \text{ Hz}$, $d = (22,8 \pm 0,5) \mu\text{m}$, $A_C = (1,07 \pm 0,16) \times 10^{-4} \text{ m}^2$ e $T = 139,3 \text{ }^\circ\text{C}$.

Após a subtração da linha de base, a densidade de polarização espontânea pode ser estimada integrando-se da área sob a curva de $V_P(t)$ em um trecho de um quarto de período do oscilograma, correspondente ao crescimento do campo aplicado (segunda banda da Fig. 4.26). Substituindo o valor encontrado na equação (2.70) da Seção 2.3.3, obtemos um valor para P .

Os valores de P , obtidos da equação (2.70), foram:

- A partir do método da Seção 2.3.2: $P = 65,2 \text{ nC/cm}^2$;
- A partir do polinômio de ordem 3: $P = 63,9 \text{ nC/cm}^2$;
- A partir da subtração com a reta da Fig. 4.24: $P = 53,6 \text{ nC/cm}^2$.

A diferença entre o valor obtido a partir da reta e os dois valores obtidos por subtração não linear é superior a 19 %, o que corrobora a necessidade de considerarmos a não linearidade dos termos a serem subtraídos de $V_R(t)$.

Já a diferença entre os valores obtidos via subtração não linear é da ordem de 2 %. Conseqüentemente, passaremos a utilizar o polinômio para o ajuste da linha de base dos oscilogramas, em substituição à curva originada numericamente.

A partir da integração cumulativa no trecho de um período de $V_P(t)$, é possível obter um gráfico da densidade de polarização da fase B₂ em função do campo aplicado.

Para um material que apresenta chaveamento antiferroelétrico, a curva obtida em $P \times E$ tem a forma típica de uma histerese dupla^[9]. A campo nulo, a orientação das moléculas é de tal forma que seus dipolos se alternam de uma camada para outra, cancelando-se mutuamente. Portanto, no ponto em que $E = 0$, teremos $P = 0$. À medida que o campo aumenta, as moléculas tendem a se orientar em sua direção, até que todas estejam com seus dipolos alinhados. Esta saturação se reflete nas extremidades da figura de histerese dupla. O valor máximo dessa histerese corresponde à densidade de polarização espontânea, obtida para valores determinados de temperatura, tensão variável aplicada e frequência.

Levando em conta que a histerese dupla, assim como a densidade de polarização espontânea, depende da área sob $V_P(t)$, o modo como a subtração das contribuições resistiva e capacitiva é feita pode alterar a sua forma significativamente. A Fig. 4.28 mostra três tentativas de obtenção da histerese dupla, a partir de oscilogramas diferentes. Para todas elas, considerou-se que as contribuições resistiva e capacitiva são lineares, isto é, utilizou-se uma reta, e não um polinômio, para a subtração da linha de base.

Fig. 4.28: Gráficos de $P \times E$ obtidos a partir de oscilogramas de tensão triangular subtraídos de contribuições lineares. (a) a reta não subtrai toda a região entre as duas bandas, próxima do zero do campo aplicado; (b) a reta passa acima da região entre as duas bandas; (c) a reta é escolhida de forma que a histerese resultante passe pelo centro da figura ($P = 0$ para $E = 0$). Porém, as extremidades não saturam.

As tentativas de construção da curva de histerese exemplificadas na Fig. 4.28 dependem não só da reta escolhida para subtração, mas da forma da não-linearidade da linha de base. Para alguns oscilogramas, por exemplo, a região entre as duas bandas, próxima do zero do campo aplicado, terá valores mais altos do que nas regiões próximas dos máximos de campo aplicado. Ao aplicarmos uma reta passando pelos extremos do

oscilograma, a região entre as bandas não será totalmente subtraída, gerando uma curva de $P \times E$ que não passa pelo zero [Fig. 4.28(a)].

O oposto também pode acontecer, isto é, a escolha de uma reta que passa acima desta região entre as bandas, subtraindo excessivamente o oscilograma. O resultado é uma curva da forma da Fig. 4.28(b), semelhante a uma histerese tripla. Este resultado é especialmente delicado, pois pode levar a um erro de interpretação da natureza do arranjo molecular. Uma histerese tripla pode ser indicativa de um arranjo em que os dipolos de camadas alternadas não se cancelam completamente como no arranjo antiferroelétrico. Cristais líquidos cujos arranjos se enquadram nesta situação são chamados ferrielétricos, e possuem, por exemplo, duas camadas sucessivas com arranjo ferroelétrico e a terceira com arranjo antiferroelétrico em relação às duas^[9,14]. Contudo, não há nenhum indicativo na literatura de que alguma molécula banana se arranje desta forma.

É possível ainda usar critérios de escolha de reta que garantam a obtenção de uma histerese dupla passando pelo zero de $P \times E$. Um critério, aparentemente satisfatório, é estipular que a reta escolhida se ajuste o mais tangente possível à região entre as duas bandas, próxima do zero do campo aplicado, não necessariamente passando pelos pontos extremos do oscilograma. Um exemplo de histerese dupla obtida com o uso desse critério é mostrado na Fig. 4.28(c). Contudo, é possível notar na figura que não se observa saturação dos valores de densidade de polarização nas extremidades da curva, o que não está de acordo com a descrição de histerese dupla para materiais antiferroelétricos, mencionada anteriormente^[9].

Podemos concluir, a partir dessas tentativas, que a dificuldade de obtenção de uma curva adequada de $P \times E$, considerando-se contribuições lineares dos termos resistivo e capacitivo à $V_R(t)$, é mais um indicativo de que esta suposição não se aplica aos resultados aqui estudados.

Foi criada uma rotina para obtenção de figuras de histerese a partir da subtração das contribuições resistiva e capacitiva por meio do polinômio ímpar de ordem 3, mencionado anteriormente. Os parâmetros de ajuste são escolhidos não apenas buscando o melhor ajuste aos pontos experimentais da linha de base de $V_R(t)$, mas também buscando obedecer às duas principais características da curva de histerese dupla resultante, isto é: $P = 0$ quando $E = 0$, e a saturação dos valores de P nos extremos ($|E| = E_{max}$). O polinômio de ordem 3 mostrado na Fig. 4.27 já foi escolhido de acordo

com esses critérios. A Fig. 4.29 mostra um gráfico de P em função de E obtido dessa forma. Nota-se claramente a saturação nos extremos, bem como a passagem da curva pelo ponto $(E, P) = (0, 0)$. A curva da Fig. 4.29 é também a que fornece o maior valor de densidade de polarização espontânea encontrado para a amostra de MB14, $(358 \pm 43) \text{ nC/cm}^2$, bem próximo dos valores publicados para moléculas banana^[1,3,13]. Este valor foi encontrado para a amostra estabilizada em $139,8^\circ\text{C}$, e sob a ação de uma tensão triangular de amplitude $(4,3 \pm 0,4) \text{ V}/\mu\text{m}$ e frequência $(66,93 \pm 0,09) \text{ Hz}$. O espaçamento da cela era $(22,8 \pm 0,5) \mu\text{m}$, com área ativa $A_C = (1,07 \pm 0,16) \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

Fig. 4.29: Densidade de polarização espontânea em função do campo elétrico triangular aplicado. A linha vermelha mostra o valor máximo de densidade de polarização para o oscilograma que originou a figura. As setas vermelhas indicam o sentido de variação do campo. $T = 139,8^\circ\text{C}$, $V_m/d = (4,3 \pm 0,4) \text{ V}/\mu\text{m}$, $f = (66,93 \pm 0,09) \text{ Hz}$, $d = (22,8 \pm 0,5) \mu\text{m}$ e $A_C = (1,07 \pm 0,16) \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

Fig. 4.30: Evolução das bandas de chaveamento antiferroelétrico com a temperatura, na fase B_2 do MB14 puro. A seta em vermelho indica o sentido de variação de temperatura. $V_m/d = (4,3 \pm 0,4) \text{ V}/\mu\text{m}$, $f = (66,93 \pm 0,09) \text{ Hz}$, $d = (22,8 \pm 0,5) \mu\text{m}$ e $A_C = (1,07 \pm 0,16) \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

A Fig. 4.30 mostra a evolução dos oscilogramas do MB14 puro com a temperatura, dentro da fase B_2 , em um trecho de meio período. Essas medidas foram obtidas fixando a amplitude da tensão triangular aplicada e sua frequência, e aumentando a temperatura até próximo à temperatura de transição com a fase isotrópica. Nota-se claramente a diminuição da área das bandas – e conseqüentemente da densidade de polarização espontânea – com o aumento da temperatura.

A partir das figuras de histerese obtidas com a integração dos oscilogramas da Fig. 4.30, chegamos aos valores da densidade de polarização espontânea em função da temperatura na fase B_2 da amostra pura de MB14. Eles correspondem aos valores máximos de P das figuras de histerese dupla, e sua dependência com T é mostrada na Fig. 4.31. A diminuição de P à medida que se aproxima da temperatura de transição para a fase isotrópica já era esperada. A interrupção de P ainda em torno de 100 nC/cm^2 na transição de fase é característica de uma transição de primeira ordem, em acordo com os resultados obtidos pela técnica de $DSC^{[1]}$ (Seção 4.1), e pode ser descrita por uma teoria de campo médio^[15].

Fig. 4.31: Densidade de polarização espontânea em função da temperatura (MB14 puro). As linhas vermelhas destacam as temperaturas de transição de fase entre a fase B_3 e a fase B_2 e entre a fase B_2 e a fase isotrópica (Iso). $V_m/d = (4,3 \pm 0,4) \text{ V}/\mu\text{m}$, $f = (66,93 \pm 0,09) \text{ Hz}$, $d = (22,8 \pm 0,5) \mu\text{m}$ e $A_C = (1,07 \pm 0,16) \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

Podemos calcular a viscosidade γ do MB14 na fase B_2 a partir da utilização do modelo para materiais ferroelétricos, descrito na Seção 2.3.3. A expressão (2.72) pode ser ajustada à banda que aparece em $V_R(t)$ após o crescimento do campo (banda após a linha vermelha na Fig. 4.23). Substituindo os valores dos parâmetros de ajuste na equação (2.75), obtemos a viscosidade do material. Como os dados apresentados até o

momento ainda não nos permitem distinguir entre os domínios racêmico e homoquiral, nos referiremos a essa grandeza como viscosidade efetiva.

A princípio, o ajuste da banda poderia ser feito logo após a subtração de $V_R(t)$ com o polinômio de ordem 3. No entanto, observamos em algumas curvas a presença de uma área residual, que claramente não pertence à área das bandas. Essa área residual é particularmente visível para valores maiores de tensão. Como exemplo, a Fig. 4.32 mostra uma curva de $V_R(t)$, já subtraída do polinômio ímpar de ordem 3, onde este perfil se apresenta bastante acentuado. Isto se dá possivelmente devido à contribuição dielétrica da amostra, a qual consideramos como um valor médio constante com o campo no desenvolvimento do modelo da Seção 2.3.2. Essa aproximação foi feita por razões de simplificação. A sua variação, entretanto, foi comprovada em nossas medidas, como mostra o gráfico de ε_d em função de E da Fig. 4.21 da Seção 4.4.2. Embora o valor médio de ε_d seja próximo ao valor do parâmetro correspondente encontrado com o ajuste numérico da curva da Fig. 4.26 ($\varepsilon^*/\varepsilon_0 = 30$), o ajuste numérico, assim como o polinômio ímpar de ordem 3, não são suficientes para subtrair esta contribuição de $V_R(t)$.

Fig. 4.32: Oscilograma de $V_R(t)$ do MB14 na fase B_2 , já subtraído do polinômio ímpar de ordem 3. É possível notar uma área considerável da curva que não pertence às bandas correspondentes à densidade de polarização. $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_m/d = (8,0 \pm 0,4)\text{ V}/\mu\text{m}$, $f = (34,99 \pm 0,09)\text{ Hz}$, $d = (25 \pm 1)\text{ }\mu\text{m}$ e $A_C = (1,69 \pm 0,10) \times 10^{-4}\text{ m}^2$.

Escolhemos então uma função polinomial arbitrária para eliminar essa área residual. A Fig. 4.33 mostra um trecho de um quarto de período do oscilograma da Fig. 4.32 já subtraído do polinômio arbitrário. Observa-se que a curva resultante apresenta somente a banda a ser ajustada, correspondente a $V_P(t)$. Também mostramos,

como exemplo, uma curva de ajuste gerada a partir da equação (2.72), do modelo para materiais ferroelétricos (Seção 2.3.3). A escala temporal da curva experimental deve ser deslocada, de tal forma que o instante $t = 0$ coincida com $E = 0$, assim como no modelo.

Fig. 4.33: Oscilograma de $V_p(t)$ do MB14 na fase B_2 . A linha vermelha é um exemplo de ajuste, obtido a partir da equação (2.72) para materiais ferroelétricos. $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $f = (34,99 \pm 0,09)\text{ Hz}$, $V_m/d = (8,0 \pm 0,4)\text{ V}/\mu\text{m}$, $d = (25 \pm 1)\text{ }\mu\text{m}$ e $A_C = (1,69 \pm 0,10) \times 10^{-4}\text{ m}^2$.

Os parâmetros de ajuste usados na equação (2.75) para a obtenção do valor de viscosidade γ são a área sob a banda, A_V , e o ponto correspondente ao máximo da banda, (t_m, V_{Pm}) . Mesmo não subtraindo a área adicional relacionada à contribuição dielétrica, é possível calcular a viscosidade através da equação (2.75), obtendo os valores para os parâmetros diretamente dos pontos experimentais. Em alguns sinais, essa área adicional não é muito grande, não parecendo ter influência significativa no valor da viscosidade. Nesses casos, os valores obtidos para γ por integração direta dos pontos experimentais, subtraindo ou não a área adicional, não deveriam diferir muito. Resolvemos testar esta hipótese calculando a viscosidade dos oscilogramas da Fig. 4.30, obtidos a diferentes temperaturas, nos quais, aparentemente, a área da contribuição dielétrica não parece ser influenciável. O resultado é mostrado no gráfico da Fig. 4.34. Foram utilizadas três formas de obtenção de γ : nas duas primeiras, integramos os pontos experimentais para a obtenção de A_V e escolhemos o ponto experimental máximo da banda como sendo (t_m, V_{Pm}) . Porém, numa delas a área da contribuição dielétrica não foi subtraída, enquanto na outra a subtração já foi feita. Na terceira forma de cálculo, aplicamos o modelo para materiais ferroelétricos da Seção 2.3.3, por meio da equação (2.72), após a subtração da área adicional.

Fig. 4.34: Viscosidades efetivas em função da temperatura, para uma amostra de MB14 na fase B₂. Os valores representados por quadrados azuis foram obtidos sem a subtração da área relacionada à contribuição dielétrica, e por integração direta dos pontos experimentais. Os triângulos vermelhos são valores obtidos após a subtração da área adicional, também por integração direta dos pontos experimentais. Os círculos verdes são valores obtidos após a subtração da área adicional, por meio do modelo da Seção 2.3.3. $V_m/d = (4,3 \pm 0,4) \text{ V}/\mu\text{m}$, $f = (66,93 \pm 0,09) \text{ Hz}$, $d = (22,8 \pm 0,5) \mu\text{m}$ e $A_C = (1,07 \pm 0,16) \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

A queda dos valores de viscosidade com o aumento da temperatura já era esperada. Observa-se, porém, uma diferença significativa entre os valores obtidos pelas três formas de cálculo. Comparando os valores representados pelos quadrados azuis e os triângulos vermelhos na Fig. 4.34, vemos uma mudança considerável causada pela subtração da área associada à contribuição dielétrica. Mesmo após a subtração dessa área, a utilização da integração direta dos pontos experimentais (triângulos vermelhos) ou do modelo para ferroelétricos (círculos verdes) também gera valores significativamente diferentes de γ . A principal causa desta variação é a dependência da viscosidade com o quadrado da área sob a curva, como podemos observar na equação (2.75). A diferença entre os valores obtidos para a viscosidade por métodos diferentes chega a 87 % (para $T = 139,8 \text{ }^\circ\text{C}$).

A Fig. 4.35 destaca os valores de viscosidade da Fig. 4.34 obtidos através do modelo para ferroelétricos da Seção 2.3.3 [equação (2.72)], representados pelos círculos verdes. Esses valores são da mesma ordem, porém ligeiramente maiores, que os publicados por Barnik e colaboradores^[13] para a molécula de MB14Cl, obtidos por aplicação de tensão quadrada. Isto se deve provavelmente ao uso de um polinômio genérico para a subtração da contribuição dielétrica, ao invés de um modelo específico para o comportamento mostrado na Fig. 4.21.

Fig.4.35: Viscosidade efetiva em função da temperatura para uma amostra de MB14 na fase B₂. Valores obtidos após a subtração da área adicional, por meio do modelo da Seção 2.3.3. $V_m/d = (4,3 \pm 0,4) \text{ V}/\mu\text{m}$, $f = (66,93 \pm 0,09) \text{ Hz}$, $d = (22,8 \pm 0,5) \mu\text{m}$ e $A_C = (1,07 \pm 0,16) \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

Concluimos, assim, que esta forma de tratamento dos dados – ou seja, a aplicação do modelo para ferroelétricos após a subtração da área adicional – é a mais apropriada para o cálculo de γ .

4.5.2. Análise da corrente de polarização – domínios homoquiral e racêmico

Os oscilogramas de tensão triangular que apresentam quatro bandas ao longo de meio período da tensão – ao invés de apenas duas bandas – indicam a coexistência de dois domínios na fase B₂: o domínio homoquiral e o domínio racêmico, ambos apresentando chaveamento antiferroelétrico. A Fig. 4.36 mostra a evolução temporal de oscilogramas de tensão triangular que mostram claramente a contribuição dos dois domínios para o chaveamento. Eles foram obtidos para valores fixos de temperatura (140 °C), frequência $[(34,99 \pm 0,09) \text{ Hz}]$ e tensão $[V_m/d = (8,0 \pm 0,4) \text{ V}/\mu\text{m}]$. A cela utilizada possuía espaçamento $d = (25 \pm 1) \mu\text{m}$ e área ativa $A_C = (1,69 \pm 0,10) \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

Analisando a Fig. 4.36, observa-se que, com o passar do tempo, as bandas externas 1 e 4 (que correspondem a valores de E maiores) diminuem até que desapareçam por completo, enquanto as bandas internas 2 e 3, inicialmente inexistentes, crescem e acabam predominando. Associando esta informação a observações de textura feitas simultaneamente à aquisição dos oscilogramas, e levando em conta a discussão sobre a aplicação de tensão triangular ou quadrada do trabalho de Heppke e

colaboradores^[1] (ver Seção 4.3), conclui-se que as bandas externas correspondem ao domínio racêmico. Conseqüentemente, as bandas internas correspondem ao domínio homoquiral.

Fig. 4.36: Evolução temporal de $V_R(t)$ do MB14 na fase B_2 (trecho de meio período). As linhas de 1 a 4 em vermelho destacam o máximo das bandas. As duas bandas externas (1 e 4) correspondem ao domínio racêmico, e as duas bandas internas (2 e 3) ao domínio homoquiral. A linha cinza indica o instante em que o campo aplicado é nulo. A seta em vermelho à direita do gráfico mostra o sentido da evolução temporal. $V_m/d = (8,0 \pm 0,4) \text{ V}/\mu\text{m}$, $f = (34,99 \pm 0,09) \text{ Hz}$, $d = (25 \pm 1) \mu\text{m}$, $A_C = (1,69 \pm 0,10) \times 10^{-4} \text{ m}^2$ e $T = 140^\circ\text{C}$.

A Fig. 4.36, associada a nossas observações de textura, reforçam a suspeita de que o domínio racêmico não é estável, já que mesmo sob tensão triangular a amostra retorna ao domínio homoquiral. Além disso, observou-se que a mudança de tensão quadrada para tensão triangular torna quase instantânea a transformação do domínio racêmico para o domínio homoquiral. Após essa mudança, a amostra não retorna ao domínio racêmico, mesmo que retornemos à tensão triangular. Só é possível obter o domínio racêmico novamente desligando por completo a tensão e saindo da fase B_2 (por variação de temperatura), e aplicando novamente a tensão triangular após termos retornado à fase B_2 .

O valor de campo aplicado correspondente ao máximo da banda do trecho de crescimento do campo (bandas 3 e 4 na Fig. 4.36, acima de $E = 0$) é chamado de campo coercivo (E_C). É o valor a partir do qual o chaveamento começa a ocorrer. Se a amplitude do campo aplicado for menor que E_C , a banda característica do chaveamento

não será observada. No caso da fase B₂, em que é possível a coexistência de dois domínios caracterizados por arranjos moleculares diferentes, cada domínio terá um valor distinto de E_C . Os valores de campo coercivo encontrados para os domínios homoquiral e racêmico foram $(3,1 \pm 0,4) \text{ V}/\mu\text{m}$ e $(5,5 \pm 0,4) \text{ V}/\mu\text{m}$, respectivamente.

Uma situação possível, portanto, é a em que a amplitude do campo aplicado é maior que o campo coercivo de apenas um dos domínios. Neste caso, apenas o domínio de menor E_C apresentará chaveamento antiferroelétrico, o que pode levar à conclusão errônea de que há apenas um domínio presente no sistema. Na verdade, os dois domínios podem estar coexistindo, no entanto um deles, o de maior E_C , não apresenta chaveamento antiferroelétrico. Sua presença no sistema só poderá ser confirmada ou descartada por essa técnica se a amplitude do campo aplicado puder ser suficientemente aumentada. Caso contrário, será preciso a utilização de outras técnicas – como, por exemplo, a observação de texturas – para chegar a uma conclusão precisa. A Fig. 4.37 mostra uma evolução temporal semelhante à mostrada na Fig. 4.36, porém com a amplitude de campo aplicado menor que o campo coercivo do domínio racêmico. Apenas o domínio homoquiral apresenta chaveamento antiferroelétrico, o que não quer dizer que o domínio racêmico não esteja presente na amostra.

Fig. 4.37: Evolução temporal de $V_R(t)$ do MB14 da fase B₂ (trecho de meio período). A linha cinza indica o instante em que o campo aplicado é nulo. A linha vermelha destaca o máximo da banda do trecho de crescimento do campo, correspondente ao campo coercivo E_C do domínio homoquiral $[(3,1 \pm 0,4) \text{ V}/\mu\text{m}]$. A linha verde marca o instante em que o campo aplicado é máximo $[V_m/d = (4,8 \pm 0,4) \text{ V}/\mu\text{m}]$. A seta em vermelho, à direita do gráfico, mostra o sentido da evolução temporal. $T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$, $f = (34,99 \pm 0,09) \text{ Hz}$, $d = (25 \pm 1) \mu\text{m}$ e $A_C = (1,69 \pm 0,10) \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

O tempo de crescimento ou diminuição das bandas é proporcional à amplitude do campo aplicado, isto é, quanto maior a amplitude do campo, mais rápida se dará a variação das bandas. A frequência do campo aplicado também exerce influência, parecendo ser inversamente proporcional ao tempo de variação das bandas. Por exemplo, para um campo aplicado com valores de amplitude e frequência em torno de $4,5 \text{ V}/\mu\text{m}$ e 67 Hz , serão necessários mais de 30 minutos para que as bandas de chaveamento do domínio homoquiral atinjam sua área máxima (máximo de densidade de polarização espontânea). Para um valor de frequência aproximadamente a metade do anterior, em torno de 35 Hz , e de tensão não muito maior que $4,5 \text{ V}/\mu\text{m}$ (Fig. 4.37), a variação das bandas será mais rápida, em torno de 18 minutos. Já o intervalo de tempo entre o primeiro e o último oscilograma da Fig. 4.36, com mesma frequência e quase o dobro da tensão aplicada nos oscilogramas da Fig. 4.37, foi consideravelmente menor, em torno de 2 minutos.

Na Fig. 4.36, o tempo de variação das bandas corresponderá também ao tempo de transformação do domínio racêmico para o domínio homoquiral. Resumidamente, podemos concluir que a transformação de um domínio para o outro é proporcional não só ao inverso da frequência, como afirmaram Heppke e colaboradores^[1], mas também à amplitude do campo triangular aplicado.

Com base no modelo para tensão triangular [equação (2.72), Seção 2.3.3], calculamos a viscosidade do domínio homoquiral e avaliamos a viscosidade do domínio racêmico da fase B_2 da molécula banana MB14. Foram escolhidos dois oscilogramas da Fig. 4.36: o oscilograma em preto, representando o domínio racêmico, e o em laranja, representando o homoquiral. Seguimos o mesmo procedimento de subtração se $V_R(t)$ utilizado para a obtenção das viscosidades efetivas da Fig. 4.35 (Seção 4.5.1). A Fig. 4.38 mostra os oscilogramas antes e depois da subtração da área associada à contribuição dielétrica. Também são mostrados os ajustes polinomiais para a subtração da contribuição dielétrica [Fig. 4.38(a)] e os ajustes das bandas com base na equação (2.72) [Fig. 4.38(b)].

Os parâmetros da equação (2.72) para os ajustes foram:

- Para o domínio homoquiral, $A_V = (50,00 \pm 0,33) \times 10^{-1} \text{ V s}$,
 $t_m = (268,00 \pm 0,25) \times 10^{-5} \text{ s e}$
 $V_{Pm} = (1,1749 \pm 0,0078) \text{ V}.$

- Para o domínio racêmico: $A_V = (69,00 \pm 0,58) \times 10^{-1} \text{ V s}$,
 $t_m = (485,00 \pm 0,29) \times 10^{-5} \text{ s e}$
 $V_{Pm} = (1,738 \pm 0,015) \text{ V}$.

Fig. 4.38: Parte da tensão medida sobre o resistor R associada à polarização espontânea, $V_p(t)$, de dois oscilogramas: um correspondente ao domínio homoquiral (azul) e outro ao domínio racêmico (preto). (a) $V_R(t)$ subtraído apenas do polinômio ímpar de ordem 3. As linhas vermelha e verde são os ajustes polinomiais para a subtração a área residual, associada à contribuição dielétrica; (b) Oscilogramas do gráfico (a) após a subtração da contribuição dielétrica. As linhas vermelha e verde são os ajustes com base na equação (2.72), utilizados para a obtenção da viscosidade. $T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$, $f = (34,99 \pm 0,09) \text{ Hz}$, $V_m/d = (8,0 \pm 0,4) \text{ V}/\mu\text{m}$, $d = (25 \pm 1) \mu\text{m}$ e $A_C = (1,69 \pm 0,10) \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

Os oscilogramas foram obtidos a $f = (34,99 \pm 0,09) \text{ Hz}$ e $V_m/d = (8,0 \pm 0,4) \text{ V}/\mu\text{m}$. A área ativa do capacitor é $A_C = (1,69 \pm 0,10) \times 10^{-4} \text{ m}^2$. Substituindo esses valores na equação (2.75) da viscosidade, obtemos:

$$\gamma_{hq} = (0,38 \pm 0,03) \text{ Pa s} \quad \text{e} \quad \gamma_{rac} \sim (0,9 \pm 0,1) \text{ Pa s},$$

onde γ_{hq} corresponde ao domínio homoquiral, e γ_{rac} corresponde ao domínio racêmico.

Os valores obtidos para γ_{hq} e γ_{rac} são da mesma ordem dos valores de viscosidade efetiva encontrados por Barnik e colaboradores^[13], obtidos por aplicação de tensão quadrada, a várias temperaturas. No entanto, o valor que encontramos para a viscosidade do domínio racêmico parece ser maior que o encontrado na literatura. A razão entre γ_{hq} e γ_{rac} para os nossos valores é de 0,4, enquanto que a literatura

encontramos $\gamma_{hq} / \gamma_{rac}$ de 1,4 a 1,7^[1,13]. Em Heppke e colaboradores^[1], estima-se que a densidade de polarização espontânea no domínio homoquiral seja aproximadamente 25 % superior à do domínio racêmico, o que certamente não ocorre com nossos dados. Se lembrarmos que a densidade de polarização espontânea é diretamente proporcional à área sob a banda [ver equação (2.70)], veremos pelos gráficos da Fig. 4.38 que a densidade de polarização do domínio racêmico será maior que a do domínio homoquiral. Quanto à viscosidade, que não só é proporcional à densidade de polarização espontânea por meio da área sob a curva, como também às suas posição e amplitude [ver equação (2.75)], vemos que para se obter uma razão entre γ_{hq} e γ_{rac} próxima à encontrada na literatura, a área do domínio racêmico teria que ser muito menor que a área do domínio homoquiral.

Atribuímos esse aumento da banda correspondente ao domínio racêmico a alguma contribuição à corrente não relacionada à densidade de polarização espontânea, que, por não ter sido devidamente considerada, está sendo computada indevidamente em nossos cálculos.

A hipótese mais provável é que essa contribuição esteja relacionada à constante dielétrica, já que estamos usando um polinômio cuja ordem é escolhida arbitrariamente para subtraí-la de $V_R(t)$. Embora o polinômio escolhido pareça se ajustar à linha de base dos oscilogramas [linhas vermelha e verde da Fig. 4.38(a)], sabemos que o comportamento da constante dielétrica com o aumento do campo é como o mostrado na Fig. 4.21 da Seção 4.4.2, com a formação de uma banda antes que o campo elétrico aplicado atinja seu valor máximo e o arranjo se torne ferroelétrico. Embora o modelo desenvolvido por Parry-Jones e Elston^[8] para cristais líquidos antiferroelétricos explique satisfatoriamente este comportamento, suas considerações não levam em conta a forma peculiar da molécula banana, que leva a um empacotamento estérico distinto das moléculas, ou a diferença entre os arranjos homoquiral e racêmico. O modelo se baseia em um arranjo antiferroelétrico anticlínico na ausência de campo elétrico aplicado, o que não é verdade no caso do arranjo racêmico (sinclínico na ausência de campo elétrico aplicado). Também não podemos afirmar que a amostra de MB14 pura utilizada na obtenção do gráfico da Fig. 4.21, com os valores de tensão variável e frequência aplicados, estivesse com arranjo molecular predominantemente homoquiral, embora outros resultados experimentais aqui apresentados tenham indicado a instabilidade do domínio racêmico. Portanto, não podemos prever, com os dados e informações à nossa disposição, como se comporta a constante dielétrica sob aplicação

de um campo variável separadamente para um arranjo racêmico ou homoquiral de moléculas banana.

Outra possibilidade é a presença de algum efeito de superfície influenciando a corrente. Folcia e colaboradores^[16] propõem uma nova interpretação para o domínio racêmico da fase B₂ de moléculas banana, argumentando que sua existência no volume da amostra não seria possível por razões de simetria, e que, por isso, o domínio homoquiral seria o único arranjo estável. No entanto, destacam que suas considerações não são válidas quando efeitos de superfície se tornam relevantes. Embora o modelo proposto nesse artigo ainda esteja em discussão^[17], a questão levantada sobre a relevância de efeitos de superfície pode ter relação com a área da banda do domínio racêmico mostrada na Fig. 4.38(b). É possível que o alto valor da amplitude do campo aplicado esteja acentuando os efeitos de superfície, e com isso interferindo na resposta do domínio racêmico ao campo. No entanto, essa hipótese é puramente especulativa, já que não temos informação sobre a origem dos efeitos de superfície, ou de que forma eles poderiam influenciar o chaveamento antiferroelétrico do domínio racêmico.

Referências

- [1] G. Heppke, A. Jákli, S. Rauch e H. Sawade, *Phys. Rev. E* **60**, 5575 (1999).
- [2] P. G. de Gennes e J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals – 2nd. Edition*, cap. 1, Oxford Science Publications (1993).
- [3] M. Y. M. Huang, A. M. Pedreira, O. G. Martins, A. M. Figueiredo e A. Jákli, *Phys. Rev. E* **66**, 031708 (2002).
- [4] G. Pelzl, S. Diele e W. Weissflog, *Adv. Mat.* **11**, 707 (1999).
- [5] T. P. Rieker, *Liq. Cryst.* **19**, 497 (1995).
- [6] Y. Lansac, M. A. Glaser, N. A. Clark e O. Lavrentovich, *Nature (London)* **398**, **54** (1999); S. K. Prasad e G. G. Nair, *Adv. Mater.* **13**, 40 (2000); ver também A. M. Levelut e M. Clerck, *Liq. Cryst.* **24**, 105 (1998) e suas referências.
- [7] N. M. Shtykov, M. I. Barnik, S. P. Palto, L. M. Blinov, G. Pelzl e W. Weissflog, *J. Exp. Theor. Phys.* **94**, 637 (2002).
- [8] L. A. Parry-Jones e S. J. Elston, *Phys. Rev. E* **63**, 050701(R) (2001).
- [9] Sven T. Lagerwall, *Ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals*, Seção 13.3, Wiley – VCH (1999).
- [10] O. G. Martins, G. Barbero, A. M. Pedreira, A. Jákli, H. Sawade e A. M. Figueiredo Neto, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 212904 (2006).
- [11] P. G. de Gennes e J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals – 2nd. Edition*, cap. 6, Oxford Science Publications (1993).
- [12] L. Onsager, *J. Chem. Phys.* **2**, 599 (1934).
- [13] M. I. Barnik, L. M. Blinov, N. M. Shtykov, S. P. Palto, G. Pelzl e W. Weissflog, *Liq. Cryst.* **29**, 597 (2002).
- [14] A. Fukuda, Y. Takanishi, T. Isozaki, K. Ishikawa e H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **4**, 997 (1994).
- [15] E. B. Priestley, P. J. Wojtowicz e P. Sheng, *Introduction to Liquid Crystals*, Plenum Press (1974-1975).
- [16] C. L. Folcia, J. Ortega e J. Etxebarria, *Liq. Cryst.* **30**, 1189 (2003).
- [17] V. Novotná, V. Hamplová, M. Kašpar, M. Glogarová, K. Knižek, S. Diele, G. Pelzl, C. Jones, D. Coleman e N. A. Clark, *Liq. Cryst.* **32**, 967 (2005); V. Novotná, V. Hamplová, M. Kašpar, M. Glogarová e D. Pociecha, *Liq. Cryst.* **32**, 1115 (2005); G. Liao, S. Stojadinovic, G. Pelzl, W. Weissflog, S. Sprunt e A. Jákli, *Phys. Rev. E* **72**, 021710 (2005), entre outros.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Podemos separar o nosso trabalho em duas partes principais: na primeira, concentramos nossa atenção nas propriedades estruturais das moléculas banana, e analisamos como a sua mistura com o solvente apolar hexadecano altera essas propriedades. Na segunda parte, nos aprofundamos na observação da fase B₂, estudando seu comportamento sob a ação de um campo elétrico externo variável. Nas duas etapas, desenvolvemos modelos na tentativa de explicar as modificações observadas. As conclusões a partir dos resultados obtidos são descritas a seguir.

Com base em resultados de *DSC*, análise estrutural por meio de difração de raios X e observações de textura, propusemos um modelo estrutural para as modificações causadas pelo acréscimo gradual de hexadecano no arranjo molecular de amostras de molécula banana MB14Cl. Devido à semelhança de sua estrutura molecular com a molécula banana MB14, supomos que esta sofre modificações estruturais semelhantes.

De acordo com esse modelo, o aumento na distância intercamada observado na fase B₂ se deve à penetração de moléculas de hexadecano entre as camadas de moléculas banana. A disposição uniforme dessas moléculas entre as camadas só é possível para baixas concentrações. Acima de 5 % de concentração em massa de hexadecano, já não se observa aumento significativo da distância intercamada. Entretanto, há evidências de não-uniformidade não só entre as camadas como dentro das mesmas, indicando quebra dos domínios esméticos em domínios menores, com acúmulo de moléculas de hexadecano entre esses novos domínios. Esta região com moléculas segregadas de solvente vai aumentando com o acréscimo de hexadecano na mistura, até que, acima de 20 % de concentração em massa, já não se observa correlação entre os domínios esméticos. A textura se torna opticamente isotrópica, indicando que o tamanho dos domínios segregados é de ordem inferior a micrômetros^[1].

Observou-se também, por medidas de *DSC* e observação de texturas, que o acréscimo de hexadecano diminui a temperatura de transição entre a fase isotrópica e a fase B₂, tanto para misturas com moléculas banana MB14Cl como para com moléculas banana MB14. A modificação nas temperaturas de transição de fase devido ao acréscimo de hexadecano foi corroborada para o MB14 por medidas da constante dielétrica em função da temperatura. A faixa de ocorrência da fase B₂ vai diminuindo até se extinguir completamente para concentrações em massa superiores a 45 % no MB14 e a 55 % no MB14Cl. Para temperaturas abaixo daquela da fase B₂, novas fases

foram observadas: para o MB14, uma fase cristalina adicional, semelhante à fase cristalina já existente à temperatura ambiente; para o MB14Cl, uma fase opticamente isotrópica ao invés da fase cristalina presente na amostra pura. Para o MB14Cl puro, observou-se a presença de uma fase metaestável de características líquido-cristalinas abaixo da fase B₂, durante o esfriamento da amostra.

Para a fase B₂ da molécula banana MB14, desenvolvemos uma generalização do modelo de subtração da tensão triangular proposto por Myiasato e colaboradores^[2], levando em conta a não linearidade da condutividade do material para valores altos de tensão aplicada, devido à movimentação iônica na amostra^[3]. O novo modelo, além de se ajustar satisfatoriamente aos resultados experimentais, forneceu um valor da densidade de polarização espontânea consideravelmente mais acurado. A diferença entre os valores encontrados para a densidade de polarização espontânea a partir dos dois métodos foi superior a 19 %, o que reafirma a necessidade de se levar em conta a não linearidade da condutividade do material. A importância dessa consideração também pode ser vista claramente a partir das figuras de histerese dupla, geradas a partir da integração cumulativa dos oscilogramas de corrente subtraídos. Para fins de simplificação, passamos a fazer os ajustes das contribuições resistiva e capacitiva à corrente total com um polinômio ímpar de ordem 3, o qual mostramos ser igualmente satisfatório (diferença em torno de 2 % no valor da densidade de polarização calculada).

O valor máximo de densidade de polarização espontânea encontrado para a fase B₂ da molécula banana MB14 foi $(358 \pm 43) \text{ nC/cm}^2$ [amostra a 139,8 °C, sob a ação de um campo elétrico triangular de amplitude $(4,3 \pm 0,4) \text{ V/}\mu\text{m}$ e frequência $(66,93 \pm 0,09) \text{ Hz}$], em acordo com valores da literatura^[1,4,5]. A variação da densidade de polarização com a temperatura também se mostrou de acordo com o esperado. Seu valor diminuiu gradativamente com o aumento da temperatura até aproximadamente 100 nC/cm^2 , imediatamente antes da transição para a fase isotrópica. Esta interrupção brusca é característica de uma transição de primeira ordem.

Para a obtenção da viscosidade, vimos a necessidade de aprimorar a subtração das contribuições resistiva e capacitiva à corrente total, visto que, para alguns oscilogramas, a subtração por meio do modelo desenvolvido anteriormente não era suficiente para representar a não linearidade dessas grandezas. O modelo anterior^[3], embora signifique um avanço considerável ao levar em conta a não linearidade da condutividade, utiliza uma média da variação da constante dielétrica. A dependência da

constante dielétrica com o campo elétrico para a fase B₂ do MB14 foi medida, e apresenta muita semelhança com resultados da literatura para o MB14Cl^[6]. Seu comportamento é explicado como sendo devido ao desenrolar das hélices formadas pelo arranjo quase antiferroelétrico entre as camadas a campo nulo. Antes de passar para o estado ferroelétrico, as hélices se desenrolam completamente, formando um arranjo antiferroelétrico uniforme, com os diretores das moléculas paralelos ao campo elétrico. Este estágio intermediário se reflete na banda observada na curva de ε_d em função de E da Fig. 4.21. Seu máximo é aproximadamente o dobro do valor da constante dielétrica ε_d para campo nulo, como previsto^[7].

Por simplificação, representamos a contribuição não linear de ε_d à corrente por um polinômio cuja ordem é escolhida arbitrariamente, com o propósito de se ajustar o melhor possível à linha de base dos oscilogramas. Mostramos que a subtração desta área residual leva a uma mudança significativa nos valores calculados para a viscosidade, podendo alcançar uma discrepância superior a 80 %. Após a subtração, apenas as bandas associadas à corrente de polarização permanecem, e a viscosidade pode então ser calculada corretamente.

Utilizamos um modelo para a corrente de polarização de materiais ferroelétricos sob a ação de tensão quadrada, e o modificamos para o caso de aplicação de tensão triangular. É a primeira vez que este modelo modificado é aplicado para cristais líquidos antiferroelétricos, em especial para moléculas banana. Também mostramos que a sua utilização é preferível à obtenção da viscosidade a partir da integração direta dos dados experimentais, não apenas por apresentar uma diferença significativa dos valores obtidos, mas também por levar a números muito próximos aos conhecidos para o MB14Cl^[5]. Supomos que a subtração da contribuição da constante dielétrica à corrente total por um modelo mais de acordo com o comportamento observado para ε_d em função do campo (Fig. 4.21) deva suprir as diferenças residuais. Os valores encontrados para a viscosidade efetiva do MB14 puro variaram de $(0,314 \pm 0,048)$ Pa s a $(1,31 \pm 0,20)$ Pa s, dentro do intervalo de ocorrência da fase B₂.

Ao analisarmos os dois arranjos moleculares possíveis da fase B₂, confirmamos a instabilidade do domínio racêmico. Embora a tensão triangular favoreça a sua predominância, o sistema acaba transitando para o estado homoquiral. Essa transição ocorre quase instantaneamente se mudarmos para a tensão quadrada e depois retornarmos à tensão triangular. Após a transição para o estado homoquiral, o estado

racêmico só será obtido novamente se a tensão for desligada e a amostra for retirada da fase B₂.

O tempo de transição do estado racêmico para o estado homoquiral sob a ação de tensão triangular é inversamente proporcional à frequência e diretamente proporcional à amplitude do campo aplicado, podendo ser da ordem de segundos ou superior a 20 minutos, dependendo dos parâmetros de medida. A amplitude do campo aplicado deve ser superior ao campo coercivo do domínio, para que sua banda de chaveamento seja observada. É possível, por exemplo, obter apenas a banda de chaveamento antiferroelétrico do domínio homoquiral, cujo campo coercivo é menor, caso a amplitude do campo aplicado não seja superior ao campo coercivo do domínio racêmico. Isto não significa necessariamente que o domínio racêmico esteja ausente no sistema. Os valores encontrados para o campo coercivo dos domínios homoquiral e racêmico, a 140 °C e $(34,99 \pm 0,09)$ Hz, foram $(3,1 \pm 0,4)$ V/ μ m e $(5,5 \pm 0,4)$ V/ μ m, respectivamente.

Calculamos a viscosidade separadamente para os domínios racêmico e homoquiral a partir do modelo para materiais ferroelétricos adaptado para tensão triangular. Embora os valores obtidos – $(0,38 \pm 0,03)$ Pa s para o estado homoquiral e $(0,9 \pm 0,1)$ Pa s para o estado racêmico – sejam da ordem de grandeza de valores encontrados na literatura para a viscosidade efetiva da fase B₂ do MB14Cl^[5], tanto a densidade de polarização espontânea como a viscosidade do domínio racêmico foram superiores às mesmas grandezas do domínio homoquiral, ao contrário do esperado^[4,5]. Atribuímos essa diferença a contribuições à corrente não relacionadas à polarização espontânea, mas que estão sendo computadas como tal devido a uma subtração inadequada da linha de base das bandas. Uma possibilidade é a subtração arbitrária da contribuição de ε_d à corrente, já mencionada. Outra hipótese é a presença de efeitos de superfície, que parecem influenciar preferencialmente o domínio racêmico^[8] e que poderiam, devido aos altos valores de campo aplicado, ter sua contribuição acentuada, aumentando a área da banda correspondente ao domínio racêmico.

Um modelo mais adequado para descrever as bandas da corrente de polarização da fase B₂ das moléculas banana deveria partir de uma equação de energia livre para o sistema que levasse em conta:

1. o caráter antiferroelétrico do arranjo molecular a campo nulo;
2. a não-linearidade não apenas da condutividade, como também da constante dielétrica, tal como esta se apresenta no gráfico de ε_d em função de E da Fig. 4.21;
3. a diferença entre os arranjos moleculares racêmico (sinclínico) e homoquiral (anticlínico) a campo nulo, e como essa diferença afeta a dinâmica do chaveamento antiferroelétrico;
4. a transição do estado racêmico para o estado homoquiral com o sistema sob a ação de um campo elétrico triangular.

A influência de efeitos de superfície é difícil de ser prevista, pois pode estar relacionada a impurezas ou imperfeições nas paredes do porta-amostra, ou a outros fatores de origem desconhecida. As características 1 e 2 já foram consideradas por Parry-Jones e Elston^[7,9]. No entanto, a equação para a corrente total derivada da energia livre resultante não pode ser obtida analiticamente, e envolve não apenas dependência temporal como também espacial do sistema. Obviamente, quanto mais preciso é o modelo, maior o número de parâmetros envolvidos, e mais difícil se torna a sua manipulação matemática. A obtenção da corrente total por análise numérica ainda não foi tentada. Mesmo se considerarmos apenas as características 1 e 2, a solução gráfica resultante deve ser muito semelhante à forma da curva de corrente de polarização, com a presença das duas bandas características do arranjo antiferroelétrico. O passo posterior seria a adaptação da equação de energia livre proposta por Parry-Jones e Elston^[9], a fim de considerar não apenas o arranjo anticlínico como também o sinclínico entre as camadas a campo nulo (característica 3). A solução para a corrente total derivada desta nova equação deve se ajustar aos oscilogramas correspondentes aos arranjos racêmico ou homoquiral de forma igualmente satisfatória. A característica 4 pode ser analisada supondo-se que o arranjo racêmico não seja o estado de energia mínima do sistema sob aplicação de um campo elétrico externo, e que por isso o sistema tende para o arranjo homoquiral. É necessário questionar, entretanto, a razão de a aplicação de um campo elétrico triangular favorecer o predomínio do arranjo racêmico, mesmo que temporariamente.

A mistura de moléculas banana com o solvente apolar hexadecano tinha, como um dos objetivos, a diminuição das temperaturas de ocorrência da fase B₂, trazendo-a para uma região a mais próxima possível da temperatura ambiente. Embora tenhamos

observado uma queda na temperatura de transição entre a fase B₂ e a fase isotrópica, o mesmo não ocorreu com a transição para as fases a temperaturas inferiores, fazendo com que a fase B₂ fosse suprimida com o aumento da concentração de solvente^[1]. No entanto, a obtenção da segregação das moléculas de hexadecano em escala nanométrica pode ter um largo interesse tecnológico, e suas propriedades eletro-ópticas merecem um estudo mais aprofundado. Efeitos de segregação nanométrica já foram observados em misturas com outros cristais líquidos^[10,11]. Além disso, a fase B₂ das moléculas banana permanece como uma das fases mais estudadas atualmente, devido principalmente ao seu empacotamento polar característico e à presença de chaveamento antiferroelétrico, o que dá margem a diversas possibilidades de aplicações tecnológicas. Novos tipos de moléculas banana têm sido sintetizados nos últimos anos, com diversas características físico-químicas ainda pouco conhecidas. O estudo de moléculas banana representa um campo interessante e promissor a ser explorado, oferecendo um alto potencial para aplicações práticas.

Referências:

- [1] M. Y. M. Huang, A. M. Pedreira, O. G. Martins, A. M. Figueiredo e A. Jákli, *Phys. Rev. E* **66**, 031708 (2002).
- [2] K. M. Miyasato, S. Abe, H. Takezoe, A. Fukuda e E. Kuze, *Jpn. J. Appl. Phys.* **22**, L661 (1983).
- [3] O. G. Martins, G. Barbero, A. M. Pedreira, A. Jákli, H. Sawade e A. M. Figueiredo Neto, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 212904 (2006).
- [4] G. Heppke, A. Jákli, S. Rauch e H. Sawade, *Phys. Rev. E* **60**, 5575 (1999).
- [5] M. I. Barnik, L. M. Blinov, N. M. Shtykov, S. P. Palto, G. Pelzl e W. Weissflog, *Liq. Cryst.* **29**, 597 (2002).
- [6] N. M. Shtykov, M. I. Barnik, S. P. Palto, L. M. Blinov, G. Pelzl e W. Weissflog, *J. Exp. Theor. Phys.* **94**, 637 (2002).
- [7] L. A. Parry-Jones e S. J. Elston, *Phys. Rev. E* **63**, 050701(R) (2001).
- [8] C. L. Folcia, J. Ortega e J. Etxebarria, *Liq. Cryst.* **30**, 1189 (2003).
- [9] L. A. Parry-Jones e S. J. Elston, *Ferroelectrics* **276**, 267 (2002).
- [10] T. P. Rieker, *Liq. Cryst.* **19**, 497 (1995).
- [11] Y. Lansac, M. A. Glaser, N. A. Clark e O. Lavrentovich, *Nature (London)* **398**, **54** (1999); S. K. Prasad e G. G. Nair, *Adv. Mater.* **13**, 40 (2000); ver também A. M. Levelut e M. Clerk, *Liq. Cryst.* **24**, 105 (1998) e suas referências.

APÊNDICE A

Demonstração da equação de balanço de torques para um cristal líquido sob a ação de um campo elétrico externo^[1]

A equação a ser demonstrada é a equação (2.51) da Seção 2.3.3, utilizada no desenvolvimento do modelo para um cristal líquido de viscosidade γ e densidade de polarização espontânea P , que apresenta chaveamento ferroelétrico sob a ação de um campo elétrico externo $E(t)$:

$$\gamma \frac{d\varphi}{dt} + PE(t) \sin \varphi = 0. \quad (\text{A.1})$$

O vetor densidade de polarização $\mathbf{P}$ sofrerá um torque devido à presença de $\mathbf{E}(t)$, fazendo variar com o tempo o ângulo φ entre os dois vetores. O tempo de variação de φ está relacionado à viscosidade do meio. Estamos considerando que, durante o crescimento do campo, a influência do torque devido à constante elástica K do material é desprezável frente à influência do torque devido à viscosidade γ . Mostraremos que todas as outras componentes da equação de balanço de torque se anulam, resultando na equação (A.1).

Para um cristal líquido de volume V , delimitado por uma superfície A , a equação do torque completa pode ser escrita como:

$$\frac{d\mathbf{L}_o}{dt} = \underbrace{\int_A (\mathbf{r} \times \underline{\sigma} \mathbf{u} + \underline{C} \mathbf{u}) da}_{(a)} + \underbrace{\int_V (\mathbf{r} \times \mathbf{f}_{ext}) dV}_{(b)} + \underbrace{\int_V \mathbf{r} \times \mathbf{F}^E dV}_{(c)}, \quad (\text{A.2})$$

onde $\mathbf{L}_o$ é o momento angular medido em relação a um referencial no laboratório com origem em O . O vetor $\mathbf{r}$ liga a origem O a um elemento de volume dV , com elemento de superfície da , do meio líquido-cristalino. O vetor unitário $\mathbf{u}$ é normal à superfície A e aponta para fora do volume V do cristal líquido.

O termo (a) da equação (A.2) representa o torque devido às forças internas (relacionadas à viscosidade e à constante elástica do cristal líquido) atuando sobre a superfície A que separa o volume V do meio externo. Ele deriva da equação de Young, que relaciona tensões superficiais em interfaces sólido-líquido, líquido-gás e gás-sólido^[2], e está escrito na forma tensorial. $\underline{\sigma}$ e $\underline{C}$ são tensores de ordem 2. O termo (b) da equação (A.2) representa o torque devido a forças externas atuando sobre o volume V . O vetor $\mathbf{f}_{ext}$ é a densidade volumétrica de forças externas. Por fim, o termo (c) representa o torque devido a um campo elétrico externo atuando sobre o volume V (o vetor $\mathbf{I}^E$ é o torque por unidade de volume).

Levando em conta que o momento de inércia de uma molécula em torno de seu centro de gravidade é muito pequeno, podemos escrever, com boa aproximação:

$$\mathbf{L}_o = \int_V (\mathbf{r} \times \rho \mathbf{v}) dV , \quad (\text{A.3})$$

onde ρ é a densidade do cristal líquido e $\mathbf{v}$ é a velocidade do elemento de volume dV a uma distância $\mathbf{r}$ da origem O do laboratório, ao se deslocar de uma distância $d\mathbf{r}$.

Fazendo uma mudança de coordenadas entre o espaço de $\mathbf{r}$ e o espaço de $\mathbf{s}$, onde $\mathbf{s}$ é a posição do elemento de volume num instante específico (por exemplo, $t = 0$), podemos provar que^[1]:

$$\frac{d\mathbf{L}_o}{dt} = \frac{d}{dt} \int_V (\mathbf{r} \times \rho \mathbf{v}) dV = \int_V \left(\mathbf{r} \times \frac{D\mathbf{v}}{Dt} \right) \rho dV . \quad (\text{A.4})$$

Além disso, podemos aplicar o teorema da divergência ao termo (a) da equação (A.2), transformando-o numa integral de volume. O teorema da divergência na forma tensorial estabelece que^[3]:

$$\int_A \underline{\underline{M}} \mathbf{u} da = \int_V \text{div } \underline{\underline{M}} dV , \quad (\text{A.5})$$

onde $\text{div } \underline{\underline{M}}$ é a divergência do tensor $\underline{\underline{M}}$. Aplicando esse teorema no termo (a) da equação (A.2), obtemos, após algumas manipulações matemáticas:

$$\int_A (\mathbf{r} \times \underline{\sigma} \mathbf{u} + \underline{C} \mathbf{u}) da = \int_V (\mathbf{r} \times \text{div } \underline{\sigma} + \mathbf{\Gamma}) dV , \quad (\text{A.6})$$

onde $\mathbf{\Gamma}$ é um torque por unidade de volume relacionado à viscosidade e à constante elástica do cristal líquido, de componentes

$$\Gamma_i = -e_{ijk} \sigma_{jk} + C_{ij,j} .$$

Substituindo as equações (A.4) e (A.6) na equação (A.2), obtemos:

$$\int_V \left(\mathbf{r} \times \frac{D\mathbf{v}}{Dt} \right) \rho dV = \int_V \left[(\mathbf{r} \times \text{div } \underline{\sigma}) + \mathbf{\Gamma} + (\mathbf{r} \times \mathbf{f}_{ext}) + \mathbf{\Gamma}^E \right] dV . \quad (\text{A.7})$$

Como a equação (A.7) é válida qualquer que seja o volume de integração V , podemos escrever:

$$\mathbf{r} \times \rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \mathbf{r} \times (\text{div } \underline{\sigma} + \mathbf{f}_{ext}) + \mathbf{\Gamma} + \mathbf{\Gamma}^E . \quad (\text{A.8})$$

Também sabemos que, para o sistema em questão, podemos aplicar a lei de Newton para obter:

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho \mathbf{v} dV = \int_A \underline{\sigma} \mathbf{u} da + \int_V \mathbf{f}_{ext} dV . \quad (\text{A.9})$$

Da mesma forma que na equação (A.4), podemos mostrar que:

$$\frac{d}{dt} \int_V \rho \mathbf{v} dV = \int_V \rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} dV . \quad (\text{A.10})$$

Substituindo a equação (A.10) na equação (A.9) e aplicando o teorema da divergência [equação (A.5)] na integral de superfície da equação (A.9), obtemos:

$$\int_V \rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} dV = \int_V \text{div } \underline{\sigma} dV + \int_V \mathbf{f}_{ext} dV . \quad (\text{A.11})$$

Como a equação (A.9) é válida qualquer que seja o volume de integração V , temos:

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \text{div } \underline{\sigma} + \mathbf{f}_{ext} . \quad (\text{A.12})$$

Substituindo a equação (A.12) na equação (A.8), vemos que os termos com produto vetorial se anulam, resultando em:

$$\mathbf{\Gamma} + \mathbf{\Gamma}^E = 0 . \quad (\text{A.13})$$

O torque por unidade de volume associado às forças internas pode ser escrito como:

$$\mathbf{\Gamma} = \mathbf{\Gamma}^\gamma + \mathbf{\Gamma}^K , \quad (\text{A.14})$$

onde $\mathbf{\Gamma}^\gamma$ é uma densidade de torque associada à viscosidade γ do cristal líquido, e $\mathbf{\Gamma}^K$ é uma densidade de torque associada à constante elástica K do cristal líquido.

No caso em que um campo elétrico crescente $E(t)$ é aplicado ao sistema, podemos considerar, com boa aproximação, que a contribuição da constante elástica à densidade de torque das forças internas $\mathbf{\Gamma}$ é desprezável em relação à contribuição da viscosidade. Ou seja:

$$\mathbf{\Gamma} \approx \mathbf{\Gamma}^\gamma . \quad (\text{A.15})$$

Substituindo a equação (A.15) na (A.13), chegamos finalmente a:

$$\mathbf{\Gamma}^\gamma + \mathbf{\Gamma}^E = 0 , \quad (\text{A.16})$$

que nada mais é que a equação (A.1), com $|\mathbf{\Gamma}^\gamma| = \gamma(d\varphi/dt)$ e $|\mathbf{\Gamma}^E| = P E(t) \sin \varphi$.

Referências

- [1] P. Oswald e P. Pieranski, *Les Cristaux Liquides – Concepts et Propriétés Physiques Illustrés par des Expériences – Tome I*, cap. 3, Gordon and Breach Science Publishers (2000).
- [2] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces – 2nd. Edition*, cap. 9, Academic Press (2000); D. J. Shaw, *Introdução à Química dos Colóides e Superfícies*, cap. 6, Edgard Blücher Ltda. (1975).
- [3] M. R. Spiegel, *Análise Vetorial (com Introdução à Análise Tensorial)*, cap. 8, Ao Livro Técnico S.A. (1961).

APÊNDICE B

Artigos publicados

- “Nanophase segregation of nonpolar solvents in smectic liquid crystals of bent-shape molecules”
M. Y. M. Huang, A. M. Pedreira, O. G. Martins, A. M. Figueiredo Neto e A. Jákli.
Physical Review E **66**, 031708 (2002);
- “Electric field dependence of the electric conductivity in liquid crystals made of bent-core molecules”
O. G. Martins, G. Barbero, A. M. Pedreira, A. Jákli, H. Sawade e
A. M. Figueiredo Neto.
Applied Physics Letters **88**, 212904 (2006).

Nanophase segregation of nonpolar solvents in smectic liquid crystals of bent-shape molecules

M. Y. M. Huang,¹ A. M. Pedreira,² O. G. Martins,² A. M. Figueiredo Neto,² and A. Jákl¹

¹Liquid Crystal Institute, Kent State University, Kent, Ohio 44242

²Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318, 05315-970, São Paulo, SP, Brazil

(Received 21 February 2002; published 24 September 2002)

Electro-optical, calorimetric, x-ray, and dielectric measurements are reported on a mixture containing a bent-core liquid crystal 4-chloro-1,3-phenylenebis [4-(4-*n*-tetradecyloxyphenyliminomethyl) benzoate] mixed with the nonpolar solvent *n*-hexadecane (HEX). It is observed that the addition of HEX depresses the isotropic-to-smectic phase transition temperature, but the crystallization temperature does not change considerably. Instead, the texture of the crystalline phase changes and, at sufficiently high concentrations of HEX (>20 wt %), an optically isotropic phase appears. Above 40 wt % HEX concentrations, the mesophase completely disappears and a direct isotropic solid-to-isotropic liquid transition takes place. At increasing HEX concentration, the transition enthalpies, the layer ordering, and the magnitude of the electric polarization decrease. X-ray studies reveal that HEX molecules pack in between the smectic layers, resulting in an increase of the layer spacing by about 3 Å. The increase of the layer spacing saturates at 5 wt % of HEX. The phase segregation observed seems to be due to steric interactions between the flexible HEX molecules and the rigid bent cores of the liquid crystal molecules.

DOI: 10.1103/PhysRevE.66.031708

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

I. INTRODUCTION

Recently, it was shown that dissolving a thermotropic liquid crystal composed by polar disc-shaped molecules into nonpolar organic solvents [1] could produce ferroelectric liquid crystals with remarkable properties. It turned out that the electro-optical switching properties of the solutions are, to some extent, better than those of the pure columnar liquid crystals, since the switching threshold and the phase transition temperatures are lowered [2]. These results imply that thermotropic mesophases in nonaqueous solvents can be used in electro-optical devices, and motivated us to explore similar mixtures with polar “banana-shaped” molecules [3,4]. Although this type of mixture was named lyotropic [1], it seems to be more appropriate to refer to it simply as a mixture since one of its initial compounds already has mesophases. The term “swollen thermotropic” is also not applicable to this system since the solvent induces new liquid crystalline phases that are not present in the pure thermotropic liquid crystal.

Previous studies on a ferroelectric “banana-smectic” material mixed with nonpolar xylene showed [5] that the solvent drastically widens the ferroelectric electro-optical switching range and lowers the clearing point. For both steric and chemical reasons, the xylene molecules are supposed to sit between the rigid cores of the banana-shaped molecules, thus weakening the dipole-dipole interactions. However, it is known that there is a tendency for segregation of rigid and flexible (furthermore linear and bent) molecular segments in such a way that similar segments pack together. Accordingly, flexible nonpolar alkyl chains should prefer to pack together with the aliphatic chains [6], and would avoid contact with the rigid bent core of the liquid crystal molecules.

The addition of organic solvents to host thermotropic (calamitic) smectic liquid crystals shows that the layer spacing increases with increasing amounts of solvent [7]. Moreover, the experimental x-ray diffraction results point toward a nanosegregation effect with the solvent molecules concen-

trating themselves (principally) in between the smectic layers.

In this paper, we report studies on a bent-core molecule dissolved in *n*-hexadecane [$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_3$] at different concentrations, which should impose both flexible and steric forces on the liquid crystal molecules. X-ray diffraction, scanning calorimetric, and dielectric techniques are used to investigate the physical-chemical properties of these mixtures.

II. EXPERIMENT

A. Materials

The bent-core liquid crystalline molecule used is 4-chloro-1,3-phenylenebis [4-(4-*n*-tetradecyloxyphenyliminomethyl)benzoate] [8], (C14 for short). It was synthesized in the Stranski Laboratory of the Technical University of Berlin and provided for us by Dr. H. Sawade and Professor G. Heppke. The phase sequence of this material observed as a function of the temperature is

where Cry, SmCP, and ISO stand for the crystalline, polar smectic-C, and isotropic phases, respectively. At lower temperatures the stable state is crystalline, but, on cooling from the SmCP phase, a metastable state (SmX) is observable below 60 °C. Figure 1 shows the molecular structure of the

FIG. 1. Molecular structure of the 4-chloro-1,3-phenylenebis [4-(4-*n*-tetradecyloxyphenyliminomethyl)benzoate].

FIG. 2. Textures (a) and x-ray diffraction profiles of the pure liquid crystal C14 in small angles (b) and high angles (c). The pictures show textures of 4 μ m films between crossed polarizers at 80 °C (SmCP phase) and at 24 °C (metastable SmX phase). The corresponding x-ray profiles are obtained on powder samples. $s = 2 \sin \theta / \lambda_x$, where 2θ is the scattering angle [10].

C14.

The *n*-hexadecane (HEX) is from Merck (boiling point: 287 °C, density: $\rho = 0.77$ g/cm³, purity: better than 99.5%) [9]. Mixtures were prepared by mixing the compounds at temperature $T \sim 130$ °C, with the C14 in the ISO phase, and afterwards placed in different sample holders used in each experimental setup.

B. Setups

1. X-ray diffraction setup

Lindemann glass capillaries of 1.0 mm diameter were filled with the samples at different HEX concentrations and

placed in a temperature controlled device (accuracy of 0.5 °C). The sample holder was placed in an x-ray generator (Rigaku) with a monochromatic beam (graphite monochromator, $\lambda_x = 1.54 \times 10^{-1}$ nm) in a Laue-type scattering geometry [10] with a pinhole collimator of 0.5 mm diameter. The diffraction patterns were registered in imaging plates, digitized, and analyzed by a PC. The experiments were done with nonoriented samples (powder-type exposures).

2. Differential scanning calorimeter (DSC) setup

Calorimetric measurements were carried out using a Perkin Elmer DSC7, placing the materials in 30 μ l pans. The

FIG. 3. Textures (a) and x-ray profiles in small angles (b) and high angles (c) of the SmCP phase and unknown X phase for the 40 wt. % HEX-C14 system at 68 °C and 24 °C, respectively.

FIG. 4. First-order Bragg scattering peak profiles from the smectic layers. Samples with different concentrations of HEX: at 80 °C (0 wt. %), at 79 °C (20 wt. %), and at 68 °C (40 wt. %).

measurements were carried out at 3 °C/min cooling-heating rates.

3. Dielectric measurements setup

Dielectric measurements were carried out by a Quadtech 1920 Precision LCR meter between 20Hz and 1MHz in ready-made 4 μ m thick cells purchased from Displaytech with uniform planar alignment coatings. The temperature was regulated with an accuracy of 0.5 °C by placing the sample in an Instec hot stage HS1.

4. Electro-optical measurements setup

The materials were filled in 4 μ m Displaytech cells. The liquid crystal cells were placed in a computer controlled hot stage (STC200F from Instec) and the phase sequences were investigated by polarizing microscopy (BX60 from Olympus). Electric current (polarization) measurements and electro-optical studies were carried out in the entire SmCP ranges in 1 K steps. For these measurements, a digital oscilloscope (HP 54600B), a digital multimeter (HP 34401A), and an arbitrary waveform generator (HP 33120A) were used.

III. RESULTS AND REMARKS

The x-ray profile and the microscopic texture of the pure C14 are shown in Fig. 2. Peaks at small angles show layer spacings of 48.5 Å and 49.5 Å in the SmCP and SmX phases, respectively. The high-angle peaks indicate fluidlike in-layer structures with intermolecular distances of 4.7 Å (SmCP) and 4.4 Å (SmX). Although the texture of the metastable SmX state is very similar to the SmCP phase, the x-ray profiles show additional periodicities in both small and high angles (33.2 Å and 6.6 Å, respectively), indicating some kind of frustration in the structure.

When HEX is mixed with C14 the clearing point is suppressed considerably (e.g., to 91 °C at 27 wt. % and to 77 °C at 40 wt. % HEX concentrations, where wt. % stands for weight percent). This trend is similar to previous results on

FIG. 5. Comparison of the SmCP structures for the pure C14 at 80 °C and for the 40 wt. % *n*-hexadecane mixtures at 68 °C. (a) Small-angle x-ray scattering peak profiles indicating layer spacing of 48.5 Å and 51.5 Å at 0 wt. % and 40 wt. % HEX concentrations, respectively. (b) Polarization currents as a function of the time. Pure C14 at 80 °C and 40 wt. % HEX system at 68 °C on cooling and heating processes.

xylene molecules [5], but here the switchable range does not extend with increasing solvent concentration, and nonswitchable metastable states appear close to the temperature where SmX is formed in the pure C14. The textures and the corresponding x-ray profiles of the mixture with 40 wt. % of HEX are shown in Fig. 3. With increasing HEX concentration, the textures of the metastable states gradually lose the features of the SmCP phase and become optically isotropic above 20 wt. % HEX concentrations. We label this state hereafter by X.

The small-angle x-ray profiles (Fig. 4) show that the layer spacing in the 40 wt. % of HEX mixture is about 3 Å larger than that in the pure C14. Moreover, the width at half height of the small-angle scattering peaks increases at larger HEX concentrations, indicating a decrease of the interlayer ordering (Fig. 4). These features are shown separately in Fig. 5(a), as well. It can be seen that the peaks become wider, especially noticeable in the tail at larger distances. In the metastable X state the difference is even greater: only the small-angle scattering is present [Fig. 3(b)], indicating the absence of long-range positional correlation ordering typical of the smectic structure. The high-angle x-ray profiles are very similar to the pure C14, i.e., they show relatively wide peaks at 4.7 Å (SmCP), 4.8 Å, and 6.6 Å (X phase).

Differential scanning calorimeter data obtained for a series of mixtures of C14 and HEX show that the transition enthalpies are strongly decreasing with increasing concentra-

TABLE I. Transition temperatures and enthalpies of the mixtures as a function of the HEX concentration (in wt. %) in the range from the pure C14 up to 40 wt. % of HEX.

HEX (wt. %)	Transition temperature (°C) and enthalpy (J/g) (in brackets)			
	Heating (3 °C/min)		Cooling (3 °C/min)	
	X-SmCP	SmCP-ISO	ISO-SmCP	SmCP-X
0	68 (27)	127 (17)	125 (16)	62 (20)
14	69 (14)	107 (3)	107 (3.1)	69 (9.5)
20	73 (10.5)	98 (2.5)	99 (2.7)	67 (8.3)
27	72 (9.5)	88 (2)	91 (2.2)	70 (7.3)
40	71 (5.4)	74 (1.1)	77 (1.2)	66 (6.4)

tions. This is understandable since the layer ordering is decreasing with increasing HEX concentration. Table I shows the transition temperatures and the enthalpies of mixtures with increasing concentrations from the pure C14 up to 40 wt. % of HEX. Above 45–50 wt. % of HEX, the SmCP range disappears and there is a direct transition between two optically isotropic states (ISO and the X phase). The transition temperatures and the enthalpies on cooling and heating at larger than 40 wt. % HEX concentrations are presented in Table II. We have to emphasize that at these high HEX concentrations, the phase transitions are wide (especially on cooling), probably due to a phase separation process. Accordingly, the determined transition enthalpies are only approximate.

The electro-optical behavior of the mixtures in films of a few microns thickness can be summarized as follows.

(a) In mixtures of larger than 10 wt. % HEX concentrations, smooth nematiclike textures form on cooling from the isotropic phase. Those samples have large apparent conductivities (10^{-6} – $10^{-7} \Omega\text{m}^{-1}$) and show only weak electro-optical response.

(b) On applying a strong field ($\sim 4 \text{ V}/\mu\text{m}$), the conductivity drops by more than two orders of magnitude and the texture responds as the SmCP phase in the chiral state. This response and the switching angles (twice the director tilt) are similar to that of the pure material except that the threshold for the antiferroelectric to ferroelectric transition is smaller.

(c) The apparent polarization (P_s) involved in the switching decreases strongly with increasing HEX concentration (e.g., at 5 °C below the clearing points, $P_s \sim 480 \text{ nC}/\text{cm}^2$ for the pure C14, $P_s \sim 200 \text{ nC}/\text{cm}^2$ for the 27 wt. % HEX concentration, and $P_s \sim 140 \text{ nC}/\text{cm}^2$ for the 40 wt. % HEX con-

centration). The reduction of the polarization is about twice as large as would be expected just taking into account the dilution effects. This indicates that the dipole-dipole interactions are suppressed by the presence of the solvent.

(d) At increasing HEX concentrations the switching becomes more and more ferroelectriclike. It is especially pronounced on heating from the lower temperature phase. It is illustrated in Fig. 5(b), where the polarization curves were plotted for the pure C14 and for the 40 wt. % HEX concentration both in cooling and heating.

The dielectric observations can be summarized as follows.

(a) At low temperatures (below 60 °C) relaxations are above 1 MHz for the 10 wt. % of HEX, at around 0.9 MHz for the 20 wt. % of HEX, and at 0.4 MHz for both the metastable state of the pure C14 and the optically isotropic 40 wt. % HEX mixture. The matching of the relaxation frequencies in the pure C14 and the 40 wt. % HEX mixture might indicate that, in this mixture, most of the HEX is separated out from the C14 domains. Figure 6 shows the frequency dependence of the imaginary part of the complex dielectric constant (ϵ'') for different HEX concentrations.

(b) At high temperatures (above 65 °C) there are relaxations at $f_r \sim 10 \text{ kHz}$ for the pure C14. The relaxation frequency decreases with increasing HEX concentrations (Fig. 7). For example, at 70 °C, $f_r(0 \text{ wt. %}) = 9\,070 \text{ Hz}$, $f_r(10 \text{ wt. %}) = 6\,820 \text{ Hz}$, $f_r(20 \text{ wt. %}) = 6\,470 \text{ Hz}$, and $f_r(40 \text{ wt. %}) = 3\,980 \text{ Hz}$. The temperature dependencies of the relaxation frequencies (as determined from the maxima of the dielectric loss ϵ'') are plotted in Fig. 8.

The activation energies determined by the slopes of the temperature dependence of the relaxation frequencies, assuming an Arrhenius behavior, are presented in Table III and

TABLE II. Transition temperatures and enthalpies of the mixtures as a function of the HEX concentration in the range from 55 wt. % until 84 wt. % of HEX.

HEX (wt. %)	Transition temperature (°C) and enthalpy (J/g) (in brackets)	
	Heating (3 °C/min)	Cooling (3 °C/min)
	X-ISO	ISO-X
55	68–74(6)	62–66(5)
70	74(15)	65–70(8)
84	75(14)	65–70(12)

FIG. 6. Frequency dependencies of the imaginary part of the complex dielectric constant for different concentrations of HEX at 24 °C.

Fig. 8. As expected, the activation energies in the ISO phase decrease with increasing HEX concentrations. However, in the SmCP phase the activation energies increase with increasing HEX concentrations, which indicates the appearance of an additional in-plane order. This is in accordance with the additional high-angle peak observed by x ray [see Fig. 3(c)]. The low temperature phases (X and SmX) show negative slopes, indicating that they are metastable.

IV. DISCUSSION

Our experimental results show that the HEX molecules form a nanostructure set by the periodicity of the smectic layers. We have to note that nanophase segregation effects were already reported in other smectic systems as well. In the first example [7], organic solvents, similar to those in our studies, were dissolved in chiral rod-shaped molecules possessing nematic and SmC* phases. The observed increase of the layer spacing was comparable to our results, with the difference that, there, even higher solvent concentrations could be used. The second example is the observation of layer spacing increase in azo dye-doped smectic liquid crystals due to photo-induced *trans*-to-*cis* photoisomerization [11]. In this latter case the increment of the layer spacing was

FIG. 7. Frequency dependencies of the imaginary part of the complex dielectric constant for different concentrations of HEX at 70 °C (SmCP phase).

FIG. 8. Relaxation frequencies as a function of the inverse temperature. The lines correspond to fits assuming Arrhenius behavior.

only a small fraction of the increment observed here. Basically, both in the calamitic smectics and in our banana smectics, the steric interaction is the driving mechanism for the nanophase segregation. In the dye-doped system the bent *cis* conformation of the dye molecules and the rod-shaped liquid crystal molecules are incompatible, whereas in the case of organic solvents the rigid cores of the liquid crystal molecules are incompatible with the flexible aliphatic molecules. We observed that the increase of the interlayer spacing distance saturates at 6% of its value in the pure C14 SmCP phase. Assuming that, at low concentrations, all the HEX molecules sit between the layers, and taking into account that the density of the HEX is about $\frac{3}{4}$ of the C14 density, we conclude that the HEX molecules can accommodate uniformly between the layers only up to 5 wt. % of HEX. At higher concentrations the distribution of the layer spacing becomes nonuniform, which in the x-ray profile shows up as wider small-angle peaks (see Figs. 2 and 4). In the lower temperature range both the SmX and X states show an additional periodicity of 6.6 Å in the high-angle x-ray profiles. This indicates that the metastable smectic domains have intralayer ordering. In connection with the appearance of the intralayer ordering, the *n*-hexadecane molecules are pushed into the layers. The steric incompatibility between the flexible linear solvent and the rigid bent cores of the C14 molecules would push the HEX molecules to regions with lower concentrations of C14, leading to a submicrometer segregation of the solvent. This result is corroborated by x-ray dif-

TABLE III. Activation energies in units of 10^{-20} J as determined by the slopes of the temperature dependence of the relaxation frequencies, assuming an Arrhenius behavior, and using the data presented in Fig. 8.

Phase	ISO	SmCP	X
wt. % of HEX			
0 wt. %	4.2	1	-0.13
10 wt. %		1.3	
20 wt. %	1.1	1.5	-0.05
40 wt. %	0.8	2.0	-0.05

FIG. 9. Structural model for the packing of the molecules for the pure banana-shaped liquid crystal and for the mixture containing *n*-hexadecane. (a) Antiferroelectric molecular packing of the pure C14 (the tilt of the molecular planes is not indicated). (b) Submicrometer-segregated isotropic HEX domains surrounding the smectic domains of C14 with the layered nanosegregated HEX molecules. (c) Magnified local structure of the smectic domains with the nanosegregated HEX molecules. (d) Magnified local structure of the submicrometer-segregated HEX molecules.

fraction experiments. At high angles, the diffraction patterns show that the intermolecular distances inside the layers decrease from 4.6 Å in the pure C14 (temperature of 80 °C) to 4.3 Å in the mixture with 20 wt. % HEX (temperature of 79 °C) and return to 4.7 Å in the mixture with 40 wt. % of

HEX (temperature of 68 °C). At small angles [Fig. 3(b)] no interference peak is observed, which is typical for noncorrelated scattering centers of nanometric dimensions. At increasing HEX concentrations the size of the separated HEX domains increase and the correlation between the smectic domains decrease. Due to the isotropic nature of the solvent at sufficiently high concentrations (about 20 wt. % of HEX), the alignment of the smectic domains becomes uncorrelated and the texture becomes optically isotropic. The optical uniformity of this state, observed in the polarizing light microscope, indicates that the sizes of the segregated domains are in the submicrometer range. The structural model based on the x-ray scattering observations is depicted in Fig. 9. At larger than 50 wt. % of HEX concentrations, the size of the separated domains is in the micrometer range, which can be seen in an optical microscope and by the DSC data.

Nanophase segregation of nonpolar molecules in polar liquid crystal media should have a broad range of application in nanotechnology.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the NSF through ALCOM Grant No. DMR 89-20147, and by Brazilian research agencies FAPESP, PRONEX, and CNPQ. We are grateful to Dr. H. Sawade and Professor G. Heppke for providing the liquid crystal for us.

-
- [1] N. Usol'tseva, K. Praefcke, D. Singer, and B. Gündogan, *Liq. Cryst.* **16**, 601 (1994).
 - [2] G. Heppke, D. Krüerke, M. Müller, and H. Bock, *Ferroelectrics* **179**, 203 (1996); D. Krüerke, P. Rudquist, S.T. Lagerwall, H. Sawade, and G. Heppke, *ibid.* **243**, 207 (2000).
 - [3] Y. Matsunaga and S. Miyamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **237**, 311 (1993); H. Matsuzaki and Y. Matsunaga, *Liq. Cryst.* **14**, 105 (1993).
 - [4] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **6**, 1231 (1996).
 - [5] A. Jákli, W. Cao, Y. Huang, C.K. Lee, and L-C. Chien, *Liq. Cryst.* **28**, 1279 (2001).
 - [6] F. Dowell, *Phys. Rev. A* **28**, 3520 (1983).
 - [7] T.P. Rieker, *Liq. Cryst.* **19**, 497 (1995).
 - [8] W. Weissflog, C. Lischka, S. Diele, G. Pelzl, and I. Wirth, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **328**, 101 (1999).
 - [9] D.R. Link, G. Natale, R. Shao, J.E. MacLennan, N.A. Clark, E. Körblova, and D.M. Walba, *Science* **278**, 1924 (1997).
 - [10] L.V. Azároff, *Elements of X-Ray Crystallography* (McGraw-Hill, New York, 1968).
 - [11] Y. Lansac, M.A. Glaser, N.A. Clark, and O. Lavrentovich, *Nature (London)* **398**, 54 (1999); S.K. Prasad and G.G. Nair, *Adv. Mater.* **13**, 40 (2000); see also A.M. Levelut and M. Clerc, *Liq. Cryst.* **24**, 105 (1998), and references therein.

Electric field dependence of the electric conductivity in liquid crystals made of bent-core molecules

O. G. Martins, G. Barbero, and A. M. Pedreira

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

A. Jáklí

Liquid Crystal Institute, Kent State University, P.O.Box 5190, Kent, Ohio 44242-0001

H. Sawade

TU Berlin, I.N. Stranski Institute, Sekretariat ER 11, Strasse des 17. Juni 135, D-10623, Germany

A. M. Figueiredo Neto^{a)}

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

(Received 17 February 2005; accepted 24 April 2006; published online 23 May 2006)

We investigate the influence of the electric field on the conductivity of an antiferroelectric liquid crystal formed by bananalike molecules. Our experimental analysis shows that large deviations of the current from a pure Ohmic behavior are observed for applied voltage of the order of the ones used for the determination of the spontaneous polarization in these types of materials. The measurements are performed in the isotropic and B_2 phases. In the isotropic phase these deviations are interpreted in terms of the model proposed by Onsager, according to which, for weak electrolyte, the conductivity depends on the actual electric field present in the liquid. In the ordered phase we show that they are partially due to the external field induced reorientation of the director structure. A good agreement between the model and the experimental data is obtained, and an estimate of the coefficients taking into account the effect of the electric field on the conductivity is deduced. The relevance of this effect on the experimental determination of the spontaneous polarization is found to be of the order of 10%. © 2006 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2206684]

The spontaneous polarization of ferro- and antiferroelectric liquid crystals is usually calculated by measuring the electrical current in a sample cell, as a function of the applied voltage. This voltage can be a sinusoidal,^{1,2} triangular,³ or square⁴ function of time. In all these methods, however, it is commonly assumed that the conductivity of the sample does not depend on the applied electric field (E). Among these methods, the one employing the triangular wave is, by far, the most widely used by experimentalists. One of its advantages is the straightforward subtraction of the components of the electric current, one proportional to the field and the other to the time derivative of the field. The measurements are performed by applying to the sample external voltages of the order of several V/ μm . Since the electric field in the sample is rather large, a possible influence of the electric field on the sample's conductivity is expected. This fact contrasts with the usual assumption of a pure Ohmic behavior of the material under investigation.⁵ A source of the dependence of the conductivity on E is the presence of dissociable impurities in the sample, or even an eventual molecular dissociation in the pure material.⁶ In fact, the dissociation constant for ionization depends on E when its amplitude is of the order of several V/ μm . In the ordered B_2 phase (made of bent-core or banana-shaped molecules) the director reorientation induced by E can also give a contribution to the field dependence of the electrical conductivity. Let us consider, for example, a measurement of the spontaneous electrical polarization (P) of an antiferroelectric liquid crystal. If there exists an electric field dependence of the electrical conductivity, σ , it can drastically affect the base line of the mea-

sured response, e.g., of the drop of potential on the sample, or on the Ohmic resistance over which is measured the response of the cell to an external electric excitation. As known, this quantity has to be subtracted from the total sample-cell response to calculate the spontaneous polarization. An error in this subtraction causes immediately an error in the calculated polarization. The aim of this letter is to investigate the behavior of the electrical conductivity of a liquid crystalline sample in the isotropic and ordered phase. We consider a slab-type cell with the liquid crystal 1,3-phenylen bis(4-(4-tetradecylphenyliminomethyl) benzoate (Ref. 7) formed by bananalike molecules and impurities, in the paraelectric isotropic (ISO) phase and the switched B_2 (antiferroelectric at $E=0$) phase.⁸⁻¹⁰ The phase sequence as a function of the (decreasing) temperature is ISO (151.8 °C) B_2 (124.7 °C). We do not observe any changes in the transition temperatures, within our accuracy, due to the external electric field application. The sample is placed in a cell composed by two parallel glass plates (slab geometry, surface area: $S=1\text{ cm}^2$, cell thickness: $d=22\text{ }\mu\text{m}$), where there are semitransparent ITO deposits in order to apply the triangular wave electrical voltage (Fig. 1). The sample cell is connected to the external power supply by means of a resistance R_o . By measuring the drop of potential on R_o , the current $I(t)$ in the circuit is determined. The temperatures of the sample are set at 139 and 154.3 °C in the B_2 and ISO phases, respectively. Figure 1 shows the electrical voltage $V_o(t)$ measured on R_o as a function of the time (ISO phase): a large deviation from the linear behavior is observed. It follows that, without a model, it is very difficult to extract this nonlinear contribution from the data $I(t)$, in order to obtain the spontaneous polarization in the B_2 phase. To analyze the data we take into account that

^{a)}Electronic mail: afigueiredo@if.usp.br

FIG. 1. External voltage $V(t)$, with amplitude of the emf 100 V, and $T = 7.5 \times 10^{-2}$ s. Drop of potential measured over the resistance R_o . The points represent the experimental data. The sample is in paraelectric ISO phase (temperature 153.4 °C). The continuous curve is the best fit obtained taking into account the influence of the electric field on the electrical conductivity. The triangular wave excitation is also represented.

the total electrical current in the circuit coincides with the one in the sample. Denoting the electrical field along the geometrical normal to the electrodes by E and the electrical displacement across the electrodes by $D = \epsilon E + P$, the density of the conductive current is $J_C = \sigma E$, whereas the one of displacement is $J_D = dD/dt$. The total current in the circuit is then $I = [\sigma E + \epsilon^* (dE/dt)]S$, where S is the surface area of the

electrodes and $\epsilon^* = \epsilon + \chi$, being $\chi = dP/dE$ the electrical susceptibility of ferroelectric origin. The total current and the electric field have to satisfy the equation $V = Ed + R_o I$. By using the relations reported above we get

$$\frac{dq}{dt} + \frac{1}{C} \left(\frac{1}{R_o} + \frac{1}{R} \right) q = \frac{V}{R_o}, \quad (1)$$

where $q = \epsilon^* SE$ is the total charge on the surface of the sample and $R = (1/\sigma)(d/S)$ its electrical resistance. Equation (1) is the fundamental equation of our problem. If R were independent of the actual field, the solution of Eq. (1) is the usual one relevant to the charge of a condenser, with relaxation time $\tau_o = CRR_o/(R + R_o)$, and nothing new is expected.³ However, when the applied voltage is of the order of several V/ μm , the conductivity, σ , is expected to depend on the actual electric field in the liquid crystal. Let us consider first the data relevant to the isotropic phase. In this case $\epsilon^* = \epsilon$. According to the model proposed by Onsager, $\sigma = \sigma_o + r|E|$, where σ_o is the electrical conductivity for vanishing small external electric field, and r is the coefficient introduced by Onsager.⁶ In this case Eq. (1) can be rewritten in the form

$$\frac{dq}{dt} + (a + b|q|)q = \frac{V}{R_o}, \quad (2)$$

where $a = (R_o C)^{-1} + \sigma_o/\epsilon$, and $b = r/(\epsilon C d)$. The homogeneous part of Eq. (2) has the solution $q_{\text{hom}} = -a e^{ah}/b(e^{ah} - e^{at})$, where h is an integration constant to be determined by the boundary conditions. Taking into account the definitions of a and b , it follows that the relaxation time depends on R_o . Note that, if σ is field independent, $a = 1/\tau_o$, where the relaxation time τ_o has been introduced above. The solution of Eq. (2), when $V(t) = m + nt$, where m and n are constants is

$$q(t) = - \frac{a[\text{Bi}(\eta) + k \text{Ai}(\eta)] - 2(bn/R_o)^{1/3}[\text{Bi}'(\eta) + k \text{Ai}'(\eta)]}{2b[\text{Bi}(\eta) + k \text{Ai}(\eta)]}, \quad (3)$$

where k is an integration constant, and

$$\eta = \frac{a^2 R_o + 4b(m + nt)}{4R_o(bn/R_o)^{2/3}}. \quad (4)$$

In Eq. (3) Ai and Bi are Airy's functions, and Ai' and Bi' their derivatives.¹³ When the function $q(t)$ has been determined, the total current in the circuit is given by $I(t) = (1/R_o)(V - q/C)$. The parameters of the best fit shown in Fig. 1 are $\epsilon = \epsilon_o$, $\sigma_o = 2 \times 10^{-8} (\text{m } \Omega)^{-1}$, and $r = 7.5 \times 10^{-15} (\text{V } \Omega)^{-1}$. Using the value of r determined above, we can evaluate the variation of the density of electrical charge carriers due to the presence of the external electric field. According to elementary electrodynamics, $\sigma \propto \mu q n$, where μ is the mobility of the ion, q its charge, and n the bulk density of ions. Assuming that the mobility μ is independent of the electric field (that is a good assumption in the absence of the hydration phenomenon) and that $n = n(E)$, we have

$$\frac{n(E) - n(0)}{n(0)} = \frac{\sigma - \sigma_o}{\sigma_o} = \frac{rE}{\sigma_o}. \quad (5)$$

It follows that, for the sample investigated by us, where the maximum field is $E \sim U/d \sim 4 \times 10^6$ V/m, the relative variation of the density of ions induced by the external field is of the order of 10^{-2} , i.e., rather modest. However, it is clearly visible on our experimental data. Let us consider now the sample in the ordered B₂ phase, where $\epsilon^* = \epsilon + \chi$. In Fig. 2 we report the same type of measurements described above, on the same material, at the temperature of 139 °C in the B₂ phase. In this case to interpret the experimental data, we have to take into account that in the ordered phase the system is an anisotropic two-dimensional (2D) liquid. SmCPA is a biaxial material and the eigenvectors of the conductivity are along the layers and normal to the smectic layers. We are interested in the conductivity in the layer, along the geometrical normal to the limiting surfaces. We assume, in a first approximation that, in the layer, the medium behaves as a uniaxial crystal, along the average molecular direction coinciding with the director, $\mathbf{n}$. In this framework the electrical conductivity, in

FIG. 2. Drop of potential measured over the resistance R_o . The points represent the experimental data. The sample is in the B_2 phase (temperature 139 °C). The continuous curve is the best fit obtained taking into account the influence of the electric field on the electrical conductivity. It well describes the basis of V_o when the excitation is a triangular wave of the type described in the text. The triangular wave excitation is also represented.

the layer, is a symmetric tensor whose elements are $\sigma_{ij} = \sigma_{\perp} \delta_{ij} + \sigma_a n_i n_j$, where $\sigma_a = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$ is the anisotropy of the conductivity, and $\parallel, \perp$ refer to $\mathbf{n}$. To describe the system under investigation, we suppose that the medium is in the bookshelf geometry. We use a Cartesian reference frame with the z axis perpendicular to the electrodes, placed at $z = \pm d/2$, and $\mathbf{n} = (\sin \theta \cos \phi, \cos \theta, \sin \theta \sin \phi)$, where θ is the angle formed by the molecular axis with the normal to the layer, and ϕ the angle describing the rotation of the molecular axis around the normal to the layer.¹¹ We hypothesize that the surfaces are such to induce strong anchoring condition along a tilted direction for ϕ , such that $\phi(\pm d/2) = \phi_s$. Since the medium has a dielectric anisotropy and we want to analyze the bases of the line of the experimental data, where the sample is in paraelectric phase, the dielectric coupling between the medium and the external electric field is $-(\epsilon_a/2)E^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi$, where $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ is the dielectric anisotropy.¹² By assuming that the distortion induced by the external field on the orientation is small, by operating in a standard manner¹² we get that the reorientation induced by the field, $\delta\phi(z)$, is given by

$$\delta\phi(z) = \frac{\epsilon_a E^2 d^2}{8K} \sin^2 \theta \sin(2\phi_s) [1 - (2z/d)^2], \quad (6)$$

where K is the elastic constant. It follows that its average value is $\langle \delta\phi \rangle = \epsilon_a E^2 d^2 \sin^2 \theta \sin(2\phi_s) / (12K)$. The effective conductivity, along the z axis, is then given by

$$\sigma_{zz} = \sigma_{\perp}(E) + \sigma_a(E) \sin^2 \theta \sin^2 \phi_s + \mathcal{R}E^2. \quad (7)$$

In Eq. (7) $\sigma_{\perp}(E) = \sigma_{\perp}(0) + rE$ and $\sigma_a(E) = \sigma_a(0)$, where r is the coefficient of Onsager introduced above, assumed to be the same for $\sigma_{\perp}$ and $\sigma_{\parallel}$, and

$$\mathcal{R} = \frac{1}{12} \sigma_a \frac{\epsilon_a d^2}{K} \sin^2 \theta \sin^2(2\phi_s), \quad (8)$$

takes into account the influence of the orientation induced by the electric field on the conductivity. By assuming $\sigma_a \sim 10^{-9}$, $\epsilon_a \sim 5 \times \epsilon_0$, $d \sim 20 \times 10^{-6}$, and $K \sim 5 \times 10^{-11}$, we get $\mathcal{R} \sim 10^{-21}$, in *Système International* (SI). In Fig. 2 the points are the experimental data in the B_2 phase, whereas the continuous curve is obtained by taking into account the variation of the electrical conductivity with the electric field. For the fit we have assumed that the parameter r is nearly the same in the isotropic and ordered phase, because, as predicted by Onsager,⁶ $r \propto (1/T^2)$, where T is the absolute temperature. The other parameters of the best fit shown in Fig. 2 are $\epsilon^* = 30 \times \epsilon_0$, $\sigma_o = 7.8 \times 10^{-8} \text{ (m } \Omega)^{-1}$, $\mathcal{R} \sim 4.5 \times 10^{-21}$ (SI). The electrical conductivity in the (ordered) B_2 phase is expected to be larger than the one in the ISO phase not only because $T_{B_2} < T_{ISO}$ but also mainly for the ordered structure which is present in the B_2 phase. From ϵ^* we can evaluate $\chi \sim 25 \times \epsilon_0$, in agreement with the one reported in Ref. 5. As it is evident from Fig. 2, the basis of the drop of potential, V_o , on the resistance of measurement, R_o , when the existing voltage is the one reported in Fig. 1, is very well described by the effect of E on σ . The spontaneous polarization of the anti-ferroelectric sample is usually calculated measuring the surface area of one of the peaks present in Fig. 2, after removing the linear contribution. This means that by neglecting the effect described here, the relative error on P is proportional to the integral of $(rE + \mathcal{R}E^2)/\sigma_o$. For the experimental results shown in Fig. 2, this relative error is larger than 10%.

The financial support of Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), CNPq, and CAPES is acknowledged.

¹H. Diamant and K. Drenk, Rev. Sci. Instrum. **28**, 30 (1957).

²O. G. Martins and A. M. Figueiredo, Rev. Sci. Instrum. **71**, 2161 (2000).

³K. M. Miyasato, S. Abe, H. Takezoe, A. Fukuda, and E. Kuze, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 **22**, L661 (1983).

⁴Ph. Martinot-Lagarde, J. Phys. (France) Lett. **38**, L37 (1977).

⁵M. I. Barnik, L. M. Blinov, N. M. Shtykov, S. P. Palto, G. Pelzl, and W. Weissflog, Liq. Cryst. **29**, 597 (2002).

⁶L. Onsager, J. Chem. Phys. **2**, 599 (1934).

⁷G. Heppke, A. Jakli, and H. Sawade, Phys. Rev. E **60**, 5575 (1999).

⁸T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Fukurawa, and H. Takezoe, J. Mater. Chem. **6**, 1231 (1996).

⁹W. Weissflog, Ch. Lischka, T. Benne, T. Scharf, G. Pelzl, S. Diele, and H. Kruth, Proc. SPIE **3319**, 14 (1997).

¹⁰D. M. Walba, E. Korblova, R. Shao, J. E. MacLennan, D. R. Link, M. A. Glaser, and N. A. Clark, Science **288**, 2181 (2000).

¹¹Tiezheng Qian and P. L. Taylor, Phys. Rev. E **60**, 2978 (1999).

¹²P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon, Oxford, 1993).

¹³*Handbook of Mathematical Functions*, edited by M. Abramowitz and I. A. Stegun (Dover, New York, 1972).