

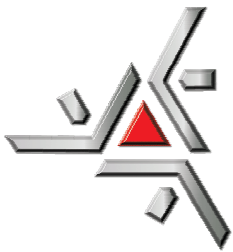
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

MANOEL MESSIAS ALVINO DE JESUS

**CARACTERIZAÇÃO ELETRO-ÓPTICA DE UMA MISTURA
LÍQUIDO CRISTALINA, EUTÉTICA, EM DIFERENTES
CONFIGURAÇÕES DE CONFINAMENTO**

Maringá

2009



***UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ***
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

MANOEL MESSIAS ALVINO DE JESUS

**CARACTERIZAÇÃO ELETRO-ÓPTICA DE UMA MISTURA
LÍQUIDO CRISTALINA, EUTÉTICA, EM DIFERENTES
CONFIGURAÇÕES DE CONFINAMENTO**

Orientador: Prof. Dr. Paulo Ricardo Garcia Fernandes

Co - orientadora: Profa. Dra. Hatsumi Mukai

Tese de Doutorado apresentada à Universidade
Estadual de Maringá para a obtenção do título
de doutor em Física.

Maringá, Dezembro/2009

MANOEL MESSIAS ALVINO DE JESUS

**CARACTERIZAÇÃO ELETRO-ÓPTICA DE UMA MISTURA
LÍQUIDO CRISTALINA, EUTÉTICA, EM DIFERENTES
CONFIGURAÇÕES DE CONFINAMENTO**

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do título de doutor em Física, do
Programa de Pós-graduação em Física, da
Universidade Estadual de Maringá.

Orientador:

Prof. Dr. Paulo Ricardo Garcia Fernandes

Co – Orientadora:

Profa. Dra. Hatsumi Mukai

Maringá

2009



À minha filha amada, Manoela Missão de Jesus
e ao meu filho, Manoel – melhores justificativas
de minha existência.



“Aquele que habita no esconderijo do altíssimo à
sombra do onipotente descansará” (Sal. 91-1).

AGRADECIMENTOS

Sobretudo ao meu criador, o Deus de Abrão, Isaac e Jacó; pai de meu redentor Jesus, por ter me guiado pelas veredas da justiça e refrigerado minha alma em todos os momentos e por ter colocado em meu caminho pessoas tão especiais como as abaixo citadas.

Ao meu grande amigo Ivan, por toda ajuda, pela companhia, pelos debates enriquecedores e pelo apoio nas discussões dos resultados obtidos, sobretudo pela sinceridade nas ações e dignidade nas atitudes.

Ao professor Luiz Evangelista, pela ajuda altruísta e pelo tempo dedicado, sobretudo por aceitar caminhar comigo e me mostrar saídas nos momentos de abandono, desânimo e desespero. Oxalá que exista no mundo ao menos mais que uma dezena de pessoas que se importem tanto com o próximo quanto com a si mesmo.

Ao professor Paulo Ricardo, pela indicação do caminho a seguir, pela orientação nesse período de aprendizado e pela valiosa e inesquecível lição de vida.

A professora Hatsumi Mukai, por contribuir da mesma forma que o professor Paulo Ricardo, em minha formação.

À minha sempre amada amiga Fran Sato, pelo apoio moral e pela companhia em dias felizes e melancólicos.

Às amadas amigas Kelly e Gisele, que embora distantes, sempre depositaram em mim incondicional apoio, carinho de uma amizade sincera e por acreditar mais em mim que eu mesmo.

À minha amiga Lessa, pela fé em meu potencial e pelo amor fraterno que nos une.

Aos amigos: César Augusto, Fernando Messias, Josiane Dias, Elisandra e Roseli, pelo carinho da amizade e pelas discussões filosóficas e profissionais.

Ao Grupo de Fluidos Complexos do Departamento de Física, em especial aos Professores Perseu Ângelo Santoro e Antonio José Palangana.

Ao professor Marcos César Danhoni Neves, pela formação acadêmica, política e social durante a graduação.

Ao professor Renio, por instantes de discussões enriquecedoras.

Ao professor Bento, por entender a complexidade de minha jornada.

Ao Professor Paulo Udo, pelos conselhos e incentivos vitais no término desse trabalho.

Aos amigos da graduação e Pós Graduação em Física da UEM, pelos momentos juntos.

À minha mãe, Nivalda Alvina de Jesus, pelo exemplo de dedicação e vida.

À Dorô, minha amada esposa, pelo fato de existir no mesmo mundo que eu.

À CAPES, pelo suporte financeiro.

Ao CTI Renato Archer (Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer) pelo suporte técnico-experimental e aos amigos que lá conheci.

A UTFPR, por me possibilitar a continuidade de minhas pesquisas e um salário digno em tempos difíceis.

Ao Professor João Campos, pelo carinho da amizade e por fazer-me enxergar que pobreza ou riqueza não são pré-requisitos para felicidade.

Ao Casal Mirian Recco e Antonio Recco, por salvar minha família em 1982, e nos ajudar até os dias de hoje. Que Deus os abençoe sempre.

Ao grande amigo Jorge Sato, pela amizade paterna, e à sua esposa Shirley Sato, pelo carinho materno.

Aos amigos da UTFPR: Marcio, Ana, Graciana, Patrícia, Vanessa, Muriel, Martin, Régis, Elvira, Jeferson Basso e todos que compartilham do mesmo ambiente de trabalho que eu, tornando-o muito agradável.

À Akiko Nisida.

À minha amiga Keila.

Ao pessoal da oficina e almoxarifado (Jurandir, Serginho, Marquinhos e Márcio).

À minha filhinha Manoela e meu filhinho Manoel, por sorrirem tanto para mim... Todos os dias.

RESUMO

Um dos fatores mais importantes na aplicação de cristais líquidos nemáticos (CLN) em mostradores de informação é a faixa de temperatura na qual esses materiais apresentam mesofase líquido cristalina. Essa informação é de valiosa utilidade, pois é por meio dela que se pode determinar o intervalo de temperatura na qual um mostrador comercial deverá funcionar, constituindo, portanto, uma informação de grande valor industrial.

Do ponto de vista da pesquisa básica, compreender as alterações, nas temperaturas de transição nemática - isotrópica, de cristais líquidos confinados em diferentes geometrias de confinamentos, bem como seus mecanismos de transição associados às contribuições das paredes e do volume, constitui uma linha de interesse fundamental em estudos de física de cristais líquidos. Essas alterações e suas causas não têm sido relatadas com a devida preocupação pela literatura, sendo, portanto, uma das motivações do presente trabalho.

Nesse trabalho, foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de impedância elétrica e de transmitância óptica de luz polarizada na determinação das temperaturas de transição nemática – isotrópica, do cristal líquido E7 (Merck) em duas condições de confinamento distintas: i) entre duas placas paralelas; ii) e confinado em gotículas micro volumétricas assumidamente esféricas ou elipsoidais. Essas técnicas são relativamente simples e têm sido usadas de inúmeras maneiras, relatadas por meio de vários artigos publicados em diferentes periódicos especializados, o que valida suas funcionalidades. Os resultados mostram que existe uma diminuição sensível, não relatada na literatura (em torno de 4°C), na temperatura crítica de transição N-I (nemática – isotrópica) do cristal líquido E7 quando confinado em gotas micro volumétricas. Tal alteração não é observada para esse mesmo CL quando confinado entre duas placas paralelas, nem para o CL 5CB, também confinados entre placas paralelas. Nesses casos, a temperatura de transição determinada coincide com aquelas relatadas na literatura. Dessa forma, a técnica de transmitância óptica de luz polarizada e a espectroscopia de impedância elétrica mostram-se rápidas, de custo relativamente baixo e eficientes, na caracterização eletro – óptica de materiais líquido - cristalinos.

ABSTRACT

One of the most important factors in the use of nematic liquid crystals for information displays is the temperature range in which these materials present liquid crystalline mesophases. This information is very useful because, by means of it, one can determine the temperature interval, in which a commercial display will work, constituting, therefore, an industrial information of great value.

From the point of view of the basic research, to understand the changes in the nematic – isotropic transition temperatures of confined liquid crystals in different geometries, as well as their mechanisms associated with the contributions of the walls and the bulk, constitutes an investigation line of fundamental interest. These modifications and their causes have not been considered in detail in the literature, and, for this reason, this is one of the main motivations of this work.

In this work, the impedance spectroscopy and polarized light optic transmittance technique were used in the determination of the nematic - isotropic transition temperatures of the E7 liquid crystal (Merck) in two distinct conditions of confinement: i) between two parallel plates and ii) in assumed spherical or ellipsoidal micron volumetric drops. These techniques are relatively simple enough and have been used in several different ways, as can be confirmed by the large number of papers published in different specialized periodics. The results show the existence of a sensible decreasing in the critical N-I (nematic - isotropic) transition temperature of the E7 liquid crystal when confined in micron volumetric drops not totally explored in the literature (around 4°C). This modification is not observed for the same LC when confined between two parallel plates, neither for 5CB LC, also confined between parallel plates. In these cases, the obtained transition temperatures coincide with the ones reported in literature. In this way, the polarized light optic transmittance and electric impedance spectroscopy revealed to be a fast, efficient and relatively low cost techniques, for characterizing liquid crystalline materials.

SUMÁRIO

	CAPÍTULO 1	
	INTRODUÇÃO	1
1.1	CRISTAIS LÍQUIDOS	4
1.1.1	História dos cristais líquidos	4
1.1.2	Classificação dos cristais líquidos	8
1.1.2.1	Classificação dos cristais líquidos quanto à estrutura	9
1.1.2.2	Classificação dos cristais líquidos quanto à ordem molecular	12
1.1.3	Misturas e compostos	15
1.2	CRISTAIS LÍQUIDOS DISPERSOS EM POLÍMEROS	18
1.2.1	Preparação de PDLC	21
1.2.1.1	Separação de fases induzida por polimerização (PIPS)	22
1.3	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO 1	23
	CAPÍTULO 2	
	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DO USO DAS TÉCNICAS EMPREGADAS	24
2.1	CAMPO MOLECULAR EM UM DIELETRICO	27
2.2	POLARIZABILIDADE ELÉTRICA	33
2.3	MOLÉCULAS POLARES - EQUAÇÃO DE LANGEVIN - DEBYE	35
2.4	RELAXAÇÃO DIELETRICA	42
2.4.1	A teoria de relaxação dielétrica de Debye	43
2.4.1.1	O diagrama de Cole – Cole	54
2.4.1.2	Descrição empírica da relaxação dielétrica	57
2.4.2	Relaxação dielétrica anômala	60
2.4.2.1	Modelo empírico de Cole-Cole	60
2.4.2.2	Modelo empírico de Cole-Davidson	63
2.4.2.3	Modelo empírico de Havriliak-Negami	64
2.4.2.4	Outras descrições empíricas	65
2.4.3	Função de distribuição para mais de um tempo de relaxação	66
2.5	TEORIA ELÁSTICA DO CONTÍNUO PARA CRISTAIS LÍQUIDOS CONFINADOS	67
2.6	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	75
2.6.1	Resposta a um sinal de estímulo pequeno no domínio de frequência	77
2.6.2	Vantagens e limitações	81
2.7	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DO USO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	83
2.8	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DO USO DA TÉCNICA DE TRANSMITÂNCIA ÓPTICA	86
2.9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO 2	96
	CAPÍTULO 3	
	DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL	102
3.1	DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL DAS MEDIDAS DE TRANSMITÂNCIA	102
3.2	DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL DAS MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA	104

3.3	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	106
3.4	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO 3	111
	CAPÍTULO 4	
	RESULTADOS E DISCUSSÕES	113
4.1	RESPOSTA ELETRO-ÓPTICA DE CRISTAIS LÍQUIDOS CONFINADOS EM CAVIDADES MICROVOLUMÉTRICAS (PDLC)	113
4.2	RESPOSTA TERMO-ÓPTICA DO CL E7 CONFINADO EM CAVIDADES MICROVOLUMÉTRICAS	121
4.3	RESPOSTA TERMO – ÓPTICA DO CL E7 CONFINADO ENTRE PLACAS PARALELAS	129
4.4	MEDIDAS DE PERMISSIVIDADE ELÉTRICA	143
4.4.1	Permissividade elétrica do CL E7 confinado entre placas paralelas	144
4.4.2	Permissividade elétrica do CL E7 confinado em cavidades microvolumétricas em função temperatura	152
4.4.3	Permissividade elétrica do CL E7 confinado entre placas paralelas em função do ângulo de torção	162
4.5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO 4	175
	CAPÍTULO 5	
	CONCLUSÕES	177
	ANEXO 1 - RESPOSTA TERMO – ÓPTICA DO CL 5CB CONFINADO ENTRE DUAS PLACAS PARALELAS	180
	ANEXO 2- PUBLICAÇÕES	181

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Apesar de sua descoberta historicamente datada de 1888, por muitos e muitos anos o estudo dos materiais mesogênicos foi tratado basicamente como um *hobby* ou uma curiosidade no universo das pesquisas acadêmicas, até o desenvolvimento do primeiro mostrador de cristal líquido na década de 60 [1-5]. A partir daí, houve um apelo comercial bastante intenso voltado para o desenvolvimento e comercialização de mostradores de cristal líquido, o que culminou com a mobilização de um grande contingente de pesquisadores das diversas áreas do conhecimento interessados em estudar essa “nova” velha fase da matéria.

De fato, foi o interesse comercial que incitou a massificação das pesquisas voltadas à física de cristal líquido; no entanto, tal fato serviu de base para mostrar à academia a importância e a relevância desses materiais, seja no tocante à pesquisa básica fundamental, seja na pesquisa aplicada.

O empenho e a dedicação nos estudos desses materiais tiveram como bônus não só o desenvolvimento de novos produtos e processos baseados na física de cristal líquido, mas também a construção de uma nova fronteira de estudos teóricos e experimentais voltados a esses materiais. Entre tantas outras conquistas e descobertas, destaca-se o reconhecimento da academia internacional por meio da cessão da láurea do prêmio Nobel em física, ao francês Pierre-Gilles De Gennes (1932-2007), em 1991.

No tocante à aplicação desses materiais, ao longo de décadas, os cristais líquidos têm sido utilizados quase que exclusivamente em dispositivos eletro - ópticos tais como mostradores de informações (*displays*) e sensores.

Na segunda metade da década de 80, foi desenvolvido um novo material compósito constituído a partir da mistura de CL (cristal líquido) e polímero; tal compósito foi denominado PDLC (do inglês: *Polymer Dispersed Liquid Crystal* – cristal líquido disperso em polímero).

Nesses materiais, o cristal líquido encontra-se confinado em pequenas cavidades micro volumétricas de forma assumidamente esférica ou elipsoidal, cujo diâmetro varia de acordo com

a concentração da mistura CL / Polímero e com a temperatura de polimerização. Essas cavidades preenchidas com CL encontram-se dispersas homogeneamente em uma matriz polimérica rígida.

Dada à importância estratégica, acadêmica e tecnológica, associada a esses materiais, torna-se de fundamental necessidade o estudo de suas propriedades físicas, sobretudo daquelas associadas às suas características elétricas e ópticas. Portanto, sua caracterização e o estudo dessas propriedades são as bases científicas que norteiam o trabalho aqui apresentado.

Nesse trabalho, fica claro que o tipo de confinamento está diretamente associado à resposta eletro-óptica de mostradores construídos a partir do uso desses materiais. Além disso, contribui fortemente com a mudança nas propriedades termodinâmicas do cristal líquido confinado, sendo esse último fator evidenciado por uma mudança bastante sensível na temperatura de transição N-I, quando eles estão confinados em uma matriz polimérica, se comparados com o seu confinamento entre duas placas paralelas.

São mostrados resultados de caracterização, especialmente da mistura eutética que resulta no CLN E7 (Merck), que é analisado em dois diferentes modos de confinamento: entre placas paralelas e em cavidades micro volumétricas. Em um capítulo anexo (Anexo I), são apresentados resultados de caracterização eletro-óptica do CLN 5CB (Merck).

No presente capítulo, é apresentado uma breve introdução descrevendo a história dos cristais líquidos bem como sua descrição estrutural dentro de suas várias classificações quanto a sua estrutura e ordem. Além disso, é feita uma descrição dos cristais líquidos dispersos em polímeros e seus métodos de preparo.

No capítulo 2, são apresentados: a fundamentação teórica que norteia o trabalho; uma revisão bibliográfica contendo resultados e aplicações das técnicas de espectroscopia de impedância (EI) e transmitância óptica de luz polarizada.

No capítulo 3, são descritos os procedimentos experimentais utilizados na preparação e caracterização das amostras bem como os aparatos experimentais utilizados.

Logo em seguida, no capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos por meio de medidas de transmitância óptica, para diferentes tipos de confinamento do CL. Fica claro que a técnica de transmitância óptica de luz polarizada mostra-se rápida, de baixo custo e muito eficiente na determinação da temperatura de transição N-I de cristais líquidos confinados.

Na técnica de transmitância óptica de luz polarizada, foi utilizado o método das múltiplas derivadas para determinação da temperatura crítica. Esse método consiste em analisar a

mudança no comportamento de uma propriedade física medida, a partir de uma descontinuidade, o que pode ser interpretado como uma transição de fase.

Detectada a descontinuidade no comportamento, fazem-se seguidas derivadas com a finalidade de localizar o ponto crítico com maior precisão. Também é apresentada a discussão em torno dessas medidas, que foram obtidas por meio de um osciloscópio digital (Tektronix TDS 5032B), de um laser de He-Ne (633nm) e de um foto-diodo.

No mesmo contexto, no qual foram estudadas as propriedades eletro – ópticas, macroscópicas, de cristais líquidos em diferentes geometrias de confinamento, foram realizadas medidas de caracterização elétrica, por espectroscopia de impedância, em uma mistura líquido – cristalina eutética.

A mistura foi confinada em diferentes geometrias de confinamento e submetida à variação de diferentes parâmetros físicos, tais como: temperatura, tensão elétrica, ângulo de torção das moléculas e tratamento químico da superfície de ancoramento.

De posse das medidas de impedância, foi determinada a permissividade elétrica, uma propriedade física microscópica, intrínseca da matéria, associada à capacitância e ao índice de refração do meio material. A espectroscopia de impedância elétrica foi realizada por meio de um analisador de impedância comercial, Solartron SI1260.

As medidas foram realizadas em amostras de PDLC, com uma concentração de 50% em massa, CL E7/polímero NOA 65 (*Norland Optical Adhesive 65*) em diferentes espessuras (7,5 μm , 25 μm , 45 μm e 200 μm); e em amostras de CL E7 confinada entre dois substratos de vidro paralelos, separados entre si por uma espessura de 25 μm em duas configurações: fortemente ancorado homogeneamente por meio de tratamento de superfície (*rubbing*) alinhados paralelamente ao longo de todo o volume e fracamente ancorado (ancoramento sem tratamento de superfície, assumidamente homogêneo por conta do processo de preenchimento por capilaridade). Foram realizadas, também, medidas eletro - ópticas em amostras do CL 5CB, nas mesmas condições de confinamento do CL E7, confirmando a funcionalidade da técnica na determinação da Temperatura crítica (T_c).

Os resultados mostram uma forte dependência da T_c de transição nemática – isotrópica do CL E7 em função do tipo de confinamento a que está submetido. O resultado é uma diminuição do intervalo de temperatura em que a mistura eutética apresenta mesofase nemática.

Por fim, as conclusões são apresentadas no Capítulo 5, seguidas pelos anexos.

1.1 CRISTAIS LÍQUIDOS

Cristais líquidos são materiais maravilhosos, que apresentam propriedades físicas peculiares de grande interesse em pesquisa acadêmica e aplicada. Tais propriedades vêm sendo estudadas desde a sua descoberta, em 1888.

Porém, foi com o desenvolvimento de mostradores de informação do tipo LCD (*Liquid Crystal Displays*), na década de 60, que esses materiais passaram a ser estudados com maior afinco, assumindo a partir de então um papel primordial nas áreas de pesquisa acadêmica, seja no aspecto experimental, seja no aspecto teórico; voltados tanto à pesquisa básica quanto à pesquisa aplicada.

As propriedades elétricas e ópticas desses materiais os tornam de grande interesse econômico, sobretudo por ser matéria prima de dispositivos de altíssimo valor econômico agregado, tais como *displays* e sensores, de uso nos mais variados setores da economia.

1.1.1 História dos cristais líquidos

Ao longo dos anos, é ensinado nas escolas, seja em nível médio, seja em nível superior, que a matéria apresenta-se basicamente em três fases distintas: sólido, líquido e gasoso. No entanto, isso não está perfeitamente correto. Em particular, existe um conjunto de determinados materiais orgânicos que não mostram uma transição simples da fase sólida para a fase líquida, mas, ao invés disso, apresentam uma gama de outras fases intermediárias a esses dois estados da matéria.

As propriedades elétricas, ópticas, mecânicas e as propriedades de simetria dessas fases são intermediárias entre aquelas de um líquido isotrópico e as de um sólido cristalino e, por essa razão, esses materiais têm sido chamados comumente de cristais líquidos (CL) e suas fases intermediárias, de fases líquido - cristalinas, embora uma definição mais adequada pudesse ser a de “fases mesomórficas” [1].

Resumidamente, pode-se dizer que cristais líquidos são materiais que se apresentam em um estado da matéria com propriedades físicas intermediárias entre um sólido cristalino e um líquido isotrópico. Na Fig. 1.1, é apresentada uma aproximação microscópica que diferencia um sólido cristalino de um CL e de um líquido isotrópico.

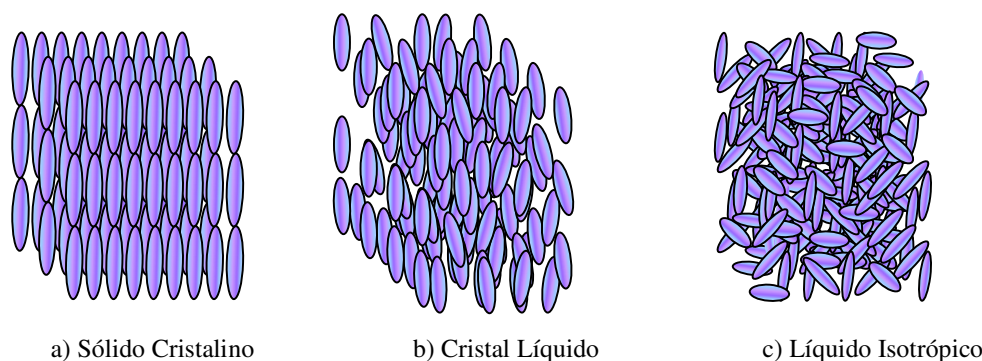


Figura 1.1 - Aproximações microscópicas: (a) sólido cristalino, (b) cristal líquido e (c) líquido isotrópico.

Historicamente, a descoberta dos cristais líquidos é atribuída ao botânico austríaco Friedrich Reinitzer, que em 1888, ao realizar investigações a respeito das funções do colesterol nas plantas, observou que o benzoato de colesterila, que é sólido em temperatura ambiente, apresentava dois pontos de fusão quando aquecido.

No primeiro ponto de fusão, em $145,5^{\circ}\text{C}$, essa substância muda da fase sólida para um líquido turvo, e, aumentando a temperatura, pode-se observar que existe outra mudança de fase em $173,5^{\circ}\text{C}$ e o líquido assume um aspecto transparente. O líquido turvo reportado por Reinitzer é o que é chamado atualmente de cristal líquido colestérico (CLC) [2], também conhecido como cristal líquido nemático quiral.

A Fig. 1.2 mostra o diagrama indicativo das transições de fase observadas por Reinitzer em 1888.

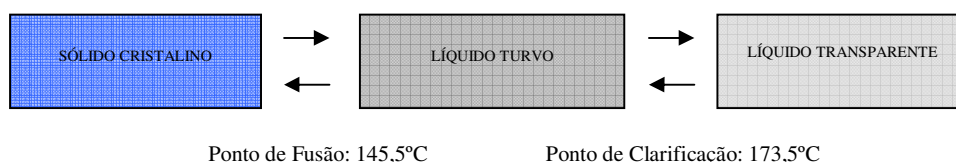


Figura 1.2 - Transição observada por Friedrich Reinitzer no benzoato de colesterilo [1].

Posteriormente, Reinitzer enviou duas amostras para o físico Alemão Otto Lehmann, que foi o primeiro pesquisador a sugerir o nome de cristais líquidos, para essa nova fase da matéria descoberta [3]. Lehmann usou um microscópio com luz polarizada, dotado de um sistema de aquecimento, para analisar as amostras enviadas por Reinitzer.

Na verdade, o nome sugerido por Lehmann foi algo como “cristais que fluem” (“*flowing crystals*” ou “*fliessende krystalle*”) [4,5]. A definição, Cristal Líquido, aparentemente surge na literatura pela primeira vez em 1900 [2].

Lehmann descobriu que na mesofase líquido – cristalina, o material apresentava dupla refração (birrefringência), como alguns cristais uniaxiais conhecidos. Além disso, Lehmann observou o efeito de orientação provocado pelas superfícies que delimitam o volume, o que é conhecido hoje, como efeito de parede ou de superfície. Na fig. 1.3, observa-se a representação do aparato experimental utilizado por Lehmann.

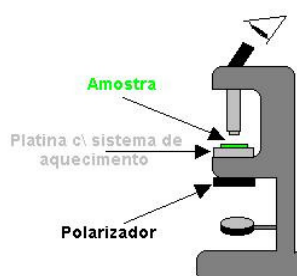


Figura 1.3 - Esquema do aparato experimental utilizado por Otto Lehmann [6].

Em 1907, o químico de origem alemã, Daniel Vorlander, por meio de uma série de estudos, conseguiu identificar um grande número de estruturas moleculares com a capacidade de originar cristais líquidos.

A conclusão mais importante do trabalho de Vorlander foi a verificação de uma tendência de moléculas de forma linear alongada, em formar fases líquido - cristalinas [7]. Essa descoberta foi fundamental para o desenvolvimento teórico da ciência dos cristais líquidos, e foi seguida por teorias que descrevem matematicamente estruturas moleculares tipo disco.

As descrições de Vorlander, junto com a descrição de formas moleculares mais avançadas, bem como o arranjo das moléculas no meio líquido - cristalino, formam o modelo pelo qual as várias fases líquido - cristalinas são descritas atualmente.

As diferentes fases de um cristal líquido e suas descrições foram publicadas pela primeira vez em 1922, por George Friedel [8]. Nesse trabalho, surgiram as primeiras classificações das mesofases dos CLs, como: *nemáticos*, *esméticos* ou *colestéricos*.

Friedel explicou a razão da existência de linhas (origem do nome *nemático*, do grego *νημα* – nema, que significa linha), em observações em microscopia óptica de luz polarizada, atribuindo sua existência a variações bruscas da orientação das moléculas nesses limites. Concluiu, também, pela observação dessas linhas, que os cristais líquidos poderiam se organizar em uma estrutura de camadas, denominando-os então de esméticos. Friedel foi o primeiro a observar a orientação molecular provocada pela presença de um campo elétrico externo.

Entre as décadas de 20 e 50, encabeçada por **Carl Oseen** e **F. C. Frank**, surgiu a denominada “teoria do contínuo” [9, 10,11], um estudo teórico acerca das propriedades elásticas nos cristais líquidos.

Em 1942, **V. Tsevtkov** introduziu o parâmetro de ordem escalar $S = \left\langle \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \right\rangle$, onde θ é o ângulo entre o vetor diretor e o eixo maior da molécula de CL [2], e $\langle \dots \rangle$ representa a média termodinâmica.

Em 1957, o químico americano **Glenn Brown** publicou um trabalho de revisão sobre as fases líquido-cristalinas, e foi também o responsável pela organização da primeira conferência internacional de CL e pela fundação do LCI (*Liquid Crystal Institute*), na Universidade de Kent, nos Estados Unidos [5].

Entre 1959 e 1960, os físicos alemães **Wilhelm Maier** e **Alfred Saupe** formularam, pela primeira vez, uma teoria microscópica que relaciona as características moleculares com as fases de um cristal líquido nemático [3].

Em 1962, **George Gray** publicou um tratado completo sobre CL, e apresentou grandes contribuições no estudo de CL macromoleculares, ou CLP (**cristais líquidos poliméricos**) [3].

O desenvolvimento dos primeiros LCDs iniciou-se em 1964, quando foi descoberto o modo de espalhamento dinâmico, por Heilmmer [5].

A idéia inicial já estava ancorada na construção de televisores mais finos, comparados aos tradicionais televisores de tubos de raios catódicos (TRC). Para isso, foram desenvolvidos ainda outros modos de configuração das moléculas de CL em uma célula de LCD, tais como o TN (*Twisted Nematic*) e o STN (*Super Twisted Nematic*). Além disso, foi necessário o desenvolvimento de novos cristais líquidos que apresentassem fase líquido - cristalina em temperatura ambiente.

Inicialmente, foram produzidos apenas mostradores de pequenas dimensões e somente em 1988 [5] foi apresentado o primeiro televisor de LCD. Desenvolvido por Washizuka e colaboradores, da Sharp Corporation, originou uma nova era na pesquisa e no desenvolvimento de mostradores à base de materiais líquido - cristalinos.

1.1.2 Classificação dos cristais líquidos

Os cristais líquidos podem ser classificados de duas maneiras: quanto à estrutura de suas moléculas e quanto à ordem molecular apresentada por elas.

De acordo com a estrutura, os cristais líquidos são subdivididos em três classes: Cristais Líquidos Termotrópicos (CLT); Cristais Líquidos Liotrópicos (CLL) e Cristais Líquidos Poliméricos (CLP), sendo que em cada classe existem parâmetros distintos que regem a natureza das transições das diversas mesofases apresentadas.

Com relação à ordem molecular exibida, existem várias classes de cristais líquidos, sendo que os mais comuns são: Cristais Líquidos Nemáticos (CLN), Cristais Líquidos Esméticos (CLE) e os Cristais Líquidos Colestéricos (CLC).

Esses materiais exibem propriedades líquido - cristalinas em função de diferentes parâmetros físicos (pressão, temperatura, concentração), sendo que cada um desses parâmetros tem maior ou menor influência em suas transições dependendo da estrutura desses materiais [12].

No presente trabalho, são apresentados resultados oriundos de investigações experimentais das propriedades eletro-ópticas de CLT.

1.1.2.1 Classificação dos cristais líquidos quanto à estrutura

Cristais Líquidos Termotrópicos (CLT) - Os CLTs são compostos por moléculas orgânicas e apresentam fase líquido - cristalina em determinados intervalos de temperatura.

As moléculas são constituídas por anéis aromáticos ligados a grupos funcionais podendo apresentar-se com a forma alongada (como um cilindro) ou na forma de discos.

As transições de fase ocorrem, sobretudo, em função da variação da temperatura e, secundariamente, com a variação da pressão [1]. Na Fig. 1.4, são apresentadas as estruturas químicas de dois tipos comuns de CLT [1].

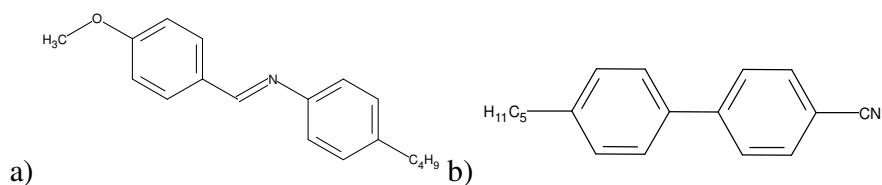


Figura 1.4 - Estrutura química de dois tipos de CLT – a) MBBA b) 5CB.

A estabilidade química dos CLT's possibilita uma gama de aplicabilidade tecnológica bastante extensa, como nos exemplos já mencionados de utilização em diversos tipos de mostradores de informações (*displays*) e sensores de temperatura. As Fig. 1.5 e 1.6 mostram, respectivamente, uma textura e uma aplicação típica de um CLT.



Figura 1.5 - Micrografia da textura de um CLT na fase nemática (figura extraída da referência13).



Figura 1.6 - Laptop com um mostrador de CLT e a primeira calculadora com mostrador Tipo LCD (figuras extraídas das referências 5 e 14).

Cristais Líquidos Liotrópicos (CLL) - Os CLL são obtidos quando uma concentração apropriada de um material específico é dissolvida em algum solvente. O mais comum é uma mistura ternária, água, álcool e um sal composto por moléculas anfifílicas (moléculas que possuem uma parte hidrofílica – polar - que interage fortemente com a água, e uma parte hidrofóbica, que é insolúvel em água), como mostradas na Fig. 1.7.

Exemplos típicos são o sabão detergente e lipídios. Nestes CL's, a concentração do solvente é o fator mais importante na determinação da fase.

Um grande número de fases pode ser observado de acordo com a concentração, água - sistemas anfifílicos, e a variação da temperatura. Algumas se apresentam como micelas esféricas, outras possuem estrutura ordenada com ordem uni-, bi-, ou tri-dimensional (ordem posicional) [12]. Os CLL são de grande interesse em estudos de sistemas biológicos.

A Fig. 1.7 mostra a representação da estrutura de um corte de uma micela (à esquerda) e a textura de um CLL observado em microscopia óptica de luz polarizada (à direita) [15].

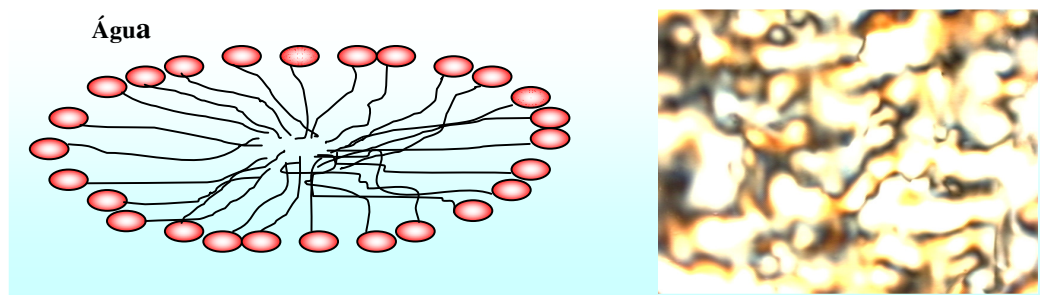


Figura 1.7 - Agregado de moléculas anfifílicas; a parte polar localiza-se na superfície da micela, com as cadeias carbônicas voltadas para o interior [15].

Outras substâncias, como alguns polímeros sintéticos, também podem formar mesofases liotrópicas se dissolvidas em um solvente adequado.

Se, nesses CLs, a cabeça polar hidrofílica é altamente solúvel em água ou em outro solvente polar, e a cauda além de hidrofóbica, sendo altamente solúvel em solventes apolares, pode-se dizer que compostos anfifílicos são caracterizados por terem afinidade simultânea por fases aquosas e oleosas [16].

Quando diluídas no solvente, as moléculas anfifílicas são distribuídas uniformemente em toda a solução; porém, aumentando-se a concentração do surfactante, essas moléculas formam agregados, denominados micelas, podendo assumir várias formas e dimensões.

As fases nemáticas liotrópicas normalmente são formadas por agregados de moléculas que assumem formas cilíndricas ou discóticas que se encontram dispersas de forma aleatória na solução e são conhecidas, respectivamente, como fase nemática cilíndrica (N_c) e fase nemática discótica (N_D), também observadas na Fig. 1.8.

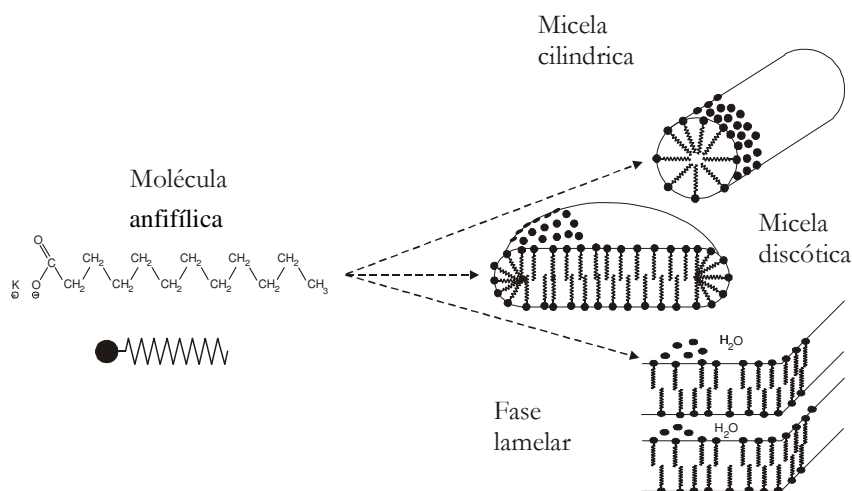


Figura 1.8 - Estruturas micelares de algumas mesofases liotrópicas. A representação à esquerda mostra detalhadamente a estrutura de uma molécula anfifílica [1].

1.1.2.2 Classificação dos cristais líquidos quanto à ordem molecular

Uma descrição simples das mesofases líquido - cristalinas pode ser feita, se considerarmos as estruturas moleculares sugeridas na Fig. 1.1. Tais fases poderão ser obtidas de duas formas diferentes: sem ordem posicional e com ordem posicional. Sua classificação foi sugerida por G. Friedel em 1922 [3] e podem ser divididas em três grandes grupos: Nemáticos, Esméticos e Colestéricos.

A fase nemática é caracterizada por possuir uma ordem orientacional de longo alcance, isto é, o eixo longo das moléculas tende a se alinhar ao longo de uma direção preferencial; no entanto, as moléculas não apresentam ordem posicional de longo alcance. As principais características de um nemático podem ser abaixo listadas:

1- Os centros de gravidade das moléculas não apresentam ordem de longo alcance, conseqüentemente, é observado apenas um espalhamento difuso no padrão de difração de raio-X. As correlações nas posições dos centros de gravidade de uma molécula e suas moléculas vizinhas são similares àsquelas existentes em um líquido convencional. De fato, os nemáticos fluem como um líquido isotrópico, de forma que um nemático típico (PAA) apresenta viscosidade de 0,1 poise, aproximadamente 10 vezes maior que a água, em temperatura ambiente [1].

2- As moléculas apresentam apenas ordem orientacional, que tende a ser paralela a um eixo comum representado por um vetor unitário denominado diretor $\vec{n}$, (Fig. 1.9). Isso é refletido em todas as propriedades tensoriais macroscópicas; assim, por analogia, um CL nemático pode ser comparado opticamente a um cristal uniaxial com o eixo óptico ao longo de $\vec{n}$. Além disso, a diferença entre os índices de refração medidos com polarização paralela, e normal a $\vec{n}$ é relativamente grande (aproximadamente 0,2 para o PAA). Em todos os casos conhecidos [1], eles apresentam completa simetria rotacional ao longo do eixo $\vec{n}$.

3- A direção de $\vec{n}$ é arbitrária no espaço; no entanto, pode ser imposta por efeitos de parede nas superfícies onde se encontram. Essa é uma situação, análoga, de quebra de simetria rotacional remanescente do ferromagneto de Heisenberg, onde todos os spins tendem a ser paralelos, porém a energia independe da direção do momento total $\vec{M}$.

4- Os estado $\vec{n}$ e $-\vec{n}$ do diretor são indistinguíveis.

5- Os nemáticos são constituídos apenas por moléculas que em um dado meio não se distinguem umas das outras, sendo formados, portanto, por moléculas idênticas, ou se for o caso, a mistura do lado direito deve ser idêntica à mistura do lado esquerdo de um dado ponto de referência.

O aspecto dual da fase nemática (tal como líquido, porém uniaxial) é exibido de forma mais clara por meio de um espectro de ressonância nuclear [1].

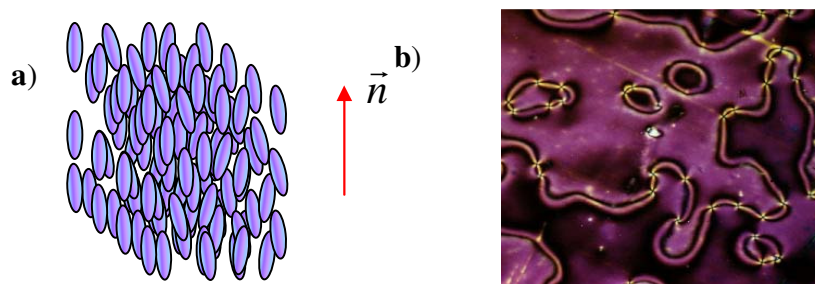


Figura 1.9 – Representação estrutural (a) e textura de um cristal líquido nemático (CLN) observada em microscopia óptica de luz polarizada(b) [15].

A fase esmética - Nesse caso existe uma ordem posicional unidimensional (ordem líquida no plano) de longo alcance. Do ponto de vista estrutural, todos os esméticos são linearmente estruturados, com um espaço entre camadas bem definido, podendo ser considerados, portanto, como nemáticos mais organizados. A fase esmética normalmente ocorre em temperaturas abaixo do domínio da fase nemática. G. Friedel reconheceu apenas um tipo de CLE, o que conhecemos hoje como esmético A; no entanto, por meio de muitas investigações, ficou claro que existem vários tipos de esméticos dando origem a uma variedade de texturas diferentes observadas opticamente, como ilustrado nas Fig. 1.10. Em seguida, na Fig. 2.11, são observados os bastonetes que formam as moléculas de um CL na fase esmética [17].

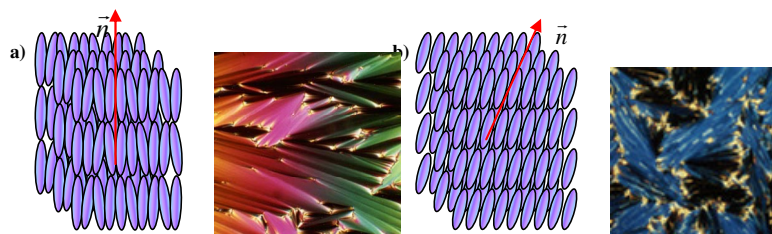


Figura 1.10 - Representação e textura observada em microscópio de luz polarizada de um CL esmético: (a) esmético A; (b) esmético C [15].

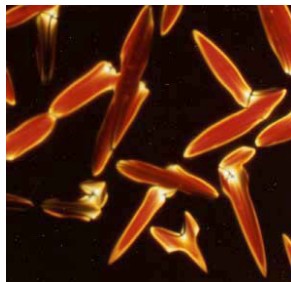


Figura 1.11 - Bastonetes de um CL esmétrico A (micrografia extraída da referência 17).

Nos Liotrópicos, as fases semelhantes às esmétricas são conhecidas como lamelares. A fase lamelar é constituída por uma bicamada anfifílica separada por água, e é comum na natureza, estando presente na membrana celular e no interior da célula [18].

As fases colestéricas - São mesofases que se apresentam em organização helicoidal e a orientação do vetor diretor varia periodicamente ao longo dessa estrutura, como ilustrado na Fig. 1.12.

Da mesma forma que a fase nemática, a fase colestérica apresenta ordem orientacional de longo alcance e não apresenta ordem posicional dos centros de massa das moléculas que a compõem. A diferença da fase colestérica em relação à nemática é que a orientação do diretor varia ao longo do meio de uma forma regular.

A configuração é, precisamente, aquela que poderia se obter pela torção ao longo do eixo x de uma amostra nemática inicialmente orientada ao longo do eixo y. O diretor é então girado ao longo da torção do eixo.

Em um plano perpendicular à torção ao longo do eixo, as moléculas tendem a se orientar ao longo de uma direção preferencial simples paralela a esse plano, mas em uma série de planos paralelos eqüidistantes. A distância entre dois planos consecutivos será chamada, portanto, de “passo do colestérico”.

Dessa maneira, pode-se afirmar que a fase nemática trata-se de uma fase colestérica de passo infinito. A fase nemática pode tornar-se colestérica de passo finito se for dopada com moléculas quirais [1].

O controle do tamanho do passo pode ser feito por meio da aplicação de um campo eletromagnético externo ou por meio da variação da temperatura. Esse tamanho é da ordem de algumas dezenas de angstroms, tendo, portanto, a mesma ordem de grandeza que o comprimento

de onda do espectro eletromagnético visível. Graças a isso, os colestéricos apresentam uma peculiaridade óptica conhecida como reflexão seletiva, por meio da qual um comprimento de onda específico pode ser selecionado, controlando-se o tamanho do passo do colestérico.

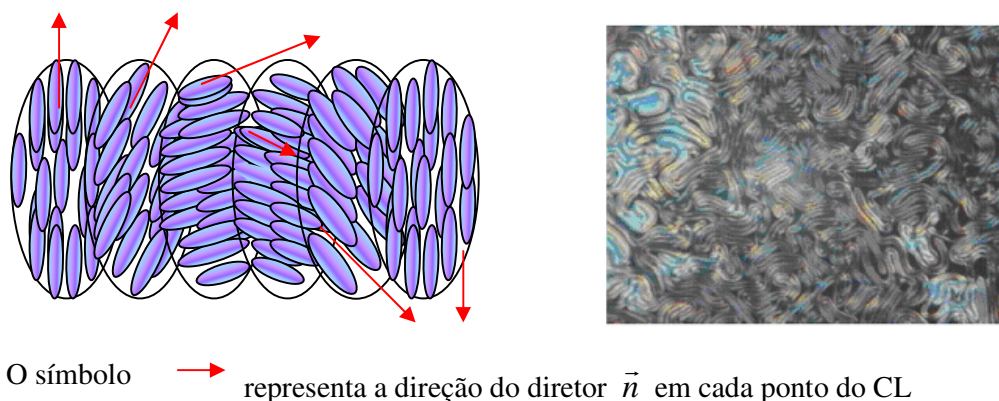


Figura 1.12 - Representação e textura observada em microscopia óptica de luz polarizada para um CL colestérico [15].

1.1.3 Misturas e compostos

Em geral, o intervalo de temperatura na qual um CL puro apresenta suas mesofases (faixa de temperatura onde se obtém determinada fase líquido - cristalina) é bastante limitado. Essas e outras limitações físicas impõem algumas dificuldades no uso prático desses materiais.

É claro que muitas pesquisas básicas são feitas com CL puro, porém, aplicações industriais empregam misturas, compostos ou cristais líquidos, especialmente dopados, para possuírem propriedades físicas e ópticas previamente definidas.

Existem muitas maneiras de modificar as propriedades físicas e ópticas de um CL. A forma usual é mudar a posição de um grupo químico ou substituir átomos em um grupo particular de CL. Um bom exemplo são os homólogos do cianobifenil da série nCB ($n=1, 2, 3, \dots$). Com o aumento de n , aumenta também o tamanho molecular, a viscosidade, a anisotropia, entre outras mudanças nas propriedades físico-químicas desses materiais.

Muitas dessas propriedades físicas também podem ser modificadas por substituição. Por exemplo, o hidrogênio nas posições 2,3 ou 4 em um anel fenil pode ser substituído por algum grupo flúor (F) ou cloro (Cl).

A grande maioria de CLT em uso são misturas eutéticas (misturas com temperatura de fusão constante) de duas ou mais substâncias mesogênicas. Um bom exemplo é o CL E7 (*EM chemicals*) que é uma mistura de quatro CL's (5CB, 7CB, 8OCB, e o 5CT). As propriedades ópticas, anisotropia dielétrica e viscosidade do E7 são muito diferentes daquelas de cada constituinte da mistura [12].

O diagrama de fases abaixo mostra uma forma de se produzir corretamente uma mistura eutética com dois CLT de diferentes pontos de transição (nemático - isotrópico). Ambas as substâncias têm um pequeno intervalo nemático ($T_i - T_n$ e $T_i' - T_n'$). Quando misturados na concentração certa, o intervalo nemático ($T_{i_m} - T_{n_m}$) da mistura pode sofrer um aumento bem considerável.

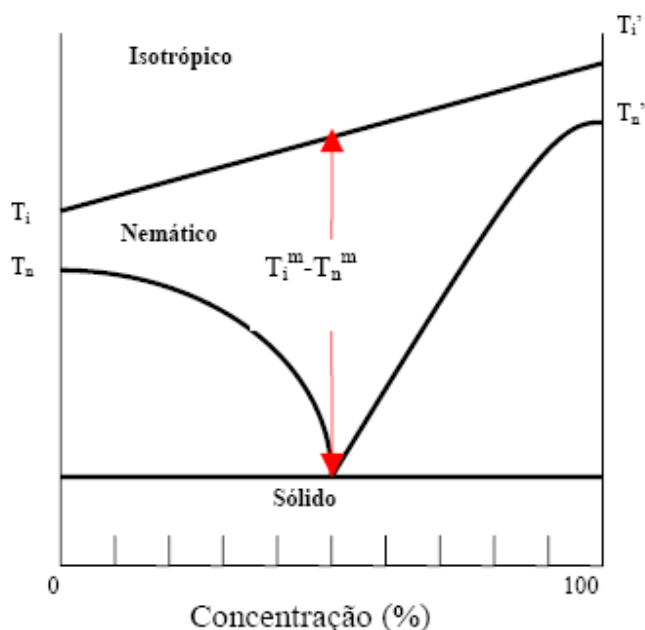


Figura 1.13 - Diagrama de fase de uma mistura de dois CL's [12].

Se os compostos da mistura não reagem quimicamente um com o outro, o conjunto de propriedades físicas, tais como constante dielétrica, viscosidade e anisotropia, é a soma das

respostas de cada composto; assim, um parâmetro qualquer, ζ_m , da mistura das substâncias individuais, ζ_i , é dado por:

$$\zeta_m = \sum c_i \zeta_i, \quad (1.1).$$

onde c_i é a fração molar correspondente [12].

A análise do diagrama de fases representado na Fig. 1.13, leva a conclusão de que pequenas variações na concentração das substâncias podem resultar em propriedades físicas totalmente diferentes. Assim, para um mesmo conjunto de CL's, é possível obter uma mistura resultante com propriedades físicas e ópticas singulares, para cada proporção das substâncias.

Na Fig. 1.14, são ilustrados diagramas de fases, genéricos, de: (a) uma substância pura, (b) uma mistura simples e (c) uma mistura eutética.

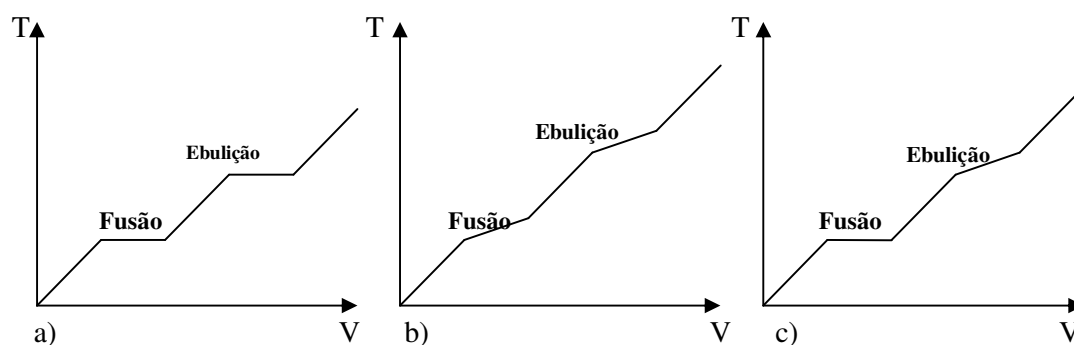


Figura 1.14 - Diagrama de fases ($T \times V$) de: a) uma substância pura b) uma mistura simples e c) uma mistura eutética.

1.2 CRISTAIS LÍQUIDOS DISPERSOS EM POLÍMEROS

Os PDLC's (*Polymer Dispersed Liquid Crystal* - Cristais Líquidos Dispersos em Polímeros) são formados por micro gotas de CL dispersos em uma matriz polimérica [12].

Alguns dos efeitos que podem ser observados em função do confinamento do CL são alterações da natureza da transição nemático-isotrópico e o ancoramento das moléculas na superfície das cavidades. A configuração do diretor $\vec{n}$, nesses casos, é regida pelas condições de contorno da cavidade em que o CL está confinado, sendo em alguns casos o efeito de superfície mais importante que as interações moleculares e consequentemente mais importantes que os efeitos de volume (se as dimensões forem suficientemente pequenas).

As alterações na configuração do diretor podem ocorrer por variação de temperatura ou na presença de campos externos (elétrico ou magnético), o que acarreta mudanças nas propriedades físicas macroscópicas, tais como birrefringência e transparência. Um dos motivos para o bom funcionamento desses dispositivos reside no fato de que, no interior das micro gotas, o vetor diretor $\vec{n}$, para certos polímeros e determinados cristais líquidos, apresenta configurações bem definidas, normalmente em uma estrutura bipolar, representada nas Fig. 1.15 e 1.16.

O mostrador consiste numa película muito fina, com no máximo algumas dezenas de micrometros de espessura de PDLC, disposta entre duas camadas de um material transparente, cujas faces contêm um filme metálico transparente, podendo ser ITO (*Indium-Tin-Oxide*) ou SnO_2 (dióxido de estanho), (Fig. 1.15(c) e 1.15(d)).

Nas Figs. 1.15, n_s é o índice de refração do polímero; n_e e n_o são os índices de refração extraordinário e ordinário extraordinário, respectivamente, do CL.

Existem dois modos de funcionamento do PDLC. No estado normal, estado “off” (desligado - Fig. 1.15(a)), não é aplicada nenhuma tensão aos eletrodos, o mostrador tem um aspecto translúcido, ou seja, deixa passar alguma luz, mas não permite ver através dele. Isso porque a luz é fortemente espalhada pelas gotas de cristal líquido nemático confinadas. Nesse caso, cada gota tem seu eixo óptico, numa direção aleatória, isso graças às diferentes condições de ancoramento de cada gota e devido à forma como é produzido o PDLC.

No caso de aplicar uma tensão aos eletrodos, estado “on” (ligado – Fig. 1.15(b)), as moléculas de cristal líquido são “forçadas” a alinharem-se na direção do campo elétrico, de modo

que a luz atravesse as gotas, na direção do eixo óptico do CLN, sofrendo ação exclusiva do índice de refração ordinário (n_o).

Esses mostradores são preparados de forma que o índice de refração do polímero (n_s), isotrópico, seja igual, ou o mais próximo possível do índice de refração ordinário do CL.

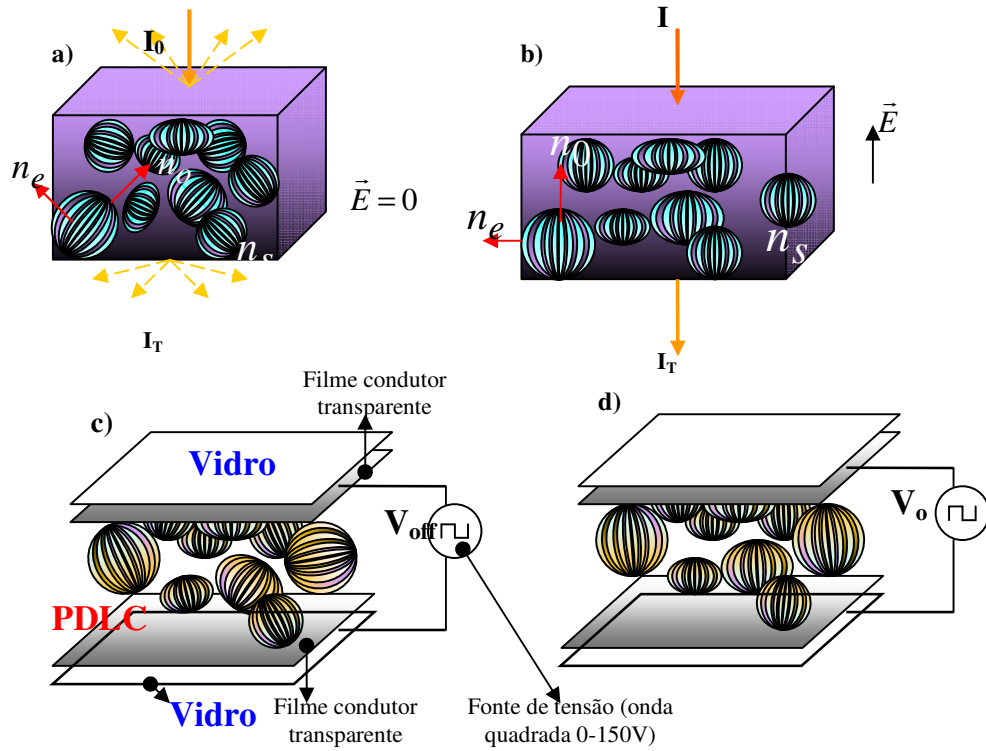


Figura 1.15 - Representação esquemática da distribuição de gotas de um CL nemático em um meio polimérico [15].

Na Fig. 1.16, é ilustrada a textura de uma amostra de PDLC composta pela mistura do CL E7 com o polímero NOA 65, em uma concentração em massa de 80% e 20% (CL/Polímero), obtida por meio de microscopia óptica de luz polarizada.

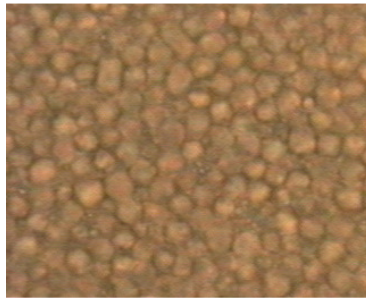


Figura 1.16 - Textura obtida por meio de microscopia de luz polarizada (aumento=200x) - PDLC produzido com NOA65 e CLT E7 no laboratório do grupo de fluidos complexos – DFI/UEM [15].

Mostradores de PDLC podem ser aplicados em substituição aos atuais mostradores de CL, em algumas situações, dispensando, por exemplo, o uso de polarizadores. Outro exemplo de aplicação são as chamadas “cortinas eletrônicas” (Fig. 1.17), onde o vidro passa de uma aparência translúcida para transparente, quando se aplica um campo elétrico.



Figura 1.17 - Exemplos de aplicação de PDLC [19].

A Fig. 1.18 ilustra as alterações de algumas configurações de ancoramento, mediante a aplicação de um campo elétrico.

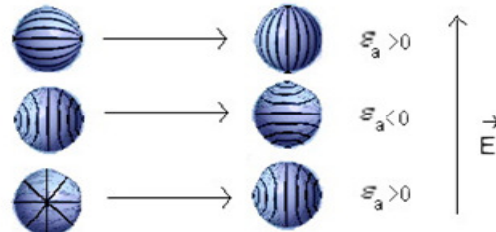


Figura 1.18 - Possíveis mudanças das configurações nas gotas de CL disperso, pela aplicação de um campo elétrico [18].

No primeiro caso da Fig. 1.18, uma configuração bipolar se orienta na direção do campo $\vec{E}$, perpendicular à superfície do mostrador, quando $\varepsilon_a > 0$; ε_a é a anisotropia dielétrica do CL.

No segundo caso, temos a reorientação de uma estrutura axial, no caso em que $\varepsilon_a < 0$. Este caso é conhecido como modo de funcionamento invertido, isto é, as moléculas se orientam perpendicularmente ao campo elétrico quando este é aplicado; assim, o mostrador estará opaco no estado “on”, e transparente no estado “off”. Para este caso funcionar bem, é necessário uma orientação prévia das moléculas quando se prepara o PDLC, por exemplo, por tratamento químico.

No último caso, temos uma transição descontínua de uma estrutura radial para uma axial, com $\varepsilon_a > 0$.

1.2.1 Preparação de PDLC

Existem essencialmente duas formas de preparação de PDLC, por encapsulamento e por separação de fases, e dentro deste último existem ainda três técnicas diferentes. Cada método induz propriedades e características diferentes um do outro, e por meio destes métodos pode-se influenciar o tamanho e a morfologia das gotas.

Encapsulamento: Foi o método utilizado quando surgiram os primeiros mostradores de PDLC. O método consiste em misturar cristal líquido com um polímero dissolvido em água.

Quando a água é evaporada, o cristal líquido é rodeado pelo polímero, restando pequenas gotas distribuídas por todo o polímero. Essas gotas tendem a ser não uniformes em tamanho e podem interagir umas com as outras devido à fraca ordenação molecular.

Separação de fases: é um método que consiste basicamente em fazer uma mistura homogênea de cristal líquido e polímero. Após a polimerização, obtém-se aglomerados de gotas de cristal líquido dispersos na matriz polimérica. Este método pode ser feito de três maneiras diferentes [15]:

Separação de fases induzida por polimerização (PIPS).

Separação de fase induzida por temperatura (TIPS).

Separação de fase induzida por solvente (SIPS).

Nesse trabalho, foi utilizado apenas o PIPS (Separação de fases induzida por polimerização).

1.2.1.1 Separação de fases induzida por polimerização (PIPS)

Esse método consiste na mistura de uma solução de monômeros com um cristal líquido, formando uma solução homogênea. É comum misturar o cristal líquido com o primeiro componente de certas resinas “epóxi” e, logo a seguir, com o segundo componente.

Após o início da polimerização, o cristal líquido torna-se insolúvel e por isso começa a agrupar-se em pequenas gotas que surgem dispersas no polímero. Com a solidificação, as gotas deixam de se mover no polímero, ficando “aprisionadas”, formando assim o PDLC.

Neste caso, dois fatores são importantes para a formação do composto: a temperatura, que afeta a velocidade de polimerização e por isso a taxa de dispersão e solubilidade do cristal líquido no polímero; e as proporções do material utilizado (quantidade de polímero e CL utilizado na mistura) que influenciam diretamente, da mesma forma que a temperatura, no tamanho das gotas de cristal líquido dispersa.

No presente trabalho, a polimerização se deu em função da exposição de um polímero foto-sensível à radiação UV, sendo uma das formas de se obter separação de fases por polimerização, que será apresentado na seção 2.9.1.

1.3 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO 1

- [1] De Gennes, P. G. and Prost, J. “*The physics of Liquid Crystals*”, Claredon press. Oxford, second edition, (1993);
- [2] Ian W. Stewart, “*The Static and Dynamic Continuum Theory of Liquid Crystals - A Mathematical Introduction*” TAYLOR & FRANCIS, London and New York, (2004);
- [3] M. J. Stephen and J. P. Straley; “*Physics of liquid crystals*”; Rev. Mod. Phys., Vol. 46, No. 4, October (1974);
- [4] O. Lehmann, *Über fließende Krystalle*, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 4, 462-472 (1889);
- [5] H. Kawamoto; *The History of the Liquid- Crystals Displays*, Proceedings of the IEEE, VOL. 90, No. 4, April (2002);
- [6] <http://lince.cii.fc.ul.pt/~pedros/fcl/>;
- [7] D. Vorlander, *Einfluß der molekularen Gestalt auf den krystallinisch-flüssigen Zustand*, Per. Deutsch. Chem. Ges., 40, 1970-1972 (1907);
- [8] G. Friedel, *Les états mesomorphes de la matière*, Ann. Phys. (Paris), 18, 273- 474 (1922);
- [9] H. Zocher, *Über die Einwirkung magnetischer, elektrischer und mechanischer Kräfte auf Mesophasen*, Physik. Zeitschr, 28, 790-796 (1927);
- [10] C.W. Oseen, *The Theory of Liquid Crystals*, Trans. Faraday Soc, 29, 883- 899 (1933);
- [11] F.C. Frank, *On The Theory of Liquid Crystals*, Discuss. Faraday Soc, 25, 19-28 (1958);
- [12] I. C. Khoo, “*Liquid Crystals - Physical Properties and Non Linear Optical Phenomena*”, Wiley & Sons, inc., New York, (1995);
- [13] www.merck.com/de/;
- [14] <http://plc.cwru.edu/>;
- [15] M. M A de Jesus, “*Caracterização Eletro-Óptica de Cristais Líquidos dispersos em Matriz Polimérica*”, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá (UEM), (2005);
- [16] R. G. Laughlin. “*Colloid Science*”, 6. Academic Press, London, (1996);
- [17] <http://www.lci.kent.edu/batonnets.htm/>;
- [18] G. H. Brown e J. J. Wolken, “*Liquid Crystals and Biological Structures*”, Academic Press, New York, (1979);
- [19] <http://lince.cii.fc.ul.pt/~pedros/fcl/Galvao/pdln.html/>;

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DO USO DAS TÉCNICAS EMPREGADAS

No presente capítulo, é apresentada a teoria na qual a espectroscopia de impedância elétrica e, conseqüentemente, a teoria de espectroscopia dielétrica, estão inseridas. Não obstante, a seção traz ainda uma revisão bibliográfica a respeito do uso das técnicas de transmitância óptica de luz polarizada e espectroscopia de impedância elétrica em sistemas físicos variados, tais como: sólidos, líquidos e em meios líquido - cristalinos.

O método de espectroscopia dielétrica tem sido estabelecido ao longo dos últimos 100 anos, e constitui ainda uma das técnicas mais importantes no estudo das estruturas e da dinâmica de meios físicos: sólidos, líquidos e meios complexos, tais como CLs e fluidos biológicos.

A técnica permite a investigação do comportamento dinâmico de cargas ligadas ou cargas móveis, no volume e na interface de materiais sólidos ou líquidos, com diferentes características elétricas.

Os princípios de medida são muito simples e podem ser obtidos por meio de medidas de impedância elétrica. Nesse caso, a impedância elétrica de um sistema contendo uma dada amostra que deve ser investigada, é medida em função da frequência do campo elétrico aplicado [1] e a partir disso, é feita uma análise da resposta do material ao estímulo externo. Embora essa resposta dependa basicamente da frequência do campo elétrico, também está ligada a outros fatores controláveis, tais como: temperatura, pressão ou campo estático aplicado; desses três, a dependência com a temperatura é que tem sido mais relatada na literatura [2].

A resposta do material, em nível macroscópico, surge de uma variedade de processos microscópicos tais como: polarização molecular, orientação dos dipolos e ainda o transporte de cargas a partir de espécies atômicas, carregadas ou não, que se formam no material ou à sua volta, por meio de processos químicos de oxidação – reduções resultantes da interação do campo elétrico com a matéria.

Embora seja um método bastante funcional, existem algumas limitações associadas à aplicação da espectroscopia dielétrica em meios aquosos e meios líquidos em geral, e existem basicamente três razões para isso [1]:

Primeiro, porque, normalmente o espectro dielétrico estende-se de frequências baixas, da ordem de alguns hertz, até frequências altíssimas, da ordem de GHz e até mesmo THz. Consequência disso é a necessidade do uso de vários equipamentos para a obtenção de dados inteligíveis. É exigida ainda, uma análise um tanto sofisticada dos dados, para se obter separadamente, as diferentes contribuições do meio, na resposta dielétrica do material.

Segundo, porque, sistemas aquosos e líquidos em geral, normalmente apresentam uma condutividade iônica muito alta que causa uma dependência gigante da dispersão dielétrica com a frequência, podendo “mascarar” a permissividade elétrica efetiva do meio em análise.

Por fim, existe uma polarização bastante intensa nas vizinhanças dos eletrodos, que pode camuflar o processo de relaxação de interesse na amostra.

Dessa maneira, para um dado conjunto de medidas, contido em um intervalo de frequência suficientemente grande, para a determinação da permissividade estática do meio investigado, bem como a determinação do tempo médio de relaxação dielétrica decorrente da orientação de dipolos permanentes e assumindo que a quantidade de íons dispersos no meio não seja grande o suficiente para mascarar a medida da permissividade elétrica em meios líquido – cristalinos pode-se admitir que a espectroscopia dielétrica desses sistemas pode ser feita por meio de medidas de impedância.

Conhecidas as componentes, real e imaginária, da impedância elétrica de um sistema e suas relações com a permissividade elétrica, pode-se então determinar o valor da permissividade elétrica complexa, que é dada por:

$$\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon'' . \quad (2.1)$$

Dessa forma, uma propriedade macroscópica, pode ser relacionada à uma propriedade microscópica intrínseca da matéria. A Fig. 2.1, mostra a representação da impedância elétrica em meios reativos (indutivos ou capacitivos).

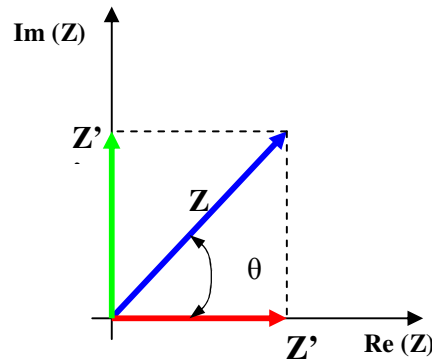


Figura 2.1 - Impedância complexa $Z = Z' + iZ''$; θ representa a defasagem entre o estímulo elétrico e a resposta do material.

Algumas aproximações devem ser consideradas para explicar os processos que ocorrem quando um campo elétrico interage com um determinado meio material. Dentre elas destaca-se que [3]:

- O material investigado apresenta uma resposta linear com o campo elétrico. Tal aproximação não seria válida, por exemplo, para meios eletroquímicos, que podem ter uma resposta não linear para campos elétricos muito intensos.

- Devem ser consideradas somente contribuições de volume na resposta do material analisado, tendo em vista o fato de que os efeitos de superfície exigiriam um estudo bem mais detalhado e complexo, lembrando que a resposta da camada na interface difere da resposta do material no volume, mesmo quando forem desprezadas, as contribuições de polarização interfacial nos eletrodos.

A amostra investigada corresponde ao meio dielétrico de um capacitor de placas paralelas, assumidamente ideal, e o campo em seu interior, constante.

O modelo mais simples empregado na descrição da resposta dielétrica de meios materiais foi introduzido em 1913 por Debye [4-5], e explica com precisão o fenômeno de relaxação dielétrica de sistemas simples dotados de um único tempo característico. Essa descrição é conhecida como “Modelo de Debye”. Existem algumas correções para esse modelo, por meio de descrições empíricas, que ajudam a explicar os comportamentos observados em uma ampla variedade de materiais. Essas descrições serão apresentadas na seção 2.4.2.

2.1 CAMPO MOLECULAR EM UM DIELETRICO

O campo molecular, $\vec{E}_m$, é o campo elétrico responsável pela polarização de uma molécula constituinte de um meio dielétrico. Esse campo atua em uma posição molecular distinta do dielétrico e é resultante da superposição de todas as fontes externas e de todas as moléculas polarizadas do meio, com exceção de uma molécula no ponto considerado [6].

Assim, na determinação do campo molecular, é preciso supor a retirada de um pequeno volume de material dielétrico, resultando na existência de uma pequena cavidade delimitando o ponto onde o campo molecular deverá ser determinado no interior do dielétrico em questão. O meio dielétrico restante será tratado sob o ponto de vista macroscópico, ou seja, contínuo.

Se as moléculas retiradas da cavidade forem recolocadas uma a uma, até o limite onde reste apenas a molécula do centro da cavidade, no qual se deseja calcular o campo molecular, é possível se obter uma configuração tal, que a cavidade pode ser considerada como um ponto material e cada molécula deverá ser tratada como um dipolo individual. Nessa situação, os resultados dos cálculos serão independentes das dimensões da cavidade.

Sob a ação de um campo elétrico externo, uniforme, a amostra delgada de dielétrico se polariza, como representado na Fig. 2.2(a).

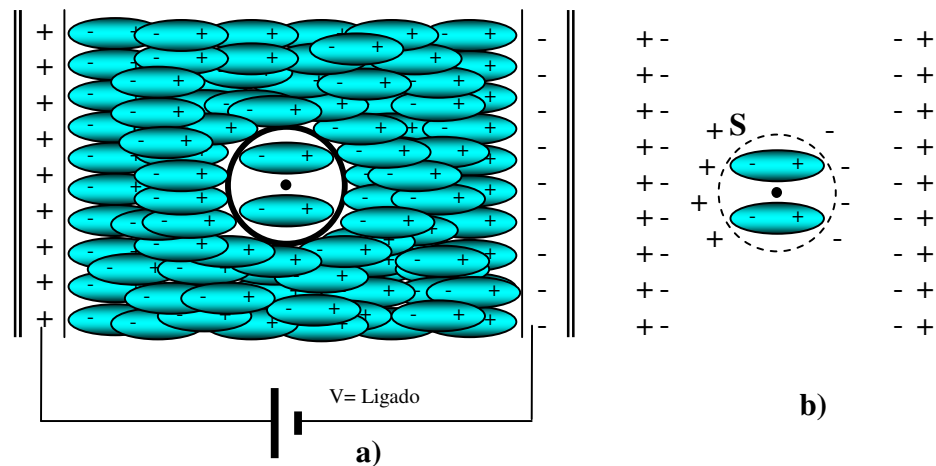


Figura 2.2 - Substituição de dielétrico fora da “cavidade” por um sistema de cargas de polarização.

Se uma polarização macroscopicamente uniforme ($\nabla \cdot \vec{P} = 0$) com $\vec{P}$ paralelo ao campo que lhe deu origem puder ser admitida, assume-se que, a parte do dielétrico fora da cavidade pode ser substituída por um conjunto de cargas de polarização, ilustrado na Fig.2.2 (b).

Partindo dessas considerações, o campo elétrico em um ponto, no interior da cavidade, poderá ser escrito como a superposição de todos os campos que atuam naquele ponto e será escrito como:

$$\vec{E}_m = \vec{E}_x + \vec{E}_d + \vec{E}_s + \vec{E}'. \quad (2.2)$$

Onde:

$\vec{E}_x$ é o campo elétrico primário resultante das placas do capacitor;

$\vec{E}_d$ é o campo despolarizante, decorrente das cargas superficiais de polarização nas superfícies externas do dielétrico;

$\vec{E}_s$ representa a contribuição de campo devido às cargas de polarização na superfície da cavidade S;

$\vec{E}'$ é a contribuição de campo elétrico, associado a todos os dipolos no interior da cavidade S.

Para o caso em que as dimensões das placas são suficientemente grandes quando comparadas à espessura do dielétrico contido entre elas, o campo $\vec{E}_x$ pode ser descrito da seguinte forma:

$$\vec{E}_x = -\frac{\sigma}{\epsilon_0}, \quad (2.3)$$

onde σ é a densidade superficial de carga.

O campo despolarizante $\vec{E}_d$ é resultante de dois planos paralelos com densidade de carga $\sigma_p = P_n = \pm P$ e é descrito matematicamente na forma:

$$\vec{E}_d = -\frac{1}{\epsilon_0} \vec{P}. \quad (2.4)$$

O campo elétrico no interior do meio dielétrico pode ser denotado simplesmente como $\vec{E}$. Se a componente normal do deslocamento elétrico, $\vec{D}$, é contínua na interface vácuo-dielétrico temos:

No vácuo,

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}_x. \quad (2.5)$$

No meio dielétrico,

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}. \quad (2.6)$$

Igualando (2.5) e (2.6), temos:

$$\vec{E} = \frac{\epsilon_0 \vec{E}_x}{\epsilon_0} - \frac{\vec{P}}{\epsilon_0}.$$

Usando (2.4), $\vec{E} = \vec{E}_x + \vec{E}_d$, de maneira que a Eq. (2.2), torna-se:

$$\vec{E}_m = \vec{E} + \vec{E}_s + \vec{E}'. \quad (2.7)$$

A Eq. (2.7) relaciona o campo elétrico macroscópico do meio dielétrico, com o campo molecular e esse resultado não está restrito à geometria representada na Fig. 2.2.

A contribuição do campo $\vec{E}_s$ é decorrente da densidade de carga de polarização, $\sigma_p = P_n$, sobre a superfície S . Tal contribuição poderá ser determinada se forem usadas coordenadas esféricas e tomada à direção polar ao longo da direção $\vec{P}$, ilustrado na Fig. 2.3.

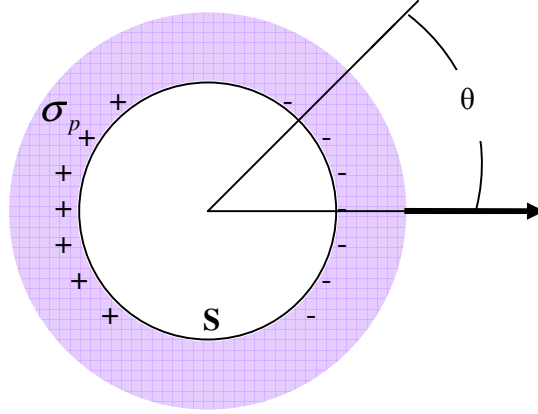


Figura 2.3 – Modelo assumido para determinação da contribuição superficial da cavidade para o campo molecular.

Dessa maneira:

$$d\vec{E}_s = \frac{(-P \cos \theta)}{4\pi\epsilon_0 r^3} \hat{r} da. \quad (2.8)$$

Na Eq. (2.8), $\hat{r}$, é o vetor que vai da superfície ao centro da esfera.

Pela simetria, apenas a componente de $d\vec{E}_s$ ao longo da direção de $\vec{P}$ contribuirá para a

integral da Eq. (2.8) sobre a superfície, com $da = r^2 \sin \theta d\theta d\phi$.

Dessa maneira, integrando (2.8) no contorno da superfície, tem-se:

$$\vec{E}_s = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \vec{P} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta,$$

cujo resultado é:

$$\vec{E}_s = \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P}. \quad (2.9)$$

A contribuição de $\vec{E}'$, o último termo da Eq. 2.2, é resultado dos dipolos elétricos no interior da cavidade S . Há muitos casos importantes em que esse termo se anula. Se houver muitos dipolos na cavidade orientados paralelamente, mas distribuídos ao acaso, quanto à posição, e se não houver correlação entre as posições dos dipolos, $\vec{E}' = \vec{0}$. Essa situação pode prevalecer em um gás ou em um líquido, embora no caso geral, $\vec{E}' \neq 0$.

Além disso, se o material tiver diversas espécies de moléculas, $\vec{E}'$ poderá assumir valores diferentes nas várias posições moleculares possíveis. É esse termo que dá lugar ao comportamento anisotrópico da calcita, por exemplo.

De uma forma geral, para uma ampla classe de materiais $\vec{E}' = 0$, porém para materiais líquido - cristalinos, esse termo não deverá, necessariamente, ser ignorado.

A polarizabilidade α pode ser definida como a razão entre o momento de dipolo de uma molécula, por unidade de campo polarizante, de maneira que:

$$\alpha = \frac{p_m}{E_m}.$$

Da mesma forma, a polarização macroscópica, de um sistema com N partículas por unidade de volume, pode ser definida como:

$$\vec{P} = N \vec{p}_m. \quad (2.10)$$

Logo,

$$\begin{aligned} \vec{P} &= N \alpha \vec{E}_m \\ \vec{P} &= N \alpha \left(\vec{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P} + \vec{E}' \right), \end{aligned} \quad (2.11)$$

ou ainda, em meios materiais, onde a susceptibilidade dielétrica e a permissividade elétrica

constituem constantes intrínsecas do material (dielétricos lineares) a polarização será escrita como [4,6]:

$$\vec{P} = \chi \vec{E}. \quad (2.12)$$

E a permissividade elétrica será definida como:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \chi. \quad (2.13)$$

A razão $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$ é conhecida como a permissividade elétrica relativa do meio e, por motivos históricos [4], é denominada de constante dielétrica (ou coeficiente dielétrico). Portanto:

$$K = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}. \quad (2.14)$$

Dividindo (2.13) por ε_0 , obtém-se:

$$K = 1 + \frac{\chi}{\varepsilon_0}.$$

Isolando χ :

$$\chi = (K - 1)\varepsilon_0$$

e a Eq. (2.12) torna-se:

$$\vec{P} = (K - 1)\varepsilon_0 \vec{E}. \quad (2.15)$$

Substituindo (2.15) em (2.11):

$$(K - 1)\varepsilon_0 \vec{E} = N \alpha \left(\vec{E} + \frac{1}{3\varepsilon_0} (K - 1)\varepsilon_0 \vec{E} + \vec{E}' \right). \quad (2.16)$$

Podem-se prever então algumas situações distintas, das quais podemos destacar:

1- O campo $\vec{E}'$ se anula no caso da existência de muitos dipolos na cavidade orientados paralelamente, mas, distribuídos ao acaso quanto à posição, e se não houver correlação entre as posições dos dipolos no interior de S (é o caso de CL nemáticos não ferroelétricos) resultando em:

$$(K - 1)\varepsilon_0 \vec{E} = N \alpha \left(1 + \frac{1}{3} (K - 1) \right) \varepsilon_0 \vec{E}.$$

Por fim, a polarizabilidade será dada por:

$$\alpha = \frac{3\epsilon_0}{N} \frac{(K-1)}{(K+2)}. \quad (2.17)$$

A Eq. (2.17) é conhecida como equação de Clausius – Massotti, e sua importância reside no fato de que define uma propriedade microscópica em termos de quantidades que podem ser determinadas em uma base macroscópica.

2- O campo $\vec{E}'$ apresenta uma dependência linear com o campo $\vec{E}$, com $\vec{E}' = c\vec{E}$, onde c é uma constante qualquer. Nesse caso a Equação 2.16 assume a forma:

$$(K-1)\epsilon_0\vec{E} = N\alpha\left(1 + \frac{1}{3}(K-1)\right)\epsilon_0\vec{E} + c\vec{E}$$

resultando em:

$$\alpha = \frac{3\epsilon_0}{N} \frac{(K-1)}{(K+2+3c)}. \quad (2.18)$$

3- O campo $\vec{E}'$ apresenta uma dependência qualquer com o campo $\vec{E}$. Dessa forma:

$$(K-1)\epsilon_0\vec{E} = N\alpha\left(1 + \frac{1}{3}(K-1)\right)\epsilon_0\vec{E} + mf(\vec{E})$$

que resulta em:

$$\alpha = \frac{3\epsilon_0}{N} \frac{(K-1)}{\left(K+2 + \frac{3mf(E)}{E}\right)}, \quad (2.19)$$

onde m , é uma constante qualquer.

4- Por fim, o caso em que $\vec{E}'$ independe de $\vec{E}$, fornece:

$$\alpha = \frac{3\epsilon_0}{N} \frac{(K-1)}{\left(K+2 + \frac{E'}{E}\right)}. \quad (2.20)$$

Assim, os termos adicionais à Eq. (2.17) podem ser determinados de forma indireta, medindo-se separadamente, a polarizabilidade e a permissividade elétrica relativa K , pressupondo-se que existam técnicas sensíveis a essas medidas.

2.2 POLARIZABILIDADE ELÉTRICA

Quando um campo elétrico é aplicado em um material apolar, é produzido um deslocamento relativo das cargas positivas e negativas nas moléculas, como representado na Fig. 2.4. Os dipolos moleculares assim criados são denominados dipolos induzidos e o tipo mais simples de molécula que pode ser visualizado é formada por um só átomo, inicialmente neutro.

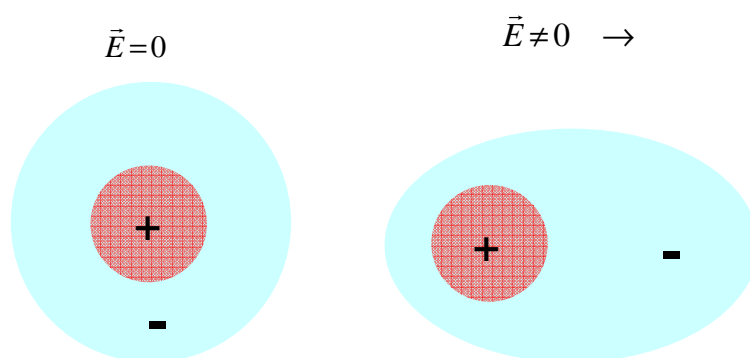


Figura 2.4 – Polarização de uma molécula apolar pela ação de um campo elétrico aplicado - Polarização eletrônica.

Para moléculas polares, existe um momento de dipolo permanente mesmo na ausência de um campo polarizante, já para um átomo pode ser usado um modelo que considera uma probabilidade finita de encontrar um elétron em qualquer parte do átomo.

No caso de um átomo com uma carga pontual positiva Ze , rodeado por uma nuvem esfericamente simétrica de carga negativa, $-Ze$, em que Z é o número atômico; e , é o valor absoluto da carga eletrônica. Se o átomo for colocado em um campo polarizante $\vec{E}_m$, o núcleo será deslocado com relação ao centro da nuvem eletrônica, por uma distância x , e o deslocamento terá o mesmo sentido que $\vec{E}_m$.

Supondo que não haja distorção da nuvem eletrônica durante o deslocamento, x pode ser determinado por meio do equilíbrio de forças que atuam no núcleo. Nesse caso, a força $Ze\vec{E}_m$ atua no sentido do campo, ao passo que a força eletrostática atuando entre o núcleo e a nuvem eletrônica tende a restaurar a configuração inicial. Se a densidade de carga eletrônica na nuvem

for uniforme, o módulo da carga elétrica da nuvem eletrônica será dado por $\frac{Ze x^3}{R_0^3}$, e a força eletrostática será dada por:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{d^2}$$

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze x^3}{R_0^3} \cdot Ze \cdot x^{-2}$$

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Ze)^2 x}{R_0^3}$$

De modo que:

$$ZeE_m = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{(Ze)^2 x}{R_0^3},$$

e, portanto:

$$E_m = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze x}{R_0^3}, \quad (2.21)$$

que resulta no dipolo atômico:

$$p_m = Ze x = E_m 4\pi\epsilon_0 R_0^3. \quad (2.22)$$

Lembrando que:

$$\alpha = \frac{p_m}{E_m}$$

tem-se, da Eq. (2.22), que a polarizabilidade será dada por:

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 R_0^3. \quad (2.23)$$

A Eq. (2.23) pode ser combinada com a equação de Clausius - Massotti (Eq. 2.17) eliminando, dessa forma, α . A equação resultante prediz o raio atômico R_0 em termos de quantidades determinadas experimentalmente [6]. A polarizabilidade obtida pela Eq. (2.17) é independente do campo polarizante, e conduz a um valor de K constante. Como já foi dito (quando escrito sobre a permissividade elétrica), o dielétrico assim descrito é linear.

2.3 MOLÉCULAS POLARES - EQUAÇÃO DE LANGEVIN - DEBYE

Se uma molécula possui momento de dipolo permanente, é classificada como molécula polar e, nesse caso, é constituída por pelo menos dois átomos, sendo que durante a formação da molécula alguns elétrons podem ser completamente ou parcialmente transferidos de uma espécie atômica para a outra. O arranjo resultante é formado de maneira que os centros das cargas positivas e negativas não coincidam na molécula.

Na ausência de um campo elétrico, os dipolos individuais estão orientados aleatoriamente, como ilustrado na Fig. 2.5. Nesse caso, o material é dito: “não polarizado”.

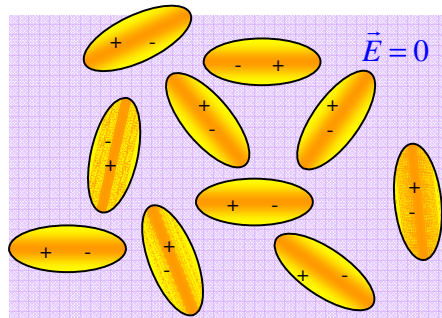


Figura 2.5 – Distribuição das moléculas polares em um meio físico sem a ação de um campo elétrico.

Sem a ação do campo elétrico, um material polar não se polariza. Nesse caso, a polarização elétrica será definida como [4,6]:

$$\vec{P} = \frac{1}{\Delta V} \sum \vec{p}_m . \quad (2.24)$$

Na Eq. 2.24, o somatório se estende sobre todas as moléculas do elemento de volume ΔV , de forma que se os momentos de dipolo $\vec{p}_m$ estiverem orientados ao acaso, como na Fig. 2.5, a soma se anula, ou seja, sem a ação do campo elétrico $\vec{P} = 0$.

No entanto, com a aplicação de um campo elétrico, haverá um torque individual em cada dipolo, resultando na orientação de todos os dipolos individuais na direção do campo elétrico aplicado, como representado na Fig. 2.6.

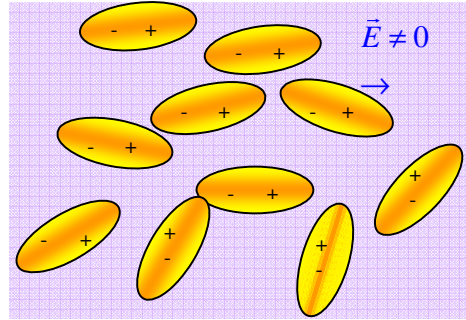


Figura 2.6 – Distribuição das moléculas polares em um meio físico sob a ação de um campo elétrico - Polarização dipolar

Se o campo for suficientemente alto, os dipolos poderão ser completamente orientados, de forma que a polarização atinja um valor de saturação que pode ser definido por meio da Eq. 2.25:

$$\vec{P}_s = N \vec{p}_m, \quad (2.25)$$

onde N é o número de moléculas por unidade de volume. Nesse caso, o efeito de polarização ocorre além dos efeitos dipolares induzidos, que geralmente também estão presentes, porém em uma intensidade suficientemente baixa, de maneira que possam ser desprezados.

Normalmente, para as intensidades de campo encontradas, a polarização de um meio dielétrico polar está muito longe de seu valor de saturação e torna-se menor ainda com o aumento da temperatura. Assim, a ausência de um alinhamento dipolar completo ocorre basicamente em função da energia térmica das moléculas, que tendem a produzir orientações dipolares aleatórias.

A determinação do momento de dipolo médio pode ser feita por meio de um princípio da mecânica estatística, que estabelece que a probabilidade de que se encontre uma molécula particular, com energia U , em uma temperatura absoluta T , é proporcional a $e^{-\frac{U}{kT}}$, onde k é a constante de Boltzmann.

A energia U , associada a um dipolo elétrico sob a ação de um campo externo é dada por:

$$U = -\vec{p}_m \cdot \vec{E}$$

$$U = -pE \cos \theta, \quad (2.26)$$

e a função que define a probabilidade de se encontrar um dipolo elétrico com energia U é dada por:

$$P(U) = A e^{-\beta U}, \quad (2.27)$$

onde $\beta = \frac{1}{kT}$. Dessa forma:

$$P(U) = A e^{\beta p E \cos \theta}. \quad (2.28)$$

Como o valor médio de uma grandeza qualquer é escrito na forma:

$$\langle x \rangle = \frac{\int x(\xi) P(\xi) d\xi}{\int P(\xi) d\xi}, \quad (2.29)$$

o valor médio do momento de dipolo, $\vec{p}_m$, na direção do campo elétrico aplicado poderá ser escrito, em coordenadas esféricas, como:

$$\langle p \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} p \cos \theta e^{\beta p E \cos \theta} \sin \theta d\theta d\phi}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{\beta p E \cos \theta} \sin \theta d\theta d\phi}, \quad (2.30)$$

cujas soluções são dadas por [4,6]:

$$\langle p \cos \theta \rangle = p \left[\coth(y) - \frac{1}{y} \right],$$

com, $y = \beta p E$.

Dessa forma é possível se estabelecer a função conhecida como “Equação de Langevin”, descrita na Eq. (2.31) [4,6]:

$$\langle p_0 \cos \theta \rangle = p_0 \left[\coth(y) - \frac{1}{y} \right], \quad (2.31)$$

e, $y = \beta p_0 E$. A Fig. 2.7 [6] descreve o comportamento de $\frac{1}{p_0} \langle p_0 \cos \theta \rangle$ com y .

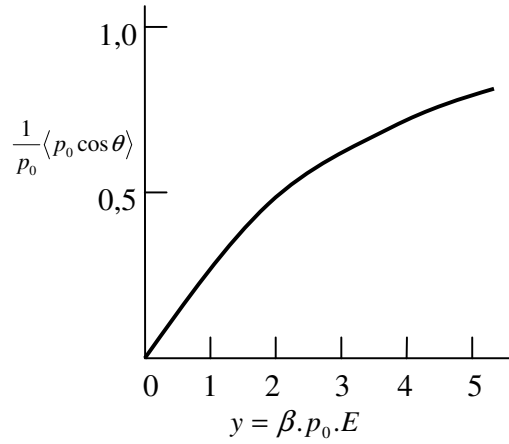


Figura 2.7 - Gráfico da função de Langevin.

Deve-se ressaltar que no gráfico representado na Fig. 2.7, $\frac{\langle p_0 \cos \theta \rangle}{p_0} \rightarrow 1$ quando $y \rightarrow \infty$. Assim, para o caso em que a energia potencial é muito maior que a energia térmica, todos os dipolos estarão orientados paralelamente ao campo elétrico molecular $\vec{E}_m$.

Na maioria dos materiais polares, enquanto a temperatura estiver acima de 250K, o momento de dipolo p_0 é tal que $y < 1$ mesmo para intensidades de campo próximas do rompimento da rigidez dielétrica, de maneira que um material dielétrico que contém moléculas polares é, em geral, linear.

Tomando a Eq. 2.31 e expandindo o termo $\coth(y)$ em uma série de potências, o valor médio do momento de dipolo efetivo será dado por:

$$\langle p_0 \cos \theta \rangle \cong \frac{p_0}{3} y = \frac{p_0^2 E_m}{3kT}. \quad (2.32)$$

E a intensidade de polarização P será descrita por:

$$P = N \langle p_0 \cos \theta \rangle, \quad (2.33)$$

e P tem mesma direção e o mesmo sentido que o campo molecular $\vec{E}_m$. Logo, a Eq. 2.32 poderá ser escrita como:

$$\frac{1}{N} \vec{P} = \frac{p_0^2}{3kT} \vec{E}_m, \quad (2.34)$$

Se $\frac{1}{N} \bar{P} = \bar{p}_m$, e a polarizabilidade α é a razão $\frac{P_m}{E_m}$, obtém-se, para um meio dielétrico composto por moléculas polares,

$$\alpha = \frac{p_0^2}{3kT}. \quad (2.35)$$

A polarizabilidade, definida pela Eq. (2.35), ignora os momentos de dipolo induzidos, e é normalmente chamada de “polarizabilidade orientacional”. Por outro lado, os efeitos dipolares induzidos dão origem à chamada “polarizabilidade de deformação”, α_0 . Portanto, em um caso geral, a polarizabilidade molecular total é descrita por:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{p_0^2}{3kT}. \quad (2.36)$$

A Eq. (2.36) é conhecida como “Equação de Langevin-Debye”

Um dos resultados mais importantes da teoria de polarização orientacional é a polarização no potencial de campo médio, $Ksen^2\theta$, representando a anisotropia uniaxial de um CL nemático, onde θ é a colatitude em coordenadas polares esféricas [4]. Dessa forma, a polarizabilidade, para campos paralelos ao eixo de anisotropia, será dada por:

$$\begin{aligned} \alpha_{||}^s &= \alpha_0 (1 + 2\langle P_2(\cos \theta) \rangle) \\ \alpha_{||}^s &= \alpha_0 (1 + 2S), \end{aligned} \quad (2.37)$$

onde α_0 é a polarizabilidade estática para dipolos não interagentes.

Para campos perpendiculares ao eixo de anisotropia, e ignorando os efeitos não lineares devido ao campo, a polarizabilidade será dada por:

$$\begin{aligned} \alpha_{\perp}^s &= \alpha_0 (1 - \langle P_2(\cos \theta) \rangle) \\ \alpha_{\perp}^s &= \alpha_0 (1 - S). \end{aligned} \quad (2.38)$$

Nas Eq. (2.37) e (2.38), S representa o parâmetro de ordem escalar, definido por:

$$\begin{aligned} S &= \langle P_2(\cos \theta) \rangle \\ S &= \left\langle \frac{1}{2} (3\cos^2 \theta - 1) \right\rangle. \end{aligned} \quad (2.39)$$

A polarizabilidade média será dada, então, por:

$$\alpha = \frac{1}{3}(\alpha_{//}^s + 2\alpha_{\perp}^s). \quad (2.40)$$

Essa extensão da teoria de Debye tem sido aplicada com considerável sucesso [4] para explicar a polarização de CL nemáticos com anisotropia uniaxial.

Existem, ainda, duas outras formas de polarização de um meio dielétrico:

A polarização iônica e a polarização de cargas espaciais.

No primeiro caso, os íons dispersos no meio físico ficam sujeitos à ação do campo elétrico aplicado, que provoca uma rotação iônica, orientando-os na direção do campo elétrico. Além disso, existe um processo de alongamento molecular, tipo “elástico”, de forma que a molécula iônica sofre uma deformação de alongamento na direção do campo aplicado, como representado na Fig. 2.8.

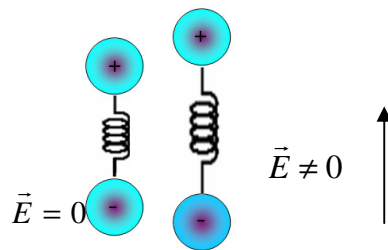


Figura 2.8 – Efeito da aplicação de um campo elétrico em moléculas iônicas-
polarização iônica.

Esse tipo de polarização difere da polarização eletrônica, sobretudo, pelo fato de que existe um giro da molécula iônica em torno de um ponto de equilíbrio.

Por último, tem-se a polarização de cargas espaciais. Esse tipo de polarização é, muitas vezes, confundido com a polarização iônica. Na verdade, é completamente diferente, pois se trata basicamente de uma polarização interfacial de cargas livres no meio. É claro que essas cargas são íons; porém, o efeito observado é o movimento dessas cargas ao longo do meio dielétrico, e a concentração iônica nas placas de sinal elétrico contrário ao da carga. Esse tipo de polarização pode ser alterado, ao longo das medidas, por processos de dissorção e adsorção que ocorrem nas placas do capacitor. A Fig. 2.9 representa o processo de polarização de cargas espaciais.

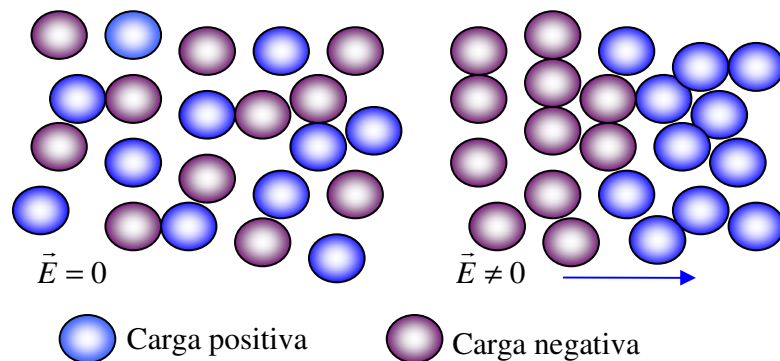


Figura 2.9 – Efeito da aplicação de um campo elétrico em cargas livres - polarização por movimentação de cargas livres.

Como se observa, nos casos relatados, o processo de polarização ocorre sempre que um campo elétrico é aplicado em meios dielétricos. O questionamento que se faz necessário é: como se dá esse processo de polarização em campos alternados?

O fato é que, a polarização total do meio dielétrico é resultante da contribuição de cada um dos tipos de polarização estudado, e, cada uma dessas contribuições atuam em um intervalo de frequência específico.

Dessa forma, pode-se dizer que existe uma frequência de resposta limite para cada contribuição, associada a uma série de fatores físicos, tais como: viscosidade do meio, geometria do sistema, tipo iônico disperso, distância entre as placas do capacitor, etc.

Assim, quando o tempo de resposta de uma dada contribuição é inferior ao período da frequência aplicada, essa contribuição deixa de existir. Nesse caso, é dito que houve uma “perda dielétrica”, ou ainda uma relaxação dielétrica e, sempre que ocorre uma relaxação dielétrica, existe uma redução substancial no valor da permissividade elétrica do meio. A Fig. 2.10 [7] descreve os mecanismos de polarização presentes em um meio dielétrico sólido.

É evidente que o processo de polarização orientacional, decorrente da existência de dipolos permanentes, ocorre em um intervalo de frequência relativamente grande, e a relaxação dielétrica decorrente dessa contribuição pode ocorrer em frequências inferiores a 10^{10} Hz (da ordem de 10^8 Hz), ou seja, na região de micro-ondas.

De fato, nessa região de frequência, todos os mecanismos de polarização mencionados estão presentes. A relaxação iônica ocorrerá em frequências próximas do infravermelho (da

ordem de 10^{13} Hz), ao passo que a contribuição eletrônica só deixará de existir em frequências superiores a 10^{16} Hz.

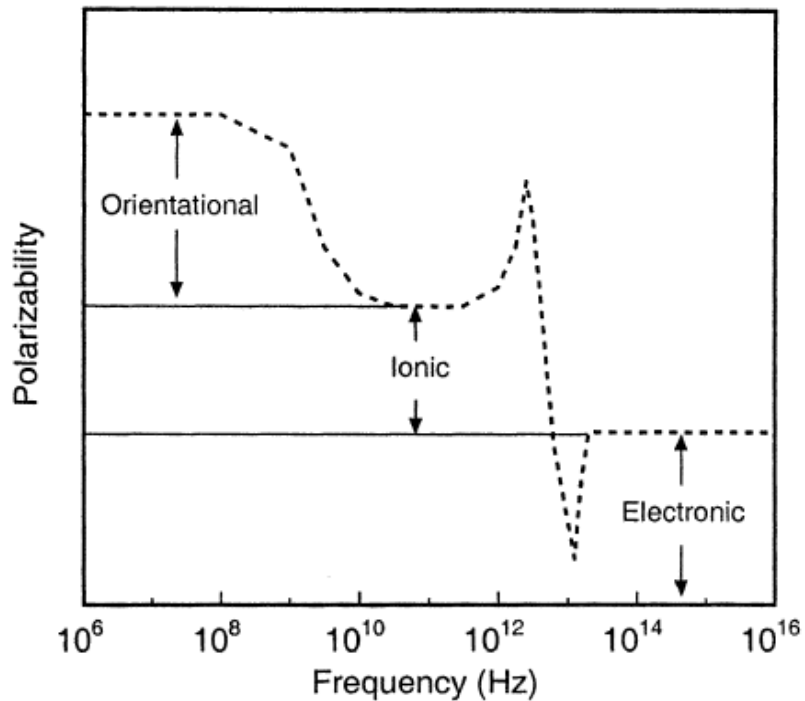


Figura 2.10 – Diagrama esquemático dos mecanismos de polarização no espectro de frequência. Figura extraída do trabalho de D. A. Robinson [7].

2.4 RELAXAÇÃO DIELÉTRICA

Nessa seção, é apresentada uma revisão, dos princípios da teoria de relaxação dielétrica de moléculas polares, com os principais resultados obtidos ao longo dos últimos cem anos, iniciando, na teoria introduzida por Debye em 1913 [4] finalizando com os avanços recentes no estudo de relaxação dielétrica, tais como relaxações anômalas e comportamento dielétrico não-linear.

2.4.1 A teoria de relaxação dielétrica de Debye

Os primeiros estudos de relaxação dielétrica foram iniciados partindo da teoria do movimento browniano translacional, formulado por Einstein em 1905 com o uso de uma equação de difusão de densidade de probabilidade e com o uso da equação de movimento de uma variável randômica, desenvolvida por Langevin em 1908.

A teoria do movimento browniano translacional prevê que a probabilidade de distribuição nos deslocamentos de uma partícula browniana (uma partícula de pólen, por exemplo) é dada pela função:

$$f(x, t | x_0, t_0) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D |t - t_0|}} e^{-\frac{[x(t) - x(t_0)]^2}{4D |t - t_0|}}, \quad (2.41)$$

em que f é a densidade de caminhos randômicos possíveis, sendo uma função de distribuição gaussiana centrada, cuja variância é dada por:

$$\sigma^2 = \langle [x(t) - x(t_0)]^2 \rangle = 2D |t - t_0|. \quad (2.42)$$

f é a solução da equação de difusão:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}. \quad (2.43)$$

Nas Eqs. (2.41) e (2.42), $x(t)$ e $x(t_0)$ representam a posição da partícula browniana em um tempo t qualquer e a posição inicial da partícula, respectivamente; D é o coeficiente de difusão, definido por:

$$D = \lim_{\substack{\Delta \rightarrow 0 \\ \tau \rightarrow 0}} \frac{\langle \Delta^2 \rangle}{2\tau}, \quad (2.44)$$

onde Δ é a diferença da posição da partícula localizada em x com relação a um elemento de vizinhança, localizado em x' . Ainda, na Eq. (2.42), τ , é o tempo necessário para que a partícula mude da posição x para a posição x' . O tempo, τ , deve ser suposto suficientemente grande, de forma que o movimento, no caminho randômico, seja independente dele no tempo $t \pm \tau$, e ainda, τ deve ser considerado muito pequeno se comparado com o intervalo de tempo de observação.

Einstein considerou, essencialmente, o movimento browniano de uma partícula em um potencial $V(x)$ e mostrou que o coeficiente de difusão pode ser dado por:

$$\langle [x(t) - x(t_0)]^2 \rangle = \frac{2kT}{\zeta} |t - t_0|.$$

Ou seja:

$$D = \frac{kT}{\zeta}. \quad (2.45)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e ζ é o coeficiente de arrasto da partícula, assumidamente regido pela lei de Stokes ($\vec{F} = -6 \pi r \eta \vec{v}$).

Usando a consideração de Einstein, na presença de um potencial $V(x)$, a Eq. (2.43) torna-se:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{f}{\zeta} \frac{\partial V}{\partial x} \right), \quad (2.46)$$

conhecida como “equação de Smoluchowski”.

A relaxação, na velocidade da partícula, ocorre quando a função f atinge seu valor máximo (o centro da gaussiana indica que a partícula está na posição de equilíbrio). Portanto, ocorre quando a Eq. (2.46) se anula.

Embora a aproximação de Einstein para o movimento browniano tenha sido feita com bases estatísticas gerais, não fixando um modelo específico, os resultados obtidos por ele foram praticamente os mesmos obtidos por Smoluchowski [4], alguns meses depois, usando um detalhado modelo cinético de colisões de esferas rígidas, desenvolvido por Mazo [4].

A ligação entre as duas idéias foi feita por Langevin, em 1908. A suposição de Langevin é a de que uma partícula suspensa em um fluido está sujeita à ação de várias forças, devido às moléculas do solvente. Essas forças podem ser expressas como a soma de seus valores médios e de uma flutuação em torno desses valores. Dessa maneira, a segunda lei de Newton pode ser expressa da forma:

$$m \frac{dv}{dt} + \zeta v = \lambda(t), \quad (2.47)$$

onde a força de flutuação, $\lambda(t)$, têm as seguintes propriedades:

$$\begin{aligned} \langle \lambda(t) \rangle &= 0 \\ \langle \lambda(t_1) - \lambda(t_2) \rangle &= 2kT \delta(t_1 - t_2) \end{aligned}$$

em que δ denota a função delta de Dirac.

Agora (fazendo $t_0 = 0$):

$$\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle = \frac{kTm}{\zeta^2} \left(\frac{\zeta|t|}{m} - 1 + e^{-\frac{\zeta|t|}{m}} \right). \quad (2.48)$$

Observe que, para tempos muito maiores que $\frac{\zeta}{m}$, o resultado encontrado (expandindo a parte exponencial) é equivalente aos resultados de Einstein, no qual não é considerada a velocidade das partículas.

A Eq. (2.46) foi utilizada por Debye no estudo da relaxação dielétrica de um conjunto de moléculas polares, considerando-as um corpo rígido, girando em torno de um eixo fixo. A única interação entre as moléculas, tal qual no caso estático, é decorrente do campo externo aplicado e cada dipolo é suposto uma partícula browniana girante.

Embora seja uma aproximação da teoria de Einstein, aplicada a partículas relativamente grandes, como uma partícula de pólen, a teoria de Debye explica quantitativamente muitos resultados experimentais [4]. A equação original utilizada por Debye é a Eq. (2.46), com as seguintes considerações:

-A coordenada x é substituída pelo ângulo azimutal ϕ .

-A molécula é “forçada” a girar em torno do eixo z .

Dessa forma, a Eq. (2.46) pode ser reescrita na forma:

$$\frac{\partial W(\theta, t)}{\partial t} = \frac{1}{\tau_D} \left\{ \left(\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \left[\sin\theta \left(\frac{\partial W}{\partial \theta} \frac{\partial V}{\partial \theta} \right) \right] + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2 W}{\partial \theta^2} \right\}. \quad (2.49)$$

A Eq. (2.49) é a equação para o caminho randômico da “ponta” do vetor momento de dipolo ($\vec{p}$) em uma esfera de raio constante $|\vec{p}|$, no limite da difusão, onde um dipolo sofre um deslocamento angular pequeno Δ em um tempo infinitesimal τ .

A função de distribuição, W , assume a forma [8]:

$$W(\theta, t) = A \left(1 + \frac{p_0 E_0}{kT} e^{-\left(\frac{2kT}{\zeta}\right)t} \cos\theta \right). \quad (2.50)$$

Então, para um campo $\vec{E}$ constante, o valor médio do momento de dipolo será dado por:

$$\langle p \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi p A \left(1 + \frac{p E_0}{kT} e^{-\left(\frac{2kT}{\zeta}\right)t} \cos \theta \right) \cos \theta \sin \theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi A \left(1 + \frac{p E_0}{kT} e^{-\left(\frac{2kT}{\zeta}\right)t} \cos \theta \right) \sin \theta d\theta d\phi}$$

resultando em:

$$\langle p \cos \theta \rangle = \frac{p^2 E_0 e^{-\frac{2kT}{\zeta}t}}{3kT}. \quad (2.51)$$

Da Eq. (2.51) pode-se obter o tempo característico de Debye, definido por: $\frac{2kT}{\zeta} = \frac{1}{\tau_D}$

com $\zeta = 8\pi\eta a^3$ (η é a viscosidade do meio e a é o raio da partícula browniana esférica), de maneira que a Eq. (2.51) torna-se:

$$\langle p \cos \theta \rangle = \frac{p^2 E_0 e^{-\frac{t}{\tau_D}}}{3kT}. \quad (2.52)$$

Se o campo elétrico aplicado, ao longo do eixo z , for um campo alternado da forma $E_m e^{i\omega t}$ terá como resultando um potencial da forma $V(\theta) = -p E_m e^{i\omega t} \cos \theta$, e o momento de dipolo médio, para uma esfera contendo N moléculas, será dado por:

$$\langle p \cos \theta \rangle = \frac{p^2}{3kT} \frac{E_m}{1 + \omega^2 \tau^2} [(\cos \omega t + \omega \tau \sin \omega t) + i(\sin \omega t - \omega \tau \cos \omega t)]. \quad (2.53)$$

A teoria de relaxação dielétrica de Debye não leva em conta a inércia de rotação dos dipolos e apresenta resultados satisfatórios nas seguintes situações:

- 1- Uma solução de moléculas polares diluídas em um líquido não polar;
- 2- Moléculas com simetria axial;
- 3- Líquidos isotrópicos, mesmo em escalas atômicas, com tempo de resposta pequeno, se comparado com o tempo característico de Debye, τ .

A polarizabilidade complexa dependente da frequência angular, e pode ser escrita na forma [8]:

$$\alpha^*(\omega) = \alpha'(\omega) - i\alpha''(\omega) \quad (2.54)$$

o valor médio do momento de dipolo dependente do tempo, será descrito pela função:

$$\langle p \cos \theta \rangle = \alpha^*(\omega) E(t)$$

$$\langle p \cos \theta \rangle = [\alpha'(\omega) - i\alpha''(\omega)] E_m (\cos(\omega t) + i \sin \omega t).$$

Usando (2.53) e (2.54):

$$\frac{p^2}{3kT} \frac{E_m}{1 + \omega^2 \tau^2} [(\cos \omega t + \omega \tau \sin \omega t) + i(\sin \omega t - \omega \tau \cos \omega t)] =$$

$$[\alpha'(\omega) - i\alpha''(\omega)] E_m (\cos(\omega t) + i \sin \omega t).$$

Resulta em:

$$\alpha(0) \frac{1 - i\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = [\alpha'(\omega) - i\alpha''(\omega)]$$

Ou seja:

$$\alpha'(\omega) = \frac{\alpha(0)}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.55)$$

e,

$$\alpha''(\omega) = \alpha(0) \frac{i\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (2.56)$$

As Eqs. (2.55) e (2.56) são as chamadas equações de Debye e, nesse caso, definem as componentes, real e imaginária, da polarizabilidade elétrica de um dado meio fluido, formado por moléculas polares.

Para encontrar as equações de Debye relativas à permissividade elétrica, um processo equivalente pode ser feito. A análise deverá envolver basicamente três grandezas elétricas: o deslocamento elétrico ($\vec{D}$), o campo elétrico ($\vec{E}$) aplicado e a polarização ($\vec{P}$) do meio dielétrico.

O deslocamento elétrico ($\vec{D}$) pode ser escrito na forma:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}. \quad (2.57)$$

onde $\vec{P}$ é a polarização do material, dada pela equação :

$$\vec{P} = (K - 1)\epsilon_0 \vec{E},$$

e ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo; fazendo $K \equiv \epsilon_r$, tem-se:

$$\vec{P} = (\epsilon_r - 1)\epsilon_0 \vec{E}. \quad (2.58)$$

No entanto, quando um campo elétrico $\vec{E}$ é aplicado a um meio dielétrico, a polarização resultante, $\vec{P}$, se divide principalmente em duas partes com tempos de respostas diferentes. Como já foi dito anteriormente, a primeira parte está relacionada à polarização induzida no átomo, devida ao deslocamento da nuvem eletrônica (Fig. 2.4) cujo tempo de resposta é da ordem de 10^{-16} s (faixa UV do espectro eletromagnético). É essa polarização induzida, $\vec{P}_\infty$, que define a permissividade elétrica para altas frequências (ϵ_∞), que por sua vez, está relacionada ao índice de refração n .

A segunda contribuição para a polarização, definida por $\vec{P}'(t)$, se deve à orientação dos dipolos ao longo da direção do campo $\vec{E}$ aplicado. O tempo característico desse processo varia de 10^{-6} a 10^{-10} s [6,7]. Para frequência na faixa de microondas, a orientação dos dipolos não pode acompanhar o campo aplicado.

Quando o campo elétrico permanece aplicado por um tempo muito longo, a polarização atinge um valor de saturação, $\vec{P}_s$, que define o valor da permissividade elétrica estática, ϵ_s . Assim, a polarização de saturação será dada pela função:

$$\vec{P}_s = \vec{P}_\infty + \vec{P}'(t \rightarrow \infty). \quad (2.59)$$

Se o processo de orientação dos dipolos puder ser considerado com um único tempo de resposta τ , cuja dependência já foi deduzida anteriormente, admite-se que $\vec{P}'(t)$ é governado por um processo tal que, à medida que a polarização $\vec{P}$ se aproxima do valor de saturação, $\vec{P}_s$, a taxa de variação de $\vec{P}'$ depende, linearmente, da diferença $\vec{P}_s - \vec{P}_\infty$.

Dessa forma:

$$\tau \frac{d\vec{P}'(t)}{dt} = \vec{P}_s - \vec{P}_\infty. \quad (2.60)$$

Esse comportamento está representado na Fig.2.11 [9].

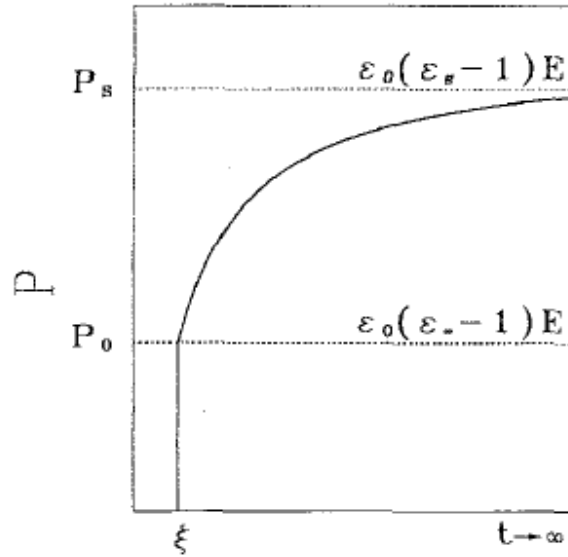


Figura 2.11 - Dependência do tempo da polarização $\vec{P}$, de um meio dielétrico, quando um campo elétrico constante é subitamente aplicado. Figura extraída de [9].

A dependência da polarização elétrica com o tempo será escrita na forma [9]:

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0(\epsilon_\infty - 1)\vec{E} + \epsilon_0 \int_{-\infty}^t f(t - \xi) \vec{E}(\xi) d\xi. \quad (2.61)$$

onde $f(t)$ é a chamada “função de resposta dielétrica”, que é uma propriedade intrínseca do material.

De maneira análoga à polarização, o deslocamento elétrico será agora descrito como:

$$\vec{D}(t) = \epsilon_\infty \vec{E}(t) + \int_{-\infty}^t \vec{E}(\xi) f(t - \xi) d\xi. \quad (2.62)$$

Em (2.62), o primeiro termo $\epsilon_\infty \vec{E}(t)$ corresponde a uma resposta imediata do deslocamento elétrico $\vec{D}$ ao campo elétrico $\vec{E}$ e o segundo termo expressa uma resposta mais lenta do deslocamento elétrico $\vec{D}$ ao campo elétrico $\vec{E}$, persistindo por um tempo $t > \xi + d\xi$.

Derivando a Eq. (2.62), com relação ao tempo, tem-se:

$$\frac{d\vec{D}(t)}{dt} = \epsilon_\infty \frac{d\vec{E}(t)}{dt} + \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^t \vec{E}(\xi) f(t - \xi) d\xi.$$

Para função de resposta prevista pela teoria de Debye:

$$f(t - \xi) = f_0 e^{-\frac{(t - \xi)}{\tau_D}}$$

Substituindo-a na equação anterior:

$$\frac{d\vec{D}(t)}{dt} = \varepsilon_{\infty} \frac{d\vec{E}(t)}{dt} + \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^t \vec{E}(\xi) f_0 e^{-\frac{(t-\xi)}{\tau_D}} d\xi$$

ou seja:

$$\frac{d\vec{D}}{dt} = \varepsilon_{\infty} \frac{d\vec{E}(t)}{dt} - \frac{1}{\tau_D} \int_{-\infty}^t \vec{E}(\xi) f_0 e^{-\frac{(t-\xi)}{\tau_D}} d\xi + f_0 \int_{-\infty}^t \frac{d}{dt} \vec{E}(\xi) e^{-\frac{(t-\xi)}{\tau_D}} d\xi.$$

Multiplicando-a por τ_D , obtém-se:

$$\tau_D \frac{d\vec{D}}{dt} = \varepsilon_{\infty} \tau_D \frac{d\vec{E}(t)}{dt} - \int_{-\infty}^t \vec{E}(\xi) f_0 e^{-\frac{(t-\xi)}{\tau_D}} d\xi + f_0 \tau_D \int_{-\infty}^t (-) \frac{1}{\tau_D} \vec{E}(\xi) e^{-\frac{(t-\xi)}{\tau_D}} d\xi,$$

que resulta em:

$$\tau_D \frac{d\vec{D}}{dt} = \varepsilon_{\infty} \tau_D \frac{d\vec{E}(t)}{dt} - \int_{-\infty}^t \vec{E}(\xi) f_0 e^{-\frac{(t-\xi)}{\tau_D}} d\xi + f_0 \tau_D \vec{E}(t). \quad (2.63)$$

Se a Eq. (2.63) for adicionada com $\vec{D}$, obtido em (2.62), vem:

$$\begin{aligned} \tau_D \frac{d\vec{D}}{dt} + \vec{D} &= \varepsilon_{\infty} \tau_D \frac{d\vec{E}(t)}{dt} + f_0 \tau_D \vec{E}(t) + \varepsilon_{\infty} \vec{E}(t) \\ \tau_D \frac{d\vec{D}}{dt} - \tau_D \frac{d\varepsilon_{\infty} \vec{E}(t)}{dt} + \vec{D} - \varepsilon_{\infty} \vec{E}(t) &= f_0 \tau_D \vec{E}(t) \end{aligned}$$

Que, por fim, pode ser posta na forma:

$$\tau_D \frac{d(\vec{D} - \varepsilon_{\infty} \vec{E}(t))}{dt} + \vec{D} - \varepsilon_{\infty} \vec{E}(t) = f_0 \tau_D \vec{E}(t). \quad (2.64)$$

A constante f_0 pode ser encontrada, para o caso especial de equilíbrio à campo constante, de maneira tal que:

$$\frac{d}{dt} (\vec{D} - \varepsilon_{\infty} \vec{E}) = 0$$

com $\vec{D} = \varepsilon_s \vec{E}$, onde ε_s é a permissividade elétrica na polarização de saturação. Assim, a Eq. (2.64) resulta em:

$$\begin{aligned} \vec{D} - \varepsilon_{\infty} \vec{E}(t) &= f_0 \tau_D \vec{E}(t) \\ f_0 &= \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{\tau_D}. \end{aligned}$$

Consequentemente:

$$f(t) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\tau_D} e^{-\frac{t}{\tau_D}}, \quad (2.65)$$

e a Eq. 2.64 torna-se:

$$\tau_D \frac{d(\vec{D} - \varepsilon_\infty \vec{E}(t))}{dt} + \vec{D} - \varepsilon_\infty \vec{E}(t) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \vec{E}(t). \quad (2.66)$$

$$(\text{como } \vec{D} = \varepsilon^*(\omega) \vec{E}(t))$$

$$\begin{aligned} \tau_D \frac{d(\varepsilon^*(\omega) \vec{E}(t) - \varepsilon_\infty \vec{E}(t))}{dt} + \varepsilon^*(\omega) \vec{E}(t) - \varepsilon_\infty \vec{E}(t) &= (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \vec{E}(t) \\ \tau_D (\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty) \frac{d\vec{E}(t)}{dt} + (\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty) \vec{E}(t) &= (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \vec{E}(t). \end{aligned} \quad (2.67)$$

Se o meio dielétrico estiver sujeito a ação de um campo elétrico $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$, a Eq. 2.67 fornece

$$\begin{aligned} -i\omega\tau_D (\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty) \vec{E}(t) + (\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty) \vec{E}(t) &= (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \vec{E}(t) \\ (\text{mas: } \varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty &= \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 - i\omega\tau_D)}) \end{aligned}$$

Assim:

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + \omega^2 \tau_D^2)} + \frac{i\omega\tau_D (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{(1 + \omega^2 \tau_D^2)}. \quad (2.68)$$

A permissividade elétrica complexa ε^* , pode ser escrita na forma, $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$. Logo:

$$\varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + \omega^2 \tau_D^2)} + \frac{i\omega\tau_D (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{(1 + \omega^2 \tau_D^2)}.$$

Portanto:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + \omega^2 \tau_D^2)}, \quad (2.69)$$

e,

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\omega\tau_D (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{(1 + \omega^2 \tau_D^2)}. \quad (2.70)$$

As Eqs. (2.69) e (2.70) denotam as componentes, real e imaginária, respectivamente, da permissividade elétrica de um meio formado por moléculas polares e são conhecidas como “equações de Debye da permissividade elétrica”.

Se as componentes $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ constituírem um par de grandezas representadas no plano complexo, o ângulo entre elas poderá ser expresso por:

$$\phi = \tan^{-1} \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'},$$

$$\phi = \tan^{-1} \left[\frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty + (\omega\tau)^2} \right]. \quad (2.71)$$

A teoria de Debye também pode ser aplicada em estudos da reorientação de uma partícula de ferrofluido [4] e no caso de relaxação dielétrica pode ser aplicada nas seguintes situações:

- 1- Uma solução de moléculas polares diluídas em um líquido não polar;
- 2- Em moléculas axialmente simétricas;
- 3- Em líquidos isotrópicos, mesmo em escalas atômicas, em intervalos de tempo pequenos se comparados com o tempo de relaxação de Debye, τ_D .

Deve-se ressaltar o fato de que a permissividade elétrica, segundo essas preposições, depende basicamente de dois parâmetros relevantes: a temperatura T e a frequência angular ω .

A dependência angular está explícita nas equações de Debye ao passo que a dependência com a temperatura está implícita nos parâmetros $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ e τ ; ambos, usualmente, dependem de T [10]. A permissividade elétrica pode depender ainda de outros fatores que não serão levados em consideração nesse trabalho.

Embora, atualmente, o tempo característico τ_D não possa ser conhecido [10], ele pode ser determinado. Basta para isso medir as componentes, real e imaginária, da permissividade elétrica em diferentes frequências e temperaturas.

Admitindo que as equações de Debye sejam contínuas, τ_D pode se encontrado, sabendo-se que ε'' apresenta um pico de máximo em uma frequência específica. Dessa forma, em uma dada temperatura constante T , se, $\frac{\partial \varepsilon''}{\partial \omega} = 0$, então tem-se que ε'' é máximo. Nesse ponto, encontra-se a frequência angular de relaxação, dielétrica, $\omega = \omega_{\max.}$:

$$\frac{d\varepsilon''(\omega)}{d\omega} = \frac{d}{d\omega} \left[\frac{\omega\tau_D(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + \omega^2\tau_D^2} \right]$$

$$\frac{d\varepsilon''(\omega)}{d\omega} = \frac{\tau_D(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot (1 + \omega^2\tau_D^2) - \omega\tau_D(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot 2\omega\tau_D^2}{(1 + \omega^2\tau_D^2)^2} = 0$$

resultando em:

$$\omega_{\max.} = \frac{1}{\tau_D}. \quad (2.72)$$

As equações de Debye assumem a forma:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{1}{2}(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty). \quad (2.73)$$

e,

$$\varepsilon'' = \frac{1}{2}(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty). \quad (2.74)$$

de maneira tal que a diferença $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \equiv \Delta\varepsilon$ pode ser determinada, por meio de medidas precisas de ε' ou ε'' .

Um processo semelhante é adotado para determinar o ângulo em que ε'' é máximo, em uma dada temperatura T, constante, a saber:

$$\frac{\partial \tan \phi}{\partial \omega} = 0.$$

Assim, $\omega_\phi = \frac{1}{\tau_D} \sqrt{\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}}$ e as equações de Debye assumem a forma:

$$\varepsilon'(\omega) = 2 \frac{\varepsilon_s \varepsilon_\infty}{(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)}. \quad (2.75)$$

e

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)} \sqrt{\varepsilon_s \varepsilon_\infty}. \quad (2.76)$$

Resultando em:

$$\tan \phi_{\max.} = \left[\frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{2\sqrt{\varepsilon_s \varepsilon_\infty}} \right]. \quad (2.77)$$

É importante notar que nas situações extremas acima citadas, ε' e ε'' são independentes das frequências máximas e do tempo de relaxação, e são denotadas apenas pelas constantes dielétricas, estática (ou de saturação) ε_s e constante dielétrica instantânea ε_∞ .

De acordo com as equações de Debye, ε' decresce de ε_s até ε'' na região de frequência em que ε'' assume valor de pico. Dessa forma, ε_∞ assume o valor de ε' para frequências suficientemente altas e ε'' assume um valor mínimo, de maneira que ε_∞ precisa coincidir com a constante dielétrica óptica [10]. Se $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ for muito pequeno, $\varepsilon_s \cong \varepsilon_\infty \cong \varepsilon'(\omega)$.

2.4.1.1 O diagrama de Cole - Cole

O diagrama de Cole–Cole representa a componente imaginária da permissividade elétrica complexa em função da componente real. Se o comportamento da permissividade elétrica obedece às previsões teóricas definidas pelas equações de Debye, na representação de Cole–Cole, obtém-se um semicírculo, ilustrado na Fig. 2.12, cuja equação é dada por [11]:

$$(\varepsilon''(\omega))^2 = [\varepsilon_s - \varepsilon'(\omega)][\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty]. \quad (2.78)$$

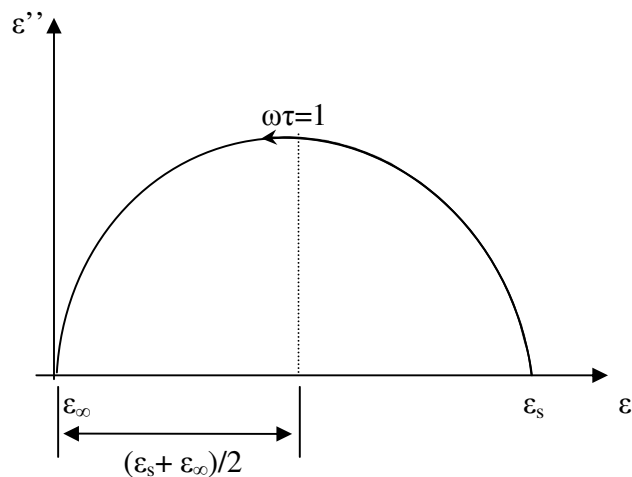


Figura 2.12 - Diagrama de Cole – Cole no plano complexo para um único tempo de relaxação.

O diagrama de Cole–Cole é uma ferramenta poderosa na análise dos resultados experimentais e permite uma leitura relativamente rápida das propriedades elétricas do meio material estudado.

Nos pontos onde o arco cruza o eixo de ε' , são obtidos os valores de ε_s e ε_∞ , ao passo que o ponto de máximo define os valores de ε' e ε'' , quando $\omega\tau=1$, ou seja, na frequência de relaxação dielétrica.

Alguns efeitos podem alterar o formato do diagrama de Cole–Cole, resultando em arcos circulares com o centro localizado abaixo do eixo horizontal ou arcos distorcidos; algumas propriedades elétricas do meio dielétrico estão associadas ao diagrama de Cole–Cole, da seguinte maneira:

a) Se o arco não passa pela origem, isso pode ser porque existe uma superposição de outros arcos ou porque $\varepsilon_\infty > 0$.

b) O deslocamento do centro do arco para baixo do eixo real, como ilustrado na Fig. 2.13, está associado a uma distribuição discreta ou contínua de diferentes tempos de relaxação em torno de um valor médio $\tau_m = \frac{1}{\omega_m}$. O ângulo entre a abscissa e o deslocamento do centro médio em relação ao eixo real é dado por $\frac{\alpha\pi}{2}$ e α está relacionado à largura de distribuição dos tempos de relaxação [11].

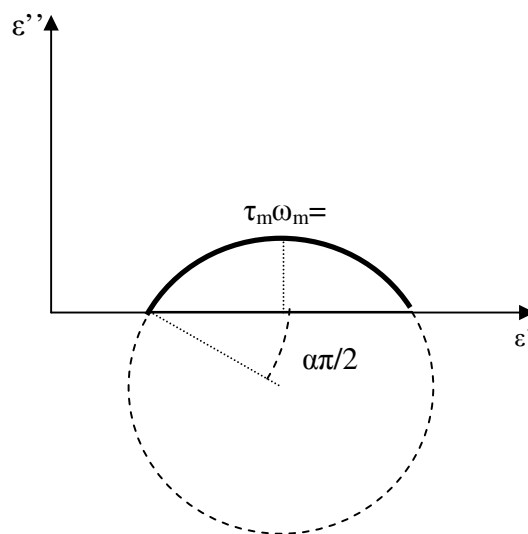


Figura 2.13 - Diagrama de Cole – Cole para um meio dielétrico que exibe uma distribuição de tempos de relaxação em torno de um valor médio τ_m .

c) Arcos distorcidos, com queda mais abrupta em frequências baixas, tal qual o ilustrado na Fig. 2.14, são também chamados de diagrama de Cole–Davidson, sendo muito comum em situações onde existem diferentes mecanismos de relaxação, com constantes de tempo que podem diferir em até duas ordens de magnitude. Nesses casos, geralmente, a distribuição de tempos de relaxação é uma distribuição não simétrica.

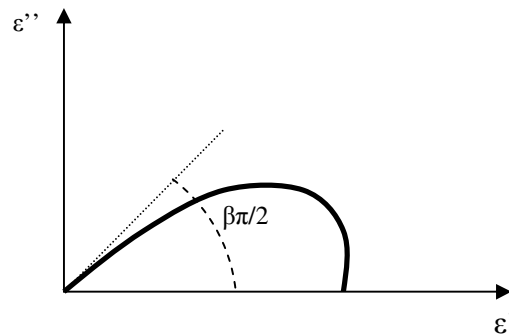


Figura 2.14 - Diagrama de Cole – Cole, nesse caso conhecido como diagrama de Cole – Davidson, está associado a uma distribuição de tempos de relaxação que podem diferir por duas ordens de grandeza.

d) Quando existe corrente de condução (DC) através do material, esse efeito aparece como uma cauda no arco, que será tanto mais acentuada quanto maior for a condutividade do material, como pode ser observado na Fig. 2.15.

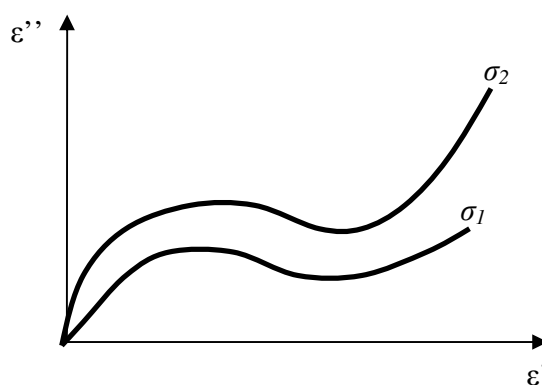


Figura 2.15 - Efeito de uma corrente contínua no diagrama de Cole - Cole para diferentes condutividades ($\sigma_1 < \sigma_2$).

A fundamentação do modelo empírico de Cole-Cole será discutida mais adiante (Sec. 2.4.2.1), juntamente com os modelos empíricos de Cole-Davidson (Sec. 2.4.2.2) e de Havriliak-Negami (Sec. 2.4.2.3).

2.4.1.2 Descrição empírica da relaxação dielétrica

As equações de Debye descrevem um processo de relaxação com uma única constante de tempo, e o comportamento de ϵ'' é tal que apresenta um pico simétrico em torno da frequência natural ω_0 .

Na prática, observa-se muitas vezes que o pico é menos acentuado e a função ϵ'' tem uma largura maior do que previsto pelo modelo de Debye. Algumas tentativas têm sido feitas para incluir nesse modelo uma distribuição de tempos de relaxação (o ideal seria um modelo que previsse qualquer distribuição). Muitas dessas tentativas são empíricas, e são capazes de descreverem satisfatoriamente algumas classes de materiais. Esses modelos serão apresentados mais adiante.

Para uma distribuição contínua de tempos de relaxação, a equação de Debye pode ser generalizada da seguinte forma [9]:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{G(\ln \tau) d\tau}{1 + i\omega\tau}. \quad (2.79)$$

onde a função $G(\ln \tau)$ deve satisfazer a condição de normalização da Eq. (2.80)

$$\int_0^\infty G(\ln \tau) d \ln \tau = 1. \quad (2.80)$$

Se a função de distribuição $G \ln(\tau)$ for uma função delta, a Eq. (2.79) se reduz à equação de Debye.

Se a função que descreve $\epsilon'(\omega)$ for uma função analítica, é possível obter uma expressão analítica para a equação de distribuição a partir das singularidades de $G \ln(\tau)$ [12]:

$$G(\ln \tau) = \frac{1}{2\pi(\epsilon_s - \epsilon_\infty)} \lim_{\omega \rightarrow 0} \{ \text{Im}[\epsilon^*(-\omega + \frac{i}{\tau})] - \text{Im}[\epsilon^*(\omega + \frac{i}{\tau})] \}. \quad (2.81)$$

e as expressões correspondentes para as funções de resposta são:

$$\alpha(t) = \int_0^{\infty} G(\ln \tau) \exp(-t/\tau) d \ln \tau \quad (2.82)$$

e,

$$\phi(t) = \int_0^{\infty} G(\ln \tau) \left(\frac{\exp(-t/\tau)}{\tau} \right) d \ln \tau, \quad (2.83)$$

onde $\phi(t)$ representa a função pulso de resposta, da qual se obtém também a equação de Debye:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \mathcal{L}[\phi_p^{or}].$$

Se, $G \ln(\tau)$ for uma função delta:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \frac{1}{\tau} \mathcal{L}[e^{-t/\tau}]$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau},$$

onde, $\mathcal{L}[e^{-t/\tau}]$ é a transformada de Laplace do pulso de resposta $e^{-t/\tau}$.

Uma prática bastante comum para se ajustar as equações de relaxação é escolher um ε^* de forma tal que os valores experimentais se ajustem com as funções ε' e ε'' . Em seguida tenta-se obter a equação de distribuição partindo da Eq. (2.79).

O parâmetro τ pode ser avaliado mais facilmente para certos materiais polares *sólidos* em que os dipolos são constituídos de pares móveis de íons positivos e negativos de carga e^- , separados por uma distância a . Os íons estão dispostos, em posições de equilíbrio, fixas no sólido, porém podem realizar saltos para outras posições vizinhas permitidas.

Por meio desses saltos, o dipolo pode girar até se orientar paralelamente ao campo elétrico aplicado, ou retornar a uma posição aleatória quando o campo é removido. O tempo τ é, portanto, o tempo médio para que ocorra um salto e poderá ser determinado por:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{\Delta U}{k_B T}}. \quad (2.84)$$

O fator $\frac{1}{\tau_0}$ é aproximadamente, a frequência vibracional do íon em torno de sua posição de

equilíbrio e $e^{-\frac{\Delta U}{k_B T}}$ é o fator estatístico de Boltzmann [6].

Um salto é tentado a cada vibração, porém, apenas uma fração tem sucesso, dependendo da energia ΔU , necessária para empurrar o íon através da barreira até a posição de equilíbrio vizinha. A frequência vibracional iônica, ω_0 , será dada por $\omega_0 = \frac{1}{\tau_0}$. Normalmente, a frequência vibracional iônica é da ordem de 10^{13} Hz [6].

A barreira de energia ΔU deve ser apreciável, para que o modelo acima seja totalmente válido, pois a existência de posições de equilíbrio entre as quais os saltos ocorrem, depende dessa barreira. Dessa forma, $\frac{1}{\tau} \leq 10^{11} s^{-1}$, assumindo valores menores ainda, em temperaturas abaixo da temperatura de fusão, caracterizando uma distribuição de tempos de relaxação relacionados a processos termicamente ativados.

Para meios líquidos, a equação 2.84 assume a forma:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{E^*}{k_B T}}. \quad (2.85)$$

onde E^* define a energia de ativação.

A distribuição da energia de ativação é descrita em termos de uma função $K(E^*)$, de maneira que:

$$K(E^*)dE^* = G(\tau)d\tau. \quad (2.86)$$

Mesmo quando $K(E^*)$ for independente da temperatura, pode haver uma dependência térmica em $G(\tau)$, pois o valor da constante de tempo vibracional iônica (τ_0) e a largura da distribuição de $G(\tau)$ variam com a temperatura.

Um dos modelos propostos de interação dipolo-dipolo prevê uma distribuição gaussiana para a energia de ativação dada por:

$$K(E^*) = \frac{1}{\eta' \sqrt{2\pi}} e^{\left[-\frac{(E^* - E_0^*)^2}{2\eta'^2} \right]}. \quad (2.87)$$

Onde η'^2 , é a variância de $K(E^*)$, que tem como resultado uma distribuição conhecida como “distribuição de Wagner” [13] e $G(\tau)$ será dada por:

$$G(\tau) = \frac{b}{\tau \sqrt{\pi}} e^{\left[-b^2 \left(\ln \frac{\tau}{\tau_0} \right)^2 \right]}. \quad (2.88)$$

em que, $b = k_B T / \eta' \sqrt{2}$ governa a densidade de distribuição dos tempos de relaxação [10].

2.4.2 Relaxação dielétrica anômala

A equação de Debye pode descrever, com sucesso, o comportamento da permissividade elétrica de um meio material. No entanto, uma variedade de materiais amorfos apresenta um afastamento significativo do comportamento previsto pela teoria de Debye, ou seja, apresentam uma relaxação definida como anômala. Então, um número de formulações empíricas que descrevem o comportamento da permissividade elétrica de um meio material tem sido apresentado ao longo do desenvolvimento do conhecimento de processos de relaxação dielétrica.

Nesses casos, os processos de relaxação dielétrica têm sido descritos satisfatoriamente, por meio de sofisticadas funções matemáticas, por exemplo, a equação de Cole–Cole, a equação de Cole–Davidson e a função de Havriliak–Negami entre outras não menos relevantes [14].

A profunda compreensão desses processos dielétricos e a apresentação dos primeiros princípios dessas funções de relaxação empíricas são tópicos importantes nos quais ficam evidentes que os modelos empíricos citados são variações do modelo de Debye, e a partir deles é possível descrever diferentes diagramas de Cole–Cole.

2.4.2.1 Modelo empírico de Cole-Cole

A primeira expressão empírica para a descrição do comportamento da permissividade elétrica complexa, ε^* , foi apresentada por K.S. Cole e R.H. Cole em 1941, na qual a dispersão e a absorção de uma quantidade considerável de líquidos dielétricos são representadas pela fórmula empírica [15]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}}, \quad (2.89)$$

onde $\alpha\pi/2$, é o ângulo entre a abscissa e o deslocamento do centro médio em relação ao eixo real, ilustrado na Fig. 2.16, extraída do artigo original de Cole e Cole [15]; o ângulo α está relacionado à largura de distribuição dos tempos de relaxação e pode ser obtido do diagrama de Cole-Cole [10].

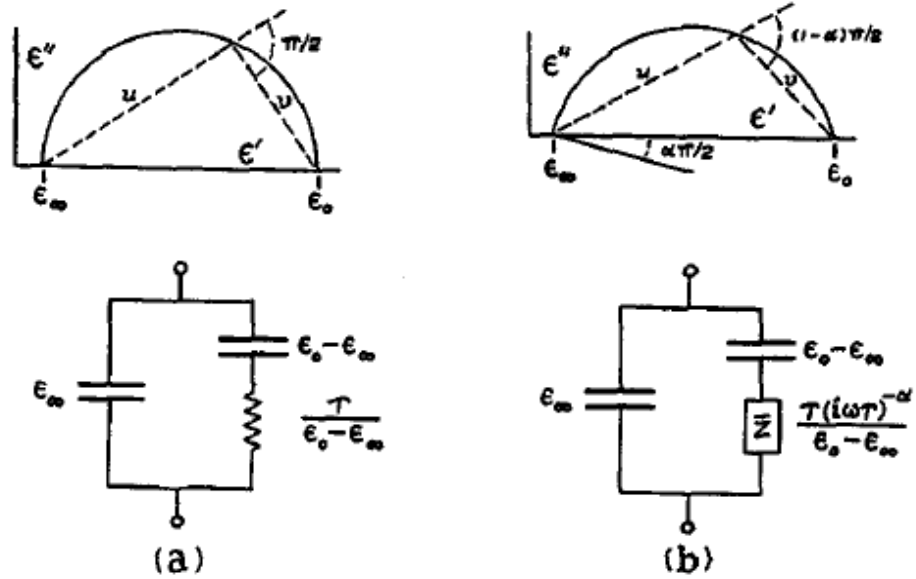


Figura 2.16 - Plano complexo teórico e plano complexo obtido experimentalmente da constante dielétrica complexa e circuitos equivalentes. (a) Teoria de Debye, (b) como requisitado pelas evidências experimentais. Figura extraída do trabalho de Cole e Cole [15]

Quando $\alpha = 0$, o modelo recai no caso de um tempo de relaxação simples, e $\varepsilon^*(\omega)$ será novamente representado pela equação de Debye.

Separando as componentes, real e imaginária, da permissividade elétrica $\varepsilon^*(\omega)$, $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ poderão ser determinadas. Dessa forma:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \frac{1 + (\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2}\alpha\pi}{1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2}\alpha\pi + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)}}. \quad (2.90)$$

e

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \cos \frac{1}{2}\alpha\pi}{1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2}\alpha\pi + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)}}. \quad (2.91)$$

Note que, se $\alpha = 0$, então $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ recaem nas equações de Debye. A função de distribuição, $G(\ln \tau)$, será dada por:

$$G(\ln \tau) = \frac{1}{\pi} \frac{\sin \pi\alpha (\tau_0 / \tau)^{1-\alpha}}{[1 - (\tau_0 / \tau)^{1-\alpha} \cos \pi\alpha]^2 + (\tau_0 / \tau)^{2(1-\alpha)} \sin^2 \pi\alpha}. \quad (2.92)$$

A função $G(\ln \tau)$ corresponde a uma distribuição simétrica em torno de τ_0 e a largura da distribuição é tanto maior quanto maior for o valor de α .

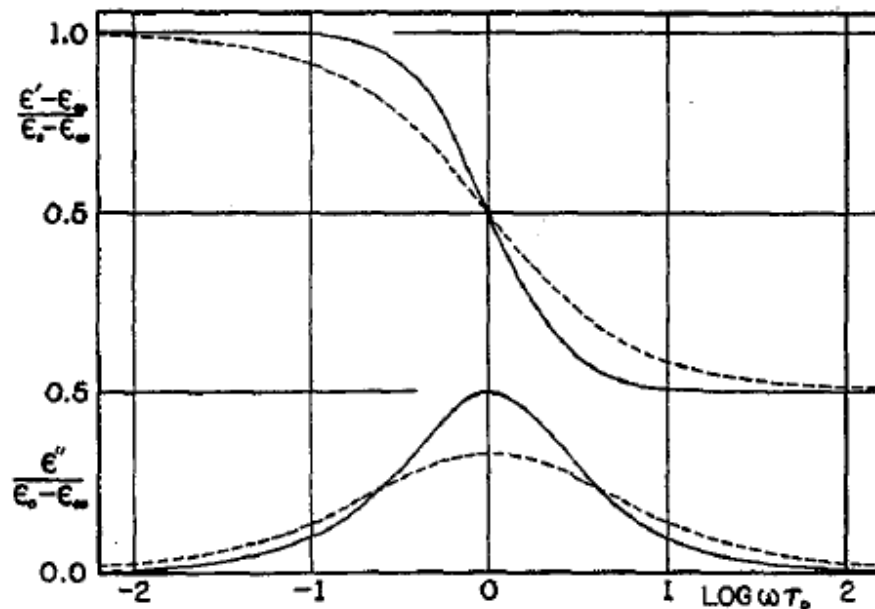


Figura 2.17 - Componentes real e imaginária, da permissividade elétrica obtidas em diferentes frequências, para a dispersão típica do modelo de Cole-Cole. As curvas sólidas são obtidas das equações de Debye, e as curvas pontilhadas indicam um tipo de comportamento frequentemente encontrado experimentalmente [15]

2.4.2.2 Modelo empírico de Cole-Davidson

Em 1950 e 1951 [16,17], Davidson e Cole encontraram uma outra expressão, também empírica, para definir $\varepsilon^*(\omega)$:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{(1 + i\omega\tau_0)^\beta} \quad (2.93)$$

que se reduz à equação de Debye, quando $\beta = 1$ e, $1 + i\omega\tau_0 = e^{i\varphi} \sqrt{1 + \omega^2\tau^2} = e^{i\varphi} / \cos \varphi$, em que $\varphi = \text{tg}^{-1}(\omega\tau_0)$.

As partes, real e imaginária, da Eq. (2.93), levam a:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos \varphi^\beta \cos \beta\varphi, \quad (2.94)$$

e

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos \varphi^\beta \sin \beta\varphi. \quad (2.95)$$

O diagrama de Cole–Cole resultante, para esse conjunto de equações, será um arco distorcido, como ilustrado na Fig. 2.18, podendo ser obtido experimentalmente a partir da inclinação da reta tangente ao arco nas regiões de altas frequências. O ângulo de inclinação obtido será igual a $\beta\pi/2$.

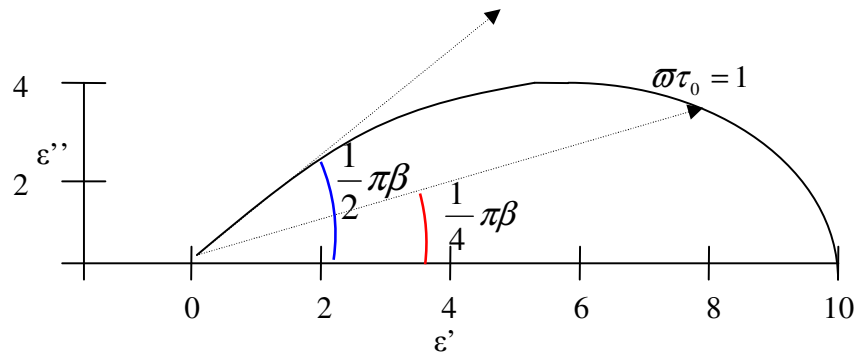


Figura 2.18 - Diagramas de Cole–Cole para a equação de Cole–Davidson.

Usando a Eq. (2.81), a função de distribuição dos tempos de relaxação será encontrada na forma:

$$G(\ln \tau) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\tau}{\tau_0 - \tau} \right)^\beta \operatorname{sen} \pi \beta. \quad (2.96)$$

A distribuição representada pela Eq. (2.96), tem como resultado uma distribuição de tempos de relaxação assintótica não simétrica. Observa-se, claramente, que quando $\tau \rightarrow \tau_0$, $G(\ln \tau) \rightarrow \infty$.

2.4.2.3 Modelo empírico de Havriliak-Negami

O modelo empírico de Havriliak e Negami foi proposto em 1966 e 1967 [18,19]. Na suposição de Havriliak e Negami, a permissividade elétrica complexa pode ser escrita na forma:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\left\{ (1 + i\omega\tau_0)^{1-\alpha} \right\}^\beta}. \quad (2.97)$$

O modelo proposto pela Eq. (2.97) é claramente uma generalização dos modelos de Cole–Cole e Cole–Davidson, quando $\beta = 1$ e $\alpha = 0$, respectivamente, e os diagramas de Cole–Cole resultantes apresentam formas distorcidas, como no modelo de Cole–Davidson, e estão deslocados, com relação ao eixo real, como no modelo de Cole–Cole.

As componentes, real e imaginária, da permissividade elétrica, provenientes da equação de Havriliak e Negami, serão, portanto, escritas na forma:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{\cos \beta\varphi}{\left\{ 1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2} \alpha\pi + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)} \right\}^{\beta/2}}, \quad (2.98)$$

e

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{\sin \beta\varphi}{\left\{ 1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2} \alpha\pi + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)} \right\}^{\beta/2}}, \quad (2.99)$$

A Fig. 2.19 ilustra o diagrama de Cole-Cole, para um meio dielétrico que apresenta o comportamento descrito por Havriliak e Negami.

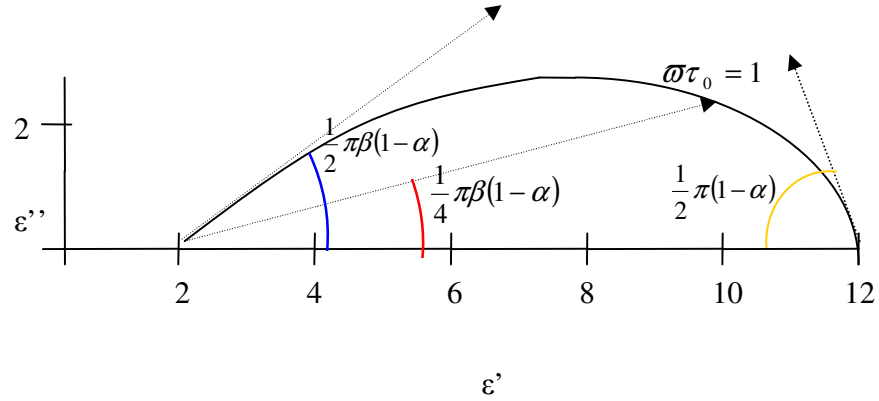


Figura 2.19 - Diagramas de Cole–Cole para a equação de Havriliak–Negami.

2.4.2.4 Outras descrições empíricas

Fuoss e Kirkwood observaram que para o caso de um tempo de relaxação simples, o fator de perda $\varepsilon''(\omega)$ pode ser escrito como:

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau_0}{1 + \omega^2\tau_0^2} = \varepsilon_m'' \operatorname{sech}(\ln \omega\tau_0). \quad (2.100)$$

Em que ε_m'' é o valor máximo de $\varepsilon''(\omega)$. Nesse caso:

$$\varepsilon_m'' = \frac{1}{2}(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty), \quad (2.101)$$

A equação de Fuoss-Kirkwood também pode ser descrita na forma:

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon_m''}{(\omega/\omega_0)^{-\alpha} + (\omega/\omega_0)^\alpha}. \quad (2.102)$$

Jonnscher sugeriu uma expressão para $\varepsilon''(\omega)$ que é uma generalização da Eq. (2.102)

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon_m''}{(\omega/\omega_1)^{-m} + (\omega/\omega_2)^{1-n}}, \quad (2.103)$$

com $0 < m \leq 1$ e $0 \leq n < 1$. A frequência do pico de perda será então por:

$$\omega_m = \left[\frac{m}{1-n} \omega_1^m \omega_2^{1-n} \right]^{1/(m-n+1)} . \quad (2.104)$$

As quantidades ω_1 , m , ω_2 e n , respectivamente, determinam o comportamento em baixa frequência e alta frequência, da permissividade elétrica complexa, e podem ser obtidas do gráfico de $\ln \varepsilon''(\omega)$ versus $\ln \omega$.

No trabalho publicado por Coffey [4], é feita uma revisão a respeito da teoria de relaxação dielétrica, onde é apresentada uma discussão detalhada, sob o ponto de vista da mecânica estatística, culminando com uma interpretação do modelo empírico de Cole-Cole, por meio da equação de difusão fracionária.

2.4.3 Função de distribuição para mais de um tempo de relaxação

O modelo de Debye e os modelos empíricos, dele derivados, consideram ou um único tempo de relaxação ou uma distribuição de tempos em torno de um valor médio τ_0 . No entanto, existe uma infinidade de materiais cujos tempos de relaxação podem ser descritos por uma superposição de distribuições de tempo de relaxação.

Se a função de polarização e orientação, $f_p^{or}(t)$, de um sistema com um único tempo de relaxação é dada por $f_p^{or}(t) = f_0 e^{-t/\tau}$, para um sistema com k tempos de relaxação associados, a função de resposta será dada por:

$$f_p^{or}(t) = \sum_k g_k \exp(-t/\tau_k) . \quad (2.105)$$

Para o caso de um número finito, de tempos de relaxação, τ_k , cuja distribuição dos tempos de relaxação possa ser representada pela função $G(\tau)$, a função de distribuição será dada por:

$$G(\ln \tau) = \sum_k g_k \delta(\ln \tau - \ln \tau_k) . \quad (2.106)$$

Ao passo que a permissividade complexa, poderá ser reescrita na forma:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \sum_k \frac{g_k}{1 + i\omega\tau_k}. \quad (2.107)$$

As constantes g_k devem seguir a seguinte relação:

$$\sum_k g_k = 1. \quad (2.108)$$

Supondo uma distribuição contínua, a função de resposta será dada por:

$$f_p^{or}(t) = \int_0^\infty g(\tau) \exp(-t/\tau) d\tau \quad (2.109)$$

e

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{g(\tau) d\tau}{1 + i\omega\tau} \quad (2.110)$$

com a condição:

$$\int_0^\infty g(\tau) d\tau = 1. \quad (2.111)$$

A opção por um ajuste com diferentes tempos de relaxação deve vir acompanhada de alguma razão física, tal como a observação de mais de um pico de relaxação nas curvas de permissividade elétrica.

2.5 TEORIA ELÁSTICA DO CONTÍNUO PARA CRISTAIS LÍQUIDOS CONFINADOS

Na teoria elástica do contínuo, introduzida e refinada ao longo de muitas décadas, com a contribuição de inúmeros pesquisadores, os nemáticos são vistos basicamente como na forma cristalina [20]. Dessa maneira, uma amostra, devidamente orientada, pode ser considerada como um sólido cristalino simples, no qual as moléculas estão, na média, orientadas ao longo da direção definida pelo vetor diretor $\vec{n}$.

O sólido cristalino em questão é um cristal uniaxial, e pode ser caracterizado pelo tensor parâmetro de ordem S_{ij} , de forma que:

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left\langle 3(\hat{n} \cdot \hat{i})(\hat{n} \cdot \hat{j}) - 1 \right\rangle, \quad (2.112)$$

O eixo que define o vetor diretor poderá ser distorcido com a ação de um campo externo aplicado, bem como em função de efeitos de superfície. Quando isso ocorrer, o parâmetro de ordem também sofrerá alterações espacialmente.

As dimensões espaciais nas quais ocorrem variações significativas no parâmetro de ordem são, na maioria dos casos, muito maiores que as dimensões moleculares do CL que compõe o meio. Tipicamente, para distorções do tipo *Twist*, *Splay* ou *Bend*, o comprimento característico é da ordem de $1\mu m$, ao passo que a dimensão das moléculas é, no máximo, da ordem de algumas dezenas de angstroms.

Sob essas circunstâncias, assim como em outros sistemas e outros meios físicos, similares (ex. ferromagnetos), a teoria do contínuo é válida. Portanto, o primeiro princípio dessa teoria é ignorar detalhes da estrutura molecular.

Admitindo, então, que as moléculas que compõem um dado meio líquido cristalino exibem estruturas tais como hastes rígidas, como ilustrado na Fig. 1.1 (b), o comportamento coletivo das moléculas, como um todo, será tratado em termos do diretor $\vec{n}(\mathbf{r})$, nesse caso, um campo vetorial.

As deformações mais comumente estudadas e observadas em um CL nemático são as já mencionadas deformações do tipo *Twist*, *Splay* e *Bend*, que estão ilustradas na Fig. 2.20.

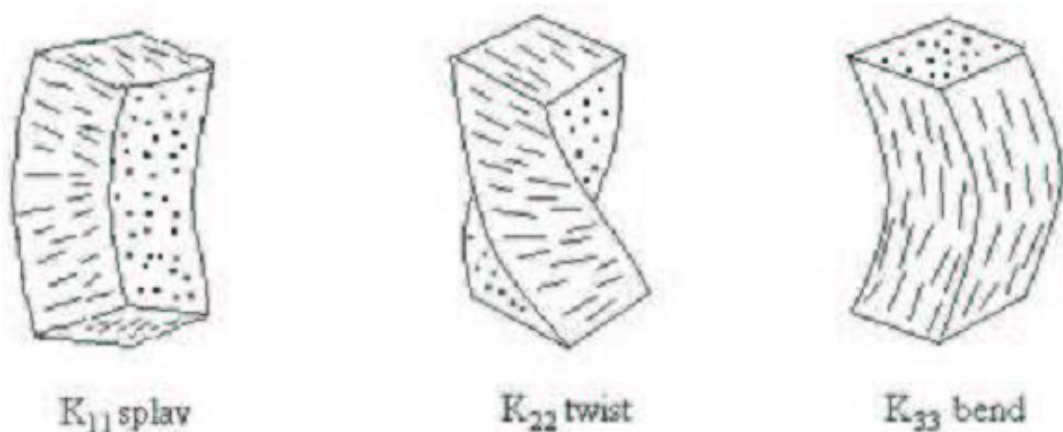


Figura 2.20 – Deformações típicas, em um cristal líquido nemático: (a) *Splay*; (b) *Twist* e (c) *Bend* [21].

A descrição matemática das três componentes diagonais do tensor parâmetro de ordem, representadas em um sistema cartesiano de coordenadas, é caracterizada pelo conjunto de Eqs. 2.113, abaixo descrito.

$$\left\{ \begin{aligned} S_{ii} &= \frac{1}{2} \langle 3 \sin^2 \theta \cos^2 \phi - 1 \rangle \\ S_{jj} &= \frac{1}{2} \langle 3 \sin^2 \theta \sin^2 \phi - 1 \rangle \\ S_{kk} &= \frac{1}{2} \langle 3 \sin^2 \theta - 1 \rangle \end{aligned} \right\}, \quad (2.113)$$

Da mesma maneira que em um sólido cristalino uniaxial, em um CL nemático, apenas a orientação do vetor diretor $\vec{n}$ varia espacialmente. Além disso, $\vec{n}$ e $-\vec{n}$ são indistinguíveis.

Seguindo o formalismo teórico, desenvolvido por Frank, as densidades de energia livres (em unidades de energia por volume), associadas às deformações elásticas são dadas por:

Splay

$$F_{11} = \frac{1}{2} K_{11} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2, \quad (2.114)$$

Twist

$$F_{22} = \frac{1}{2} K_{22} (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2, \quad (2.115)$$

Bend:

$$F_{33} = \frac{1}{2} K_{33} [\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2, \quad (2.116)$$

onde as constantes, K_{11} , K_{22} e K_{33} são conhecidas como “constantes elásticas de Frank”, de *Splay*, *Twist* e *Bend*, respectivamente. Na maior parte dos CL's, K_{33} é maior que K_{11} e K_{22} justificado pela forma de bastão que as moléculas possuem.

Normalmente, pode ocorrer mais que um tipo de deformação em um meio líquido cristalino, induzidos por um campo externo. Se os três tipos de deformação estiverem presentes no CL, a densidade de energia livre será dada por:

$$F_d = F_{11} + F_{22} + F_{33}$$

$$F_d = \frac{1}{2} K_{11} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{33} [\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2, \quad (2.117)$$

Considerando a aproximação $K = K_{11} = K_{22} = K_{33}$; a Eq. (2.117) torna-se:

$$F_d = \frac{1}{2} K [(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + (\vec{\nabla} \times \vec{n})^2]. \quad (2.118)$$

As Eqs. (2.117) e (2.118) descrevem a deformação do eixo diretor $\vec{n}(r)$ em um volume de CLN (cristal líquido nemático), e uma descrição completa deve incluir as contribuições superficiais da densidade de energia livre de maneira tal que a densidade de energia total será dada por:

$$F'_d = F_d + F_{\text{superfície}}, \quad (2.119)$$

onde o termo da energia de superfície depende do tratamento do substrato no qual o CL está ancorado.

A configuração de equilíbrio de um CLN é obtida pela minimização da energia livre total do sistema [20]:

$$F_{\text{total}} = \int F'_d dv. \quad (2.120)$$

Na presença de um campo externo aplicado, termos correspondentes serão adicionados à expressão da energia livre total.

Na condição de ancoramento forte, *hard-boundary*, em que as moléculas de CL estão fortemente ligadas às paredes, as moléculas só respondem a perturbação do campo externo aplicado se este for suficientemente alto, de maneira que as moléculas ancoradas na superfície dificilmente sofrem distorções espaciais, como ilustrado na Fig. 2.21. Dessa forma, a energia de superfície deve ser considerada infinita, de modo que as interações superficiais não contribuem na descrição das equações dinâmicas, que descrevem o efeito de um campo induzido em um CLN.

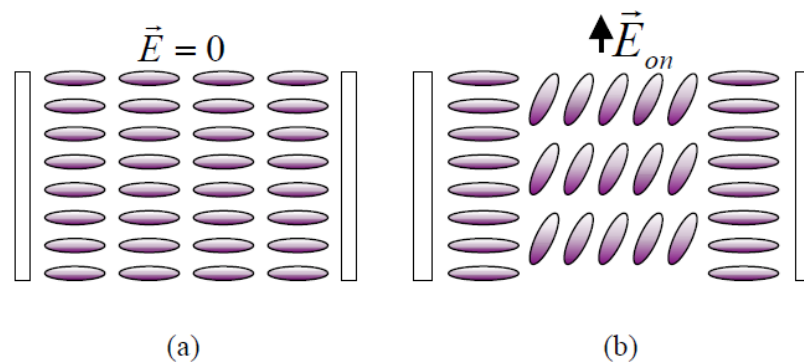


Figura 2.21 - CLN homeotrópico com ancoramento superficial forte; (a) campo externo desligado; (b) campo externo ligado – apenas a orientação do vetor diretor, no volume, é deformada.

Se as moléculas não estão fortemente ancoradas na superfície, como ilustradas na Fig. 2.22, na chamada condição de ancoramento fraco, *soft-boundary*, a ação de um campo elétrico aplicado deverá perturbar a orientação das moléculas, ao longo do volume, e nas paredes da célula de confinamento.

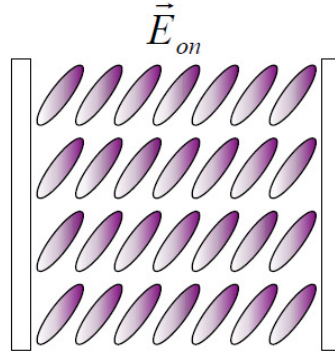


Figura 2.22 - Condição de ancoramento fraco. Sob a ação de um campo externo aplicado, tanto o eixo diretor $\vec{n}$ das superfícies quanto o eixo diretor ao longo do volume são distorcidos.

Quando um volume de CLN é confinado em uma pequena cavidade esférica, surge ainda, uma variedade de efeitos resultantes da combinação entre as interações de ordem nas superfícies das paredes da cavidade, e as energias de deformação elástica do cristal líquido ao longo do volume inter-cavidade [22].

As alterações mais frequentes são aquelas ligadas à natureza das transições nemático–isotrópico, as alterações na configuração do vetor diretor no interior da cavidade e a variação do ângulo no qual as moléculas estão ancoradas com relação às paredes.

Dessa forma, se forem adicionadas as contribuições de superfície associadas à energia de parede e a contribuição do campo eletromagnético externo atuando em um volume pequeno de CL confinado em uma cavidade, a energia livre total será dada por [22]:

$$F = \frac{1}{2} \int \left[K_{11} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + K_{22} (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + K_{33} (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 \right] dV - \frac{1}{2} \int \epsilon_0 \Delta \epsilon (\vec{E} \cdot \vec{n})^2 dV + \frac{1}{2} \int W_0 \sin^2(\theta - \theta_0) dA \quad (2.121)$$

A primeira integral da Eq. (2.121), constitui a contribuição elástica usual, decorrentes das deformações *splay*, *twist* e *bend*. As constantes, K_{ii} , são as constantes elásticas adequadas,

proporcionais a S^2 . A segunda integral termo está presente quando existe um campo elétrico aplicado $\vec{E}$ e $\vec{E}'$ é o campo local no interior do volume da cavidade de confinamento; a grandeza $\Delta\epsilon$ é a anisotropia da constante dielétrica. O último termo da equação está relacionado à contribuição superficial, no qual W_0 é a intensidade de ancoramento superficial; os ângulos θ e θ_0 são os ângulos de ancoramento atuais e preferenciais, respectivamente.

Existem, ainda, outras contribuições para a energia livre, tais como os termos *saddle-splay* (K_{24}) e o termo *splay-bend* (K_{13}), que habitualmente são assumidos como termos de superfícies que podem, em muitos casos, ser negligenciados [22].

Para casos em que as moléculas são orientadas em uma condição de ancoramento perpendicular à superfície, e na ausência de um campo externo, a minimização da Eq. (2.121) define a energia livre total de uma gota da ordem de $8\pi K_{11} R$ [22], onde R é o raio da cavidade.

Se as moléculas tiverem orientação perpendicular, em todos os pontos da superfície, as contribuições de ancoramento não aparecerão na Eq. (2.121).

Uma estrutura alternativa para o ancoramento perpendicular é a configuração axial. A energia livre para essa estrutura contém termos elásticos e termos de superfície, sendo definida em função da razão: R/d_e , em que $d_e = K/W_0$ é o comprimento de extrapolação superficial e a constante $K = (K_{11} + K_{33})/2$ é a constante elástica média para a estrutura axial.

Nesse caso, a minimização da Eq. (2.121) é realizada numericamente, resultando em linhas de defeitos equatoriais, que tornam a estrutura axial instável em ancoramentos fortes, em que a diminuição da razão R/d_e torna a estrutura mais e mais orientada. A transição de uma configuração para a outra pode ser induzida por um campo elétrico ou por variações na temperatura.

A configuração axial torna-se mais estável quando $R/d_e < 18,2$ [22], como mostrado na Fig. 2.23.

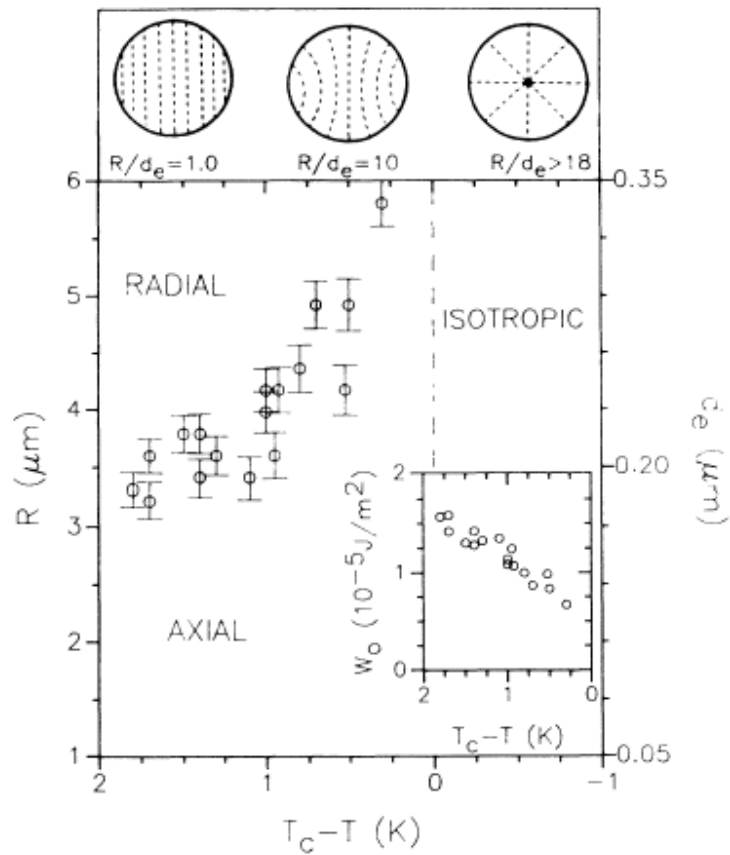


Figura 2.23 - Transição das configurações de radial para axial, em função da temperatura para gotas de CLT E7 dispersas em uma matriz de poliuretano TU50A [22].

Na Fig. 2.23, o comprimento de extrapolação, d_e , é calculado assumindo que a transição ocorra em $R/d_e = 18,2$. Na mesma figura, observa-se, em menor escala, a determinação da energia de ancoramento, W_0 , em função da temperatura [22].

A Fig. 2.24 mostra regiões de estabilidade, para as configurações radial e axial, determinadas a partir da minimização da energia livre na presença de campo elétrico.

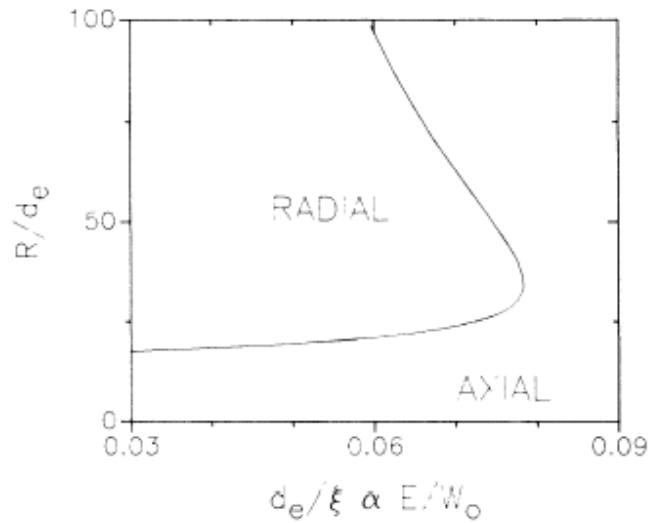


Figura 2.24 - Regiões de estabilidades determinadas a partir da minimização das energias livres para as configurações radial e axial.

Se um campo elétrico for aplicado, as energias livres podem ser novamente calculadas para as duas configurações nemáticas do diretor. O tipo de configuração é governado pelo raio R , da gota, o comprimento de extrapolação superficial d_e , os efeitos do campo elétrico $\vec{E}$ e o comprimento de coerência elétrica ξ , em que:

$$\xi = (K / \Delta \epsilon \epsilon_0)^{1/2} / E. \quad (2.122)$$

Na obra: “*liquid crystals in complex geometries formed by polymer an porous networks*” [23], os organizadores, G. P. Crawford e S. Zumer, mostram um conjunto detalhado de conceitos envolvendo cristais líquidos em geometrias confinadas.

Dentre esses conceitos, destaca-se a interpretação teórica, do ancoramento superficial de cristais líquido nemáticos, descrita por G. Barbero e G. Duran, construída por meio da contribuição de inúmeros pesquisadores envolvidos no estudo de fluidos complexos [24].

Destacam-se ainda, os estudos experimentais relatados, que mostram a influência do confinamento nas propriedades estruturais, térmicas e eletro - ópticas de Cristais líquidos confinados em geometrias complexas.

2.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A espectroscopia de impedância (EI) elétrica é uma técnica espectroscópica relativamente nova e bastante poderosa na caracterização de muitas propriedades elétricas de materiais e suas interfaces, eletrólito-eletrodo condutor. Um dos princípios fundamentais dessa técnica está relacionado à invariância das propriedades elétricas dos eletrodos e do meio material analisado, no decorrer do tempo.

Um dos objetivos fundamentais da técnica é determinar as propriedades elétricas do meio, suas inter-relações e suas dependências em função de vários parâmetros físicos controláveis, tais como temperatura, pressão, campo elétrico aplicado, etc.

Por meio da EI, é possível investigar o comportamento dinâmico de cargas ligadas ou cargas móveis, no volume e na interface de materiais sólidos ou líquidos, com diferentes características iônicas, semicondutoras, condutoras ou isolantes [24].

A técnica é bastante simples, e consiste em analisar o comportamento do material entre os eletrodos, aplicando-se um estímulo elétrico conhecido (tensão ou corrente conhecida) e observar como o material responde a esse estímulo. Tal resposta depende ainda de outros fatores controláveis, tais como temperatura, pressão ou campo estático aplicado, sendo que o primeiro parâmetro citado tem sido o mais descrito na literatura [2].

Normalmente, a célula porta-amostra é constituída por um capacitor de placas paralelas, com eletrodos idênticos. No entanto, se a técnica for utilizada como sensor químico ou na investigação de células vivas, essa geometria simples, muitas vezes, não é viável.

A interação do campo elétrico com a matéria provoca uma variedade de processos microscópicos que podem determinar a resposta do material em nível macroscópico. Podemos citar como exemplo dessa interação: transporte de cargas no material, polarização das moléculas, orientação dos dipolos e ainda o transporte de cargas a partir de espécies atômicas, carregadas ou não que se formam no material ou à sua volta, por meio de processos químicos de oxidação-redução.

A taxa na qual ocorre o transporte de cargas depende da resistência ôhmica dos eletrodos, da natureza do material e da taxa de reação na interface eletrodo/eletrólito [25]. A corrente elétrica pode ainda ser limitada por anomalias estruturais tais como a presença de grãos e pontos de defeito ao longo do volume da amostra.

Nas análises da resposta elétrica obtida por meio da EI, deve ser feita a seguinte consideração: as interfaces eletrodo/eletrólito, são perfeitamente lisas e com uma orientação cristalográfica simples. O que de fato não ocorre, pois, normalmente, essas interfaces estão repletas de defeitos estruturais e por muitas vezes contêm uma série de impurezas químicas adsorvidas que podem influenciar no campo elétrico local.

Existem basicamente três tipos de estímulo elétrico usados na EI.

Primeiro, em medidas de transiente uma tensão degrau [$V(t) = V_0$ para $t > 0$, $V(t) = 0$ para $t < 0$] deve ser aplicada em $t = 0$, e a variação da corrente em função do tempo é medida. A razão, $V_0 / i(t)$, é muitas vezes chamada de impedância inicial, ou resistência variante no tempo. Essa quantidade não é a impedância usual obtida por meio da espectroscopia EI. Ao invés disso, cada resultado variante no tempo é submetido a uma transformação de Fourier ou de Laplace, dentro de um domínio de frequência, resultando em uma impedância dependente da frequência.

As vantagens dessa abordagem é que a experimentação pode ser facilmente realizada, e a tensão elétrica aplicada controla a taxa eletroquímica de reação nas interfaces. As desvantagens estão associadas à necessidade da realização de transformações integrais dos resultados, e o fato de que a razão sinal/ruído não é a mesma para diferentes intervalos de frequência; então, a impedância não pode ser bem determinada em algumas faixas de frequência desejadas.

A segunda técnica consiste na aplicação de um sinal $V(t)$ composto de um ruído branco aleatório, nas interfaces e na medida da corrente resultante. Mais uma vez, uma transformada de Fourier é necessária para obter a impedância no intervalo de frequência desejada. Esta abordagem oferece a vantagem da rapidez na coleta de dados, porque só um sinal é aplicado à interface em um curto período de tempo. A desvantagem da técnica é a necessidade de um ruído branco verdadeiro e, em seguida, a necessidade de realizar uma transformada de Fourier.

A terceira abordagem é a mais comum. Nessa técnica, a media de impedância é obtida aplicando-se, na amostra, uma corrente elétrica ou voltagem, com a frequência variável. São medidas, então, a diferença de fase entre tensão e corrente, suas amplitudes, ou as componentes, real e imaginária, da corrente elétrica resultante no intervalo de frequência medido. O resultado da impedância elétrica é obtido por meio de análises de circuito equivalente, ou por transformada rápida de Fourier na análise da resposta elétrica ao estímulo.

As vantagens dessa abordagem são as disponibilidades de equipamentos de medidas, comerciais, que operam em um grande intervalo de frequência, variando de $10\mu\text{Hz}$ a algumas dezenas de MHz , bem como o fato de se obter uma melhor relação sinal ruído.

Qualquer propriedade intrínseca que influencie a condutividade de um sistema, eletrodo-material, pode ser estudada por EI. Os parâmetros derivados do espectro da EI são divididos em duas categorias: (a) aquelas pertinentes ao meio material analisado, tais como permissividade elétrica, condutividade, mobilidade de cargas, etc.; e (b) aquelas pertinentes à interface material-eletrodo, tais como reações de adsorção a taxas constantes, capacitância na região de interface, e coeficiente de difusão de espécies neutras do próprio eletrodo.

Além de sua aplicação crescente na academia, a técnica de EI tem sido usada com importância significativa em áreas de controle de qualidade na indústria de tintas, emulsões, tecnologia de filmes finos, fabricação de materiais e muitos outros.

2.6.1 Resposta a um sinal de estímulo pequeno no domínio de frequência

Sempre que um sinal monocromático,

$$V(t) = V_m \sin(\omega t), \quad (2.123)$$

é aplicado a uma célula, a corrente elétrica resultante será dada por:

$$i = I_m \sin(\omega t + \theta), \quad (2.124)$$

onde θ é a diferença de fase entre a tensão e a corrente elétrica. Se o sistema for puramente resistivo, esse termo se anula, ou seja, tensão e corrente estão em fase.

As relações entre as propriedades de um sistema e a resposta desse sistema à aplicação de uma tensão periódica ou a uma corrente de excitação é muito complexa no domínio do tempo [24]. Normalmente, a solução de uma equação diferencial é exigida. As respostas dos elementos capacitivos e indutivos são dadas, respectivamente por:

$$i = C \frac{dV}{dt} \quad (2.125)$$

e,

$$V = L \frac{di}{dt}. \quad (2.126)$$

A combinação de muitos desses elementos, pode produzir um problema complexo insolúvel.

Felizmente, a utilização de uma transformada de Fourier permite simplificar significativamente o tratamento matemático desse sistema, de maneira que as equações diferenciais acima descritas, podem ser representadas na forma:

$$I^*(\omega) = jC\omega V^*(\omega), \quad (2.127)$$

e

$$I^*(\omega) = \frac{V^*(\omega)}{jL\omega}. \quad (2.128)$$

aqui, $j \equiv \sqrt{-1}$, anteriormente denotado como “ i ”.

Fazendo uma analogia com a 1ª lei de Ohm, pode-se verificar facilmente que:

$$I^*(\omega) = \frac{V^*(\omega)}{Z^*(\omega)}. \quad (2.129)$$

Para a capacitância, a quantidade complexa, $Z^*(\omega)$, será chamada “reatância capacitiva”, definida por:

$$Z^*(\omega) \equiv X_c = \frac{1}{j\omega C}, \quad (2.130)$$

com $\omega = 2\pi f$. Para a indutância, $Z^*(\omega)$ será chamada “reatância indutiva”, definida por:

$$Z^*(\omega) \equiv X_l = j\omega L. \quad (2.131)$$

A quantidade $Z^*(\omega)$ é definida como “função impedância”, e seu valor em uma determinada frequência é definido como a impedância do circuito elétrico, e a Eq. (2.129), poderá ser aplicada sempre que o sistema for estacionário e obedecer às condições de linearidade e casualidade.

Na prática, a impedância elétrica é a soma de todas as contribuições de oposição à passagem da corrente elétrica por um dado circuito, e essas contribuições se resumem em: resistivas, indutivas e capacitivas. Graças à sua similaridade com a 1ª Lei de Ohm, a impedância de um circuito com múltiplos elementos é calculada usando as mesmas regras de associações de resistores, resultando em uma grande simplificação dos cálculos.

Se a impedância é o resultado de todas as oposições à passagem da corrente elétrica, poderá ser descrita em termos de uma componente resistiva, real, e uma componente, reativa, imaginária. Assim:

$$Z^* = Z' + jZ'', \quad (2.132)$$

cuja representação no plano complexo é dada pela Fig. 2.1. As componentes, real e imaginária, da impedância elétrica, serão escritas nas formas:

$$\text{Re}(Z) \equiv Z' = |Z| \cos \theta, \quad (2.133)$$

e

$$\text{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z| \sin \theta, \quad (2.134)$$

onde o ângulo de fase será dado por:

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right), \quad (2.135)$$

e o módulo:

$$|Z| = \left[(Z')^2 + (Z'')^2 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.136)$$

Na forma polar, a impedância elétrica pode ser assim escrita:

$$Z(\omega) = |Z| e^{j\theta}$$

$$Z(\omega) = |Z| [\cos \theta + j \sin \theta]. \quad (2.137)$$

Como se observa na Eq. (2.137), a impedância elétrica deve ser invariante no tempo, para uma frequência fixa.

Existe um conjunto de funções e quantidades que estão relacionadas à impedância. Todas elas podem ser genericamente chamadas de “admitância” [24]. A primeira delas é a admitância, que é descrita pela Eq. (2.138).

$$Y \equiv Z^{-1} \equiv Y' + jY''. \quad (2.138)$$

Tanto a impedância quanto a admitância também podem ser escritas em termos de suas componentes resistivas e reativas, resultando em:

$$Z = R_s(\omega) - jX_s(\omega), \quad (2.139)$$

e

$$Y = G_p(\omega) + jB_p(\omega). \quad (2.140)$$

Outras duas quantidades são usualmente [24] definidas como: “função módulo “ M ”” e “constante dielétrica (ou permissividade elétrica) “ ε ””, descritas pelas Eqs. (2.141) e (2.142), respectivamente:

$$M = j\omega C_c Z = M' + jM'', \quad (2.141)$$

e

$$\varepsilon = M^{-1} \equiv \frac{Y}{j\omega C_c}, \quad (2.142)$$

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'', \quad (2.143)$$

onde $C_c = \varepsilon_0 \frac{A_c}{l}$ é a capacitância da célula capacitiva vazia, e A_c é a área dos eletrodos. Nesse caso ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo ($8,854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$) e l é a distância de separação entre as duas placas.

A Tab. 2.1, mostra a relação entre as quatro funções de imitância básicas:

Tabela 2.1 – Relação entre as quatro funções básicas da imitância.

	M	Z	Y	ε
M	M	μZ	μY^{-1}	ε^{-1}
Z	$\mu^{-1} M$	Z	Y^{-1}	$\mu^{-1} \varepsilon^{-1}$
Y	μM^{-1}	Z^{-1}	Y	$\mu \varepsilon$
ε	M^{-1}	$\mu^{-1} Z^{-1}$	$\mu^{-1} Y$	ε
$\mu = j\omega C_c$ e $C_c = \varepsilon_0 \frac{A_c}{l}$, é a capacitância da célula capacitiva vazia				

Como se observa, por meio de uma análise de EI, também é possível se obter resultados de espectroscopia dielétrica, espectroscopia de condutância, etc.

2.6.2 Vantagens e limitações

A técnica de EI tem se popularizado nas áreas de pesquisa, desenvolvimento e análises de novos materiais. Isso ocorre porque a técnica envolve medições elétricas relativamente simples e que podem ser facilmente automatizadas.

Os resultados obtidos por meio dessa técnica estão, por muitas vezes, correlacionados a uma variedade de variáveis complexas da matéria, tais como: transporte de massa, taxas de reações químicas, corrosão, propriedades dielétricas, propriedades de defeitos, microestrutura, composição, etc.

Por meio da EI, é possível prever o desempenho de sensores químicos e de célula combustível e, além disso, a EI tem sido usada extensivamente na investigação do comportamento da membrana celular de células vivas.

As principais desvantagens da EI estão relacionadas a possíveis ambiguidades na interpretação do resultado. Isso ocorre, porque é comum a análise dos resultados baseada em um circuito equivalente. Porém, existem várias combinações (associações) de elementos de impedância (reativos ou resistivos) que resultam em um mesmo valor de impedância elétrica, ou seja, um circuito equivalente envolvendo três ou mais elementos de circuito podem muitas vezes ser reorganizados de várias formas, fornecendo o mesmo resultado de impedância.

Outra desvantagem está associada ao intervalo de frequência na qual é aplicada. Essa limitação está associada sobretudo aos instrumentos de medida que, por muitas vezes, não operam em frequências superiores a algumas dezenas de MHz. Consequência disso é a dificuldade de se obterem dados importantes a respeito das propriedades elétricas de materiais, cuja intensidade do momento de dipolo é relativamente pequena, como a água, por exemplo.

A Fig. 2.25 [5,26] ilustra os intervalos de frequências nos quais ocorrem as principais interações do campo eletromagnético com biomateriais.

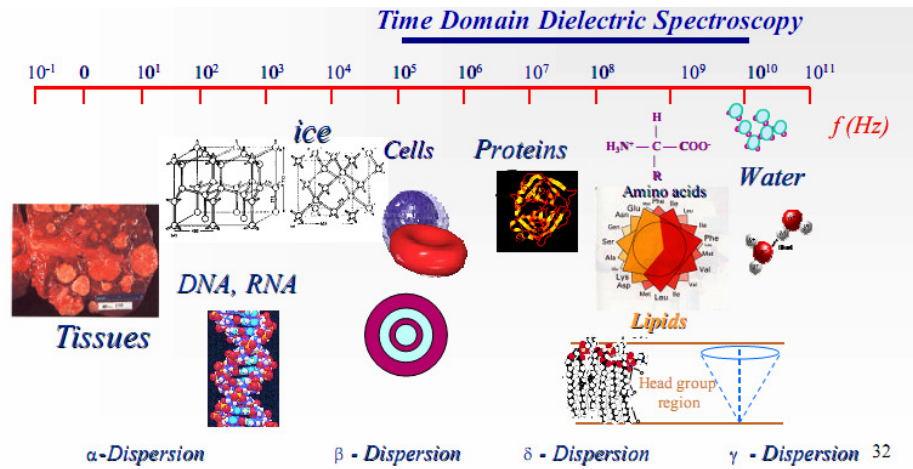


Figura 2.25 – Ilustração do intervalo de frequência de dispersão dielétrica para biomateriais [5,26].

Uma breve análise da Figura 2.25 é suficiente para se concluir que é muito difícil determinar a frequência de relaxação de um dos materiais de maior interesse no estudo de fluidos complexos: a água.

2.7 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DO USO DA TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

Existem vários relatos, na literatura, a respeito do uso da espectroscopia de impedância na caracterização de materiais. Embora tenha sido o trabalho pioneiro de Debye, em 1929, que deu origem à teoria de relaxação dielétrica, a espectroscopia de impedância já era usada desde o século XIX [27]. Kenneth Cole, em 1928, descreveu um modelo elétrico para explicar a impedância elétrica em uma suspensão de pequenas esferas homogêneas [28], o que poderia ser utilizado na caracterização de uma série de suspensões biológicas, como por exemplo, uma suspensão de células vivas, ou outra suspensão coloidal qualquer.

É muito provável que esse trabalho tenha norteado a publicação, em 1941, do modelo empírico de Cole-Cole (Kenneth Cole e Robert Cole), no qual é feita uma descrição empírica do fenômeno de dispersão e absorção de meios dielétricos, submetidos a um campo elétrico alternado [15]. Nesse trabalho, Cole e Cole dão uma interpretação alternativa ao modelo de Debye, que explica satisfatoriamente o comportamento dielétrico de meios materiais, no qual existem mais de um tempo de relaxação, distribuídos em torno de um tempo médio.

A proposta do modelo empírico de Cole e Davidson surgiu do trabalho de caracterização dielétrica do glicerol, propileno glicol e n-propanol, em 1951 [16]. Nesse trabalho, foram observadas, pela primeira vez, as distorções no diagrama de Cole-Cole. Cole e Davidson relatam em seu trabalho que a intensidade da distorção no diagrama está extrinsecamente ligada à temperatura, de forma que o acesso a determinados tempos de relaxação só ocorrem em temperaturas específicas. Nesse caso, é possível que um dado material dielétrico tenha um comportamento de Debye, para temperaturas específicas, e um outro tipo de comportamento em outras temperaturas, que podem ser descritos por outros modelos empíricos.

C. H. Collie e colaboradores [29] comprovaram experimentalmente que a água (H_2O) e a água pesada (D_2O) obedecem exatamente à equação de Debye, apresentando um tempo de relaxação simples, como muitos outros fluidos químicos simples.

A importância dos resultados de Collie se deve ao fato de que a água seja, talvez, o elemento físico de maior comparação entre resultados na literatura. No entanto, a frequência de relaxação dielétrica da água é relativamente alta (da ordem de 1Ghz) se comparada com a maior

parte das substâncias polares, além disso, com o uso de EI, a determinação da permissividade estática da água só pode ser feita em frequências superiores a 100 MHz. Para frequências inferiores, os resultados, normalmente, são mascarados pela presença de íons dispersos, que fazem com que a água tenha uma condutividade relativamente grande, em frequências inferiores a citada [30-32].

Os efeitos do confinamento nas propriedades dielétricas de materiais polares podem ser obtidos por meio de EI; no entanto, uma análise complexa é necessária para a determinação desse efeito, para que sejam removidas as contribuições da heterogeneidade do sistema e a resposta dielétrica do meio compósito está diretamente associada ao tipo de confinamento (uni-, bi- ou tri-dimensional).

Em muitos trabalhos, relatados na literatura, existem várias referências que levam a acreditar que para cristais líquidos termotrópicos, tais como 5CB, 7CB e 8CB, deve haver mais de um tempo de relaxação dipolar associado. Bose e co-autores [26], por exemplo, descrevem que para o 7CB, existe um mecanismo de relaxação dominante em frequências da ordem de 39MHz, no entanto, apresenta também mais dois mecanismos em frequências mais altas (da ordem de 225MHz e 550MHz, respectivamente). Além disso, é relatado o fato de que em alinhamentos homeotrópicos, tanto as componente real como a componente imaginária, da permissividade complexa $\epsilon^*(\omega)$, são maiores em intensidade se comparadas com a permissividade complexa obtida em alinhamentos homogêneos.

A existência de mais de um processo de relaxação leva à aplicação do modelo empírico de Havriliak-Negami na análise das medidas de permissividade elétrica do 7CB na fase isotrópica e com orientação homogênea. Porém, a mesma coisa não ocorre para a orientação homeotrópica, que pode ser descrita, de forma satisfatória, pelo modelo de Debye.

Em seu trabalho de doutoramento, M. R. Costa [33], afirma que o modelo de Cole–Cole descreve de forma razoável, o comportamento do E7, com orientação homogênea. O mesmo já não ocorre para a orientação homeotrópica, em uma faixa de 10mHz a 10MHz; Costa também não relata, nessa faixa de frequência, a observação de mais de um mecanismo de relaxação.

M.R. Bengoechea e co-autores [34] estudaram o comportamento do cristal líquido 8CB confinado em poros cilíndricos de 200nm em duas configurações diferentes, orientação radial e orientação axial. As frequências de relaxação encontradas foram da ordem de 1Hz e 100Hz para as orientações radiais e axiais, respectivamente, não sendo relatada mais de uma dinâmica de

relaxação em uma faixa de 3mHz a 10MHz , provavelmente, decorrente, de movimentação iônica no meio.

Sinhá e Aliev [35] estudaram o comportamento dielétrico do 5CB e do 8CB confinados em matrizes porosas conectadas aleatoriamente em duas dimensões de poros, $100\text{\AA}$ e $1000\text{\AA}$, em uma faixa de frequência de 1mHz a $1,5\text{MHz}$. Foram observados, para o 8CB, processos de relaxação nas faixas entre: 1Hz e 10Hz ; 100kHz e 1MHz ; e entre 1MHz e 10MHz . Nesse caso, o comportamento dielétrico do meio pode ser, satisfatoriamente, descrito pela equação de Havriliak-Negami.

Sinhá e Aliev sugerem que o mecanismo de relaxação observado em baixa frequência (entre 1Hz e 10Hz) deve-se à polarização na interface do CL com as paredes da matriz porosa. Isso ocorre porque o ordenamento molecular, nas interfaces, é diferente do ordenamento molecular no volume, decorrente da ação de forças de ancoramento, resultando em uma camada polar em função da adsorção de íons na superfície ou a orientação de dipolos permanentes pela interação com a superfície.

Em geometrias de confinamento, as interações superficiais associadas ao ancoramento das moléculas de CL podem ser maiores que as interações no volume, o que resulta em uma ordem dominante, de origem superficial.

A frequência de relaxação dipolar em CLT pode ser ainda alterada pela adição de elementos dopantes no meio ou pela intensidade do campo elétrico aplicado. O. Köysal e colaboradores [36] mostraram que em um intervalo de 10kHz até 10MHz , o E7 apresenta um comportamento dielétrico que pode ser descrito pelo modelo de Debye. Ocorre, porém, uma dependência da frequência característica com a intensidade do campo elétrico aplicado. As frequências encontradas por Köysal estão em concordância com os resultados relatados neste trabalho.

A EI foi usada, ainda, por M. Janik [37] no estudo das transições de fase do 5CB5CHB, nas proximidades da temperatura crítica, revelando-se uma

técnica poderosa no estudo de efeitos não lineares atribuídos a flutuações pré-nemático no CL.

Um estudo detalhado sobre o comportamento dielétrico de sistemas heterogêneos, dentre os quais os PDLCs, pode ser encontrado no trabalho de Koji Asami [38].

2.8 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DO USO DA TÉCNICA DE TRANSMITÂNCIA ÓPTICA

A técnica de transmitância óptica de luz polarizada tem sido utilizada na caracterização de materiais líquido - cristalinos ao longo de décadas. Apesar de ser uma técnica simples e relativamente barata, serviu de base para a determinação de parâmetros físicos muito importantes na caracterização termo e eletro - óptica desses materiais. A técnica consiste na incidência de um feixe de luz polarizada em uma amostra de um material qualquer e, a partir disso, observar a intensidade de luz transmitida em função de diferentes parâmetros físicos controláveis, tais como campos eletromagnéticos, temperatura, concentração molar etc.

A intensidade de luz transmitida está diretamente ligada a parâmetros ópticos tais como birrefringência, coeficiente de espalhamento, absorbância e refletância óptica, sendo que a determinação de cada um desses parâmetros depende da especificidade da característica desejada.

Muito se tem feito por meio dessa técnica, seja ela como técnica principal, seja como técnica auxiliar no estudo das propriedades térmicas e eletro - ópticas de cristais líquidos confinados. Nessa seção é apresentado o conjunto de artigos que nortearam esse trabalho.

Uma das propriedades físicas mais estudadas por meio da técnica de transmitância óptica de luz polarizada é o tempo de resposta das moléculas de CL quando submetidas à ação de um campo elétrico externo, bem como seu tempo de relaxação, ou seja, de retorno à sua configuração usual antes da aplicação do campo elétrico. Esse tempo de resposta está intrinsecamente ligado ao tipo de confinamento ao qual o CL está sendo submetido. Em 1990, Koval'chuk e colaboradores [39] estudaram os efeitos eletro-ópticos em PDLC por meio única e exclusivamente da técnica de transmitância óptica de luz polarizada. Em seu trabalho, as gotas de CL aprisionadas tinham um diâmetro médio de $2\mu\text{m}$ formadas pelo CL ZhK-807 dispersas em PVA, assumindo uma configuração bipolar. O tempo de acionamento (T_{on}) encontrado para a configuração bipolar foi da ordem de 5ms, ao passo que o tempo de relaxação (T_{off}) foi da ordem de 20 ms. Os resultados foram discutidos apenas em torno do tempo de relaxação, já que o tempo de acionamento é predominantemente regido pelo campo elétrico aplicado.

Devido à configuração bipolar, o fator primordial na resposta eletro-óptica desses materiais é a forma das gotas, não existe torque elástico de restauração, e $T_{off} \rightarrow \infty$. Porém, gotas

não esféricas possuem torque elástico graças à diferença na energia elástica F devido às diferentes estruturas de orientação. Nesse caso, o tempo de relaxação é determinado pelo balanço entre a energia elástica e o torque viscoso, e seu tempo de reposta é dado por [38]:

$$T_{off} = \frac{\lambda R^2}{K(l^2 - 1)} \quad (2.144)$$

onde:

λ = viscosidade orientacional;

K = constante elástica efetiva;

R = raio médio da gota;

l = é a razão a/b , entre o eixo maior e o eixo menor da gota.

Deve ser previsto, portanto, que tempos de respostas longos estão associados a um valor de l pequeno, ou seja, a gota tem uma forma mais esférica que elipsoidal; além disso, leva a um aumento na tensão de *threshold* (V_{th} ou tensão crítica “ V_c ”) menor [39]. A característica passiva no torque de restauração é a grande deficiência desse tipo de PDLC, sendo esse tempo de resposta uma característica passiva nesse tipo de PDLC. Koval’chuk observou, ainda, que V_c depende da forma com que o campo elétrico é variado, sendo essa tensão maior, quando o campo é aplicado de forma crescente, se comparada a quando o campo é aplicado de forma decrescente. O tempo de relaxação pode ainda ser alterado por “armadilhas” localizadas nas paredes da gota (anomalias topológicas formadas durante o processo de cura do polímero).

A técnica também foi utilizada por Chen e colaboradores [40] no estudo do efeito do salto óptico (*optical bounce effect*) em uma célula homeotrópica quiral. Esse fenômeno é um efeito de parede muito comum em células nemáticas torcidas, e surge a partir da aplicação de determinadas tensões na célula, podendo exercer forte influência na resposta dinâmica da célula líquido - cristalina, de maneira que conhecer a dinâmica desse efeito é primordial na fabricação de dispositivos com aplicação prática.

Esse efeito pode ocorrer tanto no acionamento quanto na relaxação, como pode ser observado na Fig. 2.8 [40], da amostra na célula e depende fortemente da tensão nela aplicada. Em suas medidas, Chen aplicou pulsos quadrados de período conhecido na célula e analisou a intensidade de luz transmitida em função do potencial aplicado, com o uso de um osciloscópio digital. As Figs. [39] 2.26 e 2.27 mostram que o salto óptico só ocorre a partir da aplicação de uma dada tensão na célula, esse efeito está associado à tensão nela aplicada.

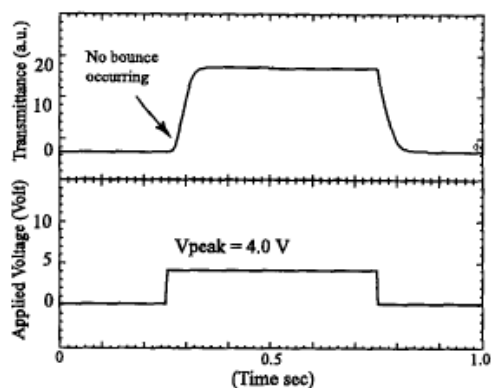


Figura 2.26 - O efeito de salto óptico não é observado na resposta eletro - óptica do CL confinado quando é aplicada uma tensão de 4V [40].

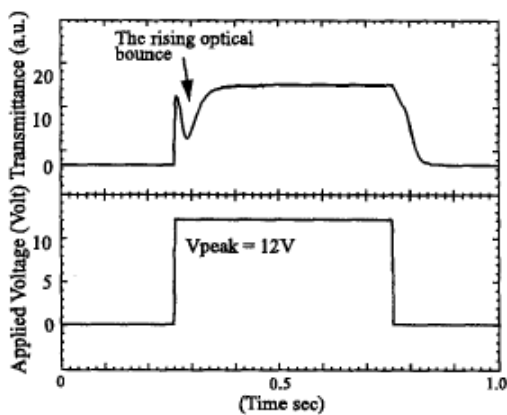


Figura 2.27 - A partir de uma determinada tensão (aqui, 12V), o efeito de salto óptico pode ser observado na resposta eletro - óptica do CL confinado [40].

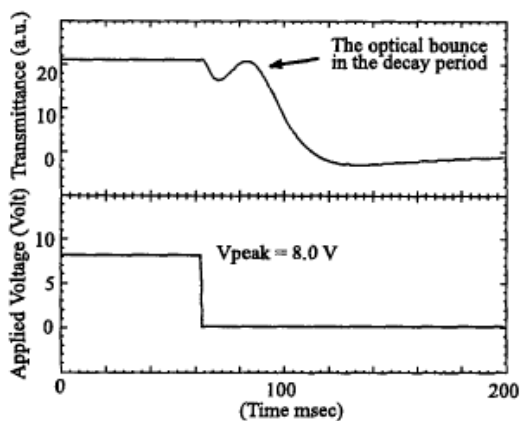


Figura 2.28 - O efeito de salto óptico também pode ser observado na resposta eletro - óptica do CL confinado durante o processo de relaxação [40].

Amundson [41] utilizou a técnica de transmitância óptica de luz polarizada para determinar as tensões de *threshold* e de saturação bem como os tempos de acionamento e de relaxação do E7 (Merck) confinado entre gotas microvolumétricas (PDLC) e uma matriz polimérica do adesivo óptico NOA 65, em uma razão de 50%/50% em massa, na mistura.

Foram aplicados pulsos com frequência modulada em 100 kHz e em função de diferentes temperaturas e tensões aplicadas na célula. Amundson [41] observou uma alteração na temperatura de transição crítica do CL E7 confinado em micro-gotas.

A alteração observada foi uma redução na temperatura de transição N-I, da ordem de 4 °C, que o autor atribuiu a uma coexistência de fases CL/polímero nas paredes das cavidades, resultante de uma cura parcial nas vizinhanças da junção CL/polímero distribuídos ao longo de toda a matriz polimérica.

Uma interpretação semelhante também foi dada por Bhargava e Levan [42], que prevê a existência de polímero dissolvido no meio líquido cristalino, fato esse que poderia modificar a composição eutética do E7 e, conseqüentemente, modificar sua temperatura de transição N-I.

Esse trabalho se diferencia, em sua essência, do trabalho de Amundson não só pelo fato de trazer à luz uma nova interpretação a respeito desse fenômeno de redução da temperatura crítica, como também pela forma com a qual a tensão elétrica é aplicada, como será visto, no capítulo seguinte.

Fuh e colaboradores [43] fizeram uso da técnica de transmitância óptica de luz polarizada para mostrar que a tensão crítica (V_c), em células de PDLC produzidos a partir da mistura do CL E7 com o polímero EPO-305, depende fortemente da temperatura na qual o compósito foi polimerizado.

Ficou provado que V_c está fortemente ligada à temperatura na qual a polimerização foi feita; esse efeito poderia ser esperado com base no trabalho de Carter e colaboradores [44], que atribui o tamanho e a forma da gota de CL aprisionada a fatores controláveis tais como temperatura e potência da radiação UV utilizada.

Fuh e Hwang [45] mostram em seu trabalho que V_c aumenta com aumento da temperatura na qual a mistura foi polimerizada; porém, a dependência da tensão de saturação não parece obedecer a uma métrica crescente com o aumento da temperatura.

Um trabalho semelhante foi realizado por Tortora e colaboradores [45] que, por meio da técnica de transmitância óptica, estudaram o comportamento eletro-óptico de CL dispersos em

matriz polimérica. O diferencial do trabalho de Tortora é que a pré-cura do compósito foi feita a uma temperatura de -20°C , durante alguns segundos (15-40s), e a cura total foi feita em diferentes temperaturas; fica claro que, quanto maior o tempo de exposição em baixa temperatura, menor é o tempo de acionamento T_{on} e maior o tempo de desligamento T_{off} .

Na Fig. 2.29 [45], são mostradas as dependências das tensões de saturação e “threshold” com a temperatura, da amostra de PDLC utilizada por Fuh e Hwang. O trabalho deixa claro que se a polimerização for feita em temperaturas relativamente superiores à temperatura ambiente (temperaturas maiores que a temperatura crítica do CL, por exemplo) a amostra exibe um estado de opacidade muito maior se comparada com a amostra polimerizada em temperatura ambiente. No presente trabalho, as polimerizações foram realizadas a 24°C e a resposta é coerente com a obtida em [45].

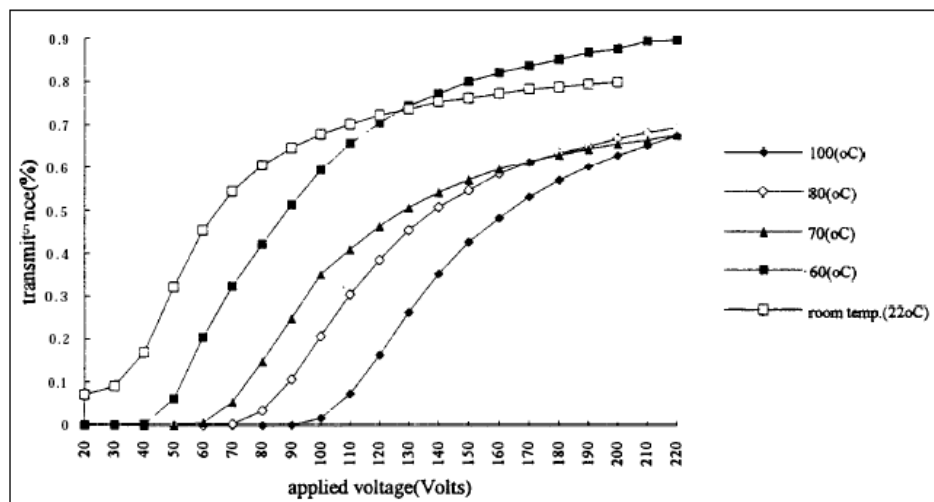


Figura 2.29 - Resposta eletro - óptica do cristal liquido E7 confinado em gotas microvolumétricas dispersas em uma matriz polimérica EPO-305 polimerizada em diferentes temperaturas [45].

Medidas de transmitância óptica em função da temperatura em PDLCs também foram feitas por Han [47], que utilizou dois compósitos diferentes, um à base da mistura TL 213 com o polímero PN 393, e outro com o E7 misturado com o polímero NOA 61, porém com diferentes concentrações de CL. Os resultados de Han mostram também uma redução na temperatura de transição N-I do E7 quando confinado, e a resposta eletro-óptica obtida por Han é coincidente com os resultados apresentados nesse trabalho.

Kim e colaboradores [48] fizeram o uso da técnica de transmitância óptica de luz polarizada na determinação do tempo de resposta óptica do 5CB e estudaram as alterações na resposta eletro - óptica desse CL em função da incidência de radiação, UV. Nesse caso, a intensidade de luz transmitida é controlada por meio de uma outra luz, tratando-se, portanto de um material fotônico.

Kim utilizou um polímero foto-sensível no tratamento da superfície do substrato, realizando um escovamento (*rubbing*) da maneira tradicional. Porém, pelo fato de o polímero utilizado (polimída) possuir um comportamento foto-sensível, o alinhamento das moléculas de CL também sofre influência da radiação incidente na amostra. Dessa maneira, a resposta eletro-óptica desses materiais pôde ser alterada de forma controlada, pela incidência de radiação UV.

Os resultados obtidos por Kim mostram que a tensão crítica de uma célula nemática é reduzida sensivelmente quando a célula é submetida a uma radiação UV e, em princípio, não foram detectadas reações fotoquímicas consideráveis no processo, o que o torna repetitivo e controlável.

Fica claro, portanto, que a aplicação de polímeros fotossensíveis na camada de alinhamento de uma célula nemática também pode atuar como um método de chaveamento óptico em células de CLN, podendo ser aplicado no desenvolvimento de novos dispositivos de controle.

A Fig. 2.30 descreve o aparato experimental utilizado por Kim e colaboradores.

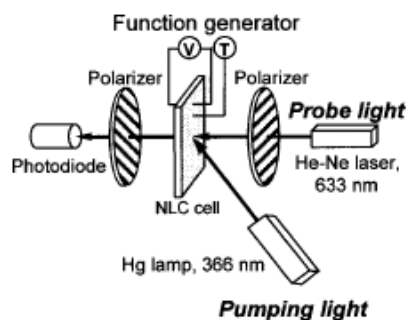


Figura 2.30 - Aparato experimental utilizado por Kim e colaboradores no estudo da influência da radiação UV na resposta eletro - óptica de um CLN [48].

O trabalho realizado por Kim leva à conclusão de que materiais líquido - cristalinos associados a polímeros podem atuar como dispositivos fotônicos. Tal fato pode ser confirmado

por meio da comprovação obtida por Kawanishi e colaboradores [49], a partir da qual se constatou que a translucidez de um filme de PDLC pode ser controlada por meio da incidência de radiação UV.

A amostra utilizada por Kawanishi [49] se diferencia da de Kim, pelo fato de que o dopante foto-indutor de ordem (4-n-butil-4''ethoxyazobenzeno – BMA2) está presente disperso no volume de CL, e não no polímero no qual o cristal líquido está confinado. Em seu trabalho, Kawanishi expôs o filme de PDLC à radiação UV (365 nm) e posteriormente à luz visível.

Quando o filme foi exposto à luz UV, houve uma isomerização de *trans* para *cis* no dopante BMA2 induzindo uma transição de fases de nemática para isotrópica em cada gotícula confinada na matriz polimérica, e quando a amostra foi novamente exposta à luz visível, as moléculas se reorganizaram e o CL assumiu novamente a fase nemática.

A Fig. 2.31 mostra o resultado obtido por Kawasaki, por meio da técnica de transmitância óptica de luz polarizada, com o uso de um laser de He-Ne (633nm).

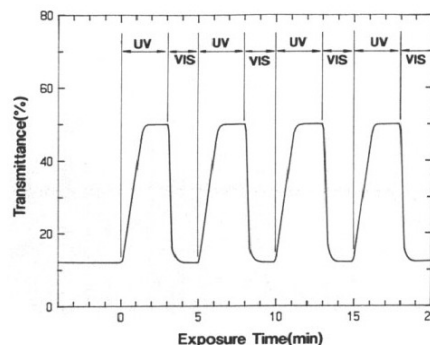


Figura 2.31 - Transmitância óptica induzida pela ação de luz UV e visível [48].

Kawanishi também relata uma alteração na temperatura de transição N-I do R0571, que é um CL nemático composto por uma mistura eutética com os mesmos CL que formam o E7 [49]. Trata-se de uma redução em torno de 10° C na temperatura de transição N-I, não explicada no artigo.

Medidas semelhantes à de Kawasaki foram realizadas por Ykeda [50], Kiruhara [51] e Tong [52].

Manohar e colaboradores [53] fizeram uso da mesma técnica e com a mesma montagem experimental citada anteriormente, como técnica auxiliar no estudo das propriedades dielétricas,

ópticas e termodinâmicas de uma amostra de CL fase esmética, sendo que a técnica foi usada na determinação da temperatura crítica desses materiais.

No trabalho de Manohar, é mostrado que o valor da transmitância óptica primeiro aumenta vagarosamente com o aumento da temperatura. Em seguida, nas proximidades da transição Sm-I, esse valor é aumentado mais sensivelmente e, logo que a amostra passa para a fase isotrópica, a transmitância óptica atinge seu valor máximo; em seguida, o valor da intensidade de luz transmitida, torna-se constante com o aumento da temperatura.

No presente trabalho, medidas e resultados semelhantes foram obtidos, inclusive o salto no valor da transmitância óptica logo após a mudança de fase, mas diferencia-se do trabalho de Manohar por mostrar variações na intensidade de luz transmitida durante a fase nemática que podem estar associados a fenômenos de interferência óptica, não relatados por Manohar.

Fernandes e Figueiredo Neto [54], por sua vez, fizeram o uso da técnica na determinação do tempo de relaxação da ordem molecular induzida mecanicamente, em uma mistura liotrópica na fase isotrópica. A indução de ordem foi gerada pela ação de um gradiente de fluxo hidrodinâmico provocado pelo movimento controlado de um objeto contido no meio. Os autores defendem o uso da técnica de transmitância óptica como uma das principais técnicas de caracterização eletro-óptica de CL e os resultados apresentados são coerentes com a relaxação mecânica de moléculas de CLNT (cristais líquidos nemáticos termotrópicos) confinados em gotas microvolumétricas, quando submetidos à ação de um campo elétrico, mostrado no presente trabalho.

O efeito mecano - óptico tratado por Fernandes e Figueiredo Neto é relatado no Estudo de PDLC's por Amimori [55]; nesse caso, a influência mecânica de efeito óptico induzido é a ação de um instrumento externo que exerce tensão vertical (perpendicular às placas do capacitor) no filme de PDLC, resultando na deformação das gotas de CL dispersas. O resultado é a alteração na intensidade de luz transmitida, que nesse caso indica uma alteração na configuração das moléculas de CL confinadas no interior da cavidade.

No trabalho de Murai [56] e colaboradores, as medidas de transmitância óptica são utilizadas na determinação da temperatura crítica do CL 5CB confinado em micro poros da ordem de $0,1\ \mu$. Os resultados por eles obtidos mostram que o CL 5CB não tem sua temperatura crítica de transição N-I influenciada pelo confinamento em gotas microvolumétricas, diferentemente do comportamento do CL E7 relatado, anteriormente, por Amundson [57]. A

importância dessa comparação entre as temperaturas de transição N-I do CL 5CB e do E7 recaem sobre os resultados que serão posteriormente discutidos no capítulo 4 desse trabalho.

No trabalho relatado por Dolgov e Yaroshchuk [58], um compósito semelhante ao PDLC é estudado por meio de medidas de transmitância óptica. Nesse caso, é feita uma dispersão de nano partículas esféricas de sílica na amostra de CL E7.

O resultado é a formação de um *display* de atuação semelhante ao PDLC, pois as nano partículas atuam como centros espalhadores de luz, e o ancoramento das moléculas de CL em cada nano esfera depende das condições de parede de cada uma, resultando em uma amostra translúcida, cuja transparência pode ser acionada por meio da atuação de um campo elétrico.

Seria, portanto, um modelo de ancoramento semelhante ao que ocorre nas microcavidades de mostradores de PDLC, porém nesse caso o ancoramento é feito na superfície externa do centro espalhador, de forma que a energia de ancoramento tende a ser reduzida se comparada com o caso anterior.

As vantagens desse tipo de mostrador são as mesmas associadas ao PDLC, ou seja, dispensam o uso de polarizadores, possui maior ângulo de visão e um tempo de resposta eletro-óptica menor que os mostradores de CL com camadas orientadas.

Na mesma linha de controle de tensão crítica utilizada por Kim, Tsai e colaboradores [59] utilizaram como elemento de controle compostos inorgânicos de argila (montemorilonito de sódio).

Nesse caso, o controle não foi foto-induzido e, sim, mecanicamente induzido pela orientação dessas moléculas na direção do campo elétrico aplicado. Esses autores, por meio da técnica de transmitância óptica, obtiveram resultados sugestivos de que a adição dessas moléculas, em determinadas proporções provoca alterações na V_c de células de CLNT (cristal líquido nemático torcido). Especificamente, suas evidências experimentais comprovam que a adição de apenas 0,5 – 1,0%, em massa, desse tipo de molécula inorgânica no meio líquido - cristalino, possa corrigir características eletro - ópticas da célula nemática, levando a uma aparente redução na tensão crítica.

Além disso, evidencia que a adição de 3%, em massa, exibe maior transmitância óptica, bem como maiores capacitância e tensão de histerese, indicando que essas células sofrem efeitos consideráveis de cargas iônicas. A Fig. 2.32 mostra a dependência da V_c na célula TN (*twisted nematic* - nemático torcido) com a concentração de moléculas dopantes.

Embora essa tensão seja reduzida com a adição de 0,5 ou 1% dessas moléculas, o mesmo não ocorre para proporções superiores, e mais uma vez, há que se supor que essa alteração está sendo provocada por uma mudança na composição da mistura eutética do E7 graças à adição desse dopante.

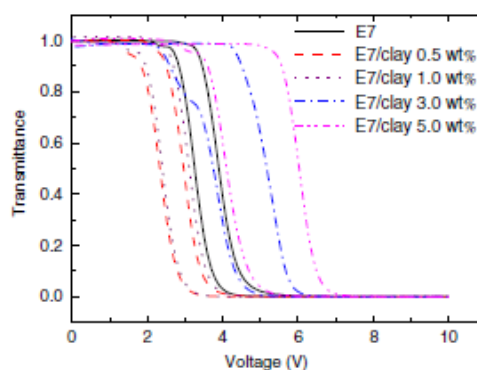


Figura 2.32 - Resposta eletro - óptica do CL E7 dopado com diferentes concentrações de argila em função do potencial aplicado [59].

Kiselev e colaboradores [60] usaram a técnica de transmitância óptica para estudar os efeitos no ordenamento das moléculas de CL dentro das microcavidades formadas na polimerização dos PDLC's quando eles são polimerizados sob a ação de um campo elétrico externo. As tensões aplicadas variaram entre 0 e 100V.

Foi observado que quando a amostra é polimerizada sob a ação de uma tensão de 100V com uma frequência de 2 kHz, a transmitância inicial da amostra é da ordem de 88% ao passo que quando é polimerizada sem a ação de uma campo externo, a transmitância é da ordem de 8%. Esses dados foram obtidos para um filme de 20 μ m de espessura em uma concentração de 60% de Cl E7 e 40% de polímero NOA 65.

Os resultados obtidos por Kiselev também confirmam a suposição de que a configuração das moléculas de CL no interior da microcavidade é do tipo bipolar.

Como se observa nos parágrafos acima, técnicas de transmitância óptica, são ferramentas poderosas no estudo das propriedades eletro - ópticas de cristais líquidos confinados.

Além de possuírem um custo de implantação relativamente baixo, podem ser usadas na determinação de uma gama de grandezas físicas associadas a dispositivos eletro - ópticos constituídos à base de cristais líquidos como nas referências citadas entre tantas outras não menos importantes [61-69].

2.9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO 2

- [1] F. Bordi, C. Cametti, and R. H. Colby, *Dielectric spectroscopy and conductivity of polyelectrolyte solutions*, J. Phys.: Condens. Matter, 16, R1423–R1463, (2004);
- [2] T. K. Bose, B. Campbel, S. Yagihara and J. Thoen, *Dielectric-relaxation of alkilcyanobiphenyl liquid crystals using time-domain spectroscopy*, Phys. Rev. A, 36, 5767, (1987);
- [3] M. M. A. de Jesus, “*Caracterização Eletro-Óptica de Cristais Líquidos dispersos em Matriz Polimérica*”, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá (UEM), (2005);
- [4] W. T. Coffey, *Dielectric relaxation: an overview*, Journal of Molecular Liquids, 114, 5–25 (2004);
- [5] Y. Feldman et al., *Time Domain Dielectric Spectroscopy of Biological Systems*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 10, 5, 728-753, (2003);
- [6] J. R. Reitz e F. J. Milford, “*Fundamentos da Teoria Eletromagnética*”, Ed. CAMPUS, Rio de Janeiro, (1982);
- [7] D. A. Robinson, *Calculation of the Dielectric Properties of Temperate and Tropical Soil Minerals from Ion Polarizabilities using the Clausius – Mosotti Equation*, Soil Sci. Soc. Am. J., 68, 1780-1785 (2004);
- [8] W. T. Coffey, Yu P. Kalmykov and J. T. Waldron, “*The Langevin Equation with Application in Physics, Chemistry and Electric Engineering*”, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore, (1996);
- [9] E. Tuncer, Y. V. Serdyuk and S. M. Gubanski, *Dielectric Mixtures: Electrical Properties and Modeling*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 9, 5, 809-828, (2002);
- [10] H. Fröhlich, “*Theory of Dielectrics – Dielectric Constant and Dielectric Loss*”, (Oxford University press, Oxford, second edition, (1958);
- [11] A.V. Hippel, “*Dielectrics and Waves*”, Artech House, Boston-London, (1954);
- [12] C. F. J. Böttcher and P. Bordewijk, “*Theory of Electrical Polarization*”, Elsevier, Amsterdam, Volume 1, (1978);
- [13] W. A. Yager, *The Distribution of Relaxation Times in Typical Dielectrics*, Physics, 7, 434 (1936);

- [14] A. Leyderman and Shi-Xian Qu, *Multifractal phase transitions in the non-Debye relaxation processes*, Phys. Rev. E, 62, 3293 (2000)
- [15] K. S. Cole and R. H. Cole, *Dispersion and absorption in dielectrics*, Journal of Chemical Physics, 9, 341-351 (1941)
- [16] D. W. Davidson and R. H. Cole, *Dielectric relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol**, The Journal of Chemical Physics, 1484-1490 (1951);
- [17] M. A. Alim, S. R. Bissell and A. A. Mobasher, *Analysis of the AC electrical data in the Davidson–Cole dielectric representation*, Physica B, 403, 3040-3053 (2008)
- [18] S. Havriliak and S. Negami, *A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems*, J. Polym. Sci.: Part. C, 14, 1, 99-117(1966);
- [19] S. Havriliak and S. Negami, *A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers*, Polymer, 8, 161-210 (1967);
- [20] I. C. Khoo, “*Liquid Crystals - Physical Properties and Non Linear Optical Phenomena*”, Wiley & Sons, inc., New York, (1995);
- [21] P. J. Collings and M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics*, Taylor & Francis Ltd., London, (1997);
- [22] J. H. Erdmann, S. Zumer and J. W. Doane, *Configuration transition in a nematic liquid crystal confined to a small spherical cavity*, Phys. Rev. Lett., 64, 1907 (1990);
- [23] G. P. Crawford and S. Zumer, “*Liquid crystals in complex geometries formed by polymer an porous networks*”, Taylor & Francis Ltd., London, (1996);
- [24] G. Barbero and L. R. Evangelista, “*Adsorption phenomena and anchoring energy in nematic liquid crystals*”, 1^o ed., Taylor & Francis Ltd., London, (2005);
- [25] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, “*Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*”, second edition, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, (2005);
- [26] http://permittivity.org/ids_tutorial_5idmrcs.html
- [27] H. Fricke, *The Electric Conductivity and Capacity of Disperse Systems*, Physics, 1, 106-115 (1931);
- [28] K. S. Cole, *Electric Impedance of Suspensions of Spheres*, The Journal of General Physiology, 29-36(1928);
- [29] C. H. Collie, J. B. Hasted and D. M. Ritson, *The Dielectric Properties of Water and Heavy Water*, Proc. Phys. Soc., 60, 145-160 (1945);

- [30] Y. Hayashi, Y. Katsumoto, S. Omori, N. Kishii, and A. Yasuda, *Liquid Structure of the Urea-Water System Studied by Dielectric Spectroscopy*, J. Phys. Chem. B, 111, 1076-1080 (2007);
- [31] L. Rusiniak, *Dielectric Properties and Structure of Water at Room Temperature. New Experimental Data in 5 Hz - 13 Mhz Frequency Range*, Phys. Chem. Earth (A), 25, 2, 201-207, (2000);
- [32] F. Bordini, C. Cametti and R. H. Colby, *Dielectric spectroscopy and conductivity of polyelectrolyte solutions*, J. Phys.: Condens. Matter, 16, R1423–R1463 (2004);
- [33] M. R. Costa, Tese de doutorado, “*Estudo de células de cristais líquidos termotrópicos calamíticos nemáticos e suas aplicações como sensores eletro-ópticos de tensões elétricas*”, Escola de Engenharia de São Carlos/ Instituto de Física de São Carlos/ Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo (USP)- (2000);
- [34] M. R. Bengoechea, S. Basu, and F. M. Aliev, *Dielectric Relaxation in Liquid Crystal Confined to Cylindrical Pores: Effect of Different Layer Thicknesses and Boundary Conditions*, Mol. Cryst. Liq. Cryst, 421, 187 (2004);
- [35] G. P. Sinhá and F. M. Aliev, *Dielectric spectroscopy of liquid crystals in smectic, nematic, and isotropic phases confined in random porous media*, Phys. Rev. E, 58, 2001 (1998);
- [36] O. Köysal, M. Okutan, M. Durmus, F. Yakuphanoglu, S. E. San and V. Ahsen, *Diffraction efficiency and dielectric relaxation properties of nickel phthalocyanine doped nematic liquid crystal*, Synthetic Metals, 156, 58–64 (2006);
- [37] M. Janik et al, *Pretransitional behavior in the isotropic phase of a nematic liquid crystal with the transverse permanent dipole moment*, J. Chem. Phys., 124, 144907 (2006);
- [38] K. Asami, *Characterization of heterogeneous systems by dielectric spectroscopy*, Prog. Polym. Sci., 27, 1617–1659 (2002);
- [39] A. V. Koval’chuk, M. V. Kurik, O. D. Lavrentovich, and V. V. Sergan, *Electrooptical effects in the polymer dispersed nematic liquid crystal: Response time*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 193, 217-221 (1990);
- [40] L.-Y. Chen, S.-H. Chen, C.-W. Hao, *The optical bounce effect of the chiral-homeotropic cell*, proceedings of the 5th Asian Symposium on Information Display, ASID, 171-175 (1999);
- [41] K. R. Amundson and M. Srinivasarao, *Liquid-crystal-anchoring transitions at surfaces created by polymerization-induced phase separation*, Phys. Rev. E, 58-2, R1211 (1998);

- [42] R. Bhargava and I. W. Levin, *Noninvasive Imaging of Molecular Dynamics in Heterogeneous Materials*, *Macromolecules* 36, 92 (2003);
- [43] A. Y. G. Fuh, K. L. Huang, C. H. Lin, I-I C. Lin and I. M. Jiang, *Studies of the Dependence of the Electro-Optical Characteristics of Polymer Dispersed Liquid Crystal Films on Curing Temperature*, *Chinese Journal of Physics*, 28-6, 551 (1990);
- [44] S. A. Carter et. Al., *Morphology and electro-optic properties of polymer-dispersed liquid-crystal films*, *J. Appl. Phys*, 81, 5992 (1997);
- [45] Y.-G. Andy, C.-R Fuh, C.-Y. Sheu, C.-Y. Huang, B.-W. Tzen, G.-L Lin., T.-C. Ko and J.-S. Hwang, *Raman Studies of Polymer-Dispersed Liquid Crystal Films*, *Chinese J. of. Phys.*, 33-5, 547 (1995);
- [46] L. Tortora, G. Chidichimo, L. Kreminska, A. Golovin, and O. D. Lavrentovich, *Electro-Optical Properties of UV Stabilized Sub-Micron Dispersion with Low Liquid Crystal Content*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 435, 173 (2005);
- [47] J. Han, *Study of Memory Effects in Polymer Dispersed Liquid crystal Films*, *Journal of the Korean Physical Society*, 49-4, 1482 (2006);
- [48] G. H. Kim, S. Enomoto, A. Kanazawa, T. Shiono and T. Ikeda, *Optical switching of nematic liquid crystal by means of photoresponsive polyimides as an alignment layer*, *Ap. Phys. Lett.*, 75-22, 3458 (1999);
- [49] Y. Kawanishi, T. Tamaki and K. Ichimura, *Reversible photoinduced phase transition and image recording in polymer-dispersed liquid crystals*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 24, 782 (1991);
- [50] T. Ikeda, *Photomodulation of liquid crystal orientations for photonic applications*, *J. Mat. Chem.*, 13, 2037 (2003);
- [51] S. Kurihara, K. Masumoto and T. Nonaka, *Optical shutter driven photochemically from anisotropic polymer network containing liquid crystalline and azobenzene molecules*, *Appl. Phys. Lett.*, 73-2, 160 (1998);
- [52] X. Tong, G. Wang, and Y. Zhao, *Photochemical Phase Transition versus Photochemical Phase Separation*, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 8746 (2006);
- [53] R. Manohar et al, *Dielectric, optical and thermodynamical properties of liquid crystal sample exhibiting SmA phase*, *Int. J. Phys. Sci.*, 3-1, 147 (2006);
- [54] P. R. G. Fernandes and A. M. Figueiredo Neto, *Flow birefringence in lyotropic mixtures in the isotropic phase*, *Phys.Rev. E*, 51, 567 (1995);

- [55] I. Amimori, N. V. Priezjev, R. A. Pelcovits, G. P. Crawford, *Optomechanical properties of stretched polymer dispersed liquid crystal films for scattering polarizer applications*, J. Appl. Phys., 93-6, 3248 (2003);
- [56] S. Murai, K. Fujita, T. Hirao, K. Nakanishi and K. Hirao, *Temperature-tunable scattering strength based on the phase transition of liquid crystal infiltrated in well-defined macroporous random media*, Optical Materials, 29, 949 (2007);
- [57] K. Amundson, *Electro-optical properties of a polymer-dispersed liquid-crystal film: Temperature dependence and phase behavior*, Phys. Rev. E, 53-3, 2412 (1996);
- [58] L. O. Dolgov, and O. V. Yaroshchuk, *Electrooptic properties of liquid crystals filled with silica nanoparticles of different sorts*, Colloid Polym Sci, 282 (2004);
- [59] T. -Y. Tsai et al, *Electro-optical properties of a twisted nematic–montmorillonite-clay nanocomposite*, Nanotechnology, 16, 1053 (2005);
- [60] A. D. Kiselev et al, *Ordering of droplets and light scattering in polymer dispersed liquid crystal films*, J. Phys.: Condens. Matter 16, 7183 (2004);
- [61] R. Karapinar, *Electro-optic Response of a Polymer Dispersed Liquid Crystal Film*, Tr. J. of Physics, 22, 227 (1998);
- [62] S. E. San et al., *Change of Birefringence in Dye-Doped Nematic Liquid Crystals Under Laser Illumination*, Tr. J. of Physics, 27, 279 (2003);
- [63] Y. Huang, C. -H. Wen, and S. -T. Wu, *Polarization-independent and submillisecond response phase modulators using a 90° twisted dual-frequency liquid crystal*, Appl. Phys. Lett., 89, 021103 (2006);
- [64] H. Ren and S. -T. Wu, *Single glass substrate liquid crystal device using electric field-enforced phase separation and photoinduced polymerization*, Appl. Phys. Lett., 90, 191105 (2007);
- [65] W. Lee, C.-Y. Wang and Y. -C. Shih, *Effects of carbon nanosolids on the electro-optical properties of a twisted nematic liquid-crystal host*, Appl. Phys. Lett., 85-4, 513 (2004);
- [66] M. Boussoualem and F. Roussel, *Thermophysical, dielectric, and electro-optic properties of nematic liquid crystal droplets confined to a thermoplastic polymer matrix*, Phys.Rev. E, 69, 031702 (2004);
- [67] T.-J. Chen et al, *Electro-Optical Properties of Reverse-Mode Films of Planar Aligned Polymer-Dispersed Liquid Crystal*, Journal of Polymer Research, 13, 85 (2006);

- [68] A. Sugimura and D. Ishino, *Nematic director deformation induced by a periodic surface anchoring strength*, Thin Solid Film, 438–439, 433 (2003);
- [69] L. Lee et al, *Effects of Temperature on the Alignment and Electrooptical Responses of a Nematic Nanoscale Liquid Crystalline Film*, J. Phys. Chem. B, 110, 15782(2006);

CAPÍTULO 3

DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

Nos estudos das propriedades dielétricas, das mudanças na temperatura de transição crítica do CLT E7 (Merck) e sua dependência com o tipo de confinamento ao qual este é submetido, e na determinação da temperatura crítica do CLT 5CB, por meio da técnica de transmitância óptica de luz polarizada e espectroscopia de impedância, as amostras foram dispostas entre dois substratos de vidro recobertos por um filme fino condutor e transparente (SnO_2).

3.1 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL DAS MEDIDAS DE TRANSMITÂNCIA

Os filmes de SnO_2 foram depositados pelo método de decomposição de vapores e sua espessura é da ordem de 150 nm. As espessuras das amostras foram controladas por espaçadores comerciais variando entre 7,5 μm e 200 μm . Dessa forma, pode-se deduzir que os porta - amostras comportam-se como capacitores de placas paralelas nos quais a amostra constitui o material dielétrico, e as placas transparentes permitem medidas de transmitância óptica no visível.

O controle de temperatura da amostra foi feito por meio do termostatizador acoplado a um banho térmico com recirculação cuja representação é mostrada na Fig. 3.1 (a) e o sensor de temperatura está dotado de uma precisão de 0,1° C que está em contato térmico (não indicado na figura) direto com o substrato de vidro.

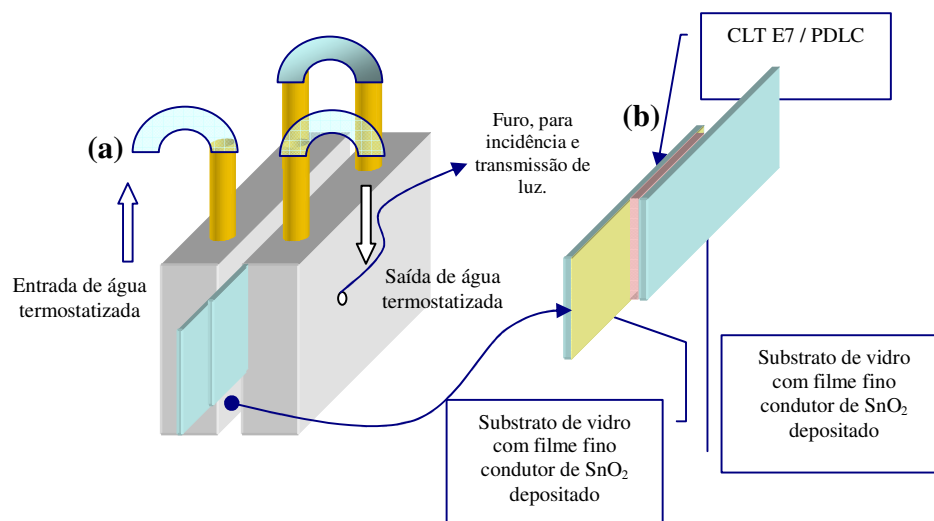


Figura 3.1 – a) Representação do termostaticador usado para controlar a temperatura das amostras de CL confinado durante as medidas de transmitância óptica; b) Representação da porta - amostras utilizado.

Para as medidas de transmitância óptica, foi utilizado um laser de He-Ne (633nm) e um foto-diodo. A aquisição dos dados se deu com o uso de um Osciloscópio digital (Tektronix TDS 5032B).

As Fig. 3.2 e 3.3 mostram a representação esquemática dos aparatos experimentais utilizados nas medidas de transmitância óptica de luz polarizada em amostras de cristal líquido confinados em gotas microvolumétricas (PDLC) e confinadas entre duas placas paralelas, respectivamente.

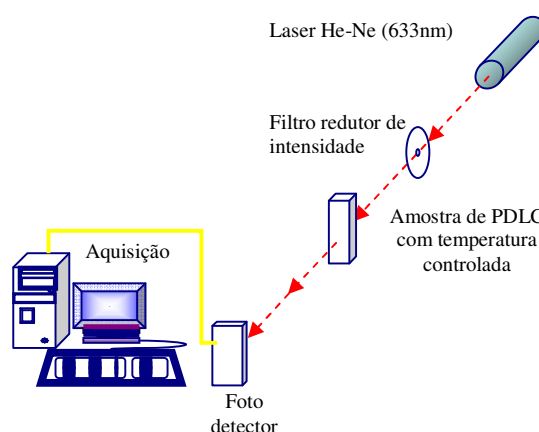


Figura 3.2 - Representação do aparato experimental utilizado nas medidas de transmitância óptica em amostras de cristal líquido confinados em gotas microvolumétricas (PDLC).

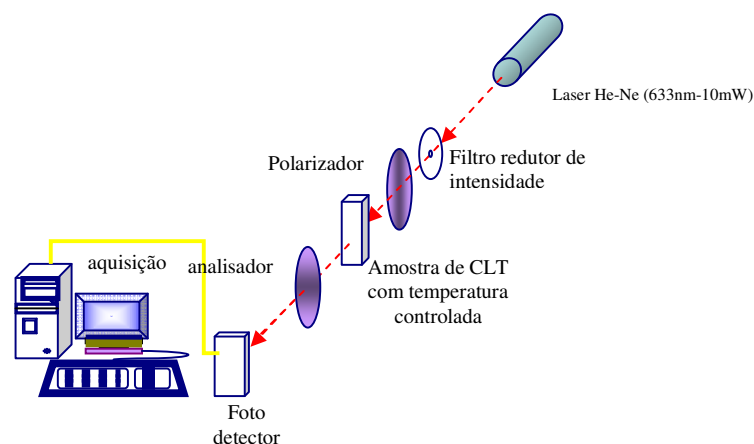


Figura 3.3 - Representação do aparato experimental utilizado nas medidas de transmitância óptica em amostras de cristal líquido confinados entre duas placas paralelas.

3.2 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL DAS MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA

As medidas de impedância elétrica, em todo intervalo de frequência, foram feitas com o uso de um analisador de impedância comercial, Solartron SI1260, que opera em um intervalo de $10\mu\text{Hz}$ a 32MHz . Dessa forma, a técnica se mostra muito útil na determinação dos tempos de relaxação de substâncias que apresentam relaxação dipolar nesse intervalo de frequência.

A Fig. 3.4 ilustra o aparato experimental utilizado para medidas de impedância elétrica.

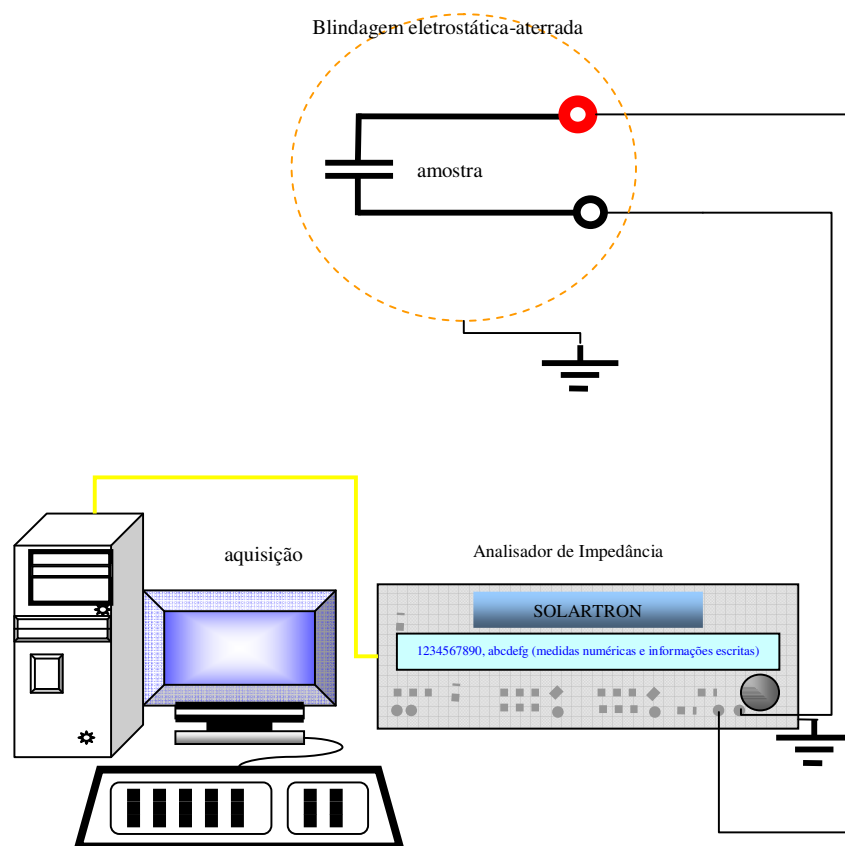


Figura 3.4 - Sistema de aquisição de dados de espectroscopia de impedância elétrica com analisador Solartron SI1260.

O modelo elétrico adotado para medidas pode ser ilustrado na Fig. 3.5.

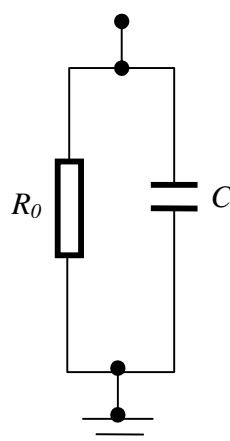


Figura 3.5 - Circuito elétrico equivalente (modelo aplicado para medidas com analisador de impedância).

$$Y = \frac{1}{R_0(\omega)} + i\omega C(\omega), \quad (3.1)$$

A permissividade complexa poderá ser obtida admitindo-se que [1]:

$$Y = (\varepsilon''(\omega) + i\varepsilon'(\omega))\omega C_0, \quad (3.2)$$

Combinando as equações (3.1) e (3.2), a permissividade elétrica complexa pode ser determinada.

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) = \frac{C(\omega)}{C_0} + i \frac{1}{\omega C_0 R_0(\omega)}, \quad (3.3)$$

As componentes, real e imaginária, da permissividade serão dadas por:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{C(\omega)}{C_0}, \quad (3.4)$$

e

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{\omega C_0 R_0(\omega)}, \quad (3.5)$$

Os valores de $C(\omega)$ e $R_0(\omega)$ são obtidos de forma direta pelo analisador de impedância, e as permissividades real e imaginária são determinadas indiretamente, conhecendo-se a área e a distância do capacitor que constitui o porta - amostras.

3.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de PDLC foram obtidas a partir da mistura do polímero foto-ativado NOA 65 com o CLT E7 (Merck), em uma concentração de 50%/50% em massa.

O polímero NOA 65 é um adesivo comercial distribuído pela *Norland Products Incorporated Company*. Este adesivo é um compósito de uma mistura de mercapto-ester com monômeros de acrilato [2] e suas propriedades físicas são descritas na Tab. 3.1.

Tabela 3.1 - Descrição de alguns parâmetros físicos do polímero NOA 65 [2].

Parâmetros físicos do NOA 65	
Viscosidade em 25° C	1200 cp
Índice de refração em 25 °C	1,524
Densidade	1,5g/cm ³

O tempo de polimerização necessário para o polímero NOA 65 depende da fonte de radiação UV utilizada e da espessura da amostra. Para amostras entre 2,5 e 25 μm a pré-cura ocorre em 5 segundos e a cura total ocorre em 20 minutos, com o uso de uma lâmpada de mercúrio de 100W.

Com o uso de uma luz negra fluorescente com 2 a 15W de potência, o tempo de pré-cura aumenta para 60 segundos e a cura total para 20 minutos, sob as mesmas condições de espessura anterior. A absorção máxima desse polímero está entre 320nm e 380nm com energia mínima recomendada [2] da ordem de 4,5 J/cm².

O cristal líquido E7 é formado por uma mistura eutética de quatro tipos diferentes de CLT, cuja representação das estruturas químicas [3] e concentrações [3-7] são apresentadas na Fig. 3.6.

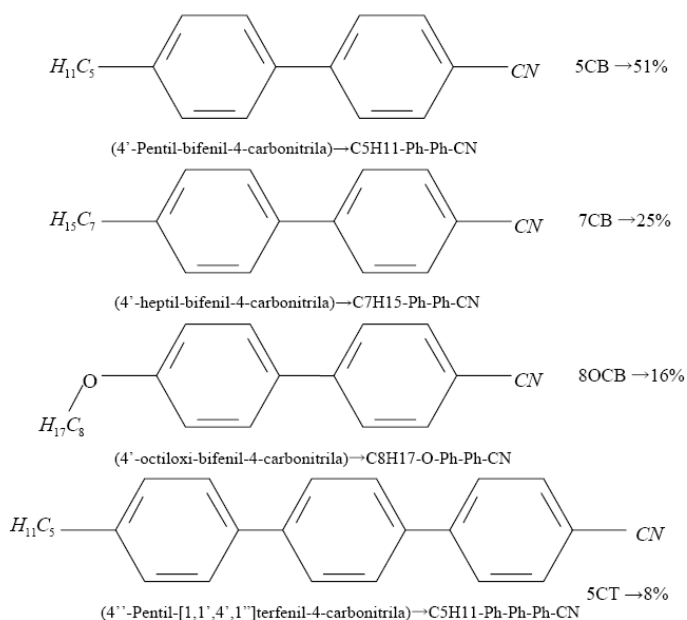


Figura 3.6 - Representação da estrutura química e das concentrações dos CLT que compõem a mistura eutética formando o CLT E7.

O E7 tem sido aplicado com muita frequência no desenvolvimento de dispositivos de controle eletro-óptico. Isso ocorre, sobretudo, graças ao intervalo de temperatura em que esse material apresenta fase líquido - cristalina e sua temperatura de transição N-I relativamente alta, sendo este último parâmetro da ordem de 60° C [4-9]; porém, com citações na literatura variando entre 57,2° C e até mesmo 70° C, embora o fabricante (Merck) defina essa temperatura como 58,4° C [10]. A Tab. 3.2 mostra algumas propriedades físicas relevantes nesse trabalho, do CLT E7.

Tabela 3.2 - Descrição de alguns parâmetros físicos do CLT E7.

Parâmetros físicos do CLT E7	
Ponto de transição nemático-isotrópico	58,4 °C [10]
Anisotropia óptica Δn (20°C e 589,3nm)	0,2255 [10]
n_e (20°C e 589,3nm)	1,7472 [7,8]
n_o (20°C e 589,3nm)	1,5217 [8,10]
Temperatura de transição Sm-N	-30° C [11]
Temperatura de transição vítrea-Sm	-60° C [11]
Densidade	1,03 g/cm ³ [12]

A preparação das amostras de PDLC obedeceu ao procedimento descrito abaixo:

1. Com o uso de uma balança de precisão, foi medida a massa do NOA 65 ainda não curado e evitando exposição à luz;
2. Foi adicionado cuidadosamente o CLT E7 no recipiente (tubo de ensaio) contendo a solução de monômeros até obter a massa de CLT desejada.
3. A mistura foi agitada em um agitador automático por quarenta minutos (em intervalos de cinco minutos para não gerar estresse mecânico no agitador), até que se obtivesse uma mistura homogênea.

Mesmo com a homogeneidade da mistura, pode-se observar a formação de uma grande quantidade de bolhas de ar, indesejáveis na realização de medidas de transmitância óptica. A solução encontrada foi manter a amostra em repouso por um determinado tempo (aproximadamente oito horas) em baixa temperatura (~2° C). Colocar a amostra em um ambiente de temperatura baixa mostrou-se funcional e traz como vantagem o fato de que uma mistura

CLT-polímero pode ser produzida e armazenada em um local refrigerado e ser polimerizado em até 30 dias depois e mesmo assim o PDLC seria formado [13];

Observada a ausência de bolhas de ar, as amostras foram introduzidas entre dois substratos de vidro, em paralelo e recobertos com um filme transparente e condutor de SnO_2 .

O método utilizado para a produção de PDLC foi o PIPS (*photopolymerization induced phase separation*), método este que consiste na produção de uma mistura homogênea de CL com monômeros do polímero cuja cura é foto-ativada pela incidência de uma radiação UV [14-16], por exemplo.

Com o início da polimerização, o cristal líquido torna-se insolúvel e agrupa-se em pequenas gotas formadas aleatoriamente e dispersas ao longo do volume da matriz polimérica curada.

A forma com que as moléculas são ancoradas no interior de cada gota depende da dinâmica de formação de cada uma delas e das propriedades de parede, de forma que a configuração das moléculas de CL é única e obedece às especificidades físicas condicionadas em cada cavidade.

Embora possa ser previsto o tipo de configuração assumido pelas moléculas de CL em todas as gotas, presumidamente uma configuração do tipo bipolar, para as concentrações utilizadas, a direção do eixo óptico no interior de cada gota é diferente, fato que, associado com a birrefringência óptica dos CL, torna cada uma das gotas um centro espalhador de luz. Isso confere ao PDLC uma aparência translúcida cuja opacidade pode ser controlada pela espessura da amostra, campo elétrico aplicado e temperatura.

As características do compósito, tais como tamanho e distribuição das gotas, dispersas na matriz polimérica, estão associadas basicamente a dois parâmetros físicos:

- A temperatura, que afeta a velocidade de polimerização e com isso a taxa de dispersão e solubilidade do cristal líquido no polímero [17,18];
- A razão CL/polímero utilizado, que influencia diretamente no tamanho das gotas de cristal líquido dispersas [17,18].

Os porta - amostras utilizados (capacitores vazios) foram confeccionados com tecnologias industriais de fabricação de *displays*, disponíveis no CTI Renato Archer, e posteriormente preenchidos com as amostras, ainda no estado líquido, no laboratório de fluidos complexos do DFI - UEM. Logo em seguida, o conjunto foi inserido em uma câmara de

polimerização UV e foram mantidas em média quarenta minutos para que ocorresse a cura do pré-polímero.

A câmara UV utilizada foi construída com quatro lâmpadas fluorescentes do tipo “luz negra” de 20W de potência cada, instaladas em uma caixa de madeira e protegidas por uma placa de vidro de 5mm de espessura, retirada durante o processo de polimerização, como ilustrado na Fig. 3.7. A Fig. 3.8 mostra a fotografia da câmara UV utilizada.

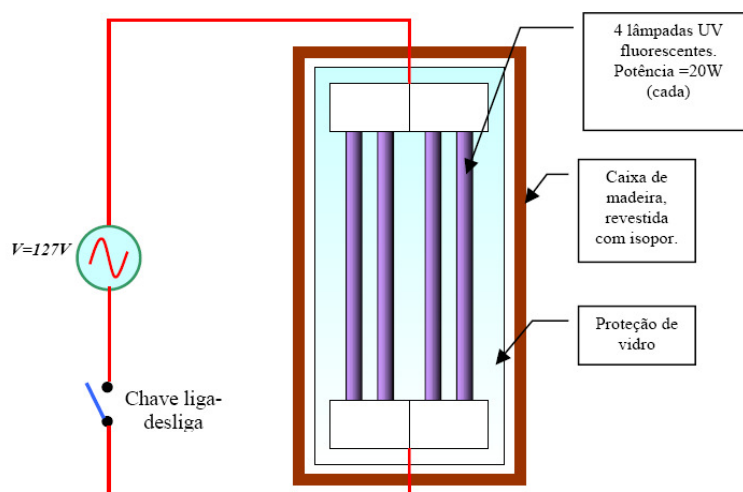


Figura 3.7 - Representação esquemática da câmara de polimerização UV desenvolvida no laboratório de CL do DFI/UEM para a produção de filmes de PDLC [13].



Figura 3.8 - Fotografia da câmara de polimerização UV utilizada na produção de filmes de PDLC[3]

3.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO 3

- [1] E. Barsoukov and J. Ross Macdonald, “*Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*”, second edition, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2005
- [2] B. Pinto-Iguanero, A. Olivares-Perez, I. Fuentes-Tapia, *Holographic material film composed by Norland Noa 65 ® adhesive*, Optical Materials, 20, 225 (2002);
- [3] F. Yakuphanoglu et al, *Dielectric anisotropy, and diffraction efficiency properties of a doped nematic liquid crystal*, Dyes and Pigments, 76, 721 (2008);
- [4] R. Bhargava and I. W. Levin, *Probing structure and dynamics in liquid crystalline microdomains by infrared spectroscopy*, Vibrational Spectroscopy, 34, 13 (2004);
- [5] L. Todorova, S. Naydenova, T. Angelov, Y. Marinov and A. G. Petrov, *Flexoelectric Study of Cyanobiphenyl Liquid Crystals Dispersed in Various Polymer Matrices*, Bulg. J. Phys., 31, 39 (2004);
- [6] M. Mucha, *Polymer as an important component of blends and composites with liquid crystals*, Prog. Polym. Sci., 28, 837 (2003);
- [7] B. T. Hallam, C. V. Brown and J. R. Sambles, *Quantification of the surface- and bulk-order parameters of a homogeneously aligned nematic liquid crystal using fully leaky guided modes*, J. Appl. Phys., 86-12, 6682 (1999);
- [8] J. Han, *Memory and Depolarization Effects of Polymer-Dispersed Liquid Crystal Films Based on E7/NOA61*, Journal of the Korean Physical Society, 43- 1, 45 (2003);
- [9] L. Bedjaoui, N. Gogibus, B. Ewen, T. Pakula, X. Coqueret, M. Benmouna and U. Maschke, *Preferential solvation of the eutectic mixture of liquid crystals E7 in a polysiloxane*, Polymer, 45, 6555 (2004);
- [10] Merck E7 data sheet, 2003;
- [11] J. Han, *Study of Memory Effects in Polymer Dispersed Liquid crystal Films*, Journal of the Korean Physical Society, 49-4, 1482 (2006);
- [12] F. Basile, F. Bloisi, L. Vicari and F. Simoni, *Optical phase shift of polymer-dispersed liquid crystal*, Phys. Rev. E, 48, 432 (1993);
- [13] M. M. A. de Jesus, “*Caracterização Eletro-Óptica de Cristais Líquidos dispersos em Matriz Polimérica*”, Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Maringá (UEM), (2005);

- [14] R. Bhargava and I. W. Levin, *Noninvasive Imaging of Molecular Dynamics in Heterogeneous Materials*, *Macromolecules* 36, 92 (2003);
- [58] L. O. Dolgov, and O. V. Yaroshchuk, *Electrooptic properties of liquid crystals filled with silica nanoparticles of different sorts*, *Colloid Polym Sci*, 282 (2004);
- [16] T. Kyu and H.-W. Chiu, *Morphology development during polymerization-induced phase separation in a polymer dispersed liquid crystal*, *Polymer*, 42, 9173 (2001);
- [17] Y.-G. Andy, C.-R Fuh, C.-Y. Sheu, C.-Y. Huang, B.-W. Tzen, G.-L Lin., T.-C. Ko and J.-S. Hwang, *Raman Studies of Polymer-Dispersed Liquid Crystal Films*, *Chinese J. of. Phys.*, 33-5, 547 (1995);
- [18] K. Amundson, A. van Blaaderen and P. Wiltzius, *Morphology and electro-optic properties of polymer-dispersed liquid-crystal films*, *Phys. Rev. E*, 55-2, 1646 (1997);

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo são apresentados os resultados e discussões relacionados à caracterização eletro – óptica de cristais líquidos em diferentes tipos de confinamento, por meio da técnica de transmitância óptica de luz polarizada e espectroscopia de impedância elétrica. São apresentadas medidas de intensidade transmitida em função do potencial aplicado e em diferentes temperaturas, em células preenchidas com E7, 5CB e amostras de PDLC resultante da mistura do E7 e o polímero NOA 65 em uma proporção de 50%/50% em massa. Todas as medidas foram realizadas em células com aproximadamente 25 μ m de espessura.

De posse dos dados de intensidade transmitida, a determinação das temperaturas críticas é feita por meio do método de múltiplas derivadas e os resultados obtidos são coerentes com aqueles provenientes de medidas de densidade, também apresentados nesse capítulo. Esses resultados são de fundamental importância no desenvolvimento de dispositivos eletro - ópticos e novos materiais fotônicos provenientes do uso de materiais líquido – cristalinos porque indicam o intervalo de temperatura na qual o dispositivo desenvolvido irá operar.

Não obstante, as medidas de permissividade elétrica, por meio de espectroscopia de impedância, confirmam uma anomalia no comportamento nemático da mistura eutética que forma o E7 e a alteração na temperatura de transição N-I, quando confinado em matriz polimérica.

4.1 RESPOSTA ELETRO-ÓPTICA DE CRISTAIS LÍQUIDOS CONFINADOS EM CAVIDADES MICROVOLUMÉTRICAS (PDLIC)

A importância dos resultados apresentados nesse trabalho está relacionada ao fato de que um mostrador ou dispositivo termo ou eletro – óptico, construído a partir de uma amostra de

PDLC, deve ter seu intervalo de operação definido dentro de uma margem de segurança. Além disso, conhecer a resposta óptica desses materiais em função da temperatura transforma-os em excelentes sensores de temperatura, que podem ser usados nas mais variadas aplicações no campo de instrumentação física e da engenharia de automação e controle.

Na Fig. 4.1, é apresentada a resposta eletro - óptica de uma amostra de PDLC em diferentes temperaturas, configurada nas descrições anteriormente citadas. Nessa amostra, o CL confinado (E7) apresenta-se nas fases nemática e isotrópica, e as medidas foram feitas em quarenta e quatro temperaturas diferentes, com variação de 17,8 °C até 70 °C, elevando-se a temperatura. A precisão no sensor de temperatura é de 0,05°C.

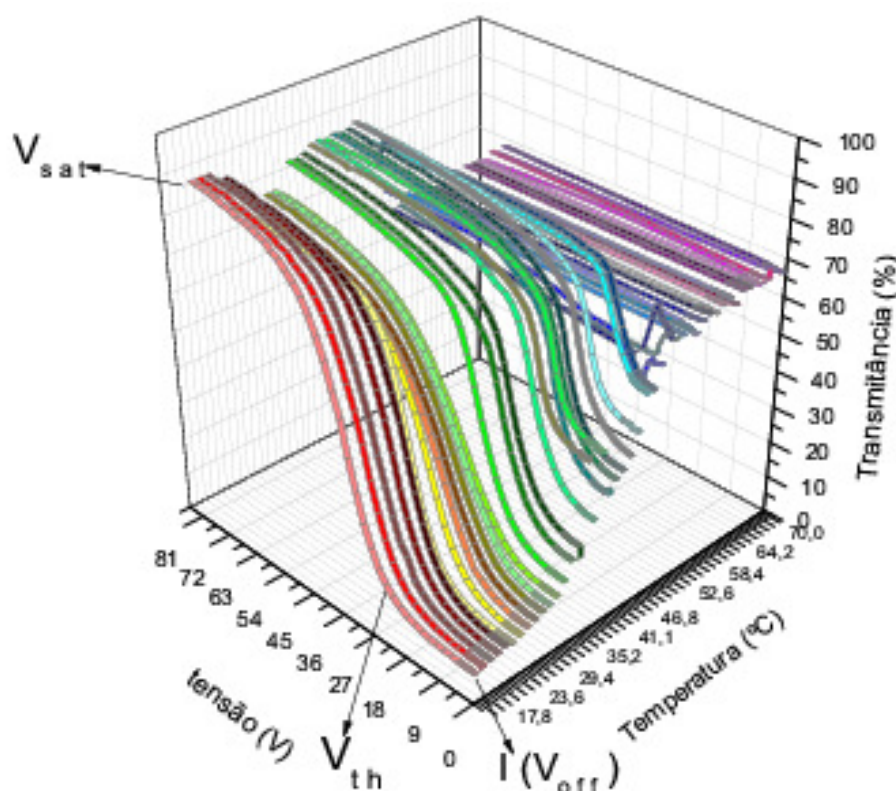


Figura 4.1 - Resposta eletro - óptica do CL E7 confinado em cavidades microvolumétricas em função da temperatura e do potencial aplicado.

A Fig. 4.2 ilustra os pontos nos quais foram obtidos as tensões de saturação de acionamento, bem como a intensidade transmitida a campo nulo.

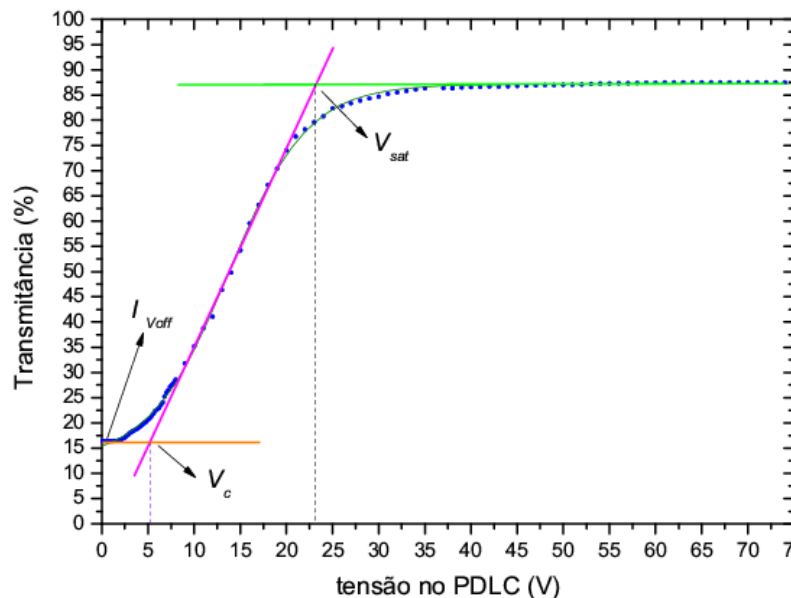


Figura 4.2 – Indicação das tensões limite: V_c , V_{sat} e intensidade transmitida sem campo aplicado (I_{Voff})

A análise da Fig. 4.1 sugere no mínimo três comportamentos distintos para a resposta eletro – óptica do CL E7 confinado em cavidades microvolumétricas, porém, não há relato na literatura da existência mais que duas fases para o E7 no intervalo de temperatura estudado.

Isso poderia levar à sugestão da possibilidade da existência de uma solubilidade seletiva do CL E7, de maneira tal que um ou mais de seus componentes tenha maior afinidade com o polímero NOA 65, como relatado por Bedjaoui e colaboradores [1]. O detalhe a ser observado é que as medidas de densidade versus temperatura, que serão mostradas na próxima seção, indicam um comportamento anômalo da densidade que poderia descrever uma alteração na fase líquido - cristalina em um intervalo de temperatura coincidente com o descrito na Fig. 4.2.

Os gráficos representados na Fig. 4.1 foram obtidos observando-se o pico de transmitância óptica na amostra de PDLC quando submetida a uma diferença de potencial com uma forma de onda quadrada e uma frequência de 1Hz. A partir desse gráfico, pode-se representar a dependência, com a temperatura, das tensões V_c e V_{sat} (tensão de saturação) dessa amostra, bem como a intensidade de luz transmitida no estado *off*, ou seja, sem campo aplicado.

A Fig. 4.3 mostra a dependência da transmitância óptica em função da temperatura, para o E7 confinado em cavidades microvolumétricas e serve de base para a determinação da

temperatura de transição N-I do E7 disperso em matriz polimérica na concentração 50%/50%, anteriormente citada. Fica evidenciado o comportamento não linear da intensidade mínima transmitida com a temperatura.

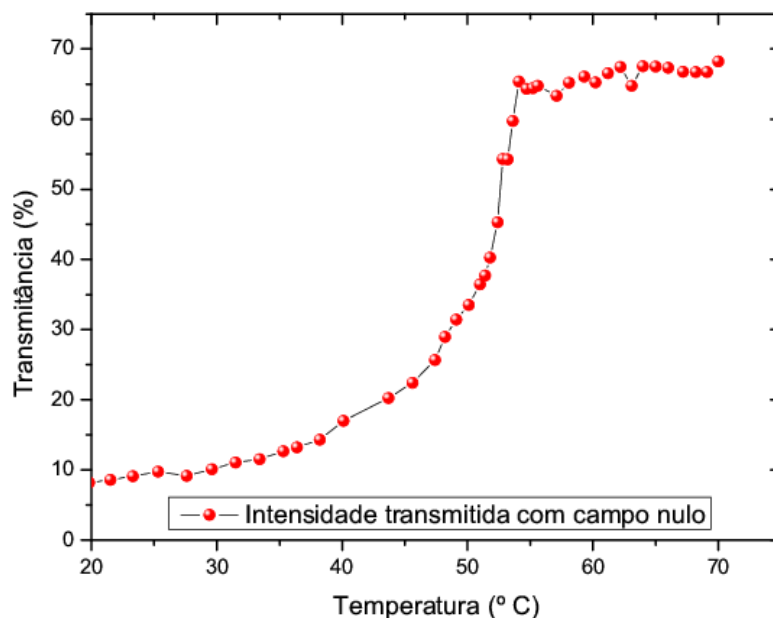


Figura 4.3 – Intensidade de luz transmitida em uma célula de CL E7 confinado em cavidades microvolumétricas em função da temperatura sem diferença de potencial aplicado.

Pode-se verificar ainda que na intensidade transmitida no regime de saturação, mostrado na Fig. 4.4, existe uma descontinuidade, não relatada na literatura, em um intervalo de temperatura que varia de 25 até 40 °C, apresentando um vale em uma temperatura da ordem de 35 °C. Essa temperatura, por sua vez, corresponde à temperatura de transição N-I do 5CB, um dos principais constituintes do CL E7.

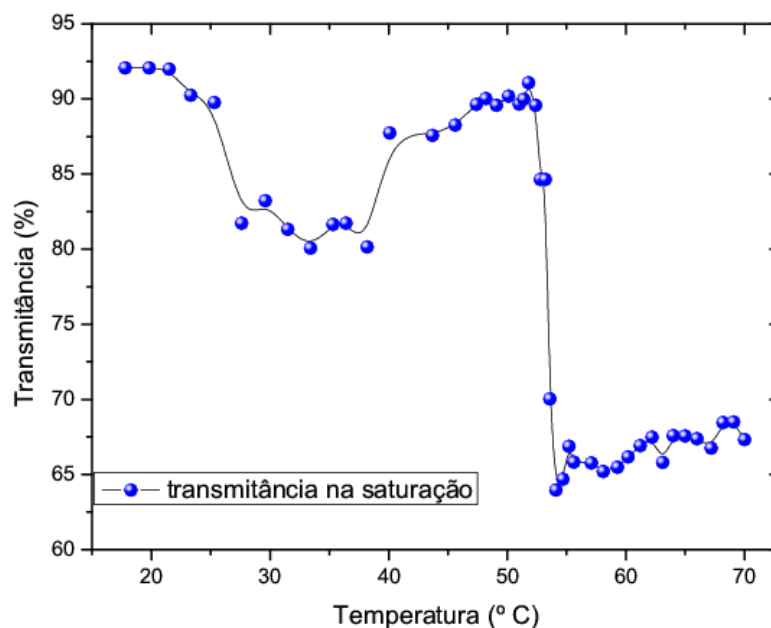


Figura 4.4 – Intensidade de luz transmitida na tensão de Saturação (V_{sat}) em uma célula preenchida com, E7 confinado em cavidades microvolumétricas, em função da temperatura.

A Fig. 4.5 mostra a dependência da V_c com a temperatura da amostra de PDLc estudada. No intervalo de temperatura, onde o CL E7 se apresenta na fase nemática, essa tensão varia de 9V até 24 V, em um filme de 25 μ m de espessura ou seja, o campo elétrico aplicado varia de 360 kV/m até 960 kV/m. Ainda de acordo com a Fig. 4.5, podemos concluir que o valor crítico diminui exponencialmente com o aumento da temperatura sendo de aproximadamente 17V (680 kV/m) em temperatura ambiente (25°C).

O ajuste é mostrado em um gráfico di-log, para que ressaltar que todos os pontos satisfazem a equação de ajuste, exceto aqueles localizados em um intervalo de temperatura na qual se observou um comportamento anômalo do CL E7, também registrado por meio de outras técnicas utilizadas.

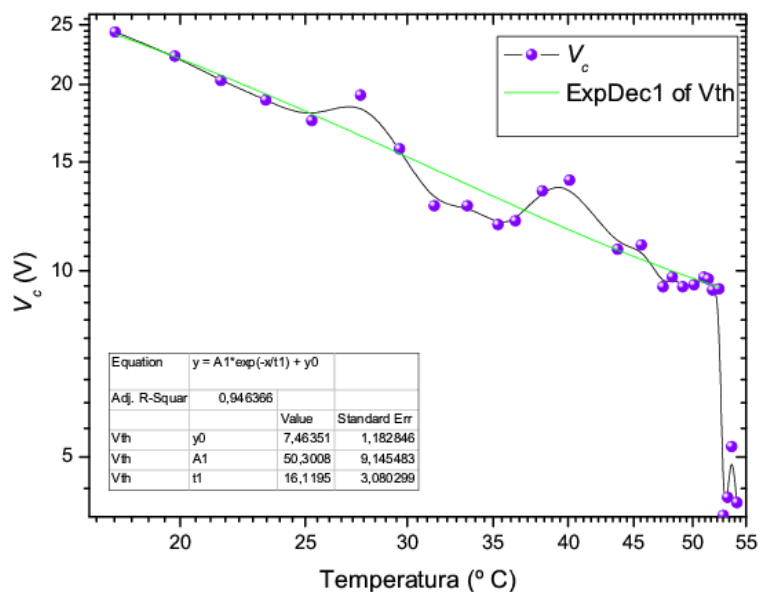


Figura 4.5 – Tensão crítica (V_c) em uma célula de CL E7 confinado em cavidades microvolumétricas em função da temperatura.

A temperatura de transição N-I encontrada pelo método das múltiplas derivadas foi de 53,5 °C, mostrada na Fig. 4.6.

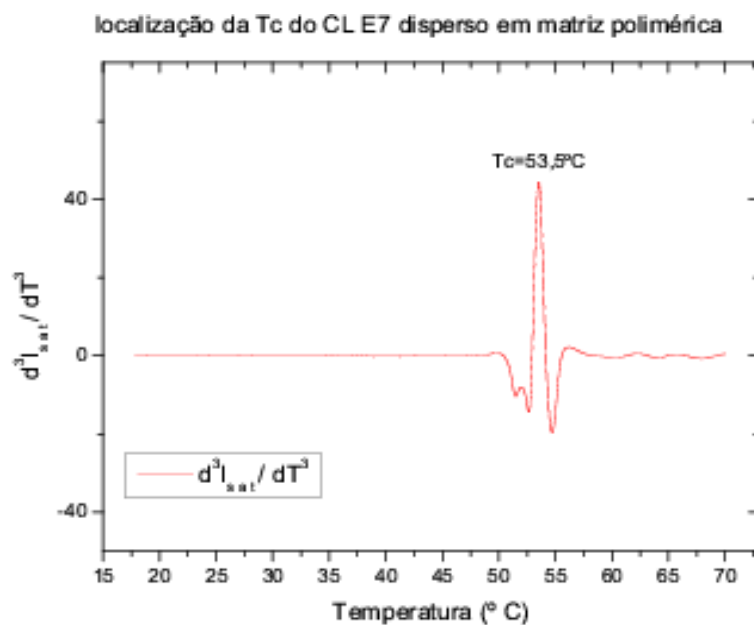


Figura 4.6 – Temperatura de transição N-I do CL E7 confinado em gotas microvolumétricas de uma matriz polimérica.

Na Fig. 4.7 é observada a resposta eletro – óptica da amostra de PDLC quando submetida a uma tensão de forma de onda quadrada.

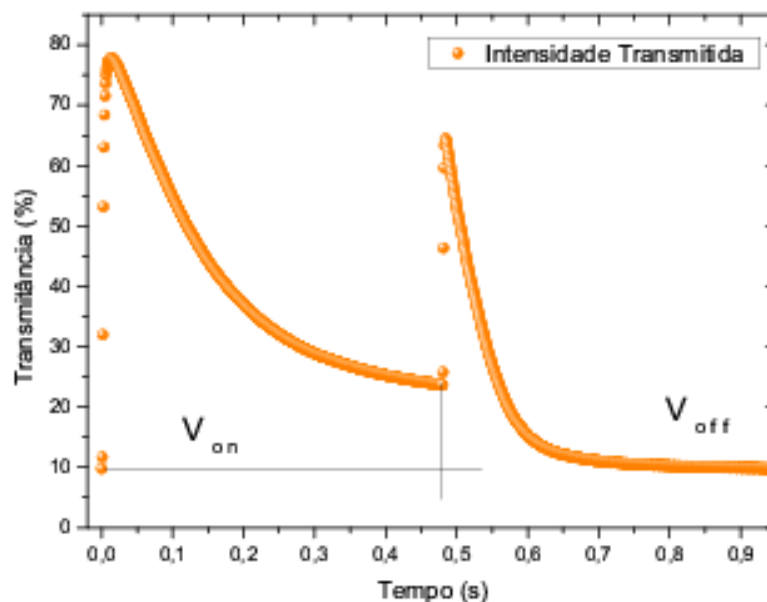


Figura 4.7 – Resposta eletro – óptica de uma célula de CL E7 confinado em cavidades microvolumétricas quando submetida a uma tensão de sinal quadrado ($V_{on}=40V$, $T=25^{\circ}C$).

Nota-se claramente que, quando se aplica um campo elétrico na amostra, as moléculas de CL não permanecem orientadas na direção do campo aplicado, ao invés disso, assumem uma configuração intermediária, sendo esta dependente da orientação imposta pelas condições de parede (associadas às energias elásticas e de ancoramento), e a orientação do vetor diretor, regida pelo campo elétrico aplicado.

A transmitância óptica, nesse caso, decai com o tempo, mesmo com a permanência do campo elétrico ligado. Ao se retirar o campo elétrico da amostra, fica evidente o decaimento exponencial da intensidade transmitida, mais rapidamente, se comparado com o decaimento observado quando o campo elétrico está aplicado.

O resultado encontrado contradiz as previsões baseadas no senso comum e em resultados experimentais relatados na literatura [2] para CLs confinados entre duas placas paralelas. Poder-se-ia esperar que, enquanto o campo elétrico estivesse aplicado, as moléculas de CLs deveriam permanecer orientadas na direção do campo elétrico aplicado, reduzindo assim o espalhamento, resultando em uma transmitância proporcional ao campo elétrico, ao longo de todo o tempo em que ele é aplicado.

A resposta eletro – óptica obtida com a aplicação de uma tensão de sinal quadrado é coerente com os resultados relatados por Han [2], apresentados na figura 4.8.

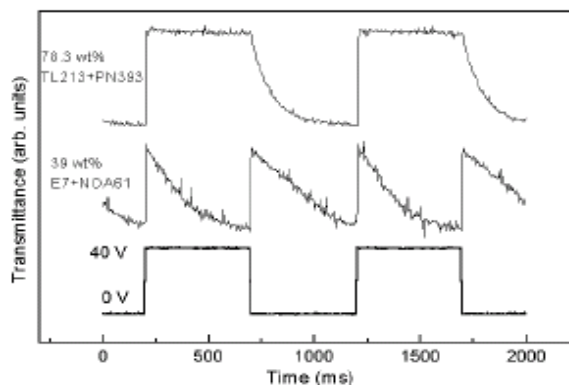


Figura 4.8 – Resposta eletro – óptica de uma célula de CL E7e TL 213 confinados em cavidades microvolumétricas quando submetida a uma tensão de sinal quadrado [2].

A análise da resposta óptica relatada por Han sugere que em uma amostra de PDLC, constituído à base de CL E7 e NOA 65, as moléculas de CL estão mais fortemente ancoradas nas paredes das cavidades se comparadas com as de uma amostra constituída pelo cristal líquido TL 213 e o polímero PN 393, por isso não permanecem orientadas mesmo com o campo aplicado.

De fato, é preciso observar que a concentração de CL E7 (39% em massa) é menor que a concentração do TL 213. A consequência disso é que as gotas de CL E7 confinadas devem ter um volume menor que o volume das gotas de TL 213 e, como resultado, a energia de ancoramento também é maior e os efeitos de superfície passam a ser dominantes com relação aos efeitos de volume.

No entanto, Han interpreta essa diferença como um efeito de “despolarização” resultante da separação de cargas iônicas. De fato, se for aplicada uma tensão maior na célula de PDLC e a temperatura também for elevada, é possível se observar uma resposta óptica semelhante à relatada por Han na amostra de PDLC constituída a base do TL 213. Essa afirmação pode ser observada na Fig. 4.9.

Os resultados apresentados mostram uma forte dependência da energia de ancoramento com o volume da gota de CL aprisionada e com a temperatura. Na figura 4.9, é mostrada a resposta eletro – óptica do E7, confinado em uma matriz polimérica em uma proporção de

50%/50% em massa, sob diferentes temperaturas, submetidos a uma tensão de sinal quadrado (pulsado em 1Hz) com 40 V de amplitude.

Note que a partir de uma dada temperatura, as moléculas de CL apresentam uma tendência maior em permanecerem orientadas na direção do campo aplicado.

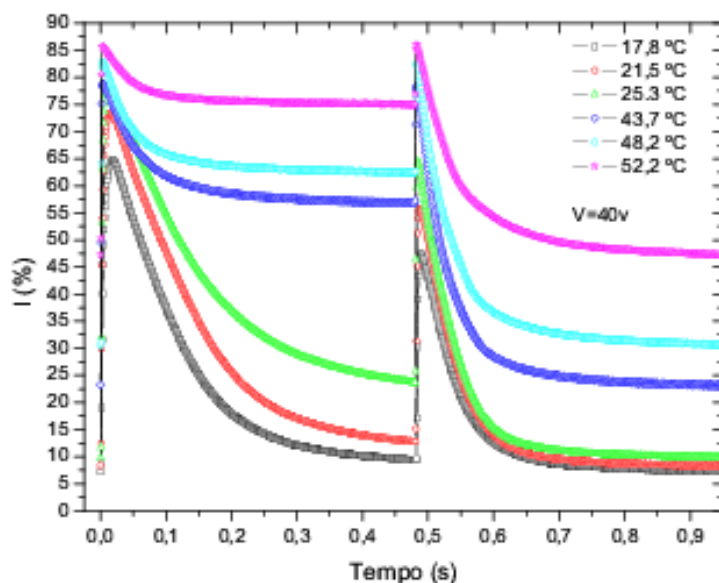


Figura 4.9 – Resposta eletro – óptica de uma célula de CL E7 confinado em cavidades microvolumétricas quando submetida a uma tensão de sinal quadrado em diferentes temperaturas.

4.2 RESPOSTA TERMO-ÓPTICA DO CL E7 CONFINADO EM CAVIDADES MICROVOLUMÉTRICAS

Os resultados apresentados a seguir (Figs. 4.10 a 4.13) descrevem o comportamento termo-óptico do CL E7 disperso em matriz polimérica.

Por meio dessas medidas pode-se concluir que quanto maior a espessura do filme de PDLC, menor será a transmitância óptica. Isso se deve ao fato de que quanto maior a espessura, maior é o número de centros espalhadores e, conseqüentemente, a transmitância óptica diminui.

A importância desse relato recai na utilização desses elementos como cortina eletrônica, graças ao controle a translucidez proporcionada pela ação de um campo elétrico.

A conclusão a que se chega é que em uma amostra relativamente espessa, mesmo depois de o CL mudar de fase, a intensidade transmitida é muito baixa devido ao grande número de centros espalhadores encontrados ao longo do caminho óptico. Sendo assim, amostras relativamente espessas não podem ser utilizadas como cortina eletrônica.

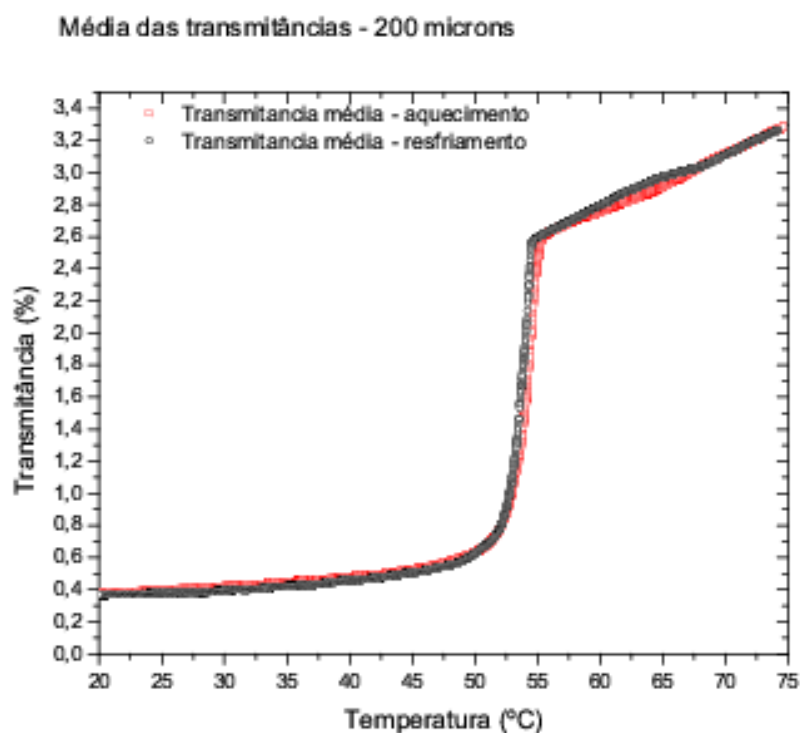


Figura 4.10 – Resposta Termo – óptica de uma célula preenchida com CL E7 confinado em cavidades microvolumétricas em um filme de 200 μm de espessura.

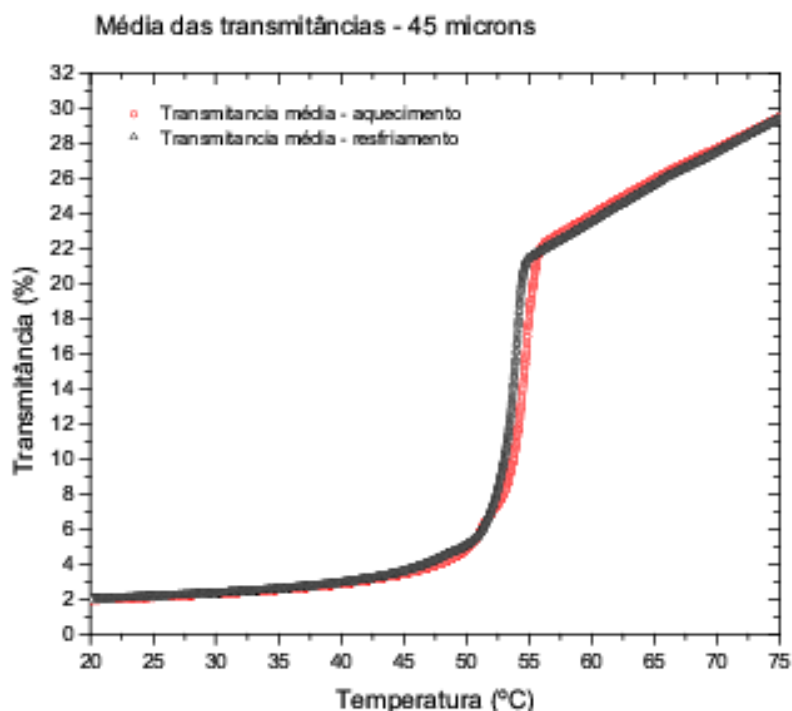


Figura 4.11 – Resposta Termo – óptica de uma célula preenchida com CL E7 confinado em cavidades microvolumétricas em um filme de 45 μm de espessura.

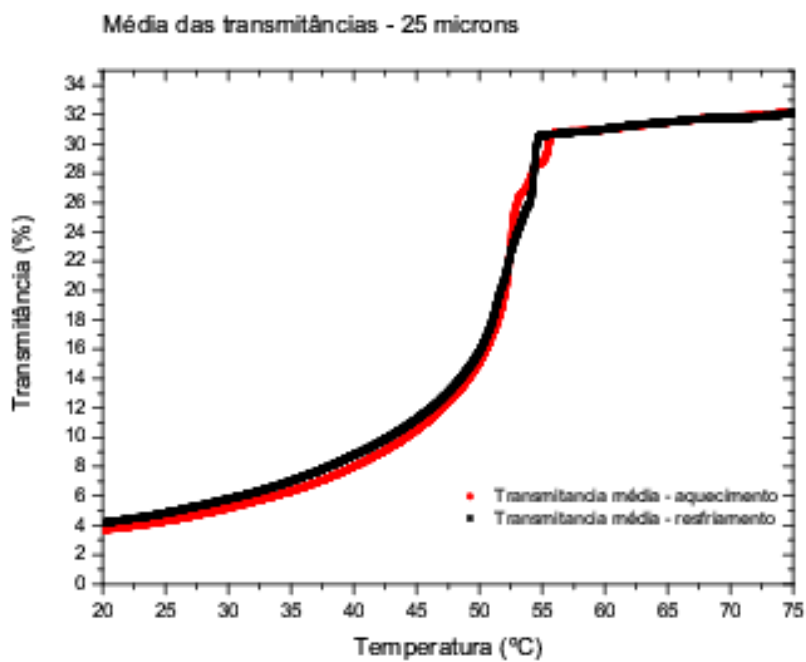


Figura 4.12 – Resposta Termo – óptica de uma célula preenchida com CL E7 confinado em cavidades microvolumétricas em um filme de 25 μm de espessura.

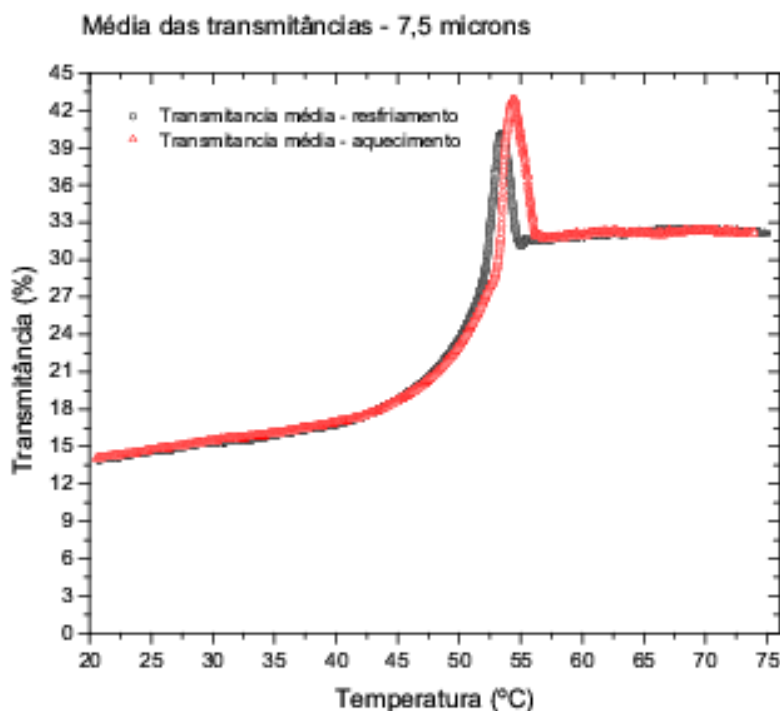


Figura 4.13 – Resposta Termo – óptica de uma célula preenchida com CL E7 confinado em cavidades microvolumétricas em um filme de 7,5 μm de espessura.

Pode-se observar que quanto menor a espessura do Filme de PDLC, maior a intensidade de luz transmitida em função da temperatura. Nesse caso, o problema na aplicação desses elementos como cortina eletrônica está associado à intensidade transmitida por um filme relativamente fino, pois apresenta poucos centros espalhadores, tendo como consequência uma grande taxa de transmitância óptica, mesmo sem campo elétrico aplicado.

Portanto, a utilização desses materiais como cortina eletrônica deve obedecer a uma lógica na qual a amostra não deva ser muito espessa, tampouco muito fina, sendo que a espessura ideal deve ser determinada de acordo com as especificidades de cada aplicação. No presente trabalho os resultados mostram que a espessura tida como ideal no estudo das propriedades termo e eletro - ópticas de cristais líquidos confinados em cavidades microvolumétricas deva ser em torno de 25 μm .

Os resultados mostram uma alteração no comportamento termo-óptico das amostras de PDLC estudadas. Está claro que essa resposta está diretamente associada ao processo de variação da temperatura, podendo ser diferente em função desse processo. Essa diferença fica evidenciada nas Fig. 4.14 a 4.19.

A determinação das temperaturas de transição N-I foi feita em amostras com diferentes espessuras e de duas maneiras diferentes: aquecendo e resfriando a amostra. Observa-se uma diferença na temperatura crítica encontrada em cada processo e essa diferença varia entre 0,2 °C e 0,6 °C. A temperatura crítica é menor durante o processo de resfriamento.

As Fig. 4.14 a 4.19, mostram a temperatura crítica de transição N-I em amostras de PDLC com diferentes espessuras.

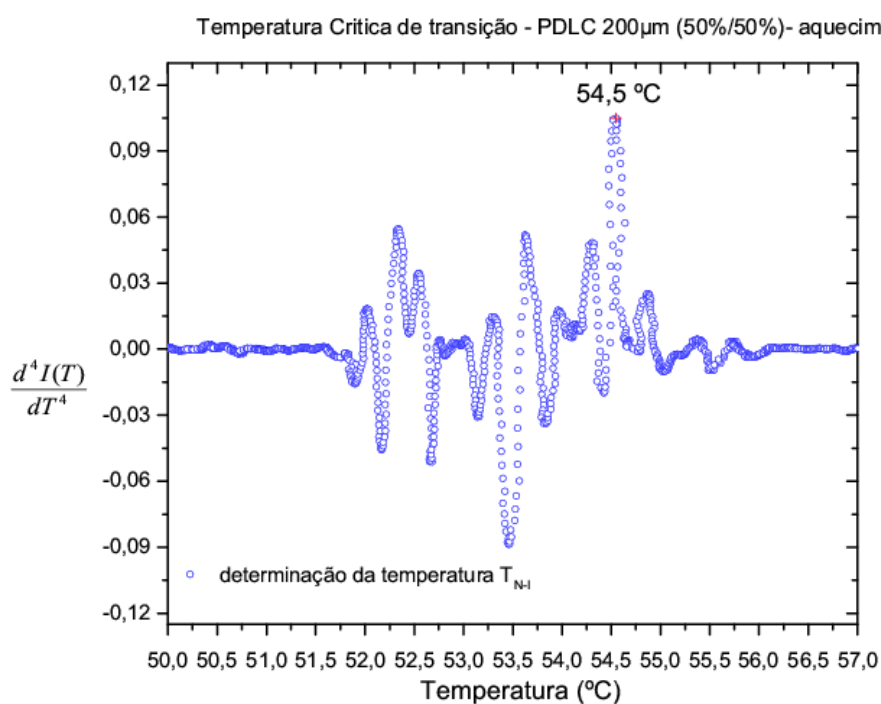


Figura 4.14 – Temperatura crítica de transição N-I (T_{N-I}) do CL E7 confinado em cavidades microvolumétricas em um filme de 200 µm de espessura durante o processo de aquecimento.

Na fig. 4.14, a aparição de outros picos localizados entre 52 °C e 55 °C pode estar associada à espessura do filme, e o que se conclui é que a temperatura de transição deva estar localizada dentro desse intervalo. Isso pôde ser confirmado durante o processo de resfriamento da amostra, ilustrado na Fig. 4.15, onde o pico que indica a transição de fases está muito bem localizado em 54,4 °C.

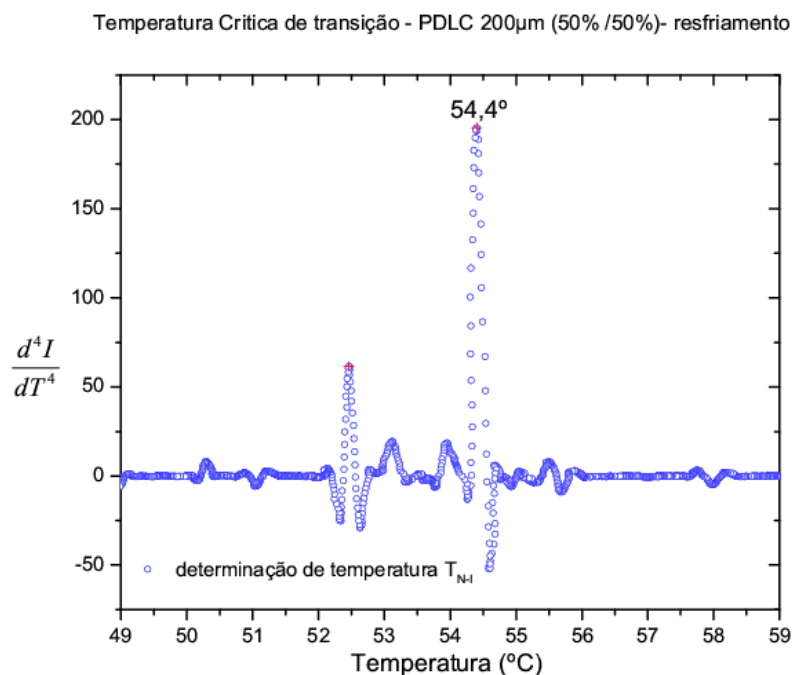


Figura 4.15 – Temperatura crítica de transição N-I (T_{N-I}) do CL E7 confinado em cavidades microvolumétricas em um filme de 200 μ m de espessura durante o processo de resfriamento.

Dado o erro associado à medida de temperatura ($\pm 0,1^\circ\text{C}$), não é possível dizer que esse é um comportamento comum para amostras de PDLC, podendo concluir-se, portanto, que a temperatura de transição N-I do E7 confinado em cavidades microvolumétricas é da ordem de $(54,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$

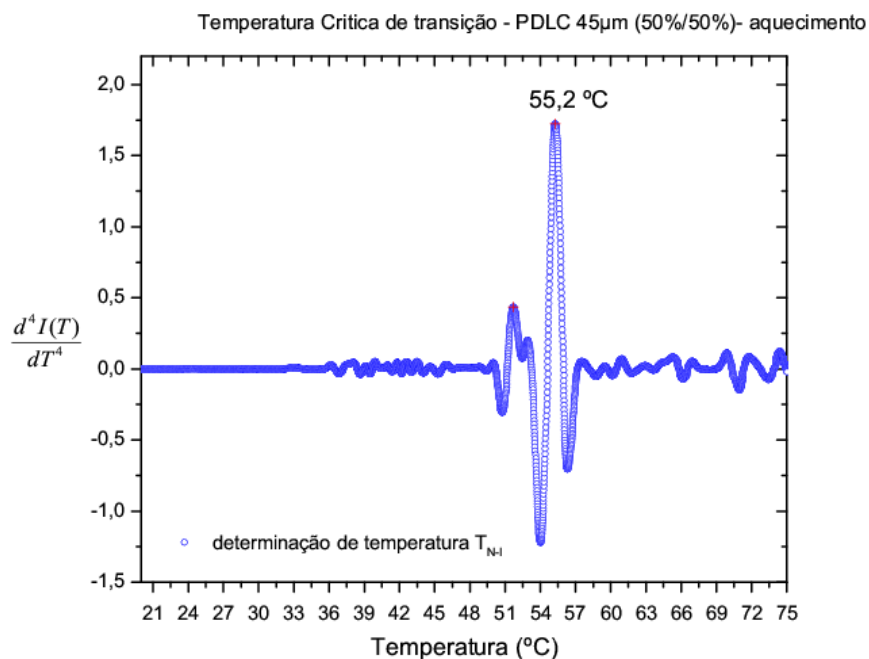


Figura 4.16 – Temperatura crítica de transição N-I (T_{N-I}) do CL E7 confinado em cavidades microvolumétricas em um filme de 45 μ m de espessura durante o processo de aquecimento.

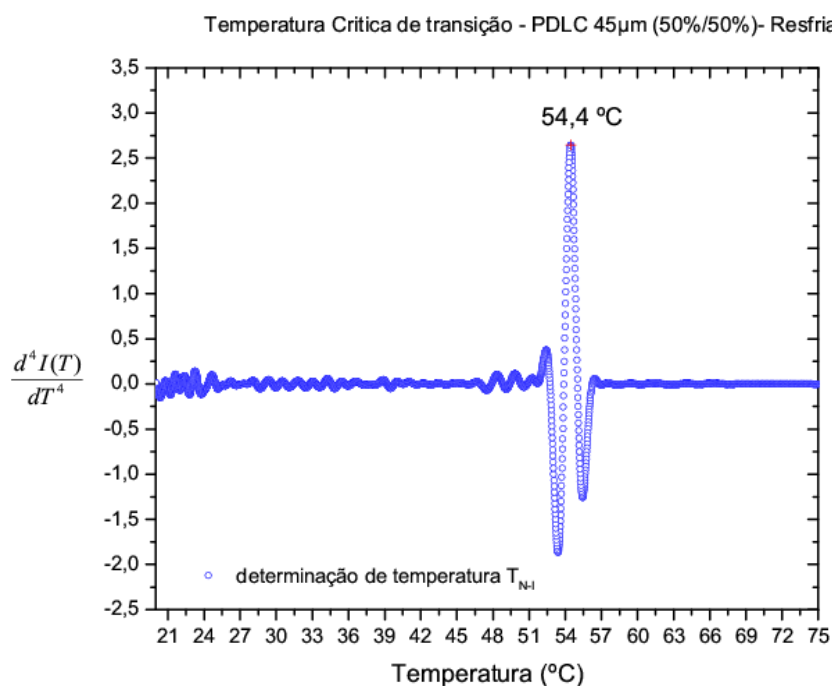


Figura 4.17 – Temperatura crítica de transição N-I (T_{N-I}) do CL E7 confinado em cavidades microvolumétricas em um filme de 45 μ m de espessura durante o processo de resfriamento.

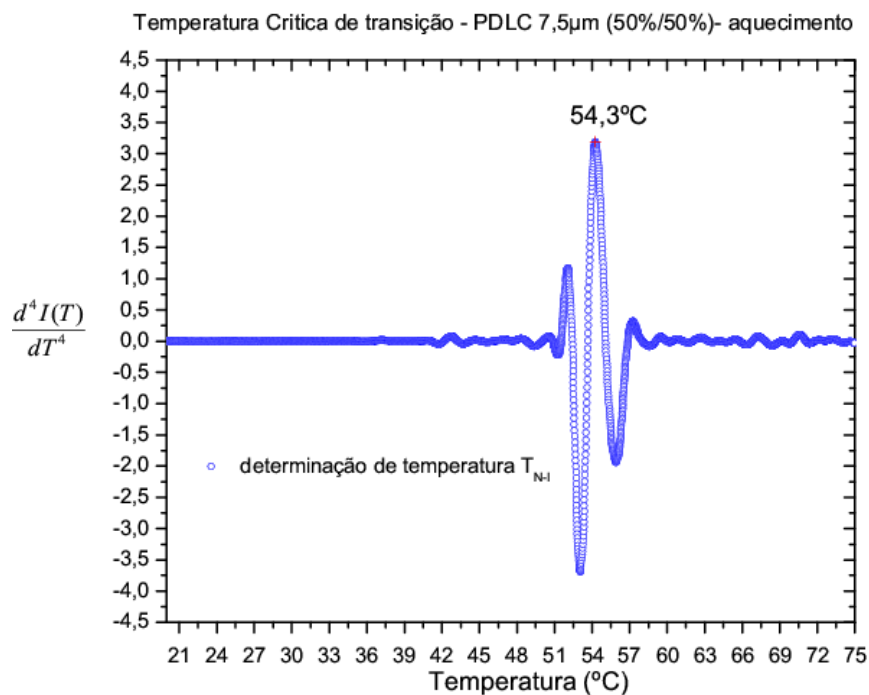


Figura 4.18 – Temperatura crítica de transição N-I (T_{N-I}) do CL E7 confinado em cavidades microvolumétricas em um filme de 7,5 μ m de espessura durante o processo de aquecimento.

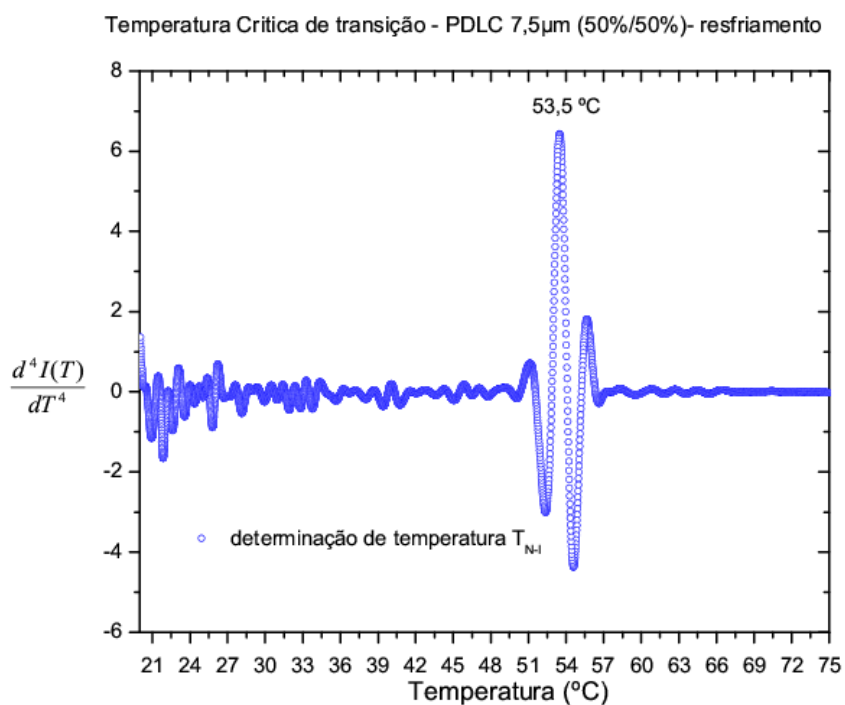


Figura 4.19 – Temperatura crítica de transição N-I (T_{N-I}) do CL E7 confinado em cavidades microvolumétricas em um filme de 7,5 μ m de espessura durante o processo de resfriamento.

Os resultados obtidos, ilustrados nas Figs. 4.14-3.19, levam à conclusão de que a T_{N-I} do E7 quando confinado em cavidades microvolumétricas é da ordem de 54,5 °C, que é diferente da temperatura crítica indicada pelo fabricante, da ordem de 58,4 °C. A primeira dúvida, portanto, está associada à validade da técnica de transmitância óptica de luz polarizada na determinação da T_{N-I} de cristais líquidos.

Na seção a seguir, a técnica de transmitância óptica de luz polarizada foi utilizada na determinação da T_{N-I} do CL E7 confinado entre duas placas paralelas separadas em uma distância de 25 μm .

Os resultados obtidos mostram que os valores da T_{N-I} encontrados são coerentes com os relatados na literatura e fica comprovada a validade e a funcionalidade da técnica de transmitância óptica de luz polarizada na determinação dessa grandeza física de CLT (cristais líquidos termotrópicos), e que, portanto, os resultados relatados nessa seção estão corretos.

4.3 RESPOSTA TERMO – ÓPTICA DO CL E7 CONFINADO ENTRE PLACAS PARALELAS

As medidas de transmitância óptica de luz polarizada no CL E7 confinados entre duas placas paralelas, foram feitas em dois tipos diferentes de configuração.

No primeiro, o CL é introduzido em uma célula sem nenhum tratamento de superfície, podendo assumir, portanto, um ancoramento fraco, regido pelas condições topológicas do filme de SnO_2 depositado no substrato de vidro.

No segundo caso, foi depositado um filme de PVA (poli - vinil-álcool) cuja espessura é da ordem de 150nm. Sob esse filme, foi realizado um processo de escovamento (*Rubbing*) criando-se hachuras de forma que as moléculas de CL ali dispostas assumissem um ancoramento forte. É uma configuração conhecida como alinhamento homogêneo, cuja direção de alinhamento das moléculas foi a mesma na placa superior e na placa inferior, de maneira que não houve torção na direção do vetor diretor ao longo do volume. Na Fig. 4.20, é mostrado o comportamento termo-óptico de um filme de CL E7 com 25 μm de espessura e ancoramento fraco.

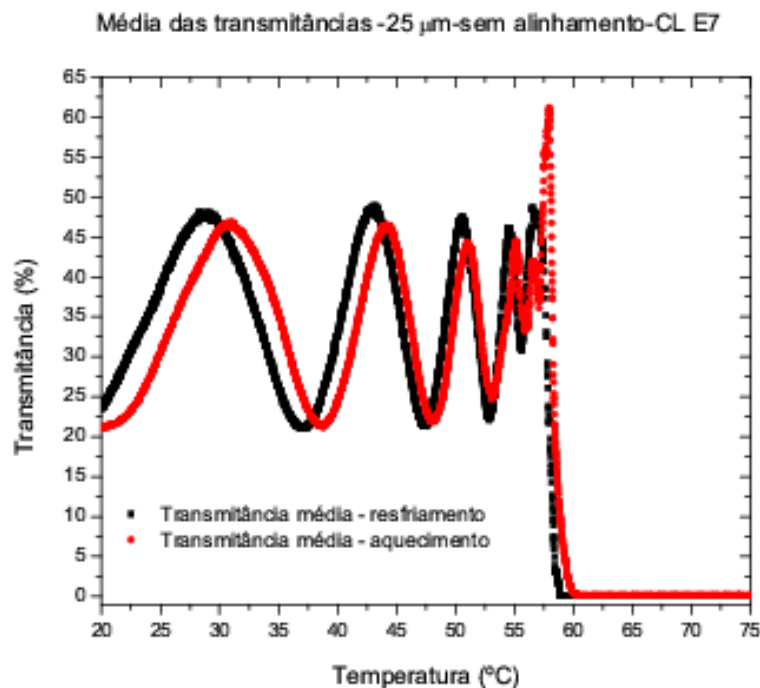


Figura 4.20 – Resposta Termo – óptica de uma célula sem tratamento de superfície, com 25 µm de espessura preenchida com CL E7.

Da mesma forma que nos PDLCs, nota-se um deslocamento do sinal óptico em função do processo de variação da temperatura.

Um outro fator relevante está associado ao surgimento de picos e vales na intensidade de luz transmitida.

A existência desses picos e vales pode ser atribuída ao fenômeno de interferência (construtiva ou destrutiva) que ocorre graças à diferença de caminho óptico provocado pela birrefringência óptica do CL E7 e a alternância desses efeitos de interferência construtiva e interferência destrutiva está associada a variação da birrefringência óptica (Δn) com a temperatura.

É sabido que a variação de Δn não é linear em função da temperatura, como observado na Fig. 4.21 [3], justificando, portanto, um distanciamento diferente entre os picos de interferência observados.

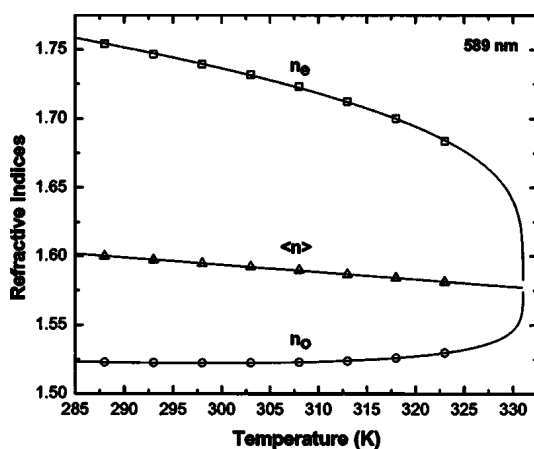


Figura 4.21 – Dependência do parâmetro Δn , do CL E7, com a temperatura absoluta [3].

Para mostrar que o surgimento de picos e vales de interferência não está associado ao processo de aquecimento (ou resfriamento) da amostra, a medida foi realizada com uma rampa rápida ($\sim 0,06$ °C/s) e com uma rampa lenta ($\sim 0,004$ °C/s) como mostrado na Fig. 4.22. Os resultados mostram que o aparecimento desses picos, não relatado na literatura, não está associado à taxa de aquecimento da amostra. Essas taxas são mostradas nas Figs. 4.23 a 4.25.

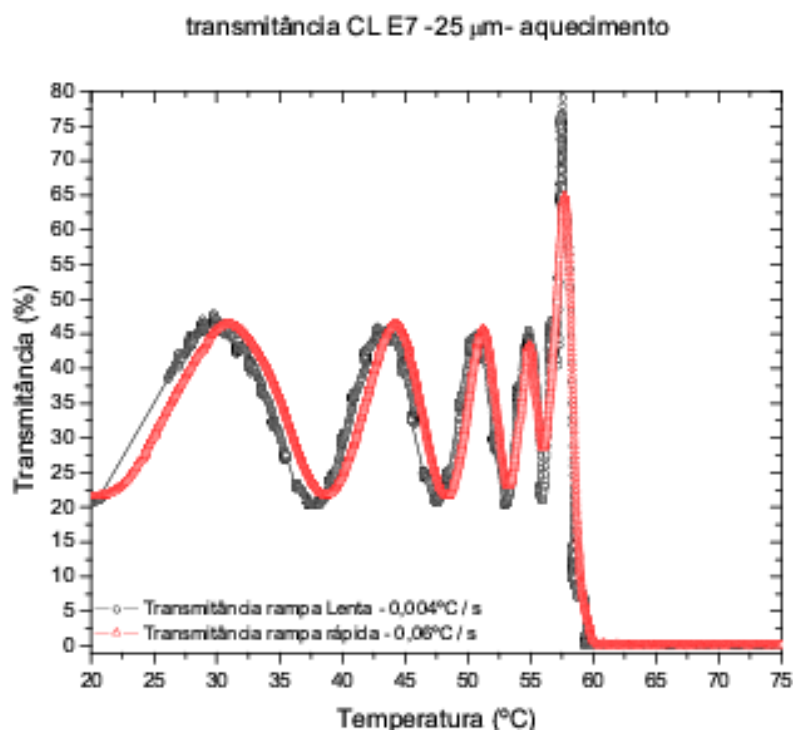


Figura 4.22 – Resposta Termo – óptica de uma célula sem tratamento de superfície, com 25 μm de espessura preenchida com CL E7 em rampas de aquecimento diferentes.

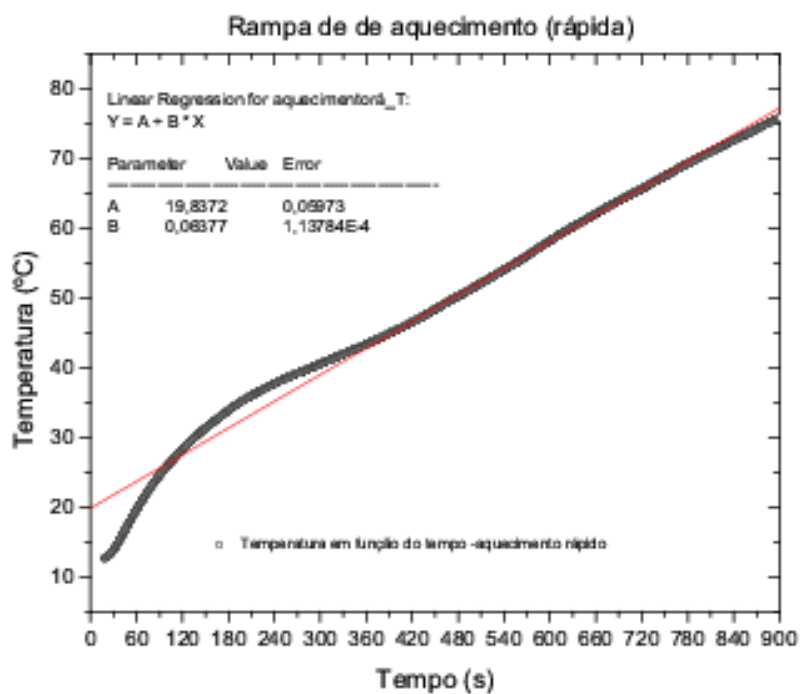


Figura 4.23 – Taxa de aquecimento rápido.

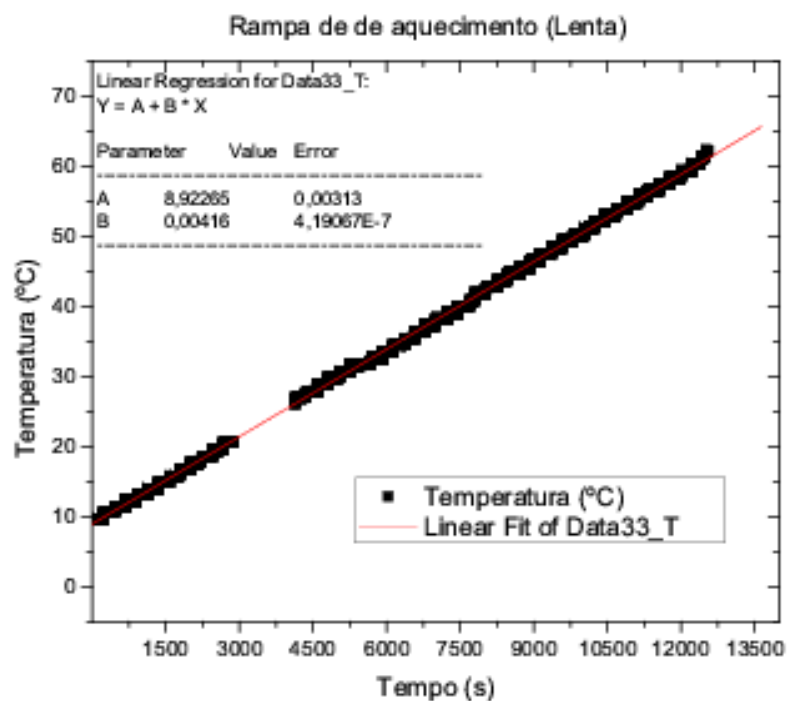


Figura 4.24 – Taxa de aquecimento Lento

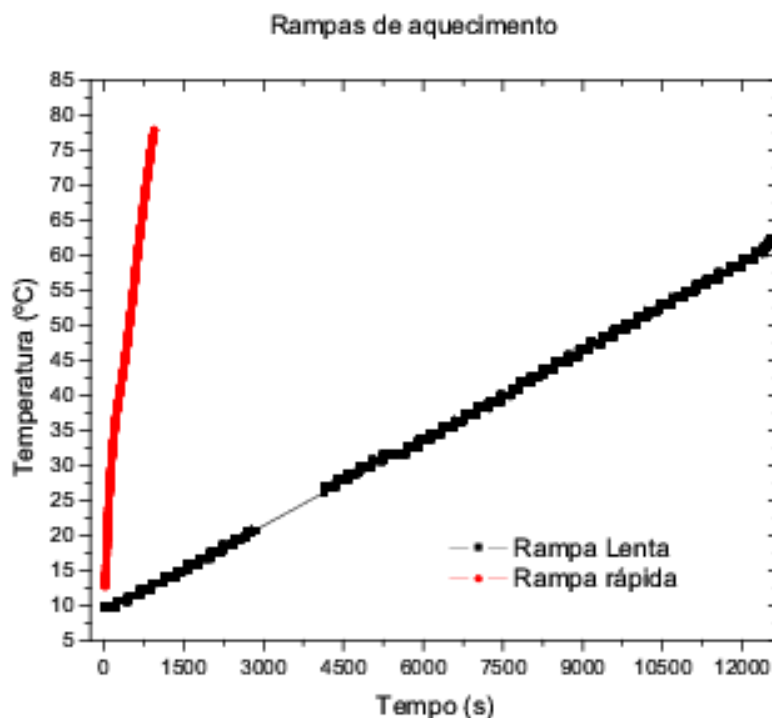


Figura 4.25 – Comparação entre as taxas de aquecimento.

Os resultados obtidos para o E7 fortemente ancorado, observados na Fig. 4.26, mostram a existência de interferência completamente destrutiva, pois a transmitância medida vai a zero em determinados valores de temperatura. Assim, as diferenças entre os picos e vales de intensidade são bem maiores se comparadas com aquelas de uma amostra fracamente ancorada.

Isso se deve, provavelmente ao fato de que em uma amostra sem tratamento de superfície existem sítios nos quais a direção do vetor diretor é igual, porém pode assumir orientações diferentes ao longo do volume. Observa-se ainda, uma defasagem menor no sinal óptico obtido durante o processo de resfriamento, quando comparado ao processo de aquecimento.

As Figs. 4.27 e 4.28 trazem uma comparação entre a resposta termo-óptica do E7 confinado entre duas placas paralelas, em diferentes condições de ancoramento, durante o processo de aquecimento e resfriamento, respectivamente. Pode-se observar, no intervalo de temperatura mostrado, que existe um número maior de picos de interferência construtiva na amostra fracamente ancorada, fato que leva à sugestão de que a variação da birrefringência Δn é maior, em um mesmo intervalo de temperatura, para amostras fracamente ancoradas.

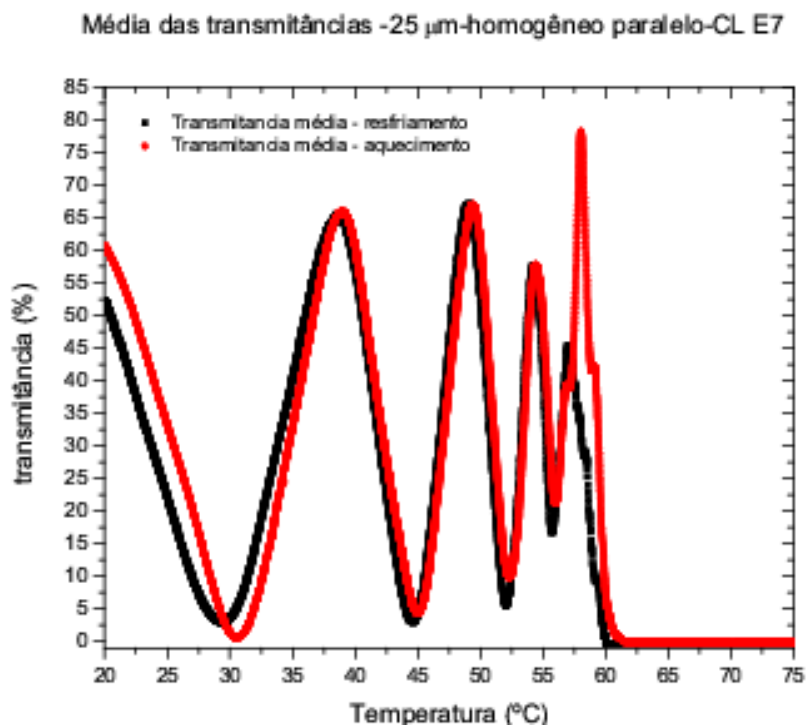


Figura 4.26 – Resposta Termo – óptica de uma célula nemática com ancoramento forte.

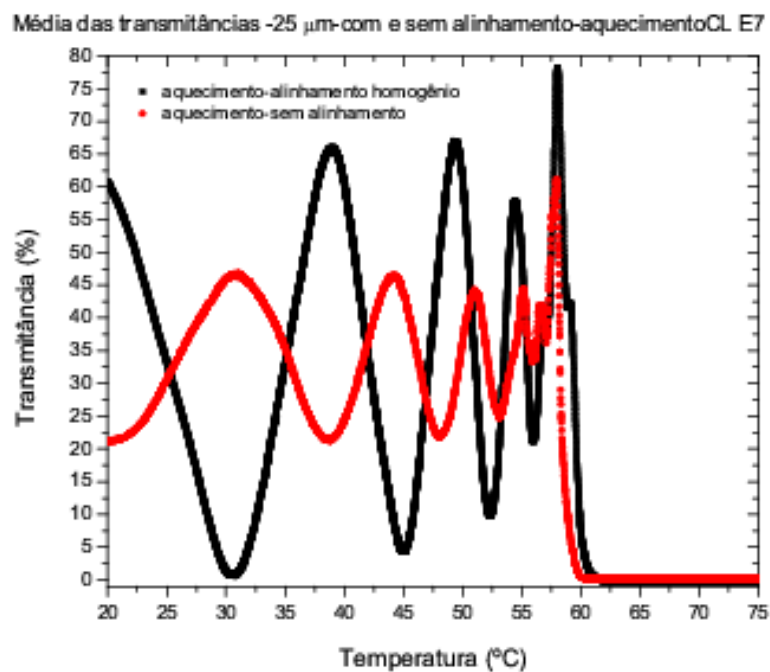


Figura 4.27 – Comparação das respostas Resposta Termo – ópticas de uma célula nemática com ancoramento fraco e forte de 25 μm de espessura preenchida com CL E7- Aquecimento.

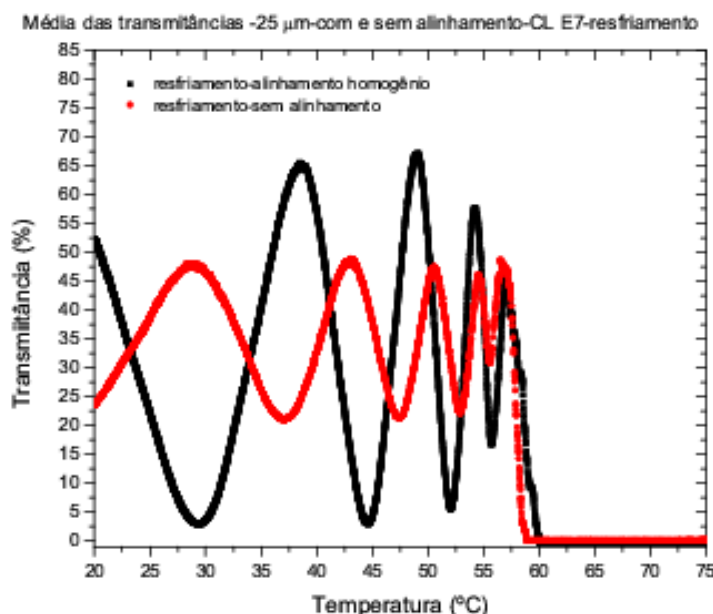


Figura 4.28 – comparação das respostas Resposta Termo – ópticas de uma célula nemática com ancoramento fraco e forte de 25 μm de espessura preenchida com CL E7- resfriamento.

Embora os picos de interferência, observados em função da temperatura, não tenham relatos na literatura, esses efeitos aparecem em função do deslocamento do porta amostra com relação a fonte de luz coerente, como relatado por Pagliusi e Cipparrone [4].

As figuras 4.29 (a) e 4.29 (b), extraída do trabalho de Pagliusi, ilustra a dependência da intensidade de luz transmitida em função da posição do porta amostra com relação a fonte de luz coerente e com o tipo de orientação das moléculas líquido – cristalinas.

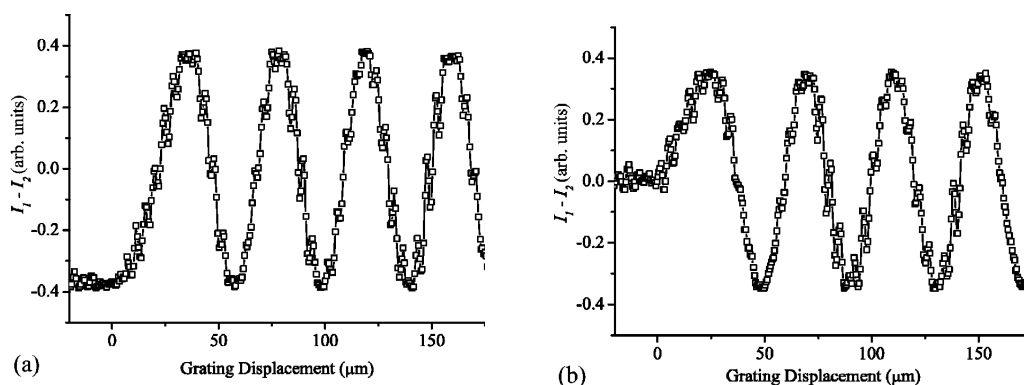


Figura 4.29 – Franjas de interferências observadas em uma célula preenchida com CL E7 quando deslocadas ao longo do eixo de propagação da luz coerente [4]: a) Moléculas orientadas paralelamente ao eixo óptico. b) Moléculas orientadas perpendicularmente ao eixo óptico.

É importante ressaltar que no trabalho de Pagliusi a distância entre os picos de interferência permanece basicamente constante, diferente do que ocorre nos resultados relatados nesse trabalho.

A determinação da temperatura crítica de transição N-I foi feita de maneira análoga à seção anterior, e os valores obtidos são absolutamente coerentes com os relatados na literatura. Esses resultados são mostrados nas Figs. 4.30 a 4.33, e foram obtidos em processos de aquecimento e resfriamento das amostras, com diferentes condições de ancoramento.

As Figs. 4.31 e 4.32 mostram essa diferença na T_{N-I} do CL E7 fracamente ancorado.

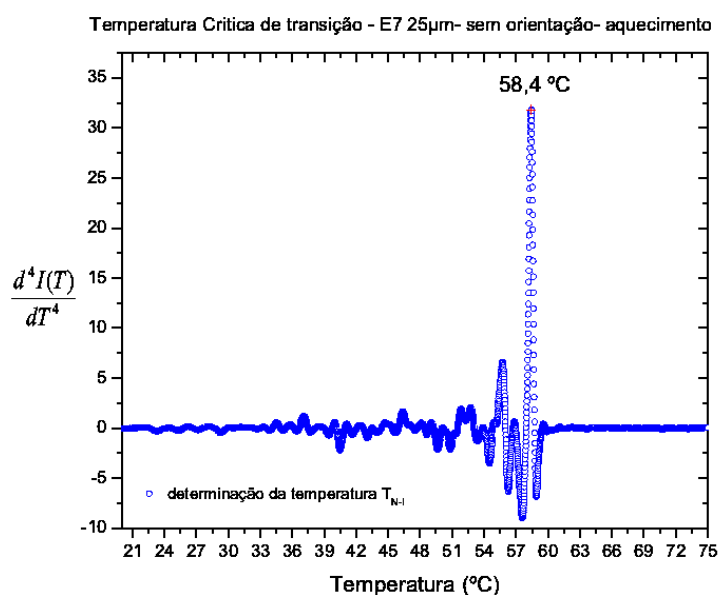


Figura 4.30 – Temperatura crítica de transição N-I (T_{N-I}) do CL E7 fracamente ancorado confinado entre placas paralelas separadas por 25 μm de espessura durante o aquecimento.

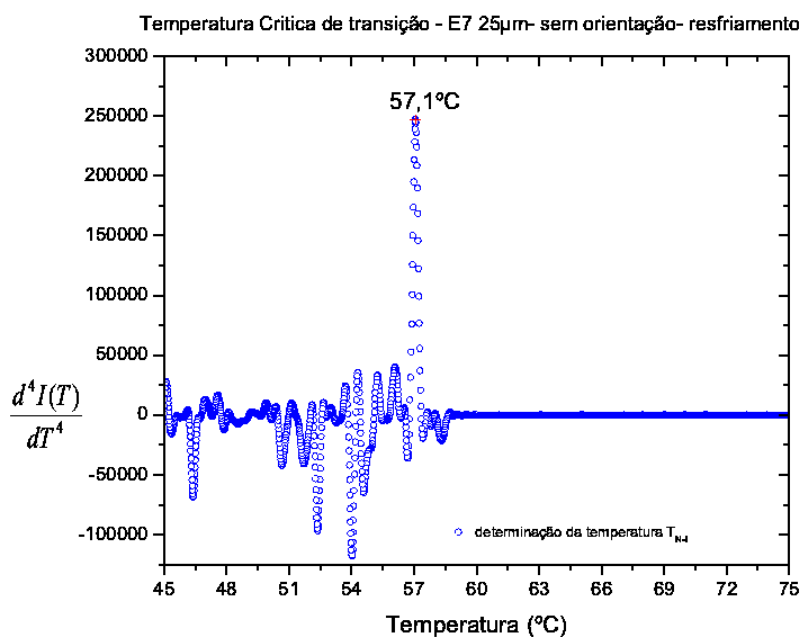


Figura 4.31 – Temperatura crítica de transição N-I (T_{N-I}) do CL E7 fracamente ancorado confinado entre placas paralelas separadas por 25 μm de espessura durante o resfriamento.

Foi detectado uma variação de aproximadamente 1,5 °C na T_{N-I} do CL E7 fracamente ancorado quando submetido a diferentes processos de variação da temperatura, ou seja, em uma taxa crescente e em outra decrescente. O valor encontrado para T_{N-I} do CL E7 durante o aquecimento foi de 58,4 °C, coincidente com o valor fornecido pelo fabricante, ao passo que o valor obtido durante o processo de resfriamento foi de 57,1 °C.

A variação na temperatura de transição N-I, encontrada para amostras fortemente ancoradas foi bem menor, sendo de aproximadamente 0,5 °C, apresentando valores de 58,6 °C e 58,0°C durante os processos de aquecimento e resfriamento, respectivamente. Essas temperaturas são mostradas nas Figs. 4.32 e 4.33, e a diferença de temperatura de transição N-I é da mesma ordem daquela relatada anteriormente no caso dos PDLCS.

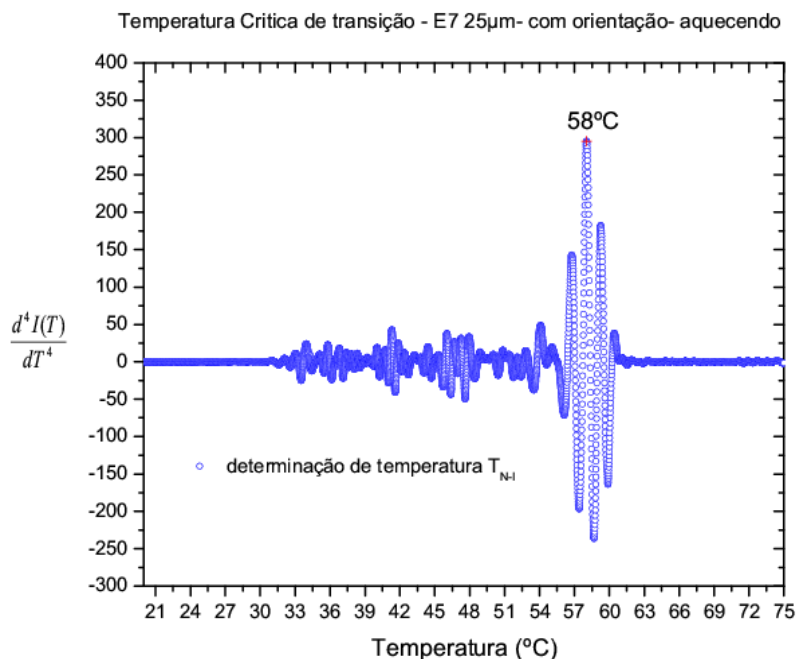


Figura 4.32 – Temperatura crítica de transição N-I (T_{N-I}) do CL E7 fortemente ancorado confinado entre placas paralelas separadas por 25 μ m de espessura durante o aquecimento.

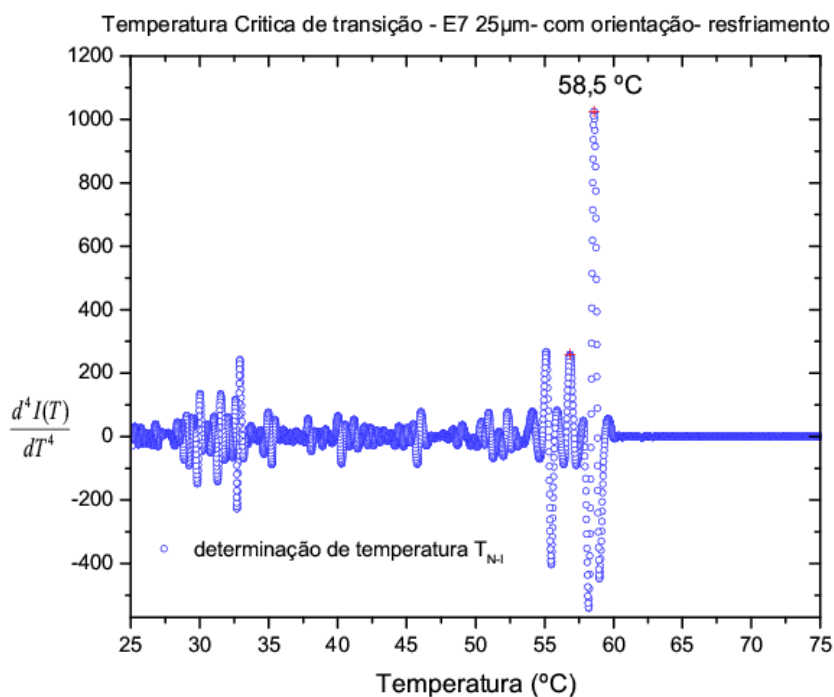


Figura 4.33 – Temperatura crítica de transição N-I (T_{N-I}) do CL E7 fortemente ancorado confinado entre placas paralelas separadas por 25 μ m de espessura durante o resfriamento.

A diferença na temperatura de transição N-I, observada em função do processo de variação da temperatura em diferentes condições de ancoramento, leva à consideração de que em uma situação onde as moléculas de CL estão fortemente ancoradas, a variação nessa temperatura é menor do que quando essas moléculas estão fracamente ancoradas.

Isso ocorre devido a uma indução de ordem regida pela energia de parede que força uma reorientação das moléculas, de forma que quanto mais intensa é essa energia, menor é a diferença na T_{N-I} observada.

Deve-se ainda responder a um último questionamento associado aos resultados obtidos para o CL E7: Por que a temperatura de transição N-I tem uma queda de aproximadamente 4°C, quando ele está confinado em cavidades microvolumétricas se comparado com um confinamento em um volume maior (entre duas placas paralelas, por exemplo)?

Em uma primeira aproximação, é coerente supor que devido ao fato de possuírem diferentes coeficientes de expansão térmica, a variação volumétrica dos dois componentes que compõem uma amostra de PDLC não ser a mesma. Isso não implicaria uma variação considerável na pressão sob o CL em volumes relativamente grandes. Porém, em volumes relativamente pequenos, poderia provocar uma variação suficientemente grande na pressão de maneira que a temperatura de transição N-I pudesse ser alterada. Srivastava e colaboradores [5] relatam em seu trabalho, um aumento na T_{N-I} observado com o aumento da pressão em CLN discóticos. Se um aumento na pressão resulta em um aumento da temperatura de transição, pode-se esperar que uma redução nessa pressão leve a uma redução na temperatura crítica.

Portanto, considerando que esse efeito também possa ser observado em moléculas alongadas, a redução na temperatura de transição observada em função do confinamento pode ser atribuída a uma redução na pressão sob o CL. Isso é decorrente do fato de o coeficiente de expansão térmica do CL E7, que é da ordem de 10^{-8} K^{-1} , ser menor que o coeficiente de expansão térmica do polímero NOA 65, esse igual a $2,21 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [6]. Nesse caso, o volume de CL expandido é menor que o volume da cavidade polimérica, resultando em uma redução da pressão inter-cavidade. A Fig. 4.34 mostra o comportamento da densidade volumétrica do E 7 em função da temperatura, a partir do qual foi determinado o coeficiente de expansão térmica do CL E7, por meio da equação:

$$\beta = -\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}. \quad (4.1)$$

Onde β é o coeficiente de expansão volumétrica, ρ é a densidade e T é a temperatura. Para o CL E7, o coeficiente de expansão volumétrica é mostrado na figura 4.36.

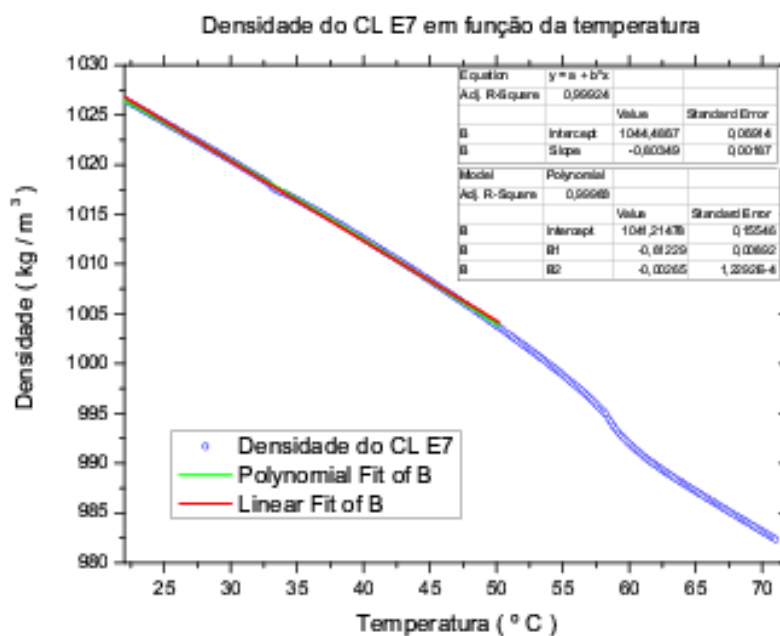


Figura 4.34 – Densidade do CL E7 em função da temperatura.

A existência de um comportamento anômalo da densidade entre 30 °C e 36 °C, mostrado na Fig. 4.35, pode justificar a descontinuidade observada na intensidade de saturação descrita na Fig. 4.1. O ajuste polinomial de ordem dois é mais adequado que o ajuste linear. Isso implica que a dilatação volumétrica do E7 não é linear.

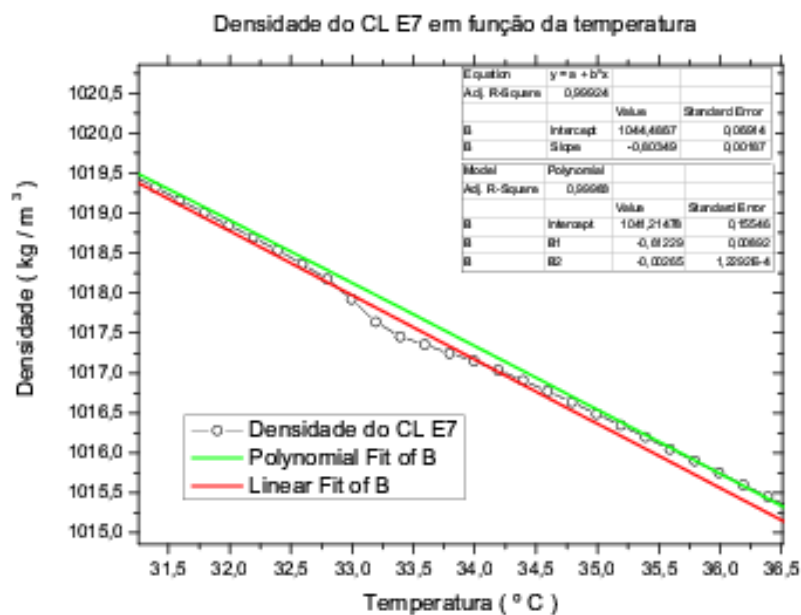


Figura 4.35 – Anomalia na densidade do CL E7 detectada em um intervalo de temperatura.

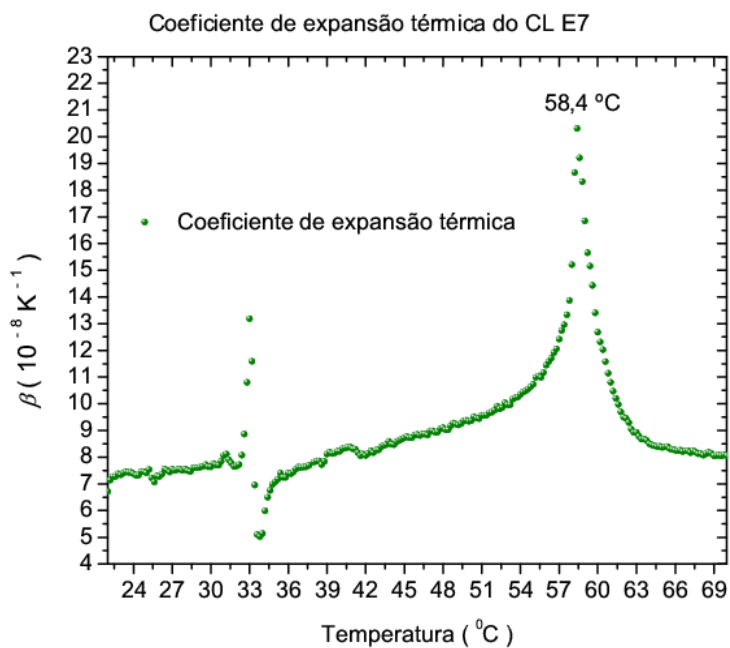


Figura 4.36 – Coeficiente de expansão volumétrica do CL E7 em função da temperatura.

A Fig. 4.36 mostra que o coeficiente de expansão volumétrica do E7 não é constante no intervalo de temperatura analisado e, além disso, apresenta uma descontinuidade não relatada na

literatura em 32,5 °C, coincidentemente muito próxima da temperatura de transição N-I do 5CB, um dos principais constituintes da mistura eutética que forma o E7.

Mesmo não sendo constante, os valores do coeficiente de expansão volumétrica do E7 ainda são inferiores ao valor do coeficiente de expansão volumétrica do polímero NOA 65.

A descontinuidade observada nesse coeficiente confirma uma transição de primeira ordem, com a temperatura de transição N-I do E7 em 58,4° C, ratificando a exatidão dos resultados obtidos por meio da técnica de transmitância óptica de luz polarizada.

Embora a variação na pressão inter-cavidade polimérica possa justificar a variação na temperatura crítica, existem relatos na literatura de um aumento nessa temperatura [7], para amostras de PDLc obtidas a partir do confinamento do 5CB nos micro canais da peneira molecular MCM-41, onde essa alteração é explicada como proveniente da interação entre as moléculas do CL 5CB e os centros ativos localizados na superfície dos poros no qual o mesmo está confinado.

Por outro lado, Crawford e Zumer [8] relatam uma diminuição da T_{N-I} desse mesmo CL quando confinado em micro tubos dispersos em uma matriz polimérica, confirmando, mais uma vez, a possibilidade de que essa variação seja proveniente de uma variação da pressão sob o CL. Russel e colaboradores [9], por sua vez, relatam um aumento da T_{N-I} do CL 5CB, confinado em uma matriz polimérica de NOA 65.

O fato é que essa alteração na T_{N-I} de CL líquidos confinados relatados na literatura indica aumento ou diminuição dessa temperatura, de acordo com o tipo de confinamento e o polímero utilizado. E as interpretações dessas alterações vão desde uma solubilidade seletiva dos CLs que compõem uma mistura eutética até uma interação intermolecular entre as moléculas de CL e as moléculas que compõem a matriz polimérica, sem mencionar, no entanto, uma possível variação na pressão exercida pelas paredes de confinamento, sobre as moléculas de CL.

Os resultados apresentados nesse trabalho levam à conclusão de que todos os fatores acima citados colaboram com essa mudança na T_{N-I} do CL E7.

A variação da pressão inter-cavidade é justificada pelas diferenças do coeficiente de expansão volumétrica do CL E7 e do polímero NOA 65; a solubilidade seletiva do 5CB citada na revisão bibliográfica, altera a composição da mistura eutética do CL E7, tirando-o do ponto eutético.

O mesmo ocorre em função do ancoramento seletivo dos vários constituintes da mistura nas paredes de confinamento, sendo que um ou mais constituinte poderá ter maior ou menor afinidade com as paredes da matriz polimérica no qual é feito o ancoramento. O fato é que os resultados, que atribuem essa mudança T_{N-I} do CL E7 a uma redução na pressão inter-cavidade são resultados experimentais obtidos e relatados de forma sistemática.

4.4 MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA ELÉTRICA

Nessa seção são apresentados os resultados obtidos por meio de EI elétrica, bem como a discussão desses resultados. Será mostrado que a alteração na temperatura crítica observada no CL E7 quando confinado em matriz polimérica está associada a uma mudança de uma propriedade física microscópica, a permissividade elétrica.

Será discutido ainda o comportamento anômalo, observado nas medidas de densidade, cuja comprovação pôde ser obtida por meio de medidas de permissividade elétrica. Não obstante, o comportamento da corrente elétrica em uma célula nemática fracamente ancorada será discutido.

Medidas de impedância foram realizadas em diferentes configurações termodinâmicas e de ancoramento.

4.4.1 Permissividade elétrica do CL E7 confinado em cavidades microvolumétricas em função da temperatura

Um capacitor de placas circulares e paralelas com $28,27\text{mm}^2$ de área e, separadas entre si por $21,5\text{ }\mu\text{m}$ foi preenchido com o E7. O capacitor foi construído em um processo industrial com tecnologia de fabricação de displays, no CTI Renato Archer, em Campinas/SP.

Medidas de EI elétrica foram realizadas em um intervalo de frequência de 30mHz a 10MHz com temperaturas variando entre 7°C e 70°C . Na Fig. 4.37 são ilustrados os valores da permissividade elétrica do E7 em diferentes temperaturas, para frequências superiores a 100Hz.

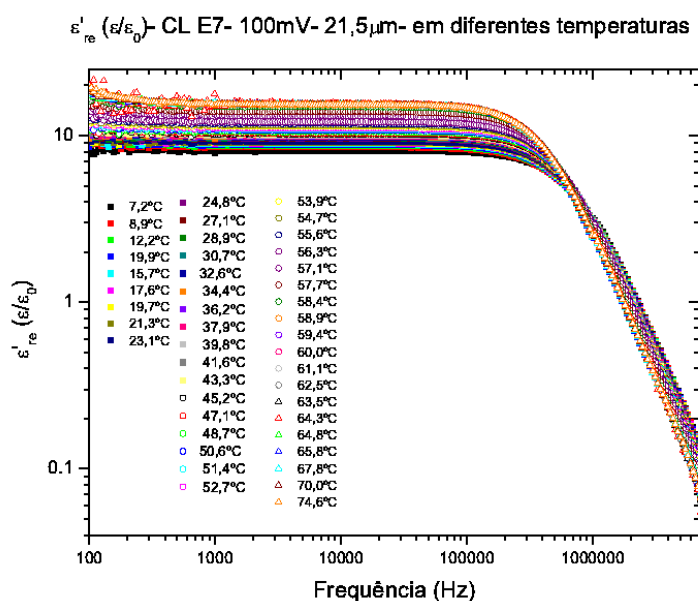


Figura 4.37 – Componente real da permissividade elétrica relativa do CL E7 em diferentes frequências e temperaturas.

Pode-se verificar que o comportamento da componente real da permissividade elétrica relativa é exatamente o mesmo em todo intervalo de frequência e temperatura estudado; no entanto, seus valores variam fortemente com a temperatura, como ilustrado em detalhe na Fig. 4.38, onde fica clara a existência de uma mudança de fases entre 25°C e 35°C , tal como observado nas medidas de densidade.

Os valores de ε' , no intervalo nemático, variam de 8,52, em 9°C a 12,1 em 56°C, onde começa o processo de transição de fases N-I.

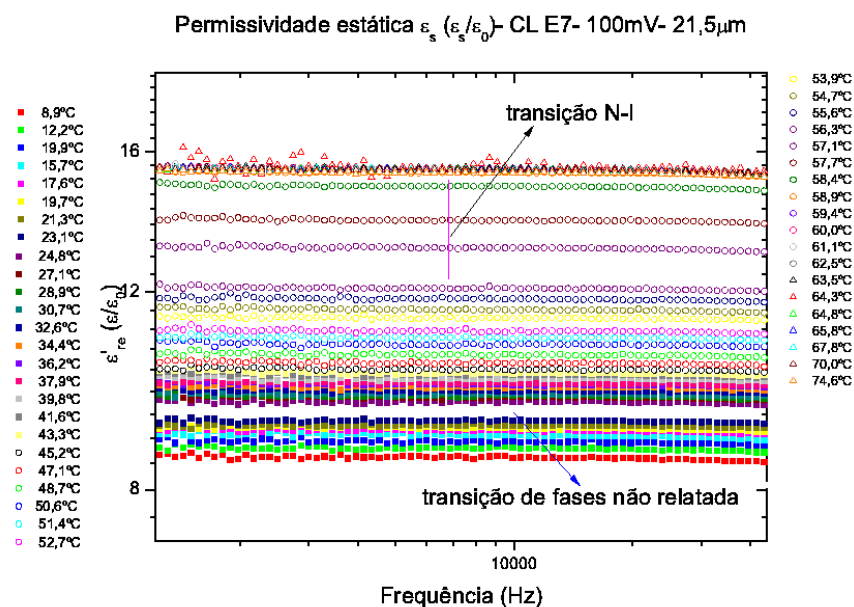


Figura 4.38 – Componente real da permissividade elétrica relativa do CL E7 em diferentes frequências e temperaturas - permissividade estática.

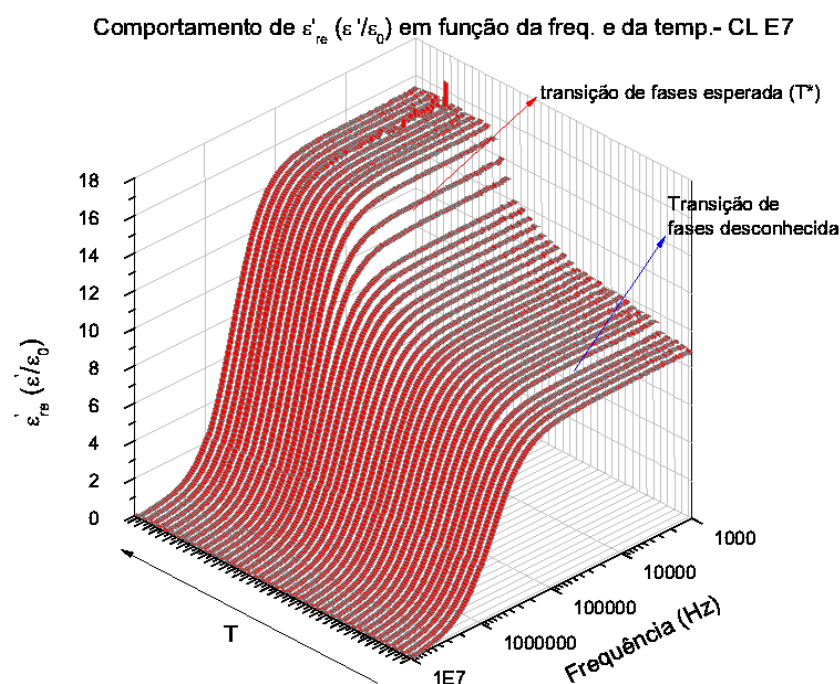


Figura 4.39 – Componente real da permissividade elétrica relativa do CL E7 em diferentes frequências e temperaturas.

A Fig. 4.39 deixa clara a existência de duas transições de fases. Mostra, ainda, que mesmo em temperaturas próximas às temperaturas de transição, não existem anomalias no comportamento da permissividade elétrica, sendo que esta pode ser descrita pelo modelo de Debye, em todo espectro de frequência ilustrado e para todas as temperaturas.

Nas Figs. 4.40-4.42, são ilustrados os valores da componente imaginária da permissividade elétrica relativa do E7, onde também se confirma a existência de uma transição de fases não descrita na literatura, como relatado anteriormente.

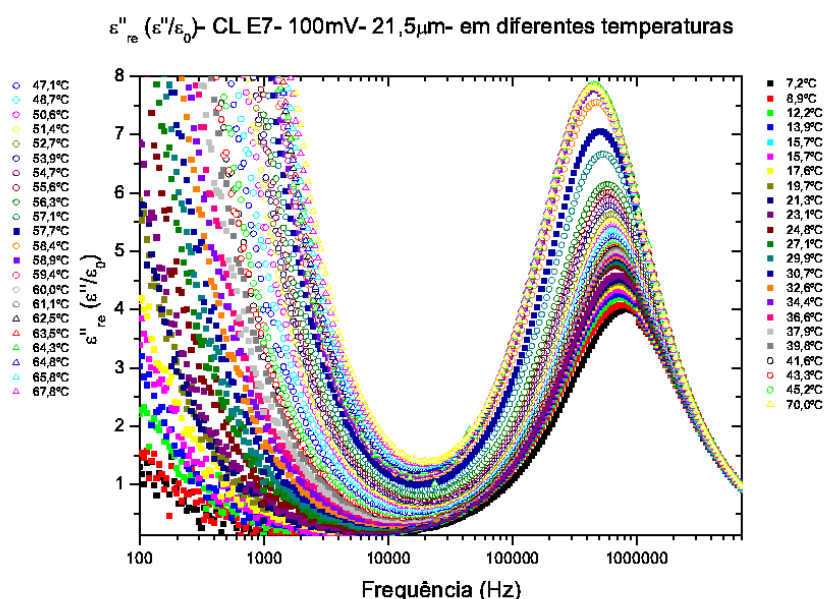


Figura 4.40 – Componente imaginária da permissividade elétrica relativa do CL E7 em diferentes frequências e temperaturas.

Pode-se verificar a existência de apenas um pico de relaxação dielétrica, indicando que nesse tipo de mistura líquido - cristalina, a relaxação no volume pode ser induzida por apenas um dos componentes da mistura.

No que diz respeito à aplicação desses materiais, a importância da caracterização espectroscópica, ilustradas por meio das Figs. 4.37-4.42, recai no intervalo de frequência no qual esses materiais poderiam ser aplicados.

Os resultados mostram que para frequências superiores a 650,02kHz, em temperatura ambiente, o material apresenta um pico de perda dielétrica, sendo, portanto, esse o limite de operação como elemento capacitivo, no entanto, conhecer essas frequências de relaxação, também transforma as células nemáticas em bons sensores ou controladores de banda de

transmissão eletromagnética, cujo controle da faixa de transmissão poderia ser feito, por meio do controle da temperatura ou até mesmo da espessura da amostra.

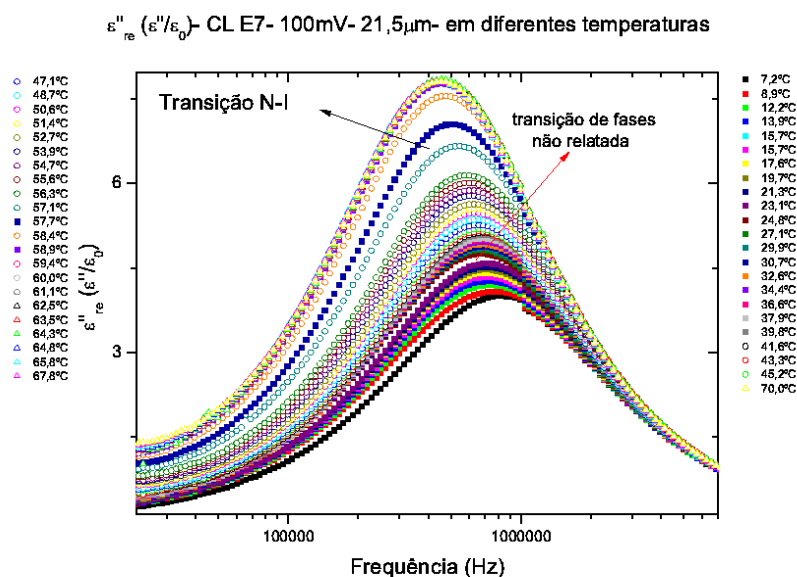


Figura 4.41 – Componente imaginária da permissividade elétrica relativa do CL E7 em diferentes frequências e temperaturas.

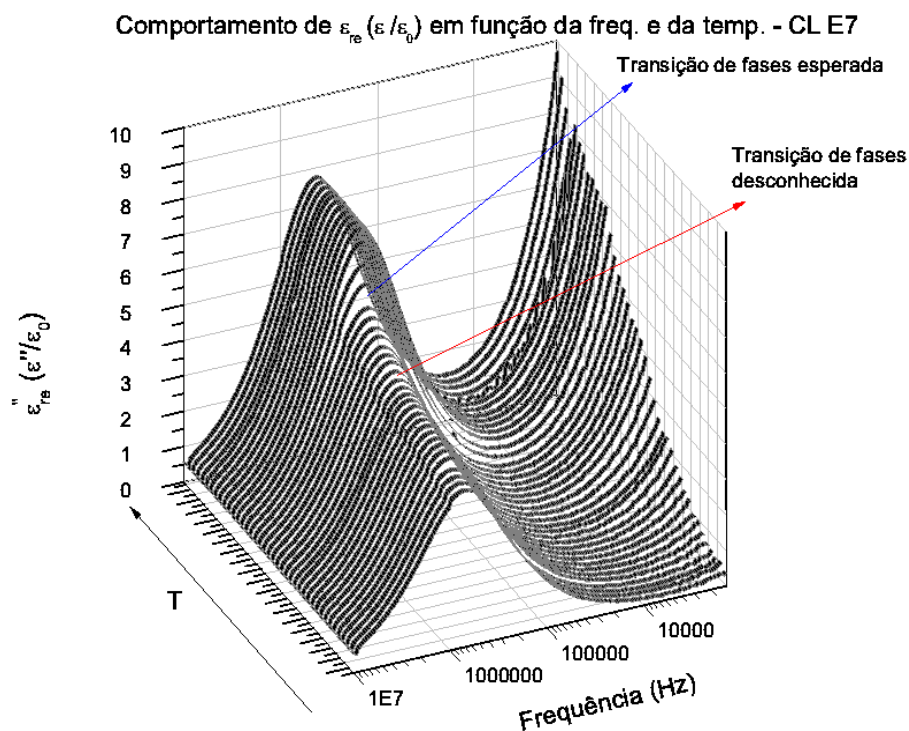


Figura 4.42 – Componente real da permissividade elétrica relativa do CL E7 em diferentes frequências e temperaturas.

Os diagramas de Cole - Cole, ilustrados na Fig. 4.43, confirmam que a mistura eutética estudada, apresenta um comportamento de Debye para todas as temperaturas nas quais foi avaliada, apresentando semicírculos regulares, sem deslocamento vertical.

Verifica-se que a mistura não apresenta relaxação anômala, podendo ser perfeitamente descrita pela teoria de relaxação dielétrica de Debye, como ilustrado nas Figs. 4.46 a 4.49, não exigindo modelos alternativos em sua descrição.

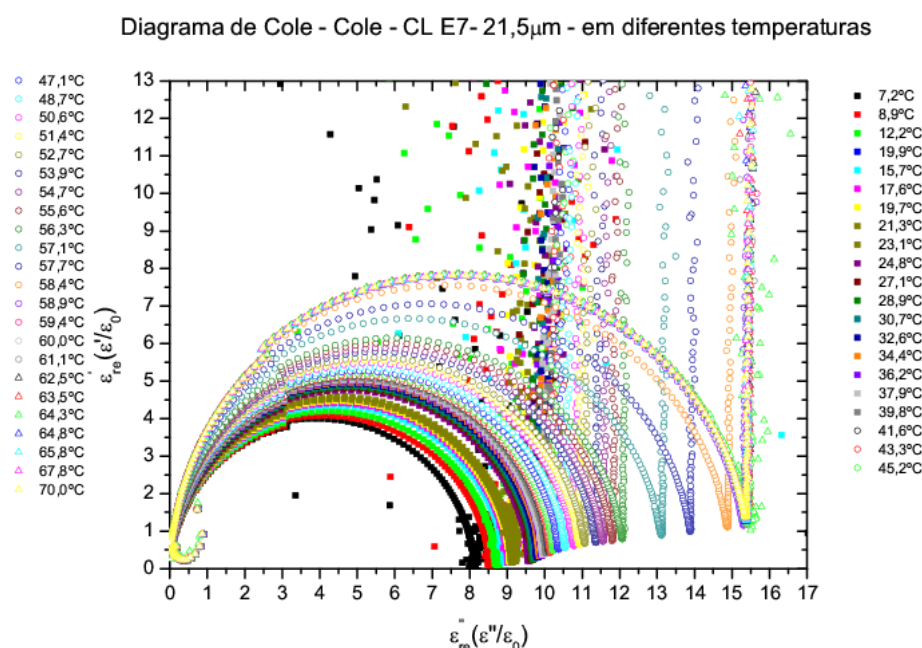


Figura 4.43 – Diagrama de Cole – Cole, para o CL E7 em diferentes temperaturas.

A Figura 4.44, ilustra a variação da permissividade elétrica relativa estática, com a temperatura. É notório, que essa variação tem um comportamento muito semelhante a aquele observado nas medidas de transmitância óptica, realizadas em amostras confinadas em micro gotas, exceto pela temperatura de transição, que nesse caso não sofre mudança, como pode ser visto na figura 4.45.

Assim, os comportamentos termo-óptico, representados nas Fig 4.1 e 4.4, para uma amostra de PDLC, estão diretamente conectados ao comportamento elétrico do CL, sendo a resposta macroscópica, um reflexo do comportamento microscópico do *ensemble* molecular líquido - cristalino.

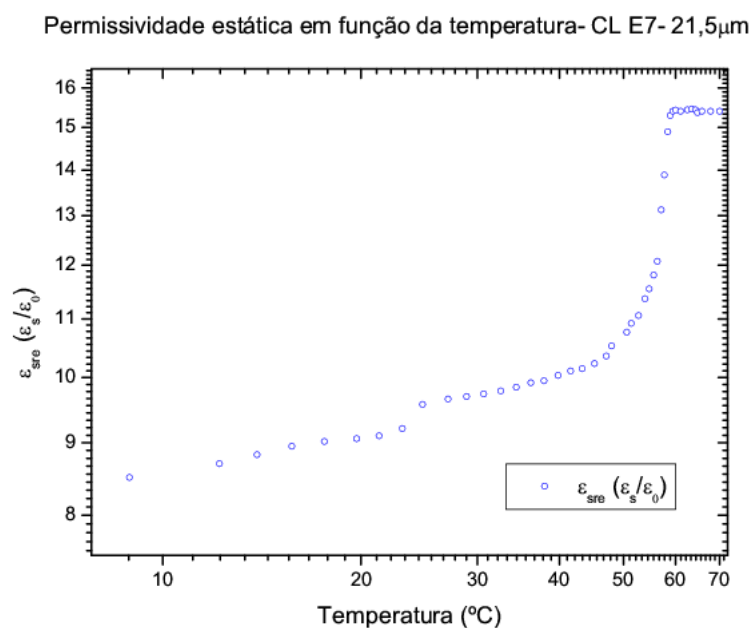


Figura 4.44 – Permissividade elétrica estática do CL E7 em diferentes temperaturas.

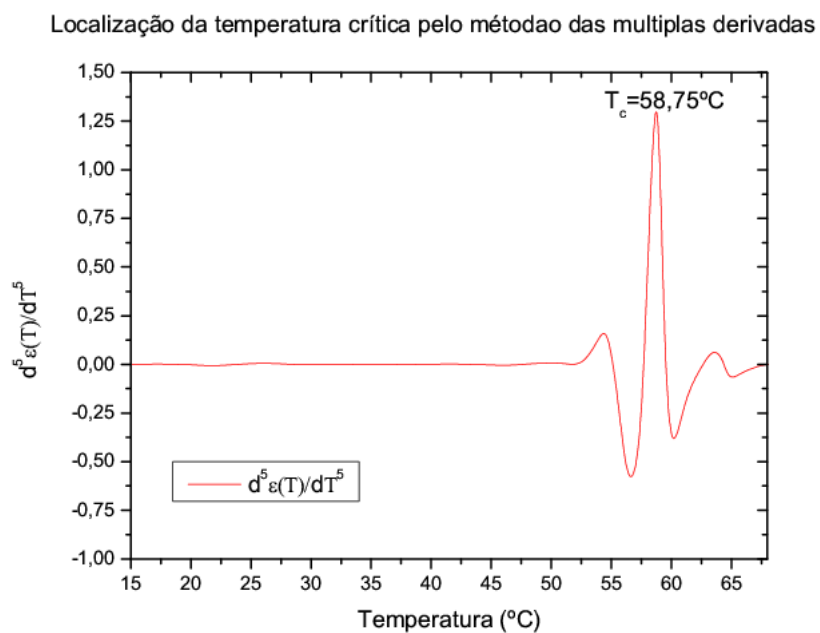


Figura 4.45 – Localização da temperatura crítica do CL E7 por meio de múltiplas derivadas.

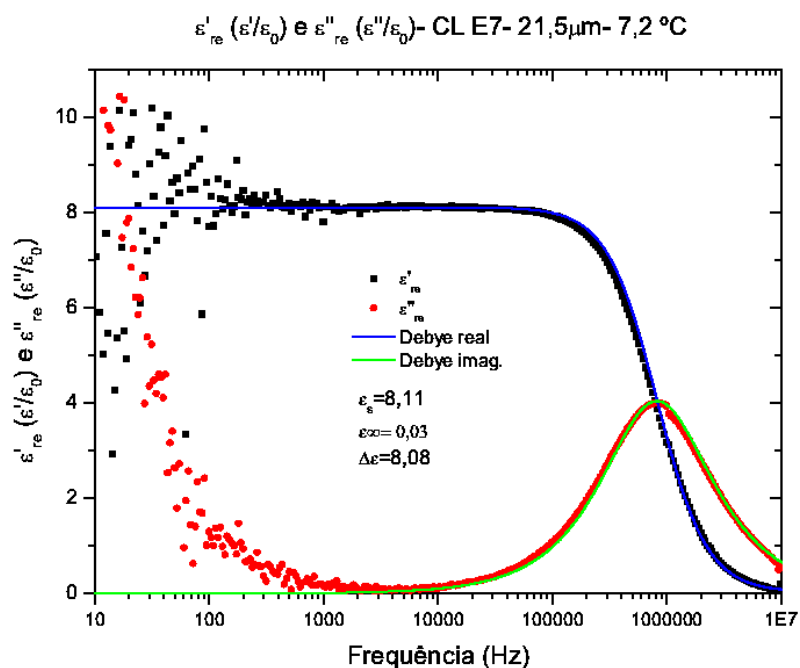


Figura 4.46 – Componentes real e imaginária, da permissividade elétrica relativa do CL E7 e ajustes de acordo com as equações de Debye em baixa temperatura ($7,2^\circ\text{C}$).

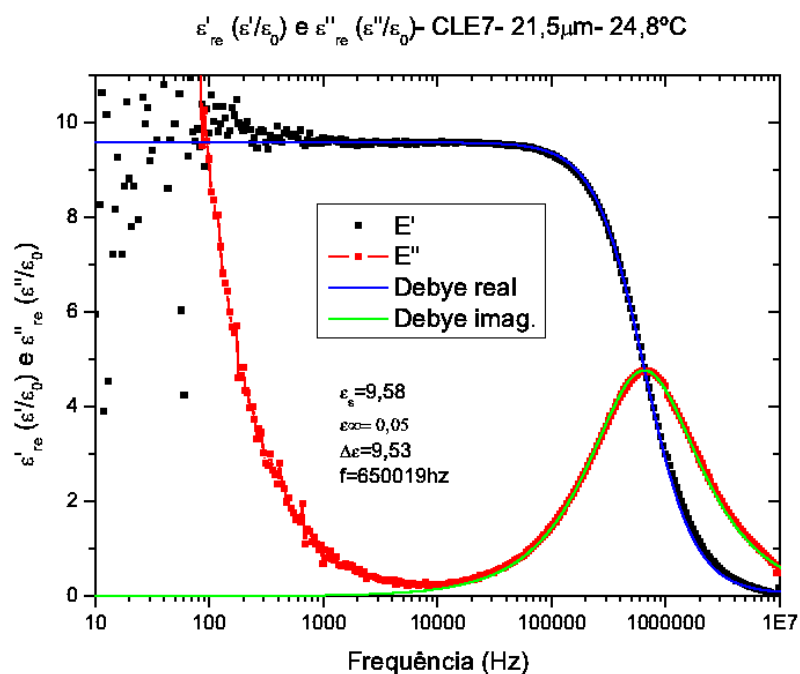


Figura 4.47 – Componentes, real e imaginária, da permissividade elétrica relativa do CL E7 e ajustes de acordo com as equações de Debye em temperatura ambiente ($24,8^\circ\text{C}$).

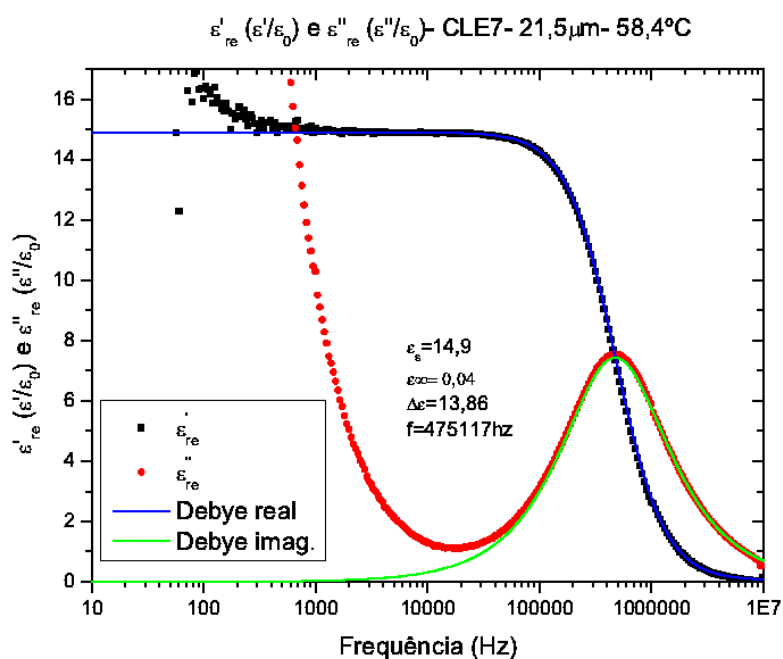


Figura 4.48 – Componentes real e imaginária, da permissividade elétrica relativa do CL E7 e ajustes de acordo com as equações de Debye nas vizinhanças da temperatura crítica (58,4 °C).

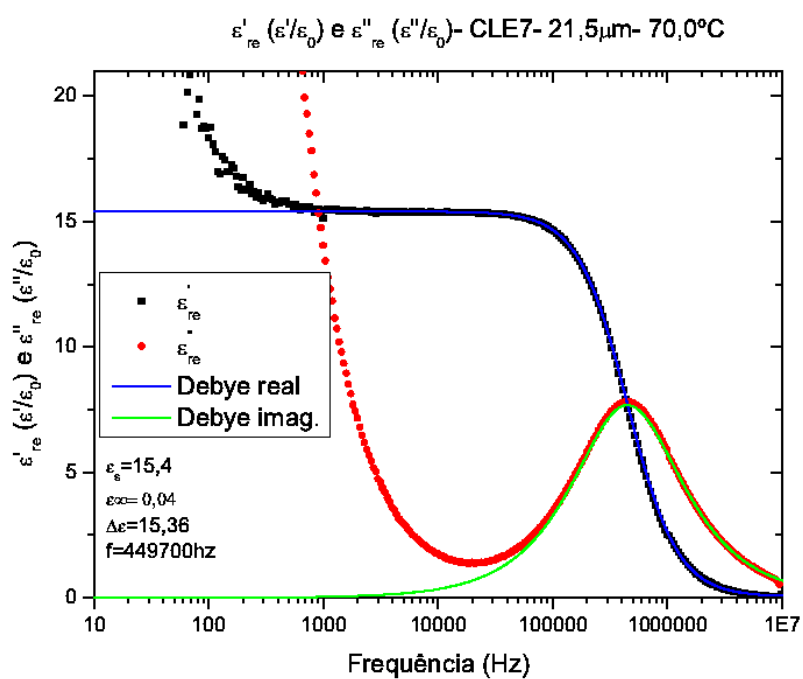


Figura 4.49 – Componentes, real e imaginária, da permissividade elétrica relativa do CL E7 e ajustes de acordo com as equações de Debye na fase isotrópica (70 °C).

4.4.2 Permissividade elétrica do CL E7 confinado em cavidades microvolumétricas em função temperatura

A amostra de PDLC utilizada nessa seção foi preparada em ambiente estéril (sala limpa) no CTI Renato Archer. O polímero NOA 65 foi misturado com o CL E7 em uma proporção de 50%/50% em massa, e a polimerização se deu em uma fonte UV (350nm) de alta potência (3500W) durante uma exposição de 30 segundos, suficiente para que houvesse cura completa da solução de monômeros.

A amostra constituiu o meio dielétrico de um capacitor de placas paralelas com características idênticas ao capacitor utilizado nas medidas do E7 confinado em placas paralelas. As medidas foram realizadas em um intervalo de frequência de 10mHz a 10MH, com a temperatura variando de 8 °C até 75°C.

As Figs. 4.50-4.53 ilustram o comportamento da componente real da permissividade elétrica relativa do composto CL+Polímero, em diferentes intervalos de frequência. É importante relatar, que um comportamento de Debye foi observado, tratando-se, portanto, de um processo de relaxação dielétrica simples, que num primeiro momento poderia ser descrito pela equação de Debye, devido à inexistência de distorções e deslocamentos verticais dos semicírculos, observadas no diagrama de Cole – Cole.

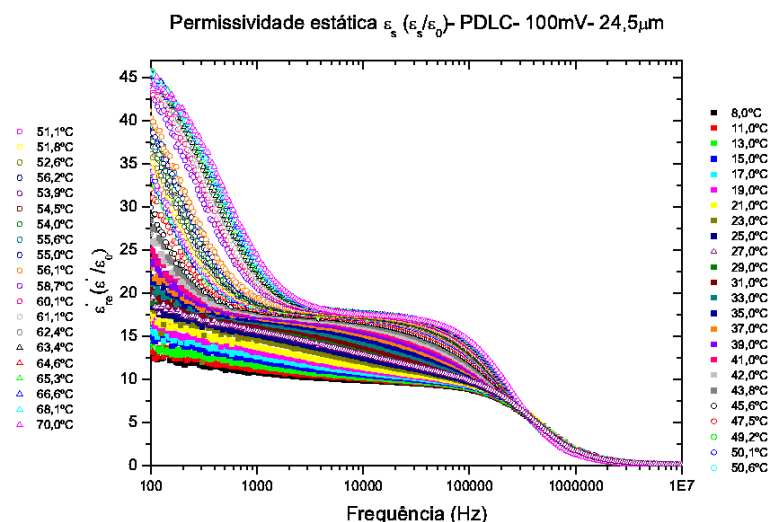


Figura 4.50 – Componente real da permissividade elétrica relativa do PDLC em diferentes frequências e temperaturas.

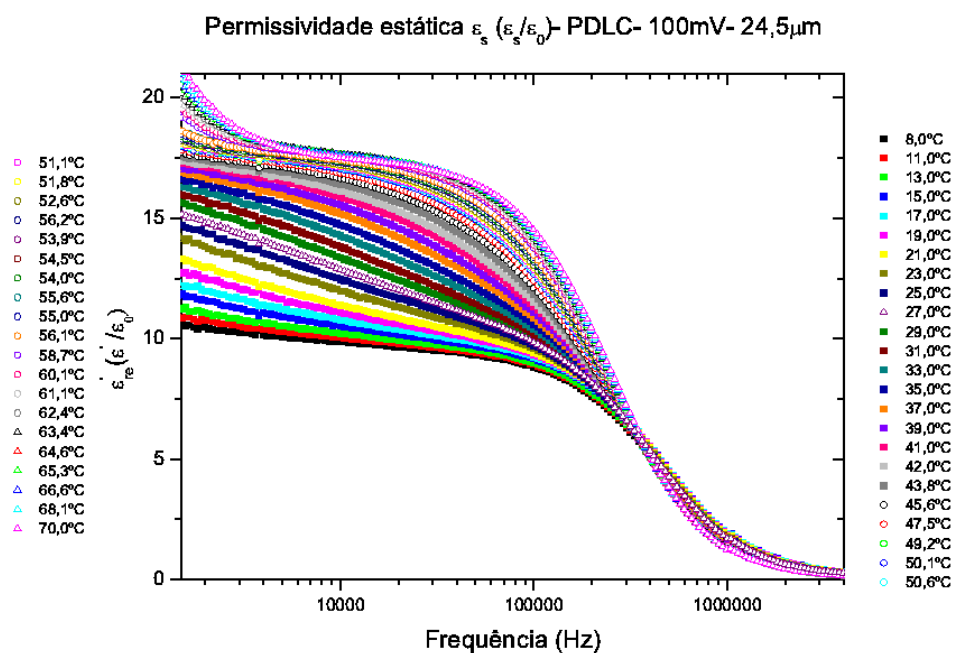


Figura 4.51 – Componente real da permissividade elétrica relativa do PDLC em diferentes frequências e temperaturas.

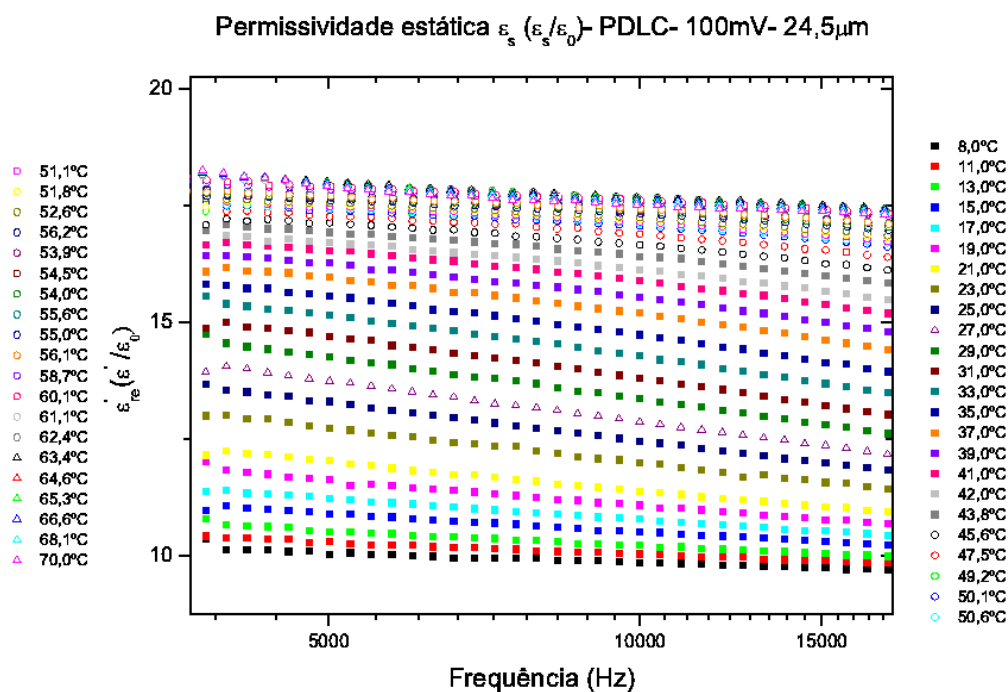


Figura 4.52 – Componente real da permissividade elétrica relativa do PDLC em diferentes frequências e temperaturas.

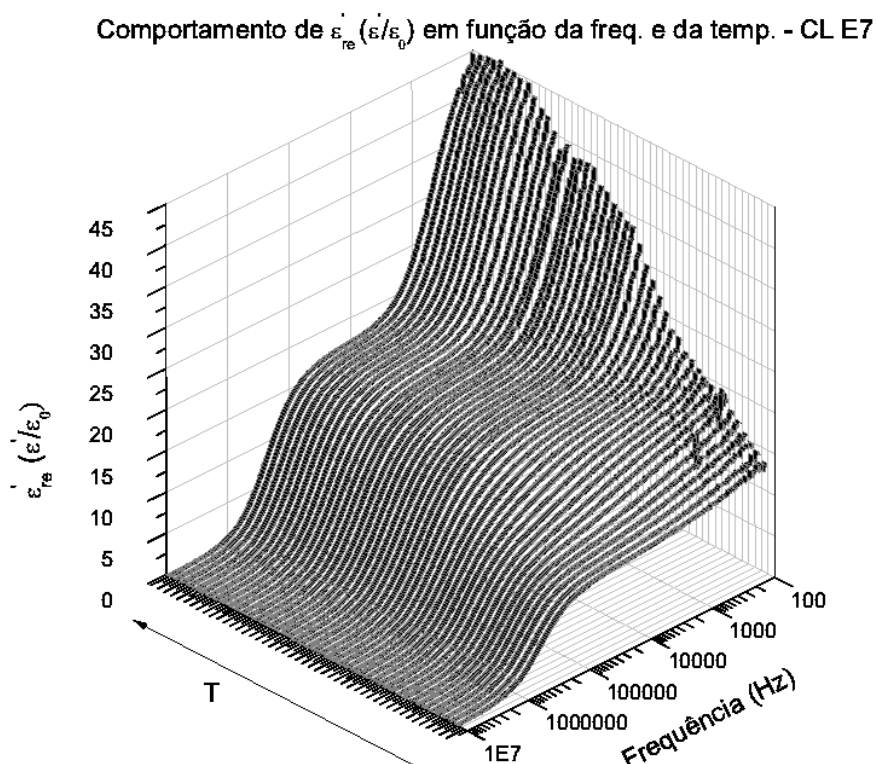


Figura 4.53 – Componente real da permissividade elétrica relativa do PDLC em diferentes frequências e temperaturas.

Embora possam ser descritas pela teoria de Debye, é fácil verificar que a componente real da permissividade elétrica relativa é constituída pela superposição de mais de dois elementos de contribuição, sendo eles: a contribuição das moléculas polares do CL, a contribuição das moléculas polares de polímero e, por fim, a contribuição das cargas livres contidas no meio líquido - cristalino e possivelmente na matriz polimérica.

Essa constatação pode ser confirmada por meio dos ajustes aplicados nos dados experimentais ilustrados nas Figs. 4.54- 4.56.

Com base nos dados experimentais, pôde-se constatar a existência de no mínimo três picos de relaxação dielétrica, cuja existência pode ser atribuída a três processos distintos de relaxação dielétrica.

O primeiro processo, em frequências inferiores a 500 Hz, levaria a um tempo característico de relaxação igual a 0,33ms em 13°C, 0,98ms em 54,5 °C e 0,42ms em 70°C, caracterizando, portanto, um processo de relaxação por movimento de cargas livres [10-13].

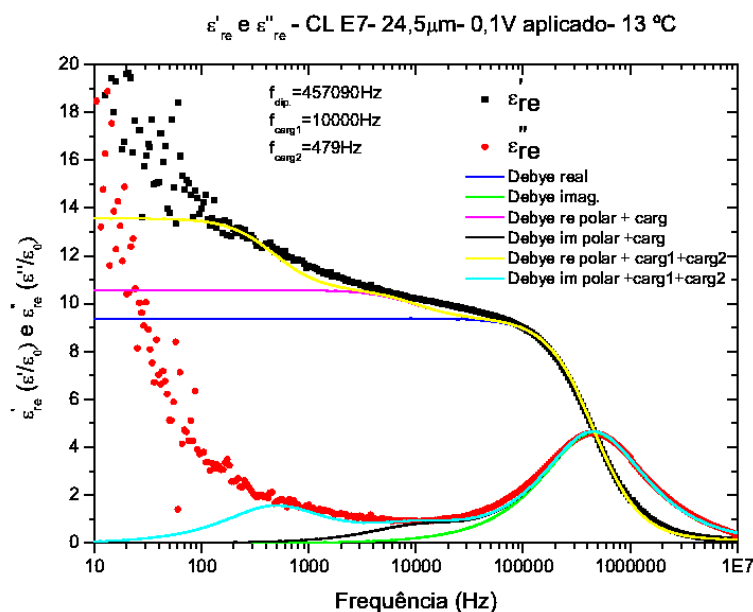


Figura 4.54 – Permissividade elétrica relativa do PDLC em diferentes frequências. As linhas, amarela e ciano, indicam um ajuste resultante da superposição, com as equações de Debye.

O segundo processo pode ser atribuído à polarização das moléculas que constituem o meio polimérico, e ocorre em frequências inferiores a 100KHz, de forma que seus tempos de relaxação característicos são dados por: $15,9\mu s$ em $13^{\circ}C$, $3,98\mu s$ em $54,5^{\circ}C$ e $1,59\mu s$ em $70^{\circ}C$, caracterizando portanto um processo de relaxação de moléculas polares [10-13].

Por fim, o terceiro processo, pode ser atribuído à polarização das moléculas que constituem o meio líquido-cristalino, e ocorre em frequências inferiores a 500KHz e nesse caso, seus tempos de relaxação dielétrica característicos serão dados por: $0,3\mu s$ em $13^{\circ}C$, $0,6\mu s$ em $54,5$ e $0,6\mu s$ $70^{\circ}C$.

É razoável esperar que o tempo característico de um líquido polar seja menor que o tempo característico de um meio polar sólido. Nesse caso, a mobilidade das moléculas é muito maior no meio líquido, graças a menor viscosidade, quando comparado ao meio polimérico sólido.

Nesse contexto, pode-se assumir que o terceiro processo de relaxação dielétrica também é atribuído à relaxação de moléculas polares [10-13], porém com maior mobilidade que aquelas descritas no segundo processo de relaxação.

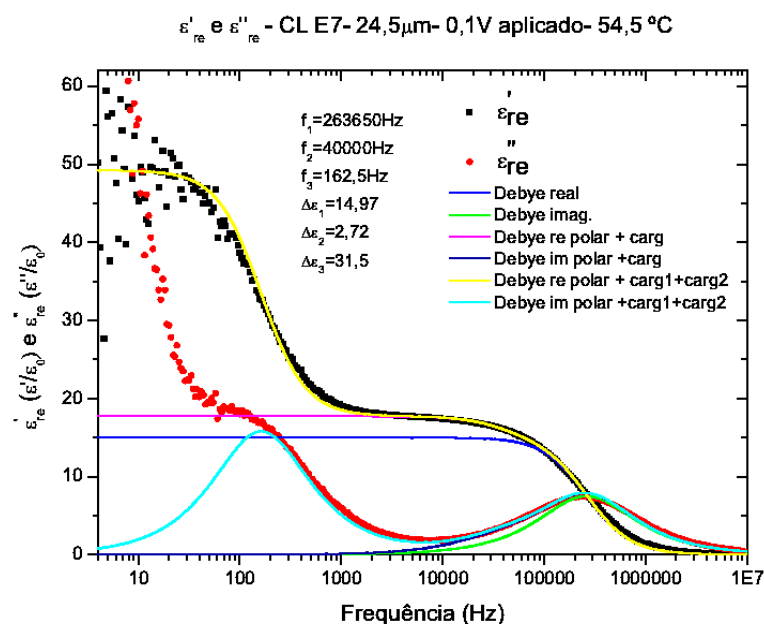


Figura 4.55 – Permissividade elétrica relativa do PDLC em diferentes frequências. As linhas, amarela e ciano, indicam um ajuste resultante da superposição, com as equações de Debye.

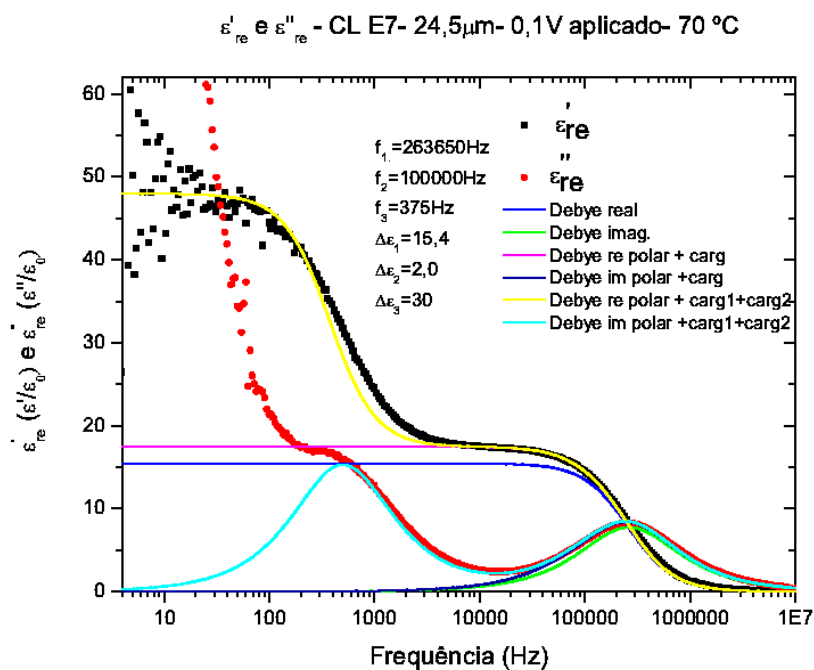


Figura 4.56 – Permissividade elétrica relativa do PDLC em diferentes frequências. As linhas, amarela e ciano, indicam um ajuste resultante da superposição, com as equações de Debye.

A função de ajuste utilizada é descrita por meio da Eq. (4.2):

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\Delta\varepsilon_1}{(1 - i\omega\tau_{D_1})} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{(1 - i\omega\tau_{D_2})} + \frac{\Delta\varepsilon_3}{(1 - i\omega\tau_{D_3})} \quad (4.2)$$

A escolha da equação de ajuste se deu em função da análise do diagrama de Cole – Cole, ilustrado na Fig. 4.57, onde não se observa distorção nos semicírculos, e pode ser reforçada com a análise da Fig. 4.59, que mostra o ângulo φ da reta tangente ao semicírculo, inerente as equações de Cole – Davidson e Havriliak – Negami, não justificando, portanto, a aplicação desses modelos empíricos.

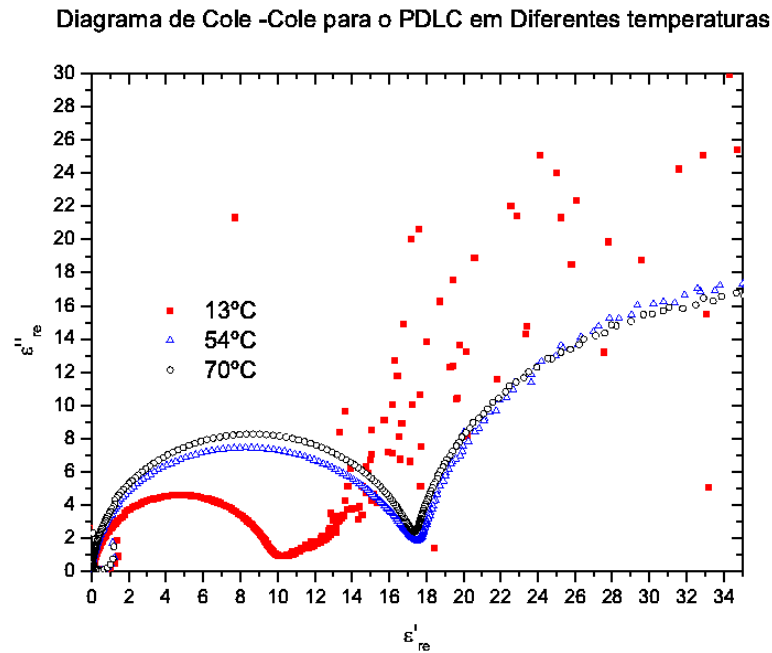


Figura 4.57 – Diagrama de Cole – Cole para o PDLC, em diferentes temperaturas.

O circuito elétrico equivalente pode ser a composição de uma associação paralela de três capacitores e um resistor variável, ligados em série a um resistor equivalente a resistência dos eletrodos e cabos externos, representados pela Fig. 4.58.

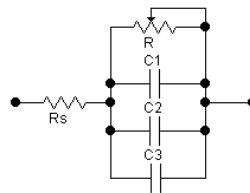


Figura 4.58 – Circuito elétrico equivalente.

A capacitância equivalente será dada por:

$$C = C_1 + C_2 + C_3$$

$$C = \varepsilon_1 \frac{A}{d} + \varepsilon_2 \frac{A}{d} + \varepsilon_3 \frac{A}{d}$$

$$C = (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3) \frac{A}{d}$$

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_1^* + \varepsilon_2^* + \varepsilon_3^* \quad (4.3)$$

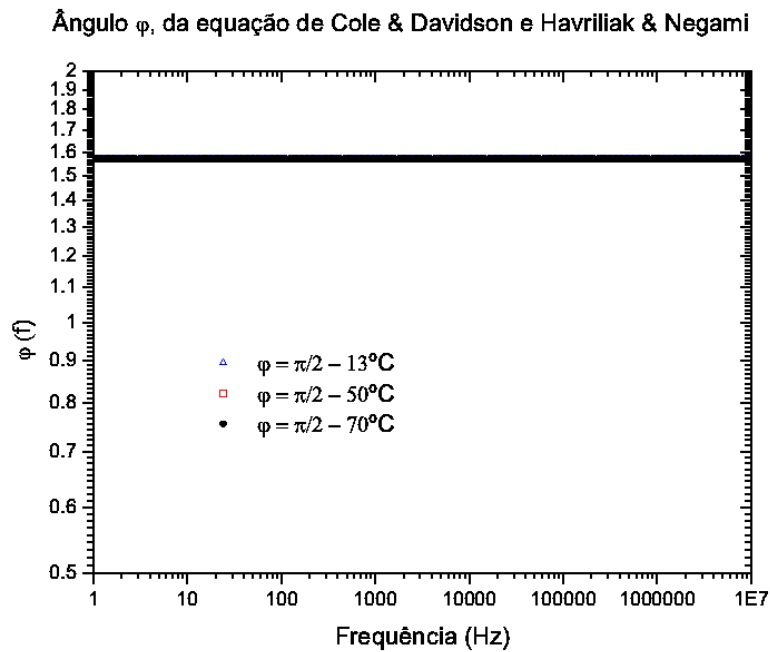


Figura 4.59 – Parâmetro φ da reta tangente ao semicírculo, inerente as equações de Cole – Davidson e Havriliak – Negami.

As Figs. 4.60-4.64 ilustram o comportamento da componente imaginária da permissividade elétrica relativa da amostra de PDLc estudada.

Tal qual nas medidas de transmitância óptica, é possível verificar dois pontos de transição de fases, vistos de diferentes ângulos nas Figs. 4.63-4.65. É possível verificar ainda, que, à partir de dadas temperaturas, a existência de um pico de perda dielétrica em baixa frequência, que é tão nítido, quanto maior a temperatura da amostra, pode ser observado.

Esse pico em baixa frequência é resultante do movimento de translação dos íons presentes no CL confinado no interior da cavidade.

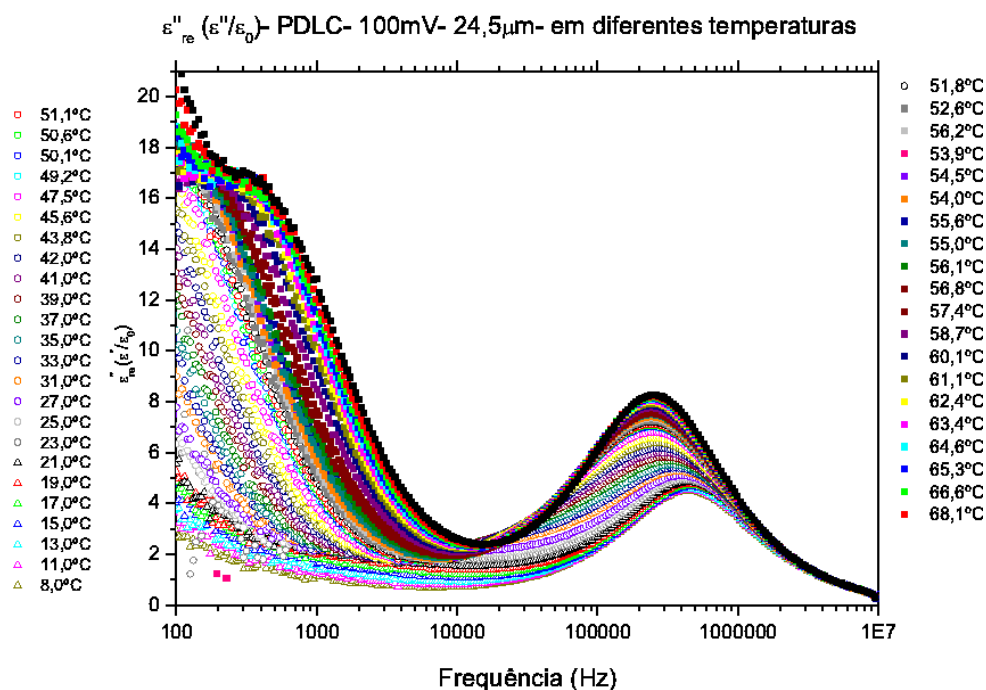


Figura 4.60 – Componente imaginária da permissividade elétrica relativa do CL E7 em diferentes frequências e temperaturas.

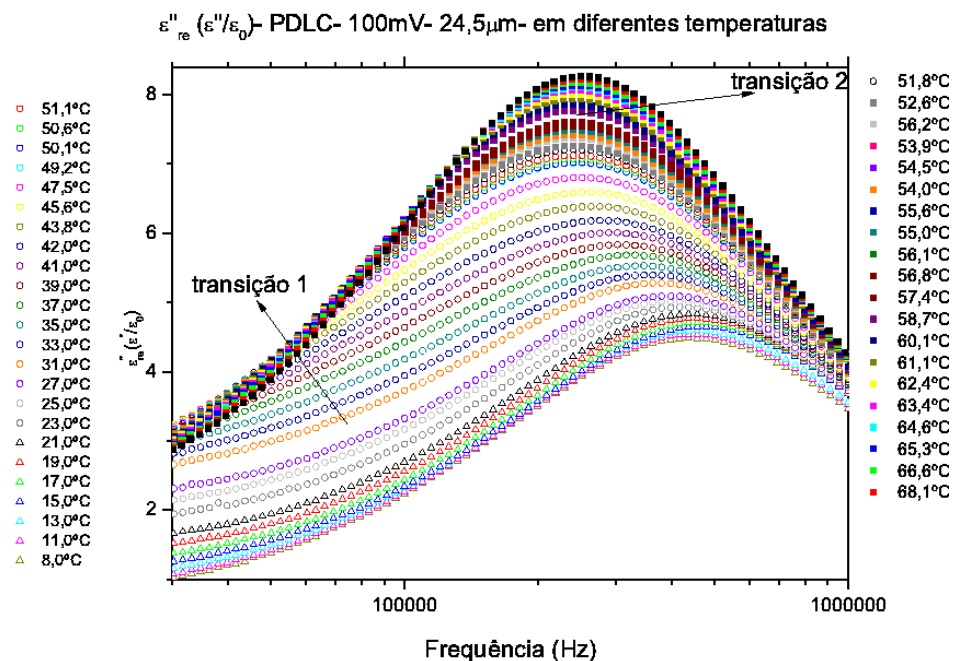


Figura 4.61 – Componente imaginária da permissividade elétrica relativa do CL E7 em diferentes frequências e temperaturas.

Comportamento de $\epsilon''_{re} (\epsilon/\epsilon_0)$ em função da freq. e da temp. - PDLC

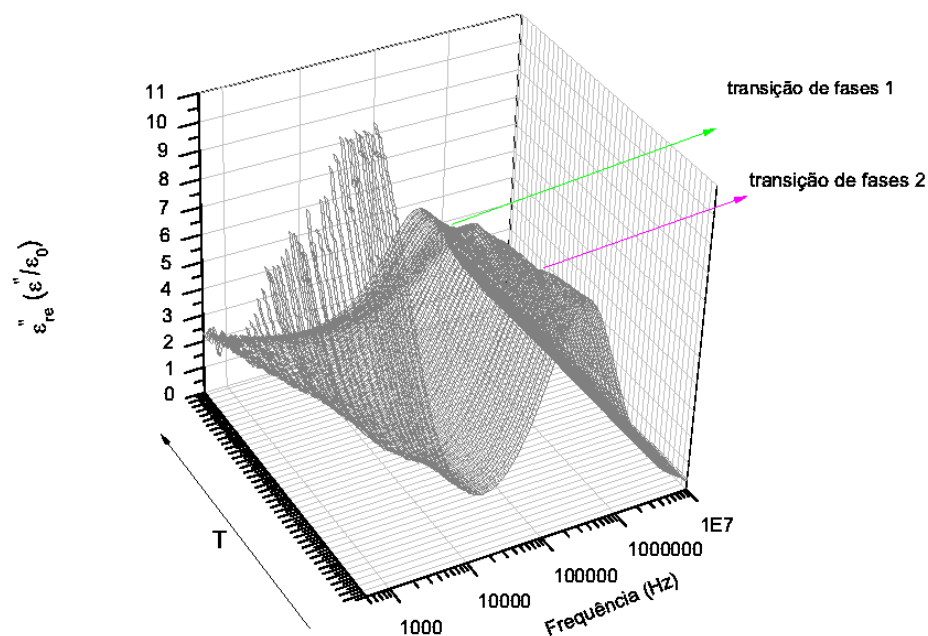


Figura 4.62 – Componente imaginária da permissividade elétrica relativa do CL E7 em diferentes frequências e temperaturas.

Comportamento de $\epsilon''_{re} (\epsilon/\epsilon_0)$ em função da freq. e da temp. - PDLC

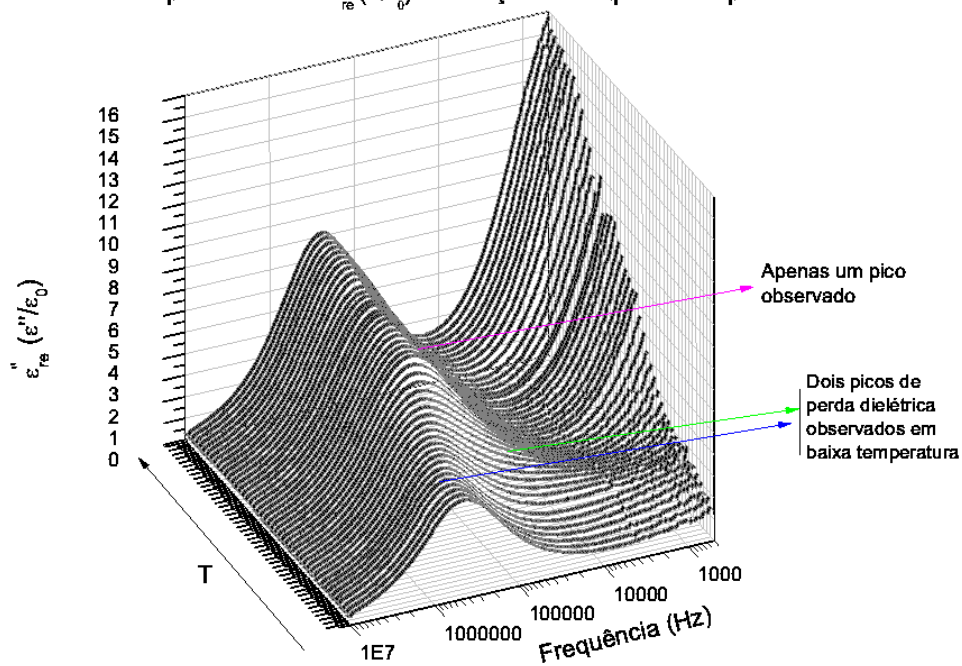


Figura 4.63 – Componente imaginária da permissividade elétrica relativa do CL E7 em diferentes frequências e temperaturas.

Comportamento de $\epsilon''_{re} (\epsilon/\epsilon_0)$ em função da freq. e da temp. - PDL

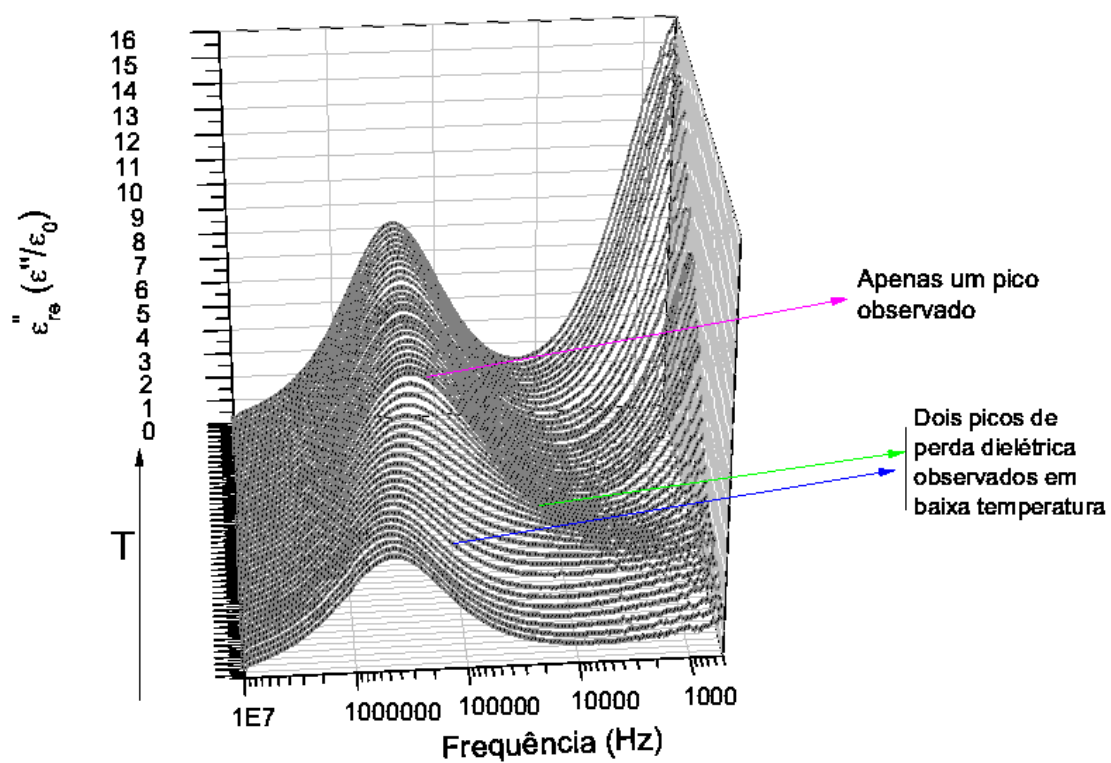


Figura 4.64 – Componente imaginária da permissividade elétrica relativa do CL E7 em diferentes frequências e temperaturas.

4.4.3 Permissividade elétrica do CL E7 confinado entre placas paralelas em função do ângulo de torção

Na Fig. 4.65 são ilustradas as componentes, real e imaginária, da permissividade elétrica relativa do E7, confinado entre duas placas paralelas, distanciadas em $22\ \mu\text{m}$ uma da outra. As medidas foram realizadas em uma temperatura de $23,1\ ^\circ\text{C}$.

As placas, do capacitor, foram construídas a partir da deposição de um filme condutor transparente com espessura da ordem de $200\ \text{nm}$ onde foram litografadas figuras de formato circular com $6\ \text{mm}$ de diâmetro. A escolha por áreas circulares foi feita, levando em consideração a redução nos efeitos de ponta que poderiam ser observados em áreas retangulares.

Foi depositado, sobre as placas condutoras, um filme de PVA, da ordem de $100\ \text{nm}$ de espessura, no qual foi feito um processo de escovamento, de forma que as moléculas de CL pudessem ficar ancoradas na configuração homogênea, com relação à superfície, e paralelas entre si, com relação às placas, superior e inferior.

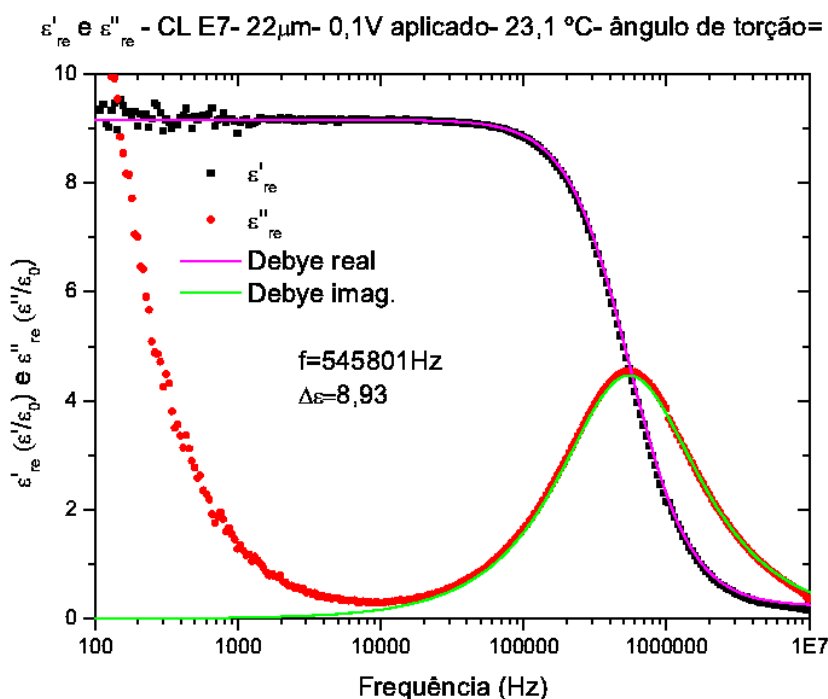


Figura 4.65 – Comportamento das componentes, real e imaginária, da permissividade elétrica relativa do CL E7 em uma orientação homogênea paralela.

Na Fig. 4.65, fica evidente, que as equações de Debye, (2.69) e (2.70), se ajustam satisfatoriamente, aos resultados experimentais, para a tensão elétrica aplicada. O diagrama de Cole - Cole não apresenta distorções nem tampouco deslocamentos verticais.

Para tensões superiores a 0,5V, no entanto, ocorrem distorções no diagrama de Cole - Cole, de maneira que se pode assumir que efeitos não lineares passam a ocorrer a partir de determinadas tensões. Nesse trabalho, esses efeitos não são discutidos.

Medidas idênticas foram realizadas em células nemáticas torcidas, em 45° e 90°, como ilustrados nas Fig. 4.66 e 4.67 respectivamente.

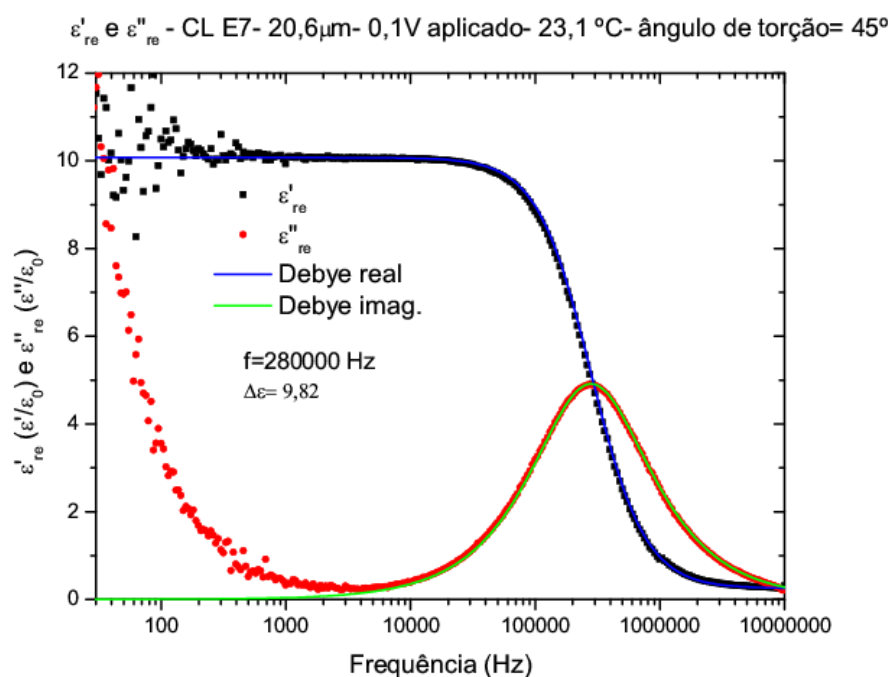


Figura 4.66 – Comportamento das componentes, real e imaginária, da permissividade elétrica relativa do CL E7 em uma orientação homogênea torcida em 45°.

Nas configurações de torção descritas, não foram encontrados distorções ou deslocamentos no diagrama de Cole – Cole, resultando em ajustes satisfatórios, por meio das equações de Debye ((2.69) e (2.70)).

No entanto, podem ser observadas diferenças nos valores da permissividade elétrica relativa em função do ângulo de torção, ilustrado na Fig. 4.68, bem como um deslocamento dos picos de perda dielétrica, ilustrado na Fig. 4.69.

ϵ'_{re} e ϵ''_{re} - CL E7- 22 μ m- 0,1V aplicado- 23,1 °C- ângulo de torção= 90°

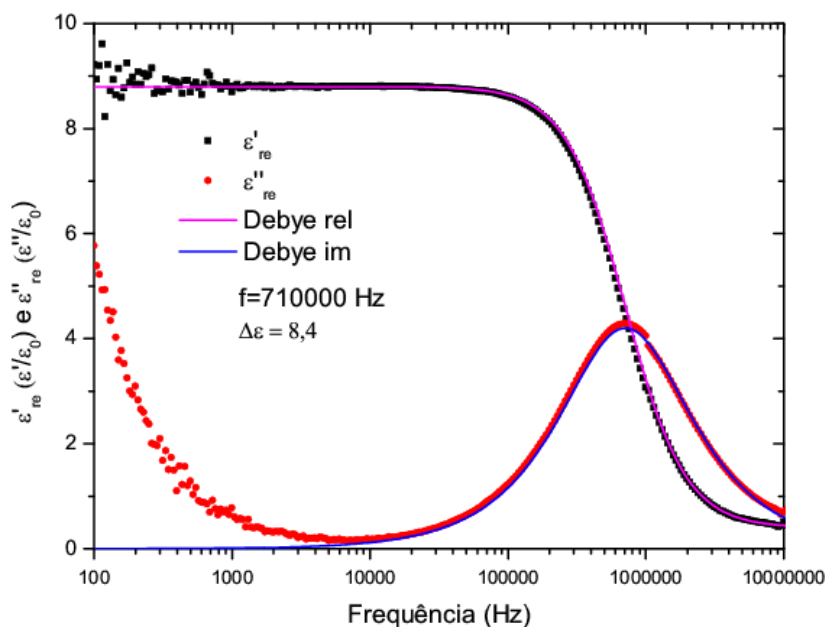


Figura 4.67 – Comportamento das componentes, real e imaginária, da permissividade elétrica relativa do CL E7 em uma orientação homogênea torcida em 90°.

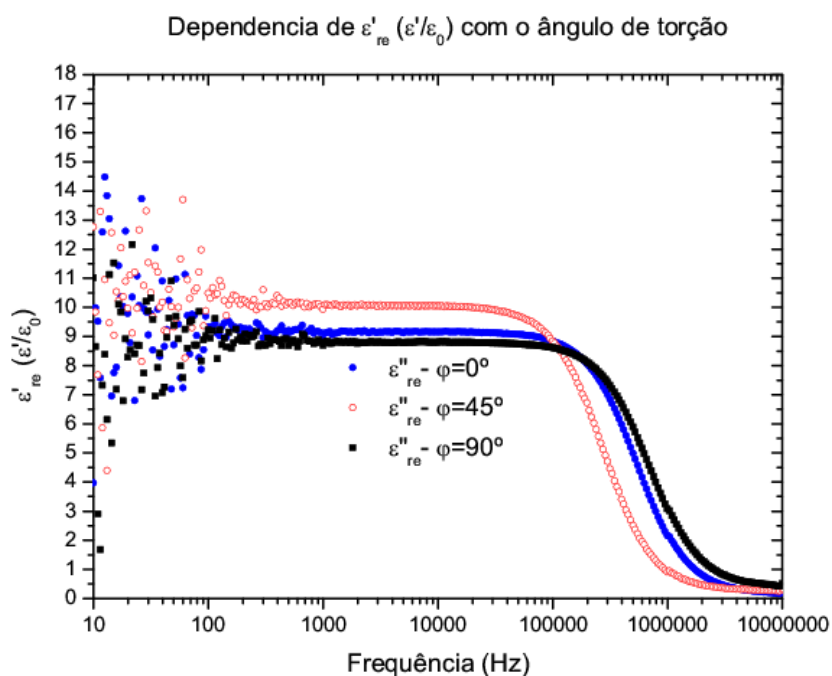


Figura 4.68 – Dependência da componente real da permissividade elétrica relativa com o ângulo de torção.

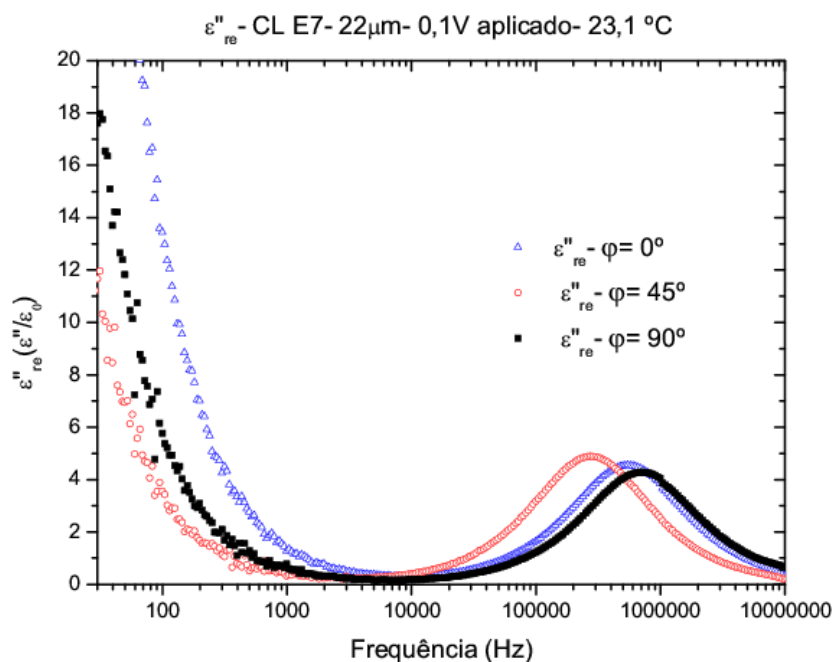


Figura 4.69 – Dependência da componente imaginária da permissividade elétrica relativa com o ângulo de torção.

Na Fig. 4.70 são ilustradas as componentes, real e imaginária, da permissividade elétrica relativa do CL E7, em uma célula nemática sem orientação prévia. Assume-se, portanto, que as moléculas apresentam orientação superficial homogênea, não uniforme, fracamente ancorada e que a orientação de cada sítio molecular, depende das condições topológicas do filme condutor.

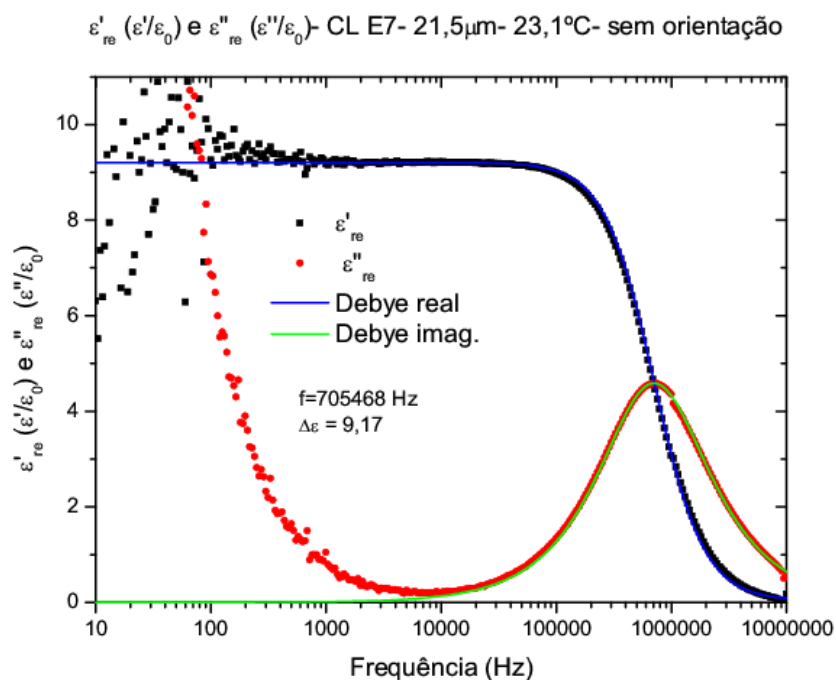


Figura 4.70 – Comportamento das componentes, real e imaginária, da permissividade elétrica relativa do CL E7 em uma orientação homogênea fracamente ancorada.

É possível verificar, que a variação $\Delta\varepsilon$ é praticamente a mesma nas configurações onde a amostra não é torcida, mas é orientada se comparada com a situação onde a amostra é fracamente orientada. Nesse caso, fica claro que a torção do eixo diretor resulta em uma diminuição no valor de $\Delta\varepsilon$. As Figs. 4.71-4.74 ilustram os diagramas de Cole-Cole, para o E7, em diferentes configurações de ancoramento.

É possível observar que em todas as descrições representadas, não existe distorção ou deslocamento do semicírculo do diagrama de Cole – Cole, por isso, os ajustes ocorreram perfeitamente para a equação de Debye, não existindo, portanto, motivo para um ajuste com outro modelo de relaxação.

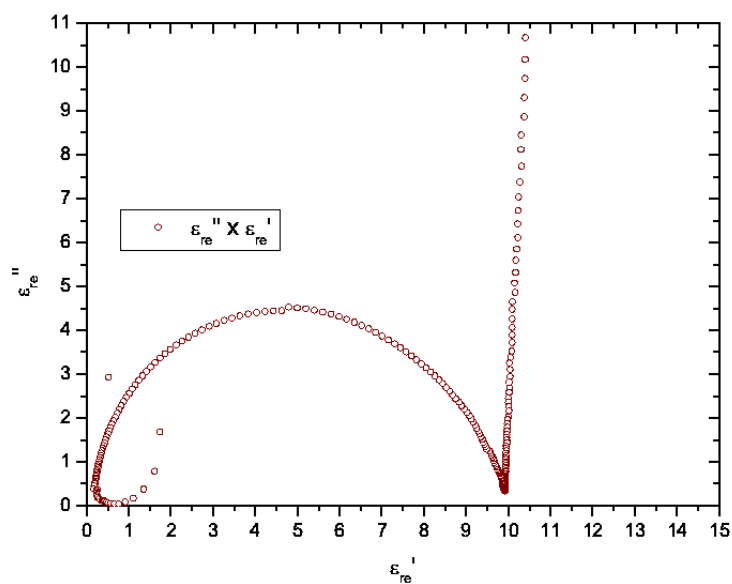


Figura 4.71 – Diagrama de Cole - Cole - CL E7 em uma orientação homogênea orientado sem torção.

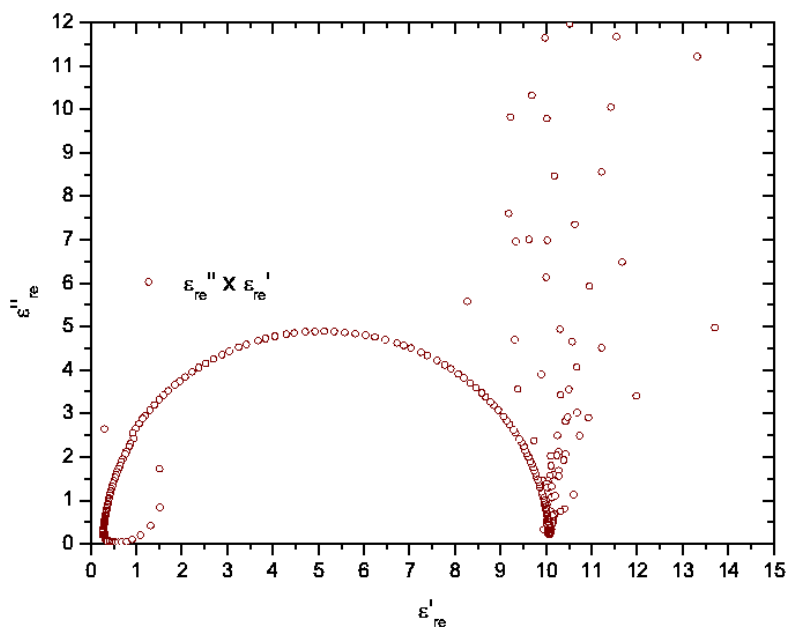


Figura 4.72 – Diagrama de Cole - Cole - CL E7 em uma orientação homogênea orientada torcida em 45 °.

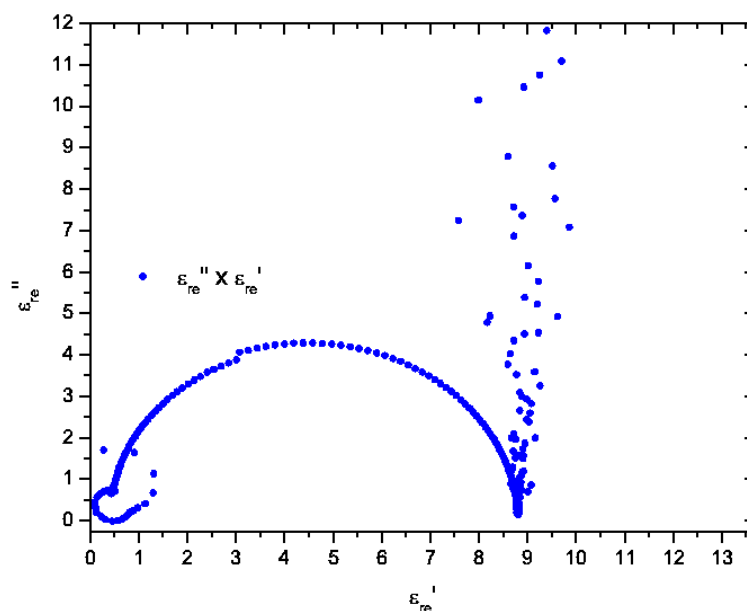


Figura 4.73 – Diagrama de Cole - Cole - CL E7 em uma orientação homogêneo orientado torcido em 90 °.

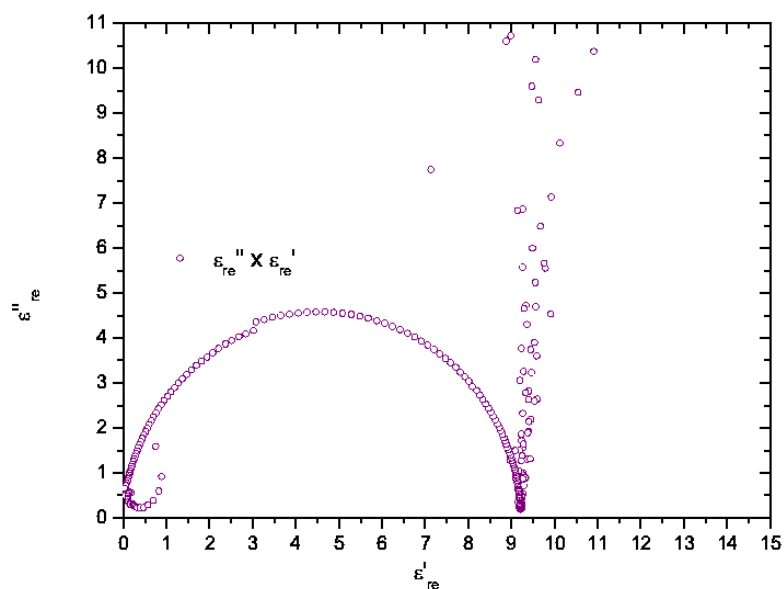


Figura 4.74 – Diagrama de Cole - Cole - CL E7 em uma orientação homogênea fracamente ancorado.

A Fig. 4.75 ilustra o comportamento da corrente elétrica em função da frequência e da tensão elétrica aplicada, para uma célula nemática fortemente ancorada, e não torcida. A seta indica a frequência, na qual, efeitos de movimentação de cargas iônicas deixam de contribuir na dinâmica elétrica do sistema. Nesse caso, a corrente elétrica pode ser determinada e será equivalente a corrente elétrica em sistemas estáticos ou quasi - estáticos.

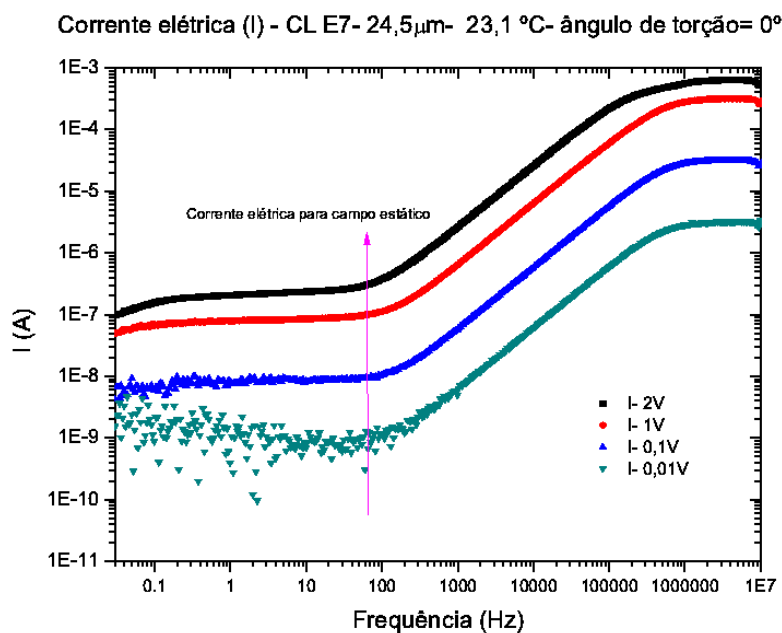


Figura 4.75 – Comportamento da corrente elétrica em uma célula nemática homogeneamente orientada, não torcida e fortemente ancorada, em função da frequência e da tensão elétrica aplicada.

A Fig. 4.76, ilustra o comportamento da corrente elétrica, no regime estático, para as configurações da célula nemática descrita.

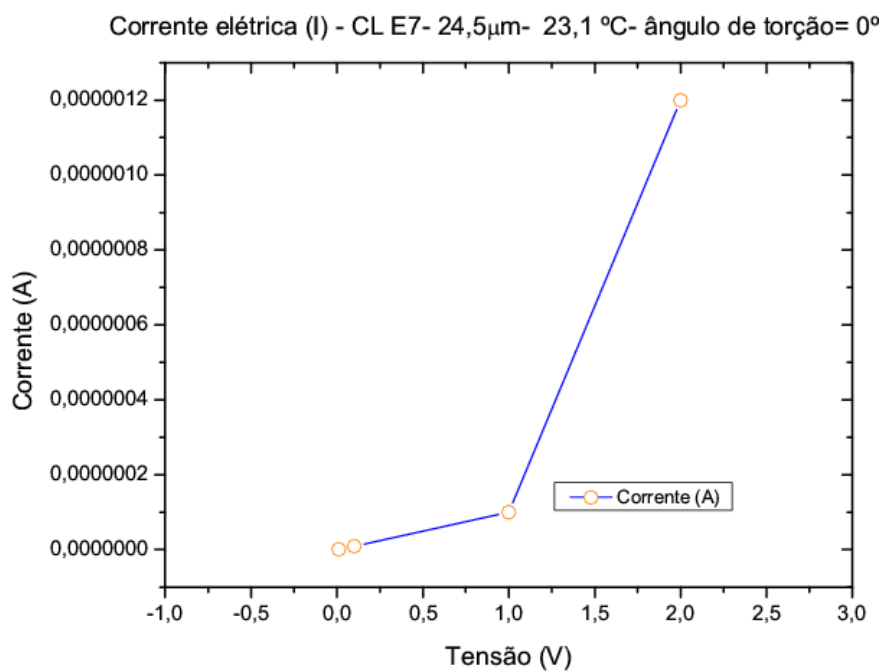


Figura 4.76 – Comportamento da corrente elétrica estática.

A Fig. 4. 77 ilustra o comportamento da corrente elétrica em função da frequência e da tensão elétrica aplicada, para uma célula nemática fracamente ancorada, e não torcida. A seta indica a frequência, na qual, efeitos de movimentação de cargas iônicas deixam de contribuir na dinâmica elétrica do sistema. Da mesma forma que no caso anterior, a corrente elétrica pode ser determinada e será equivalente a corrente elétrica em sistemas estáticos ou quasi - estáticos.

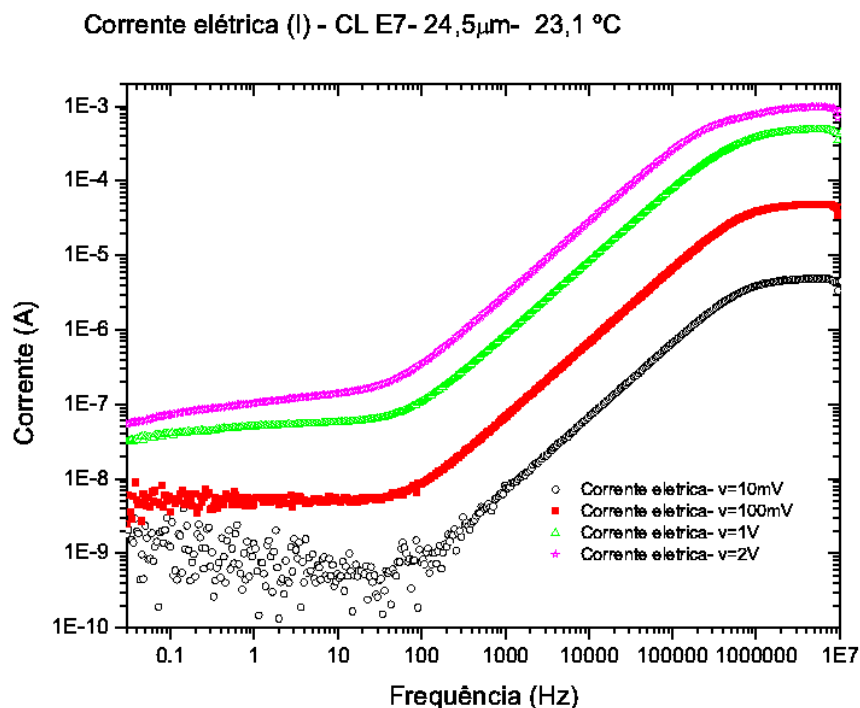


Figura 4.77 – Comportamento da corrente elétrica em uma célula nemática homogeneamente orientada (presumidamente), fracamente ancorada, em função da frequência e da tensão elétrica aplicada.

A Fig. 4.78, ilustra o comportamento da corrente elétrica, no regime estático, para as configurações da célula nemática descrita.

Comparando o comportamento da corrente elétrica em uma célula fracamente ancorada com a situação onde o ancoramento é relativamente forte, é possível a suposição de que a transição de Fréedericksz é mais fortemente de primeira ordem que na situação onde o ancoramento é relativamente fraco.

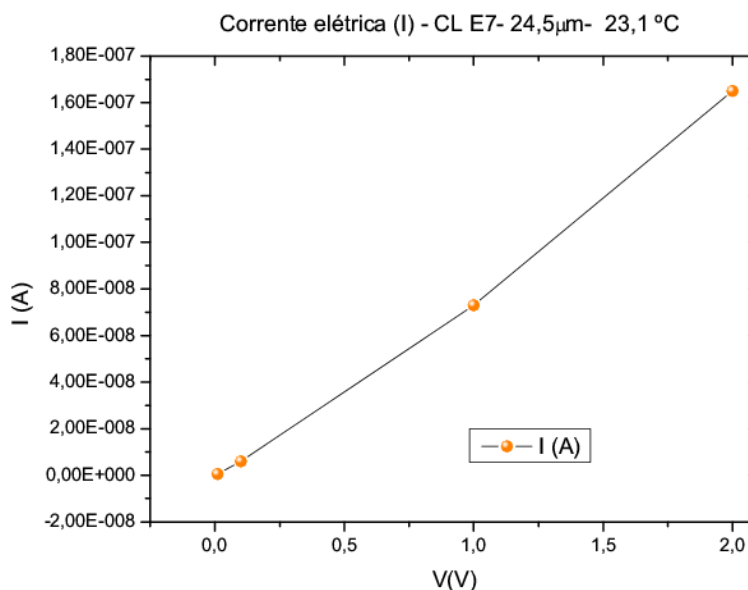


Figura 4.78 – Comportamento da corrente elétrica estática. Ancoramento fraco.

A diferença na intensidade do “grau” de transição, nesse caso, deve estar associada à intensidade de energia de ancoramento e a natureza do ancoramento.

Os resultados experimentais obtidos para a corrente elétrica de uma célula nemática são coerentes com a previsão teórica relatada por R. Teixeira e colaboradores [14], cujo texto publicado encontra-se no anexo 2 desse trabalho. Nesse caso, uma célula nemática é submetida a um potencial de forma de onda triangular com 10 V de amplitude e frequência 0,025 Hz, de forma que cada quarto de onda tenha um período, $T/4 = 10$ s, ou seja, o potencial aplicado à célula nemática, cresce linearmente, de 0 V até 10 V, em um intervalo de tempo de 10 s.

Para estabelecer uma dependência analítica da corrente com a tensão aplicada, a célula é considerada um capacitor de placas paralelas, de resistência $R(t)$ e capacitância $C(t)$, da mesma forma que as considerações experimentais anteriormente estabelecidas. Assim, $R(t)$ e $C(t)$, estão conectados ao perfil do diretor.

A análise realizada para uma célula fracamente ancorada mostra que a corrente apresenta picos nas proximidades da tensão de transição crítica V_c , da mesma forma que quando fortemente ancorada.

Se o potencial aplicado, for suficientemente alto, $R(t) \rightarrow R_{\parallel}$ e $C(t) \rightarrow C_{\parallel}$, onde $\parallel$, se refere à orientação das moléculas em relação ao diretor nemático. A Fig. 4.79, mostra a tensão

aplicada na simulação, em uma célula nemática hipotética, com os parâmetros pré estabelecidos:

$$\varepsilon_{\parallel} = 20,6 \varepsilon_0, \quad \varepsilon_{\perp} = 5,5 \varepsilon_0, \quad V_0 = 10V, \quad \sigma_{\parallel} = 10^{-10} (\Omega m^{-1}), \quad \sigma_{\perp} = 5\sigma_{\parallel}, \quad d = 5 \times 10^{-6} m, \\ K = 10^{-11} N/m \text{ e } A = 10^{-4} m^2.$$

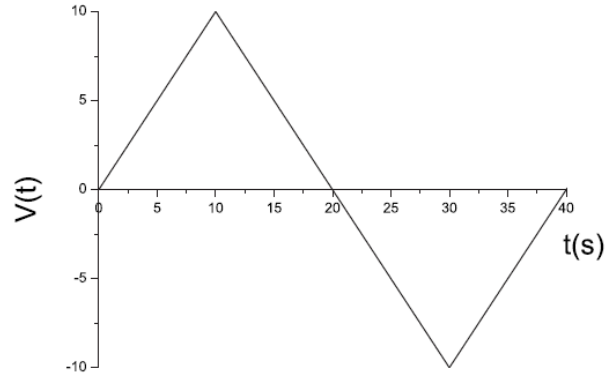


Figura 4.79 – Dependência temporal do potencial elétrico [14].

Na Fig. 4.80, é ilustrado o comportamento da corrente elétrica na célula nemática hipotética.

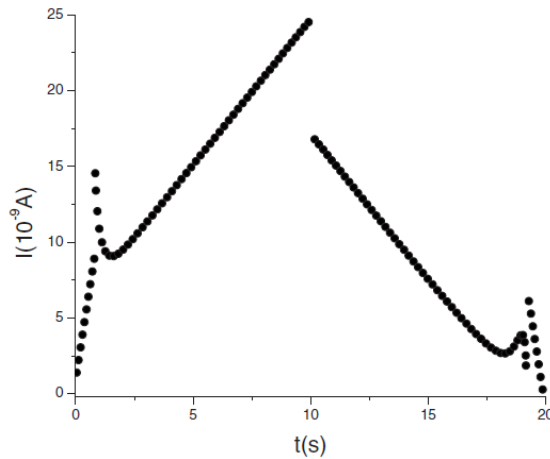


Figura 4.80 – Corrente elétrica total na célula nemática, para o potencial representado considerado [14].

É importante ressaltar, que o limite de tensão elétrica, alternada, aplicada na célula real, não ultrapassou 2V e as dimensões da célula e das propriedades elétricas do CL não são as mesmas da simulação, no entanto, o comportamento da corrente elétrica em função do potencial aplicado bem como suas dimensões, é compatível com as previsões teóricas.

Outro fato importante, comprovado experimentalmente, é a dependência da corrente elétrica, com a energia de ancoramento, representada por meio da Fig. 4.81. Note que, quanto mais intensa a força de ancoramento, w (consequentemente, menor o comprimento de extrapolação L , com $L = \frac{K}{w}$) mais intensa é a corrente elétrica através da célula nemática, como observado nas medidas de corrente elétrica representadas nas Figs. 4.76 e 4.78, fortemente ancorada e fracamente ancorada, respectivamente.

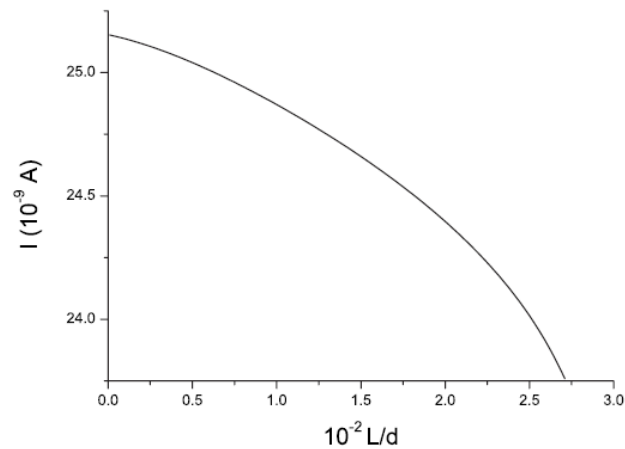


Figura 4.81 – $I(T)$ vs L/d [14].

Não obstante, o comportamento da corrente elétrica nas proximidades da tensão crítica, poderia explicar, também, a existência do salto óptico observado em medidas de transmitância óptica [15].

4.5 REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DO CAPÍTULO 4

- [1] L. Bedjaoui, N. Gogibus, B. Ewen, T. Pakula, X. Coqueret, M. Benmouna and U. Maschke, *Preferential solvation of the eutectic mixture of liquid crystals E7 in a polysiloxane*, Polymer, 45, 6555 (2004);
- [2] J. Han, *Study of Memory Effects in Polymer Dispersed Liquid crystal Films*, Journal of the Korean Physical Society, 49-4, 1482 (2006);
- [3] J. Li and S-T. Wu, *Infrared refractive indices of liquid crystals*, J. Appl. Phys. 97, 073501 (2005);
- [4] P. Pagliusi and G. Cipparrone, *Photorefractive effect due to a photoinduced surface-charge modulation in undoped liquid crystals*, Phys.Rev. E, 69, 061708 (2004);
- [5] Srivastava, A., D. S, and Singh, S., *Pressure variation of reentrant transition temperature in liquid crystals*, Eur. Phys. J., E 22, 111 (2007);
- [6] Kozak, M.M., Kowalsky, W. and Caspary, R., *Low-loss glue splicing method to join sílica and fluoride fibres*, ELECTRONICS LETTERS, 41-16 (2005);
- [7] Gnatyuk, I. I., Puchkovskaya, G. A., Goltsov, Yu. G., Matkovskaya, L. A. and Drozd, M., *Influence of confinement on the phase transition and spectral characteristics of nematic liquid crystals*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 62, 365 (2000)
- [8] Crawford, G. P. and Zumer, S. “*Liquid Crystals in Complex Geometries*”, Taylor&Francis. London, (1997);
- [9] M. Boussoualem and F. Roussel, *Thermophysical, dielectric, and electro-optic properties of nematic liquid crystal droplets confined to a thermoplastic polymer matrix*, Phys.Rev. E, 69, 031702 (2004);
- [10] Y. Feldman et al., *Time Domain Dielectric Spectroscopy of Biological Systems*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 10, 5, 728-753, (2003);
- [11] J. R. Reitz e F. J. Milford, “*Fundamentos da Teoria Eletromagnética*”, Ed. CAMPUS, Rio de Janeiro, (1982);
- [12] D. A. Robinson, *Calculation of the Dielectric Properties of Temperate and Tropical Soil Minerals from Ion Polarizabilities using the Clausius – Mosotti Equation*, Soil Sci. Soc. Am. J., 68, 1780-1785 (2004)

- [13] W. T. Coffey, Yu P. Kalmykov and J. T. Waldron, “*The Langevin Equation with Application in Physics, Chemistry and Electric Engineering*”, world scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore, (1996);
- [14] R. Teixeira de Souza, M. M. A. de Jesus, J.C. Dias and L. R. Evangelista, *Reorientation effect and electrical current in a weakly anchored nematic cell*, Phys.Rev. E, 80, 041702 (2009);
- [15] L.-Y. Chen, S.-H Chen, C.-W. Hao, *The optical bounce effect of the chiral-homeotropic cell*, proceedings of the 5th Asian Symposium on Information Display, ASID, 171-175 (1999);

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Os resultados relatados nesse trabalho indicam que a técnica de transmitância óptica de luz polarizada mostra-se de fundamental importância na caracterização termo e eletro - óptica de CL com diferentes tipos de confinamento. Essa caracterização é de relevância vital na aplicação de dispositivos eletro – ópticos e fotônicos constituídos por esse tipo de material.

O trabalho deixa claro que a determinação das temperaturas de transição N-I de cristais líquidos confinados pode ser feita pelo método das múltiplas derivadas, de forma rápida e funcional e que os resultados obtidos por esse meio são coerentes com os valores relatados na literatura.

A redução na temperatura crítica do CL E7, quando confinado em cavidades microvolumétricas, está associada a uma variação na pressão inter-cavidade decorrente da diferença no coeficiente de expansão volumétrica do CL e do polímero.

Pode estar associada, ainda, a outros fatores supostos, tais como ancoramento seletivo, solubilidade seletiva e interação intermolecular existente entre as moléculas de CL e as moléculas da matriz polimérica, o que acarreta a saída do ponto eutético da mistura, tendo como consequência uma alteração no intervalo nemático.

O fato de o ponto eutético ser um ponto de equilíbrio instável, torna necessária a caracterização por completa dos compósitos ou misturas líquido- cristalinas, antes de sua aplicação comercial.

A densidade de misturas líquido - cristalinas eutéticas tem um decaimento não linear com o aumento da temperatura, podendo apresentar mesofases nemáticas diferentes no intervalo de temperatura.

Os resultados obtidos por meio de transmitância óptica possibilitam a utilização de CL confinados em cavidades microvolumétricas como sensores de temperatura, podendo estes ser usados em processos de controle e automação industrial.

No que diz respeito à espectroscopia de impedância, conclui-se que se trata de uma ferramenta poderosíssima no estudo das propriedades elétricas de materiais líquido - cristalinos e poliméricos, sendo a permissividade elétrica, um parâmetro microscópico de acesso relativamente simples.

O trabalho deixa claro que independente da temperatura, da intensidade da energia de ancoramento e o ângulo de torção das amostras estudadas, para uma tensão de 100mV, a permissividade elétrica de uma amostra líquido cristalina eutética confinada entre duas placas paralelas, pode ser satisfatoriamente descrita pelo modelo teórico de Debye, mesmo em temperaturas muito próximas da temperatura de transição N-I tanto na fase nemática quanto na fase isotrópica.

Para o caso em que a mistura eutética está confinada em gotas microvolumétricas, a permissividade elétrica resultante é a superposição da contribuição de três elementos principais: translação de cargas livres no interior da gota; polarização das moléculas polares que compõem o meio polimérico e polarização das moléculas polares que compõem a mistura eutética líquido - cristalina.

Não foram observadas distorções no diagrama de Cole-Cole, de maneira que a permissividade elétrica pode ser descrita satisfatoriamente pela soma de cada contribuição dielétrica, todas elas descritas pelo modelo de Debye.

O circuito elétrico equivalente, pode ser representado por uma associação em paralelo de três capacitores (um para cada elemento de relaxação dielétrica) e um resistor, ligados em série à um resistor de cabos externos e eletrodo.

Medidas de corrente elétrica confirmam a previsão teórica de que a intensidade de corrente elétrica depende fortemente da energia de ancoramento, e é tão intensa quanto menor for o comprimento de extrapolação L da célula.

Não obstante, o trabalho comprova que a corrente elétrica apresenta um salto nas proximidades da tensão crítica, podendo ser um elemento fundamental no estudo de efeitos de salto óptico observados em células nemáticas.

Embora o trabalho não tenha contribuído com a elaboração de um modelo de relaxação dielétrica alternativo ao modelo de Debye, resultados experimentais de medidas de resistência elétrica, capacitância e impedância elétrica em meios isotrópicos e anisotrópicos, confirma em primeira aproximação, o modelo fenomenológico de difusão e dispersão, apresentado por E. K. Lenzi ¹ et al. Isso leva a um futuro promissor no que diz respeito aos resultados coletados ao longo do período de doutoramento.

¹ LENZI, E. K. ; EVANGELISTA, Luiz Roberto ; BARBERO, G. . "Fractional Diffusion Equation and Impedance Spectroscopy of Electrolytic Cells". *Journal of Physical Chemistry. B*, v. 113, p. 11371-11374, 2009.

ANEXO 1 - RESPOSTA TERMO – ÓPTICA DO CL 5CB CONFINADO ENTRE DUAS PLACAS PARALELAS

As medidas desse anexo foram realizadas com o objetivo de confirmar a confiabilidade da técnica de transmitância óptica de luz polarizada na determinação da temperatura crítica de transição N-I de um CLT. O cristal líquido 5CB foi escolhido pelo fato de ser amplamente estudado e ter boa parte de seus parâmetros físicos já bem estabelecidos e devidamente relatados na literatura. Os valores obtidos, representados nas figuras de 1 a 3, são absolutamente coerentes e coincidentes com os relatados na literatura.

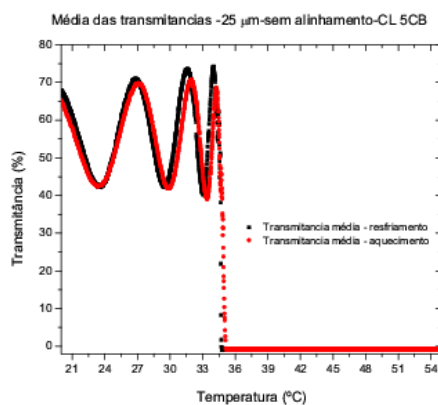
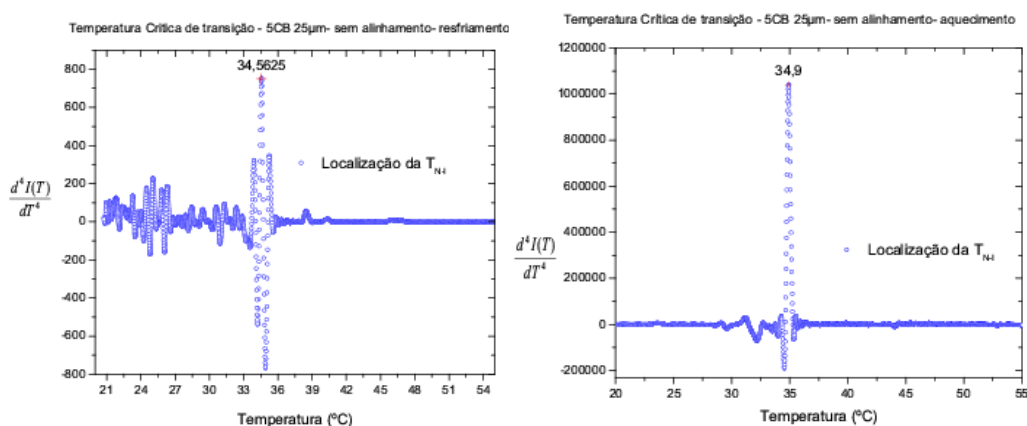


Figura 1 – Resposta Termo – óptica de uma célula sem tratamento de superfície, com 25 µm de espessura preenchida com CL 5CB.



Figuras 2 e 3. – Temperatura crítica de transição N-I (T_{N-I}) do CL 5CB fracamente ancorado confinado entre placas paralelas separadas por 25 µm. Resfriamento e aquecimento.

ANEXO 2- PUBLICAÇÕES

PHYSICAL REVIEW E **80**, 041702 (2009)

Reorientation effect and electrical current in a weakly anchored nematic cell

R. Teixeira de Souza, M. M. A. de Jesus, J. C. Dias, and L. R. Evangelista

Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá Avenida Colombo, 5790-87020-900 Maringá, Paraná, Brazil

(Received 31 March 2009; revised manuscript received 6 July 2009; published 7 October 2009)

A nematic cell subjected to a large electric field undergoes a molecular reorientation that affects the electrical current flowing through it. To analytically establish the dependence of the current on the applied voltage, the cell is considered as parallel of resistance, $R(t)$, and capacitance, $C(t)$, that are connected with the nematic director profile. This profile is determined in the quasistatic regime in which the nematic orientation follows the time variation in the external field normal to the cell plates without delay. The analysis performed for a weakly anchored cell shows that the current presents a peak when the applied voltage overcomes the threshold voltage for the transition of Fréedericksz at a critical time t^* as in the case of strong anchoring. For large voltages, $R(t) \rightarrow R_{\parallel}$ and $C(t) \rightarrow C_{\parallel}$, where $\parallel$ refers to the nematic director. We show that, for large enough time $t \gg t^*$, it is possible to connect the measured current with the extrapolation length characterizing the sample by means of simple analytical expressions. This connection can be used to experimentally estimate the anchoring energy by means of current measurements.

DOI: 10.1103/PhysRevE.80.041702

PACS number(s): 83.80.Xz, 66.10.-x, 82.45.Gj, 72.80.-r

I. INTRODUCTION

When an electric field applied to a uniformly oriented nematic liquid-crystal (NLC) sample overcomes the threshold field for Fréedericksz transition, reorientational effects strongly affect the electrical response of the cell [1–3]. In particular, the time response of the director to a stepwise electric field, which evidences the characteristic slow dynamics in weak anchoring situation [4], has to be taken explicitly into account to correctly investigate the orientation response of a weakly oriented nematic cell. If the liquid-crystalline cell can be considered as parallel of resistance, R , and capacitance, C , these quantities will vary as the deformation is induced by the external voltage [5–8]. In fact, the measured current flowing through the circuit may present a peak in correspondence to the threshold voltage as recently shown in strong anchoring situation [9]. If the anchoring is weak, it is expected that as the applied voltage increases with time the values of the resistance and the capacitance increase toward the values $R_{\parallel}$ and $C_{\parallel}$, where $\parallel$ refers to the nematic director $\mathbf{n}$ that represent the values of a uniformly oriented homeotropic sample because the molecules follow the orienting effect of the field in the entire sample [10]. This means that, for large enough applied voltage, it is possible to replace the original nematic cell by an equivalent cell with two identical halves having a hybrid orientation. This permits to obtain simple analytical expressions for $R(t)$ and $C(t)$ and consequently for the total current $I(t)$, which represent very well the exact quantities of the original cell. In this manner, the expression for the current can be written as a function of the extrapolation length and, in principle, could be used to estimate the anchoring energy of the cell directly from the current measurements.

This paper is organized as follows. In Sec. II, we present the formalism connecting R and C with the profile of the director in an NLC cell in the situation of weak anchoring for a sample in the shape of a slab limited by two identical surfaces. In Sec. III, the equations for the electrical problem are established and the temporal behavior of R , C , and I are

numerically investigated. In Sec. IV, the role of the anchoring energy is analytically investigated by means of the “hybrid cell” approximation. Some concluding remarks are drawn in Sec. V.

II. TILT ANGLE PROFILE OF AN NLC CELL IN WEAK ANCHORING

Let us consider a nematic sample limited by two parallel plates normal to the z axis, placed at $z = \pm d/2$. This sample having a surface area A is connected to the external power supply whose time-dependent electromotive force is $V(t)$ with a period $4T$. In this case, the nematic director will follow the time variation of the applied voltage. Consequently, the director field depends on z and t and, if only splay-bend deformations are allowed, it has components in the x and z directions. If $\theta(z, t)$ is the angle formed by $\mathbf{n}$ with the x axis, in the one constant approximation ($K_{11} = K_{33} = K$), the dynamical equation for $\theta(z, t)$ has the form

$$K \frac{\partial^2 \theta(z, t)}{\partial z^2} + \frac{\epsilon_a V^2(t)}{2d^2} \sin 2\theta(z, t) = \eta \frac{\partial \theta}{\partial t}, \quad (1)$$

where η is the coefficient of rotational viscosity of the nematic liquid crystal [11], and $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ is the dielectric anisotropy, where $\parallel$ and $\perp$ refer to the director orientation. In what follows, ϵ_a will be assumed as positive and the initial orientation is the uniform planar one. If T is greater than the characteristic time for the reorientation of the cell, $\tau = \eta d^2 / (\pi^2 K)$, the director will follow the field without delay. Using physical parameters typical of a liquid-crystalline material one obtains $\tau \approx 0.03$ s, such that $\tau \ll T$ (which is in the order of seconds) [9].

In this situation, the quasistatic regime is a good approximation and the director profile may be obtained by solving the equation:

$$\frac{\partial^2 \theta(z,t)}{\partial z^2} + \frac{\epsilon_a V^2(t)}{2Kd^2} \sin 2\theta(z,t) \approx 0, \quad (2)$$

with the appropriate boundary conditions for weak anchoring. To establish them, we assume identical surfaces in the Rapini-Papoular [12] approximation for the surface energy given by

$$f_{\text{surf}} = \frac{1}{2} W \sin^2(\theta_S - \Theta), \quad (3)$$

in which W is the anchoring strength, Θ is the tilt angle imposed by the surface, and $\theta_S(t) = \theta(\pm d/2, t)$ is the tilt angle at the surfaces. In this framework, for uniform planar anchoring ($\Theta=0$), the boundary condition to be satisfied by the solution of Eq. (2) is

$$\pm \frac{\partial \theta(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=\pm d/2} + \frac{1}{2L} \sin 2\theta \left(\pm \frac{d}{2}, t \right) = 0, \quad (4)$$

where $L=K/W$ is the extrapolation length. $\theta(z,t)$ has a maximum at $z=0$ denoted by $\theta(z=0,t)=\theta_M(t)$. The solution for Eq. (2) together with Eq. (4) can be put in the form

$$\int_{\theta_S(t)}^{\theta(z,t)} \frac{d\theta}{\sqrt{\sin^2 \theta_M(t) - \sin^2 \theta}} = \frac{1}{\xi(t)} \left(\mp z + \frac{d}{2} \right), \quad (5)$$

where “−” refers to the interval $-d/2 < z < 0$ and “+” to $0 < z < d/2$ and

$$\sin \theta_M(t) = \sin \theta_S(t) \sqrt{\left(\frac{\xi(t)}{L} \right)^2 \cos^2 \theta_S(t) + 1}, \quad (6)$$

where

$$\xi(t)^{-1} = \frac{\pi V(t)}{d V_{\text{th}}}$$

is the coherence length [2] and $V_{\text{th}} = \pi \sqrt{K/\epsilon_a}$ is the threshold voltage for the strong anchoring situation [13]. For computational purposes, we define $\sin \psi = \sin \theta / \sin \theta_M$, and for $z=0$, we obtain from Eq. (5) a relation connecting $\theta_M(t)$ with $\theta_S(t)$ in the form

$$\int_{\psi_S(t)}^{\pi/2} \frac{d\psi}{\sqrt{1 - \sin^2 \theta_M(t) \sin^2 \psi}} = \frac{d}{2\xi(t)}, \quad (7)$$

where $\psi_S(t) = \arcsin[\sin \theta_S(t) / \sin \theta_M(t)]$. Equations (6) and (7) can be solved for any t to determine $\theta_M(t)$ and $\theta_S(t)$, which, in turn, can be used in Eq. (5) to establish the tilt-angle profile $\theta(z,t)$.

For our analysis, the time dependence of the voltage shown in Fig. 1 has the form

$$V(t) = \kappa t \{ (\partial[t] - \partial[t-T]) + (2T-t)(\partial[t-T] - \partial[t-3T]) + (t-4T)\partial[t-3T] \}, \quad (8)$$

where $\partial[x]$ is the step function: $\partial[x]=0$ for $x<0$, and $\partial[x]=1$ for $x>0$, $\kappa=V_0/T$, and $V(t=T)=V_0$ is the amplitude of the applied potential. We limit our analysis to the positive cycle from $t=0$ at $t=2T$. The behavior of the director in the middle of the sample, $\theta_M(t)$, is affected by the electric force on the molecules. If the elastic forces are stronger than this

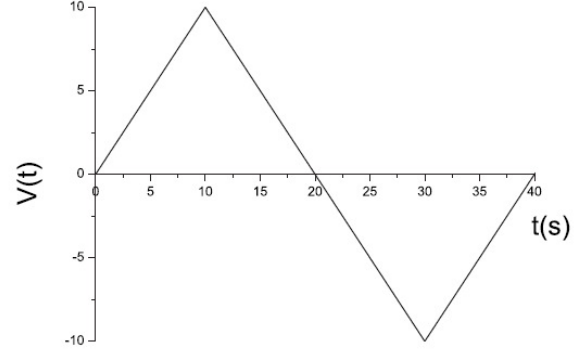


FIG. 1. Time dependent electric potential as given by Eq. (8) for $V_0=10$ V and $T=10$ s.

force, the director remains uniformly oriented. But since the voltage increases with time, a value of the electric force exists such that the uniform orientation becomes unstable, and the director field is deformed. This is the Fréedericksz transition, for which a threshold voltage can be obtained from Eq. (7) in the limit $\theta_M \rightarrow 0$. In weak anchoring situation we are considering here, the critical voltage V_{th}^* is given by

$$\cot \left[\frac{\pi V_{\text{th}}^*}{2 V_{\text{th}}} \right] = \frac{\pi L V_{\text{th}}^*}{d V_{\text{th}}}. \quad (9)$$

In Fig. 2, the roots of Eq. (9) are shown as a function of the ratio $2L/d$. One easily deduces that

$$\frac{V_{\text{th}}^*}{V_{\text{th}}} \rightarrow 1 \quad \text{as} \quad \frac{L}{d} \rightarrow 0$$

and

$$\frac{V_{\text{th}}^*}{V_{\text{th}}} \rightarrow 0 \quad \text{as} \quad \frac{L}{d} \rightarrow \infty.$$

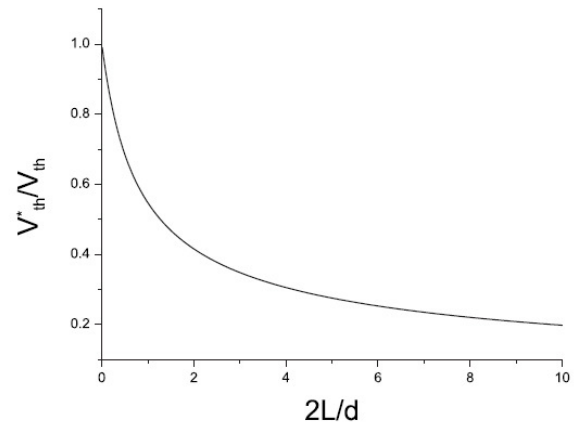


FIG. 2. Behavior of $V_{\text{th}}^*/V_{\text{th}}$ for different values of ratio $2L/d$ as predicted by Eq. (9). As expected, in the limit of strong anchoring, $V_{\text{th}}^* \rightarrow V_{\text{th}}$; in the extremely weak anchoring limit $V_{\text{th}}^* \rightarrow 0$.

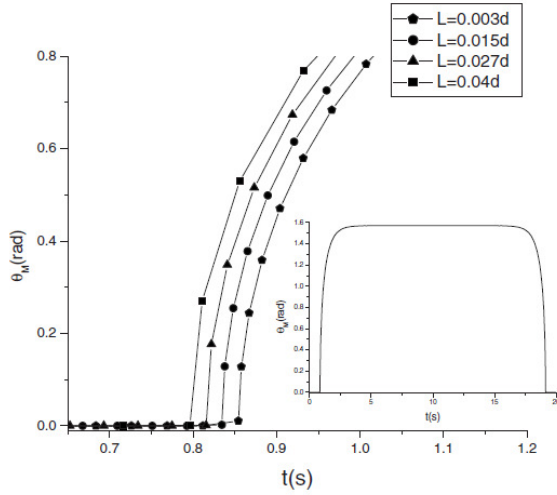


FIG. 3. Behavior of θ_M with t near t^* for different values of the extrapolation length L . The inset exhibits the interval $0 \leq t \leq 2T$.

We denote by t^* the critical time for which $V(t^*) = V_{th}$. Therefore, the dependence of θ_S and θ_M on t is not smooth. In fact, both $\theta_S(t)$ and $\theta_M(t)$ would have vertical tangents at $t = t^*$, and the first derivatives would be infinite. For the numerical analysis we use the physical parameters $V_0 = 10$ V, $\epsilon_{||} = 20.6\epsilon_0$, $\epsilon_{\perp} = 5.5\epsilon_0$, $\sigma_{||} = 10^{-10} (\Omega m)^{-1}$, $\sigma_{\perp} = 5\sigma_{||}$, $K = 10^{-11}$ N, $d = 5 \times 10^{-6}$ m, and $A = 10^{-4}$ m². The behavior of $\theta_M(t)$ is shown in Fig. 3 for a small interval near t^* and for the entire cycle ($0 \leq t \leq 2T$) (inset) for representative values of the extrapolation length L . The behavior of $\theta_S(t)$ is shown in Fig. 4 for the same set of parameters.

III. ELECTRIC CELL-FUNDAMENTAL EQUATIONS

To focus on the influence of the reorientation phenomenon on the electrical response of the sample, the role of the

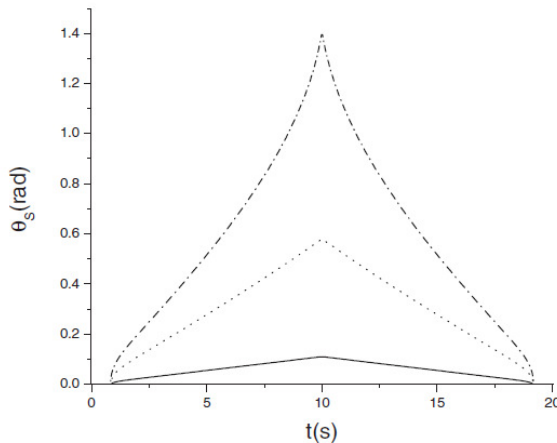


FIG. 4. Behavior of θ_S with t for the interval $0 \leq t \leq 2T$ for different values of the ratio $L/d = 0.003$ (solid), 0.015 (dot), and 0.025 (dash dot).

Debye layer [7,14] connected with the presence of ions responsible for the electrical conduction in liquid crystals will be neglected. In our analysis, we assume that the electrodes are perfectly conducting in such a manner that there is no confinement of the ions in the surface layers. In this case, the net bulk density of charge is zero. In the opposite case, where the electrodes are blocking, the ions are confined in a surface layer whose thickness is of the order of the Debye screening length. In this situation, the actual electric field in the sample is position dependent and has to be determined by solving the equation of Poisson. The analysis for this case is under study and will be published elsewhere. On the other hand, even if the sample may be considered as free of ions, both the conductivity and the dielectric susceptibility are inhomogeneous and anisotropic. This would imply that the electric field inside the sample should be nonuniform, and in the geometry we are considering it would be z dependent. In this manner, a coupling of the electric field and the nematic director could have a noticeable effect on the actual values of the tilt-angle field [15]. However, this effect is small on the saturation behavior of $\theta_M(t)$ and can be neglected here because the hybrid cell approximation used in Sec. IV works very well when $\theta_M(t) \approx \pi/2$, i.e., for $V > V_{th}$. Consequently, the electric field across the sample will be considered uniform and coinciding with the external one. In this situation, when an NLC is under the action of an external voltage, the sample can be faced as a parallel between a resistance and a capacitance. For an NLC sample in a uniform planar orientation, these quantities are simply $R_{\perp}$ and $C_{\perp}$. However, since the applied voltage is time dependent, the orientation of the molecules will change and R and C will become time-dependent functions. This time dependence comes from the tilt-angle distribution in the form

$$R(t) = \frac{1}{A} \int_{-d/2}^{d/2} \frac{dz}{\sigma_{\perp} + \sigma_a \sin^2 \theta(z,t)} \quad \text{and} \quad \frac{1}{C(t)} = \frac{1}{A} \int_{-d/2}^{d/2} \frac{dz}{\epsilon_{\perp} + \epsilon_a \sin^2 \theta(z,t)}, \quad (10)$$

where $\sigma_a = \sigma_{||} - \sigma_{\perp}$ is the anisotropy in the conductivity. For $t < t^*$, the sample is in a planar orientation and $\theta(z,t) = 0$; in this case, both the resistance and the capacitance have the usual form characteristic of isotropic materials, i.e.,

$$R(t) = R_{\perp} = \frac{d}{\sigma_{\perp} A} \quad \text{and} \quad C(t) = C_{\perp} = \epsilon_{\perp} \frac{A}{d}.$$

Likewise, it is expected [10] that for $t \gg t^*$, when $\theta(z,t) \rightarrow \pi/2$,

$$R(t) = R_{||} = \frac{d}{\sigma_{||} A} \quad \text{and} \quad C(t) = C_{||} = \epsilon_{||} \frac{A}{d}.$$

In fact, these limiting values are easily found in Fig. 5, where the behavior of the $R(t)$ [Fig. 5(a)] and $C(t)$ [Fig. 5(b)] is shown for some values of the ratio L/d . Notice that even if $C(t)$ and $R(t)$ are continuous quantity at $t = t^*$ the same is not true for their derivatives which present a jump at the transition time. Figure 5(b) resembles the cell capacitance behav-

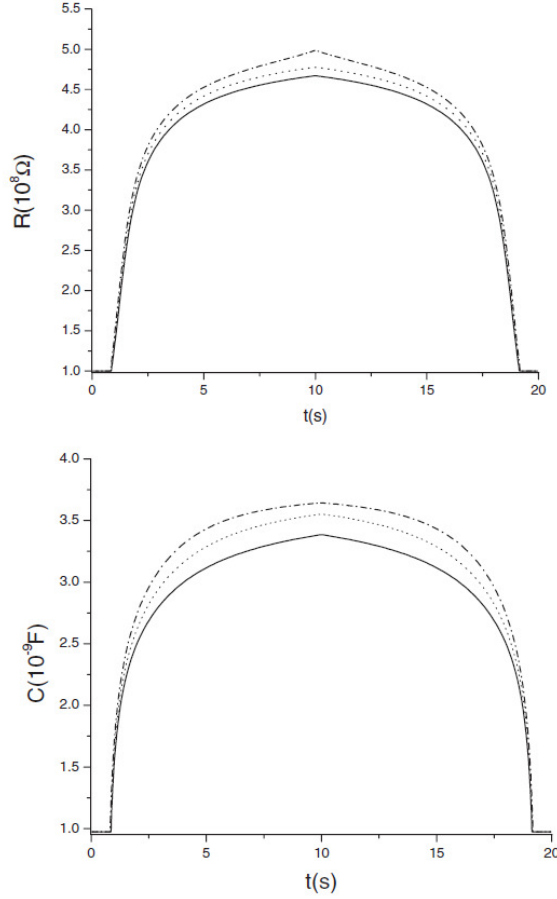


FIG. 5. $R(t)$ vs t and $C(t)$ vs t for the illustrative values of the ratio L/d shown in Fig. 4.

ior close to the N - I transition point as a function of the applied bias as shown in Ref. [16].

The total electric current flowing through the cell is given by

$$I(t) = \frac{V(t)}{R_{\text{eff}}(t)} + C(t) \frac{dV(t)}{dt}, \quad (11)$$

where

$$\frac{1}{R_{\text{eff}}(t)} = \frac{1}{R(t)} + \frac{dC(t)}{dt}$$

is the effective resistance in the sample. Therefore, we can separate the part of the current flowing through the resistance from the one flowing through the capacitor in the form represented by $I(t) = I_R(t) + I_C(t)$. In Figs. 6(a) and 6(b), $I_R(t)$ and $I_C(t)$ are, respectively, shown as a function of t . In Fig. 7, the temporal behavior of the total current is shown and exhibits a discontinuity in correspondence with the discontinuity in the derivative of the capacitance. The most common situation corresponds to $\sigma_a > 0$, differently from the illustrative

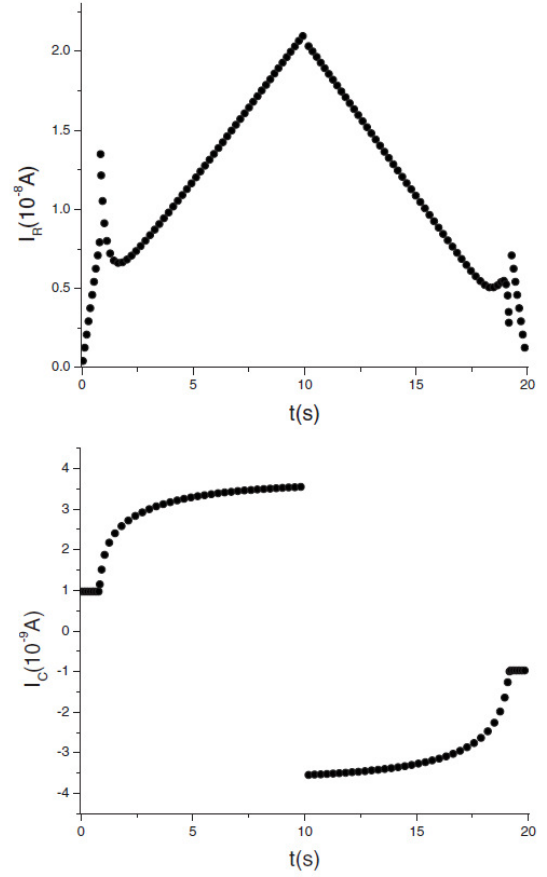


FIG. 6. Temporal behavior of the current in (a) the resistive part of the equivalent circuit and (b) in the capacitive part for $L = 0.015d$.

case we are considering here. In fact, the peak in the current is easier found when $\sigma_a < 0$. Furthermore, as we shall show below, for what concerns the analysis of the anchoring energy, the sign of σ_a does not change our results. Before proceeding, a remark about the numerical calculations is in order. They have been performed with the software MATHEMATICA. First, by using FINDROOT we have obtained $\theta_M(t)$ and $\theta_S(t)$ with an average accuracy of 10^{-6} . After that, we have obtained a first integral of Eq. (2) and, then, numerically solved the resulting first order differential equation. In this manner, the profile of the tilt angle $\theta(z, t)$ was obtained, and from these results, the capacitance and the resistance have been determined by numerical integration. Finally, by interpolation of the numerical data, with a very large number of points, we have obtained dC/dt with a good accuracy. All the calculations can be performed in a few minutes with a common PC.

IV. ROLE OF THE ANCHORING ENERGY

To explore the experimental connection between the measured current and the anchoring energy, we notice that when

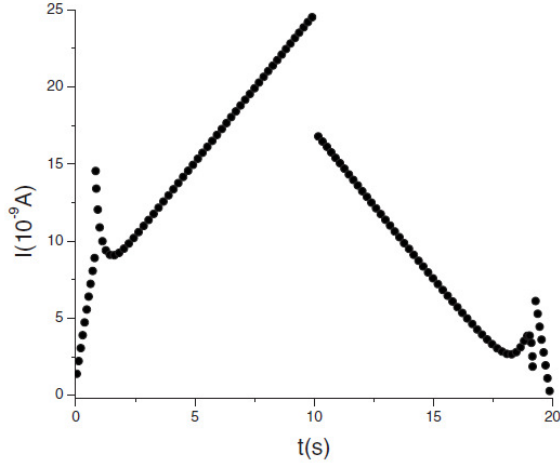


FIG. 7. Temporal behavior of the total current in the circuit in the cycle $0 \leq t \leq 2T$, $L=0.015d$.

$t \rightarrow T$ the applied voltage is much greater than the threshold voltage, and the center of the sample is essentially in a homeotropic alignment. Since the surfaces are identical, the situation for lower half of the cell is equivalent to a hybrid cell with one surface placed at $z=-d/2$, presenting a “pretilt” angle $\theta_S(t)$, and another surface located at $z=0$, in strong anchoring and such that $\theta(0,t)=\theta_M(t) \approx \pi/2$. The same “analogy” is valid for the upper half of the cell ($0 \leq z \leq d/2$) as shown in Fig. 8. This analogy permits to establish an analytical connection between the measured current $I(t)$ and the anchoring energy W , as we shall shown below.

For the hybrid cell described before, the tilt angle is approximately given by [2]

$$\theta(z,t) = \frac{\pi}{2} - 2 \arctan[s(t)e^{-(z+d/2)/\xi(t)}], \quad (12)$$

where

$$s(t) = \tan\left[\frac{\pi}{4} - \frac{\theta_S(t)}{2}\right].$$

The solution $\theta(z,t)$ is such that $\theta(-d/2,t)=\theta_S(t)$ and

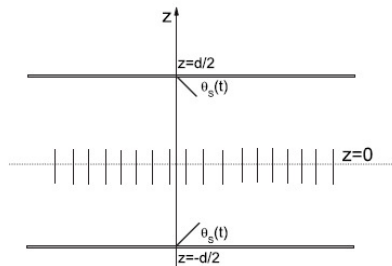


FIG. 8. Equivalent hybrid nematic cells. In the limit $\theta_M(t) \rightarrow \pi/2$ the center of the sample is in a “strong” homeotropic orientation, while the surface can be considered as having a pretilt $\theta_S(t)$.

$$\theta(0,t) \approx \frac{\pi}{2} - 2s(t)e^{-d/2\xi(t)} \approx \frac{\pi}{2} \quad (13)$$

because for $t \rightarrow T$, $V(T) \gg V_{th}$ and, consequently, $d \gg \xi(T)$. In this manner, the boundary condition at $z=0$ is satisfied in the limit we are considering. The solution involves now a pretilt angle which is truly the surface tilt angle given by Eq. (6) which, for $\theta_M = \pi/2$, is reduced to

$$\sin \theta_S(t) = \frac{L}{\xi(t)}. \quad (14)$$

By using Eq. (12) into Eqs. (10), we can perform the integrations to obtain

$$R(t) = R_{\parallel} - \frac{2\xi(t)}{A\sigma_{\parallel}} \sqrt{\frac{\sigma_a}{\sigma_{\perp}}} [\arctan X - \arctan Y] \quad (15)$$

for the resistance and

$$\frac{1}{C(t)} = \frac{1}{C_{\parallel}} - \frac{2\xi(t)}{A\epsilon_{\parallel}} \sqrt{\frac{\epsilon_a}{\epsilon_{\perp}}} [\arctan X - \arctan Y] \quad (16)$$

for the capacitance. In the above expressions, we have introduced the quantities

$$X = \frac{x_{\parallel} + (x_{\perp} - x_a)s(t)^2}{2\sqrt{x_a x_{\perp}} s(t)^2} \quad \text{and} \quad Y = \frac{x_{\parallel} e^{d/\xi(t)} + (x_{\perp} - x_a)s(t)^2}{2\sqrt{x_a x_{\perp}} s(t)^2}, \quad (17)$$

where $x_a = x_{\parallel} - x_{\perp}$ with $(x_{\parallel}, x_{\perp}) = (\sigma_{\parallel}, \sigma_{\perp})$ for the resistance and $(x_{\parallel}, x_{\perp}) = (\epsilon_{\parallel}, \epsilon_{\perp})$ for the capacitance. In Fig. 9, the temporal behavior of R and C , as predicted, respectively, by Eqs. (15) and (16), is shown in comparison with the exact values. The agreement for the resistance and for the capacitance is excellent for a large time interval. This means that for the time interval around $t=T$, Eqs. (15) and (16) are very good expressions for resistance and the capacitance of the cell. The total current in this time interval can be analytically determined and, in particular, at $t=T$ it becomes

$$I(T) = \frac{V_0}{R(T)} + V_0 \left[\frac{dC(t)}{dt} \right]_{t=T} + C(T) \frac{V_0}{T}, \quad (18)$$

where we have used $V(T) = V_0$ and $(dV/dt)_{t=T} = V_0/T$. Notice that $(dV/dt)_{t=T} = -V_0/T$, but in the present analysis it is enough to consider what happens in the interval $0 < t < T$. In Fig. 10 the total current calculated using Eqs. (15) and (16) into Eq. (11) is shown for the cycle $0 \leq t \leq 2T$. The agreement between the exact result and the approximated one is excellent for a very large time interval. This means that for the time interval $t \gg t^*$ all the $I(V)$ characteristics of the nematic cell in weak anchoring can be investigated by means of the “hybrid” cell model described above.

The analysis presented above is valid when $\theta_M(t) \rightarrow \pi/2$. Notice, however, that for $t \gg t^*$, $\theta_M(t)$ increases very rapidly and reaches this limiting value even for $t \ll T$ if the condition $T \gg t^*$ is fulfilled. Consequently, the expression for the total current at $t=T$ can be considered as very close to the exact one. This permits to use the measured current to estimate the

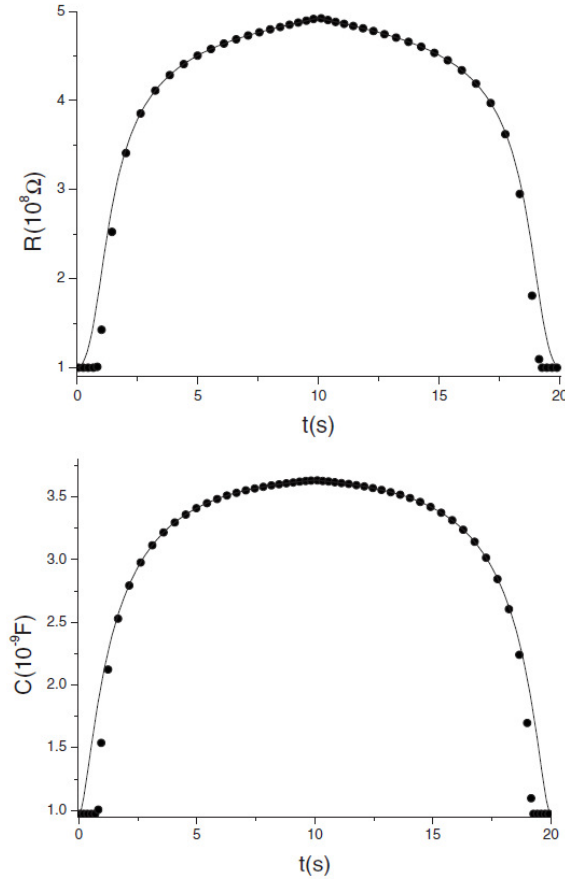


FIG. 9. (a) Comparison of the temporal behavior of the resistance as given by Eq. (15) (solid) with the exact value (dots). (b) The same for the capacitance, as given by Eq. (16) (solid). The curves were drawn for $L/d=0.025$.

extrapolation length of the sample. In fact, one can measure the current near to $t=T$, and by using the closed expression obtained for $R(T)$, $C(T)$, and $I(T)$, together with the nematic parameters, to obtain the ratio L/d . In Fig. 11, the behavior of the current at $t=T$ vs the ratio L/d is depicted to illustrate the dependence of the current on the anchoring energy of the sample for some particular set of values of the material parameters. For large values of the ratio L/d , i.e., for negligible anchoring energy, the entire sample tends to a homeotropic behavior and the current reaches a limiting value that corresponds to a horizontal asymptote [$I(T) \approx 23.5$ nA for the parameters we are considering]. Furthermore, the jump in the current near $t=t^*$ and near $t=T$ are not very sensitive to the value of the anchoring energy. This occurs because the discontinuity in the derivative of the capacitance has a negligible dependence on this ratio, as can be seen in Fig. 4. It is also possible to obtain an analytical expression for the current, in which the ratio L/d can be considered as a fitting parameter. First of all, using Eq. (14), it is easy to show that

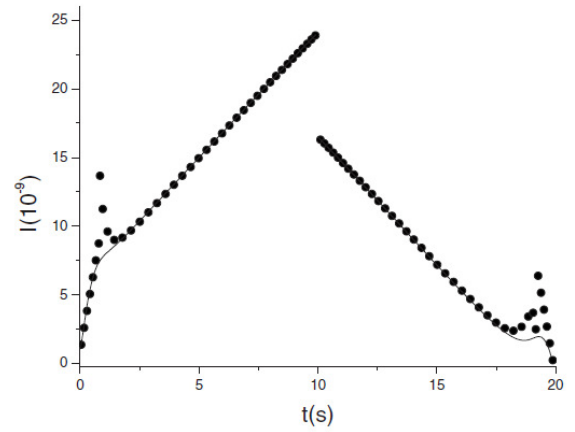


FIG. 10. Comparison of the temporal behavior of the total current obtained in the hybrid cell model (solid) with the exact values (dots) for $L/d=0.025$. Notice that the good agreement between the two curves is not restricted to the interval $t \approx T \approx 10$ s but extends to a large interval.

$$s(t) = \frac{L/\xi(t) - 1 + \sqrt{1 - [L/\xi(t)]^2}}{L/\xi(t) + 1 - \sqrt{1 - [L/\xi(t)]^2}}. \quad (19)$$

On the other hand, we notice that the time dependence of $R(t)$ and $C(t)$ comes exclusively from $\xi(t)$, i.e. $C(t)=C[\xi(t)]$ and $R(t)=R[\xi(t)]$. From the definition of $\xi(t)$ one easily obtains $d\xi(t)/dt = -[\xi(t)/V]dV/dt$. Therefore, according to the above model, the total current is given by

$$I[\xi(t)] = \frac{V(t)}{R[\xi(t)]} + \left\{ C[\xi(t)] - \xi(t) \frac{dC(\xi)}{d\xi} \right\} \frac{dV}{dt}, \quad (20)$$

valid for $t^* < t \leq T$ and can be compared with the measured current in order to obtain an estimation for the ratio L/d .

V. CONCLUDING REMARKS

The current-voltage characteristics of a weakly anchored nematic cell submitted to an external voltage changing lin-

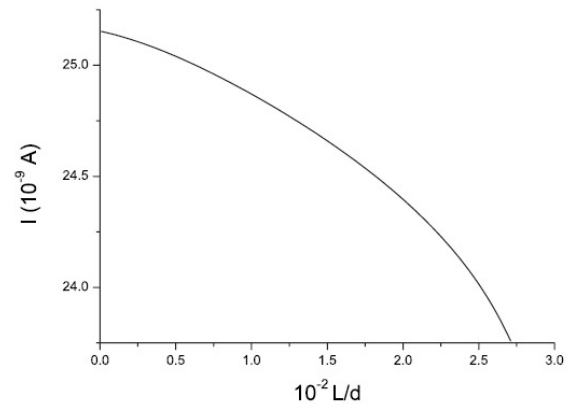


FIG. 11. $I(T)$ as given by Eq. (18) vs L/d .

early with the time, in the quasistatic approximation were analyzed. We have evaluated the contribution to the current related to the reorientation of the nematic molecules when the external voltage overcomes the critical voltage for the transition of Fréedericksz. As in the case of strong anchoring, the current in the external circuit presents a discontinuity at the threshold. We have shown that, at the saturation field, the resistance, R , and the capacitance, C , of the nematic cell reach the values $R_{\parallel}$ and $C_{\parallel}$, corresponding to a homeotropically oriented cell. To get information also on the anchoring strength, the problem was analyzed in the time interval for which $t > t^*$. Since in this interval, $\theta_M(t) \rightarrow \pi/2$ rapidly, it is possible to substitute the original cell by a cell formed by two halves in hybrid orientation. In this manner, the profile of the tilt angle is exactly obtained, thus avoiding numerical integrations for the determination of $R(t)$ and $I(t)$. Notice, however, that for $t \gg t^*$, $\theta_M(t)$ increases very rapidly and

reaches this limiting value even for $t \ll T$ if the condition $T \gg t^*$ is fulfilled. Consequently, the expression for the total current at $t = T$ obtained in the framework of this approximation can be considered as very close to the exact one. This permits to use the measured current to estimate the extrapolation length of the sample. In principle, one could measure the current near to $t = T$, and by using the closed expression obtained for $R(T)$, $C(T)$, and $I(T)$, together with the nematic parameters, could obtain the ratio L/d and, consequently, the anchoring strength characterizing the surfaces of the sample.

ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to G. Barbero (Italy) for helpful discussion and to the Brazilian Agencies (CNPq and Capes) for financial support.

-
- [1] H. J. Deuling, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. (Phila. Pa.)* **19**, 123 (1972).
 - [2] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* (Oxford University Press, Oxford, 1994).
 - [3] R. Barberi, F. Ciuchi, G. Lombardo, R. Bartolino, and G. E. Durand, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 137801 (2004).
 - [4] S. Faetti and P. Marianelli, *Phys. Rev. E* **72**, 051708 (2005).
 - [5] L. M. Blinov, E. P. Pozhidaev, F. V. Podgornov, S. A. Pikin, S. P. Palto, A. Sinha, A. Yasuda, S. Hashimoto, and W. Haase, *Phys. Rev. E* **66**, 021701 (2002).
 - [6] Shwu-Yun Tsay Tzeng, T. Y. Lin, R. H. Huang, J. J. Wu, and S. L. Wu, *Phys. Rev. E* **70**, 011712 (2004).
 - [7] R. Atasiei, A. L. Alexe-Ionescu, J. C. Dias, L. R. Evangelista, and G. Barbero, *Chem. Phys. Lett.* **461**, 164 (2008).
 - [8] J. M. S. Pena, I. Perez, V. Urruchi, J. C. Torres, and J. M. Otón, *Opto-Electron. Rev.* **16**, 189 (2008).
 - [9] R. Atasiei, A. L. Alexe-Ionescu, C. Dascalu, J. C. Dias, and R. Teixeira de Souza, *Phys. Lett. A* **372**, 6116 (2008).
 - [10] T. N. Ruckmongathan, P. Juneja, and A. R. Shashidhara, *Proceeding of ASID 2006*, 8–12 Oct, New Delhi (unpublished), p. 23.
 - [11] D. Meyerhofer, in *Introduction to Liquid Crystals*, edited by E. B. Priestley, P. J. Wojtowicz, and Ping Sheng (Plenum Press, New York, 1979).
 - [12] A. Rapini and M. Papoular, *J. Phys. (Paris), Colloq.* **30**, C4-54 (1969).
 - [13] G. Barbero and L. R. Evangelista, *An Elementary Course on the Continuum Theory for Nematic Liquid Crystals* (World Scientific, Singapore, 2001).
 - [14] G. Barbero, G. Cipparrone, O. G. Martins, and A. M. Figueiredo Neto, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 132901 (2006).
 - [15] I. W. Stewart, *The Static and Dynamic Continuum Theory of Liquid Crystals* (Taylor & Francis, London, 2004).
 - [16] P. Kumar, S. N. Patil, U. S. Hiremath, and K. S. Krishnamurthy, *J. Phys. Chem. B* **111**, 8792 (2007).

Dielectric measurements of composites formed by thermotropic liquid crystals and polymers

Hatsumi Mukai^{*}, Paulo R.G. Fernandes^{*}, Manoel M. A. de Jesus^{*}, Keila A. da Silva[†] and Edvani C. Muniz[‡]

^{*}Laboratório de Cristais Líquidos, Departamento de Física,

[†]2GMPC: Grupo de Materiais Poliméricos e Compósitos, Departamento de Química)

Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900 Maringá, Paraná, Brasil.

ABSTRACT

In this work we studied dielectric composites (MBBA+ Hidrogel-polyacrylamide; E7 + Polymer - NOA 65) using test devices consisting of capacitors with controlled area and thickness, as well as with temperature control. The advantage of the use of glass capacitors with such characteristics is that we can carry on the necessary impedance measurements as well as others techniques on the same samples, for instance optical microscopy and optical transmission. Optical microscopy allowed the study of the texture of the sample, the measurement of the optical transmittance, amongst others.

INTRODUCTION

When an electric field is applied across the faces of a parallel plate capacitor containing a dielectric, the atomic and molecular charges in the dielectric are displaced from their equilibrium position and the material is said to be polarized. There are several different mechanisms that can induce polarization in a dielectric upon the application of a field. There are two major polarization mechanism in polymeric material and in liquid crystalline structures that are studied by dielectric spectroscopy: 1) Polarization due the charge migration, and 2) polarization due to orientation of permanent dipoles, that hasn't an immediate answer to the electric field and involves cooperative motions of molecular segments in a viscous medium with time scales measurable by dielectric spectroscopy.

The dielectric spectroscopy is a functional technique in the electric characterization of materials and dielectric relaxation spectra have been studied extensively as an aid to understand molecular dynamics[1].

PDLCs (polymer-dispersed liquid crystal) are composites formed by the micro drops dispersion of liquid crystal in a solid matrix polymeric [2]. Study of dielectric behavior, structure, phase and glass transition, as well as the dynamic behavior of complex fluids confined has been very useful in fundamental investigation of condensed matter.

Hydrogels are materials based on hydrophilic

tridimensional network (3D) with wide technological applications. In the last decade, these applications have increased due to the confinement of materials such as liquid crystals, magnetic particles, enzymes, nano-structured particles, among others, in the 3D polymeric matrix of the hydrogel. These composites present, at the same time, the physical chemistry properties of hydrogels (optical isotropy, hydrophilicity, biocompatibility, etc.) and that associated to confined material in the 3D network. In this work, we present the dielectric behavior of two composites. One of them is formed by polyacrylamide (PAAm) hydrogel and thermotropic liquid crystal (MBBA) that reaches their mechanical stability in only seven days. This conquest is due to use of acetone in the hydrogel synthesis [4]. The second one is formed by liquid crystal (E7) dispersed in a polymer matrix (E7+NOA65) [3-5].

EXPERIMENTAL PROCEDURE AND SAMPLES

Measurements of the real (ϵ') and the imaginary (ϵ'') parts of the complex dielectric permittivity in the frequency range 100mHz to 1.5Mhz were performed using the device described in Figure 1, and we used the Impedance/Gain-phase Analyzer (Solartron 1260), at 24°C (accuracy of 0.1°C).

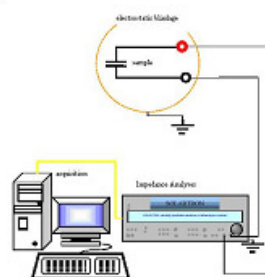


Figure 1 – Dielectric Spectroscopy setup [3].

The holder samples are cells formed by two glass substrates (each with 1.0 mm thickness) coated with a transparent and conducting film of tin oxide (SnO_2). The glass plates of the cells have no surface treatment. The dimensions of

LatinDisplay 2009

the cells are (35.0 x 14.5) mm and thickness of about 25 μm .

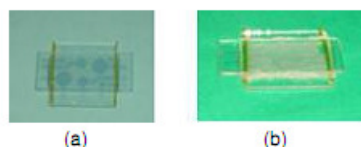


Figure 2 - Capacitor of glass: (a) empty; (b) filled out with a composite; Thickness $\sim 25 \mu\text{m}$; Bigger circular area $\sim 33 \text{ mm}^2$. (Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer, Campinas, SP).

We had been used PDLC films produced from the mixture of a Thermotropic Liquid Crystal E7 (Merck) and the polymer NOA-65 (Norland Labs), using the phase separation induced by polymerization (PIPS) [3]. The concentration of the compounds was 50% (E7) and 50% of "NOA 65".

For the synthesis of the hydrogels [4] and of the composites we prepared an aqueous solution (20% water and 80% acetone of the potassium periodate - KIO_4 - Vetec 700, $5.9 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$). The KIO_4 was used as the starter so that photopolymerization initiates. In synthesis, acrylamide monomer (AAm- Aldrich, 14, 866-5) was added with cross-linking agent MBAAm (N,N- methylene-bis-acrylamide - Plusone, 17-1304-02) and liquid crystals MBBA (N-(4-methoxybenzylidene)-4(butylaniline) - Riedel- De Haën Ag, 36320). The AAm, MBAAm and MBBA concentrations used in synthesis are given in table 1. The result solution was kept under agitation ($\sim 15 \text{ min.}$) until getting a homogeneous solution. After that, N_2 was bubbled for 15 min. to deoxygenation. The resultant solution was inserted in a glass capacitor with thickness of 25 μm . After the fulfilling of the capacitor, the sample was exposed to Hg vapor light ($\lambda = 254\text{-}580 \text{ nm}$) for 40 min. For characterization the samples were labeled according to the notation (A-M-X), where A, M is the molar concentration of AAm, MBAAm (%molar in relation to AAm) respectively and X the amount of MBBA (in %v/v).

Table 1- Concentration used for the synthesis of 3D hydrogels (A-M-X).

Hydrogel (2-1-X)	AAm (mol L ⁻¹)	MBAAm (mol L ⁻¹)	MBBA (% v/v)
(2-1-0.0)	2.0	0.02	0.0
(2-1-0.5)	2.0	0.02	0.5
(2-1-1.0)	2.0	0.02	1.0
(2-1-3.0)	2.0	0.02	3.0

In order to characterize the optical behavior of composites we used the polarized optical microscopy technique. Figure 3 shows a typical optical texture of PDLC for 50:50 composite in

the ON and OFF states.

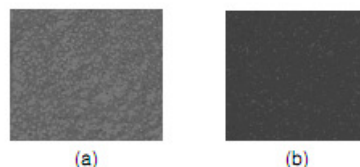


Figure 3 - Optical micrograph of PDLC; The image is from top surface; (a) ON state; (b) OFF state; $T = 25.0^\circ\text{C}$; Magnification of 50X [3].

The micrographics of hydrogel + MBBA composite are show in Figure 4. The birefringence presented by hydrogel MBBA systems can be attributed exclusively to the presence of the liquid crystal.

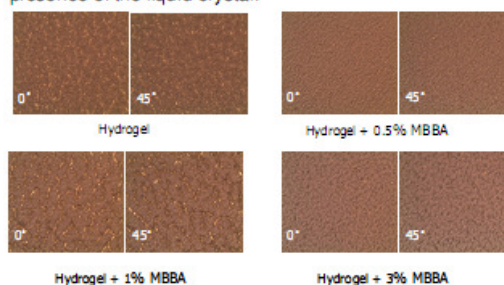


Figure 4 - Optical textures of the composites when observed between crossed polarizers [3].

In sense to verify the microscope structure of the composites we have been used the scanning electron microscopy. Figure 5(a) shows the typical micrographs of the PDLC surface. Figure 5(b) shows SEM images of the composite formed by hydrogel + 3% of MBBA.

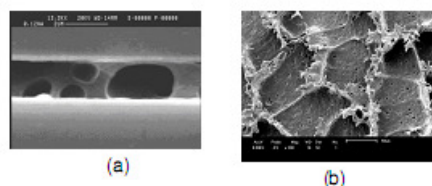


Figure 5 - SEM micrographs of the surfaces of (a) PDLC [2]. (b) Hydrogel + 1% of MBBA [3]. Magnification 500x.

Still with regard to measures with SEM, we observed the influence of the acetone [3] in the synthesis of hydrogel. By comparison Fig. 6(a) with SEM micrograph of pure hydrogel synthesized without acetone [4,5], one can see that the well-organized structures randomly distributed around the polymeric matrix pores are reduced. Then, the acetone plays a fundamental role in the increase of the porosity of the

polymeric matrix and, consequently, of their homogeneity.

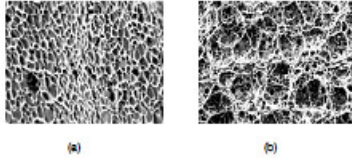


Figure 6 – Pictures by SEM of surface of hydrogels of PAAm without acetone; (a) 400 x; (b) 1000 x; Scale in the picture = 20 μm [3-5].

From physics of dielectrics [6], the complex relative permittivity is defined as:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_1(\omega) - j\epsilon_2(\omega)$$

where ϵ_1 and ϵ_2 are, respectively, the real and imaginary parts of ϵ^* , $\omega = 2\pi f$ (f is the frequency) and $j = (-1)^{1/2}$. By considering the PDLC cell as a simple RC parallel electric circuit the real and imaginary parts of ϵ^* are given by $\epsilon_1 = \frac{dC(\omega)}{\epsilon_0 A}$ and $\epsilon_2 = \frac{d}{\epsilon_0 \omega AR(\omega)}$ where d is the

thickness of the sample, A is the area of cell, ϵ_0 the permittivity of vacuum, $C(\omega)$ is the capacitance and $R(\omega)$ is the electric resistance of the sample as a function of frequency. Typically, energy dissipation is associated with electrical conduction, i.e. ohmic losses that is calculated from ϵ_2 component.

Figure 6 shows the dielectric behavior of PDLC. In these figures we note the existence of two relaxations processes; one by ionic movement of the order of 10^{-1} s and a second one by dipolar relaxation of the order of 10^{-5} s. As was expected, we also observed that these relaxations processes have no dependence with the areas of the capacitors. In order to compare the dielectric behavior of PDLC composite we made similar measurements by using the composite formed by hydrogel and MBBA liquid crystal. Figure 7 shows the behavior of real and imaginary components of the complex permittivity of composites formed by hydrogels and 1% of MBBA as a function of temperature. In order to fit the electric behavior of composites formed by hydrogel and liquid crystal Havriliak-Negami model was used [7].

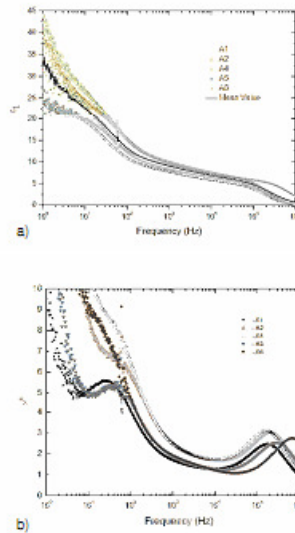


Figure 6 - (a) Real and (b) Imaginary components of the complex permittivity of PDLC (50:50) at 24.0°C inserted in capacitors of controlled areas with different shapes. Applied voltage = 1.0 V (rms); thickness of sample = 7.5 μm; A3=A6=14.53 mm²; A1=A4=43.59 mm²; A2=A5=29.06 mm² [2].

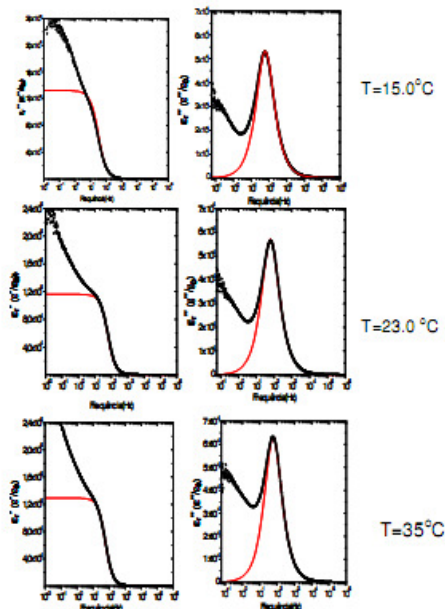


Figure 7 (a) Real component of electric permittivity (b) imaginary component of electric permittivity; Hydrogel (with acetone) + 1.0% of MBBA. Fitting with Havriliak-Negami model [3].

LatinDisplay 2009

FINAL REMARKS

SEM micrographs show that the hydrogels with confined MBBA become more homogeneous when the acetone is used in the synthesis of the hydrogel matrix. Then, the acetone plays a fundamental role in the increase of the porosity of the polymeric matrix and, consequently, of their homogeneity.

Dielectric behavior of the composites formed by NOA65/E7 and by hydrogel/MBBA has been investigated. SEM and POM micrographs show the typical drops structure and optical textures of this heterogeneous systems.

The composites present two relaxation processes: by ionic movement of the order of

10^{-1} s and by dipolar relaxation of the order of 10^{-5} s for PDLC and 10^{-1} s for hydrogel/MBBA.

The model of Havriliak-Negami has been described very well the electrical behavior of the hydrogel/MBBA composites between 30.0 Hz and 1.0 MHz.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank the financial support given by the Brazilian Agencies (INCT – FCx/ CNPq and Capes) and Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer, Campinas, SP to manufacture the capacitors.

REFERENCES

- [1] S. Yagihara, R. Nozaki, S. Takeishi and S. Mashimo, Evaluation of dielectric permittivity by dc transient current, J. Chem. Phys., Vol. 79, pp. 2419-2422 (1983);
- [2] M. M. A. de Jesus, PhD Thesis, in press, DFI/UEM (2009);
- [3] K. A. da Silva, Síntese e caracterização morfológica, óptica e elétrica do composto hidrogel/MBBA, Master Thesis, DQI/UEM (2009);
- [4] F. A. Aouada, M. R. Moura, P. R. G. Fernandes, A. F. Rubira, E. C. Muniz.: Optical and morphological characterization of polyacrylamide hydrogel and liquid crystal systems. European Polymer Journal, Vol 41, pp. 2134-2141 (2005).
- [5] F.A. Aouada, M. R. Moura, A. F. Rubira, E. C. Muniz, P. R. G. Fernandes, H. Mukai, A. C. F. Silveira, R. Itri, Birefringent hydrogels base don PAAm and lyotropic liquid crystal: Optical, morphological and hydrophilic characterization. European Polymer Journal, Vol 42, pp. 2781-2790 (2006).
- [6] R. Coelho, Physics of Dielectrics for the Engineer (Fundamentals Studies in Engineering 1), Elsevier, Amsterdam (1979).
- [7] K. Asami, Characterization of heterogeneous systems by dielectric spectroscopy, Prog. Polym. Sci. Vol 27, pp. 1617-1659 (2002).