



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

*Curso Associado de Doutorado em Física
UEM/UEL*

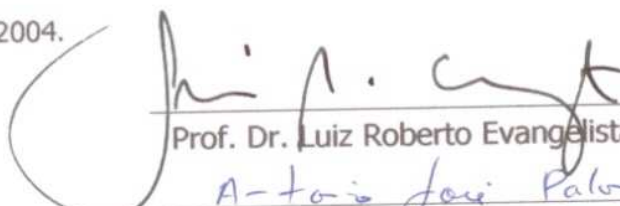
Fernando Batalioto

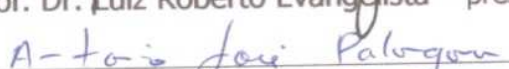
TRANSIÇÕES DE FASE NA INTERFACE CRISTAL LÍQUIDO - SUBSTRATO E ANISOTROPIA FOTOINDUZIDA NA ORIENTAÇÃO DE SUPERFÍCIE EM SISTEMAS LÍQUIDO - CRISTALINOS

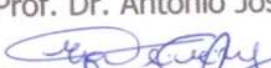
Este exemplar compreende a
redação final da tese de doutorado
defendida pelo Fernando Batalioto.

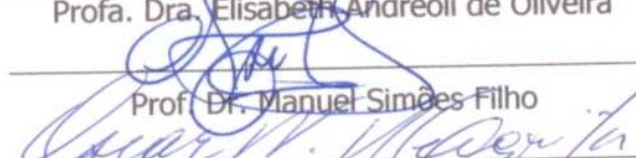
Maringá, 24 de março de 2004.

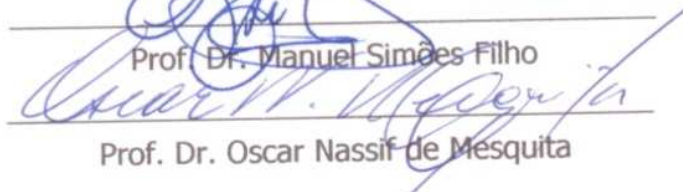
Banca Examinadora:


Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista – presidente


Prof. Dr. Antonio José Palangana


Profa. Dra. Elisabeth Andreoli de Oliveira


Prof. Dr. Manuel Simões Filho


Prof. Dr. Oscar Nassif de Mesquita

Maringá-PR., março/2004.



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fernando Batalioto

***Transições de Fase na Interface Cristal Líquido –
Substrato e Anisotropia Fotoinduzida na Orientação de
Superfície em Sistemas Líquido - Cristalinos***

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do
Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá
como requisito para a obtenção do grau de Doutor em Física.

Maringá, março de 2004.

AGRADECIMENTOS

A Deus

À CAPES, pelo apoio financeiro.

Ao professor L. R. Evangelista, pela orientação no trabalho.

À Hercília Alves Pereira, pelas valiosas discussões.

Ao técnico em informática, Marcos, pelo suporte em Hardware.

Ao Perseu, pelo apoio em software.

Aos demais professores e funcionários do DFI.

E a todos que contribuíram para a execução deste trabalho.

Sumário

1	Introdução	3
	Bibliografia	7
2	Generalidades Sobre os Cristais Líquidos e a Isomerização do Azobenzeno	7
2.1	- Introdução	7
2.2	- O que são Cristais Líquidos?	8
2.3	- Algumas Fases líquido - cristalinas	10
2.3.1	- Fase Nemática	10
2.3.2	- Fase Esmética	12
2.3.3	- Fase Esmética A	13
2.3.4	- Fase Esmética C	13
2.3.5	- Fase Esmética B	14
2.4	- O Azobenzeno e Sua Isomerização	16
2.5	- A Fotoisomerização do Azobenzeno	18
	Bibliografia	25
3	A Descrição da Fase Nemática e a Interação Incompleta	25
3.1	Introdução	25
3.2	Teoria de Landau-de Gennes	25
3.2.1	Teoria de Landau - Idéias Básicas	25
3.2.2	- Parâmetro de Ordem da Fase Nemática	28

3.2.3	O Desenvolvimento em Série da Energia Livre da Fase Nemática Uniaxial	30
3.3	Modelo Molecular da Fase Nemática - Teoria de Maier-Saupe	32
3.4	Parte Incompleta da Energia do Sistema	34
3.5	A Presença de Uma Superfície	36
Bibliografia		41
4	Efeito da Interação Incompleta na Interface Substrato-fase nemática	41
4.1	- Introdução	41
4.2	- Parte Teórica	42
4.3	- Resultados Numéricos	46
4.3.1	O Efeito da Interação Substrato-Cristal Líquido na Transição de Fase Nemática-Isotrópica	46
4.3.2	O Efeito da Interação Incompleta na Transição de Fase perto da interface substrato-cristal líquido	49
Bibliografia		57
5	Efeito da Interação Incompleta na Transição Nemática-Isotrópica na Interface Substrato-Fase Nemática	57
5.1	- Introdução	57
5.2	- Modelo Molecular com a Interação Incompleta	58
5.3	- Resultados Numéricos	61
Bibliografia		66
6	Modelo Teórico para a Descrição da Anisotropia Fotoinduzida em Sistemas Poliméricos Fotosensíveis	66
6.1	Introdução	66
6.2	- O Modelo	67
6.3	- Comparação com o Experimento	72

Resumo

O presente trabalho lida com problemas de superfície de cristais líquidos nemáticos. Podemos dividi-lo em duas partes. Na primeira, investigamos a influência da superfície na transição de fase nemática-isotrópica. Na segunda, propomos um modelo que visa à descrição do fenômeno da reorientação fotoinduzida em filmes de polímeros contendo azobenzeno. A investigação da influência da superfície na transição nemática-isotrópica foi realizada utilizando potenciais localizados na parede e potenciais dependentes de sua distância. A influência dos potenciais localizados foi estudada por meio da teoria de Landau - de Gennes em um sistema semi-infinito. A influência dos potenciais dependentes da distância foram estudados em sistemas de espessura finita, por meio da teoria de Maier - Saupe, supondo válida a autoconsistência local. Como resultado, obtemos que, devido à influência da superfície, a ordem molecular nas imediações da superfície pode ser inferior ou superior à ordem presente no volume, dependendo da interação das moléculas de cristal líquido com o substrato. Além disso, a transição nemática-isotrópica pode ocorrer a temperatura superior ou inferior à temperatura de transição do volume.

No que se refere à reorientação fotoinduzida, foi feita a hipótese de que o movimento angular dos eixos longos das moléculas de azobenzeno deve-se às mudanças de conformação do azobenzeno acompanhadas de sua subsequente acomodação entre as demais moléculas do polímero. Com o modelo proposto, foi possível calcular importantes grandezas físicas como a absorbância e a energia de ancoramento azimutal. Os resultados obtidos foram comparados com resultados experimentais publicados na literatura.

Abstract

The present work deals with nematic liquid crystal surface problems. It can be divided in two parts. In the first one, we investigate the influence of the surface in the nematic - isotropic phase transition. In the second, we propose a model that deals with the description of the fotoinduced anisotropy in polymeric films constituted by azobenzene moieties. The investigation of the influence of the surface in the nematic - isotropic phase transition was performed by means of potentials localized at the wall and by potentials that depend on the distance from the wall. The influence of the localized potentials was investigated with the Landau - de Gennes theory in a semi - infinite sample. The influence of the potential depends of the distance from the wall was studied by means of the Maier - Saupe theory, supposing the validity of the local self consistency. As a result, we obtain that, due to the influence of the wall, the molecular order near the surface can be greater or smaller than in the bulk, depending on the interaction among the liquid crystal molecules and the wall. Furthermore, the transition can take place at temperature higher or smaller than the bulk transition temperature.

About the photoreorientation problems, we made the hypothesis that the angular motion of the long axes of the azobenzene molecules take place due to changes of their conformation accompanied by the subsequent accommodation of them in the film. With the proposed model, important physical quantities such as the absorbance and the azimuthal anchoring energy could be calculated. The obtained results were compared with experimental results published in the literature.

Capítulo 1

Introdução

O comportamento da fase nemática nas imediações da superfície de um substrato em função da temperatura é um problema importante, tanto do ponto de vista tecnológico, quanto para as pesquisas fundamentais sobre os cristais líquidos. No que se refere à transição de fase, o primeiro trabalho teórico foi publicado por Ping Sheng em 1976 [1]. Neste trabalho, Ping Sheng estudou a influência do substrato, localizado em $z = 0$, na superfície livre de um filme nemático, localizada em $z = d$. O resultado obtido foi que havia uma espessura crítica d_C , do filme, abaixo da qual a transição de primeira ordem da fase nemática desaparecia. Nesse trabalho, porém, Ping Sheng [2] supôs ancoramento forte entre as moléculas de cristal líquido e a parede, ou seja, no substrato as moléculas estão perfeitamente alinhadas. Medidas de birrefringência efetuadas por K. Miyano em alguns cristais líquidos termotrópicos indicaram, entretanto, que tal suposição era falsa; a ordem na superfície era coerente com um parâmetro de ordem $S = 0.3$ e não $S = 1$ como foi suposto. Por isso, em 1982 Ping Sheng publicou outro trabalho no qual, ao invés de considerar ordem perfeita na interface cristal líquido - substrato, as moléculas eram alinhadas por um potencial na forma $-gS_0\delta(z)$, em que S_0 mede a ordem molecular nesta interface e g_0 é a magnitude de interação entre as moléculas e a parede. A delta $\delta(z)$ indica que este potencial é localizado, ou seja, somente as moléculas na parede experimentam a interação.

Em 1982, trabalhando independentemente, R. Lipowsky, publicou um trabalho em que utilizava outro potencial de superfície, na forma $vS^2\delta(z)$, sendo v uma constante positiva [3]. A idéia era investigar fenômenos críticos de superfície em sistemas nos quais o volume sofre transição de primeira ordem.

No presente trabalho, também estudamos propriedades de transição de superfície, mas na situação mais geral em que ambas as contribuições $-gS_0\delta(z)$ e $vS^2\delta(z)$ estão presentes. Em nosso caso, o significado físico atribuído ao termo $vS^2\delta(z)$ é o mesmo da parte incompleta utilizado por Barbero e Evangelista [4]. Como o efeito da parte $-gS_0\delta(z)$ é bem conhecido por causa de Ping Sheng, damos mais ênfase ao efeito do termo $vS^2\delta(z)$.

Além da forma localizada dos potenciais de superfície $-gS\delta(z)$ e $vS^2\delta(z)$, que constitui uma maneira conveniente na efetuação dos cálculos, utilizamos estes dois potenciais em uma forma mais realística na qual dependem da distância z à interface. Tal dependência, que é a mesma para ambas as contribuições, se dá com o inverso do cubo desta distância. Para este caso, fazemos uso da teoria de Maier - Saupe e investigamos a influência da superfície na transição de fase nemática - isotrópica em uma célula de espessura d . Este cálculo é apresentado no capítulo 5.

Outro problema importante na Física dos cristais líquidos, refere-se ao tratamento da superfície de um substrato com a finalidade de alinhar as moléculas de cristal líquido. Conseguir uma configuração uniforme do diretor é fundamental, tanto para a construção de mostradores como para a realização de medidas de suas propriedades físicas. Discussões sobre o alinhamento de moléculas são antigas; já na década de 60 apareceram trabalhos sobre este assunto [5]. Atualmente, as técnicas mais utilizadas para o alinhamento baseiam-se na adsorção de polímeros em superfícies sólidas. Mais recentemente, estuda-se a criação de anisotropia em filmes de polímeros contendo azobenzênio. Com esta técnica, é possível manipular a direção dos eixos longos das moléculas de azobenzênio mediante a incidência de luz linearmente polarizada. Isto significa controlar a energia de ancoramento em

uma amostra de cristais líquidos sem a necessidade de manuseio. O mecanismo deste processo de fotoreorientação não é bem conhecido, embora muito já se tenha publicado nesta linha de pesquisa. No capítulo 6, apresentamos uma hipótese sobre como poderia ser tal mecanismo e, com este modelo, conseguimos calcular algumas grandezas físicas importantes, como a absorbância e a energia azimutal de ancoramento. Os resultados obtidos dos cálculos foram comparados com resultados experimentais encontrados na literatura.

O trabalho está organizado da seguinte forma: No capítulo 2, apresentamos generalidades sobre os cristais líquidos, comentando as principais características de diversas fases líquido - cristalinas. Ainda neste capítulo, são apresentados os principais elementos necessários para entender o fenômeno de fotoisomerização do azobenzeno. No capítulo 3, pode se encontrar um resumo de toda a parte teórica necessária para entender o trabalho. No capítulo 4, apresentamos o estudo da influência da interface nas transições da fase nemática, utilizando os potenciais localizados na superfície. Parte deste trabalho já foi realizado por Ping Sheng, mas o problema é reanalisado neste capítulo. No capítulo 5, apresentamos um estudo semelhante mas levando em conta formas mais realísticas dos potenciais de superfície. Neste cálculo empregamos uma versão local da teoria de Maier-Saupe. No capítulo 6, apresentamos um modelo visando a descrição do processo de fotoisomerização do azobenzeno que leva a criação da anisotropia em um filme de polímeros contendo azobenzeno. Finalmente, o capítulo 7 apresenta, de forma sucinta, as conclusões do trabalho.

Referências Bibliográficas

- [1] Ping Sheng, Phys. Rev. Lett. 37, 1059 (1976).
- [2] Ping Sheng, Phys. Rev. A 26, 1610, (1982).
- [3] R. Lipowsky, Phys. Rev. Lett. 49, 1575 (1982).
- [4] G. Barbero and L. R. Evangelista, Phys. Rev. E 65, 031708 (2002).
- [5] G. Friedel, Ann. Physique 18, 273 (1922).

Capítulo 2

Generalidades Sobre os Cristais Líquidos e a Isomerização do Azobenzeno

2.1 - Introdução

De acordo com a classificação mais comum encontrada na literatura, a matéria pode se apresentar em três fases distintas: na fase sólida, líquida ou gasosa. Na fase sólida os átomos, ou moléculas, estão arranjados rigidamente em torno de uma posição de equilíbrio fixa. Neste estado, as moléculas não possuem energia térmica suficiente para vencer as forças de atração presentes no interior do material. Conseqüentemente, os sólidos possuem forma bem definida e são difíceis de deformar. Na fase líquida, ao contrário, os constituintes são capazes de vencer tais forças e podem vagar através das demais moléculas do sistema. Por isso, os líquidos são facilmente deformáveis e possuem a tendência de adquirir a forma do recipiente que os contém. Finalmente, na fase gasosa as moléculas não têm nenhuma correlação entre si: a energia térmica é alta comparada com a energia potencial que existe entre elas e, por causa disso, o gás ocupa todo o volume que o contém.

Embora a classificação acima seja muito útil e muito bem estabelecida, somente as propriedades mecânicas da matéria são levadas em conta. Com o avanço da Ciência, porém, novos compostos ou novas fases são relatadas com

freqüência na literatura [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. Por isso, atualmente, emprega-se uma definição mais rigorosa que leva em conta a disposição das moléculas no sistema. Nesta nova definição um líquido é um sistema em que não há ordem molecular de longo alcance de espécie nenhuma e por cristal entende-se um sistema em que os constituintes estejam dispostos periodicamente nas três direções do espaço.

Abaixo, iniciamos o estudo de fases exibidas por um extenso número de compostos orgânicos, com os quais é possível observar uma mistura de ambas as propriedades de líquidos e de cristais: são as fases líquido - cristalinas. Posteriormente, começamos a tratar de um problema muito importante e muito recente sobre o alinhamento dos cristais líquidos em superfícies sólidas por meio de incidência de luz polarizada. O alinhamento de cristais líquidos é um problema de fundamental importância, tanto do ponto de vista tecnológico quanto no que se refere às pesquisas fundamentais.

2.2 - O que são Cristais Líquidos?

Normalmente, quando aquecemos um cristal a mudança de fase ocorre diretamente para a fase isotrópica. Mas se aquecermos, por exemplo, o 4 - *methoxybenzylidene* - 4' - *n* - *butylaniline* (MBBA) [8] observamos que a partir de uma certa temperatura a fase sólida (Fig. 2.1a) desaparece, dando lugar a uma fase intermediária que chamamos de *mesofase* (Fig. 2.1b). Esta mesofase é caracterizada por intensa ordem orientacional das moléculas, embora o sistema se comporte mecanicamente como um líquido. Somente quando a temperatura é superior a 20° C o material se torna isotrópico (Fig. 2.1c). A fase intermediária entre a fase cristalina e a fase líquida é uma fase líquido - cristalina e um composto capaz de exibir uma fase líquido - cristalina é chamado de cristal líquido.

É importante notar que a ordem orientacional presente nos cristais líquidos os torna anisotrópicos. Isto significa que as características físicas destes compostos dependem da direção em que é realizada a medida. Por exemplo, os índices de refração de um cristal líquido, medidos na direção do alinhamento e na direção ortogonal, são diferentes. Isto não acontece com a água, com a acetona ou com um álcool qualquer.

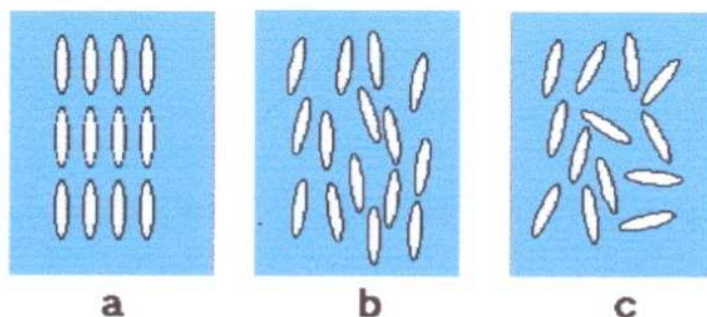


Figura 2.1: a - Fase cristalina; b - mesofase líquido - cristalina; c - fase líquida.

A anisotropia mencionada acima é a responsável pela equivocada denominação de *cristais líquidos*. Esta denominação é errada porque, embora a fase líquido - cristalina seja anisotrópica as moléculas não se dispõem periodicamente nas três direções. Portanto, os cristais líquidos não são cristais.

No exemplo acima, em que citamos o composto MBBA, a fase líquido - cristalina é formada por uma coleção de moléculas de uma mesma espécie. Na verdade, a grande maioria dos compostos líquido - cristalinos está incluída nesta grande classe chamada de *termotrópicos*. Este nome é atribuído porque a forma mais simples de se induzir uma transição de fase é variando a temperatura. Entretanto, existe uma outra grande classe chamada de *liotrópicos* que são sistemas constituídos por misturas de um solvente com moléculas anfifílicas. Moléculas anfifílicas são moléculas que possuem cabeça hidrofóbica, que é repelida pela água, e uma cadeia carbônica hidrofílica que, ao contrário, é atraída pela água. Esta última classe de cristais líquidos - embora muito importante, pois sistemas liotrópicos têm relação direta com as membranas celulares, muito estudadas na atualidade - está fora dos objetivos deste trabalho, de modo que nem mesmo suas propriedades básicas são aqui apresentadas. Contudo, o leitor interessado pode conseguir boas discussões sobre este assunto consultando as referências de número 9 a 13, assim como as referências nelas contidas. Continuamos a discussão sobre os termotrópicos mencionando algumas das principais fases líquido - cristalinas.

2.3 - Algumas Fases líquido - cristalinas

Os cristais líquidos termotrópicos podem apresentar diversas fases líquido - cristalinas. Podemos classificá-las em três grupos: fase nemática, colestérica e esmética. Abaixo estudamos cada uma separadamente.

2.3.1 - Fase Nemática

A fase nemática é caracterizada exclusivamente pela ordem orientacional [8, 12]. Nesta fase, os centros de massa das moléculas estão dispostos, basicamente, de maneira randômica, não havendo ordem posicional de longo alcance. Na Fig. 2.2 mostramos uma representação esquemática deste tipo de ordenamento, que é o mesmo visto na Fig. 2.1b. O vetor $\vec{n}$ da Fig. 2.2 é o diretor, cuja direção é a direção do alinhamento, ou seja, $\vec{n}$ indica a direção em torno da qual as moléculas estão alinhadas. Notemos, portanto, que $\vec{n}$ e $-\vec{n}$ representam a mesma situação física, sendo que a direção de $\vec{n}$ em uma amostra é determinada por meio de um tratamento apropriado na superfície por meio do substrato.

Como exemplos de nematogênicos, ou seja, compostos que exibem a fase nemática, citamos os clássicos PAA e o já mencionado MBBA. A estrutura molecular do PAA pode ser vista na Fig. 2.3. A molécula tem ~ 20 Å de comprimento e ~ 5 Å de diâmetro. Neste composto a fase nemática é observada entre 116 e 135°C. O MBBA, cuja estrutura é mostrada na Fig. 2.4, possui dimensões semelhantes e a fase nemática é observada entre $\sim 20^\circ\text{C}$ e $\sim 47^\circ\text{C}$. Estes dois compostos são clássicos porque é muito comum sua utilização no estudo de propriedades da fase nemática. Também são muito comuns os nematogênicos 5CB, 8CB, o PCB dentre outros.

Em algumas fases o diretor pode assumir configuração helicoidal dando origem a uma fase chamada de fase colestérica. Termodinamicamente, a energia oriunda da torção do diretor é pequena comparada com a energia do alinhamento. Assim, podemos considerar a fase colestérica como uma fase nemática torcida.

Fases nemáticas podem ser exibidas também por moléculas em forma de disco [8]. Neste caso, podemos definir um vetor normal ao plano de cada molécula e a direção em torno da qual aponta cada um destes vetores é a

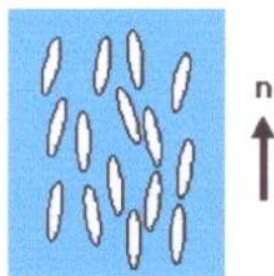


Figura 2.2: Representação esquemática da fase nemática.

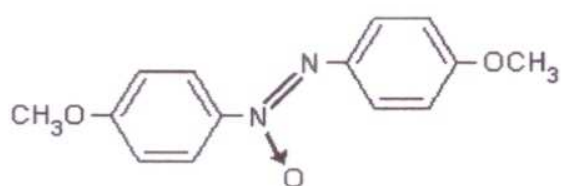


Figura 2.3: Estrutura molecular do PAA.

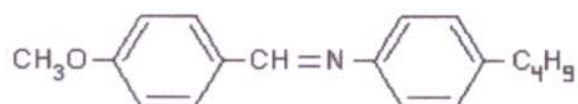


Figura 2.4: Estrutura molecular do MBBA.

direção do diretor $\vec{n}$. Na Fig. 2.5 mostramos esquematicamente a estrutura de uma fase nemática discótica e na Fig. 2.6 mostramos um exemplo de composto que exibe a fase nemática discótica: o *triphenylene*. Nesta figura, R e R' representam os radicais com os quais o *triphenylene* pode se ligar.

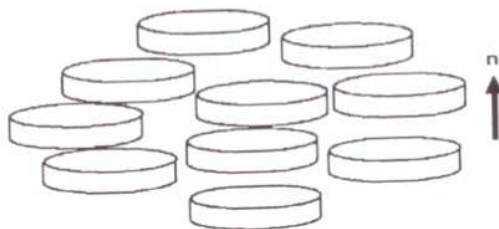


Figura 2.5: Fase nemática discótica.

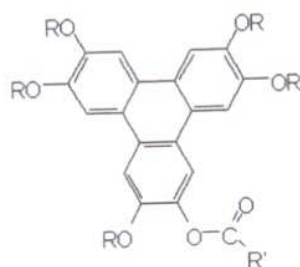


Figura 2.6: Estrutura molecular do composto triphenylene.

2.3.2 - Fase Esmética

Uma fase é esmética quando as moléculas se dispõem em camadas. Uma vez dispostas em camadas as moléculas podem se agrupar de diversas formas diferentes dando origem a diversos tipos de fases esméticas. A denominação de cada fase é feita por letras; temos assim a fase esmética A, B, C, etc. As mais comuns são as fases esméticas A, B e C, mas desde a década de 70, muitas fases esméticas foram identificadas e se encontram publicadas na literatura. Abaixo descrevemos as principais características de algumas delas, separadamente.

2.3.3 - Fase Esmética A

Na fase esmética A as moléculas estão arranjadas em camadas de espessura aproximadamente igual ao comprimento molecular. Nesta fase, a ordem molecular é superior à que se encontra na ordem nemática, pois além da ordem orientacional tem-se ainda a ordem posicional em uma dimensão. Em cada camada, entretanto, as moléculas se comportam como em um líquido bidimensional, não exibindo ordem posicional de longo alcance. Também não existe nenhuma correlação entre as camadas, podendo as mesmas deslizar umas em relação às outras no meio esmético. Assim como na fase nemática, os diretores $\vec{n}$ e $-\vec{n}$ representam a mesma situação física. Na Fig. 2.7 mostramos uma representação esquemática da fase esmética A. Como exemplo de esmetogênico podemos citar os compostos 11CB, 12CB, 4O.8 [13, 14], TBDA e o TBBA [15], entre outros. Dentre os compostos citados, são particularmente interessantes o TBDA e o TBBA; assumem particular importância os compostos TBDA e o TBBA, pois são capazes de exibir várias fases esméticas. O TBBA, por exemplo, exibe a fase esmética A entre 172 e 200°C; esmética C entre 144 e 172°C; esmética B entre 84 e 144°C; esmética H entre 68 e 84°C e a fase esmética G entre 52 e 68°C. Sua estrutura pode ser vista Na Fig. 2.8.

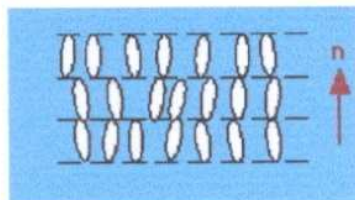


Figura 2.7: Representação esquemática da fase esmética A.

2.3.4 - Fase Esmética C

Na fase esmética C as moléculas possuem ângulo de inclinação com relação à normal ao plano que contém as moléculas [8]. Por isso, a espessura das camadas moleculares é inferior ao comprimento molecular. Como consequência da inclinação do diretor, o sistema esmético C é biaxial. Em se tratando de

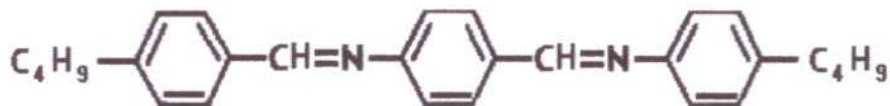


Figura 2.8: Estrutura molecular do composto TBBA que exibe não só a fase esmética A mas diversas outras.

ordem molecular, o sistema esmético C é mais organizado que o esmético A e portanto em um composto que exibe as duas fases, a esmética C ocorre a temperatura mais baixa.

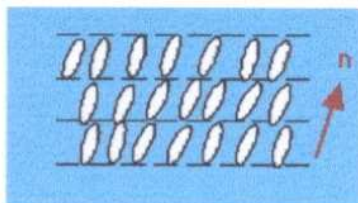


Figura 2.9: Representação esquemática da fase esmética C.

2.3.5 - Fase Esmética B

Na fase esmética B o diretor $\vec{n}$ é ortogonal às camadas moleculares, assim como na fase esmética A. Entretanto, diferentemente da fase esmética A, em que não há correlação de longo alcance entre as moléculas nas camadas, na fase B esta correlação é de longo alcance [13, 16, 17, 18]. Nesta fase as moléculas formam uma rede hexagonal (ou triangular).

Além da ordem bidimensional, diversos resultados experimentais mostram que existe correlação de longo alcance entre as camadas moleculares, indicando que a fase esmética B é, na verdade, um cristal.

Na Fig. 2.10 mostramos esquematicamente uma fase esmética B. O sistema é uniaxial, ou seja, os eixos longos das moléculas apontam, em média, na direção ortogonal às camadas. É possível perceber na figura a correlação, de longo alcance, entre as moléculas na direção do diretor $\vec{n}$, o que não se verifica na fase esmética A. O ângulo de inclinação que aparece entre as

moléculas e o diretor $\vec{n}$ só possui correlação de curto alcance.

Um exemplo de esmetogênico muito utilizado no estudo da fase esmética B é o já mencionado 4O.8. O 4O.8 possui, além da fase esmética B, a fase esmética A. Com este composto, a fase esmética B pode ser verificada entre 33°C e ~ 50°C e a fase esmética A entre ~ 50°C e ~ 64°C [13, 14]. A fase A ocorre a temperatura superior porque a fase B é mais organizada.

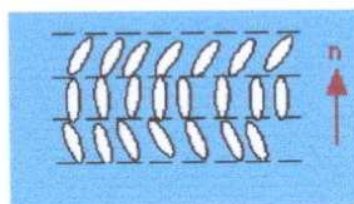


Figura 2.10: Representação da fase esmética B.

As fases esméticas A, B e C são as mais comuns entre as fases esméticas. Porém, existem ainda as fases esméticas E, F, G, H, I e outras. A diferença entre elas está na maneira como as moléculas se agrupam nas camadas. A fase esmética G, por exemplo, pode ser considerada como uma versão da fase B em que os eixos moleculares possuem um ângulo com a direção normal à camada. Este ângulo pode variar entre ~ 20 e 30° dependendo do composto. No composto *4-n-heptyloxybenzylidene 4-n-heptylaniline* (7O.7), por exemplo, este ângulo é de 24° [15].

A fase E é semelhante à fase B, a diferença entre elas é que na fase E o movimento rotacional das moléculas em torno de seus eixos longos é impedido devido ao tipo de empacotamento [12, 19, 20]. A fase esmética H pode ser vista como uma versão da fase E em que as moléculas possuem um ângulo não nulo com a direção normal à camada. Neste sentido, as fases G e H são semelhantes já que, em escala local, elas têm a mesma estrutura. A diferença é que na fase G as moléculas podem girar em torno do eixo molecular enquanto que na fase H isto não ocorre [12].

A fase esmética F é uma versão da fase hexática em que as moléculas dos aglomerados estão orientadas em direção a um lado do hexágono e não na direção ortogonal à camada. A fase hexática é uma fase em que as moléculas formam aglomerados cujos centros de massas se dispõem aleatoriamente nas

camadas, mas se mantêm orientados em uma certa direção [12].

A fase esmética I é muito semelhante à esmética F; a diferença está na orientação das moléculas em relação ao hexágono formado nas camadas. Diferentemente da fase F, na fase I as moléculas estão orientadas em direção a um canto do hexágono [12, 21].

Existem, portanto, diversas fases líquido cristalinas. Nem todas são comuns como as fases nemática ou a esmética A. Na verdade algumas delas que citamos acima são raras, difíceis de serem observadas, como é o caso das fases H e I. A fase líquido - cristalina mais comum é justamente a mais simples: a fase nemática, na qual as moléculas possuem apenas ordem orientacional. Além de mais comum, a fase nemática é também a mais estudada já que, em se tratando de ordem, a orientação das moléculas é a única propriedade tecnologicamente interessante.

Associada à importância da fase nemática, está a necessidade de alinhamento das moléculas em superfícies sólidas para se conseguir uma configuração uniforme do diretor $\vec{n}$. Recentemente, uma importante técnica de alinhamento de cristais líquidos vem sendo estudada. Trata-se do alinhamento por meio da incidência de luz polarizada em superfícies previamente cobertas com polímeros fotosensíveis. Com esta técnica é possível não só dar origem ao ancoramento, mas controlar sua intensidade simplesmente pela incidência da radiação, sem a necessidade de manuseio. O mecanismo de alinhamento baseia-se na isomerização do composto azobenzeno, cuja estrutura pode ser vista na Fig. 2.11. No capítulo 4 apresentamos um modelo para este problema. Por isso, nas seções seguintes, descrevemos com um certo detalhe o processo de isomerização deste composto, bem como a influência da radiação em sua isomerização, que são dados preliminares para a elaboração do modelo.

2.4 - O Azobenzeno e Sua Isomerização

O azobenzeno, cuja estrutura molecular é mostrada na Fig. 2.11, é constituído por um grupo $-N=N-$ (azo) situado entre dois anéis aromáticos. Este composto possui duas importantes transições eletrônicas: a transição $n-\pi^*$ e a $\pi-\pi^*$. A primeira origina uma intensa banda de absorção no ultravioleta,

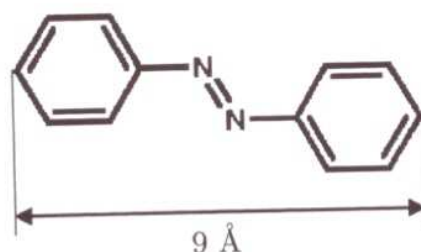


Figura 2.11: Estrutura molecular do azobenzeno.

centralizada em torno de 300 nm. A segunda resulta em uma banda bem mais fraca situada na região do visível. Na Fig. 2.12 mostramos um espectro de absorção do azobenzeno em solução de n-hexano obtido por I. K. Lednev *et al.* [22]. É importante mencionar, porém, que as propriedades das transições $n - \pi^*$ e $\pi - \pi^*$ são fortemente dependentes tanto da matriz em que se encontra o azobenzeno como das propriedades dos radicais que são ligados a ele. Assim, as posições dos máximos das bandas de absorção, tanto no visível quanto no ultravioleta, podem variar significativamente de um composto para outro.

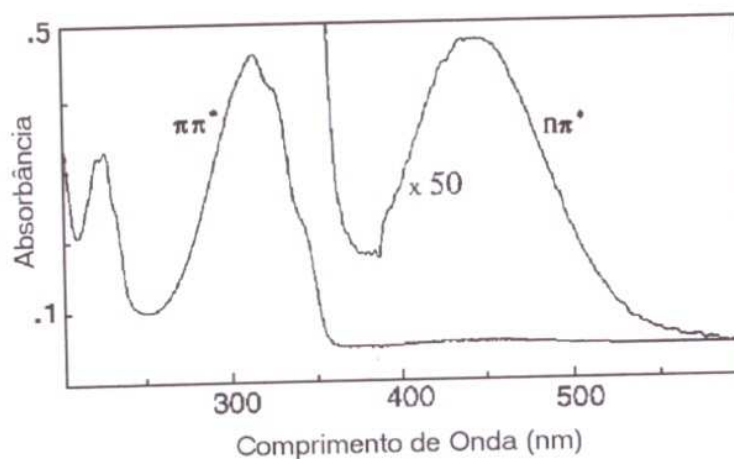


Figura 2.12: Espectro de absorção UV - visível do azobenzeno em solução de n-hexano obtido por I. K. Lednev [22].

Estruturalmente, o azobenzeno pode ser encontrado em dois estados: no trans ou no cis. Estes dois estados podem ser vistos na Fig. 2.13. No estado trans a molécula é "reta" como um bastão, medindo $\sim 9 \text{ \AA}$ de uma extremidade à outra. No estado cis o composto assume a forma de "v" com $\sim 5 \text{ \AA}$ de comprimento e ocupando um volume inferior ao que ocupa no estado trans [23]. A mudança de um estado para outro pode ser induzida no composto pelo fornecimento de energia térmica ou pela incidência de radiação. A isomerização induzida por temperatura chama-se termoisomerização e a induzida por meio de radiação chama-se fotoisomerização.

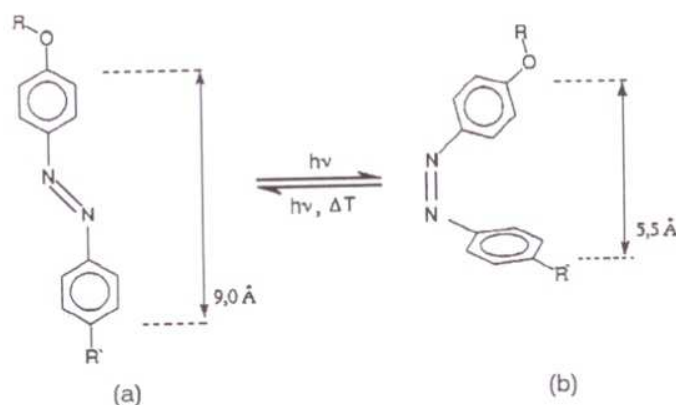


Figura 2.13: Possíveis estados do azobenzeno em uma matriz polimérica. (a) estado trans, (b) estado cis.

2.5 - A Fotoisomerização do Azobenzeno

Com comprimento de onda apropriado, é possível transformar isômeros trans em cis (trans $\rightarrow$ cis) isômeros cis em trans (cis $\rightarrow$ trans). Entretanto, a rapidez com que as moléculas mudam de estado, bem como a população de isômeros criados na amostra, depende do coeficiente de absorção de cada um

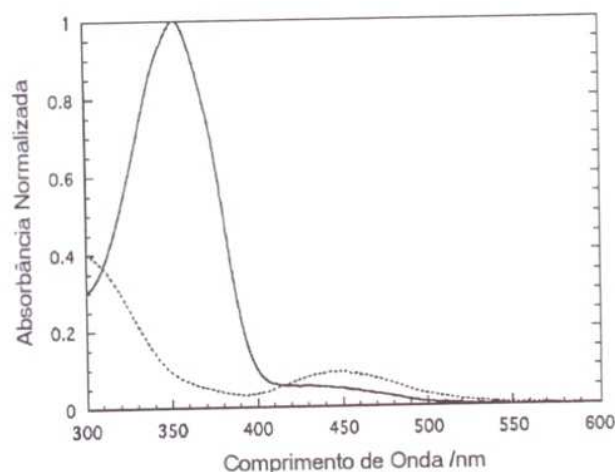


Figura 2.14: Espectro de absorção UV - visível do polímero azo-PSCMS no estado trans (linha sólida) e no estado cis (linha pontilhada). K. Tawa [24].

destes estados para aquele comprimento de onda. Na Fig. 2.14 mostramos um espectro de absorção do polímero azo-PSCMS medido por K. Tawa *et al.* [24]. A linha sólida refere-se às moléculas no estado trans e a linha pontilhada no estado cis. Como podemos ver, as transições eletrônicas destes dois estados são significativamente diferentes tanto no visível como no ultravioleta; a absorção do composto no estado trans no ultravioleta é bem mais intensa que no estado cis e, ao contrário, no visível o composto absorve mais fortemente no estado cis que no estado trans. Conseqüentemente, se uma amostra é iluminada no ultravioleta, a concentração de isômeros cis gerada é muito superior a de trans, pois a taxa de recombinação cis $\rightarrow$ trans é bem mais baixa que a taxa de transição trans $\rightarrow$ cis. Para exemplificar, na Fig. 2.15 mostramos o comportamento da concentração de isômeros trans em função do tempo de iluminação efetuada no ultravioleta. Esta medida foi realizada pelos mesmos autores K. Tawa *et al.* [24] em um filme produzido com o polímero azo-PSCMS. Como podemos ver, a concentração de isômeros trans diminui rapidamente com a iluminação e depois de 500 s somente cerca de 20% das moléculas do polímero estão no estado trans. Na verdade, o próprio espectro de absorção mostrado na Fig. 2.14 também serviria como

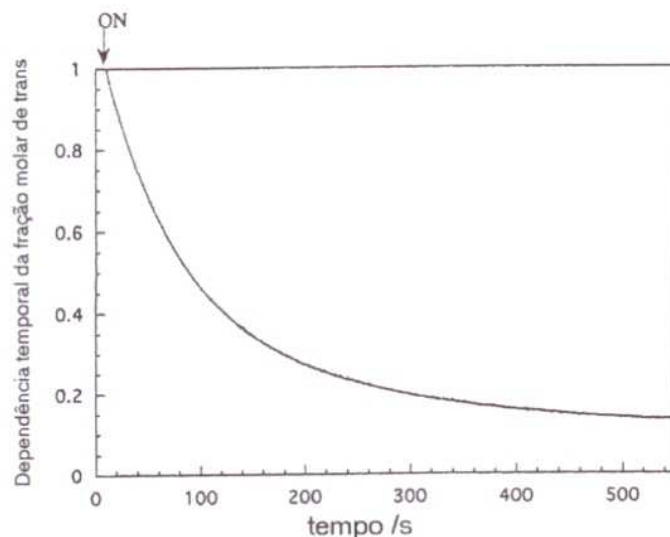


Figura 2.15: Evolução temporal da fração de isômeros trans observada no processo de fotoisomerização induzida por luz ultravioleta no polímero azo-PSCMS. K. Tawa *et al.* [24].

exemplo. Este espectro foi obtido por meio de iluminação em 355 nm (UV) a 0.68 mW/cm^2 durante 1 h. Depois deste tempo, de acordo com K. Tawa *et al.*, 97% das moléculas do polímero azo-PSCMS estão no estado cis.

Se a iluminação é efetuada no visível, a probabilidade de ocorrer a recombinação cis $\rightarrow$ trans é mais alta que a probabilidade de transição trans $\rightarrow$ cis, pois, como podemos ver na Fig. 2.14, a absorção do cis é maior que a do trans. Desta forma, uma alta taxa de ciclos trans $\rightarrow$ cis $\rightarrow$ trans surge na amostra, fazendo com que, no equilíbrio, a porcentagem de isômeros trans seja alta. Um exemplo pode ser visto na Fig. 2.16 na qual mostramos a concentração de isômeros trans em função do tempo de iluminação no visível [24]. Como pode ser visto, depois do equilíbrio, cerca de 90% das moléculas de azobenzeno estão no estado trans.

A conclusão desta seção é que com iluminação efetuada no ultravioleta a recombinação cis $\rightarrow$ trans é baixa enquanto que se a iluminação é efetuada no visível esta mesma recombinação é alta. Porém, a alta taxa de recombinação exibe uma consequência importante para a qual muitos esforços estão sendo

dirigidos atualmente. Irradiando-se sistemas poliméricos contendo azobenzeno com luz polarizada e com comprimento de onda apropriado, verifica-se que a direção dos eixos longos da molécula de azobenzeno tendem a se alinhar perpendicularmente à direção da polarização da luz incidente. Desta forma, um filme inicialmente isotrópico passa a exibir anisotropia somente com a iluminação, sem a necessidade de manuseio. Utilizando-se desse fato, elaboramos um modelo que tenta descrever tal processo em função do tempo de iluminação efetuada no visível. Este modelo, porém, só será apresentado no capítulo 4. No próximo capítulo apresentamos um resumo sobre duas importantes teorias sobre a transição nemática-isotrópica: a teoria de Landau-de Gennes e a teoria conhecida como teoria de Maier-Saupe, proposta pelos alemães Von Wilhelm Maier e Alfred Saupe. Essas informações serão importantes para a discussão das transições de fase na interface nemático - substrato que será apresentada no capítulo 3.

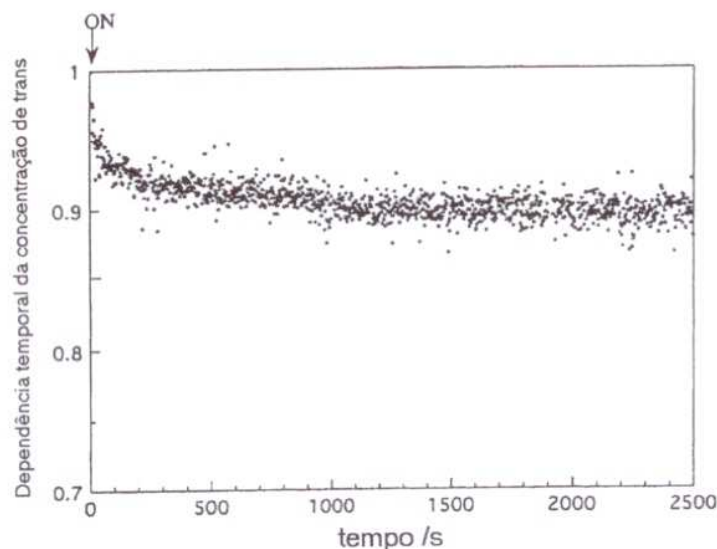


Figura 2.16: Evolução temporal da fração de isômeros trans observada no processo de fotoisomerização induzida por luz visível no polímero azo-PSCMS. K. Tawa *et al.* [24].

Referências Bibliográficas

- [1] James D. Martin, Stephen J. Goether, Nathalie Fossé, and Lennox Iton, *Nature*, 419, 381 (2002).
- [2] Christopher W. Bielawski, Diego Benitez, and Robert H. Grubbs, *Science*, 297, 2041 (2002).
- [3] Tetsuo Irifune, Ayako Kurio, Shizue Sakamoto, Toru Inoue, and Hitoshi Sumiya, *Nature*, 421, 599, (2003).
- [4] John J. Dumas, Ravindra Kumar, Jasbir Seehra, William S. Somers, and Lidia Mosyak, *Science*, 301, 222 (2003).
- [5] Richard M. Venable, Yuhong Zhang, Barry J. Hardy, and Richard W. Pastor, *Science*, 262, 223 (1993).
- [6] V. Percec, M. Glodde, T. K. Bera, Y. Miura, I. Shiyanovskaya, K. D. Singer, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, I. Schnell, A. Rapp, H. W. Spiess, S. D. Hudson, and H. Duan, *Nature*, 417, 384 (2002).
- [7] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman, and E. A. Cornell, *Science*, 269, 198 (1995).
- [8] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, (Clarendon Press, Oxford, 1974).
- [9] K. D. Lawson, and T. J. Flautt, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5490 (1967).
- [10] K. Radley, L. W. Reeves, and A. S. Tracey, *J. Phys. Chem.*, 80, 1974 (1976).
- [11] L. J. Yu, and A. Saupe, *Phys. Rev. Lett.*, 45, 1000 (1980).

- [12] B. J. Forrest, and L. W. Reeves, Chem. Rev., 1, 1 (1981).
- [13] Y. Hendrikx, J. Charvolin, M. Rawiso, and M. C. Holmes, J. Phys. Chem., 87, 3991 (1983).
- [14] G. Vertogen, W. H. de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*, (Springer-Verlag, 1988).
- [15] A. J. Leadbetter, M. A. Mazid, B. A. Kelly, J. W. Goodby, and G. W. Gray, Phys. Rev. Lett. 43, 630 (1979).
- [16] M. Cagnon and G. Durand, Phys. Rev. Lett. 45, 1418 (1980).
- [17] Jeffrey Collett, P. S. Pershan, Eric B. Sirota, and L. B. Sorensen, Phys. Rev. Lett. 52, 356 (1984).
- [18] D. E. Moncton and R. Pindak, Phys. Rev. Lett. 43, 701 (1979).
- [19] R. Pindak, W. O. Sprenger, D. J. Bishop, D. D. Osheroff, and J. W. Goodby, Phys. Rev. Lett. 48, 173 (1982).
- [20] J. Doucet, A. M. Levelut, and M. Lambert, Phys. Rev. Lett. 32, 301 (1974).
- [21] R. Blinc, M. Luzar, M. Vilfan, and M. Burgar, J. Chem. Phys. 63, 3445 (1975).
- [22] P. A. Kumar, Pisupati Swathi, and V. G. K. M. Pisipati, Z. Naturforsch. 57a, 226 (2002).
- [23] A. M. Levelut and M. Lambert, C. R. Acad. Sci. 272, 1018 (1971).
- [24] I. K. Lednev, T-Q Ye, P. Matousek, M. Towrie, S. Umapathy, R. E. Hester, and J. N. Moore, CLF ANNUAL REPORT, 124, 1996/97.
- [25] J. Stumpe, Th. Geue, Th. Fischer, and H. Menzel, Thin Solid Films, 284 (1996) 606.
- [26] Keiko Tawa, Nobuyuki Zettsu, Kayo Minematsu, Koji Ohta, Atsushi Namba, and Qui Tran-Cong, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 143 (2001) 31.

- [25] Yiliang Wu, Qijin Zhang, Akihiko Kanazawa, Takeshi Shiono, Tomiki Ikeda, and Yu Nagase, *Macromolecules*, 32 (1999) 3951.

Capítulo 3

A Descrição da Fase Nemática e a Interação Incompleta

3.1 Introdução

Existem diversas teorias que visam a descrição da fase nemática. Neste trabalho utilizamos duas das mais comuns, que são a teoria de Landau-de Gennes e a teoria de Maier-Saupe. A idéia é investigar, por meio destas duas teorias, a influência da parte incompleta da interação entre as moléculas de cristal líquido sobre a ordem molecular nas imediações da interface substrato-cristal líquido. O cálculo da parte incompleta se encontra no final deste capítulo e, como veremos, trata-se de um termo positivo que se acrescenta à energia de volume. Em razão deste termo positivo, que depende do inverso do cubo da distância da interface, a energia de uma molécula nas vizinhanças da superfície é maior, ou seja, menos negativa, que a energia de uma molécula situada no volume.

3.2 Teoria de Landau-de Gennes

3.2.1 Teoria de Landau - Idéias Básicas

A teoria de Landau, publicada em 1937 [1, 2], visa a descrição fenomenológica da transição de fase. De acordo com Landau, toda fase possui um parâmetro

de ordem que a caracteriza e a energia livre desta fase pode ser escrita analiticamente em função deste parâmetro. A expressão exata da energia livre em função do parâmetro de ordem é muito difícil de ser conseguida, mas para a descrição de uma fase a temperatura T , basta conhecer a energia livre em torno de seu mínimo. A partir disso, Landau assumiu que as primeiras derivadas da energia livre com relação ao parâmetro de ordem existem e assumem valores finitos quando avaliadas no ponto de transição, ou seja, em $T = T_C$. T_C é a temperatura de transição de fase.

Seja S um parâmetro de ordem escalar não nulo na fase ordenada e nulo na fase isotrópica. $F(T, S)$ é a densidade de energia livre desta fase. Supondo a pressão fixa, e considerando que $S \rightarrow 0$ quando $T \rightarrow T_C$, podemos escrever, (de acordo com Landau) nas imediações da transição:

$$F(T, S) = F(T, 0) + h(T)S + A(T)S^2 + B(T)S^3 + C(T)S^4 + \dots \quad (3.1)$$

em que $F(T, 0)$ é a parte da densidade de energia livre independente do parâmetro de ordem.

As condições de estabilidade exigem que

$$\frac{dF}{dS} = 0 \quad (3.2)$$

e

$$\frac{d^2F}{dS^2} > 0. \quad (3.3)$$

A primeira condição determina a existência de um extremo local da densidade de energia livre e impõe que $h(T) = 0$. Sendo o parâmetro de ordem de equilíbrio aquele que minimiza a energia livre e como para $T > T_C$ devemos obter $S = 0$, a segunda condição implica que $A(T) < 0$ se $T < T_C$ e $A(T) > 0$ se $T > T_C$. A expressão usualmente utilizada para $A(T)$ é $A(T) = a(T - T_C)$, em que a varia pouco com a temperatura nas imediações da transição ($T \sim T_C$).

A maior parte dos problemas de transição de fase é invariante pela troca de S por $-S$ [2], ou ainda, o parâmetro de ordem pode ser um vetor, como é o caso da magnetização $\vec{m}$. Por isso, em (3.1) fazemos $h(T) = B(T) = 0$. Além disso, dentre os coeficientes $A(T)$ e $C(T)$, Landau admitiu que $C(T)$ varia

lentamente quando comparado com $A(T)$ e o substituiu por uma constante positiva C . Assim, podemos escrever a densidade de energia livre da seguinte forma

$$F(T, S) \cong F(T, 0) + a(T - T_C)S^2 + CS^4. \quad (3.4)$$

Na Fig. 3.1 mostramos a dependência da parte anisotrópica da densidade de energia livre com o parâmetro de ordem S para três temperaturas diferentes: $T < T_C$, $T = T_C$ e $T > T_C$. Se $T < T_C$ o mínimo é observado em $S \neq 0$ (fase ordenada). Se $T = T_C$ ou $T > T_C$ o mínimo encontra-se em $S = 0$ (fase isotrópica).

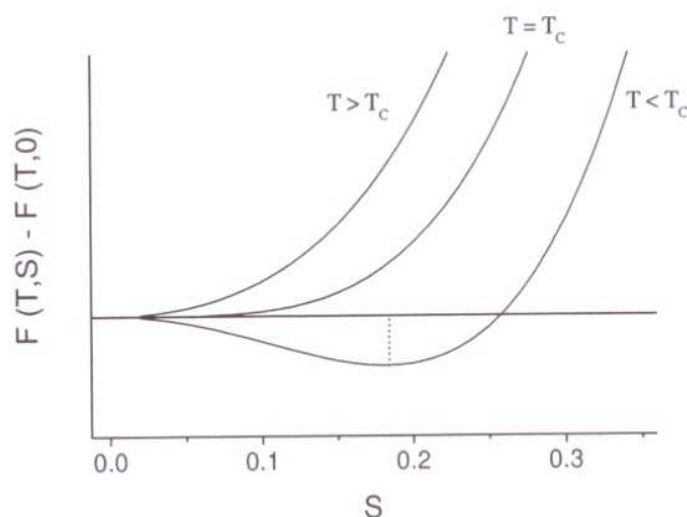


Figura 3.1: Parte anisotrópica da densidade de energia livre $F(T, S) - F(T, 0)$ em função do parâmetro de ordem S .

A expressão da energia livre (3.4) pode ser generalizada incluindo-se um termo de densidade de energia que dá conta da variação espacial do parâmetro de ordem $S(\vec{r})$. Esta contribuição é

$$\gamma[\nabla S(\vec{r}), T]. \quad (3.5)$$

Utilizando a mesma idéia anterior, podemos desenvolver a expressão (3.5)

em série de potências de $\nabla S(\vec{r})$, o que resulta em:

$$\gamma[\nabla S(\vec{r}), T] \cong \frac{1}{2}e(T)[\nabla S(\vec{r})]^2, \quad (3.6)$$

em que o termo linear foi excluído porque o gradiente $\nabla S(\vec{r})$ é um vetor. O termo $e(T)$ é considerado positivo para garantir que o estado uniforme, isto é, sem distorção no parâmetro de ordem, seja um estado de mais baixa energia. Assim, a densidade de energia livre é escrita como:

$$F(T, S) \cong F(T, 0) + a(T - T_C)S^2 + CS^4 + \frac{1}{2}e(T)[\nabla S(\vec{r})]^2. \quad (3.7)$$

Apesar de termos considerado o parâmetro de ordem como sendo escalar, as mesmas expressões (3.7) e (3.4) são obtidas se o parâmetro de ordem for um vetor. Porém, se o parâmetro de ordem for de natureza tensorial, como é o caso do parâmetro de ordem que descreve a fase nemática uniaxial, a expressão da energia livre é outra. Na próxima seção mostramos a definição do parâmetro de ordem da fase nemática uniaxial e, em seguida, derivamos a expressão para a densidade de energia livre utilizando a mesma idéia de Landau de desenvolvimento em série. Este trabalho foi realizado com sucesso por P. G. de Gennes, em 1969, dando origem ao que conhecemos como teoria de Landau-de Gennes.

3.2.2 - Parâmetro de Ordem da Fase Nemática

Por causa da anisotropia exibida pelos cristais líquidos, grandezas físicas como a susceptibilidade diamagnética e o índice de refração, dentre outras, são grandezas tensoriais. Isto significa que tais grandezas assumem valores diferentes dependendo da direção em que é realizada a medida. Seja $\overleftrightarrow{\epsilon}$ uma grandeza tensorial. Para um sistema uniaxial, $\overleftrightarrow{\epsilon}$ pode ser escrito na forma diagonal

$$\overleftrightarrow{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{pmatrix}$$

em que $\epsilon_{\perp}$ e $\epsilon_{\parallel}$ se referem, respectivamente, às direções perpendicular e paralelas ao eixo de simetria do sistema. Na fase isotrópica, temos que $\epsilon_{\perp} =$

$\epsilon_{\parallel} \neq 0$, ou seja, o tensor $\overleftrightarrow{\epsilon}$ é isotrópico, mas não nulo. É costume, porém, escolhermos parâmetros de ordem que sejam nulos na fase isotrópica. Por este motivo, vamos definir outro tensor $\overleftrightarrow{\epsilon}^a$ da seguinte forma

$$\epsilon_{ij}^a = \epsilon_{ij} - \frac{1}{3}\epsilon_{kk}\delta_{ij}. \quad (3.8)$$

Na expressão acima vale a convenção de soma dos índices repetidos, ou seja $\epsilon_{kk} = \epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33} = \epsilon_{\perp} + \epsilon_{\perp} + \epsilon_{\parallel}$. Portanto

$$\epsilon_{11}^a = \epsilon_{\perp} - \frac{1}{3}(\epsilon_{\perp} + \epsilon_{\perp} + \epsilon_{\parallel}) = -\frac{1}{3}\Delta\epsilon \quad (3.9)$$

em que $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$. Da mesma forma podemos encontrar $\epsilon_{22}^a = -\frac{1}{3}\Delta\epsilon$ e $\epsilon_{33}^a = \frac{2}{3}\Delta\epsilon$, resultando no tensor

$$\overleftrightarrow{\epsilon}^a = \begin{pmatrix} -\frac{1}{3}\Delta\epsilon & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3}\Delta\epsilon & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}\Delta\epsilon \end{pmatrix}$$

que além de simétrico tem traço zero.

A matriz acima pode ser escrita na forma

$$\overleftrightarrow{\epsilon}^a = \frac{2}{3}\Delta\epsilon \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

em que o termo $2/3\Delta\epsilon$ é a magnitude do tensor $\overleftrightarrow{\epsilon}^a$. Evidentemente, $\overleftrightarrow{\epsilon}^a$ se anula na fase isotrópica, pois, neste caso $\epsilon_{\parallel} = \epsilon_{\perp}$, satisfazendo assim o exigência de que o parâmetro de ordem seja nulo na fase isotrópica. Contudo, é costume também, definirmos parâmetros de ordem que assumam o valor máximo igual à unidade. Podemos satisfazer tal requisito dividindo a magnitude $2/3\Delta\epsilon$ por seu valor máximo $2/3\Delta\epsilon_{max}$. Isto resulta em

$$\overleftrightarrow{Q} = \frac{\Delta\epsilon}{\Delta\epsilon_{max}} \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

O tensor acima tem as características que desejamos: é nulo na fase isotrópica e o valor máximo de seu módulo na fase ordenada é 1.

É importante notar que o parâmetro de ordem $\overleftrightarrow{Q}$ foi obtido considerando apenas a anisotropia exibida por um sistema uniaxial; nenhuma consideração sobre a rigidez das moléculas ou mesmo sobre as suas formas foi feita. Assim, o tensor $\overleftrightarrow{Q}$ é uma medida da ordem molecular para qualquer sistema nemático. Além disso, não consideramos nenhuma grandeza física em especial; $\Delta\epsilon$ pode medir grandezas de natureza magnética, elétrica ou ótica.

De acordo com os resultados experimentais realizados ao longo do tempo, infere-se uma relação entre $\Delta\epsilon$ e $\langle P_2(\cos(\theta)) \rangle$. Embora os resultados teóricos tenham sido obtidos apenas para o caso magnético [3] usa-se o seguinte tensor como parâmetro de ordem :

$$\overleftrightarrow{Q} = S \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

em que $S = \langle P_2(\cos(\theta)) \rangle$.

3.2.3 O Desenvolvimento em Série da Energia Livre da Fase Nemática Uniaxial

Como vimos na seção anterior, o parâmetro de ordem $Q_{\alpha\beta}$ da fase nemática uniaxial é um tensor simétrico de traço zero. De acordo com de Gennes [4], para pequenas flutuações, a densidade de energia livre na fase isotrópica pode ser desenvolvida na seguinte série:

$$F = F_0 + \frac{1}{2}A(T)Q_{\alpha\beta}Q_{\beta\alpha} + \frac{1}{3}BQ_{\alpha\beta}Q_{\beta\gamma}Q_{\gamma\alpha} + \frac{1}{4}C_1Q_{\alpha\beta}Q_{\beta\gamma}Q_{\gamma\nu}Q_{\nu\delta} + \frac{1}{4}C_2[Q_{\alpha\beta}Q_{\beta\alpha}]^2 + \frac{1}{2}L_1\partial_\alpha Q_{\beta\gamma}\partial_\alpha Q_{\beta\gamma} + \frac{1}{2}L_2\partial_\alpha Q_{\alpha\gamma}\partial_\beta Q_{\beta\gamma} + \dots (3.10)$$

em que $\partial_\alpha \equiv \partial/\partial x_\alpha$, $A(T) = (T - T^*)^\gamma$ e F_0 é a parte da densidade de energia livre independente do parâmetro de ordem. As constantes a , B , C_1 , C_2 , L_1 e L_2 são parâmetros do material. O expoente γ foi determinado por Stinson e Litster [5] em 1970 e o valor encontrado foi $\gamma \cong 1$.

Sendo a matriz $\overleftrightarrow{Q}$ um tensor, os produtos vistos em (3.10) são justamente os traços dos produtos do tensor. Por exemplo, o produto $Q_{\alpha\beta}Q_{\beta\alpha} = \text{Tr}(\overleftrightarrow{Q}^2)$

e $Q_{\alpha\beta}Q_{\beta\gamma}Q_{\gamma\alpha} = \text{Tr}(\overleftrightarrow{Q}^3)$. Além disso, devido à forma diagonal de $\overleftrightarrow{Q}$, também os termos contendo as derivadas podem ser expressos em termos do traço de $\overleftrightarrow{Q}$. Por isso, é muito comum encontrarmos na literatura a densidade de energia livre (3.10) escrita na forma:

$$F = F_0 + \frac{1}{2}A(T)\text{Tr}(\overleftrightarrow{Q}^2) + \frac{1}{3}B\text{Tr}(\overleftrightarrow{Q}^3) + \frac{1}{4}C_1\text{Tr}(\overleftrightarrow{Q}^4) + \frac{1}{4}C_2[\text{Tr}(\overleftrightarrow{Q}^2)]^2 + \frac{1}{2}L_1[\partial_\alpha\text{Tr}(\overleftrightarrow{Q})]^2 + \dots \quad (3.11)$$

Substituindo em (3.10) ou (3.11) as componentes do traço de $\overleftrightarrow{Q}$, podemos obter

$$F = F_0 + \frac{3}{4}A(T)S^2 + \frac{1}{4}BS^3 + \frac{9}{16}CS^4 + \frac{1}{2}L[\nabla\text{Tr}\overleftrightarrow{Q}]^2 + \dots \quad (3.12)$$

em que fizemos $L_1 + L_2 = L$ e $C_1 + C_2 = C$. A constante B é negativa a fim de garantir transição de fase de primeira ordem. Em (3.12) fizemos a suposição adicional de que na soma $\partial_\alpha Q_{\gamma\gamma}$ os termos com $\gamma \neq \alpha$ são nulos.

Na Fig. 3.2 mostramos o perfil da parte da densidade de energia livre dependente do parâmetro de ordem para três temperaturas diferentes: $T < T_C$, $T = T_C$ e $T > T_C$. Em todos os casos observam-se dois mínimos; o primeiro em $S = 0$, correspondente à fase isotrópica e o outro em $S > 0$, correspondendo à fase ordenada. Como podemos ver, se $T < T_C$ o mínimo da função é observado em $S > 0$. Se $T = T_C$ os dois mínimos são equivalentes, permitindo a coexistência de fases. Se $T > T_C$ o mínimo da função se verifica em $S = 0$, ou seja, a fase correspondente é isotrópica.

A teoria de Landau-de Gennes é uma das mais utilizadas teorias para o estudo de propriedades de transição de fase de cristais líquidos. Outra teoria também muito comum é a chamada teoria de Maier-Saupe, proposta por W. Maier e A. Saupe em uma série de três trabalhos publicados entre 1958 e 1960 [6, 7, 8]. Embora esta teoria seja menos geral que a teoria de Landau-de Gennes, pois não contempla, por exemplo, as flutuações do meio nemático, trata-se de uma teoria objetiva e relativamente simples. Um resumo desta teoria pode ser encontrado na próxima seção.

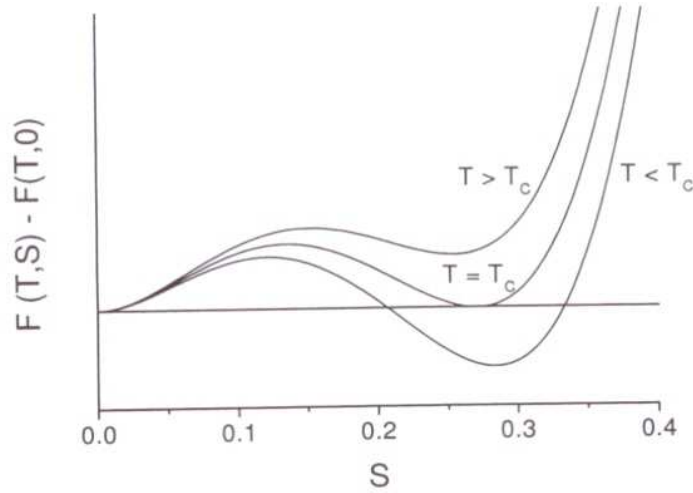


Figura 3.2: Perfil da diferença $F(T, S) - F(T, 0)$ em função do parâmetro de ordem.

3.3 Modelo Molecular da Fase Nemática - Teoria de Maier-Saupe

Consideremos um sistema nemático uniaxial constituído por moléculas rígidas e alongadas. De acordo com W. Maier e A. Saupe [3, 6, 7, 8], na aproximação de campo médio, na qual admitimos que cada molécula se encontra imersa em um campo alinhante gerado pelas moléculas vizinhas, a parte orientacional da energia potencial de uma molécula pode ser escrita como

$$V(\cos \theta) = -v_0 \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) S, \quad (3.13)$$

em que v_0 é um parâmetro de interação e θ é o ângulo entre o eixo longo da molécula e a direção do alinhamento, ou seja, a direção do eixo z . S é o parâmetro de ordem definido como:

$$S \equiv \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right\rangle. \quad (3.14)$$

O símbolo $\langle \rangle$ em (3.14) indica média termodinâmica dada por

$$\langle A(\cos \theta) \rangle = \frac{1}{Z} \int_0^1 d(\cos \theta) A(\cos \theta) \exp \left[\frac{v_0 S}{k_B T} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) \right] \quad (3.15)$$

em que

$$Z = 2 \int_0^1 d(\cos \theta) \exp \left[\frac{v_0 S}{k_B T} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) \right]$$

é a função de partição de uma única molécula. O fator 2 na expressão acima aparece por causa da paridade da função cosseno.

A equação (3.14) é a equação fundamental da Teoria de Maier-Saupe. Sua solução em função da temperatura pode ser encontrada numericamente com um algoritmo apropriado.

Dependendo da temperatura, porém, a Eq. (3.14) pode exibir mais de uma raiz. Neste caso, o parâmetro de ordem de equilíbrio é aquele que minimiza a energia livre. Para o cálculo da energia livre, determinemos primeiro a energia potencial U do sistema, que é dada por

$$U = \frac{1}{2} N \langle V \rangle$$

em que N é a densidade de moléculas. O fator $1/2$ se faz necessário para não contar a mesma interação entre duas moléculas duas vezes. Utilizando a expressão (3.15) podemos encontrar

$$U = -\frac{1}{2} N v_0 S^2.$$

A entropia ρ de uma única molécula é dada por

$$\rho = -k_B \sum_r P_r \ln P_r$$

em que a soma é feita sobre todos os estados r , que são as possíveis orientações da molécula em relação ao eixo z . Em nosso caso

$$P_r = \frac{1}{Z} \exp \left[\frac{v_0 S}{k_B T} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) \right].$$

Assim, a entropia total por unidade de volume é

$$\Gamma = N\rho = -\frac{N v_0 S^2}{T} + N k_B \ln Z$$

e a densidade de energia livre pode ser escrita como

$$F = U - T\Gamma = \frac{1}{2}Nv_0S^2 - Nk_B T \ln Z.$$

Observa-se, do cálculo numérico, que a transição nemática-isotrópica ocorre em $T_C = 0.22019 v_0/k_B$. Por isso, podemos escrever a expressão da energia livre acima na seguinte forma:

$$\frac{F}{Nv_0} = \frac{1}{2} S^2 - 0.22019 t \ln Z.$$

em que $t = T/T_C$.

Na Fig. 3.3 esboçamos o parâmetro de ordem S em função da temperatura reduzida t . A transição se verifica em $t = 1$, temperatura para a qual o parâmetro de ordem é 0.4289.

Apesar das aproximações envolvidas nos cálculos, a teoria de Maier-Saupe é capaz de descrever de maneira relativamente simples e objetiva, embora um tanto sutil, as principais características da fase nemática, como a dependência do parâmetro de ordem S com a temperatura e o fato de a transição nemática-isotrópica ser de primeira ordem. No próximo capítulo utilizaremos a teoria de Maier-Saupe, bem como a teoria de Landau - de Gennes, analisada no capítulo anterior, para investigar os efeitos da interação incompleta das moléculas. Como vimos, esta interação faz com que o potencial experimentado pelas moléculas na superfície do cristal líquido seja maior, ou seja, menos negativo do que se elas estivessem no volume. Na próxima seção começaremos a descrever tal interação e obteremos a expressão da energia potencial em termos do parâmetro de ordem S .

3.4 Parte Incompleta da Energia do Sistema

A energia potencial entre duas moléculas quaisquer, a uma distância r uma da outra, pode ser escrita com:

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r < r_0 \\ -\frac{c}{r^6}, & r \geq r_0, \end{cases} \quad (3.16)$$

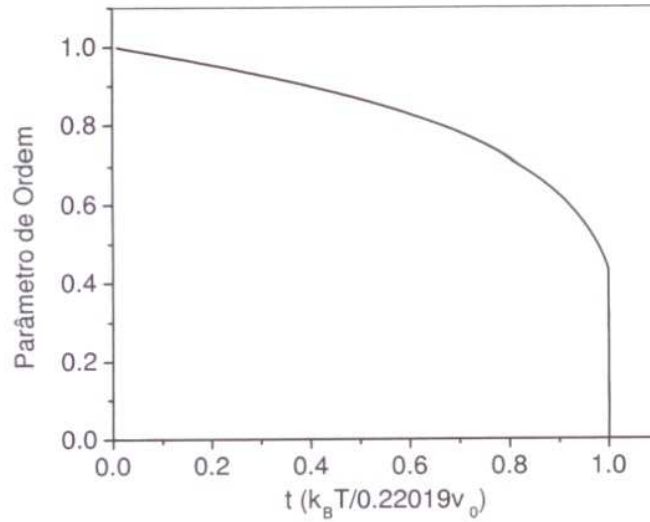


Figura 3.3: Parâmetro de ordem em função da temperatura reduzida t .

em que r_0 é uma dimensão molecular típica. Seja n o número de moléculas por unidade de volume. A energia potencial (de volume) por molécula, em campo médio, é:

$$E_V = \int_{\text{volume}} n u(r) dV$$

em que $n dV$ é o número de moléculas em dV , a uma distância r da molécula em questão. Supondo n constante e usando coordenadas esféricas:

$$dV = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

e

$$E_V = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_{r_0}^\infty \left(\frac{-c}{r^6} \right) nr^2 dr.$$

ou

$$E_V = -\frac{4}{3}\pi n \left(\frac{c}{r_0^3} \right). \quad (3.17)$$

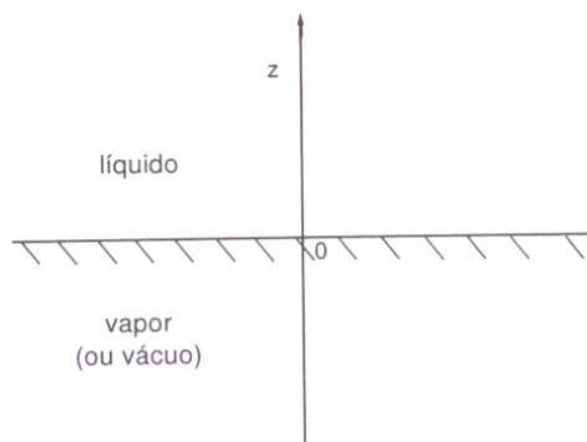
A energia de toda a amostra pode ser obtida integrando sobre todo o volume, i. e.,

$$E' = \frac{1}{2} \int_{\text{volume}} n E_V dV,$$

em que o fator $1/2$ foi inserido para não contar duas vezes a interação entre duas moléculas.

3.5 A Presença de Uma Superfície

Consideremos agora um líquido limitado por uma superfície que o separa do vácuo (ou do seu vapor) (veja a figura abaixo). Usamos um sistema de referência com origem na superfície e o eixo z dirigido em direção ao líquido. Nesta situação, devemos calcular a energia, proveniente da interação molecular, que possui uma molécula situada à distância z da superfície. Essa molécula interage com as outras por meio de uma lei como a da expressão (3.16).

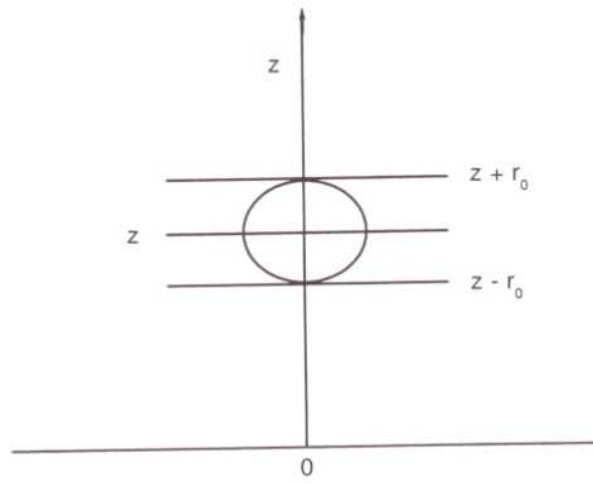


A energia total para esta molécula é dada, como antes, na forma:

$$E(z) = \int n u dV$$

Consideremos a figura abaixo, que mostra uma molécula esférica de raio r_0 cujo centro se localiza à distância z da superfície. As integrais que fornecem

a energia potencial da molécula devem ser calculadas na região $0 \leq z \leq z - r_0$, $z_0 - r_0 < z \leq z + r_0$ e $z + r_0 < z < \infty$. Para avaliá-las, convém exprimir o elemento de volume em termos das variáveis z , ρ e β (coordenadas cilíndricas), i. e.,



$$dV = \rho \, d\rho \, d\beta \, dz',$$

em que a integral em β é sempre feita entre 0 e 2π e a integral em ρ depende, na verdade, do valor de $|z' - z|$. A energia potencial da molécula é dada por:

$$\begin{aligned} E(z) = 2\pi \int_0^{z-r_0} dz' \int_0^\infty \rho \, d\rho \, n \, u + 2\pi \int_{z-r_0}^{z+r_0} dz' \int_{\rho_0}^\infty \rho \, d\rho \, n \, u + \\ + 2\pi \int_{z+r_0}^\infty dz' \int_0^\infty \rho \, d\rho \, n \, u \end{aligned} \quad (3.18)$$

Antes de continuar, calculemos primeiro as duas integrais em ρ :

$$\int_0^\infty \rho \, d\rho \, u \, n = -nc \int_0^\infty \rho \frac{d\rho}{[\rho^2 + (z' - z)^2]^3} \quad (3.19)$$

$$= -\frac{nc}{4} \left(\frac{1}{z' - z} \right)^4 \quad (3.20)$$

e

$$\int_{\rho_0}^{\infty} \rho \, d\rho \, u \, n = -nc \int_{\rho_0}^{\infty} \rho \frac{d\rho}{[\rho^2 + (z' - z)^2]^3} \quad (3.21)$$

$$= -\frac{1}{4} \frac{nc}{r_0^4}. \quad (3.22)$$

No cálculo acima

$$\sqrt{\rho^2 + (z' - z)^2} = r.$$

A energia potencial será, então, dada por:

$$E(z) = E_1 + E_2 + E_3$$

em que

$$E_1(z) = 2\pi \int_0^{z-r_0} dz' \int_0^{\infty} \rho \, d\rho \, u \, n = \frac{\pi}{6} nc \left(\frac{1}{z^3} - \frac{1}{r_0^3} \right)$$

$$E_2(z) = 2\pi \int_{z-r_0}^{z+r_0} dz' \int_{\rho_0}^{\infty} \rho \, d\rho \, u \, n = -\pi \frac{nc}{r_0^3}$$

$$E_3(z) = 2\pi \int_{z'+r_0}^{\infty} dz' \int_0^{\infty} \rho \, d\rho \, u \, n = -\frac{\pi}{6} \frac{nc}{r_0^3}.$$

Somando tudo, temos:

$$E(z) = -\frac{4}{3} \pi \frac{nc}{r_0^3} + \frac{\pi}{6} \frac{nc}{z^3} = E_V + \frac{\pi}{6} \frac{nc}{z^3}. \quad (3.23)$$

Em (3.23) podemos fazer a aproximação de que o volume ocupado por uma molécula seja igual ao volume da esfera. Neste caso o volume da amostra é $\sim 4N/3\pi r_0^3$ e a expressão (3.23) pode ser escrita como

$$E(z) = E_V + \frac{c}{8r_0^3} \frac{1}{z^3} \quad (3.24)$$

ou

$$E(Z) = E_V + \frac{\zeta}{Z^3} \quad (3.25)$$

em que $\zeta = c/(8r_0^3)^2$ e $Z = 2z/r_0$.

A energia potencial das moléculas na amostra pode ser escrita, portanto, como a energia de volume E_V mais um termo positivo que varia com o inverso

do cubo da distância à superfície. Este termo é o que chamamos de parte incompleta da interação. Por causa deste termo, as moléculas situadas nas imediações da superfície possuem energia potencial maior, ou seja, menos negativa, que as moléculas do volume. Em se tratando da fase nemática, o termo da parte incompleta é

$$V_{inc} = \frac{v_0}{Z^3} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) S,$$

em que S é o parâmetro de ordem e θ é o ângulo entre o eixo longo da molécula e a direção do alinhamento. A parte orientacional da energia potencial total pode ser escrita como

$$V(\cos \theta, Z) = -v_0 \left(1 - \frac{\mu}{Z^3} \right) \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) S. \quad (3.26)$$

Como veremos adiante, este termo é de fundamental importância neste trabalho.

No capítulo seguinte começamos a estudar a influência da parte incompleta da interação molecular nas transições da fase nemática utilizando a teoria de Landau-de Gennes. No início do capítulo apresentamos os resultados já obtidos no que se refere às transições de fase de superfície. Em seguida, consideremos a parte incompleta e analisamos seu efeito sobre a orientação molecular, fazendo uso de um modelo autoconsistente local, i. e., uma versão local do Modelo de Maier-Saupe.

Referências Bibliográficas

- [1] L. D. Landau, *Collected Papers of L. D. Landau*, Editado por D. ter Haar, Gordon and Breach, Science Publishers, N. Y., Segunda Edição, p. 193 (1967).
- [2] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics*, (Addison-Wesley, p.425, 1969).
- [3] E. B. Priestley, P. J. Wojtowicz, and P. Sheng, *Introduction to Liquid Crystals*, (Plenum Press, N. Y., Cap. 6. 1979).
- [4] P. G. de Gennes, *Phys. Lett.* 30A, 454 (1969).
- [5] T. W. Stinson and J. D. Litster, *Phys. Rev. Lett.* 25, 503 (1970).
- [6] W. Maier and A. Saupe, *Z. Naturforsch.* 13A, 564 (1958).
- [7] W. Maier and A. Saupe, *Z. Naturforsch.* 14A, 882 (1959).
- [8] W. Maier and A. Saupe, *Z. Naturforsch.* 15A, 287 (1960).

Capítulo 4

Efeito da Interação Incompleta na Interface Substrato-fase nemática

4.1 - Introdução

As propriedades de transição da fase nemática-isotrópica em amostras de espessura finita foram estudadas pela primeira vez em 1976 por Ping Sheng [1]. Em seu trabalho, o autor considerou ordem perfeita na interface substrato-cristal líquido ($S = 1$, em que S é o parâmetro de ordem escalar) e utilizou a teoria de Landau - de Gennes para investigar teoricamente a transição na superfície livre de um filme nemático de espessura d . Seu principal resultado foi a previsão da existência de uma espessura crítica d_C abaixo da qual a transição de primeira ordem da fase nemática desaparece. Para comprovar o trabalho de Ping Sheng, K. Miyano [2, 3, 4] efetuou medidas de birrefringência em cristais líquidos termotrópicos a temperaturas acima da temperatura de transição do volume T_K^0 ¹. Porém, em contraste com as suposições de Ping Sheng, os resultados de Miyano são consistentes com $S \cong 0.3$ na superfície, que está longe da suposta ordem perfeita. Por isso, em 1982 outro trabalho visando o estudo das propriedades da transição da fase nemática na superfície, foi publicado por Ping Sheng [5]. Neste último trabalho, o autor considerou a interação entre a parede e as moléculas de cristal líqui-

¹Normalmente, utilizamos T_c para representar a temperatura de transição nemática-isotrópica, mas neste capítulo, para preservar a notação de Ping Sheng, utilizaremos T_K^0 .

do situadas na superfície como sendo dada pelo termo $-gS$, em que g é uma constante de acoplamento. Utilizando novamente a teoria de Landau - de Gennes, Ping Sheng demonstrou a existência de uma região, perto da superfície, em que o parâmetro de ordem é significativamente maior que o parâmetro de ordem do volume e cuja temperatura de transição T_S pode ser maior que a temperatura de transição do volume T_K^0 .

Independentemente, R. Lipowsky [6] investigou fenômenos críticos de superfície por meio de um potencial da forma vS^2 , em que v é uma constante de acoplamento. Este termo é similar àquele da interação incompleta das moléculas [7] situadas perto da superfícies. De acordo com Lipowsky, apesar da transição do volume ser de primeira ordem, o parâmetro de ordem na superfície pode variar continuamente segundo a expressão $|T - T^*|^{\beta_1}$, em que β_1 é um expoente crítico.

Neste capítulo estudamos algumas propriedades da transição da fase nemática na interface substrato-cristal líquido considerando a parte incompleta representada pelo termo $hS_0^2\delta(z)$ [7]. Utilizando a teoria de Landau - de Gennes, mostramos que a interação incompleta tem carácter desalinhante, sendo capaz de originar uma camada perto da superfície em que o parâmetro de ordem pode assumir valores inferiores ao do volume.

A motivação para analisar este problema surge dos diversos recentes estudos sobre cristais líquidos confinados em nanoestruturas [8, 9]. Cristais líquidos confinados em meios porosos têm sido estudados extensivamente e são muito importantes em aplicações tecnológicas [8, 10], pois, como já foi mostrado, o confinamento afeta a ordem molecular. Já foi mostrado também que a transição de fase nemática-isotrópica pode ser fortemente afetada nestas geometrias [11, 12]. Em particular, observam-se mudanças na temperatura de transição e também na ordem das transições [13]. Tais resultados indicam a existência de uma espessura crítica para a qual a transição de primeira ordem desaparece.

4.2 - Parte Teórica

Consideremos uma amostra semi-infinita de cristal líquido na fase nemática, como a que é mostrada na Fig. 4.1. Supomos que o substrato esteja local-

izado em $z = 0$ e que sua superfície tenha sido tratada de tal forma que o alinhamento adquirido pelas moléculas de cristal líquido seja homeotrópico. Consideremos, ainda, que a amostra seja uniforme nas direções x e y .

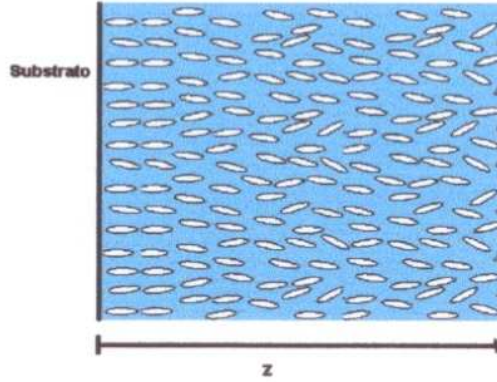


Figura 4.1: Sistema nemático semi-infinito.

O potencial experimentado por uma molécula de cristal líquido proveniente da interação com o substrato é dado por [14]:

$$\nu(\theta, z) = -Q\delta(z)[P_2(\cos(\theta)) + bP_4(\cos(\theta)) + cP_6(\cos(\theta)) + \dots] \quad (4.1)$$

em que Q é uma constante representando a magnitude do potencial, θ é o ângulo entre o eixo longo da molécula e o diretor $\vec{n}$ e as constantes b , c , etc. são os coeficientes do desenvolvimento. A função $\delta(z)$ em (4.1) indica a natureza de curto alcance do potencial, ou seja, somente as moléculas adjacentes ao substrato interagem com o mesmo, o alinhamento das demais moléculas do volume se dá via forças elásticas [15].

A razão de escrever o potencial $\nu(\theta, z)$ na forma vista em (4.1) é que os polinômios de Legendre são uma base completa para qualquer intervalo finito e simétrico. Além do mais, a simetria uniaxial faz com que $P_i(\cos(-\theta)) = P_i(\cos \theta)$, o que resulta em termos pares em $\cos \theta$.

Da série (4.1) consideraremos somente o primeiro termo. Para obter um potencial macroscópico podemos fazer uma média espacial de $\nu(\theta, z)$ sobre muitas moléculas de uma pequena região da amostra. O resultado é

$$\langle \nu(\theta, z) \rangle = -Q\delta(z)S. \quad (4.2)$$

Este potencial deve-se, portanto, à interação da fase nemática com o substrato. Entretanto, como dissemos, existe outra contribuição para o potencial na interface substrato-cristal líquido que é devida à chamada interação incompleta [7]. Esta interação é dada por

$$V = MS^2\delta(z), \quad (4.3)$$

assim, o potencial médio experimentado pelas moléculas na interface é dado por:

$$V_S = -G\delta(z)S + H\delta(z)S^2. \quad (4.4)$$

A situação de $H = 0$, como foi dito, foi investigada por Ping Sheng [5] para os casos das células de espessura finita e infinita. A outra situação em que $G = 0$ foi estudada por Lipowsky [6] para o caso mais geral de fenômenos críticos de superfície em que a transição do volume é de primeira ordem.

Para estudar as consequências do potencial de superfície V_S nas propriedades de transição de fase nemática - isotrópica começamos escrevendo a energia livre da amostra por unidade de área Θ/A . Na teoria de Landau - de Gennes [16], Θ/A é dada por:

$$\frac{\Theta}{A} = \int_0^\infty \left[f(S) + L \left(\frac{dS}{dz} \right)^2 \right] dz - GS_0 + HS_0^2, \quad (4.5)$$

em que

$$f(S) = a(T - T^*)S^2 + BS^3 + CS^4. \quad (4.6)$$

Na expressão (4.5), em que S_0 é o parâmetro de ordem em $z = 0$, A é a área do substrato, T é a temperatura absoluta e a , B , C e L são constantes do composto líquido-cristalino.

Podemos minimizar a expressão (4.5) de duas formas: primeiro variacionalmente em relação a $S(z)$ mantendo-se S_0 fixo, depois com relação a S_0 . O resultado da primeira minimização é a equação

$$f'(S) = 2L \left(\frac{d^2 S}{dz^2} \right). \quad (4.7)$$

Integrando (4.7) em z , obtemos

$$f(S) = L \left(\frac{dS}{dz} \right)^2 + K \quad (4.8)$$

em que K é uma constante que pode ser determinada por meio da condição $(dS/dz)_{z \rightarrow \infty} = 0$. Desta forma, podemos escrever

$$L \left(\frac{dS}{dz} \right)^2 = f(S) - f(S_b) \quad (4.9)$$

em que S_b é o parâmetro de ordem do volume que, por sua vez, é determinado minimizando-se a expressão (4.6). A derivada do parâmetro de ordem dS/dz é positiva se $S_b > S_0$ ou negativa se $S_b < S_0$.

Substituindo-se (4.9) em (4.5) podemos obter:

$$\frac{\Theta}{AaT^*} = F(S_b)D \pm \xi_0 \left[2 \int_{S_0}^{S_b} \sqrt{F(S) - F(S_b)} dS - gS_0 + hS_0^2 \right] \quad (4.10)$$

em que dividimos todos os termos por aT^* . Na equação acima, D é a espessura da amostra, $F(S) = f(S)/(aT^*)$, $g = G/A\xi_0 aT^*$, $h = H/A\xi_0 aT^*$ e $\xi_0 = (L/aT^*)^{1/2}$ é o comprimento de correlação. O primeiro termo em (4.10) é uma forma reescalada da energia livre do volume enquanto o segundo é proporcional à energia livre da superfície Θ_{BL} , que é mostrada abaixo dividida por $Aa\xi_0 T^*$.

$$\frac{\Theta_{BL}}{Aa\xi_0 T^*} = \pm 2 \int_{S_0}^{S_b} \sqrt{F(S) - F(S_b)} dS - gS_0 + hS_0^2. \quad (4.11)$$

Em (4.11) a integral é positiva se $dS/dz > 0$ e negativa se $dS/dz < 0$.

O parâmetro de ordem na superfície S_0 é encontrado através da condição $d\Theta_{BL}/dS_0 = 0$. Esta condição dá origem a duas expressões que são:

$$2\sqrt{F(S_0) - F(S_b)} = -2hS_0 + g \quad (4.12)$$

se $dS/dz < 0$ e

$$2\sqrt{F(S_0) - F(S_b)} = 2hS_0 - g \quad (4.13)$$

se $dS/dz > 0$. No caso de múltiplas raízes de (4.12) ou (4.13) o valor de equilíbrio de S_0 é aquele que minimiza (4.11) com o correspondente sinal.

O parâmetro de ordem como função de z pode ser determinado integrando-se (4.9). O resultado é:

$$\frac{z}{\xi_0} = \pm \int_{S_0}^{S(z)} \frac{dS}{\sqrt{F(S) - F(S_b)}}. \quad (4.14)$$

O sinal da integral em (4.14) é + se $dS/dz > 0$ ou - se $dS/dz < 0$.

4.3 - Resultados Numéricos

4.3.1 O Efeito da Interação Substrato-Cristal Líquido na Transição de Fase Nemática-Isotrópica

Antes de examinar os efeitos da interação incompleta nas propriedades de transição de fase na interface cristal líquido-substrato, analisemos primeiro as conseqüências da interação entre as moléculas de cristal líquido e a parede, medido por g . Para tanto, utilizamos os parâmetros do composto líquido cristalino 4-pentil-4'-cianobifenil (PCB) publicados por Coles [17]: $a = 0.065 \text{ J/cm}^3\text{K}$, $B = -0.53 \text{ J/cm}^3$, $C = 0.98 \text{ J/cm}^3$, $L = 4.5 \times 10^{-14} \text{ J/cm}$ e $T^* = 307.14 \text{ K}$. Assim procedendo, obtemos os resultados de Ping Sheng [5].

Na Fig. 4.2 mostramos o parâmetro de ordem da superfície S_0 em função da diferença de temperatura $T - T_K^0$ para diversas magnitudes do potencial de interação com a parede g . T_K^0 é a temperatura de transição do volume. Para o PCB, $T_K^0 = 308.24 \text{ K}$. Como podemos ver, se $g \leq g_0 = 0.0056$ ($= 0.0561 \text{ erg/cm}^2$) e $T > T_K^0$, a ordem em toda a amostra sofre uma brusca transição, ainda que em uma região perto da superfície persista alguma ordem orientacional. O volume, ao contrário, se torna isotrópico.

A ordem remanescente perto da interface, que ocorre em razão da interação das moléculas de cristal líquido com o substrato, já havia sido demonstrada teoricamente pelo próprio Ping Sheng em seu trabalho de 1976 [1]. Entretanto, nessa nossa perspectiva, que estamos re-analisando, se $g_0 < g \leq g_c = 0.01078$ ($= 0.108 \text{ erg/cm}^2$), a interação cristal líquido-substrato pode dar origem a uma transição de fase de primeira ordem na superfície inde-

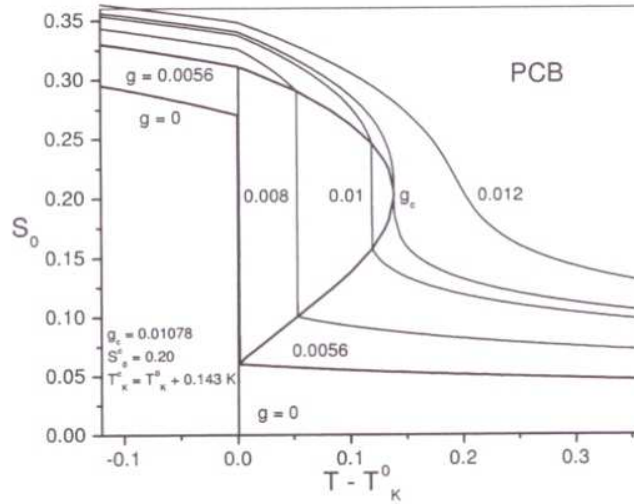


Figura 4.2: Parâmetro de ordem na superfície S_0 em função da diferença entre a temperatura absoluta T e a temperatura de transição do volume T_K^0 .

pendente do volume. Seja T_S a temperatura de transição perto da interface substrato-cristal líquido. Se $T_K^0 < T < T_S$, o volume é isotrópico mas perto da interface a ordem não sofreu nenhuma transição. Somente quando $T > T_S > T_K^0$ a ordem na parede sofre uma transição de primeira ordem. Neste caso, a interação entre a fase nemática e o substrato é relativamente forte e a superfície adquire comportamento próprio.

Finalmente, se $g \geq g_c$ nenhum salto em S_0 é observado. O potencial g_c é portanto um potencial crítico.

A situação em que $g \leq g_0$ pode ser acompanhada na Fig. 4.3 na qual mostramos o perfil do parâmetro de ordem $S(z)$ no interior de uma amostra de espessura $D = 100\xi_0$. Para o PCB, $\xi_0 = 5 \text{ \AA}$ [5]. Utilizando $g = 0.004$ ($\approx 0.04 \text{ erg/cm}^2$) as curvas (a) e (b) referem-se, respectivamente, a temperaturas ligeiramente inferior e superior à da transição do volume T_K^0 . Como podemos ver, tanto o volume quanto a superfície mudam de fase em $T = T_K^0$; o volume se torna isotrópico, enquanto que a superfície sofre uma brusca transição. A fase em que a superfície permanece ordenada depois da transição é chamada de fase paranemática.

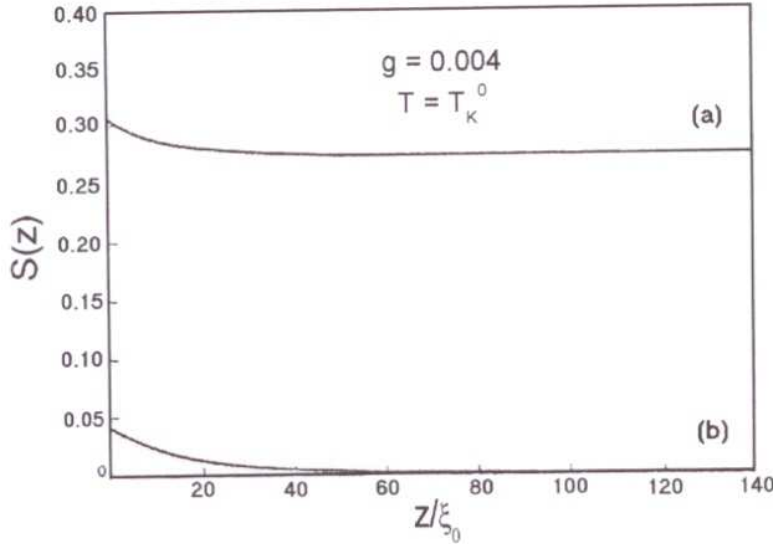


Figura 4.3: Perfil do parâmetro de ordem $S(z)$ no interior de uma amostra de espessura $D = 100\xi_0$ para $g = 0.004$. A curva (a) refere-se a uma temperatura T ligeiramente inferior a T_K^0 e a curva (b) a uma temperatura T ligeiramente superior.

Na Fig. 4.4 mostramos o perfil do parâmetro de ordem da situação em que $g_0 < g < g_c$ para o mesmo potencial $g = 0.008$ ($= 0.0801 \text{ erg/cm}^2$). Neste caso, com o aumento da temperatura T , observa-se primeiro a transição do volume em $T = T_K^0$. Entretanto, perto da superfície a ordem nemática permanece inalterada (a). Se a temperatura T é aumentada de $0.049K$ acima da temperatura de transição do volume T_K^0 , observa-se a transição de primeira ordem nas imediações da interface substrato-cristal líquido (b).

Como acabamos de ver, a ordem molecular em uma interface substrato-cristal líquido é significativamente maior que no volume. Isto decorre da interação das moléculas de cristal líquido com o substrato, que é medido por g . Na seção seguinte incluímos a interação incompleta $hS^2\delta(z)$ no potencial de interação na superfície V_S e examinamos sua influência na ordem molecular perto do substrato.

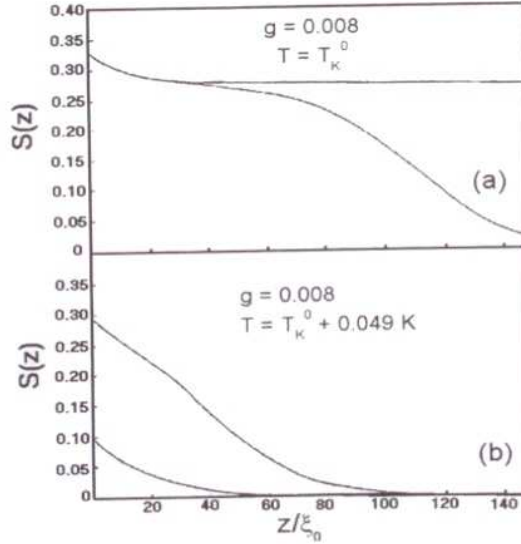


Figura 4.4: Perfil do parâmetro de ordem para $g = 0.008$. (a) Transição do volume ocorre em $T = T_K^0$ mas a superfície continua organizada. (b) A temperatura $0.049K$ acima de T_K^0 a superfície também sofre transição.

4.3.2 O Efeito da Interação Incompleta na Transição de Fase perto da interface substrato-cristal líquido

Nesta seção, mostramos que se $h > 0$ algumas mudanças na ordem molecular na interface substrato-cristal líquido são verificadas. Tal modificação se refere à diminuição da ordem na interface cristal-líquido-substrato que revela o carácter desalinhante do potencial h . Este carácter pode ser visto na Fig. 4.5, na qual mostramos o perfil do parâmetro de ordem no interior de uma amostra de espessura $50\xi_0$ para $g = 0.004$ e diversos valores de h .

A temperatura T utilizada na confecção deste gráfico é ligeiramente inferior à temperatura de transição do volume T_K^0 , ou seja, o volume está na fase nemática. Como podemos ver, perto da interface a ordem é significativamente reduzida com o aumento de h . A consequência disso na transição de fase desta região pode ser vista na Fig. 4.6 onde mostramos o parâmetro de ordem $S(z)$ em função de z para $g = 0.004$ e $h = 0.014$ ($= 0.14 \text{ erg/cm}^2$) para duas temperaturas: uma logo abaixo da temperatura de transição do volume

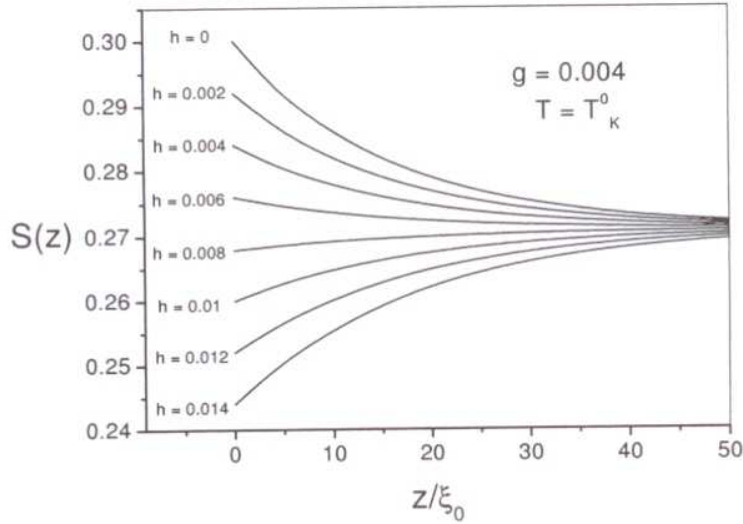


Figura 4.5: Perfil do parâmetro de ordem para diversos valores de h . Em todos os casos $S(z) \rightarrow S_b$ quando $z \rightarrow \infty$.

T_K^0 e outra logo acima. Como o esperado, ambos S_0 e S_b experimentam um salto depois da transição.

Em virtude de sua tendência em desalinhar as moléculas no meio líquido cristalino, a interação incompleta causa o aumento do valor da magnitude g_0 que, como vimos, é o potencial mínimo a partir do qual T_S se torna superior a T_K^0 . Como podemos ver na Fig. 4.7, g_0 é uma função crescente de h , (quase linear). Este comportamento é explicado pelo papel da interação incompleta, que é o de reduzir o parâmetro de ordem na superfície S_0 .

De forma semelhante, o potencial g_c , que é o potencial a partir do qual a transição de primeira ordem desaparece, também é uma função crescente de h . Mostramos este potencial em função de h na Fig. 4.8. O aumento de g_c indica o carácter oposto da interação substrato-cristal líquido g em relação à interação incompleta h ; pois valores cada vez maiores de h são necessários para causar mudança na ordem da transição.

Outra consequência da interação incompleta é a diminuição da temperatura de transição na superfície T_S . Na Fig. 4.9, T_S é mostrada em função de h .

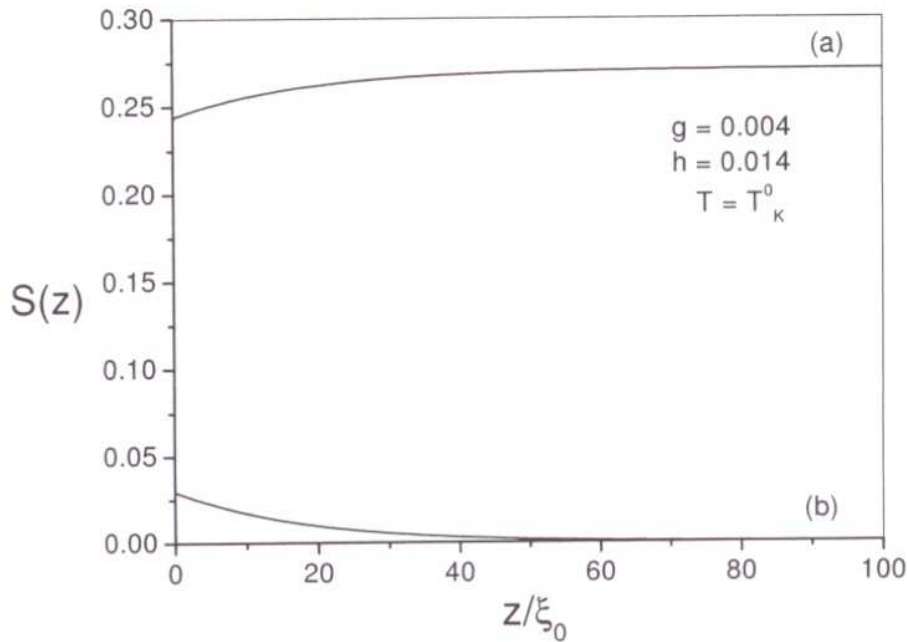


Figura 4.6: Perfil do parâmetro de ordem no interior de uma amostra de espessura $100\xi_0$. (a) A temperatura T é ligeiramente inferior à temperatura de transição do volume T_K^0 . (b) A temperatura é ligeiramente superior a T_K^0 .

Em resumo, o efeito da parte incompleta na fase nemática é o de diminuir a ordem nas imediações da superfície e, conseqüentemente, a temperatura de transição. Porém, neste capítulo, utilizamos uma forma localizada para os potenciais na superfície. No capítulo seguinte, utilizando uma versão local da teoria de Maier-Saupe, empregamos estes potenciais em uma forma mais realística na qual tanto a parte incompleta como a interação da fase nemática com o substrato dependem do inverso da distância z da parede elevada ao cubo.

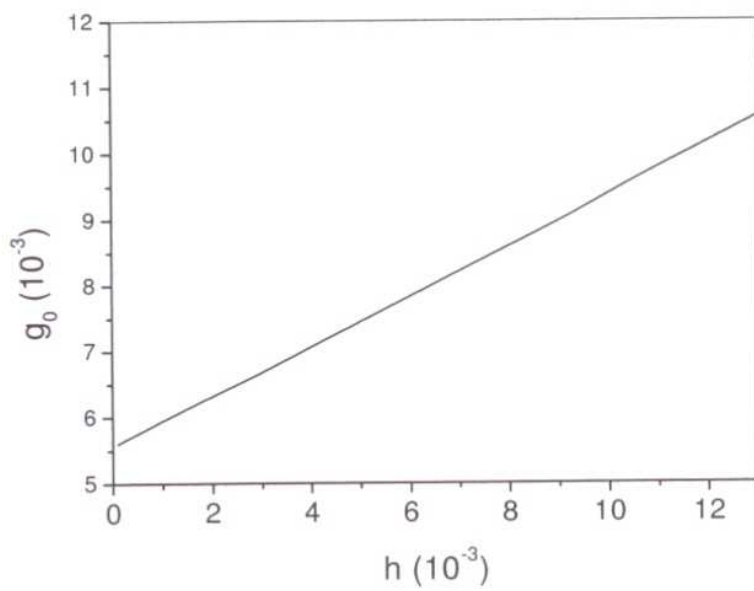


Figura 4.7: Dependência de g_0 com a interação incompleta h .

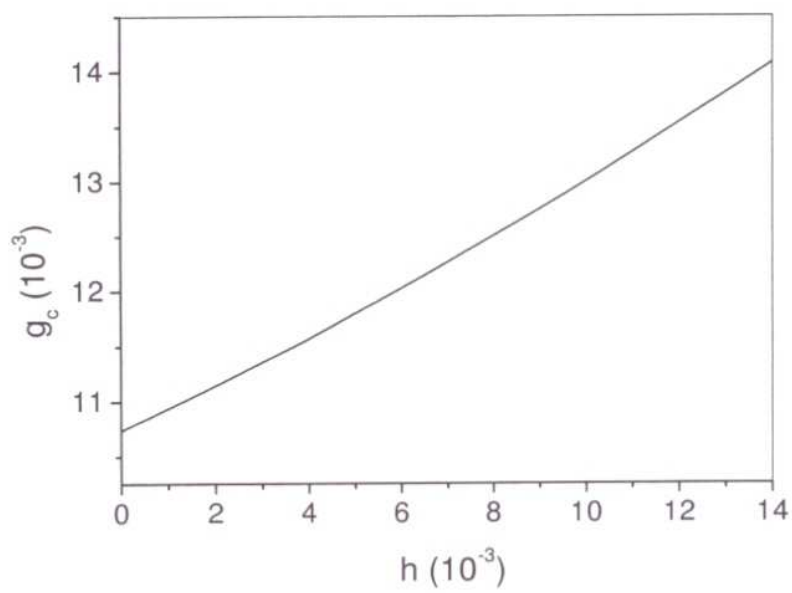


Figura 4.8: Magnitude crítica de interação substrato - cristal líquido g_c em função da interação incompleta h .

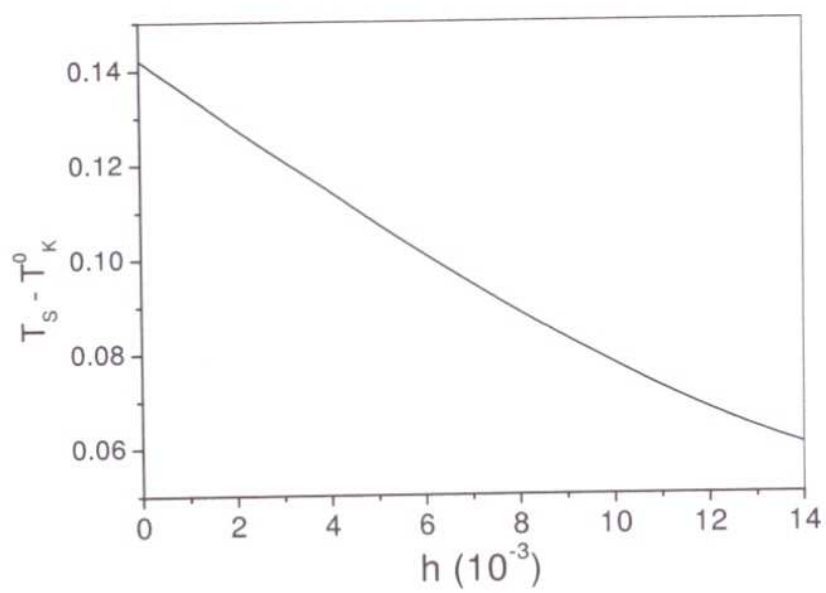


Figura 4.9: Dependência da diferença da temperatura crítica $T_S - T_K^0$ com a interação incompleta h .

Referências Bibliográficas

- [1] Ping Sheng, Phys. Rev. Lett. 37, 1059 (1976).
- [2] K. Miyano, Phys. Rev. Lett. 43, 51 (1979).
- [3] K. Miyano, J. Chem. Phys. **71**, 4108 (1979).
- [4] J. C. Tarczon and K. Miyano, J. Chem. Phys. **73**, 1994 (1980).
- [5] Ping Sheng, Phys. Rev. A 26, 1610, (1982).
- [6] R. Lipowsky, Phys. Rev. Lett. 49, 1575 (1982).
- [7] G. Barbero and L. R. Evangelista, Phys. Rev. E 65, 031708 (2002).
- [8] K. Robbie, D. J. Broer, and M. Brett, Nature 399, 764 (1999).
- [9] R. W. Kelsall, A. Pecchia, A. Bourlange, B. Movaghar, S. D. Evans, B. J. Hickey, and N. Boden, Physica E 17, 654 (2003).
- [10] *Liquid Crystals in Complex Geometries*, edited by G. P. Crawford and S. Zumer, (Taylor and Francis, London, 1996).
- [11] G. S. Iannacchione, G. P. Crawford, S. Zumer, J. W. Doane, and D. Finotello, Phys. Rev. Lett. 71, 2595 (1993).
- [12] G. S. Iannacchione, S. Qian, and D. Finotello, Phys. Rev. E. 56, 554 (1997).
- [13] K. Uzelac, A. Hasmy, and R. Jullien, Phys. Rev. Lett. 74, 422 (1995).
- [14] P. J. Wojtowicz, Phys. Rev. A 14, 1883 (1976).

- [15] F. C. Frank, Discuss. Faraday Soc. 25, 19 (1958).
- [16] Ver capítulo 2.
- [17] H. J. Coles, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 49, 67 (1978).
- [18] I. Haller, J. Chem. Phys. 57, 1400 (1972).
- [19] F. J. Kahn, Appl. Phys. Lett. 22, 386 (1973).
- [20] J. L. Janning, Appl. Phys. Lett. 21, 173 (1973).
- [21] F. J. Kahn, G. N. Taylor, and H. Schonhorn, *Proceedings of the IEEE* 61, 823 (1973).
- [22] W. Urbach, M. Boix, and E. Guyon, Appl. Phys. Lett. 25, 479, (1974).
- [23] I. Haller, Appl. Phys. Lett. 24,349, (1974).
- [24] Hitoshi Mada and Shunsuke Kobayashi, Appl. Phys. Lett. 35, 4 (1979).
- [25] H. A. van Sprang, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 97, 255, (1983).

Capítulo 5

Efeito da Interação Incompleta na Transição Nemática-Isotrópica na Interface Substrato-Fase Nemática

5.1 - Introdução

No capítulo anterior, adotamos um sistema semi-infinito e analisamos o efeito da interação incompleta nas transições da fase nemática utilizando a teoria de Landau-de Gennes. Naquele caso, os potenciais de superfície eram localizados na interface. Neste capítulo utilizamos uma versão da teoria de Maier - Saupe (MS), em que a auto - consistência é localmente imposta, para estudar as transições da fase nemática em uma célula de espessura d . Com potenciais dependentes da distância da interface, o problema é mais fácil de ser resolvido empregando a teoria de Maier-Saupe. Este é o motivo de não utilizarmos a teoria de Landau-de Gennes neste caso. A motivação para analisar este problema com a abordagem de MS é que, enquanto os potenciais considerados no capítulo anterior e em outros trabalhos publicados na literatura, [1, 2, 3, 4, 5] são localizados na interface, o potencial que consideramos neste capítulo penetra no volume até distâncias da ordem do intervalo de alcance das forças

moleculares. Desta forma, consideramos um potencial mais realístico que os previamente empregados.

Da mesma forma que no capítulo anterior, a contribuição linear em S refere-se à interação entre a fase nemática e o substrato. Já a contribuição quadrática deve-se à interação incompleta entre as moléculas que formam o meio nemático.

Alguns resultados obtidos neste capítulo são semelhantes aos do capítulo anterior. Pode ser verificado, por exemplo, que a energia de superfície faz com que o parâmetro de ordem seja superior ou inferior ao parâmetro de ordem do volume. Já a temperatura de transição no meio da célula, quando influenciada pela superfície, pode ser tanto superior à temperatura de transição do volume T_c quanto inferior. Este último resultado não é apresentado no capítulo anterior e não pode ser obtido no contexto de uma teoria como a de Landau - de Gennes.

5.2 - Modelo Molecular com a Interação Incompleta

Como vimos no capítulo 3, na abordagem de Maier - Saupe [6, 7, 8] o potencial V_{MS} experimentado por uma molécula de cristal líquido na fase nemática é dado por:

$$V_{MS} = -v_0 \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) S, \quad (5.1)$$

em que θ é o ângulo entre o eixo longo da molécula e o diretor, v_0 é o parâmetro molecular de Maier-Saupe e S é o parâmetro de ordem que é determinado por meio da equação auto-consistente:

$$S = \frac{\int_0^1 d(\cos \theta) P_2(\cos \theta) \exp \left(-\frac{V_{MS}}{k_B T} \right)}{\int_0^1 d(\cos \theta) \exp \left(-\frac{V_{MS}}{k_B T} \right)}. \quad (5.2)$$

Em (5.2) k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. Na abordagem de MS a temperatura de transição do volume é $T_c = 0.2202v_0/k_B$.

A energia livre é:

$$F = \frac{1}{2} N v_0 S^2 - N k_B T \ln \left[2 \int_0^1 d(\cos \theta) \exp \left(-\frac{V_{MS}}{k_B T} \right) \right]. \quad (5.3)$$

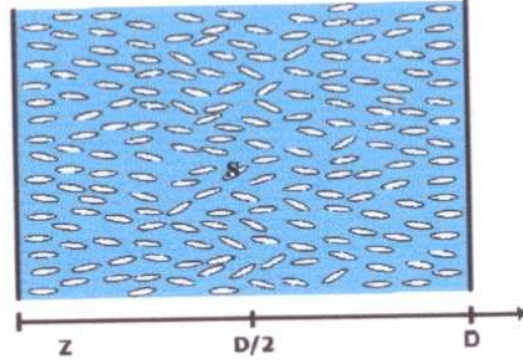


Figura 5.1: Célula de cristal líquido.

Consideremos um sistema líquido-cristalino na fase nemática entre dois substratos idênticos, como mostrado na Fig. 5.1. Supomos que a amostra seja uniforme nas direções x e y e que os substratos estejam localizados em $z = 0$ e $z = d$. Consideremos ainda que os substratos tenham recebido o mesmo tratamento e que o alinhamento adquirido pelas moléculas em ambas as interfaces seja homeotrópico [9]. Para descrever o comportamento do parâmetro de ordem nas interfaces bem como seu perfil no interior da amostra, podemos fazer uma extensão do modelo de Maier-Saupe. Para isso consideremos as duas contribuições para o potencial de superfície: a interação entre as moléculas de cristal líquido e a parede e a interação incompleta experimentada pelas moléculas situadas perto da superfície [10, 11]. Designemos por μ a magnitude da primeira interação. O potencial V_C experimentado por uma molécula, digamos 1, no interior da amostra de espessura d é, portanto,

$$V_C = -v_0 \left[\left(1 - \frac{1}{Z^3} \right) S - \frac{S}{(D-S)^3} + \frac{\mu}{Z^3} + \frac{\mu}{(D-Z)^3} \right] \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta_1 - \frac{1}{2} \right), \quad (5.4)$$

em que $Z = 2z/r_0$ e $D = 2d/r_0$. O parâmetro r_0 aqui é uma dimensão molecular típica que representa o raio de interação de van der Waals [10, 11].

Em (5.4) as contribuições para o potencial V_C , dependentes de Z^{-3} e de $(Z - D)^{-3}$, estão conectadas à interação das moléculas com o substrato ou com a interação incompleta nemática-nemática. É possível reescrever V_C na forma

$$V_C = V_{MS} + V_S, \quad (5.5)$$

em que V_{MS} é o potencial de MS de um sistema nemático sem influência das paredes. V_S leva em conta o efeito da interface e conforme (5.4) é dado por

$$V_S = -v_0(\mu - S) \left[\frac{1}{Z^3} + \frac{1}{(D - Z)^3} \right] P_2(\cos \theta). \quad (5.6)$$

Da Eq. (5.6) entende-se que se μ é maior que todos os possíveis parâmetros de ordem S , a presença da superfície reforça a ordem nemática. Neste caso, espera-se que a temperatura de transição da fase nemática para uma amostra de espessura finita seja maior do que a que se observaria se não houvesse influência da interface. Ao contrário, se μ é menor que S , o potencial efetivo da fase nemática é reduzido com relação a V_{MS} , e, conseqüentemente, a temperatura de transição da fase nemática é menor do que se não houvesse influência da interface. Para valores particulares de μ , comportamentos não monotônicos podem ser observados.

A equação auto-consistente resultante é

$$S = \frac{\int_0^1 d(\cos \theta) P_2(\cos \theta) \exp\left(-\frac{V_C}{k_B T}\right)}{\int_0^1 d(\cos \theta) \exp\left(-\frac{V_C}{k_B T}\right)}. \quad (5.7)$$

A energia livre correspondente pode ser escrita como [12]:

$$\begin{aligned} F = & \frac{1}{2} N v_0 S^2 - \frac{1}{2} N v_0 \frac{S^2}{Z^3} - \frac{1}{2} N v_0 \frac{S^2}{(D - Z)^3} \\ & - N k_B T \ln \left[2 \int_0^1 d(\cos \theta) \exp\left(-\frac{V_{SL}}{k_B T}\right) \right]. \end{aligned} \quad (5.8)$$

A solução de equilíbrio do parâmetro de ordem S é aquela que satisfaz a Eq. (5.7) e que minimiza a expressão (5.8). Estamos supondo que a relação auto-consistente local, Eq. (5.7), seja válida [10].

5.3 - Resultados Numéricos

A equação (5.7) foi resolvida numericamente para $z = D/2$, isto é, no meio da amostra. O resultado é mostrado em função da temperatura reduzida $t = T/T_c$ na Fig. 5.2 para um valor ilustrativo de $\mu (= 0.5)$ e diversas espessuras $D = 2d/r_0$.

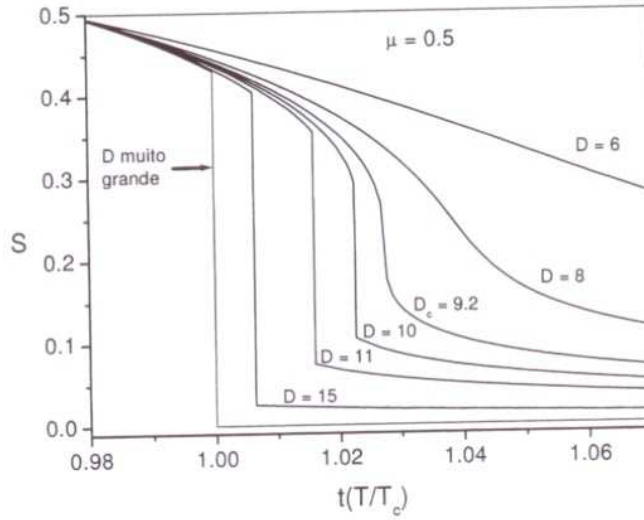


Figura 5.2: Dependência do parâmetro de ordem S em $z = D/2$ com temperatura reduzida t para diferentes espessuras D da célula.

Como podemos ver, as transições no meio da amostra ocorrem em temperaturas superiores à temperatura de transição do volume $t_V (= 1)$ de uma amostra de espessura infinita. Para espessuras pequenas, a influência do substrato faz t_C aumentar até $D_C = 9.2$, espessura para a qual a transição desaparece. A temperatura de transição depende de μ . Na Fig. 5.3 a temperatura de transição t_C é mostrada em função da espessura da célula D para diferentes valores de μ . Para valores pequenos de μ (isto é, valores como $\mu = 0.1$ e $\mu = 0.15$), as transições em $z = D/2$ ocorrem a temperaturas inferiores a t_B . Se μ aumenta, t_C se torna maior que 1 e tende a unidade para D grande. Este comportamento é explicado pela competição entre o potencial e a interação incompleta. De fato, a primeira contribuição depende de S^2 ,

enquanto a segunda é linear nesta quantidade. Em particular, a situação de $\mu = 0$ não corresponde ao potencial molecular usual, porque a interação incompleta entre as moléculas de cristal líquido reduz o potencial efetivo das moléculas localizadas nas imediações das interfaces. Desta forma, estas interações não são apenas ingredientes novos na teoria, mas representam a natureza física da interação em uma maneira melhor [10].

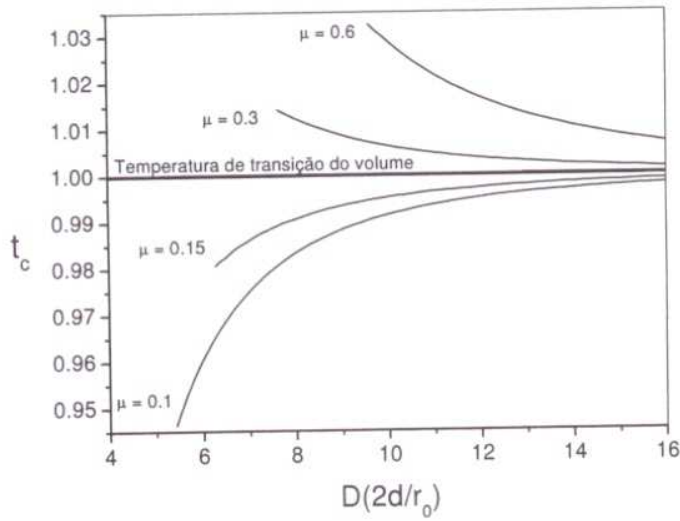


Figura 5.3: Dependência da temperatura de transição t_c no meio da amostra com a espessura da célula D para diferentes valores de μ .

A Fig. 5.3 mostra o perfil do parâmetro de ordem para dois valores representativos do potencial de interação com a parede: $\mu = 0.5$ e $\mu = 0.25$. A temperatura é $t = 0.999$ e a espessura da amostra é ($D = 40$); portanto, a orientação no meio da amostra não é influenciada pelas interfaces. Para $\mu = 0.5$ o potencial do substrato é suficientemente forte para organizar as moléculas apesar de a interação incompleta trabalhar na direção oposta. Por esta razão o parâmetro de ordem nas imediações de cada um dos substratos é maior que no meio da célula. Se $\mu = 0.25$, o potencial da parede não é tão forte e, portanto, a interação incompleta das moléculas faz com que o parâmetro de ordem nas interfaces seja menor que no meio da célula. Em ambos os casos S é constante em $Z = d/2$.

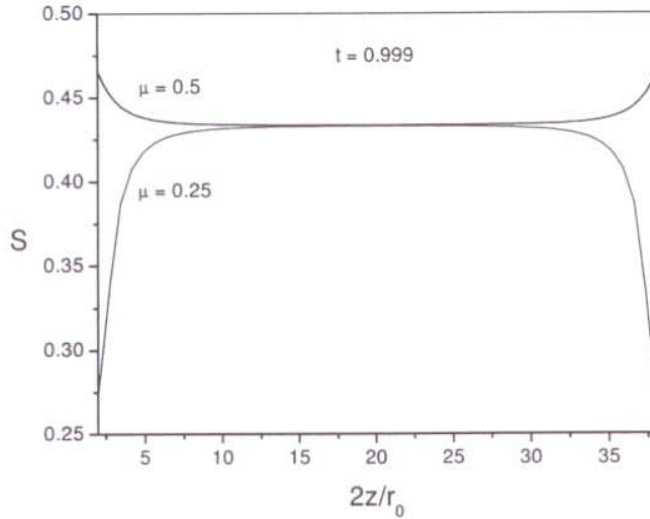


Figura 5.4: Perfil do parâmetro de ordem S no interior de uma amostra de espessura $D = 40$ para $\mu = 0.25$ e $\mu = 0.5$.

Resumindo, a influência da interação incompleta em uma célula de cristal líquido nemático de espessura finita é investigada. O potencial efetivo experimentado por uma molécula de cristal líquido no meio nemático leva em conta sua interação com o substrato assim como a interação incompleta com as demais moléculas situadas nas imediações da interface. Devido a interação incompleta, que é positiva, a ordem orientacional perto da interface pode ser inferior à do volume. Além disso, a transição de fase no meio da amostra pode ocorrer a temperatura inferior ou superior à temperatura de transição do volume t_V , dependendo do valor da magnitude do potencial. Os cálculos foram efetuados supondo a validade da relação auto-consistente para determinar a dependência espacial do parâmetro de ordem assim como sua dependência com a temperatura. Este modelo pode ser útil para explicar o comportamento da fase nemática confinada em nanoestruturas, onde as espessuras envolvidas são de alguns comprimentos moleculares.

No próximo capítulo, deixamos o problema de transição de fase para tratar de um outro problema também muito importante, sobre o alinhamento dos cristais líquidos em superfícies sólidas. A obtenção de uma configuração

uniforme do diretor, conseguida com o alinhamento da fase líquido - cristalina, é fundamental tanto do ponto de vista tecnológico como no que se refere às pesquisas sobre os cristais líquidos.

Referências Bibliográficas

- [1] Ping Sheng, Phys. Rev. Lett. 37, 1059 (1976).
- [2] Ping Sheng, Phys. Rev. A 26, 1610, (1982).
- [3] A. Poniewierski and T. J. Sluckin, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 111, 373 (1984).
- [4] A. Poniewierski and T. J. Sluckin, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 126, 143 (1985).
- [5] A. Poniewierski and T. J. Sluckin, Liquid Crystals, 2, 281 (1987).
- [6] W. Maier and A. Saupe, Z. Naturforsch. 13a, 564 (1958).
- [7] W. Maier and A. Saupe, Z. Naturforsch. 14a, 882 (1959).
- [8] W. Maier and A. Saupe, Z. Naturforsch. 15a, 287 (1960).
- [9] J. Cognard, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 78, Suppl. Ser. 1, (1982).
- [10] G. Barbero and L. R. Evangelista, Phys. Rev. E 65, 031708 (2002).
- [11] Ver capítulo 2, pag. 31
- [12] Ver capítulo 2, pag. 27

Capítulo 6

Modelo Teórico para a Descrição da Anisotropia Fotoinduzida em Sistemas Poliméricos Fotosensíveis

6.1 Introdução

No capítulo 1, descrevemos os principais aspectos do fenômeno de fotoisomerização do azobenzeno. Como dissemos, verifica-se que, mediante a incidência de luz polarizada de comprimento de onda apropriado, os eixos longos das moléculas de azobenzeno tendem a se alinhar na direção ortogonal à direção da polarização da luz. O mecanismo do processo de fotoreorientação, embora bastante estudado, ainda não é bem compreendido. De acordo com a literatura, os ciclos de fotoisomerização trans-cis-trans, característicos do azobenzeno, podem fazer com que a direção do eixo longo destes radicais [1, 2, 3, 4, 5] se alinhem ortogonalmente à direção da polarização da luz incidente. Este efeito, porém, é seletivo; observa-se que os radicais paralelos à polarização da luz experimentam uma reorientação mais efetiva enquanto aqueles perpendiculares simplesmente não se movem. O fenômeno da fotoreorientação é verificado também em sistemas nos quais nem todas as moléculas

são fotosensíveis. Neste caso, a reorientação das moléculas não-fotosensíveis ocorre pela influência das moléculas fotosensíveis vizinhas.

Neste capítulo, apresentamos uma hipótese com a qual tentamos descrever teoricamente o mecanismo de fotoreorientação em sistemas poliméricos constituídos de moléculas que sofrem o processo trans-cis via radiação linearmente polarizada. Algumas importantes quantidades físicas, como a absorbância e a energia de ancoramento azimutal, são calculadas e confrontadas com resultados experimentais encontrados na literatura.

6.2 - O Modelo

Consideremos um filme isotrópico de polímeros contendo azobenzeno. Como sabemos, as moléculas de azobenzeno são capazes de mudar sua conformação (trans-cis) por meio da iluminação com luz linearmente polarizada e de comprimento de onda apropriado [6]. Supomos que a direção de seus momentos de dipolo $\vec{\mu}$ coincidam com seus eixos longos e que a direção da polarização da luz $\vec{l}$ seja paralela ao eixo x . Seja $t_{\max}$ o tempo total de iluminação do sistema e Θ o ângulo entre $\vec{l}$ e $\vec{\mu}$. Supomos, ainda, que as moléculas de azobenzeno estejam todas dispostas no plano $x-y$ e que o movimento ocorra somente neste plano.

Por causa da anisotropia inicial, os eixos longos das moléculas estão aleatoriamente distribuídos na amostra. Seja n_i o número de moléculas cujos eixos longos (ou os momentos de transição) se dispõem inicialmente na direção ν_i , em que ν_i é o ângulo em relação à direção da polarização da luz. Temos, portanto, que

$$n_1 = n_2 = \dots = n_K \quad (6.1)$$

e

$$n_1 + n_2 + \dots + n_K = N, \quad (6.2)$$

em que N é o número total de moléculas fotosensíveis no sistema e i se refere à i -ésima direção que pode variar de $-\pi/2$ a $\pi/2$ na superfície. A idéia é descrever a evolução temporal de Θ_i com a finalidade de calcular importantes quantidades físicas como a absorbância e a energia de ancoramento azimutal efetiva, entre outras.

Para obter Θ_i consideramos a equação de balanço de torque para cada molécula na superfície

$$\Gamma_{\text{vis}} + \Gamma_{\text{rad}} + \Gamma_s = 0. \quad (6.3)$$

Em (6.3), Γ_{vis} é o torque viscoso, resistente ao movimento que supomos ser linear com a velocidade angular. Ou seja

$$\Gamma_{\text{vis}} = -\lambda_s \frac{d\theta_i}{dt},$$

em que λ_s é a viscosidade efetiva na superfície. O torque Γ_{rad} é suposto originar-se da interação entre a molécula fotossensível e sua vizinhança durante os ciclos de fotoisomerização trans-cis-trans. Como é sabido, a fotoreação molecular causa mudança em algumas propriedades moleculares como a estrutura eletrônica, a forma geométrica, a polarização e a direção do momento de transição [1]. De fato, uma descrição simples sobre o que supomos que deve acontecer na superfície na presença de iluminação é o seguinte: Quando uma molécula no estado trans absorve radiação, isto é feito com uma probabilidade proporcional a $(\vec{l} \cdot \vec{\mu})^2$ [7, 1]. Depois que a radiação é absorvida, a molécula muda sua conformação para o estado cis, podendo, em seguida, voltar ao estado trans. Mas quando a molécula no estado cis volta ao estado trans, sua posição angular no plano não é a mesma que a anterior. De acordo com a literatura, a alta repetição destes ciclos de fotoisomerização trans-cis-trans pode ser conseguida com iluminação visível [2]. Assim, a taxa de variação de sua posição angular deve ser proporcional à absorbância. Por essa razão, neste trabalho supomos que Γ_{rad} possa ser escrito como

$$\Gamma_{\text{rad}} \propto \cos^2(\theta_i + \nu_i),$$

em que $\Theta_i(t) = \theta_i(t) + \nu_i$. Portanto, o mecanismo para explicar a rotação das moléculas é o processo de absorção, acompanhado por uma mudança da conformação resultante dos ciclos de fotoisomerização. Um modo equivalente para entender o fenômeno é tratá-lo como um problema de mistura de dois líquidos, da seguinte forma. Supomos que, na ausência de radiação, as moléculas estejam em um estado uniforme, caracterizado por algum potencial de interação $V = V_{T-T}$ entre moléculas trans, com o momento de

transição paralelo aos seus eixos longos. Quando começa o processo de iluminação, parte das moléculas muda do estado trans para o estado cis, no qual a direção do momento de transição não é coincidente com a direção do eixo longo. Como consequência, encontra-se um estado novo, formado pela mistura de moléculas trans e cis, cujo potencial de interação pode ser escrito, em primeira aproximação, como [8]

$$V = V_{T-T} + V_{C-C} + V_{C-T},$$

cujos coeficientes são proporcionais à taxa de absorção, já que elas dependem da concentração relativa de moléculas cis/trans na mistura. Esta nova configuração é caracterizada por outra direção preferencial, isto é, quando as moléculas excitadas voltam à configuração inicial, um novo estado estável é encontrado, mas este novo estado é diferente do estado inicial. Este mecanismo pode ser interpretado como resultante do torque conectado com a transição trans-cis, induzida pela luz, e fortemente dependente da absorção da luz, como apresentado acima.

Finalmente, o termo Γ_s age como um termo de reação que vem da interação entre polímeros na superfície [9, 10]. Admitiremos este termo como sendo uma quantidade a ser determinada a partir do dado experimental. Na verdade, é observado que depois de um certo tempo de iluminação, t_s , o sistema alcança a saturação.

A equação de balanço de torque (6.3) pode ser escrita na forma da seguinte equação diferencial de primeira ordem:

$$\frac{d\theta_i}{dt} = \alpha \cos^2(\theta_i + \nu_i) - \gamma \quad (6.4)$$

em que $\theta_i = \theta(t)_i$ e $\Theta(t)_i = \theta(t)_i + \nu_i$. É importante notar, entretanto, que a Eq. (6.4) trata da evolução temporal do ângulo que os eixos longos das moléculas de azobenzeno fazem com a direção da polarização da radiação. Portanto, a Eq. (6.4) não é aplicável quando $\alpha \cos^2(\theta_i + \nu_i) < \gamma$. Esta situação reflete o caso em que a intensidade da radiação incidente $I < I_{\min}$, em que $I_{\min}$ é a intensidade mínima de luz incidente para que haja movimento angular no filme [7].

Em (6.4), os parâmetros α e γ são velocidades angulares efetivas. α é uma velocidade angular constante que depende do sistema considerado,

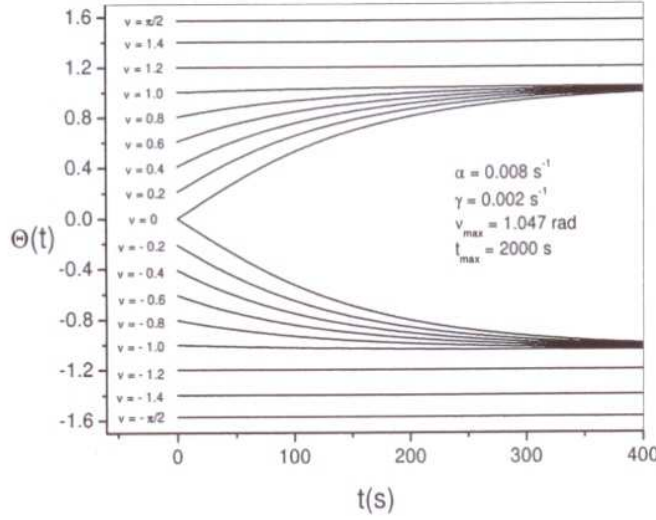


Figura 6.1: Simulação do comportamento temporal da direção dos eixo fácil devido as moléculas inicialmente dispostas na direção ν .

do coeficiente de absorção da molécula fotosensível, da temperatura e da intensidade da radiação. Em sistemas nos quais nem todas as moléculas são fotosensíveis, α pode depender também da concentração das moléculas que são fotossensíveis. O parâmetro γ tem sua origem na interação efetiva entre polímeros na superfície. Seu papel é o de descrever outra observada resistência do sistema em mudar a direção de seu eixo fácil. Este parâmetro depende da temperatura e da concentração das moléculas fotossensíveis.

Como consequência da saturação de $\theta(t)$ com o tempo, imposta pelo parâmetro γ , a Eq. (6.4) dá origem também a uma saturação angular; fazendo $d\theta_i/dt = 0$ e $\theta = 0$, encontramos um valor que denominaremos $\nu_{\max}$. As moléculas cujos eixos longos estão dispostos com $\nu \geq \nu_{\max}$ não giram com a iluminação. Portanto, para descrever o processo de fotoreorientação usamos as seguintes equações:

$$\begin{cases} |d\theta_i/dt| = \alpha \cos^2(\theta_i + \nu_i) - \gamma, & |\nu_i| < \nu_{\max}, \\ \theta_i = 0, & |\nu_i| \geq \nu_{\max}, \end{cases} \quad (6.5)$$

em que os módulos estão presentes para garantir as soluções negativas, que são devidas à isotropia inicial do filme e a paridade da função cosseno. Isto significa que para n_i moléculas inicialmente dispostas em ν_i que giram para $\theta_i + \nu_i$, existem n_i moléculas dispostas inicialmente em $-\nu_i$, que giram em direção a $-\theta_i - \nu_i$. As Eqs. (6.5) dão soluções de θ quando ν varia de $\nu = -\pi/2$ até $\pi/2$.

A Fig. 6.1 mostra $\Theta(t) = \theta(t) + \nu$ para os ilustrativos valores $\alpha = 0.008 \text{ s}^{-1}$, $\gamma = 0.002 \text{ s}^{-1}$, $t_S = 2000\text{s}$ e vários ν . O valor calculado de $\nu_{\max}$ para estes parâmetros é 1.047 radianos. Como podemos ver, moléculas cujos eixos longos fazem um ângulo com módulo $|\nu| < \nu_{\max}$ com a polarização da luz, giram em direção a $\nu_{\max}$. Aquelas satisfazendo $|\nu| \geq \nu_{\max}$ nenhum movimento angular é esperado. O movimento mais expressivo ocorre para aquelas moléculas paralelas à polarização da luz ($\nu = 0$), devido a maior probabilidade de absorção dos fótons incidentes.

Das Eqs. (6.5) podemos calcular a absorbância de luz polarizada A de uma amostra medida em um ângulo arbitrário φ que pode variar de 0 a 2π . Esta absorbância pode ser escrita como:

$$A = \sum_{i=1}^{K/2} \frac{\beta}{K} [\cos^2(\theta_i + \nu_i - \varphi) + \cos^2(\theta_i + \nu_i + \varphi)] \quad (6.6)$$

em que β é uma constante que depende do coeficiente de absorção. O segundo termo na soma (6.6) está presente por causa da mencionada metade das moléculas que se orientam em ângulos negativos.

Outra importante quantidade física que pode ser calculada é a energia de ancoramento azimutal efetiva W_e . Podemos calcular W_e escrevendo uma expressão para a força total (por unidade de comprimento) f_e experimentada por uma molécula com eixo longo disposto na direção φ . Esta força pode ser derivada da expressão de Rapini-Papoular [11] para a energia de ancoramento.

A contribuição de n_i moléculas orientadas em $\theta_i + \nu_i$ e $-\theta_i - \nu_i$ para a força f_e é

$$f_i = -\frac{1}{2K} W_0 \sin[2(\theta_i + \nu_i - \varphi)] + \frac{1}{2K} W_0 \sin[2(\theta_i + \nu_i + \varphi)] \quad (6.7)$$

em que W_0 é a energia de ancoramento azimutal que o filme exibiria se todas as moléculas de azobenzeno estivessem perfeitamente alinhadas. A força resultante f_e é dada pela soma

$$f_e = f_1 + f_2 + \dots + f_{K/2} \quad (6.8)$$

em que f_e é

$$f_e = -\frac{1}{2}W_e \sin \left[2 \left(\frac{\pi}{2} - \varphi \right) \right]. \quad (6.9)$$

Portanto, a energia azimutal efetiva W_e pode ser obtida da equação

$$-\frac{1}{2}W_e \sin \left[2 \left(\frac{\pi}{2} - \varphi \right) \right] = f_1 + f_2 + \dots + f_{K/2}. \quad (6.10)$$

Apesar de usarmos explicitamente φ em Eq. (6.10), a energia de ancoramento azimutal efetiva W_e não depende de seu valor; φ é somente um ângulo de referência no qual estimamos f_e .

6.3 - Comparação com o Experimento

Para comparar o modelo com o experimento, começamos utilizando os resultados obtidos por Tomiki Ikeda e Yiliang Wu [3] encontrados na literatura. Estes autores realizaram medidas em um filme isotrópico de polímeros constituídos por radicais azobenzeno e cianobifenil. Por meio da iluminação em 366 nm, os radicais azobenzeno sofrem os ciclos de isomerização trans-cis-trans e o eixo fácil gira em direção à ortogonalidade com a direção de polarização da luz. Como os grupos cianobifenil não são fotossensíveis seus movimentos angulares ocorrem pela influência dos radicais azobenzeno vizinhos. A Fig. 6.2 mostra a dependência angular da absorbância em 360 nm dos grupos azobenzeno desde 0 a $\pi/2$ radianos (a) e a evolução temporal do parâmetro de ordem $S = (A_{\perp} - A_{\parallel}) / (A_{\perp} + 2A_{\parallel})$ com o tempo de iluminação t (b). $A_{\perp}$ e $A_{\parallel}$ são, respectivamente, a absorbância na direção perpendicular e paralela à polarização da luz. O sistema foi iluminado por 30 min. As linhas sólidas em (a) e em (b) representam os valores calculados da absorbância e do parâmetro de ordem, respectivamente. As magnitudes das velocidades angulares utilizadas para ajustar ambos os dados experimentais de (a) e (b) são $\alpha_a = 0.007 \text{ s}^{-1}$ e $\gamma_a = 0.0023 \text{ s}^{-1}$. Utilizamos também $\beta_a = 0.45$ e

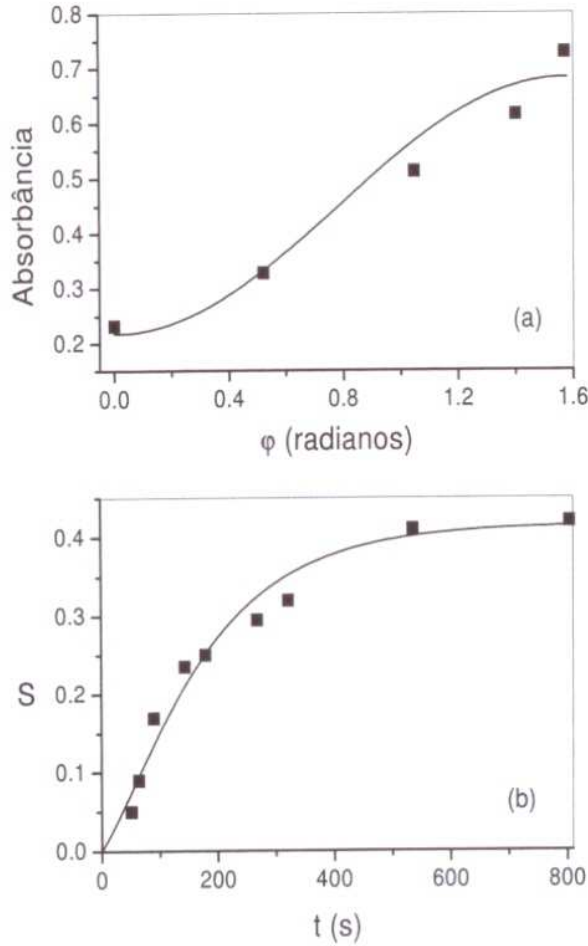


Figura 6.2: (a) Dependência angular da absorbância em 360 nm dos grupos azobenzeno desde 0 a $\pi/2$. (b) Parâmetro de ordem S em função do tempo de iluminação t até 800s.

$t_S = 1800$ s. Os resultados experimental e teórico para os grupos cianobifenil podem ser vistos na Fig. 6.3. Em (a) é mostrada a dependência angular de sua absorbância no infra vermelho (2225 cm^{-1}) e em (b) mostramos a evolução temporal de seu parâmetro de ordem. Os valores de α_c , γ_c e β_c são, respectivamente, 0.005 s^{-1} , 0.00165 s^{-1} e 0.12. A similaridade nos valores destes parâmetros é devida à eficiência do movimento cooperativo.

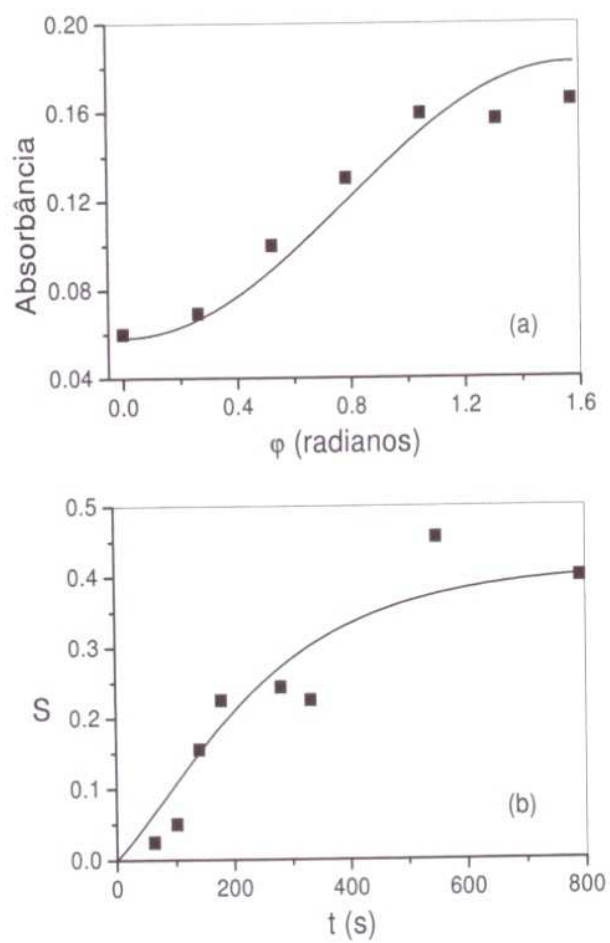


Figura 6.3: (a) Dependência angular dos grupos cianobifenil em 2225 cm^{-1} desde 0 a $\pi/2$. (b) Parâmetro de ordem em função do tempo de iluminação t até 800s.

É relevante notar que para realizar os cálculos precisamos saber o tempo de saturação do sistema (t_S). Em nosso caso supomos $t_S = t_{\max} = 30$ min já que o valor específico de t_S não foi dado.

Como consequência da orientação fotoinduzida das moléculas, surge no sistema a energia de ancoramento azimuthal W_e . O valor de W_e pode ser calculado da Eq. (6.10) para um ângulo de referência φ . Na Fig. 6.4 mostramos uma comparação entre os valores calculados e medidos de W_e . O resultado experimental foi obtido por L. T. Thieghi *et al.* [12] e refere-se ao alinhamento de cristal líquido por filme de polímero contendo 60% em peso de grupos (DR - 13) ligados ao polímero. Como podemos ver, a energia de ancoramento experimental uma grande variação temporal no início da iluminação. Depois de 100 s a saturação é observada em $W_e \sim 5 \times 10^{-6}$ J/m². Segundo L. T. Thieghi *et al.*, no sistema estudado, as moléculas praticamente atingem a ortogonalidade com a polarização da luz e portanto podemos fazer $W_0 = 5 \times 10^{-6}$ J/m². Para ajustar os dados experimentais usamos $\alpha = 1.32 \times 10^{-2}$ s⁻¹ and $\gamma = 2 \times 10^{-4}$ s⁻¹ e como podemos ver, uma boa concordância pode ser conseguida.

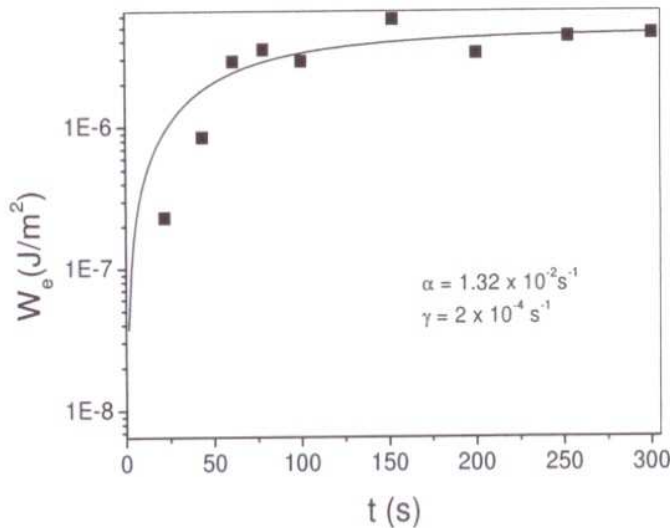


Figura 6.4: Evolução temporal da energia de ancoramento azimuthal W_e até 300 s.

Finalizando, neste capítulo propusemos um modelo para a descrição do fenômeno de orientação induzida por luz linearmente polarizada. Com este modelo calculamos a dependência angular da absorbância e a energia de ancoramento azimutal e os confrontamos com resultados experimentais publicados na literatura. Os valores calculados estão em boa concordância com os dados experimentais. Assim, o presente modelo pode ser útil na descrição de uma ampla variedade de processos de fotoreorientação. Atualmente, esforços são dirigidos na tentativa de descrever, também, a influência da intensidade da radiação e da concentração de moléculas fotosensíveis no processo de orientação fotoinduzida.

Referências Bibliográficas

- [1] J. Stumpe, Th. Geue, Th. Fischer, and H. Menzel, *Thin Solid Films* 284 (1996) 606.
- [2] Keiko Tawa, Nobuyuki Zettsu, Kayo Minematsu, Koji Ohta, Atsushi Namba, and Qui Tran-Cong, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 143 (2001) 31.
- [3] Tomiki Ikeda and Yiliang Wu, *Pure Appl. Chem.*, 71, 2131 (1999).
- [4] K. Ichimura, Y. Hayashi, K. Goto, and N. Ishizuki, *Thin Solid Films*, 235, 101 (1993).
- [5] K. Ichimura, *Chem. Rev.* 100, 1847 (2000).
- [6] Veja o capítulo 1.
- [7] M. Schönhoff, M. Mertesdorf, and M. Lösche, *J. Phys. Chem.* 100, 7558, (1996).
- [8] G. Barbero, L. R. Evangelista, and M. P. Petrov, *Phys. Lett. A* 256, 399 (1999).
- [9] G. Barbero and L. R. Evangelista, *An Elementary Course on the Continuum Theory for Nematic Liquid Crystals*, (World Scientific, Singapore, 2000).
- [10] E. A. de Oliveira, G. Barbero, A.M. Figueiredo Neto, and A.K. Zvezdin, *Phys. Lett. A* 222, 113 (1996).
- [11] A. Rapini and M. Papoular, *J. Phys. (Paris) Colloq.* 30, C-4 (1969).

- [12] L. T. Thieghi, R. Barberi, J. J. Bonvent, E. A. Oliveira, J. A. Giacometti, and D. T. Balogh, Phys. Rev. E 67, 041701 (2003).

Capítulo 7

Conclusões

A influência da interação incompleta em um sistema nemático semi-infinito é investigada por meio da teoria de Landau-de Gennes, utilizando potenciais localizados na superfície. O potencial efetivo experimentado por uma molécula de cristal líquido no meio nemático leva em conta sua interação com o substrato assim como a interação incompleta com as demais moléculas situadas nas imediações da interface. Devido à interação incompleta, a ordem orientacional perto da interface pode ser inferior à do volume. Além de diminuição da ordem nas imediações da superfície, outra consequência da presença da parte incompleta é a diminuição da temperatura de transição da fase nemática.

Também foi investigada a influência da interação incompleta em uma célula de cristal líquido nemático de espessura finita por meio da teoria de Maier-Saupe, neste caso, utilizamos uma forma mais realística para os potenciais de superfície em que suas dependências com a distância da parede é levada em conta. Devido à interação incompleta, a ordem orientacional perto da interface pode ser inferior a do volume. Além disso, a transição de fase no meio da amostra pode ocorrer à temperatura inferior ou superior à temperatura de transição do volume t_V , dependendo da magnitude de interação entre as moléculas e o substrato. Os cálculos foram efetuados supondo a validade da relação auto-consistente para determinar a dependência espacial do parâmetro de ordem assim como sua dependência com a temperatura. Este modelo pode ser útil para explicar o comportamento da fase nemática

confinada em nanoestruturas, onde as espessuras envolvidas são de alguns comprimentos moleculares.

Finalmente, além dos problemas de transição de fase de superfície, também, um modelo que visa a descrição do fenômeno de orientação induzida por luz linearmente polarizada foi proposto. Com este modelo, a dependência angular da absorbância e a energia de ancoramento azimutal são calculadas e confrontadas com resultados experimentais publicados na literatura. Os valores calculados estão em boa concordância com os dados experimentais. Assim, este modelo pode ser útil na descrição de uma ampla variedade de processos de fotoreorientação. Extensões desse modelo poderiam ser realizadas mediante a inclusão da influência da intensidade da luz incidente e da concentração de moléculas fotossensíveis no processo de orientação fotoinduzida.