

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

VERIDIANA GARCIA GUIMARÃES

**DINÂMICA DE MEIOS CONFINADOS:
DIFUSÃO E PROCESSOS DE
REORIENTAÇÃO EM ELETRÓLITOS
FRACOS**

Maringá

2019

VERIDIANA GARCIA GUIMARÃES

**DINÂMICA DE MEIOS CONFINADOS:
DIFUSÃO E PROCESSOS DE
REORIENTAÇÃO EM ELETRÓLITOS
FRACOS**

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Soares Zola

Maringá

2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

G963d	<p>Guimarães, Veridiana Garcia</p> <p>Dinâmica de meios confinados: difusão e processos de reorientação em eletrólitos fracos / Veridiana Garcia Guimarães. -- Maringá, PR, 2019. 96 f.color., figs.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Rafael Soares Zola. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2019.</p> <p>1. Fenômeno de adsorção-dessorção. 2. Superfícies não-idênticas. 3. Modelo PNP. 4. Alinhamento por campo elétrico. 5. Cristal líquido antiferroelétrico. I. Soares Zola, Rafael, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.</p> <p>CDD 23.ed. 530.132</p>
-------	---

VERIDIANA GARCIA GUIMARÃES

**DINÂMICA DE MEIOS CONFINADOS: DIFUSÃO E PROCESSOS DE
REORIENTAÇÃO EM ELETRÓLITOS FRACOS**

Tese apresentada à Universidade Estadual de
Maringá, como requisito parcial para a obtenção
do título de doutor.

Aprovado em: Maringá, 30 de outubro 2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Rafael Soares Zola
Programa de Pós-Graduação em Física - UEM
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Apucarana

Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Prof.^a Dr.^a Roberta Rarumy Ribeiro de Almeida
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Apucarana

Prof. Dr. Fernando Carlos Messias Freire
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Anderson Reginaldo Sampaio
Universidade Estadual de Maringá

*Dedico este trabalho aos meus
pais, João e Tereza.*

Agradecimentos

O processo para a obtenção da titulação que esta tese representa é longo, inconstante. Mas devido ao apoio de muitos, o processo chega ao fim. Assim, antes de agradecer aos colaboradores diretos, expresso minha gratidão pelo apoio, suporte e encorajamento de todos que estiveram e se fizeram presentes durante estes anos, e contribuíram para a conclusão deste.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rafael Soares Zola, agradeço imensamente pelo direcionamento e por todo ensinamento científico transmitido à mim, imprescindíveis no caminho até aqui. Obrigada pelo apoio, paciência, orientação, partilha, pela confiança depositada para a realização deste trabalho e pelo incentivo ao doutoramento sanduíche. Minha admiração ao profissional e à pessoa pela integridade, dedicação ao ensino e desenvolvimento científico.

Estendo os meus agradecimentos ao grupo de pesquisa em Fluidos Complexos, professores e colegas pelos esclarecimentos, discussões, e pelos momentos de descontração e partilha. Aproveito para agradecer também os amigos de pós-graduação pelo apoio e companheirismo de anos. Aos funcionários do Departamento de Física, coordenadores, e em especial a Mônica por toda atenção e ajuda.

Agradeço profundamente à minha família pelo amor. Aos meus pais, João Batista Guimarães Gomes e Tereza Garcia Gomes, agradeço por serem meu alicerce e me apoiarem em todos os momentos.

Às agências financiadoras deste projeto no Brasil, CAPES e Fundação Araucária. À agência CAPES pelo financiamento de um ano de Doutorado Sanduíche no Exterior.

Por último, mas não menos importante, gostaria de direcionar meus agradecimentos aos envolvidos durante o período de Doutorado Sanduíche nos Estados Unidos, no Instituto de Cristais Líquido e Materiais Avançados, que contribuíram de forma ímpar. Para isto, peço licença para direcionar os meus agradecimentos finais em Inglês à eles: First, I would like to thank Professor Doctor Antal Jáklí for accepting me in his research group and for giving me

the opportunity to develop experimental skills. His immense knowledge and enthusiasm for conduct scientific research motivated and made me enjoy the experience in the experimental field. I want to thank all the members of the group for their welcome and help during those 15 months. They made it less hard for me to be far from home. Thanks for the generosity and friendship: Jenieve, Matthew, Tetiana, Hemantha, Rony, Chenrun and Zoltan. Also, I would like to thank the AMLCI (Advanced Materials and Liquid Crystal Institute) at Kent State University for the laboratories and facilities infrastructure available in the period. To the people from AMLCI, staff and students, my gratitude for the reception and welcome.

"A satisfação está no esforço e não apenas na realização final."

Mohandas Karamchand Gandhi

Resumo

As dinâmicas originadas por interfaces líquido/sólido em sistemas confinados que contenham partículas dispersas (neutras ou carregadas) são estudadas teoricamente quando as interfaces líquido/sólido apresentam dinâmicas não-idênticas para o fenômeno de adsorção-dessorção. Em um contexto paralelo, a dinâmica na interface é estudada experimentalmente no alinhamento e nas propriedades eletro-ópticas de um *display* de cristal líquido antiferroelétrico dopado com corante de rápida resposta. No caso das partículas neutras a investigação considera diferentes *kernels* não-singulares nas equações cinéticas para as superfícies limitantes, em que os processos de quimissorção e fisissorção podem ser considerados pela escolha adequada dos *kernels*. A influência das superfícies na distribuição iônica é realizada por meio do modelo de Poisson-Nernst-Planck ao se considerar equações cinéticas não-idênticas para o processo de adsorção-dessorção como condições de contorno para os eletrodos. Em ambos os casos encontramos que uma superfície pode afetar drasticamente o comportamento da superfície oposta, e de todo o sistema, promovendo uma distribuição não-simétrica. Realizamos também uma abordagem inicial sobre o efeito de paredes não-idênticas na espectroscopia de impedância. Estas abordagens estão relacionadas a contextos experimentais, e podem ser aplicadas em diversos cenários como sistemas biológicos e de matéria condensada em geral. Experimentalmente, realizamos alinhamento uniforme em escala macroscópica de finas células de cristal líquido antiferroelétrico combinando ancoramento apropriado na interface líquido/sólido e tratamento com campo elétrico. Um *display* livre de polarizadores formado por dois filmes de cristal líquido antiferroelétrico na fase esméctica C quiral, que pode ser utilizado para comutar luz transmitida entre estados de menor e maior intensidade é demonstrado.

PALAVRAS-CHAVE: Fenômeno de adsorção-dessorção. Superfícies não-idênticas. Modelo PNP. Alinhamento por campo elétrico. Cristal líquido antiferroelétrico.

Abstract

The dynamics originated by liquid/solid interfaces are considered in two contexts: in confined systems of dispersed neutral and charged particles are theoretically studied when the interface liquid/solid presents non-identical dynamics for the adsorption-desorption phenomena. In a parallel context, the interface dynamic is experimentally studied in the alignment and electro-optical properties of a fast dye-doped antiferroelectric liquid crystal display. In the case of neutral particles the investigation considers different non-identical kernels in the kinetic equations at the limiting surfaces, where the chemisorption or physisorption process can be accounted by a suitable choice of kernels. The influence of the surfaces on the ionic distribution is performed in the framework of the Poisson-Nernst-Planck model by taking into account non-identical kinetic equations for the adsorption-desorption process in the boundary conditions for electrodes. We also present an initial approach about the effect of non-identical surfaces to the impedance spectroscopy. In both cases we found that one surface can drastically affect the behavior of the opposite surface and of the whole system, promoting a non-symmetric distribution. These approaches are closely related to experimental contexts, and can be applied in several scenarios such as biological and condensed matter systems in general. Experimentally, we achieve uniform alignment on a macroscopic scale of thin cells of antiferroelectric liquid crystal with the combination of proper anchoring in the interface liquid/solid and electric field treatment. A polarizer-free display built of two films of dye-doped antiferroelectric liquid crystals in their anticlinic chiral smectic C phase that can be used to switch the transmitted light intensity between dark and bright states is demonstrated.

KEYWORDS: Adsorption-desorption phenomena. Non-identical surfaces. PNP model. Electric field alignment. Antiferroelectric liquid crystal.

Lista de Abreviaturas e Siglas

CL Cristal líquido

N Nemático

N* Nemático quirral

Ch Colestérico

SmA Esmético A

SmC Esmético C

SmC* Esmético C quirral

SmC_A* Esmético C quirral antiferroelétrico

AFE Antiferroelétrico

SmAP_F Esmético A ferroelétrico de moléculas do tipo banana

SmCP_F Esmético C ferroelétrico de moléculas do tipo banana

SmCP_A Esmético C antiferroelétrico de moléculas do tipo banana

PNP Poisson-Nernst-Planck

LCDs *Displays* de cristal líquido

PDLC *Display* de cristal líquido disperso em polímero

SSFLC Cristal líquido ferroelétrico estabilizado por superfície

ITO Óxido índio e estanho

FE Ferroelétrico

LED Diodo emissor de luz

Lista de Símbolos

- j Densidade de corrente
- ρ Densidade de partículas neutras
- ρ_0 Densidade inicial de partículas neutras
- N Número de partículas
- σ Densidade superficial de partículas adsorvidas
- κ Tempo característico de adsorção
- τ Tempo característico de dessorção
- τ_a Tempo característico do efeito memória
- \mathcal{L} Transformada de Laplace
- \mathcal{G} Transformada de Laplace da densidade superficial de partículas adsorvidas
- \mathcal{K} Transformada de Laplace do *kernel*
- n Densidade de partículas carregadas
- V_0 Potencial elétrico externo aplicado
- V Potencial elétrico na célula
- q Carga do elementar
- ε_0 Permissividade do vácuo
- ε Constante dielétrica do material

k_B Constante de Boltzmann

T Temperatura

D Coeficiente de difusão

ω Frequência angular

λ_0 Comprimento de Debye

Ψ Densidade efetiva de partículas carregadas

Σ Densidade superficial efetiva de partículas carregadas adsorvidas

Z Impedância dielétrica

I Corrente elétrica

Q Variação temporal da quantidade de carga elétrica

Ξ Densidade total de carga na superfície

S Área do eletrodo

E Campo elétrico

\mathcal{R} Parte real da impedância elétrica

\mathcal{X} Parte imaginária da impedância elétrica

σ_Z Potencial químico

ε_Z Constante dielétrica

ϵ Constante dielétrica complexa

ϵ' Parte real da constante dielétrica complexa

ϵ'' Parte real da constante dielétrica complexa

C Capacitância

f Frequência

θ Ângulo de inclinação em relação a normal

Lista de Figuras

1.1	Representação esquemática de algumas fases do cristal líquido termotrópico.	21
2.1	Comportamento temporal de $\sigma_0(t)$ e $\sigma_d(t)$ vs. $t^* = 4t/\tau_D$, para diferentes parâmetros, quando ambas superfícies apresentam adsorção química.	34
2.2	Comportamento de $\rho(z, t)/\rho_0$ vs. $Z = z/d$ para alguns tempos característicos, quando ambas superfícies apresentam adsorção química com diferentes parâmetros.	35
2.3	$(\Delta z)^2$ versus $t^* = 4t/\tau_D$, para superfícies apresentando processo de adsorção química com parâmetros distintos entre as superfícies.	37
2.4	Representação esquemática do sistema para o caso em que ocorre adsorção química na superfície em $z = 0$ e adsorção física em $z = d$	38
2.5	Comportamento temporal de $\sigma_0(t)$ e $\sigma_d(t)$ versus $t^* = 4t/\tau_D$ quando $\mathcal{K}_0(s) = 1/\tau_0$ e $\mathcal{K}_d(s) = 1/((s + 1/\tau_a)\tau_d\tau_a)$	42
2.6	Comportamento temporal de $\rho(z, t)/\rho_0$ versus $Z = z/d$ quando $\mathcal{K}_0(s) = 1/\tau_0$ e $\mathcal{K}_d(s) = 1/((s + 1/\tau_a)\tau_d\tau_a)$	43
2.7	Comportamento temporal de $\rho(z, t)/\rho_0$ versus $Z = z/d$ quando $\mathcal{K}_0(s) = 1/\tau_0$ e $\mathcal{K}_d(s) = 1/((s + 1/\tau_a)\tau_d\tau_a)$, considerando $\tau_d/\tau_0 = 1$, $\tau_D/\tau_0 = 5$, $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 0.1$ e $\tau_a/\tau_0 = 3.5$	44
2.8	$(\Delta z)^2$ versus $t^* = 4t/\tau_D$, para superfícies com mecanismos de adsorção distintos, uma superfície apresenta processo de adsorção química e a superfície oposta processo de adsorção física.	45
3.1	Comportamentos temporais de $\Sigma_1(t)$ e $\Sigma_2(t)$ para superfícies limitantes apresentando diferentes processos de adsorção-dessorção. As variações dos parâmetros κ e τ apresentados são tais que, $\kappa_1\tau_1 = \kappa_2\tau_2$	55

3.2	Comportamento espacial de $\Psi(Z, t)$ em diferentes intervalos de tempo para superfícies limitantes apresentando diferentes processos de adsorção-dessorção. As variações dos parâmetros κ e τ apresentados são tais que, $\kappa_1\tau_1 = \kappa_2\tau_2$	56
3.3	Comportamento do potencial elétrico $V(Z, t)$ através do volume em diferentes intervalos de tempo para superfícies limitantes apresentando diferentes processos de adsorção-dessorção. As variações dos parâmetros κ e τ apresentados são tais que, $\kappa_1\tau_1 = \kappa_2\tau_2$	57
3.4	Parte real, $\mathcal{R}(\omega)$ e imaginária, $\mathcal{X}(\omega)$, da impedância <i>versus</i> $\text{Log}(\omega)$ para as células de superfícies limitantes não-idênticas.	62
3.5	Logarítmo da parte real, ϵ' e imaginária, ϵ'' , da constante dielétrica complexa <i>versus</i> $\text{Log}(\omega)$ para as curvas de impedância apresentadas na Fig. 3.4.	63
4.1	Representação esquemática da simetria molecular da fases SmC e SmC*, e da estrutura helicoidal SmC*.	67
4.2	Ilustração dos três estados estabilizados para a estrutura de cristal líquido na fase SmC _A *.	69
4.3	Texturas microscópicas entre polarizadores cruzados da célula de $5\mu\text{m}$ de CS4000 dopado com corante azul.	70
4.4	Ilustração dos alinhamentos resultantes da combinação de ancoramento e alinhamento na superfície dos eletrodos e, tratamento com campo elétrico AC durante resfriamento de uma célula, à partir da transição de fase I-SmA através da fase SmC* até a fase SmC _A *	73
4.5	Ilustração das texturas resultantes após alinhamento, em que um dos polarizadores cruzados é alinhado com o diretor. À esquerda, no estado ferroelétrico, enquanto um campo elétrico é aplicada e, à direita, no estado antiferroelétrico.	74
4.6	Exemplificação do princípio de comutação eletro-óptica para o <i>display</i> de CL AFE dopado com corante dependente de um polarizador.	75
4.7	Esquema ilustrativo das camadas e orientações dos diretores para as duas configurações possíveis para o <i>display</i> de dupla camada.	77
4.8	Imagens macroscópicas dos <i>displays</i> de camada dupla de cristal líquido antiferroelétrico dopado com corante independente de polarizadores, para as configurações perpendiculares e paralelos, com campos <i>off</i> e <i>on</i>	79

4.9	Dependência temporal da voltagem aplicada durante a comutação entre os estados <i>off/on</i>	80
-----	--	----

Sumário

1	Introdução	16
2	Superfícies Adsorventes Não-idênticas: Adsorção-dessorção de Partículas Neutras	23
2.1	Dinâmica de Meios Confinados: Difusão e Cinética de Superfícies	24
2.2	O Modelo	26
2.3	Adsorção Química	30
2.4	Adsorção Química e Física	37
3	Superfícies Adsorventes Não-idênticas: Adsorção-dessorção de Partículas Iônicas	47
3.1	Modelo PNP: Difusão de Íon em Meios Confinados	48
3.2	O Modelo	49
3.3	Resultados e Discussões	53
3.3.1	Processo de adsorção-dessorção de íons para $\kappa_1\tau_1 = \kappa_2\tau_2$	54
3.3.2	Análise do Modelo no Âmbito da Espectroscopia Impedância	58
4	Materiais Dielétricos: Displays de Cristal Líquido Antiferroelétrico	65
4.1	Cristal Líquido Ferroelétrico e Antiferroelétrico	66
4.2	Materiais e Métodos	70
4.3	Resultados	71
4.3.1	Alinhamento Cristal Líquido Antiferroelétrico	71
4.3.2	Resposta Eletro-óptica na Presença de Um Polarizador	74
4.3.3	Resposta Eletro-óptica para Display de Camada Dupla Independente de Polarizador	76

5 Conclusão	82
Referências Bibliográficas	84

Capítulo 1

Introdução

O estudo da interface líquido/sólido desempenha papel importante em sistemas confinados, possibilitando um melhor entendimento da estrutura e dos fenômenos físicos presentes em interfaces pode ser a chave para o desenvolvimento e melhoramento de diversos sistemas físicos, químicos e biológicos. Biologicamente, vários processos em vivo dependem fortemente da retirada de moléculas de meios aquosos por superfícies, sejam essas membranas ou cartilagens e ossos. Na indústria, por exemplo, múltiplos processos sintéticos envolvendo líquidos requerem o uso de catálise por sólidos.

Sistemas confinados compostos por partículas neutras ou iônicas, podem ser encontrados em diversas geometrias de interesse. Há muitos anos estes vêm sendo investigados por meio do fenômeno de difusão. Reportado primeiramente de forma descritiva pelo botânico escocês Robert Brown em 1827 [1], o fenômeno de difusão foi observado durante um estudo de fertilização de plantas. Por meio de um microscópio, Brown observava grãos de pólen suspensos em água, quando notou um movimento irregular e incessante. Tal comportamento, conhecido como movimento browniano, veio a ser descrito formalmente anos mais tarde com a contribuição de diversos trabalhos, dentre os quais, os de Albert Einstein [2] e Marian Smoluchowski [3, 4]. Em certos sistemas confinados tais como meios porosos, o estudo do tempo de difusão é uma das principais ferramentas para explorar a geometria do sistema [5, 6] e efeitos memória [7, 8]. No âmbito biológico, processos em células vivas podem ser descritos através do fenômeno de difusão [9, 10]. Adicionalmente, tem-se investigado na literatura como o confinamento de partículas pode originar diferentes regimes difusivos, levando em certos casos, à difusão anômala. Dentre as literaturas podemos citar por exemplo, processos de difusão de partículas através de membranas, zeólitas [11] ou em

geometrias com bicos sem saídas [12, 13].

Outro fenômeno de grande interesse e de possível recorrência em sistemas confinados é o fenômeno de adsorção-dessorção nas superfícies limitantes. O processo de adsorção consiste da adesão de átomos, íons ou moléculas de gases, líquidos ou cristais líquido (adsorvatos) em uma superfície (adsorvente), formando um filme de adsorvato. Tem-se o conhecimento que a presença do processo afeta consideravelmente a dinâmica das partículas sujeitas à difusão no sistema [5]. Com uma vasta literatura devotada ao seu estudo, o fenômeno de adsorção teve suas primeiras observações qualitativas realizadas por Scheele em 1773 [14] e Fontana em 1777 [15], que reportaram alguns experimentos de captação de gases por carvão vegetal e argila. Langmuir [16] contribuiu nas descobertas e formulação do fenômeno, modelando um tratamento geral da cinética de reações em superfícies, obtido através de um estudo de adsorção de gases por superfícies planas de vidro, mica e platina.

O processo de adsorção-dessorção é empregado no processamento de vários produtos, como forma de adsorção seletiva por meio de catalise heterogênea e separação química. Além disso, aliado ao fenômeno de difusão, o processo de adsorção-dessorção tem papel importante também nos estudos envolvendo cristais líquido (CLs), como por exemplo, na investigação da conexão entre energia de ancoramento e fenômeno de adsorção nas superfícies limitantes [17, 18]. Em [19], para uma célula composta de cristal líquido e partículas neutras de corantes, foi observado que quando sujeita à irradiação de luz, ocorre um processo de reorientação das moléculas de cristal líquido na célula, devido a adsorção das partículas de corante pelas superfícies. Já o processo de adsorção de íons em cristais líquidos foi investigado em conexão com a degradação de células de cristal líquido [20, 21], neste último, uma série de experimentos foram realizados com intuito de analisar o efeito de purificação devido à degradação, indicando que as propriedades elétricas do material apresentaram melhora quando ocorria a adsorção de íons.

Outro contexto no qual a presença dos processos de difusão e adsorção-dessorção vêm sendo investigado é o da espectroscopia de impedância [22, 23]. O modelo mais utilizado, o qual prediz que a parte real da impedância elétrica é independente da frequência acima da frequência de relaxação, enquanto a parte imaginária diverge com $1/\omega$ no limite de voltagem dc, não condiz sempre com os dados obtidos experimentalmente. Diferentes modelos vem sendo propostos levando-se em conta a presença de íons, assim como o fenômeno de adsorção, que sem dúvidas pode ser considerado um dos principais mecanismos que levam a comportamentos fora do caso com eletrodos bloqueantes.

Em todos os aspectos abordados anteriormente, quanto aos contextos nos quais difusão e adsorção desempenham um papel fundamental em seus estudos, em sua maior parte os fenômenos de adsorção-dessorção são considerados iguais em suas superfícies limitantes. Como mostrado em [24], nessas condições o resultado é uma distribuição simétrica das partículas no sistema confinado. Contudo, há de se considerar que experimentalmente não se é possível afirmar que existe total semelhança das superfícies limitantes que compõem estes sistemas, sendo que o uso e condições externas podem alterá-las de diversas formas. Nos estudos [25, 26, 27], por exemplo, os sistemas apresentam processos adsorptivos com comportamentos não idênticos, havendo diferentes condições de contorno em geometrias confinadas. Assim, tomando-se em conta as circunstâncias mencionadas, propomos nos Capítulos 2 e 3, o desenvolvimento matemático para descrever sistemas confinados de superfícies não idênticas, considerando-se, respectivamente, sistemas compostos por partículas neutras e iônicas. Em ambos os capítulos, fenômenos de adsorção-dessorção são abordados teoricamente por meio de equações cinéticas, introduzidas como condições de contorno para cada superfície do sistema. Assim como em [17], será realizado o acoplamento destas equações a equação de difusão. No Capítulo 2 em particular, utilizamos um *kernel* não-singular na equação cinética, o que permitirá, de acordo com a escolha do *kernel*, selecionar um mecanismo diferente de adsorção, química ou física, que seja relevante para o processo, assim como foi empregado em [7]. As equações fundamentais para o desenvolvimento do modelo serão apresentadas na introdução do capítulo.

Como resultado, no Capítulo 2 apresentamos o comportamento das densidades de partículas neutras nas superfície e no volume. Foram considerados os casos em que ambas superfícies possuem mecanismos iguais (adsorção química) e diferentes (adsorção química e física) para vários cenários, nos quais os tempos característicos de adsorção-dessorção são diferentes entre as superfícies. Adicionalmente, calculamos os desvios quadráticos das distribuições de partículas no volume, a fim de caracterizar os regimes difusivos resultantes, oriundos da presença de dinâmicas não idênticas nas paredes do sistema. O conteúdo do Capítulo foi publicado na forma de artigo na revista *Soft Matter* em 2015. Este tem como título, *Unusual diffusing regimes caused by different adsorbing surfaces* [28].

No Capítulo 3, o sistema considerado é agora composto por partículas iônicas livres, que estão sujeitas à adsorção pelos eletrodos das superfícies limitantes. Para tal, levamos em consideração o modelo de Poisson-Nernst-Planck para descrever a difusão de partículas carregadas, que será apresentado na primeira seção do capítulo. As equações cinéticas paras

as superfícies serão escritas independentemente para cada uma, assim, será possível atribuir valores distintos aos tempos característicos, o que permitirá a ocorrência de dinâmicas não idênticas entre elas. Aqui, as equações cinéticas representam apenas o mecanismo de adsorção química e, o cálculo será desenvolvido considerando o sistema sob ação de campo elétrico externo (corrente alternada). Como resultado ao modelo matemático desenvolvido para a célula eletrolítica, apresentamos o comportamento das densidades de íons adsorvidos pelas superfícies, no volume e do perfil do potencial elétrico através do material. O modelo apresentado no Capítulo foi publicado na revista *Journal of Electroanalytical Chemistry* em 2017, no artigo intitulado, *Symmetry breaking in an electrolytic cell under AC field and non-identical adsorbing surfaces* [29]. As características do sistema abordado aqui, coincidem com as condições presentes na espectroscopia de impedância, método empregado na caracterização elétrica de materiais dielétricos. Desta forma, apresentamos na última seção do capítulo respostas à espectroscopia de impedância na presença de superfícies não idênticas no processo de adsorção de íons. Tal conexão, foi investigada em diversos trabalhos para sistemas de superfícies idênticas nos âmbitos de difusão usual e anômala [22, 30, 31].

Considerando ainda sistemas confinados e o caráter fundamental de interfaces nestes, consideramos um contexto paralelo em que a dinâmica de interfaces é conectada ao processo de reorientação de moléculas de cristal líquido. Material dielétrico de grande interesse, devido a vasta aplicação tecnológica, cristais líquido são empregados na fabricação de *displays*, mostradores em português, como em dispositivos visuais e/ou tácteis de informações transmitidas ou armazenadas. A primeira observação da fase líquido-cristalina foi feita por Otto Lehman em 1887, que durante a investigação de transições de fases em substâncias, visualizou, por meio de microscópio polarizado, que uma das substâncias ia de um líquido translúcido à leitoso (turvo) antes de cristalizar. Otto sugeriu que esta poderia ser uma nova fase da matéria, no entanto, o primeiro relatório sistemático sobre cristais líquidos veio a ser apresentado pelo químico e botânico austríaco Friedrich Reinitzer, em 1888 [32, 33, 34].

Cristais líquido (CLs) termotrópicos são compostos orgânicos, com moléculas anisométricas de tamanho moderado ($\sim 2 - 5$ nm), que podem ser apresentadas em formas do tipo bastonete, disco, ou ainda, do tipo banana (*bent-shape*). Devido à forma alongada das moléculas, e sob condições adequadas, podem apresentar ordem orientacional e alinharem-se, em média, à uma direção preferencial. A direção média adotada pelas moléculas é chamada diretor, que usualmente é descrita pelo vetor unitário $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, que também define o eixo óptico. Quando as moléculas tem seus diretores alinhados em uma direção preferencial, temos a

chamada fase nemática (N), Fig. 1.1(a). É possível ainda, que além da ordem orientacional, ganhem também ordem posicional, o que é o caso das fases esmélicas, geralmente formadas abaixo da fase nemática ou até mesmo logo após a fase isotrópica. Assim, devido à ordem posicional as moléculas na fase esmélica apresentam-se organizadas em uma estrutura de camadas. Cada camada configura um líquido bidimensional: as moléculas estão confinadas à camada, que em primeira aproximação é tomada como incompressível, mas possuem liberdade de mover sob a influência de agitação térmica. Existem diferentes tipos de fases esmélicas, dentre elas podemos citar a fase esmélica A (SmA), Fig. 1.1(b), que em cada camada é essencialmente um CL nemático em duas dimensões, sendo o diretor paralelo a direção normal. Outra fase que iremos citar ocorre quando o diretor do CL, ainda no mesmo arranjo da fase SmA, apresenta um ângulo de inclinação com a direção normal, chamada de fase esmélica C (SmC), representada esquematicamente na Fig. 1.1(c) [35, 36, 37, 38].

A presença de propriedade quiral nas moléculas de cristal líquido gera novas mesofases, seja ela intrínseca ou adicionada por meio de dissolução, levam a quiralidade do nível molecular ao mesoscópico formando estruturas helicoidais. A definição para quiralidade em objetos foi dada por Lord Kelvin, e diz que um objeto quiral não pode ser superposto a sua imagem especular [37]. No caso de um cristal líquido nemático, a fase formada por moléculas quirais é a fase nemática quiral ou colestérica, representada por N* ou Ch, respectivamente. O asterisco na sigla representa a presença de quiralidade no meio. Em um colestérico as moléculas são arranjadas em camadas, como em um CL esmélico, sendo que o alinhamento da fase nemática é remanescente na camada, Fig. 1.1(d). Assim, neste caso o diretor (eixo longo) encontra-se paralelo ao plano da camada, sofrendo pequenos desvios correspondente à direção da camada adjacente devido a projeção da cauda (formada por grupos metil - CH₃) fora do plano da molécula, que é essencialmente plana, produzindo uma estrutura helicoidal que se move perpendicular a orientação do diretor [39].

Para a estrutura da fase SmC, a presença de quiralidade nas moléculas constituintes promove a polarização espontânea (P_s) a nível macroscópico no sistema. Para a mesofase esmélica C quiral (SmC*), a combinação entre inclinação do diretor (que é mantida) e quiralidade é responsável pela origem da polarização macroscópica espontânea na mesofase. Tal assunção foi feita por R. B. Meyer, em 1975, onde por meio um argumento simples quanto a simetria da fase, descreveu a ocorrência de polarização espontânea na fase SmC* [40]. Uma discussão mais detalhada quanto a ocorrência da polarização espontânea, e as propriedades ferroelétrica e antiferroelétrica na fase SmC* serão apresentadas em um seção introdutória

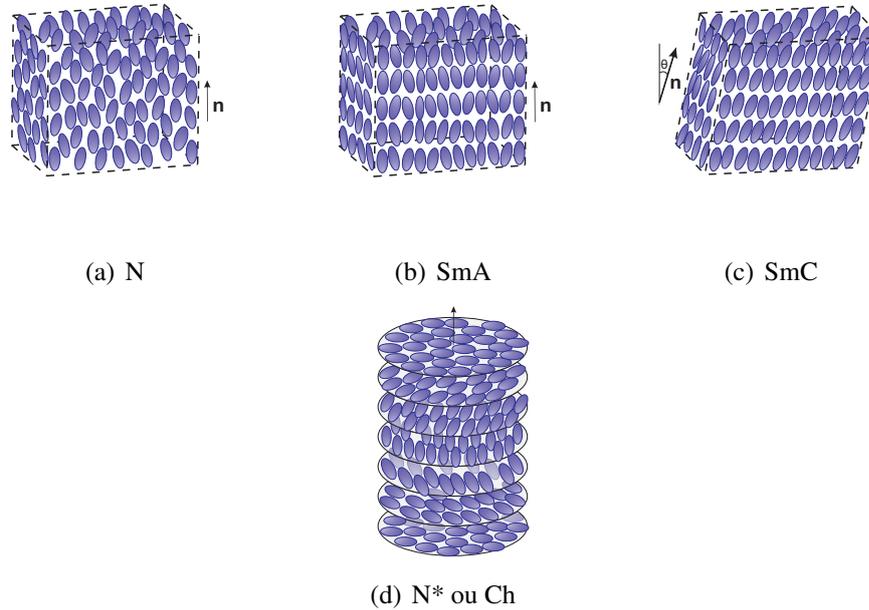


Fig. 1.1: Representação esquemática das fases para cristal líquido termotrópico: (a) fase nemática, (b) fase esmética A e (c) C, e (d) fase nemática quiral ou colestérica.

no Capítulo 4. Neste, propomos duas configurações para construção de *displays* utilizando cristal líquido antiferroelétrico (SmC_A^*), um *display* dependente de um único polarizador e outro livre de polarizadores. A redução do número de polarizadores para os *displays* só é possível devido à adição de corantes aos cristais líquidos. Heilmeyer et al. [41, 42], observou que corantes pleocroicos alinhavam-se paralelamente ao diretor do CL, o que levava a uma mudança de cor no *display* quando havia a comutação do diretor devido a presença de campos elétricos externos, o qual requeria apenas um polarizador ao invés de dois, como usualmente utilizado em dispositivos eletro-ópticos de cristal líquido sem corante.

O fator principal que nos incentivou a investigar à aplicação de CL antiferroelétrico (AFE) para a construção de *display* livre de polarizadores é a sua resposta rápida a comutação sob influência de campos elétricos. Sabe-se que materiais líquido cristalinos que apresentam fase esmética com inclinação do diretor, tais como: CLs com estados ferroelétricos (fase SmC^* formado por moléculas em forma de bastão [43], fases SmCP_F [44] e SmAP_F formados por moléculas banana não-quirais [45]), e antiferroelétricos (fase SmC_A^* formado por moléculas do tipo bastão [46] ou fase SmCP_A formado por moléculas do tipo banana [47, 48]), podem apresentar tempos abaixo de 1 *ms* para resposta eletro-óptica. Em

cristais líquido nemáticos, que vem sendo largamente empregados, este tempo de resposta é bem superior. No entanto, há um fator que vem limitando a aplicação de cristais líquido antiferroelétricos (CL AFE), a dificuldade em se obter um alinhamento adequado para uma resposta óptica, livre de defeitos. Assim, no Capítulo 4, iremos descrever o método utilizado, que combina ancoramento de superfície e campo externo para o alinhamento do CL aplicado ao *display*, que resultou em ótima qualidade e uniformidade.

O conteúdo expresso no Capítulo 4 está contido em artigo publicado na revista *Physical Review Applied* no ano de 2018, intitulado, *Fast Electro-Optical Switching of Dichroic Dye-Doped Antiferroelectric Liquid Crystals Without Polarizers* [49]. O trabalho foi desenvolvido durante o período de intercâmbio proveniente do Programa de Doutorado Sanduíche, realizado no Instituto de Materiais Avançados e Cristais Líquidos - em inglês, *Advanced Materials and Liquid Crystals Institute* (AMLCI), na *Kent State University*, Kent-OH, nos Estados Unidos, sob orientação do Prof. Dr. Antal Jákli.

Capítulo 2

Superfícies Adsorventes Não-idênticas: Adsorção-dessorção de Partículas Neutras

Sistemas confinados, nos quais há a difusão de partículas, podem ser encontrados em uma ampla variedade de geometrias. Tem-se sido investigado em diversas literaturas como o confinamento de partículas pode originar diferentes regimes difusivos, levando em certos casos, à difusão anômala [12, 13]. A presença dos processos de adsorção-dessorção nos sistemas podem afetar consideravelmente a dinâmica da difusão de espécies [5], fazendo com que sistemas físico-químicos tenham comportamentos muito complexos. Em cristais líquidos, a presença do processo pode levar a transições induzidas nas superfícies. Quando há adsorção modulada de corantes por meio de luz incidente, por exemplo, de acordo com a variação da modulação ocorre a reorientação do diretor, formando uma impressão na superfície que mostra as distorções no cristal líquido [50].

O fenômeno de adsorção de partículas, vem assim sendo foco de investigação em diferentes cenários. Neste capítulo, propomos um sistema constituído por partículas neutras sujeitas à processos de adsorção-dessorção pelas superfícies limitantes, sendo que tais serão consideradas não-idênticas. Os comportamentos distintos serão incorporados, seja através de diferentes mecanismos adsorventes, ou ainda, por meio de diferenças nos tempos característicos para os processos de adsorção-dessorção entre as superfícies. O desenvolvimento matemático apresentado aqui para o sistema permite um estudo das dinâmicas nas superfícies e no volume, e do regime difusivo decorrente do sistema confinado proposto.

2.1 Dinâmica de Meios Confinados: Difusão e Cinética de Superfícies

Partículas neutras em sistemas confinados podem se espalhar através do meio contínuo e estarem sujeitas as ações geradas pelas superfícies limitantes, como por exemplo o fenômeno de adsorção-dessorção. O fenômeno de transporte destas partículas, ou seja, de um soluto, ocorre devido aos movimentos térmicos casuais das moléculas de um fluido (à temperaturas acima do zero absoluto). O processo de difusão é assim, um fluxo homogenizador, fazendo com que por meio dos movimentos aleatórios, sistemas nos quais existam gradientes de concentração de uma substância, haja um fluxo de partículas que tende a homogenizar a dissolução. Para descrever a dinâmica de difusão, a lei fundamental, mais comumente utilizada é a Lei de Fick [51], um modelo matemático quantitativo na forma de equação diferencial, dada por

$$\mathbf{j} = -D\nabla\rho, \quad (2.1)$$

em que D é o coeficiente de difusão, um fator de proporcionalidade entre o fluxo e o gradiente de concentração, que depende das propriedades do meio. O sinal negativo da igualdade diz que o fluxo de difusão é dado no sentido oposto do gradiente.

Em um meio contínuo, no qual é considerado que a substância a se difundir é constante neste, ou seja, não é absorvida ou emitida pelo meio em que ocorre a difusão havendo a conservação do número de partículas, a equação de continuidade deve ser considerada. Seja N o número de partículas contidas no volume, a taxa de variação temporal será

$$\frac{dN}{dt} = \frac{d}{dt} \int \int \int_{\tau} \rho d\tau = \int \int \int_{\tau} \frac{\partial \rho}{\partial t} d\tau, \quad (2.2)$$

em que $\rho(\mathbf{r}, t)$ é a densidade de partículas em torno de um ponto \mathbf{r} para um tempo t , em um volume ideal τ limitado pela superfície $S(\tau)$. Assim, se indicarmos a densidade de corrente como sendo $\mathbf{j} = \rho\mathbf{v}$, em que \mathbf{v} é a velocidade das partículas se difundindo, podemos reescrever a igualdade anterior, como sendo

$$\frac{dN}{dt} = - \oint_{S(\tau)} \mathbf{j} \cdot \mathbf{n} dS = - \int \int \int_{\tau} \nabla \cdot \mathbf{j} d\tau, \quad (2.3)$$

sendo \mathbf{n} um vetor unitário normal à superfície $S(\tau)$ que aponta para fora desta. Combinando

as Eqs. 2.2 e 2.3, obtemos a equação de continuidade para um volume arbitrário τ , dada por

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0. \quad (2.4)$$

Ao substituir a equação da Lei de Fick na equação de continuidade obtemos a igualdade conhecida como equação de difusão usual,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - D \nabla^2 \rho = 0. \quad (2.5)$$

As equações apresentadas até aqui consideram a dinâmica do volume. No entanto, no caso de processos contidos nas superfícies limitantes, equações cinéticas que descrevam as dinâmicas dos processos são necessárias. Para o caso de uma amostra de espessura d , limitada, e na ausência de campos externos aplicados, na qual é considerada a ocorrência de adsorção das partículas pelas superfícies limitantes, a corrente de densidade de partículas que chegam a superfície está sujeita a condição de contorno que descreve o caso como,

$$j(+d/2, t) = -D \left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right)_{z=+d/2} = \frac{d\sigma}{dt}, \quad (2.6)$$

sendo σ a densidade superficial de partículas adsorvidas. Desta forma, a variação temporal na densidade de partículas adsorvidas deve ser igual à corrente de partículas que chegam às superfícies. Para descrever a dinâmica de adsorção decorrente desta variação temporal na densidade escreveremos uma equação cinética de balanço, dada por

$$\frac{d\sigma}{dt} = \kappa \rho(+d/2, t) - \frac{1}{\tau} \sigma(t), \quad (2.7)$$

em que κ é um parâmetro relacionado à taxa de adsorção e possui dimensão de comprimento/tempo, já τ é relacionado à taxa de dessorção e tem dimensão de tempo. Assim, a equação relaciona a densidade de partículas adsorvidas com a densidade volumétrica de partículas imediatamente à frente da superfície adsorvente, e as partículas adsorvidas previamente. No caso de superfícies bloqueantes, $j(\pm d/2, t) = 0$ para todo instante de tempo t , ou seja, as interações entre substrato e o material contido na amostra não são possíveis.

Para as seções seguintes deste e do próximo capítulo, nos quais consideraremos sistemas confinados sujeitos ao processo de adsorção-dessorção pelas superfícies, a condição de contorno será dada pela Eq. 2.7. Em especial neste capítulo, o efeito memória será incorporado

à equação cinética das superfícies limitantes. Fisicamente, a presença do comportamento de "memória" permite que as partículas ao sofrerem adsorção-dessorção, tenham uma memória do estado precedente. Esta pode ser de curto ou longo alcance, ou seja, caracterizando à natureza de uma quimissorção ou fisissorção. Para isto, iremos modificar a Eq. 2.7, introduzindo a integral de memória para um *kernel* não-trivial, desta forma,

$$\frac{d\sigma(t)}{dt} = \kappa\rho(+d/2, t) - \int_0^t \mathcal{K}(t - \tau)\sigma(\tau)d\tau, \quad (2.8)$$

em que para todo instante de $\tau = 0$ até $\tau = t$ contribuirá para a situação em t , uma vez que $\mathcal{K}(t)$ seja integrável. Desta forma, para a quimissorção, processo de curta memória no qual a partícula se liga quimicamente ao substrato e mantém este estado, o *kernel* a ser incorporado representa uma função localizada no tempo (processo Markoviano)[52], será,

$$\mathcal{K}(t) = \frac{1}{\tau^2}\delta(t/\tau), \quad (2.9)$$

que corresponde ao limite usual representado pela equação cinética, Eq. 2.7. Para o processo de adsorção física, relativo a interações do tipo Van-der-Walls entre substrato e partículas, o *kernel* proposto tem uma amplitude diferente de zero no tempo, sendo o efeito memória relevante para pequenos períodos de tempo [53]. Assim, será dado por

$$\mathcal{K}(t) = \frac{1}{\tau\tau_a}e^{-t/\tau_a}, \quad (2.10)$$

em que τ_a é um tempo característico conectado a memória do sistema. Estes *kernels* serão empregados nas próximas seções para investigar casos nos quais as superfícies limitantes possuem mecanismos iguais (quimissorção) com tempos característicos distintos e mecanismos distintos (quimissorção e fisissorção).

2.2 O Modelo

Para o sistema confinado contendo partículas neutras diluídas em líquido isotrópico, consideramos a configuração de uma amostra em forma de *slab* com espessura d . Não há limitação quanto a moção das partículas neutras, estas estão livres para difundir pelo volume da amostra e serem adsorvidas pelas superfícies do sistema. O problema será tratado de forma

unidimensional, de tal modo que as grandezas físicas dependerão apenas da coordenada z . Uma vez que não há paridade no sistema, optamos por dispor as superfícies limitantes posicionadas em $z = 0$ e $z = d$.

O regime difusivo das partículas em condição unidimensional, será regido pela equação de difusão, dada por

$$\frac{\partial \rho(z, t)}{\partial t} - D \frac{\partial^2 \rho(z, t)}{\partial z^2} = 0, \quad (2.11)$$

sendo $\rho(z, t)$ a densidade de partículas neutras e D o coeficiente de difusão.

Para resolvermos a equação anterior, utilizaremos da transformada de Laplace na sua variável temporal. A transformada de Laplace consiste em uma transformada integral no limite de 0 a ∞ , empregada principalmente para a solução de equações diferenciais. Sendo a função $\rho(z, t)$, definida no intervalo $0 \leq t < \infty$, com t e $\rho(z, t)$ reais. Logo, a função $\mathcal{L}\{\rho(z, t)\}$, é definida por meio da integral,

$$\mathcal{L}\{\rho(z, t)\} = \int_0^{\infty} e^{(-st)} \rho(z, t) dt.$$

A integral de Laplace converge, em geral, para s em uma certa região no plano complexo. Uma característica geral da integral é que esta região pode ser caracterizada por $\text{Re } s > \alpha$, sendo α uma constante real. Ou seja, a integral de Laplace converge à direita de uma certa reta vertical no plano s . Desta forma, tendo a notação adotada como sendo $\mathcal{L}\{\rho(z, t)\} = \rho(z, s)$, a transformada de Laplace da Eq. 2.11, será

$$\frac{d^2 \rho(z, s)}{dz^2} - \frac{s}{D} \rho(z, s) = -\frac{\rho_0}{D}, \quad (2.12)$$

em que $\rho_0 = \rho(z, t = 0)$, assumindo uma distribuição homogênea para $t = 0$. Sendo assim, a solução para a equação anterior, será dada por

$$\rho(z, s) = \frac{\rho_0}{s} + A(s) \sinh(\alpha z) + B(s) \cosh(\alpha z), \quad (2.13)$$

sendo $\alpha = \sqrt{s/D}$, $A(s)$ e $B(s)$ constantes a serem determinadas à partir das condições de contorno do sistema.

Para descrever a dinâmica existente nas paredes limitantes não bloqueantes e não idênti-

cas, a condição de contorno nas superfícies será

$$j(i, t) = D \left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right)_{z=i} = \frac{d\sigma_i(t)}{dt}, \quad (2.14)$$

em que $\sigma_{i=0,d}(t)$ é a densidade superficial de partículas adsorvidas. Desta forma, temos que a densidade de corrente das partículas que chegam às superfícies deve ser igual à variação temporal na densidade de partículas adsorvidas. As superfícies limitantes serão governadas então, por equações cinéticas distintas, nas quais poderá ser levado em consideração o efeito memória no fenômeno de adsorção-dessorção, introduzido através de *kernels*. Desta forma, teremos

$$\frac{d\sigma_0}{dt} = \kappa_0 \rho(0, t) - \int_0^t \mathcal{K}_0(t - \bar{t}) \sigma_0(\bar{t}) d\bar{t}, \quad (2.15)$$

para a superfície em $z = 0$, e

$$\frac{d\sigma_d}{dt} = \kappa_d \rho(d, t) - \int_0^t \mathcal{K}_d(t - \bar{t}) \sigma_d(\bar{t}) d\bar{t}, \quad (2.16)$$

em $z = d$, sendo $\sigma_0(t)$ e $\sigma_d(t)$ a densidade de partículas adsorvidas em $z = 0$ e $z = d$, respectivamente. Os parâmetros κ_0 e κ_d são conectados ao fenômeno de adsorção, relacionado ao tempo característico $\tau_{\kappa_i} = d/2\kappa_i$, enquanto, $\mathcal{K}_i(t)$ ($i = 0, d$), é o *kernel* que governa o fenômeno de adsorção-dessorção, de acordo com a função escolhida.

Ao aplicarmos a transformada de Laplace nas Eqs. 2.15 e 2.16, fazendo $\mathcal{G}(s) = \mathcal{L}\{\sigma(t)\}$ e $\mathcal{K}_i(s) = \mathcal{L}\{\mathcal{K}_i(t)\}$, obtemos

$$\begin{aligned} s\mathcal{G}_0(s) - \sigma_0(t=0) &= \kappa_0 \rho(0, s) - \mathcal{K}_0(s)\mathcal{G}_0(s), \\ s\mathcal{G}_d(s) - \sigma_d(t=0) &= \kappa_d \rho(d, s) - \mathcal{K}_d(s)\mathcal{G}_d(s). \end{aligned} \quad (2.17)$$

Uma vez suposto que inicialmente todas as partículas estão no volume, temos que $\sigma(t=0) = 0$. Desta forma, partindo da Eq. 2.17 e utilizando a Eq. 2.13, obtemos

$$\mathcal{G}_0(s) = \frac{\kappa_0 \rho_0}{s(s + \mathcal{K}_0(s))} + \frac{\kappa_0 B(s)}{s + \mathcal{K}_0(s)} \quad (2.18a)$$

$$\mathcal{G}_d(s) = \frac{\kappa_d \rho_0}{s(s + \mathcal{K}_d(s))} + \frac{\kappa_d A(s) \sinh(\alpha d)}{s + \mathcal{K}_d(s)} + \frac{\kappa_d B(s) \cosh(\alpha d)}{s + \mathcal{K}_d(s)}. \quad (2.18b)$$

Contudo, antes de escolhermos o *kernel* para realizar a transformada inversa, será ne-

cessário determinar as constantes $A(s)$ e $B(s)$. Para isto, precisamos utilizar a condição de contorno para a densidade de corrente, Eq. 2.13. Assim, para $i = 0$, podemos determinar que

$$A(s) = \kappa_0 \sqrt{\frac{s}{D}} \frac{(B(s)s + \rho_0)}{s(\mathcal{K}_0(s) + s)}. \quad (2.19)$$

Desta forma, para determinar a constante $B(s)$, introduzimos a equação de conservação do número de partículas dada por

$$\mathcal{G}_0(s) + \mathcal{G}_d(s) + \int_0^d \rho(z, s) dz = \rho_0 d \quad (2.20)$$

no espaço de Laplace. Substituindo a constante $A(s)$ em 2.20, podemos então, determinar $B(s)$. Consequentemente,

$$A(s) = \frac{\kappa_0 \rho_0 \sqrt{\frac{s}{D}} \left[-\kappa_d s + \kappa_d s \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + D \sqrt{\frac{s}{D}} (\mathcal{K}_d(s) + s) \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right]}{s \left[C_1 \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + C_2 \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right]},$$

$$B(s) = \frac{\kappa_d \rho_0 \left[\kappa_0 (\mathcal{K}_d(s) + s) \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + \kappa_d \left(\mathcal{K}_0(s) + s + \kappa_0 \sqrt{\frac{s}{D}} \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right) \right]}{s \left[C_1 \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + C_2 \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right]}, \quad (2.21)$$

com

$$C_1 = s [\kappa_d (\mathcal{K}_0(s) + s) + \kappa_0 (\mathcal{K}_d(s) + s)],$$

$$C_2 = \sqrt{\frac{s}{D}} d [\kappa_0 \kappa_d s + D (\mathcal{K}_0(s) + s) (\mathcal{K}_d(s) + s)].$$

Substituindo as constantes $A(s)$ e $B(s)$ nas Eqs. 2.18a e 2.18b, temos

$$\mathcal{G}_0(s) = \frac{\kappa_0 \rho_0 \left[-\kappa_d s + \kappa_d s \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + D \sqrt{\frac{s}{D}} (\mathcal{K}_d(s) + s) \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right]}{s \left[C_1 \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + C_2 \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right]} \quad (2.22)$$

e

$$\mathcal{G}_d(s) = \frac{\kappa_d \rho_0 \left[-\kappa_0 s + \kappa_0 s \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + D \sqrt{\frac{s}{D}} (\mathcal{K}_0(s) + s) \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right]}{s \left[C_1 \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + C_2 \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right]}. \quad (2.23)$$

Adicionalmente, ao realizar a substituição das constantes na Eq. 2.13, determinamos

$$\begin{aligned} \rho(z, s) = \frac{\rho_0}{s} & - \frac{\rho_0 s \left[\kappa_0 \alpha_d \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + \kappa_d \left(\alpha_0 + \kappa_0 \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right) \right] \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} z \right)}{s \left[C_1 \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + C_2 \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right]} \\ & + \frac{\rho_0 \kappa_0 \left[\sqrt{\frac{s}{D}} \kappa_d s \left(\cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) - 1 \right) + s \alpha_d \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right] \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} z \right)}{s \left[C_1 \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + C_2 \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right]}, \end{aligned} \quad (2.24)$$

sendo que $\alpha_0 = \mathcal{K}_0(s) + s$ e $\alpha_d = \mathcal{K}_d(s) + s$.

Por fim, para a análise da dinâmica do sistema, é necessário agora, escolher os *kernels* $\mathcal{K}_0(s)$ e $\mathcal{K}_d(s)$. As possíveis variações nas escolhas dos *kernels* serão abordadas nas seções seguintes.

2.3 Adsorção Química

Iremos abordar nesta seção o caso para o qual ambas superfícies limitantes apresentam o processo de adsorção química (quimissorção). Contudo, seus parâmetros (tempos característicos) não serão os mesmos, ou seja, a adsorção nas superfícies ocorrerá com tempos característicos diferentes.

O processo de adsorção química está conectado as interações químicas responsáveis pela formação de compostos químicos de superfícies e complexos de adsorção [54], por exemplo, estando diretamente conectado com a reatividade entre adsorvente e adsorvato. Portanto, o *kernel* que representa este processo não possui efeito memória, uma vez que a partícula adsorvida quimicamente pode sofrer reação ou dissociação, de forma que o composto resultante pode diferir daquele presente no volume, não podendo assim, ser recuperado pelo volume. No processo de quimissorção a molécula pode ser adsorvida ou dessorvida, mas em geral este processo não depende do estado precedente da molécula para acontecer, ou seja,

onde a molécula estava anteriormente não é relevante. Sendo assim, o *kernel* para o processo de adsorção química, será dado por

$$\mathcal{K}_i(t) = \frac{1}{\tau_i^2} \delta(t/\tau_i), \quad (2.25)$$

neste caso, mais precisamente, a sua transformada de Laplace

$$\mathcal{K}_i(s) = \frac{1}{\tau_i} \quad (2.26)$$

para $i = 0, d$, que, ao ser aplicada nas Eqs. 2.22 e 2.23, fornece

$$\mathcal{G}_0(s) = \frac{\kappa_0 \rho_0 \left[-\kappa_d s + \kappa_d s \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + D \sqrt{\frac{s}{D}} \left(\frac{1}{\tau_d} + s \right) \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right]}{s \left(C_1 \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + C_2 \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right)} \quad (2.27)$$

e

$$\mathcal{G}_d(s) = \frac{\kappa_d \rho_0 \left[-\kappa_0 s + \kappa_0 s \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + D \sqrt{\frac{s}{D}} \left(\frac{1}{\tau_0} + s \right) \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right]}{s \left(C_1 \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + C_2 \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right)}, \quad (2.28)$$

sendo as constantes

$$C_1 = s \left[\kappa_d \left(\frac{1}{\tau_0} + s \right) + \kappa_0 \left(\frac{1}{\tau_d} + s \right) \right],$$

$$C_2 = \sqrt{\frac{s}{D}} \left[\kappa_0 \kappa_d s + D \left(\frac{1}{\tau_0} + s \right) \left(\frac{1}{\tau_d} + s \right) \right].$$

Uma vez que $\mathcal{G}_i(s)$ é a transformada de Laplace de $\sigma_i(t)$, para determinarmos a densidade de partículas adsorvidas nas superfícies, precisamos calcular a transformada inversa de Laplace das Eqs. 2.27 e 2.28. Para isso, usamos a integral de Bromwich no plano complexo,

$$\sigma_i(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} e^{ts} \mathcal{G}_i(s) ds, \quad (2.29)$$

em que γ é a reta que delimita os polos da função a ser invertida, ou seja, delimita o intervalo

para qual a função é convergente. A solução da integral anterior é obtida através da teoria dos resíduos. Desta forma, é necessário determinar, primeiramente, os polos da função, que são encontrados ao se igualar o denominador de $\mathcal{G}_i(s)$ igual a zero. Neste caso, os denominadores da transformada de Laplace da densidade de partículas de ambas superfícies, $\mathcal{G}_0(s)$ e $\mathcal{G}_d(s)$ são iguais, e, portanto, possuem os mesmos polos, determinados ao se calcular

$$s \left\{ s \left[\kappa_d \left(\frac{1}{\tau_0} + s \right) + \kappa_0 \left(\frac{1}{\tau_d} + s \right) \right] \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + \sqrt{\frac{s}{D}} \left[\kappa_0 \kappa_d s + D \left(\frac{1}{\tau_0} + s \right) \left(\frac{1}{\tau_d} + s \right) \right] \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right\} = 0. \quad (2.30)$$

Sendo assim, temos um polo em $s = 0$ e polos periódicos, obtidos ao fazermos $s = -\beta_n^2$, que são dados por

$$\tan[X_n] = \frac{X_n \tau_D [4X_n^2 \tau_0 \tau_d (\tau_{\kappa_0} + \tau_{\kappa_d}) - \tau_D (\tau_0 \tau_{\kappa_d} + \tau_d \tau_{\kappa_0})]}{16X_n^4 \tau_0 \tau_d \tau_{\kappa_0} \tau_{\kappa_d} + \tau_D^2 \tau_{\kappa_0} \tau_{\kappa_d} - X_n^2 \tau_D (\tau_0 \tau_d \tau_D + 4\tau_{\kappa_0} \tau_{\kappa_d} (\tau_0 + \tau_d))} \quad (2.31)$$

em que $\tau_D = d^2/D$, $\tau_{\kappa_i} = d/2\kappa_i$ e $X_n = d\beta_n/2\sqrt{D}$, sendo β_n as raízes da equação de autovalores. Para calcularmos os resíduos, tomamos que

$$\begin{aligned} \text{Res}(s = 0) &= \lim_{s \rightarrow 0} (s + 0) \mathcal{G}_i(s) e^{ts}, \\ \text{Res}(s = -\beta_n^2) &= \lim_{s \rightarrow -\beta_n^2} (s - \beta_n^2) \mathcal{G}_i(s) e^{ts}, \end{aligned} \quad (2.32)$$

sendo $i = 0, d$ e $n = 1, 2, \dots + \infty$, uma vez que os polos são de primeira ordem.

Finalmente, a solução para $\sigma_0(t)$ e $\sigma_d(t)$ pode ser determinada através de um desenvolvimento em séries dos resíduos calculados, que na forma adimensional será dado por

$$\begin{aligned} \frac{2\sigma_i(t)}{\rho_0 d} &= \frac{2\tau_i \tau_{\kappa_j}}{\tau_d \tau_{\kappa_0} + (\tau_0 + 2\tau_{\kappa_0}) \tau_{\kappa_d}} \\ &- \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{4e^{-\frac{4X_n^2 t}{\tau_D}} \tau_i \tau_D \sin[X_n] [(4X_n^2 \tau_i - \tau_D) \tau_{\kappa_j} \cos[X_n] + X_n \tau_j \tau_D \sin[X_n]]}{2X_n \Theta_1 \cos[2X_n] + \Theta_2 \sin[2X_n]}, \end{aligned} \quad (2.33)$$

com

$$\begin{aligned}
\Theta_1 &= \tau_D^2(2\tau_0\tau_{\kappa_d} + 2\tau_d\tau_{\kappa_0} + \tau_{\kappa_0}\tau_{\kappa_d}) + 16\tau_0\tau_d\tau_{\kappa_0}\tau_{\kappa_d}X_n^4 \\
&\quad - \tau_D X_n^2(\tau_0\tau_d(\tau_D + 12\tau_{\kappa_0}) + 4\tau_{\kappa_d}(\tau_{\kappa_0}(\tau_0 + \tau_d) + 3\tau_0\tau_d)), \\
\Theta_2 &= 3\tau_D^2\tau_{\kappa_0}\tau_{\kappa_d} + 8\tau_0\tau_d X_n^4(\tau_D(\tau_{\kappa_0} + \tau_{\kappa_d}) + 14\tau_{\kappa_0}\tau_{\kappa_d}) \\
&\quad - \tau_D X_n^2(\tau_0(5\tau_d\tau_D + 2\tau_D\tau_{\kappa_d} + 20\tau_{\kappa_0}\tau_{\kappa_d}) + 2\tau_d\tau_{\kappa_0}(\tau_D + 10\tau_{\kappa_d})),
\end{aligned}$$

e com $j = d$ quando $i = 0$, e $j = 0$ quando $i = d$, tendo assim a equação para as duas superfícies. A densidade de partículas nas superfícies em função do tempo foi calculada considerando diferentes parâmetros, e o comportamento das densidades será abaixo apresentado, Fig. 2.1, e discutido.

Após a substituição dos *kernels* na Eq. 2.24, a densidade de partículas no volume é dada pela igualdade,

$$\begin{aligned}
\rho(z, s) &= \frac{\rho_0}{s} - \frac{\rho_0 s \left[\kappa_0 \left(\frac{1}{\tau_d} + s \right) \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + \kappa_d \left(\left(\frac{1}{\tau_0} + s \right) + \kappa_0 \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right) \right] \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} z \right)}{s \left(C_1 \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + C_2 \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right)} \\
&\quad + \frac{\rho_0 \kappa_0 \left[\sqrt{\frac{s}{D}} \kappa_d s \left(\cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) - 1 \right) + s \left(\frac{1}{\tau_d} + s \right) \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right] \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} z \right)}{s \left(C_1 \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + C_2 \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right)}. \quad (2.34)
\end{aligned}$$

Consequentemente, devemos aqui, também realizar a transformada inversa de Laplace para esta equação. O primeiro termo possui uma inversa simples, e resulta em

$$\mathcal{L}^{-1} \{ \rho_0/s \} = \rho_0. \quad (2.35)$$

Já o segundo e terceiro termos de $\rho(z, s)$ possuem o mesmo denominador que $\mathcal{G}_0(s)$ e $\mathcal{G}_d(s)$. Desta forma, a Eq. 2.30 ainda é válida, sendo apenas necessário calcular os resíduos para $s = 0$ e $-\beta_n^2$. Adicionalmente, o resultado final será dado pela inversa do primeiro termo acrescido à soma dos resíduos. A densidade de partículas adsorvidas pelas superfícies limitantes resulta em

$$\begin{aligned}
\frac{\rho(z, t)}{\rho_0} &= 1 - \frac{\tau_d\tau_{\kappa_0} + \tau_0\tau_{\kappa_d}}{\tau_d\tau_{\kappa_0} + (\tau_0 + 2\tau_{\kappa_0})\tau_{\kappa_d}} \\
&\quad - \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{2e^{-\frac{4X_n^2 t}{\tau_D}} X_n \tau_D [\lambda_1 + \tau_d(\lambda_2 \cos[2X_n Z] - X_n \tau_0 \tau_D (\sin[2X_n(1-Z)] + \sin[2X_n]))]}{2X_n \Theta_1 \cos[2X_n] + \Theta_2 \sin[2X_n]}
\end{aligned} \quad (2.36)$$

com $Z = z/d$, $\lambda_1 = \tau_0\tau_{\kappa_d}(-4X_n^2\tau_d + \tau_D) \cos[2X_n(1 - Z)]$ e $\lambda_2 = \tau_{\kappa_0}(-4X_n^2\tau_0 + \tau_D)$. A Fig. 2.2 apresenta o comportamento de $\rho(z, t)/\rho_0$ em função de $Z = z/d$ para alguns intervalos de tempos, sendo os parâmetros empregados os mesmos da Fig. 2.1.

Três situações distintas para o comportamento temporal nas superfícies limitantes são apresentadas na Fig. 2.1, um deles é o caso em que ambas as superfícies possuem os mesmo parâmetros, $\sigma_0(t) = \sigma_d(t)$, que neste gráfico encontra-se representado pelas curvas em círculos abertos e fechados. Como esperado, as curvas para as densidades coincidem, assim como foi apresentado em [17]. A Fig. 2.2(a) apresenta a distribuição das partículas no volume para o caso de superfícies idênticas, e conseqüentemente, em relação ao centro, há uma distribuição simétrica das partículas. Tendo como propósito analisar como a dinâmica das superfícies podem interferir no comportamento uma da outra, na Fig. 2.1 as curvas representadas por linhas sólidas e tracejadas, apresentam casos em que alguns parâmetros diferem entre as superfícies. As linhas sólidas mostram o caso para o qual a superfície localizada em $z = d$ possui um tempo de adsorção maior que a superfície oposta. Tal diferença nos tempos de adsorção entre as superfícies faz com que, após um intervalo tempo, ocorra a redução de σ_d , pois existe uma corrente de deriva na direção da superfície em $z = 0$.

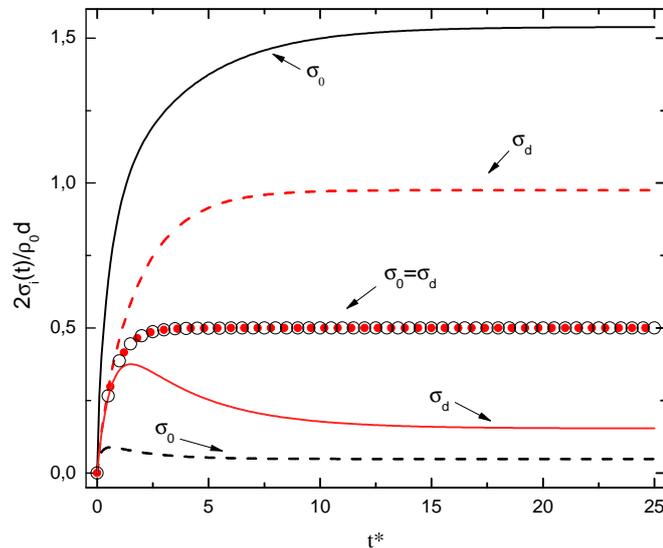


Fig. 2.1: Comportamento temporal de $\sigma_0(t)$ e $\sigma_d(t)$ vs. $t^* = 4t/\tau_D$. Os círculos abertos e fechados representam o caso em que $\tau_d/\tau_0 = \tau_{\kappa_0}/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 1$ e $\tau_D/\tau_0 = 4$. As linhas sólidas representam o caso em que $\tau_d/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 1$, $\tau_D/\tau_0 = 4$ e $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = 0.1$. As linhas tracejadas mostram o caso para $\tau_d/\tau_0 = 20$, $\tau_D/\tau_0 = 40$ e $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 10$. [28] - Reproduzido com permissão da revista *The Royal Society of Chemistry*.

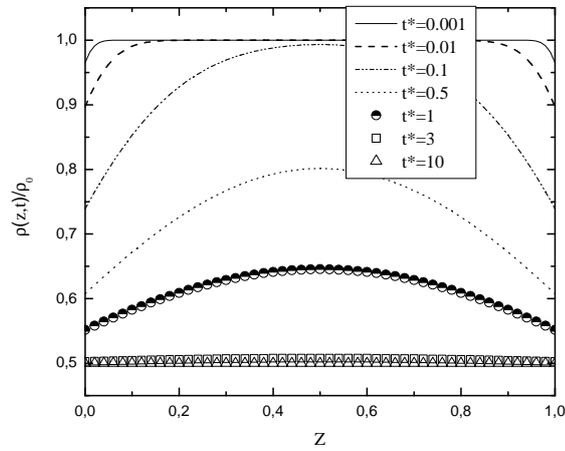
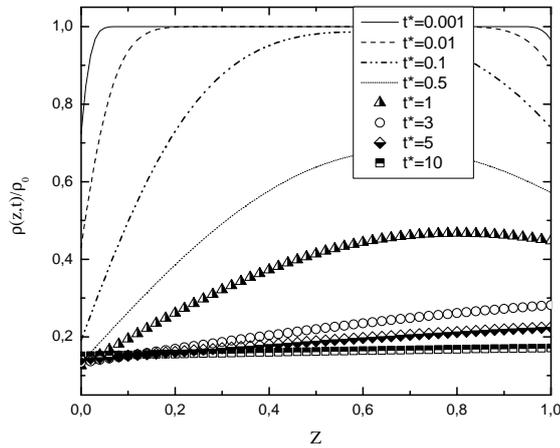
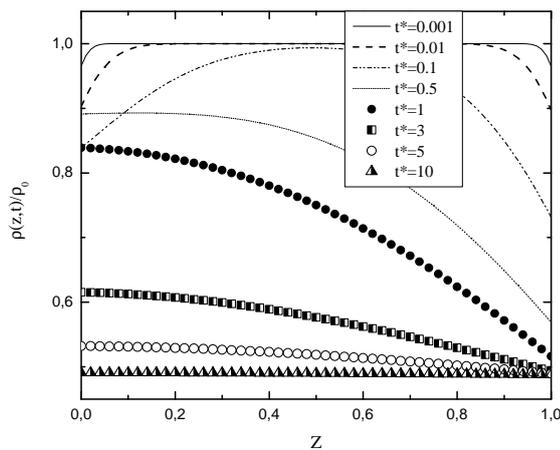
(a) $\tau_d/\tau_0 = \tau_{\kappa_0}/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 1$ e $\tau_D/\tau_0 = 4$ (b) $\tau_d/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 1, \tau_D/\tau_0 = 4$ e $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = 0.1$ (c) $\tau_d/\tau_0 = 20, \tau_D/\tau_0 = 40$ e $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 10$

Fig. 2.2: Comportamento de $\rho(z,t)/\rho_0$ versus $Z = z/d$ para alguns tempos característicos, referentes as curvas apresentadas na Fig. 2.1. [28] - Reproduzido com permissão da revista *The Royal Society of Chemistry*.

Esta dinâmica fica mais evidente ao olharmos para a distribuição de partículas no volume, que é apresentado na Fig. 2.2(b), para diferentes intervalos de tempo. Nesta figura, podemos notar que próximo a $t^* = 4t/t_D = 0.1$, há um aumento da densidade de partículas do volume nas proximidades da superfície em $z = 0$.

Para o caso representado pelas linhas tracejadas na Fig. 2.1, o tempo de dessorção para a superfície em $z = 0$ é menor do que na superfície oposta, e o tempo de adsorção é mantido o mesmo em ambas superfícies. O curto tempo de dessorção, ocasiona numa pequena quantidade de partículas adsorvidas na superfície em $z = 0$. A distribuição da densidade de partículas no volume para este caso é mostrada pela Fig. 2.2(c). Uma vez que as partículas são dessorvidas mais rapidamente, e poucas adsorvidas, há um acúmulo de partículas próximo a $z = 0$, até que o equilíbrio seja atingido, aproximadamente à $t^* = 10$.

Adicionalmente a análise dos comportamentos nas superfícies e volume, iremos estudar os regimes difusivos resultantes no sistema para os três casos. As equações utilizadas para o modelo descrevem um processo de difusão usual, ou seja, a variância das partículas no processo difusivo tem dependência linear com o tempo. A variância é uma medida de variabilidade, mais comumente utilizada em estatística, que é uma função dos desvios (ou distâncias) das medições, à partir da sua média, $\langle(\Delta z)^2\rangle = \langle(z - \langle z \rangle)^2\rangle$. Quanto maior for a variância de um conjunto de medições, tanto maior será a quantidade de variação dentro do conjunto [55]. Para o cálculo da variância espacial, partiremos da igualdade para a densidade de partículas no volume $\rho(z, t)$ (Eq. 2.36). O gráfico da Fig. 2.3 apresenta a variância resultante calculada com os mesmos parâmetros apresentados na Fig. 2.1.

Para a linha tracejada da Fig. 2.3, temos o caso em que as superfícies são idênticas, e como sendo esperado, há um decréscimo na curva, proveniente da diminuição na densidade de partículas no volume ao longo do tempo, prévio ao alcance do valor constante. A curva representada pela linha sólida é referente ao caso para o qual os tempos de adsorção são iguais em ambas as superfícies (linhas tracejadas na Fig. 2.1), responsável pelo fato, de que para longos tempos, a constante alcançada coincide com a linha tracejada. Quanto a curva representada pela curva pontilhada, esta apresenta um comportamento bem distinto das curvas apresentadas anteriormente. Esta curva possui os mesmos parâmetros das curvas sólidas da Fig. 2.1, na qual devido ao desequilíbrio na taxa de adsorção, há uma evolução lenta do sistema, fazendo com que seja necessário um longo tempo para que ocorra a completa imobilização e, conseqüentemente, sendo necessário também um longo tempo para o desvio quadrático médio atingir um ponto de saturação.

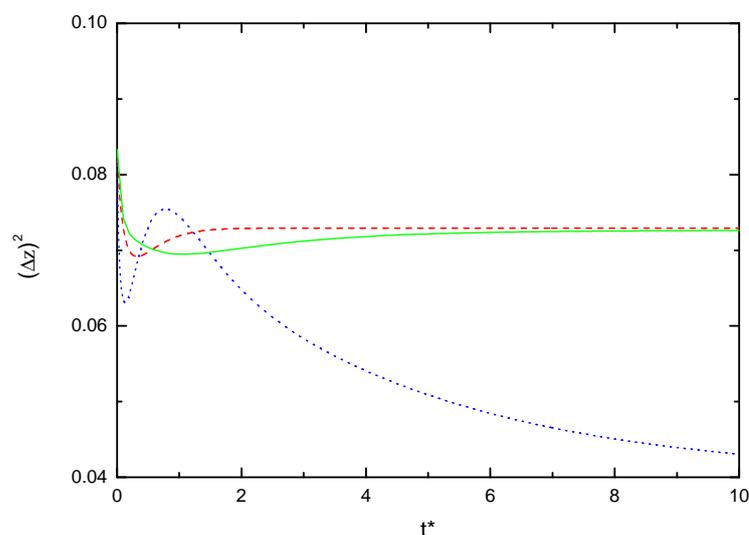


Fig. 2.3: $(\Delta z)^2$ versus $t^* = 4t/\tau_D$. Linha tracejada representa o caso para superfícies iguais em que $\tau_d/\tau_0 = \tau_{\kappa_0}/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 1$ e $\tau_D/\tau_0 = 4$. Linha pontilhada representa o caso em que $\tau_d/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 1$, $\tau_D/\tau_0 = 4$ e $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = 0.1$. Linha sólida, $\tau_d/\tau_0 = 20$, $\tau_D/\tau_0 = 40$ e $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 10$. [28] - Reproduzido com permissão da revista *The Royal Society of Chemistry*.

2.4 Adsorção Química e Física

Introduzimos aqui o caso em que as superfícies limitantes possuem mecanismo de adsorção distintos, a adsorção química, apresentada na seção anterior, e a adsorção física, que representamos Fig. 2.4. A adsorção física se dá estritamente por meio de interação de forças intermoleculares (interações de Van der Waals). O *kernel* que descreve este processo apresenta efeito memória, dado por

$$\mathcal{K}(t) = \frac{1}{\tau\tau_a} e^{-t/\tau_a}, \quad (2.37)$$

em que se assume que durante um tempo τ_a , a partícula adsorvida possui memória do estado precedente, o que permite que o processo de adsorção-dessorção se repita. De forma simples, uma molécula ao ser adsorvida fisicamente em um poço de potencial na superfície pode ainda ter energia e voltar para o volume (dessorvida). No entanto, ela retorna com menos energia podendo ser novamente adsorvida pela superfície, logo, o estado energético do adsorvente possui uma memória do estado precedente, que dura um tempo τ_a , podendo ao final do processo a molécula ficar presa a superfície ou retornar ao volume, sendo possível a geração

de multicamadas, ao contrário do que ocorre na adsorção química (mono-camadas).

Consideraremos que na superfície em $z = 0$ ocorra a adsorção química, enquanto que em $z = d$, temos a adsorção física com o efeito memória presente. Desta forma, os *kernels*, já no espaço de Laplace, serão

$$\mathcal{K}_0(s) = \frac{1}{\tau_0} \quad \text{e} \quad \mathcal{K}_d(s) = \frac{1}{(s + 1/\tau_a)\tau_d\tau_a}. \quad (2.38)$$

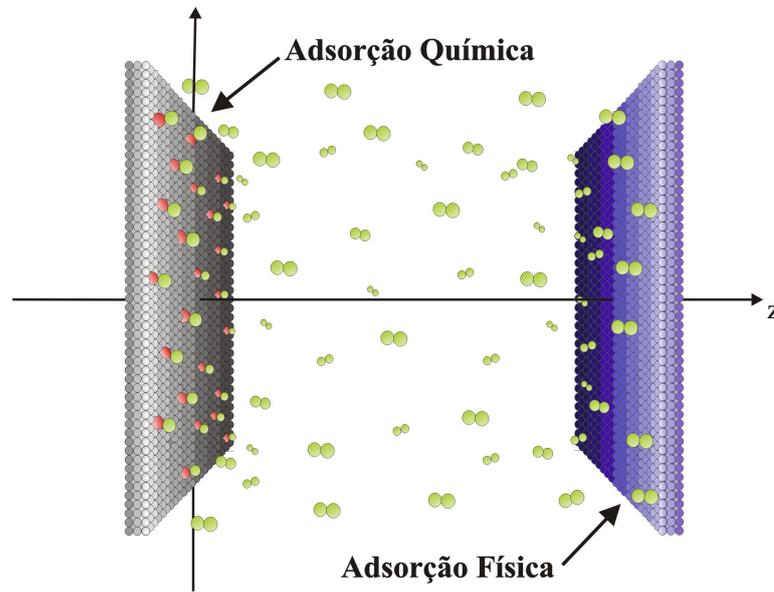


Fig. 2.4: Representação esquemática do sistema. As esferas em verde representam as partículas que se difundem pelo *slab*. A parede a esquerda pode adsorver quimicamente (esferas em vermelho representam à adsorção química das partículas), enquanto a superfície oposta pode adsorver fisicamente. [28] - Reproduzido com permissão da revista *The Royal Society of Chemistry*.

Substituindo os *kernels*, de forma adequada, nas Eqs. 2.22 e 2.23, temos

$$\mathcal{G}_0(s) = \frac{\kappa_0\rho_0 \left[-\kappa_d s + \kappa_d s \cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D}}d\right) + D\sqrt{\frac{s}{D}} \left(\frac{1}{(s + 1/\tau_a)\tau_d\tau_a} + s \right) \sinh\left(\sqrt{\frac{s}{D}}d\right) \right]}{s \left(C_1 \cosh\left(\sqrt{\frac{s}{D}}d\right) + C_2 \sinh\left(\sqrt{\frac{s}{D}}d\right) \right)} \quad (2.39)$$

e

$$\mathcal{G}_d(s) = \frac{\kappa_d \rho_0 \left[-\kappa_0 s + \kappa_0 s \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + D \sqrt{\frac{s}{D}} \left(\frac{1}{\tau_d} + s \right) \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right]}{s \left(C_1 \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + C_2 \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right)}; \quad (2.40)$$

em que as constantes são escritas como

$$C_1 = s \left[\kappa_d \left(\frac{1}{\tau_0} + s \right) + \kappa_0 \left(\frac{1}{(s + 1/\tau_a)\tau_d\tau_a} + s \right) \right],$$

$$C_2 = \sqrt{\frac{s}{D}} \left[\kappa_0 \kappa_d s + D \left(\frac{1}{\tau_0} + s \right) \left(\frac{1}{(s + 1/\tau_a)\tau_d\tau_a} + s \right) \right].$$

Assim como realizado na seção anterior, para obtermos $\sigma_0(t)$ e $\sigma_d(t)$, é necessário realizar a transformada inversa das Eqs. 2.39 e 2.40. Procedendo da mesma forma, utilizamos a integral de Bromwich para a inversão, Eq. 2.29. Esta integral é calculada por intermédio da técnica de resíduos, na qual precisamos determinar os polos da função.

Aqui, mais uma vez, as equações para $\mathcal{G}_0(s)$ e $\mathcal{G}_d(s)$ possuem o mesmo denominador, e consequentemente, os mesmos polos. Fazendo

$$s \left\{ s \left[\kappa_d \left(\frac{1}{\tau_0} + s \right) + \kappa_0 \left(\frac{1}{(s + 1/\tau_a)\tau_d\tau_a} + s \right) \right] \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + \sqrt{\frac{s}{D}} \left[\kappa_0 \kappa_d s + D \left(\frac{1}{\tau_0} + s \right) \left(\frac{1}{(s + 1/\tau_a)\tau_d\tau_a} + s \right) \right] \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right\} = 0, \quad (2.41)$$

encontramos um polo em $s = 0$ e polos periódicos quando $s = -\beta_n^2$, que são dados por

$$\tan[X_\beta] = \frac{X\tau_D \{T_1 + \tau_D [-4X^2\tau_0\tau_d(\tau_{\kappa_0} + \tau_{\kappa_d})\tau_D(\tau_d\tau_{\kappa_0} + \tau_0\tau_{\kappa_d})]\}}{T_2 + (4X^2\tau_0 - \tau_D) [16\tau_a X^4\tau_d + \tau_D (-4X^2\tau_d + \tau_D)] \tau_{\kappa_0}\tau_{\kappa_d}}, \quad (2.42)$$

em que

$$T_1 = 4\tau_a X^2 \tau_d [-\tau_D \tau_{\kappa_0} + 4X^2 \tau_0 (\tau_{\kappa_0} + \tau_{\kappa_d})],$$

$$T_2 = X^2 \tau_0 \tau_d \tau_D^2 (-4\tau_a X^2 + \tau_D).$$

sendo $\tau_D = d^2/D$, $\tau_{\kappa_i} = d/2\kappa_i$ e $X_\beta = d\beta_n/2\sqrt{D}$. Como os polos de primeira ordem, basta

calcular o resíduo nos polos,

$$\begin{aligned} Res(s = 0) &= \lim_{s \rightarrow 0} (s + 0) \mathcal{G}_i(s) e^{ts}, \\ Res(s = -\beta_n^2) &= \lim_{s \rightarrow -\beta_n^2} (s - \beta_n^2) \mathcal{G}_i(s) e^{ts}. \end{aligned} \quad (2.43)$$

A solução final para a densidade de partículas nas superfícies limitantes é dada pela soma das séries dos resíduos calculados acima, gerando, portanto, na forma adimensional, para a superfície em $z = 0$, a seguinte expressão para a densidade:

$$\begin{aligned} \frac{2\sigma_0(t)}{\rho_0 d} &= \frac{2\tau_0 \tau_{\kappa_d}}{\tau_d \tau_{\kappa_0} + (\tau_0 + 2\tau_{\kappa_0}) \tau_{\kappa_d}} \\ &- \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{4e^{-\frac{4X_n^2 t}{\tau_D}} \tau_0 \tau_D (-4\tau_a X_n^2 + \tau_D) \sin[X_n] [\theta_1 \cos[X_n] + \theta_2 \sin[X_n]]}{2X_n \Theta_3 \cos[2X_n] + \Theta_4 \sin[X_n]} \end{aligned} \quad (2.44)$$

sendo $\theta_1 = (16\tau_a X_n^4 \tau_d + \tau_D (-4X_n^2 \tau_d + \tau_0)) \tau_{\kappa_d}$ e $\theta_2 = X_n \tau_d (4\tau_a X_n^2 - \tau_D) \tau_D$, enquanto que para a superfície em $z = d$,

$$\begin{aligned} \frac{2\sigma_d(t)}{\rho_0 d} &= \frac{2\tau_d \tau_{\kappa_0}}{\tau_d \tau_{\kappa_0} + (\tau_0 + 2\tau_{\kappa_0}) \tau_{\kappa_d}} \\ &- \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{4e^{-\frac{4X_n^2 t}{\tau_D}} \theta_3 \sin[X_n] [(4X_n^2 \tau_0 - \tau_D) \tau_{\kappa_0} + \cos[X_n] + X_n \tau_0 \tau_D \sin[X_n]]}{2X_n \Theta_3 \cos[2X_n] + \Theta_4 \sin[X_n]} \end{aligned} \quad (2.45)$$

em que $\theta_3 = \tau_d \tau_D (-4\tau_a X_n^2 + \tau_D)^2$, e com

$$\begin{aligned} \Theta_3 &= -\tau_d \tau_D (-4\tau_a X_n^2 + \tau_D)^2 (-2\tau_D \tau_{\kappa_0} + X_n^2 \tau_0 (\tau_D + 12\tau_{\kappa_0})) \\ &+ [2\tau_0 \tau_D (-96\tau_a^2 X_n^6 \tau_d + 48\tau_a X_n^4 \tau_d \tau_D - 2X_n^2 (\tau_a + 3\tau_d) \tau_D^2 + \tau_D^3) \\ &+ (-4\tau_a X_n^2 \tau_D) (-4X_n^2 \tau_0 + \tau_D) (16\tau_a X_n^4 \tau_d + \tau_D (-4X_n^2 \tau_d + \tau_D)) \tau_{\kappa_0}] \tau_{\kappa_d}, \\ \Theta_4 &= X_n^2 \tau_d \tau_D (-4\tau_a X_n^2 + \tau_D)^2 (-5\tau_0 \tau_D + 8X_n^2 \tau_0 \tau_{\kappa_0} - 2\tau_D \tau_{\kappa_0}) \\ &+ (2X_n^2 \tau_0 (4\tau_a X_n^2 - \tau_0) \tau_D (16\tau_a X_n^4 \tau_d + \tau_D (-4X_n^2 \tau_d + \tau_D)) + (1792\tau_a^2 X_n^8 \tau_0 \tau_d \\ &- 64\tau_a X_n^6 (5\tau_a + 14\tau_0) \tau_d \tau_D + 16X_n^4 (3\tau_a \tau_0 + 10\tau_a \tau_d + 7\tau_0 \tau_d) \tau_D^2 \\ &- 4X_n^2 (\tau_a + 5(\tau_0 + \tau_d)) \tau_D^3 + 3\tau_D^4) \tau_{\kappa_0}) \tau_{\kappa_d}. \end{aligned}$$

A densidade de partículas nas superfícies em função do tempo para diferentes parâmetros

será apresentado, Fig. 2.5.

Para a densidade de partículas no volume, dada pela Eq. 2.24, após a substituição dos *kernels* pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \rho(z, s) = & \frac{\rho_0}{s} - \frac{\rho_0 s \left[\kappa_0 \alpha_d \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + \kappa_d \left(\alpha_0 + \kappa_0 \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right) \right] \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} z \right)}{s \left(C_1 \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + C_2 \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right)} \\ & + \frac{\rho_0 \kappa_0 \left[\sqrt{\frac{s}{D}} \kappa_d s \left(\cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) - 1 \right) + s \alpha_d \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right] \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} z \right)}{s \left(C_1 \cosh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) + C_2 \sinh \left(\sqrt{\frac{s}{D}} d \right) \right)}, \end{aligned} \quad (2.46)$$

em que $\alpha_0 = (1/\tau_0) + s$ e $\alpha_d = (1/[(s+1/\tau_a)\tau_d\tau_a]) + s$. O processo de transformada inversa de Laplace para $\rho(z, s)$ é o mesmo realizado anteriormente, e nos fornece

$$\begin{aligned} \frac{\rho(z, t)}{\rho_0} = & 1 - \frac{\tau_d \tau_{\kappa_0} + \tau_0 \tau_{\kappa_d}}{\tau_d \tau_{\kappa_0} + (\tau_0 + 2\tau_{\kappa_0}) \tau_{\kappa_d}} \\ & + \sum_{n=1}^{+\infty} \frac{2e^{-\frac{4X_n^2 t}{\tau_D}} X_n (4\tau_a - \tau_D) \tau_D (\lambda_3 \cos[2X_n(1-Z)] + \tau_d (4\tau_a X_n^2 - \tau_D))}{2X_n \Theta_3 \cos[2X_n] + \Theta_4 \sin[2X_n]} \end{aligned} \quad (2.47)$$

em que $\lambda_3 = (\tau_0 16\tau_a X_n^4 \tau_d + \tau_D (-4X_n^2 \tau_d + \tau_D)) \tau_{\kappa_d}$ e $\lambda_4 = ((4X_n^2 \tau_0 - \tau_D) \tau_{\kappa_0} \cos[2X_n Z] + X_n \tau_0 \tau_D (\sin[2X(1-Z)] + \sin[2X_n Z]))$. Após a obtenção desta solução, geramos os gráficos, Figs. 2.6 e 2.7, para a densidade de partículas no volume em função de $Z = z/d$ para vários parâmetros. Os gráficos exemplificam o comportamento de $\rho(z, t)/\rho_0$ para os mesmos parâmetros adotados na Fig.2.5.

Na Fig. 2.5 apresentamos os comportamentos de $\sigma_0(t)$ e $\sigma_d(t)$ para diferentes parâmetros. As curvas representadas por círculos nas cores preta e vermelha possuem o mesmo parâmetro conectado ao tempo de dessorção, e diferem quanto ao tempo de adsorção, $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = 0.1$, enquanto que $\tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 1$. Quanto ao tempo característico τ_a , que é o tempo durante o qual a partícula possui "memória" de seu estado precedente, este é considerado curto. Podemos notar que recuperamos o comportamento das curvas representadas por linhas sólidas da Fig. 2.1, em que ambas as superfícies são representadas por funções delta, devido ao curto tempo de memória na adsorção física. Da mesma forma, o gráfico da densidade de partículas no volume, gerado com os mesmos parâmetros citados anteriormente, Fig. 2.4, se assemelha

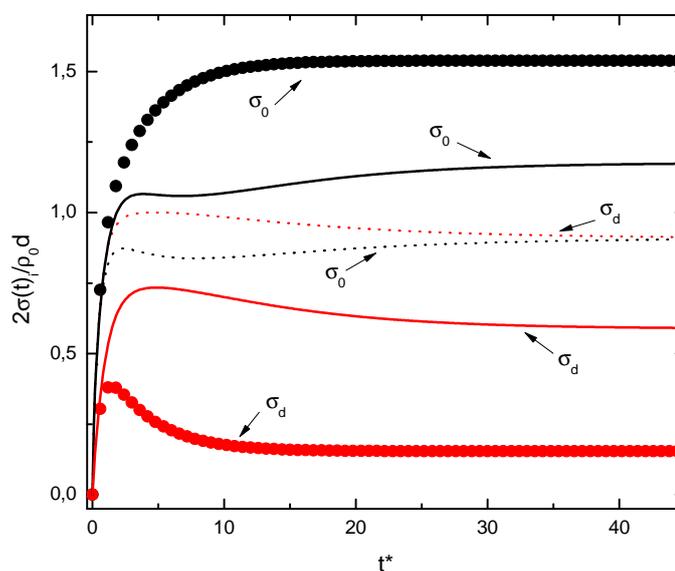
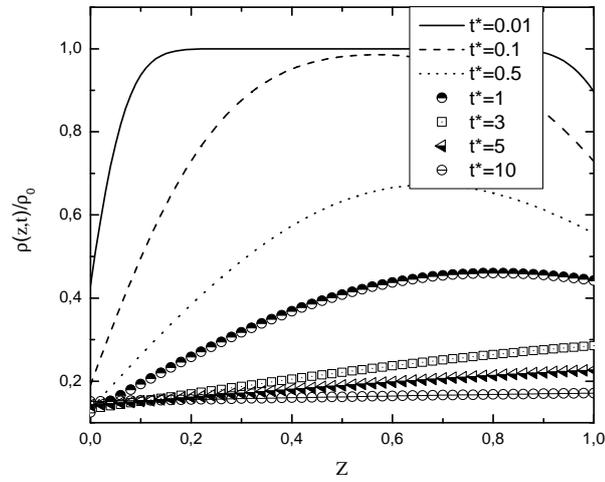


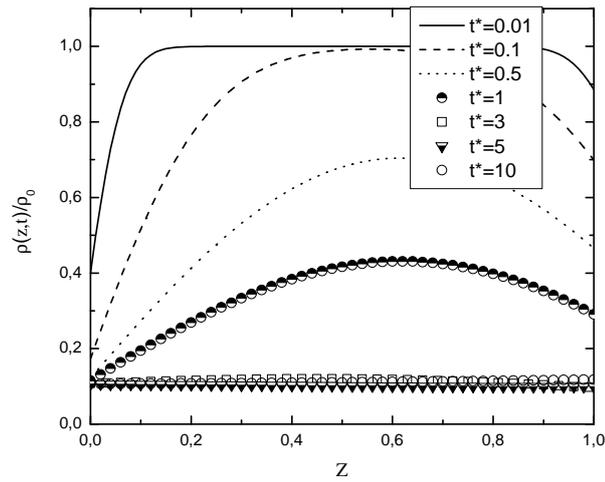
Fig. 2.5: Comportamento temporal de $\sigma_0(t)$ e $\sigma_d(t)$ versus $t^* = 4t/\tau_D$ quando $\mathcal{K}_0(s) = 1/\tau_0$ e $\mathcal{K}_d(s) = 1/[(s + 1/\tau_a)\tau_d\tau_a]$. Os círculos fechados representam o caso em que $\tau_d/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 1$, $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = 0.1$, $\tau_D/\tau_0 = 4$ e $\tau_a/\tau_0 = 0.1$. As linhas sólidas representam o caso em que $\tau_d/\tau_0 = 5$, $\tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 1$, $\tau_D/\tau_0 = 5$, $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = 0.1$ e $\tau_a/\tau_0 = 3.5$. As linhas pontilhadas mostram o caso para $\tau_d/\tau_0 = 1$, $\tau_D/\tau_0 = 5$, $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 0.1$ e $\tau_a/\tau_0 = 3.5$. [28] - Reproduzido com permissão da revista *The Royal Society of Chemistry*.

ao da Fig. 2.2(b).

Consideramos agora, a presença do efeito memória para a adsorção física na superfície em $z = d$, portanto, τ_a será agora, um tempo longo (quando comparado aos tempos de adsorção e dessorção). Esta condição será empregada em dois casos, que são representado pelos pares de curvas, linhas sólidas e pontilhadas da Fig. 2.5. Apesar de o efeito memória estar presente em apenas uma das superfícies, o comportamento não-monotônico é observado em ambas as superfícies, dependendo também dos parâmetros τ_{κ_i} e τ_i . Para a curva sólida, o tempo de adsorção em $\sigma_0(t)$ é menor do que em $\sigma_d(t)$, o que acarreta em um crescimento rápido da densidade de partículas adsorvidas em $z = 0$. No entanto, devido ao efeito memória e ao longo tempo de dessorção em $z = d$, ocorre uma oscilação em σ_0 . A Fig. 2.7 mostra a distribuição de partículas no volume para alguns tempos característicos t^* , referentes ao comportamento descrito anteriormente. Para o segundo caso em que τ_a é tomado com um tempo longo, representado pela curva pontilhada da Fig. 2.5, ambas as superfícies possuem os mesmos tempos de adsorção e dessorção. Como consequência, as superfícies, após um longo período de tempo, alcançam a mesma densidade de partículas. Isto ocorre



(a) $\tau_d/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 1$, $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = 0.1$, $\tau_D/\tau_0 = 4$ e $\tau_a/\tau_0 = 0.1$.



(b) $\tau_d/\tau_0 = 5$, $\tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 1$, $\tau_D/\tau_0 = 5$, $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = 0.1$ e $\tau_a/\tau_0 = 3.5$.

Fig. 2.6: Comportamento de $\rho(z,t)/\rho_0$ versus $Z = z/d$ para alguns intervalos de tempo (parâmetros correspondentes às curvas representadas respectivamente pelos círculos e linhas sólidas da Fig. 2.5). [28] - Reproduzido com permissão da revista *The Royal Society of Chemistry*.

devido ao comportamento não-Markoviano do processo de adsorção da superfície em $z = d$. A memória no processo de adsorção-dessorção afeta ambas superfícies, e pode ser associada ao longo tempo decorrido para que ambas as superfícies alcancem a mesma densidade de partículas. Adicionalmente, através da Fig. 2.7, que mostra o comportamento de $\rho(z,t)/\rho_0$

correspondente à curva pontilhada da Fig. 2.5, é possível notar a grande variação na densidade de partículas no volume. Comparando as curvas para os tempos $t^* = 5$ e $t^* = 40$, vemos que a distribuição de partículas no volume atinge um estado estacionário ($t^* = 40$) com concentração maior do que em estados precedentes ($t^* = 5$). Tal comportamento é consequência do longo tempo que a superfície em $z = d$ possui para dessorver partículas inicialmente adsorvidas.

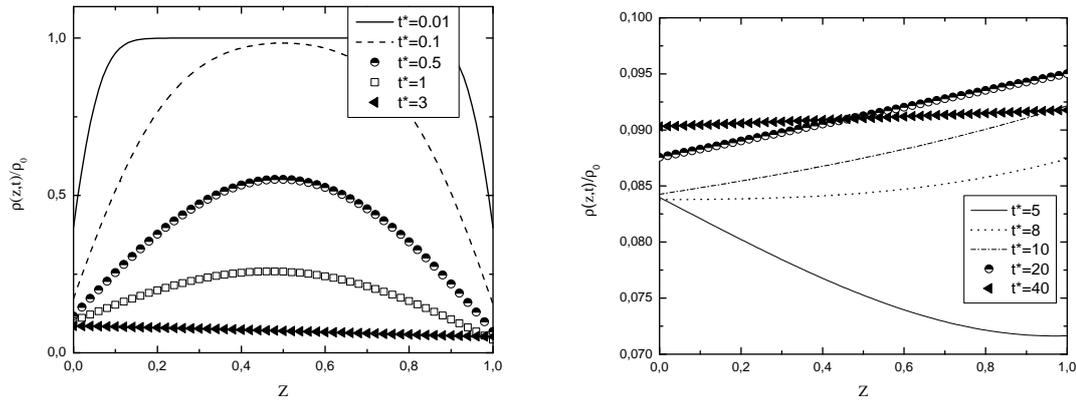


Fig. 2.7: Comportamento de $\rho(z,t)/\rho_0$ versus $Z = z/d$ para vários intervalos de tempo, considerando $\tau_d/\tau_0 = 1$, $\tau_D/\tau_0 = 5$, $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 0.1$ e $\tau_a/\tau_0 = 3.5$ (valores correspondentes à curva pontilhada da Fig. 2.5). [28] - Reproduzido com permissão da revista *The Royal Society of Chemistry*.

Assim como na seção anterior, iremos apresentar aqui também a análise dos regimes difusivos para os casos abordados nesta seção. Portanto, os parâmetros a serem considerados para o cálculo de $(\Delta z)^2$ versus t^* são os mesmos utilizados pelas curvas apresentadas na Fig. 2.5. A variância será obtida à partir da igualdade dada pela Eq. 2.47.

Na Fig. 2.8, as curvas representadas por linhas pontilhadas e tracejadas apresentam o efeito memória e, devido a presença deste, ambas curvas levam um longo tempo para alcançarem um valor constante, mesmo tendo $\tau_{\kappa_0} = \tau_{\kappa_d}$. À partir destas curvas, podemos determinar qual regime difusivo ocorre enquanto há o aumento na distribuição, ao considerarmos $(\Delta z)^2 \sim t^\gamma$, sendo o expoente γ o valor que caracteriza a natureza do regime difusivo, para $\gamma = 1$ temos difusão usual, no intervalo de $0 < \gamma < 1$ o regime é subdifusivo, enquanto para $\gamma > 1$ é superdifusivo [12]. Portanto, para as três curvas os regimes são subdifusivos, variando entre 0.23 a 0.99.

Quanto a curva representada pela linha sólida na Fig. 2.8, esta apresenta um valor pe-

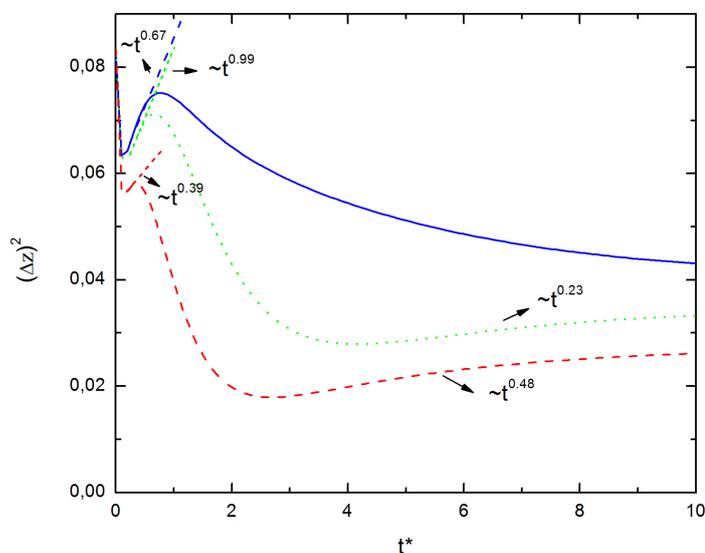


Fig. 2.8: $(\Delta z)^2$ versus $t^* = 4t/\tau_D$, para $\mathcal{K}_0(s) = 1/\tau_0$ e $\mathcal{K}_d(s) = 1/[(s + 1/\tau_a)\tau_d\tau_a]$. Linha sólida representa o caso em que $\tau_d/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 1$, $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = 0.1$, $\tau_D/\tau_0 = 4$ e $\tau_a/\tau_0 = 0.1$. Para a linha pontilhada, $\tau_d/\tau_0 = \tau_D/\tau_0 = 5$, $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = 0.1$, $\tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 1$ e $\tau_a/\tau_0 = 3.5$. Para a linha tracejada os parâmetros são, $\tau_d/\tau_0 = 1$, $\tau_D/\tau_0 = 5$, $\tau_{\kappa_0}/\tau_0 = \tau_{\kappa_d}/\tau_0 = 0.1$ e $\tau_a/\tau_0 = 3.5$. [28] - Reproduzido com permissão da revista *The Royal Society of Chemistry*.

queno para τ_a , acarretando na extinção do efeito memória, o que faz com que o processo de adsorção física comporte-se como quimissorção. Nestas condições, uma vez que os valores para os parâmetros são os mesmos, a curva sólida desta figura é igual a curva pontilhada apresentada na Fig. 2.3 da seção anterior. É notável, que devido a presença de superfícies não-idênticas e a quebra da dinâmica das partículas levam os sistemas a regimes difusivos anômalos.

O modelo aqui apresentado pode ser diretamente aplicado, por exemplo, no controle da adsorção de corantes em sistemas líquido-cristalinos. Para *displays* de cristal líquido em que o foto-alinhamento é necessário, como para processamento óptico, adsorção dos corantes é crucial. Nestes sistemas de cristais-líquido, as moléculas de corante podem ser ou não adsorvidas-dessorvidas, segundo a ocorrência ou não de irradiação de luz no sistema. Este último, chamado de adsorção escura, é bastante lento, enquanto a adsorção na presença de irradiação o fenômeno é muito mais rápido [50]. Considerando que durante a irradiação, apenas um dos substratos seja irradiado e o outro permaneça no escuro, a dinâmica apresentada entre os substratos será completamente diferente. Este cenário foi investigado teoricamente por Kuksenoka *et al.* [56], ao considerar a difusão de corantes em um campo potencial criado

próximo às superfícies limitantes, decorrente de interações eletrostáticas e Van der Waals, e parâmetros específicos dos cristais líquidos, como parâmetros de ordem orientacional e translacional. Foi determinado que, durante a irradiação de uma das superfícies, a cinética de adsorção de corantes nesta superfície diferia da outra. De fato, os resultados obtidos em [56] são similares aos apresentados aqui na Fig. 2.1, como esperado, pois, a assunção feita de que o corante se ligaria com o substrato não havendo efeito memória, é igualmente reportado aqui para a quimissorção, no entanto, por meio um modelo mais simples. Partindo das equações cinéticas para superfícies limitantes é possível realizar a conexão destas à interações entre partículas e superfícies, por meio dos parâmetros microscópicos que representam interações do tipo Van-der-Waals [17]. Assim, um paralelo entre ambos modelos pode ser estabelecido. Contudo, nosso modelo pode levar em conta comportamentos mais complexos, uma vez que o efeito memória pode ser considerado como reportado.

Capítulo 3

Superfícies Adsorventes Não-idênticas: Adsorção-dessorção de Partículas Iônicas

Quando consideramos sistemas compostos por partículas iônicas, o processo de adsorção-dessorção e os efeitos de superfície causados são cruciais em vários contextos. Ocorrem em cristais líquidos, por exemplo, as camadas adsorventes promovem a renormalização da energia de ancoramento, quando sob campo elétrico dc [57]; ou na espectroscopia de impedância em que a resposta elétrica foi investigada na presença de efeitos de superfície, como o efeito memória na adsorção-dessorção e irregularidades na superfície dos eletrodos [58]. Ou ainda, tendo a espectroscopia de impedância como ferramenta de monitoramento da adsorção e remoção de íons em soluções [59, 60, 61].

Deste modo, assim como no capítulo anterior, propomos um sistema confinado em que suas superfícies limitantes serão não-idênticas quanto ao processo de adsorção-dessorção presente nelas. Diferentemente, consideramos agora o sistema preenchido por líquido isotrópico dopado de partículas iônicas. Neste contexto, o sistema consiste de uma célula eletrolítica sujeita à adsorção de íons, que quando sob ação de campo elétrico externo ac, poderá ser conectada ao método de espectroscopia de impedância. O modelo desenvolvido matematicamente permite a determinação das densidades de íons adsorvidas pelas superfícies e remanescentes no volume, e o potencial efetivo no sistema, que serão apresentados em alguns cenários. Adicionalmente, apresentaremos o comportamento resultante para a espectroscopia de impedância para a mesma configuração do sistema.

3.1 Modelo PNP: Difusão de Íon em Meios Confinados

A dinâmica do processo de difusão de partículas carregadas (íons) pode ser descrita através das equações para o fluxo de corrente no estado de equilíbrio, derivadas por Nernst e Planck, e para o potencial eletrostático gerado por elas, por Poisson. Juntas, formam um conjunto de equações dinâmicas crucial para o estudo de muitos problemas físicos e biológicos que envolvam o transporte de íons.

A equação de Nernst-Planck consiste de uma reformulação em termos de forças físicas da Lei de Fick, apresentada no capítulo anterior (2.1), para partículas carregadas, realizada por Nernst em 1888. Para a reformulação ele considerou a difusão de íons em uma geometria cilíndrica, em que estes geravam uma força de difusão proporcional a diferença de pressão osmótica entre dois pontos. À partir disso, a postulação seguinte afirmava que para uma solução eletrolítica dissolvida e com íons dissociados - com recombinação negligenciada - em cátions (carga positiva) e ânions (carga negativa) com diferentes coeficientes de difusão, e em mesmo número, a indução de um campo elétrico deveria ocorrer, fazendo com que as velocidades de ambos íons fossem iguais. Assim, Nernst definiu que no estado de equilíbrio, os íons tivessem a mesma velocidade devido a forças que agiam sobre eles, parte proveniente do gradiente na pressão osmótica, parte das cargas eletrostáticas.

Em 1890, Planck estende a equação obtida por Nernst para múltiplos eletrólitos binários (cátions e ânions). Utilizando a segunda Lei de Fick para a difusão (2.5), e adicionando ambas, equação de continuidade para a conservação de carga e a equação de Poisson, ele formulou a equação dependente do tempo para a difusão de cargas, dada por

$$\frac{\partial c_i^\pm}{\partial t} = \mu_i^\pm \left[k_B T \frac{\partial^2 c_i^\pm}{\partial x^2} \pm e \frac{\partial}{\partial x} \left(c_i^\pm \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \right], \quad (3.1)$$

sendo c_i^\pm a concentração dos cátions e ânions do eletrólito binário, μ_i^\pm a mobilidade dos íons, k_B a constante de Boltzmann, e e a carga do elétron. Planck então, adiciona a equação de Poisson, que fornece a distribuição de carga geradora do campo eletrostático E e do potencial ϕ , que para um meio homogêneo, será,

$$\nabla^2 \phi(x) = -\nabla \cdot E(x) = -\frac{F}{\varepsilon \varepsilon_0} \sum_i z_i c_i(x), \quad (3.2)$$

em que ε_0 é a permissividade do vácuo e ε a constante dielétrica da solução, $z = \pm 1$ para

cátions e ânions, respectivamente. O primeiro termo do lado direito da igualdade é assim, relacionado a componente do fluxo de corrente devido ao gradiente de pressão, enquanto o segundo termo representa os termos de deriva gerados pelas forças eletrostáticas, com sinais opostos para cargas positivas e negativas [62].

A equação de Nernst-Planck é não linear no termo conectado as forças eletrostáticas, uma vez que a concentração iônica c é multiplicada pela força do campo, que é dependente de c . Contudo, o modelo PNP no estado estacionário pode ser abordado no regime linear, obtido para pequenas amplitudes de voltagem externa, caso contrário, o aumento da força devido ao campo eletrostático é relacionado a um aumento dos gradientes de concentração tornando a aproximação linear inaplicável [63].

3.2 O Modelo

Como apresentado no capítulo prévio, a amostra à ser considerada possui forma de *slab* e espessura d . Contudo, para o desenvolvimento desta problemática, teremos as superfícies limitantes localizadas em $z = \pm d/2$. O sistema será preenchido agora, por um líquido isotrópico que em equilíbrio termodinâmico contém o mesmo número de partículas iônicas de cargas positiva e negativa por unidade de volume, ou seja, $N = n_+(z, t) = n_-(z, t)$, em que $n_+(z, t)$ designa a densidade de íons positivos, enquanto $n_-(z, t)$ a densidade para íons negativos.

Além do processo de adsorção-dessorção presente nas superfícies limitantes, o sistema será submetido também a uma perturbação na distribuição das partículas iônicas por meio da aplicação de um campo elétrico externo.

Para desenvolver a solução para o caso proposto, seguiremos o princípio do modelo PNP [63], em que as densidades de íons serão governados pela equação de continuidade

$$\frac{\partial}{\partial t} n_{\pm}(z, t) = -\frac{\partial}{\partial z} j_{\pm}(z, t), \quad (3.3)$$

e pela equação Poisson,

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} V(z, t) = -\frac{q}{\epsilon} [n_+(z, t) - n_-(z, t)], \quad (3.4)$$

uma vez que o potencial elétrico no volume deve ser determinado simultaneamente por meio

das Eqs. 3.3 e 3.4, sendo $j_{\pm}(z, t)$ a densidade de corrente, dada por

$$j_{\pm}(z, t) = -D \left[\frac{\partial}{\partial z} n_{\pm}(z, t) \pm \frac{q}{k_B T} n_{\pm}(z, t) \frac{\partial}{\partial z} V(z, t) \right]. \quad (3.5)$$

Aqui, D é o coeficiente de difusão para ambos íons com carga q , k_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e ε é o coeficiente dielétrico do meio.

O próximo passo é determinar as condições de contorno para o problema. Temos como objetivo analisar como o comportamento dinâmico do sistema é afetado pela presença de superfícies adsorventes com dinâmicas distintas. Para isto, introduziremos duas equações de balanço que descrevam o processo de adsorção-dessorção para cada superfície. Esta equação de balanço corresponde ao processo de adsorção química, assim como no capítulo anterior. Desta forma, as condições de contorno para as densidades de correntes para íons positivos e negativos em cada superfície, serão dadas por:

$$j_{\pm} \left(-\frac{d}{2}, t \right) = -\frac{d\sigma_{1,\pm}(t)}{dt} = - \left[\kappa_1 n_{\pm} \left(-\frac{d}{2}, t \right) - \frac{1}{\tau_1} \sigma_{1,\pm}(t) \right], \quad (3.6)$$

para a superfície localizada em $z = -d/2$ e

$$j_{\pm} \left(\frac{d}{2}, t \right) = \frac{d\sigma_{2,\pm}(t)}{dt} = \left[\kappa_2 n_{\pm} \left(\frac{d}{2}, t \right) - \frac{1}{\tau_2} \sigma_{2,\pm}(t) \right], \quad (3.7)$$

para a superfície localizada em $z = d/2$. As equações 3.6 e 3.7 descrevem como a variação da densidade de partículas adsorvidas em cada superfície dependem da densidade volumétrica de partículas diretamente à frente da superfície, e da densidade de partículas previamente adsorvidas. O parâmetro κ_i está conectado ao processo de adsorção (em unidades de comprimento/tempo), enquanto τ_i é o tempo característico associado ao processo de dessorção (em unidades de tempo) de partículas pela superfície. O produto $\kappa\tau$ é o comprimento característico próximo ao substrato, no qual o fenômeno de adsorção acontece.

Consideramos agora uma aproximação linear dada por $n_{\pm} = N + \delta n_{\pm}$, em que para pequenas amplitudes da voltagem aplicada V_0 , as densidades de íons positivos e negativos diferem apenas levemente das densidades para o campo nulo, $|\delta n_{\pm}| \ll N$. Para o potencial, a voltagem externa aplicada é considerada como sendo um sinal sinusoidal de amplitude V_0 e frequência circular ω . Desta forma, podemos escrever o potencial genericamente, como sendo $V(z, t) = \phi(z)e^{i\omega t}$ no estado estacionário, e conseqüentemente, como condições de

contorno, $\phi(\pm d/2) = \pm V_0/2$. Partindo destas considerações, ao olharmos para a Eq. 3.4, é possível assumir que as igualdades que descrevem as densidades de partículas iônicas, tanto positiva quanto negativa, terão a mesma forma da igualdade para o potencial, ou seja,

$$\delta n_{\pm}(z, t) = \eta_{\pm}(z)e^{i\omega t}. \quad (3.8)$$

Com estas últimas considerações, temos o problema construído matematicamente. Diferentemente ao apresentado no capítulo anterior, aqui não recorreremos a transformada de Laplace para encontrar as soluções dinâmicas para o sistema. O problema pode ser simplificado com introdução de uma nova função, $\Psi(z, t) = \psi(z)e^{i\omega t}$, representando a densidade efetiva de íons. Assim, é possível reescrever as equações que compõem o problema em termos desta nova função, como

$$\frac{\partial}{\partial t}\Psi(z, t) = D\frac{\partial^2}{\partial z^2}\Psi(z, t) - \frac{2Dq^2}{\varepsilon k_B T}N\Psi(z, t), \quad (3.9)$$

a equação de Poisson,

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2}V(z, t) = -\frac{q}{\varepsilon}\Psi(z, t) \quad (3.10)$$

e as condições de contorno para a densidade de corrente elétrica como

$$\frac{d\Sigma_{1,2}(t)}{dt} = \kappa_{1,2}\Psi\left(\mp\frac{d}{2}, t\right) - \frac{1}{\tau_{1,2}}\Sigma_{1,2}(t), \quad (3.11)$$

com $\psi(z) = \eta_+(z) - \eta_-(z)$ e $\Sigma_i(t) = \sigma_{i,+}(t) - \sigma_{i,-}(t)$. Realizando a substituição da função para a densidade efetiva de íons na Eq. 3.9 é possível obter a solução para a parte espacial,

$$\psi(z) = A \sinh(\alpha z) + B \cosh(\alpha z), \quad (3.12)$$

em que $\alpha = 1/\lambda_0\sqrt{1 + (i\omega/D)\lambda_0^2}$ e $\lambda_0 = \sqrt{\varepsilon k_B T/2Nq^2}$ é o comprimento de Debye, e N é o número de partículas no equilíbrio para $V = 0$. Consequentemente, uma vez que a parte espacial do potencial depende da mesma solução, podemos determiná-la substituindo a igualdade da Eq. 3.12 na equação de Poisson e realizando a integração em z ,

$$\phi(z) = -\frac{q}{\varepsilon} [A \sinh(\alpha z) + B \cosh(\alpha z)] + Cz + E. \quad (3.13)$$

Para a densidade efetiva de cargas adsorvidas pelas superfícies, obtemos

$$\Sigma_{1,2}(t) = \frac{\kappa_{1,2}\tau_{1,2}}{1 + i\omega\tau_{1,2}} \left[A \sinh\left(\mp\alpha\frac{d}{2}\right) + B \cosh\left(\mp\alpha\frac{d}{2}\right) \right] e^{i\omega t}. \quad (3.14)$$

Tendo as equações simplificadas e reescritas em termos da nova função, podemos agora partir para a determinação das constantes. Para tal, utilizamos das condições de contorno para a corrente de densidade na superfície, $j(\mp d/2) = \mp d\Sigma_{1,2}/dt$, e para as condições de contorno do potencial elétrico, $\phi(\pm d/2) = \pm V_0/2$. Assim, finalmente, após realizar as substituições e alguns cálculos, é possível mostrar que as densidades e o potencial são determinados pelas igualdades

$$\Psi(z, t) = \frac{2\alpha^2 V_0 \varepsilon D N \left[\Delta_1 \sinh\left(\frac{\alpha d}{2}\right) \cosh(\alpha z) - \left(\Delta_1 \cosh\left(\frac{\alpha d}{2}\right) + \Delta_2 \sinh\left(\frac{\alpha d}{2}\right) \right) \sinh(\alpha z) \right] e^{i\omega t}}{\Pi} \quad (3.15)$$

$$\begin{aligned} V(z, t) = & \frac{V_0 k_B T \varepsilon D \left[\alpha z \left(\alpha^2 - \frac{1}{\lambda_0^2} \right) + \frac{1}{\lambda_0^2} \sinh(\alpha z) \right] \Delta_1 \cosh(\alpha d) e^{i\omega t}}{\Pi} \\ & + \frac{V_0 \left[k_B T \varepsilon \left(\Delta_3 z + \frac{D}{2\lambda_0^2} \Delta_1 \right) + \frac{D\alpha}{2} z \Delta_2 \right] \sinh(\alpha d) e^{i\omega t}}{\Pi} \\ & + \frac{2V_0 D N q^2 \sinh\left(\frac{\alpha d}{2}\right) (\Delta_1 \cosh(\alpha z) + \Delta_2 \sinh(\alpha z)) e^{i\omega t}}{\Pi} \end{aligned} \quad (3.16)$$

$$\Sigma_1(t) = - \frac{4i\alpha^2 V_0 \varepsilon N q \kappa_1 \tau_1 \sinh\left(\frac{\alpha d}{2}\right) \left[\alpha \kappa_2 \tau_2 \omega \cosh\left(\frac{\alpha d}{2}\right) - D \left(\frac{1}{\lambda_0^2} - \alpha^2 \right) (-i + \tau_2 \omega) \sinh\left(\frac{\alpha d}{2}\right) \right] e^{i\omega t}}{\Pi} \quad (3.17)$$

$$\Sigma_2(t) = \frac{4i\alpha^2 V_0 \varepsilon N q \kappa_2 \tau_2 \sinh\left(\frac{\alpha d}{2}\right) \left[\alpha \kappa_1 \tau_1 \omega \cosh\left(\frac{\alpha d}{2}\right) - D \left(\frac{1}{\lambda_0^2} - \alpha^2 \right) (-i + \tau_1 \omega) \sinh\left(\frac{\alpha d}{2}\right) \right] e^{i\omega t}}{\Pi} \quad (3.18)$$

em que

$$\begin{aligned} \Pi = & - 2DNq^2\Delta_2 + Dk_B T \varepsilon \left[\frac{\Delta_2}{\lambda_0^2} + \alpha d \Delta_1 \left(\alpha^2 - \frac{1}{\lambda_0^2} \right) \right] \cosh(\alpha d) \\ & + k_B T \varepsilon \left[\frac{D}{\lambda_0^2} \Delta_1 + d \left[\Delta_3 + \frac{D\alpha}{2} \left(\alpha^2 - \frac{1}{\lambda_0^2} \right) \Delta_2 \right] \right] \sinh(\alpha d), \end{aligned} \quad (3.19)$$

sendo

$$\begin{aligned}
\Delta_1 &= \alpha\omega [-i(\kappa_1\tau_1 + \kappa_2\tau_2) + (\kappa_1 + \kappa_2)\tau_1\tau_2\omega], \\
\Delta_2 &= 2D(\alpha^2 - \frac{1}{\lambda_0^2})(-i + \tau_1\omega)(-i + \tau_2\omega) \quad e \\
\Delta_3 &= d\alpha^3\omega^2\kappa_1\kappa_2\tau_1\tau_2.
\end{aligned} \tag{3.20}$$

Com este conjunto de igualdades podemos agora analisar as dinâmicas das densidades de íons no volume, nas superfícies e o potencial em diferentes situações, variando os parâmetros relacionados a adsorção de íons.

3.3 Resultados e Discussões

Apresentaremos algumas situações para as quais as superfícies limitantes apresentam parâmetros distintos, configurando assim, diferentes dinâmicas adsorptivas entre as paredes, uma em relação a outra. Dividiremos esses casos em duas subseções, a primeira abordará casos para os quais produtos $\kappa_i\tau_i$ de ambas superfícies são iguais [29]. Na seção subsequente, os casos para superfícies não-idênticas serão conectados a espectroscopia de impedância, a fim de se avaliar a resposta do sistema frente a estas condições.

Primeiramente iremos determinar os parâmetros fixos para todos casos a serem abordados neste capítulo, sendo: $d = 6.0 \times 10^{-6}$ m, $S = 2 \times 10^{-4}$ m², $N = 4 \times 10^{20}$ m⁻³, $D = 7.5 \times 10^{-11}$ m²/s, $\lambda_0 \sim 10^{-7}$ m, $V_0 = 0.025$ V, $\omega = 125.0$ rad/s e $\varepsilon = 6.7\varepsilon_0$, em que ε_0 é a permissividade no vácuo. Ao considerar os valores para os parâmetros fenomenológicos κ e τ , situações tais como as que simulam superfícies bloqueantes, $j = (\pm d/2, t) = 0$, podem ser determinadas fazendo $\kappa_i = \tau_i = 0$, e também contendo superfícies idênticas, com $\kappa_1 = \kappa_2$ e $\tau_1 = \tau_2$ [17]. Abordaremos casos com diferentes dinâmicas, que são considerados através da alteração dos parâmetros κ_i e τ_i . Na subseção a seguir três casos em que o produto $\kappa_i\tau_i$ é o mesmo em ambas superfícies serão apresentados. Aqui, todos os gráficos apresentarão as curvas que representam superfícies idênticas no processo de adsorção-dessorção. Estas foram adicionadas como dados de referência e são representadas pelo subíndice r , com os valores de $\kappa_{1r} = \kappa_{2r} = 10^{-4}$ m/s e $\tau_{1r} = \tau_{2r} = 10^{-2}$ s, para as curvas representadas por quadrados e círculos abertos, referentes as superfícies em $Z = -1$ e $Z = +1$ (com $Z = 2z/d$, normalizado em relação à d), respectivamente. Desta forma, para cada gráfico de $\Sigma_i(t)$, temos um par de curvas para dois *slabs*, uma com superfícies idênticas e uma com

não-idênticas.

3.3.1 Processo de adsorção-dessorção de íons para $\kappa_1\tau_1 = \kappa_2\tau_2$

Como mencionado anteriormente, o produto $\kappa\tau$ é o comprimento característico no qual o processo de adsorção-dessorção ocorre, ou seja, quanto maior o valor do produto, maior será a região à frente da superfície na qual as partículas estarão susceptíveis a serem adsorvidas. Com os produtos sendo iguais, as paredes possuem o mesmo alcance, embora os valores dos parâmetros sejam diferentes entre si. Na Fig. (3.1), apresentamos o comportamento temporal de $\Sigma_1(t)$ e $\Sigma_2(t)$, obtidos à partir da parte real das Eqs. (3.17) e (3.18).

Na Fig. 3.1(a) as curvas com quadrados abertos e linha sólida correspondem as densidades das superfícies localizadas em $Z = -1$, possuem os mesmos valores para os parâmetros, $\kappa_{1r} = \kappa_1 = 10^{-4}$ m/s e $\tau_{1r} = \tau_1 = 10^{-2}$ s. Contudo, as curvas de parâmetros idênticos apresentam uma pequena diferença entre seus comportamentos. A presença de dinâmicas distintas na superfície oposta é responsável por tal diferença. Neste caso, a superfície oposta, representada pela curva tracejada possui valores levemente diferentes dos descritos pela curva sólida, $\kappa_2 = 10^{-3}$ m/s e $\tau_2 = 10^{-3}$ s. O tempo de adsorção na superfície localizada em $z = -d/2$ é menor, e a dessorção é menor na superfície oposta, promovendo uma maior circulação de partículas entre uma parede e outra. Conseqüentemente, as densidades $\Sigma_1(t)$ e $\Sigma_2(t)$ tem picos mais elevados em relação as curvas de referência. Para a Fig. 3.1(b), apresentamos o caso em que o tempo característico de dessorção τ_1 é menor que τ_2 , curvas sólida e tracejada respectivamente, e contrário ao apresentado na Fig. 3.1(a), o parâmetro de adsorção κ_1 é maior que κ_2 na superfície oposta. Tais variações implicam em uma maior diferença nas amplitudes de partículas adsorvidas pelas superfícies limitantes. O valor menor atribuído à κ_1 , resultando em uma redução no tempo da adsorção dos íons, que associado com o longo tempo de dessorção para $\Sigma_2(t)$ quando comparado a $\Sigma_1(t)$, gera uma redução na amplitude de íons adsorvidos em ambas superfícies, sendo mais acentuado em $z = +d/2$ quando comparado aos valores de referências para paredes idênticas. É possível notar à partir das Figs. 3.1(b) e 3.1(c) que a presença de um valor significativamente menor para o parâmetro de adsorção, κ , em uma das superfícies, combinado ao curto tempo para a dessorção das partículas, causa a redução da amplitude em ambas. Assim, é provável que o tempo longo para adsorção resulte em baixa amplitude, enquanto tempo de dessorção longo cause a diferença de fase entre as curvas. O fato é mais evidente na Fig. 3.1(c), em que o caso descrito possui um valor de κ_2 muito menor que κ_1 , fazendo com que $\Sigma_1(t)$, curva sólida,

tenha uma densidade de partículas adsorvidas muito maior comparado a superfície oposta, representada pela curva tracejada. Além disso, o longo tempo para a dessorção dos íons na superfície em $z = +d/2$ também contribui para a pequena amplitude de $\Sigma_2(t)$. Adicionalmente, fica evidente a influência da dinâmica de $z = +d/2$ sobre a superfície $z = -d/2$. Um comportamento similar a este foi observado para partículas neutras no capítulo anterior.

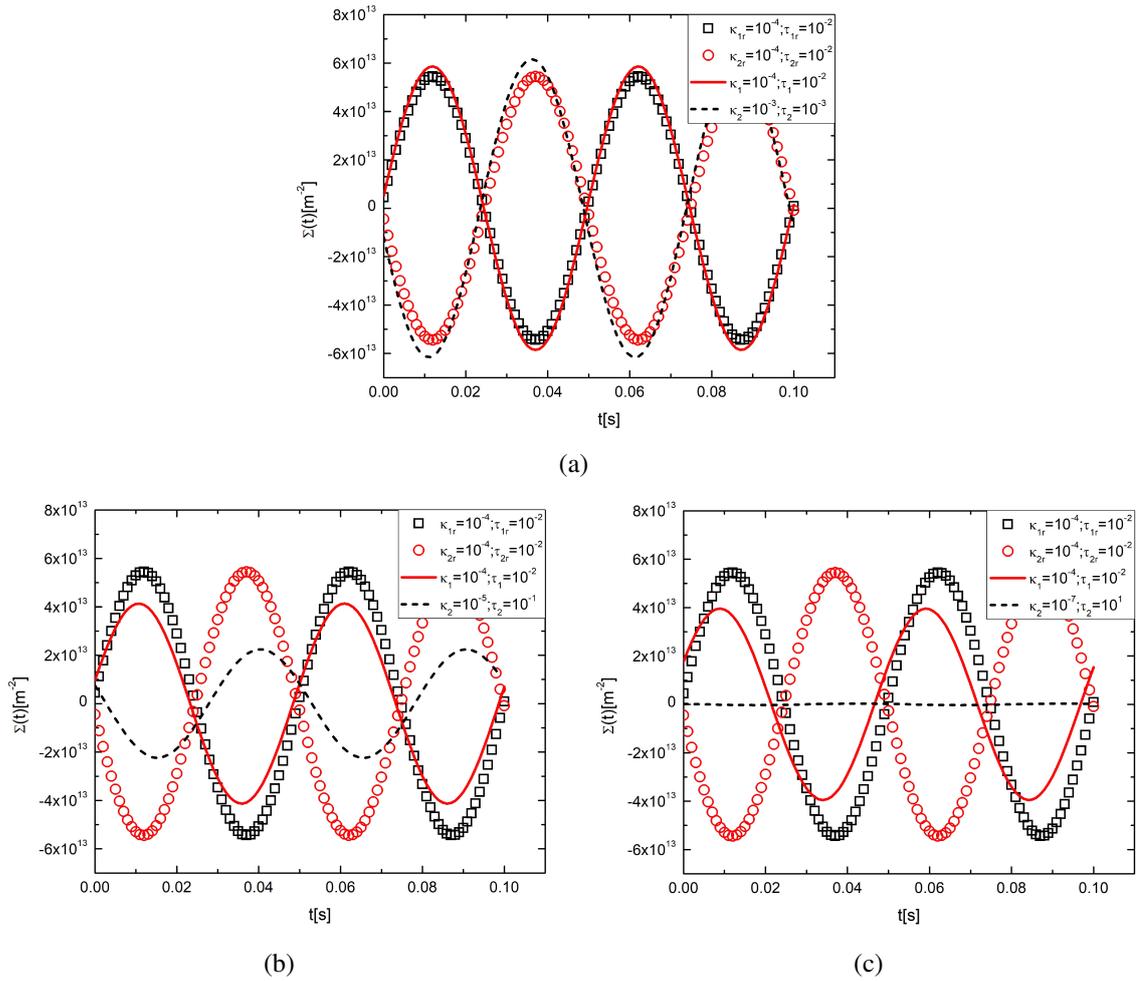


Fig. 3.1: Comportamentos temporais de $\Sigma_1(t)$ e $\Sigma_2(t)$ versus t para superfícies limitantes apresentando diferentes processos de adsorção-dessorção. As variações dos parâmetros κ e τ apresentados são tais que, $\kappa_1\tau_1 = \kappa_2\tau_2 = 10^{-6}$ m. Todos gráficos apresentam curvas de referência com $\kappa_{1r} = \kappa_{2r} = 10^{-4}$ m/s e $\tau_{1r} = \tau_{2r} = 10^{-2}$ s representado por quadrados e círculos abertos. Mantemos os valores para os parâmetros κ_1 e τ_1 iguais aos de referência (linha sólida) e temos para (a) $\kappa_2 = \tau_2 = 10^{-3}$; (b) $\kappa_2 = 10^{-5}$ m/s e $\tau_2 = 10^{-1}$ s; (c) $\kappa_2 = 10^{-7}$ m/s e $\tau_2 = 10^1$ s.

Para melhor entendimento das dinâmicas no sistema como um todo devido às superfícies não-identicas, nas Figs. 3.2 e 3.3 apresentamos os comportamentos respectivos a densidade efetiva de íons, $\Psi(Z, t)$, e ao potencial elétrico através da amostra, $V(Z, t)$. Ambos foram calculados para diversos instantes de tempo por meio das Eqs. 3.15 e 3.16, respectivamente. Como esperado, os gráficos apresentam a quebra de simetria na distribuição iônica do sis-

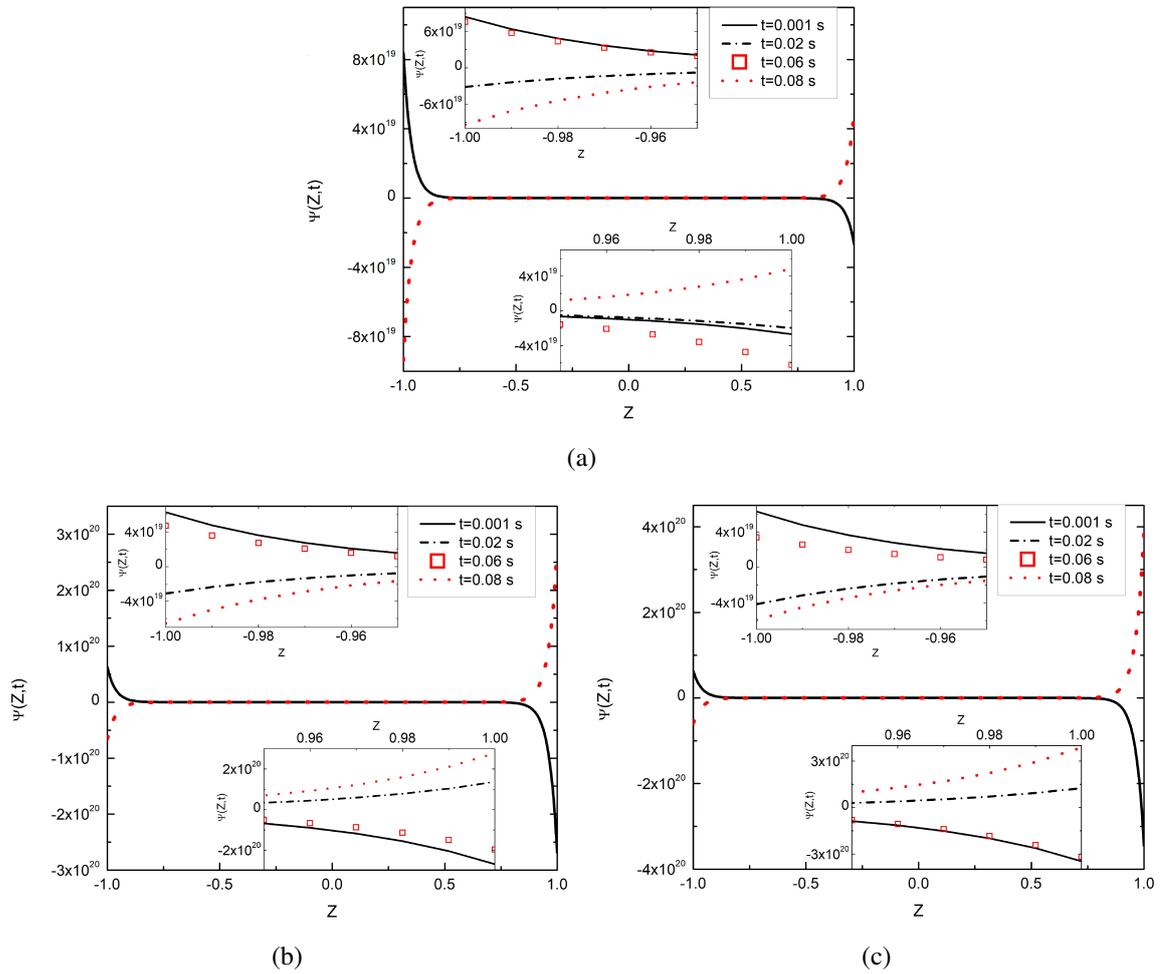


Fig. 3.2: Comportamento espacial de $\Psi(Z, t)$ versus $Z = 2z/d$ em diferentes instantes de tempo para superfícies limitantes apresentando diferentes processos de adsorção-dessorção. As variações dos parâmetros κ e τ apresentados são tais que, $\kappa_1\tau_1 = \kappa_2\tau_2 = 10^{-6}$ m. A superfície em $Z = -1$ tem os parâmetros $\kappa_1 = 10^{-4}$ m/s e $\tau_1 = 10^{-2}$ s e para a superfície em $Z = +1$ temos em (a) $\kappa_2 = \tau_2 = 10^{-3}$; (b) $\kappa_2 = 10^{-5}$ m/s e $\tau_2 = 10^{-1}$ s; (c) $\kappa_2 = 10^{-7}$ m/s e $\tau_2 = 10^1$ s.

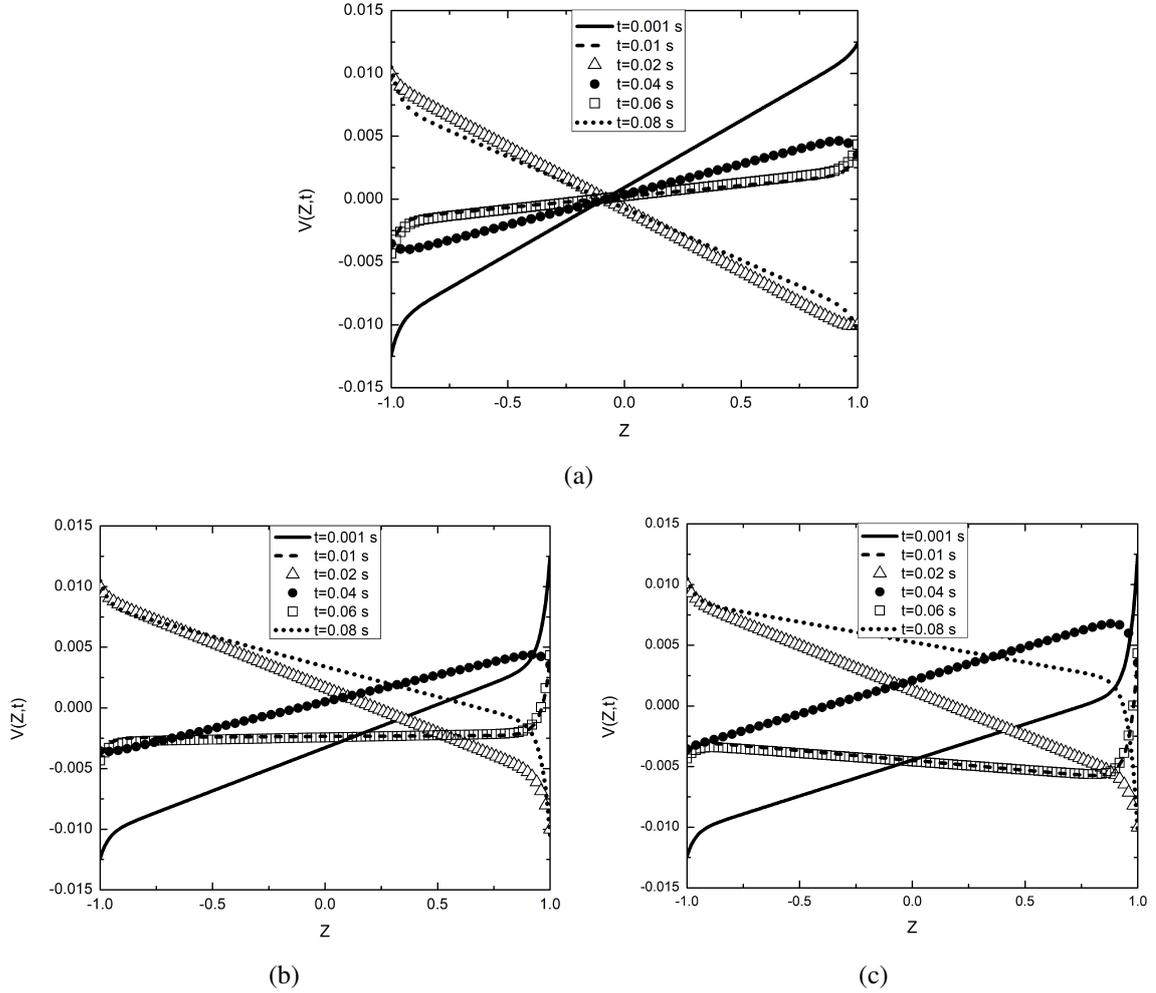


Fig. 3.3: Comportamento do potencial elétrico no volume $V(Z,t)$ versus $Z = 2z/d$ em diferentes instantes de tempo para superfícies limitantes apresentando diferentes processos de adsorção-dessorção. As variações dos parâmetros κ e τ apresentados são tais que, $\kappa_1\tau_1 = \kappa_2\tau_2 = 10^{-6}$ m. A superfície em $Z = -1$ tem os parâmetros $\kappa_1 = 10^{-4}$ m/s e $\tau_1 = 10^{-2}$ s e para a superfície em $Z = +1$ temos em (a) $\kappa_2 = \tau_2 = 10^{-3}$; (b) $\kappa_2 = 10^{-5}$ m/s e $\tau_2 = 10^{-1}$ s; (c) $\kappa_2 = 10^{-7}$ m/s e $\tau_2 = 10^1$ s.

tema devido a presença de dinâmicas distintas nas superfícies limitantes. Para os gráficos da Fig. 3.2 a densidade de íons para os três casos são dados em função de Z , normalizado em relação a d com $Z = 2z/d$, com *insets* das regiões $Z \sim -1$ e $Z \sim +1$ para melhor visualização dos comportamentos.

A densidade de íons no volume e o potencial elétrico correspondente ao caso representado pelas linhas sólida e tracejada na Fig. 3.1(a) são apresentados nas Figs. 3.2(a) e 3.3(a),

respectivamente. A densidade de íons adsorvidos para este caso não apresentam grande diferença entre as amplitudes de $\Sigma_1(t)$ e $\Sigma_2(t)$, mas ainda assim a quebra na simetria no volume é evidenciada nos *insets* da Fig. 3.2(a). Quanto ao potencial é possível notar que este não é nulo na região central da amostra ($V(Z = 0, t) \neq 0$), estando levemente deslocado à direita de $Z = 0$. As Figs. 3.2(b) e 3.3(b) apresentam o caso determinado pelas linhas sólida e tracejada da Fig. 3.1(b), com valores de $\kappa_2 = 10^{-5}$ e $\tau_2 = 10^{-1}$. Na Fig. 3.2(b) o maior acúmulo de íons próximo a superfície em $Z = +1$ é claro. Consequentemente, o efeito de blindagem [64] à voltagem alternante aplicada é mais pronunciada próximo a esta superfície, e como mostra a Fig. 3.3(b), a distribuição de voltagem apresenta menor amplitude próximo a $Z = +1$. O terceiro caso mostrado na Fig. 3.1 tem sua distribuição de íons através do volume apresentado na Fig. 3.2(c). A Fig. 3.1(c) nos mostra uma grande amplitude de adsorção de $\Sigma_1(t)$ (curva representada pela linha sólida), devido ao tempo de adsorção da superfície $Z = -1$ ser maior que no lado oposto, havendo assim uma maior densidade de íons próximo a superfície em $Z = +1$. Esta diferença é evidenciada nos *insets* em que a escala do eixo y é menor para $Z \approx -1$ quando comparado à $Z \approx +1$. Na distribuição do potencial há, consequentemente, uma grande assimetria decorrente da baixa densidade de partículas adsorvidas em $Z = +1$, resultando em uma assimetria mais acentuada quando comparado aos demais casos. A grande diferença na amplitude de íons adsorvidos por uma superfície em relação a outra muda de forma efetiva a distribuição dos íons através do volume. É importante notar que tal assimetria do comportamento da densidade de íons e potencial através do volume é originado, unicamente, pela diferença entre os tempos de adsorção de uma superfície para outra, a qual pode ser, no âmbito experimental, causada pela presença de uma maior afinidade entre superfície e espécies iônicas presentes no líquido [28], ou, de diferentes mecanismos de adsorção [52, 53].

3.3.2 Análise do Modelo no Âmbito da Espectroscopia Impedância

A espectroscopia de impedância é uma técnica experimental utilizada na caracterização elétrica de materiais líquidos. Na técnica, o material é submetido a uma voltagem de corrente alternada (ac) e, tem-se como resultado a impedância Z da célula eletrolítica, medida em função da frequência da voltagem aplicada. Este experimento é realizado no limite de baixas amplitudes para voltagem aplicada, havendo assim uma resposta linear ao campo externo, com um resultado que independe da amplitude da voltagem aplicada.

A presença de íons na amostra contribui com a corrente elétrica medida. Na região de

baixa frequência, de particular importância é o papel dos íons móveis em relação ao valor da impedância medida. A influência dos íons pode ser analisada teoricamente à partir da solução do modelo PNP introduzido na primeira seção do capítulo.

A impedância é escrita em função da voltagem aplicada e da corrente elétrica no circuito externo,

$$\mathcal{Z}(\omega) = \frac{V_0 e^{i\omega t}}{I(t)}. \quad (3.21)$$

Segundo a definição, corrente elétrica é a variação temporal da quantidade de carga elétrica, $Q(t)$, que passa por uma determinada área, S , em nossa abordagem a área do eletrodo. Assim, a carga elétrica total é dada por

$$Q(t) = \Xi(t)S, \quad (3.22)$$

em que $\Xi(t)$ é a densidade total de carga elétrica na superfície em $z = d/2$, que é determinado à partir do teorema de Coulomb, $E(d/2, t) = -\Xi(t)/\varepsilon$, assunção válida para superfícies bloqueantes. Portanto, como assumiremos aqui que há adsorção de íons nas superfícies dos eletrodos, teremos que adicionar a igualdade um termo que represente a densidade de íons adsorvidos. Reescrevendo o teorema de Coulomb, obtemos,

$$E\left(\mp \frac{d}{2}, t\right) = \pm \frac{q\Sigma_{1,2} \mp \Xi}{\varepsilon}, \quad (3.23)$$

ou seja,

$$\begin{aligned} E\left(-\frac{d}{2}, t\right) &= \frac{q\Sigma_1 - \Xi}{\varepsilon} = E_1(t) \\ E\left(+\frac{d}{2}, t\right) &= \frac{-q\Sigma_2 - \Xi}{\varepsilon} = E_2(t). \end{aligned}$$

Portanto, isolando Ξ nas igualdades acima e somando-as, obtemos

$$\Xi(t) = \frac{q(\Sigma_1 - \Sigma_2)}{2} - \frac{\varepsilon(E_1 + E_2)}{2}. \quad (3.24)$$

Uma vez determinado a densidade total de cargas na superfície, podemos escrever a

corrente elétrica, dada então por

$$I(t) = S \frac{d\Xi(t)}{dt} = \frac{S}{2} \left[-q \left(\frac{d\Sigma_2}{dt} - \frac{d\Sigma_1}{dt} \right) - \varepsilon \left(\frac{dE_2}{dt} + \frac{dE_1}{dt} \right) \right]. \quad (3.25)$$

Os termos $\Sigma_{1,2}(t)$ foram obtidos no começo deste capítulo no desenvolvimento do modelo e são dados pelas igualdades apresentadas nas Eqs. 3.17 e 3.18. Já os termos de campo elétrico, estes são determinados por,

$$E_{1,2} \left(\mp \frac{d}{2}, t \right) = -\frac{\partial}{\partial z} V \left(\mp \frac{d}{2}, t \right), \quad (3.26)$$

sendo a igualdade para $V(z, t)$ apresentada na Eq. 3.16. Após algumas simplificações, temos

$$\begin{aligned} I(t) = & \frac{e^{i\omega t} V_0 S \varepsilon \left[\alpha D^2 N q^2 \left(\frac{1}{\lambda_0^2} - \alpha^2 + \frac{i\omega}{D} \right) \Delta_1 \right]}{\Pi} \\ - & \frac{e^{i\omega t} V_0 S \varepsilon \left[\alpha k_B T \varepsilon D^2 \left(\frac{1}{2\lambda_0^2} \left(\frac{1}{\lambda_0^2} - \alpha^2 \right) + \frac{i\omega}{2} \left(\frac{1}{2\lambda_0^2} - \alpha^2 \right) \right) \Delta_1 \cosh(\alpha d) \right]}{\Pi} \\ + & \frac{e^{i\omega t} V_0 S \varepsilon \left[k_B T \varepsilon D \left(\left(\frac{1}{\lambda_0^2} + \frac{i\omega}{D} \right) \frac{\Delta_3}{d} + \frac{i\omega}{2} \alpha^3 \Delta_2 \right) \sinh(\alpha d) \right]}{\Pi}, \end{aligned} \quad (3.27)$$

que ao ser substituída na Eq. 3.21, determina a igualdade para a impedância elétrica, $\mathcal{Z}(\omega)$. Outras substituições utilizadas para expressar a igualdade foram apresentadas nas Eqs. 3.19 e 3.20, para Π e os Δ_i , respectivamente.

Quando no limite de um dielétrico real, para o qual $N = 0$ e $\lambda_0 \rightarrow \infty$, a resposta obtida da amostra é puramente capacitiva e a impedância é dada por

$$\mathcal{Z} = \frac{1}{i\omega \varepsilon S/d}, \quad (3.28)$$

como esperado para um capacitor de placas paralelas.

A análise da resposta a espectroscopia de impedância é realizada à partir dos termos real, $\text{Re}(\mathcal{Z})$, e imaginário, $\text{Im}(\mathcal{Z})$, sendo estas as quantidades detectáveis experimentalmente. Utilizando o software Mathematica, calculamos os resultados analíticos para $\mathcal{R}=\text{Re}(\mathcal{Z})$ e $\mathcal{X}=\text{Im}(\mathcal{Z})$ em função do $\text{Log}(\omega)$. Os valores atribuídos aos parâmetros são os mesmos em-

pregados na seção anterior. Os gráficos da Fig. 3.4 são referentes aos casos das subseção com processo de adsorção-dessorção para $\kappa_1\tau_1 = \kappa_2\tau_2$.

Á partir da parte real e imaginária da impedância é possível determinar parâmetros fenomenológicos que caracterizam as propriedades físicas equivalentes da amostra, sendo elas o potencial químico, σ_Z , e a constante dielétrica equivalente, ε_Z , definidas como sendo,

$$\sigma_Z = \frac{1}{\mathcal{R}} \frac{d}{S} \quad \text{e} \quad \varepsilon_Z = -\frac{1}{\omega \mathcal{X}} \frac{d}{S}. \quad (3.29)$$

De modo geral, as propriedades dielétricas de uma célula eletrolítica são descritas por meio da introdução de uma constante dielétrica complexa, $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$. O termo real, ε' , é conectado a propriedade dielétrica usual do meio, enquanto o termo imaginário, ε'' , ao fator de perda dielétrica relativa do material. Ambos os termos podem ser expressos à partir do potencial químico e da constante dielétrica equivalente da forma à seguir,

$$\begin{aligned} \varepsilon' &= \frac{\varepsilon_Z}{1 + \omega^2 (\varepsilon_Z/\sigma_Z)^2}, \\ \varepsilon'' &= \frac{\omega (\varepsilon_Z/\sigma_Z)}{1 + \omega^2 (\varepsilon_Z/\sigma_Z)^2} \varepsilon_Z. \end{aligned} \quad (3.30)$$

Os termos reais e imaginários da constante dielétrica complexa para todos os casos são apresentados na Fig. 3.5. Os valores utilizados para a geração de todos esses gráficos estão expressos no início desta seção.

Na espectroscopia de impedância a presença de íons no material a ser medido é evidenciado na região de baixas frequências. Nos gráficos apresentados na Fig. 3.4 onde apresentamos casos relacionados as variações nos comportamentos para os diferentes casos de adsorção, este fato é visível para a resposta real e imaginária. As curvas representadas pelas linhas sólida e tracejada-pontilhada em preto em ambos os gráficos apresentam os casos para superfícies bloqueantes e de igual adsorção, respectivamente. Como mostrado em [17], a presença de adsorção de íons nas superfícies limitantes é responsável pelo aumento de \mathcal{R} , quando comparado a superfícies bloqueantes. Para os casos em que consideramos o processo de adsorção é possível notar que \mathcal{R} e \mathcal{X} apresentaram aumento para as células com menor amplitude de adsorção dos íons, como mostra a curva pontilhada em verde para $\kappa_2 = 10^{-7}$ m/s e $\tau_2 = 10^1$ s. É possível notar que a curva pontilhada em vermelho apresenta comportamento próximo a da curva tracejada-pontilhada em preto, e voltando à Fig. 3.1(a) vemos que ambos casos possuem amplitudes de adsorção próximas, com o caso representado em

vermelho com amplitude levemente maior.

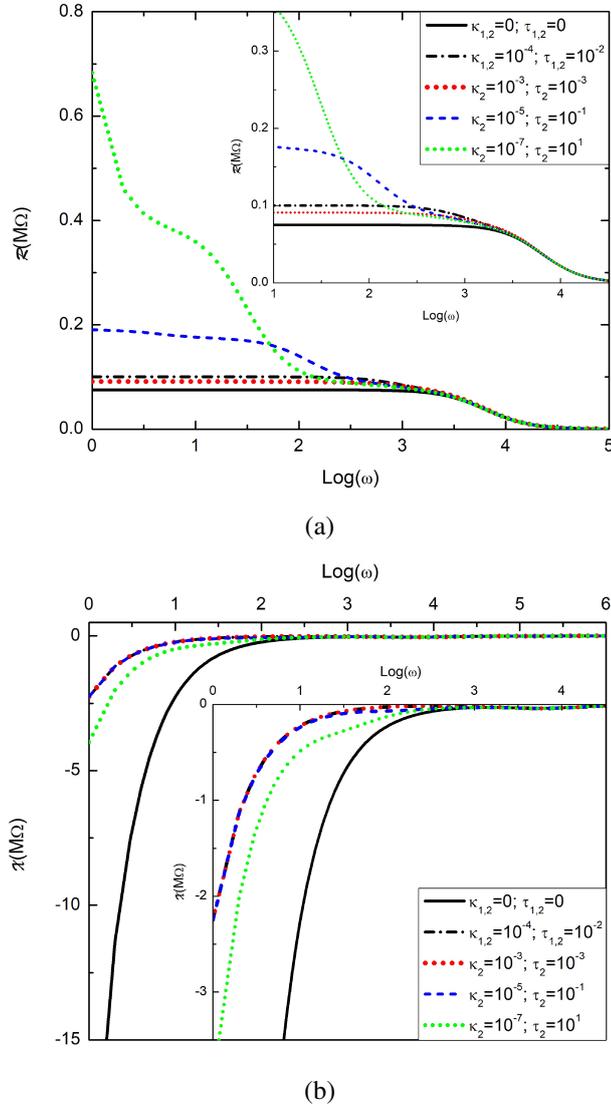
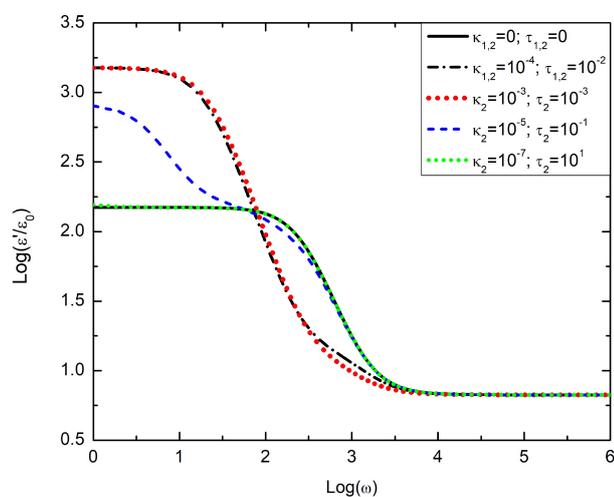
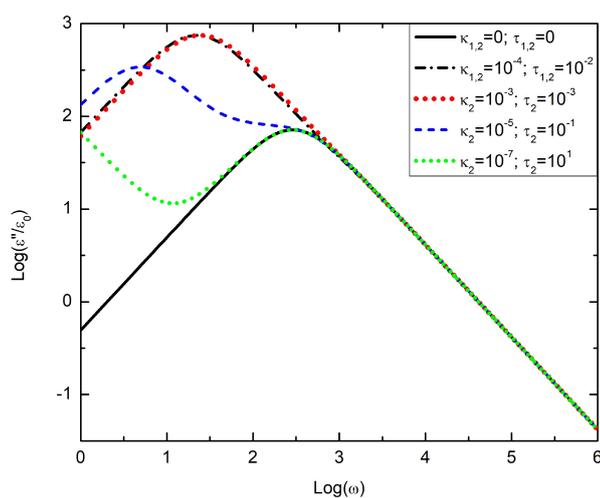


Fig. 3.4: Parte real, \mathcal{R} , e imaginária, \mathcal{X} , da impedância *versus* $\text{Log}(\omega)$ para as células sujeitas aos processos de adsorção apresentados na Fig. 3.1. As linhas sólida e tracejada-pontilhada em preto representam os casos para superfícies bloqueantes ($\kappa_{1,2} = \tau_{1,2} = 0$) e paredes adsorventes idênticas.

O termo real da constante dielétrica complexa apresentado em 3.5(a) mostra um aumento de ϵ' em baixas frequências para os casos apresentados em Fig. 3.4. Para a linha sólida que representa o caso de paredes bloqueantes, temos um largo platô para ϵ' em baixas e tende à ϵ em altas frequências. A capacitância de uma célula à altas frequências é, $C_{eq} = \epsilon_Z(S/d)$.



(a)



(b)

Fig. 3.5: Logarítmo da parte real, ϵ' e imaginária, ϵ'' , da constante dielétrica complexa *versus* $\text{Log}(\omega)$ para as curvas de impedância apresentadas na Fig. 3.4.

Como nesse limite a presença de íons não fornece nenhuma contribuição a corrente elétrica, os casos que apresentam o fenômeno de adsorção-dessorção representados na Fig. 3.5(a), também tendem à ϵ para $\omega \rightarrow \infty$, sendo a capacitância das células, assim, $C = \epsilon(S/d)$. Em ambos casos, ϵ' e ϵ'' , na região de altas frequências, a presença da adsorção não altera os comportamentos, quando comparado à superfícies bloqueantes, como esperado.

Uma vez que fatores como, oxidação, ranhuras e desgaste da superfícies de eletrodos,

entre outros, podem afetar o comportamento do sistema de modo ímpar, um modelo que considere paredes não-idênticas é de grande importância para a interpretação de resultados que não podem ser fitados por modelos que considerem superfícies idênticas. Para uma melhor interpretação de como o processo de adsorção-dessorção atua à baixas frequências uma análise mais detalha neste limite será realizada em trabalhos futuros.

Capítulo 4

Materiais Dielétricos: Displays de Cristal Líquido Antiferroelétrico

Materiais dielétricos são isolantes elétricos. No entanto, quando sob atuação de campos elétricos externos, podem ser ionizados se o campo extrapolar o limite da rigidez dielétrica do material, permitindo assim o fluxo de corrente elétrica, tornando-se um condutor. Dentre esta classe de materiais, o cristal líquido (CL) é um dos destaques na área tecnológica. Ao alcance dos olhos e dedos, os cristais líquido são empregados em telas (*displays*) de televisores, computadores (LCDs) e *smartphones*. Fluidos dielétricos tais como CLs são isolantes fracos, ou seja, apresentam baixa condutividade elétrica e polarizam na presença de campos elétricos. É a resposta dielétrica à campos elétricos que promove os efeitos ópticos em dispositivos de CL, que além da qualidade óptica inquestionável, não possuem grande consumo de energia, aspectos que potencializaram aplicações.

Grande parte desses dispositivos de CL tem sua resposta eletro-óptica dependente de dois polarizadores (polarizador e analisador). Contudo, a presença de polarizadores cruzados em *displays* de cristal líquido pode vir a ser um fator negativo para algumas aplicações, considerando que os polarizadores reduzem pela metade a intensidade de luz incidente. A adição de corantes em cristais líquidos é um método que vem sendo empregado para a redução ou eliminação dos polarizadores em *displays*. O modo *guest-host* (em português, hospede-hospedeiro), observado por Heilmeyer *et al.* consiste no acoplamento entre o alinhamento da molécula de corante e do diretor do CL, o que leva a uma mudança de cor no *display* quando o diretor comuta devido a presença de campos elétricos externos [41, 42]. White e Taylor [65] utilizaram de azo-corantes dicróicos e luz não polarizada em um dispositivo que operava

em modo refletivo, e que apresentava taxa de contraste aceitável. Melhoras no método foram obtidas utilizando corantes de cor preta, permitindo um dispositivo com estados em preto e branco [66]. Com isso, o modo *guest-host* foi aplicado extensivamente em dispositivos livres de polarizadores, feitos de diversos CLs tais como, nemáticos [41, 66, 67, 68, 69, 70], colestéricos [71, 72, 73, 74], e em sistemas de cristais líquido dispersos em polímero (do inglês, polymer-dispersed liquid crystals - PDLC) [75, 76, 77, 78]. Em cristais líquido SmA e SmC* a adição de corantes também foi realizada, porém, estudos foram direcionados principalmente no efeito térmico dos corantes [79, 80], ancoramento superficial [81], propriedades de comutação entre polarizadores [82], e das propriedades dielétricas [83, 84, 85, 86].

Neste capítulo demonstraremos respostas eletro-ópticas obtidas para dois dispositivos de CL dopados com corantes, os quais à temperatura ambiente encontram-se no estado antiferroelétrico. Demonstraremos, que como esperado, os dispositivos apresentaram tempo de resposta menor de 1 *ms* para comutação entre estados de maior/menor transmissão de luz. Um dos dispositivos sugeridos é livre de polarizadores, o que por nosso conhecimento, não havia sido experimentalmente estudado (e reportado) até então. Um fator importante para o desenvolvimento destes *displays* foi possível devido à obtenção de um alinhamento de ótima qualidade, que terá a técnica utilizada discutida aqui, e o qual amplia de modo significativo as aplicações de cristal líquido antiferroelétrico.

4.1 Cristal Líquido Ferroelétrico e Antiferroelétrico

O conceito de ferroeletricidade em cristais líquido esméticos foi abordado primeiramente por Saupe em 1969, juntamente com estudos da fase esmética C helicoidal, e de um possível CL antiferroelétrico [36]. Contudo, foi R. B. Meyer, em 1975, que conseguiu através de simples argumentos de simetria, descrever a ocorrência de polarização espontânea na fase esmética C quiral (SmC*). A simetria molecular da fase SmC consiste de uma simetria monoclínica (em sistema cristalino é caracterizado por três eixos cristalográficos de comprimentos diferentes, com dois ângulos retos e um ângulo obtuso), a qual contém basicamente três elementos: um eixo binário normal à direção de inclinação, um plano de simetria normal ao eixo binário e um centro de inversão, representados na Fig.4.1(a). Moléculas não-quirais que formam CLs possuem pelo menos um plano de simetria, em que os anéis de benzeno são aproximadamente paralelos a eles. Estas moléculas usualmente contém alguns grupos polares, em que o momento de dipolo está contido em média, no plano de simetria. A forma

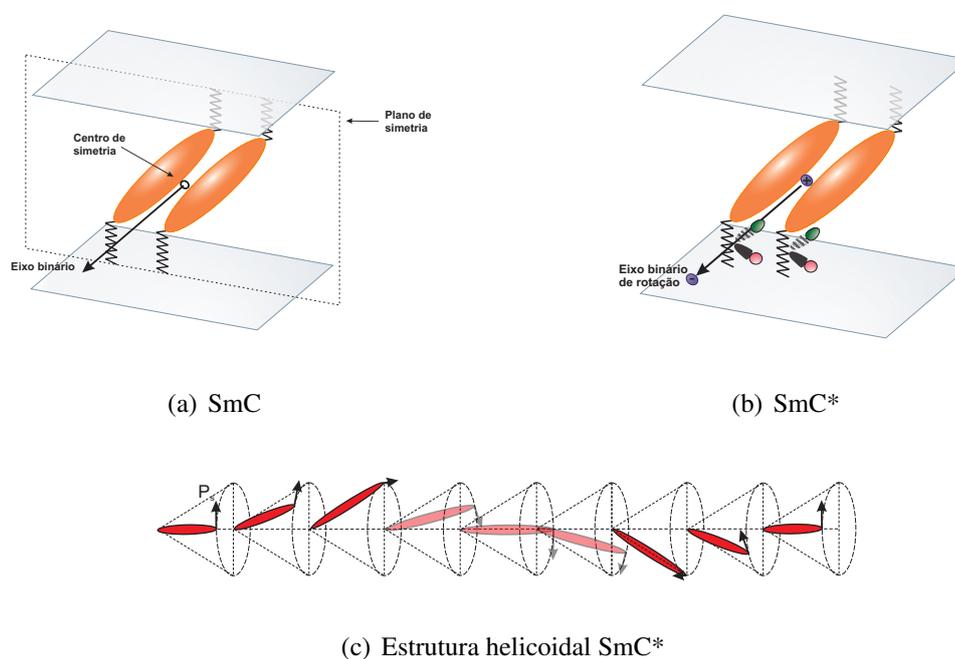


Fig. 4.1: Representação esquemática para a simetria molecular das fases (a) SmC e (b) SmC*. (c) mostra a estrutura helicoidal formada na fase SmC* decorrente da quiralidade.

mais simples de construir uma estrutura SmC destas moléculas é ter os seus planos de simetria alinhados ao plano macroscópico. No caso da fase SmC*, os elementos de simetria são reduzidos apenas ao eixo binário, uma vez que a quiralidade da molécula elimina o plano de simetria e o centro de inversão da fase, como mostra a Fig. 4.1(b). Analogamente a construção da fase SmC, para moléculas quirais não há plano de simetria, o que elimina o argumento de simetria que restringe o momento de dipolo molecular ao plano normal ao eixo binário macroscópico. Assim, de modo geral, a orientação preferencial da molécula quiral permite a existência de um momento de dipolo permanente paralelo ao eixo binário remanescente [40, 87].

Para o cristal líquido SmC*, a estrutura helicoidal espontânea devido a quiralidade é formada na direção normal as camadas esmélicas, ou seja, camada-a-camada o diretor que faz um ângulo $\theta(T)$ com a normal, sofre um pequeno desvio de mesmo sentido em relação à camada adjacente formando a hélice, como representado na Fig. 4.1(c). Devido a formação da hélice, a polarização macroscópica é cancelada na escala do passo (intervalo espacial para que o diretor realize uma rotação completa), que pode variar de dezenas até centenas de micrômetros. A estrutura helicoidal macroscópica pode ser suprimida através do ancoramento

planar das moléculas as superfícies planas limitantes das células, fazendo com que o diretor esteja contido num plano paralelo à elas, mas sem que haja uma forte tendência para uma orientação em particular, e com as camadas esmélicas paralelas a direção normal à superfície. O método é conhecido pela sigla SSFLC, do inglês, *Surface-Stabilized Ferroelectric Liquid Crystal*. A geometria promovida pela supressão da hélice permite dois estados estabilizados, nos quais a polarização ferroelétrica é normal as superfícies e apresentam direções opostas, levando a uma estrutura de domínio ferroelétrico [43, 88]. Utilizando-se da aplicação de campo elétrico perpendicular as superfícies, é possível realizar a comutação através dos dois estados por meio da inversão do sinal do campo aplicado. Na inversão, o diretor sofrerá uma rotação $2\theta(T)$ no plano paralelo a superfície. A resposta óptica para estes dois estados pode ser observada tendo a célula posicionada entre polarizadores cruzados. Alinhando-se um dos polarizadores ao diretor (que coincide com o eixo óptico) de um dos estados não haverá transmissão de luz, estado *off*. Tendo a configuração anterior mantida, com a inversão da polarização o diretor encontrar-se-á agora, a um ângulo de 2θ do polarizador, o que originará a transmissão parcial da luz, estado *on*, de intensidade, $I = (I_0/2) \sin^2(2\phi) \sin^2(\pi\delta nd/\lambda)$, para $\phi = 2\theta$. O tempo de resposta para esta comutação é da ordem de microssegundos [43, 37].

Com a potencial aplicação de CL FE em dispositivos de imagem e, com o conhecimento da correlação entre magnitude da polarização espontânea e o tempo de resposta em CL ferroelétricos, ($\tau = \gamma/P.E$, sendo γ a viscosidade rotacional), deu-se início a busca por CLs que apresentassem valores maiores para a polarização (da ordem de 100 nC.cm^{-2}). Nesta busca, novos compostos que apresentavam a fase SmC* FE foram sintetizados e, comportamentos não usuais na resposta a polarização foram observados. Dentre as reportagens resultantes, podemos citar o trabalho de Beresnev *et al.* [89]. Neste, através da dopagem de CLs que apresentavam a fase SmC com aditivos quirais, valores maiores para polarização foram obtidos (de até $3,7 \times 10^{-9} \text{ C.cm}^{-2}$), nos quais observaram diferentes polimorfismos da fase esmélica, e o que supostamente seriam novas fases. Por meio de medidas piroelétricas, observou-se que uma destas fases apresentava comportamento antiferroelétrico na resposta da polarização em função do campo elétrico aplicado. A estrutura hipotética de Beresnev levava em consideração a não polarização para $E = 0$, assim, no empacotamento do tipo escama de peixe proposto, as inclinações eram alternadas camada-a-camada com ângulos de θ e $-\theta$, na qual a polarização seria anulada à cada par de camadas consecutivamente.

Durante estudos estruturais e eletro-ópticos destes novos compostos com alta magnitude

de polarização espontânea, Hiji *et al.* [90], utilizando células de SSFLC, observou a estabilização de um terceiro estado durante a comutação entre os dois estados estabilizados existentes da fase FE, em que a comutação entre estes ocorria sem passar por um estado com torção (helicoidal). Em uma sequência de trabalhos publicados por Chandani e co-autores [91, 92, 93], a comutação entre os três estados estabilizados foi analisado. Em [91], uma mudança na textura de um CL FE foi observada em uma temperatura abaixo da transição SmA-SmC*, como se uma nova transição de fase estivesse ocorrendo. O comportamento do campo elétrico limiar para a comutação entre os estados estabilizados, incluindo o terceiro estado, sendo assim, abaixo da transição SmA-SmC*, foi promovido por aplicação de voltagem na forma de onda triangular. Com a célula entre polarizadores cruzados, tendo estes posicionados para que um dos estados uniformes fosse o de menor transmissão, foram observadas duas alterações na transmissão para diferentes limiares da voltagem aplicada. Além disso, foi determinada a ocorrência de histereses da inclinação aparente em função da voltagem aplicada na comutação entre os estados estabilizados. Contudo, somente em [92, 93], a ocorrência do terceiro estado estabilizado e da estrutura proposta em [89] para CL FE com alta polarização foram atribuídos a fase antiferroelétrica, designada então por SmC_A*, em que o subíndice A indica a antiferroeletricidade da fase esméctica. A estrutura resultante e os três estados estabilizados da fase antiferroelétrica em CLs estão representados na Fig. 4.2. Na fase SmC_A* as interações entre dipolos podem ser suficientemente fortes para alterar a

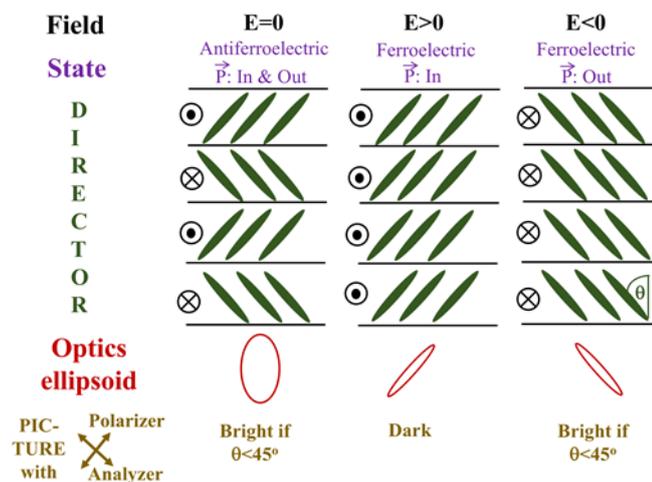


Fig. 4.2: Ilustração dos três estados estabilizados para a estrutura de cristal líquido na fase SmC_A*. Estado antiferroelétrico para $E = 0$ e estados ferroelétricos para $E > 0$ e $E < 0$. [49] - Reproduzido com permissão da revista *Physics Review Applied*.

estrutura, de tal modo a resultar na alternância da inclinação entre as camadas, ou ao menos, contribuir para a mudança.

Assim, em cristais líquidos ferroelétricos a ocorrência da polarização espontânea é resultante da simetria, enquanto em sólidos o oposto ocorre, sendo as interações entre dipolos responsáveis pelas alterações da simetria. Além disso, a apresentação das fases também seguem ordens opostas. Em CLs a fase antiferroelétrica ocorre em baixas temperaturas abaixo da fase ferroelétrica.

4.2 Materiais e Métodos

Para o desenvolvimento do *display* apresentado aqui, o cristal líquido utilizado que se apresenta no estado antiferroelétrico à temperatura ambiente, é a mistura CS4000, produzida por *Chisso Corporation* (agora, *Japan New Chisso*). Le Bourhis *et al.* [94] reportou em seu trabalho que o CS4000 apresenta a seguinte sequência de fases: Isotrópico (98.5 °C) SmA, (83 °C) SmC_α*, (81.2 °C) SmC*, (79.9 °C) SmC_γ*, (79 °C) SmC_A*, (-10 °C) Cristal, além disso, reportou propriedades de alinhamentos, ângulo de inclinação do diretor, polarização, e tempo de resposta à campo elétrico [94]. Texturas microscópicas entre polarizadores em diferentes temperaturas, capturadas durante o resfriamento da amostra são mostrados na Fig. (4.3).

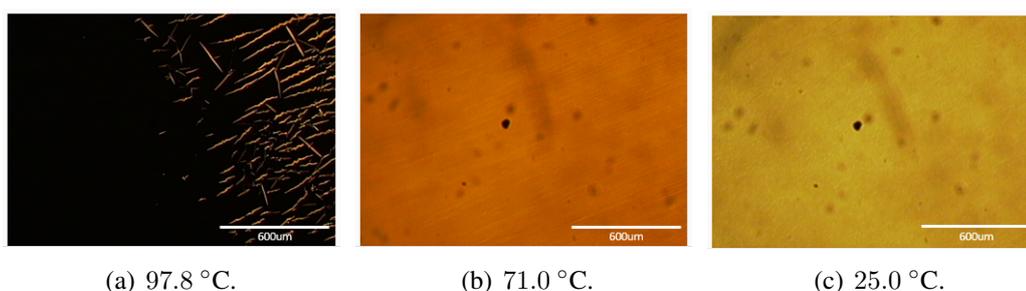


Fig. 4.3: Texturas microscópicas entre polarizadores cruzados da célula de 5 μm de CS4000 dopado com corante azul à: (a) 97.8 °C, fase Isotrópica/SmA; (b) 71.0 °C, fase SmC_A* durante alinhamento por campo elétrico; (c) 25.0 °C, fase SmC_A* sem campo aplicado.

O cristal líquido antiferroelétrico (CL AFE) foi dopado com dois corantes dicroicos, um deles de cor ciano (G-472, *Hayashibara Chemicals*) e o outro de cor preta (S-428, *Mitsui Chemicals*). O corante preto é uma mistura de corantes, composto por azocorantes vermelho (16 wt%) e amarelo (7 wt%), e corante antraquinona azul (77 wt%). As moléculas de corante

possuem formato alongado, bastonetes, assim como as moléculas de cristal líquido. O cristal líquido CS4000 é dopado por meio de dissolução dos corantes em clorofórmio na proporção adequada para obter as concentrações desejadas ao adicionar à solução ao cristal líquido. Em seguida, o recipiente é deixado em aberto para a evaporação total do clorofórmio. Foram preparados soluções com 2 wt% e 5 wt% de corante e não foi observado separação entre eles.

Células produzidas pela união de dois substratos de vidro foram preparados na *Clean-room* (Sala limpa) com espaçadores esféricos de 3 μm , 5 μm e 12 μm de diâmetro. Para viabilizar a aplicação de campo elétrico, tais vidros possuem superfícies tratadas com material condutor transparente, o óxido de índio e estanho (*indium tin oxide - ITO*). Além disso, a fim de se obter ancoramento e alinhamentos das moléculas de cristal líquido, as superfícies foram revestidas por rotação com poliimida, (PI-2555), que proporciona um ancoramento planar para o CL, ou seja, o diretor se encontra paralelo à superfície do substrato. Para o alinhamento, o filme fino de poliimida presente no vidro é polido unidirecionalmente, criando uma direção preferencial para o posicionamento do diretor. Nessas condições, as amostras preparadas apresentaram redução de menos 1 °C nas temperaturas de transição de fases como mostra a Fig. (4.3(a)).

4.3 Resultados

4.3.1 Alinhamento Cristal Líquido Antiferroelétrico

A fase SmC_A^* que apresenta propriedade antiferroelétrica à temperatura ambiente, têm suas moléculas de cristal líquido inclinadas, fazendo um ângulo θ com a normal das camadas esmélicas. Em um alinhamento perfeito, o posicionamento das moléculas e camadas se assemelham a livros posicionados em prateleiras, assim, sendo conhecido como alinhamento *bookshelf*. Para obter essa configuração, um campo elétrico de onda quadrada foi aplicado às células de CL AFE dopado com corantes em diferentes cenários, variando-se frequência e voltagem, uma vez observado que a qualidade do alinhamento depende fortemente destas variáveis, e em menor fator, da taxa de resfriamento. A polarização presente nesta fase é restrita ao longo das camadas esmélicas, comutando na direção do campo elétrico aplicado através dos substratos da célula entre os estados ferroelétricos ($\pm U$). A rotação de 180° desenvolvida sobre a superfície de um cone, fazendo com que a polarização apontando para cima seja alternada, apontando agora para baixo e vice-versa, seguindo a alternância do sinal

da onda quadrada aplicada. Este processo irá endireitar (desempenar) as camadas ao longo do campo elétrico.

O processo de alinhamento é realizado durante o resfriamento do cristal líquido, em que o campo elétrico é aplicado à partir da fase SmA até atingir a fase SmC_A^* , onde o estado antiferroelétrico se apresenta, à uma taxa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Encontramos que para uma célula à voltagem de $U = 30 \text{ V}/\mu\text{m}$ (onda quadrada), a frequência desenvolve um papel importante para a qualidade do alinhamento. Isto pode ser visto pelas texturas apresentadas na Fig. 4.4, em que para uma célula de $3 \mu\text{m}$ o campo elétrico (onda quadrada) foi aplicada às frequências de $f = 5 \text{ Hz}$ (Fig. 4.4(a)); $f = 15 \text{ Hz}$ (Fig. 4.4(b)); $f = 70 \text{ Hz}$ (Fig. 4.4(c)). Aqui podemos ver que a frequência $f = 15 \text{ Hz}$ o alinhamento é otimizado. Este mesmo valor foi aplicado as células de $5 \mu\text{m}$ e para misturas com ambos os corantes. Resultados similares foram obtidos. As imagens foram capturadas, à temperatura ambiente, por meio de um microscópio óptico polarizado, no qual os polarizadores cruzados (90°) foram posicionados paralelamente e perpendicularmente à direção de polimento da célula e então rotacionados para encontrar o ângulo em que o estado mais escuro é obtido, como apresentado pelas imagens à esquerda na Fig. 4.4. Ambas imagens, à esquerda e à direita, foram obtidas sob o mesmo posicionamento da amostra, no entanto, em polarizações opostas (estados ferroelétricos).

A qualidade do alinhamento do CL na fase SmC_A^* pode ser quantificado à partir da observação de quão escuro (menor transmissão) a célula se apresenta, pois quanto mais escuro melhor o alinhamento. Comparando as imagens da Fig. 4.4, podemos notar que o alinhamento se apresenta mais homogêneo nas Figs. 4.4(a) e 4.4(b), obtido às frequências de 5 Hz e 15 Hz, respectivamente, do que o obtido à 70 Hz (Fig. 4.4(c)). No entanto, com uma observação mais detalhada da Fig. 4.4(a), esta ainda apresenta algumas linhas de defeito (mais evidentes na imagem à direita), que são absentes na Fig. 4.4(b). Ainda entre polarizadores cruzados, o alinhamento pode ser também qualificado durante a resposta eletro-óptica na presença e ausência do campo, em que o CL comuta entre o estado ferroelétrico (*on*), à esquerda, e antiferroelétrico (*off*), à direita da Fig. 4.5. Aqui os polarizadores cruzados encontram-se à um ângulo $\theta = 25^\circ$ (referente à direção de polimento), no qual para a voltagem aplicada de +47 V, promove o estado de menor transmissão de luz.

O processo aplicado aqui para o alinhamento, se mostra praticamente perfeito quando observado através de microscópio, em escala milimétrica, o que comparado com trabalhos prévios apresentando métodos similares em puro CS4000 [94], demonstra melhora signifi-

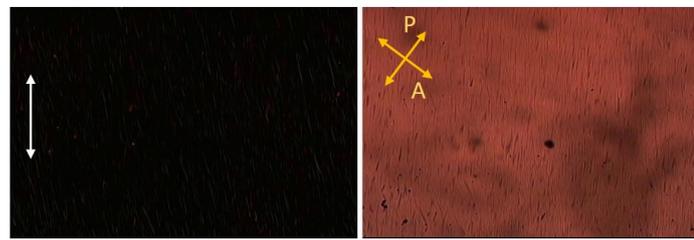
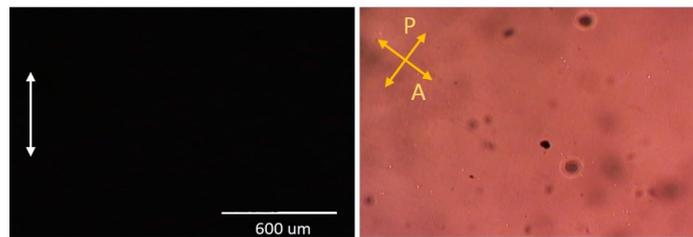
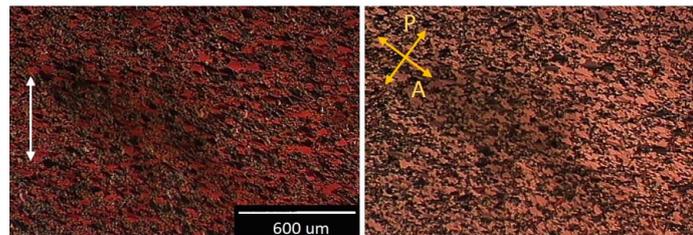
(a) $f = 5$ Hz.(b) $f = 15$ Hz.(c) $f = 70$ Hz.

Fig. 4.4: Ilustração dos alinhamentos resultantes da combinação de ancoramento e polimento (seta branca - direção do polimento) das superfícies dos eletrodos e, tratamento com campo elétrico AC durante resfriamento de uma célula de $3 \mu\text{m}$ contendo CS4000+5 wt% de S-428, à partir da transição de fase I-SmA através da fase SmC* até a fase SmC_A*. As imagens foram capturadas à temperatura ambiente para ambos estados ferroelétricos. O campo aplicado para o alinhamento foi uma onda quadrada à voltagem de $U = 30 \text{ V}/\mu\text{m}$ para frequências de: (a) $f = 5$ Hz; (b) $f = 15$ Hz; (c) $f = 70$ Hz. [49] - Modificado e reproduzido com permissão da revista *Physics Review Applied*.

cativa na qualidade do alinhamento. A combinação de tratamentos da superfície da célula (ancoramento e polimento unidirecional) e de campo elétrico como mecanismo de alinhamento não é um processo totalmente claro ainda. É possível afirmar que somente a presença de campo elétrico não promove um alinhamento *bookshelf* para a estrutura em camadas. Aqui, a presença de ancoramento unidirecional, permite distinção entre as direções normais ao campo. Na fase SmC*, duas orientações são igualmente possíveis para as camadas, com ângulos $\pm\theta$ com respeito a direção de polimento. Devido à alternância de fluxo induzido pela

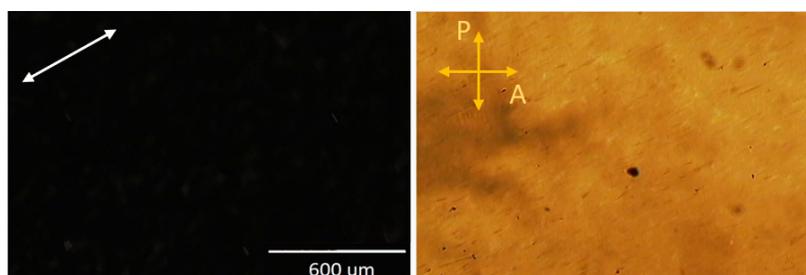


Fig. 4.5: Ilustração das texturas resultantes após alinhamento, em que um dos polarizadores cruzados é alinhado com o diretor. À esquerda, no estado ferroelétrico, enquanto um campo de $U_{dc} = 47$ V é aplicada e, à direita, no estado antiferroelétrico. [49] - Modificado e reproduzido com permissão da revista *Physics Review Applied*.

comutação do diretor entre os estados ferroelétricos restrita a superfície do cone, eliminando a possibilidade das duas direções. Tal fluxo alinha as camadas em uma direção eliminando domínios de camadas em direções erradas [95, 96].

4.3.2 Resposta Eletro-óptica na Presença de Um Polarizador

A presença de corantes em alguns *displays* dispensa a necessidade de polarizadores para respostas eletro-ópticas. Em [65], por exemplo, a presença das moléculas de corante no *display* refletivo, permite a absorção de ambas polarizações da luz incidente durante a mudança de fase colestérica-nemática, promovendo um estado de inatividade (fase colestérica) que apresenta-se sem transmissão de luz refletida ou refletindo cores ao observador, enquanto no estado ativo (fase nemática) a completa reflexão da luz incidente, apresentando contraste na razão 10:1 utilizando de baixas voltagens.

Em CL puros a presença de um polarizador linear, à frente ou atrás da célula não apresenta diferença de contraste da luz transmitida entre os estados ferroelétricos (FE) e o estado antiferroelétrico (AFE). Observamos que para uma célula de CL AFE dopado com corantes, a presença de um único polarizador linear proporciona resposta eletro-óptica entre os estados ferroelétricos, com qualidade de contraste aceitável. A Fig. 4.6 apresenta os contrastes observados entre estados ferroelétricos e antiferroelétricos. Quando o polarizador se encontra alinhado paralelamente ao diretor em um dos estados FE, como representado na Fig. 3.4(a), a luz polarizada é absorvida pelas moléculas do corante, o que resulta em um estado de menor transmissão de luz (mais escuro), Fig. 3.4(d). A cor observada para o estado mais escuro é devido ao range de absorção do corante G-472 no CL está na região do

vermelho [97]. Mantendo a posição do polarizador com relação à célula de CL AFE (referente ao descrito anteriormente), ao alternar o sinal do campo aplicado, ou seja, ao comutar a orientação das moléculas do prévio estado FE para o estado de polarização oposta, leva as moléculas a fazerem agora um ângulo de 2θ com relação ao vetor elétrico da luz incidente. A Fig. 3.4(b) apresenta o esquema da configuração descrita. Nestas condições, as moléculas

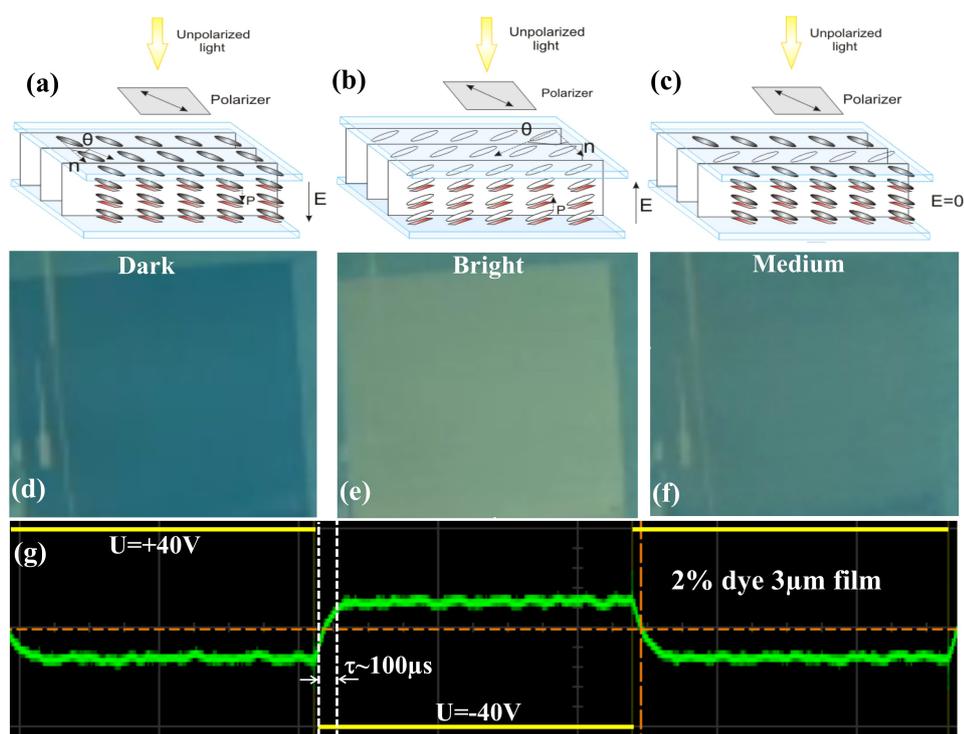


Fig. 4.6: Exemplificação do princípio de comutação eletro-óptica para o *display* de CL AFE dopado com corante dependente de um polarizador. A representação esquemática para a estrutura do diretor nos estados: (a) e (b) ferroelétricos, quando na presença de campo elétrico, e (c) antiferroelétrico, quando o campo elétrico é desligado. De (a) para (b) a uma inversão no sentido do campo elétrico, o que promove uma rotação 2θ em relação à posição prévia (e ao polarizador). As texturas para uma célula de $3\ \mu\text{m}$ de CS4000+2wt% de G-472 no estado (d) mais escuro, (e) mais claro, e (f) de transmissão média, correspondendo a orientação dos diretores representados em (a)-(c), respectivamente. Em (g) a imagem capturada por osciloscópio ilustra a medida de tempo para a comutação entre os estados apresentados em (d) e (e), à temperatura ambiente. [49] - Reproduzido com permissão da revista *Physics Review Applied*.

de corante não se encontram paralelas a direção da luz incidente polarizada, uma vez que nesta configuração, não há absorção de luz pelo corante, o que acarreta em uma maior trans-

missão de luz através da célula, Fig. 3.4(e). Uma terceira configuração se dá ao desligar o campo elétrico externo aplicado à célula. Sem a presença deste, o estado antiferroelétrico se apresenta, no qual a orientação das moléculas é alternada entre as camadas em uma configuração anticlinal, como mostra a Fig. 3.4(c). Nestas condições, quando $E = 0$, as posições das moléculas de cristal líquido e corante podem ter suas direções consideradas, em média, como alinhadas em direção à normal das camadas esméticas. A luz polarizada incidente irá, deste modo, formar um ângulo θ com as moléculas de corante, o que permite a absorção por uma porção dos corantes. Assim, a imagem obtida neste caso, apresenta uma transmissão "média" da intensidade de luz, Fig. 3.4(f), quando comparadas as situações anteriores em que há menor (Fig. 3.4(d)) e maior (Fig. 3.4(f)) absorção de luz pelas moléculas de corante.

4.3.3 Resposta Eletro-óptica para Display de Camada Dupla Independente de Polarizador

De acordo com o que foi descrito na sub-seção anterior, foi possível observar como ocorre a resposta óptica em relação ao vetor elétrico para a célula de cristal líquido CS4000 dopado. Desta forma, o que propomos nesta seção é utilizar da célula de CL AFE dopado com corante como um polarizador comutável, substituindo o eventual polarizador linear na produção de um *display* livre de polarizadores. Um dos motivos pelo qual há interesse em eliminar a presença destes é devido a redução na intensidade da luz incidente no *display*. Ao sobrepor as células de CS4000 dopado com corante, encontramos duas possibilidades de combinação na montagem do *display*, uma em que a direção de polimento das células são perpendiculares, e outra em que estas são paralelas entre si. Tais configurações e as comutações dos diretores esperados na presença (e ausência) de campo elétrico à temperatura ambiente são apresentadas esquematicamente na Fig. 4.7.

A primeira configuração a ser apresentada é composta de duas células, sobrepostas de tal modo que o polimento unidirecional da célula do topo e da base estão alinhados perpendicularmente, fazendo com que as camadas esméticas das células tenham um ângulo normal entre si. A figura à esquerda em 4.7 mostra esquematicamente a orientação dos diretores para $E = 0$, em que as camadas apresentam configuração anticlinal para os diretores de ambas células. No estado antiferroelétrico, a direção das moléculas de corante se encontram, em média, também perpendicular entre as células do topo e base. Como consequência deste arranjo posicional, a transmissão de luz deve ser mínima (estado escuro). Já na figura à direita

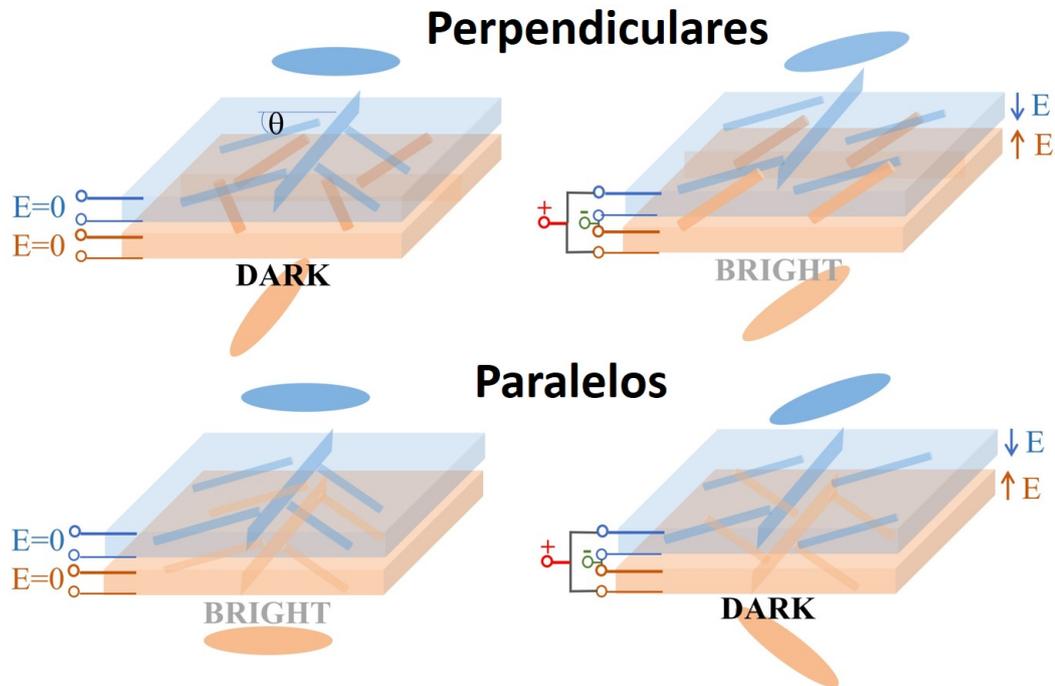


Fig. 4.7: Esquema ilustrativo das camadas e orientações dos diretores para as duas configurações possíveis para o *display* de dupla camada. A primeira configuração (topo) tem as camadas esméticas (e as direções de polimento) orientadas perpendicularmente entre as células de topo e base. A segunda configuração tem as camadas esméticas orientadas paralelamente. Nos esquemas apresentados à esquerda, ambas as células estão no estado AFE, com estrutura anticlínica dos diretores, $E = 0$. À direita, $E > E_C$ (estados FE) em ambas as células, porém, com polarizações FE em direções opostas. [49] - Modificado e reproduzido com permissão da revista *Physics Review Applied*.

a configuração é sinclínica com orientações opostas (polarizações opostas) para os estados FE de cada célula, $E > E_c$. Com as camadas esméticas perpendiculares, os diretores e as direções dos corantes das duas células fazem um ângulo entre si, dado por $\alpha = 90^\circ - 2\theta$. Em uma condição ideal, ou seja, resultando em um ângulo $\alpha = 0$ para haver transmissão máxima, $\theta = 45^\circ$ seria necessário. A segunda configuração possível é obtida ao sobrepor as duas células CL AFE dopados de tal modo que a direção de polimento destas, estejam agora, paralelas entre si, Fig. 4.7. Deste modo, quando na ausência de campo elétrico, as moléculas apresentam configuração anticlínica dos diretores em ambas células, fazendo com que as orientações dos corantes sejam em média, paralelas, resultando em um estado claro (figura 4.7 - à esquerda). Com as camadas esméticas das células orientadas paralelamente e

na presença de campo elétrico - em direções opostas entre a célula do topo e da base - temos agora os diretores orientados de forma sinclínica. Deste arranjo, que resulta em um estado escuro, teremos que o ângulo entre as moléculas de corante será dado por, $\alpha = 2\theta$. Mais uma vez, considerando a otimização para o estado escuro, $\alpha = 90^\circ$.

À partir das descrições anteriores, é possível notar que a orientação do polimento ao sobrepor as duas células geram diferentes respostas. Quando as camadas esméticas estão perpendiculares entre si, esperamos um estado escuro para o campo *off* e um estado claro para campo elétrico *on*, enquanto isso, ao termos as camadas orientadas paralelamente, a resposta é contrária, ou seja, para o campo elétrico *off* temos um estado claro e quando *on* temos estado escuro. Para ambos os casos, o contraste entre os estados para *on/off* são otimizados para cristais líquidos antiferroelétricos com ângulo de inclinação $\theta = 45^\circ$. O material antiferroelétrico abordado aqui, o CS4000, possui um ângulo menor que o julgado como ideal, o que interfere à princípio na qualidade do contraste entre os estados *on/off*. Contudo, o estado escuro é possível de ser obtido mesmo com um ângulo de inclinação menor, uma vez que na configuração anticlínica este estado não depende diretamente da inclinação do diretor. Além disso, podemos também demonstrar o princípio e o tempo para comutação entre os estados como sendo menor que 1 ms.

Um *display* livre de polarizadores foi proposto para material ferroelétrico dopado com corante, no entanto, nenhuma demonstração experimental foi apresentado [98]. Para a configuração proposta, o ângulo de inclinação do diretor do CL FE para o qual o contraste é otimizado é de $\theta = 22.5^\circ$. Além disso, outra diferença existente entre este *display* e o apresentado aqui, é que o *display* de CL FE precisa de campo elétrico para comutar entre os dois estados possíveis do sistema, gerados à partir da alternância entre campos positivo e negativo. Já o *display* AFE tem um dos estados independente de campo, o que é compatível com sistemas usuais e tem como vantagem um menor consumo de energia.

Realizamos a verificação experimental dos princípios demonstrados e os resultados são apresentados na Fig. 4.8. O *display* é composto por duas células de $5 \mu\text{m}$ contendo a mistura de CS4000+5 wt% de S-428 (corante preto), dispostas como demonstrado na Fig. 4.7, dispensando a utilização de polarizadores. A imagem da Fig. 4.8(a) representa o estado de menor transmissão para as células arranjadas perpendicularmente, no qual nenhum campo é aplicado ao *display*; enquanto a Fig. 4.8(b) mostra as mesmas sob o efeito de um campo elétrico de $U = 30 \text{ V}$ e $f = 80 \text{ Hz}$, na forma de onda quadrada responsável pela comutação entre os dois estados FE, que gera um estado de maior transmissão da luz incidente.

É evidente, por meio das imagens, que o estado de menor transmissão é realmente bem es-

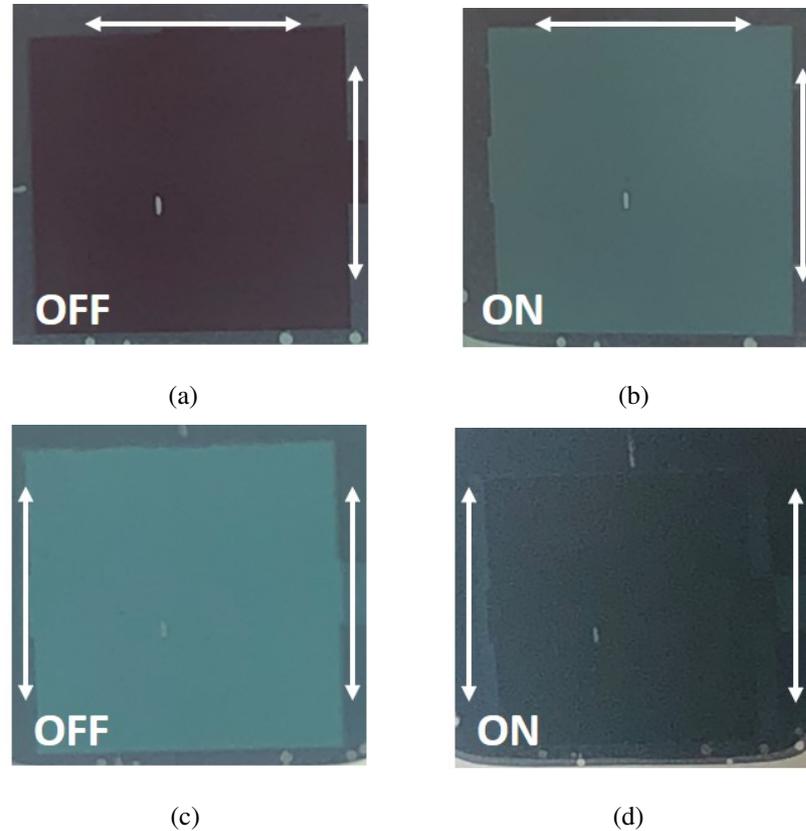


Fig. 4.8: Imagens macroscópicas dos *displays* de camada dupla de CL AFE dopado com corante (CS4000+5 wt% de S-428, 5 μm de espessura e ancoramento planar) independente de polarizadores. (a), (b) As direções de polimento de cada célula fazem um ângulo de 90° entre si (representado pelas setas nas laterais dos eletrodos). (a) Imagem capturada com o campo desligado (*off*). Em (b) uma onda quadrada com $U = 30\text{ V}$ e $f = 80\text{ Hz}$ foi aplicada ao *display*. (c), (d) Imagens de células com direções de polimento paralelas no estado ferroelétrico em (c) e estrutura anticlínica (campo ligado - *on*) em (d). [49] - Modificado e reproduzido com permissão da revista *Physics Review Applied*.

curo, mais escuro até do que se é possível obter com células de CL nemático dopado quando submetido à ancoramento homeotrópico. Isto é devido ao parâmetro de ordem dos corantes ser provavelmente maior em materiais esméticos, quando comparado à nemáticos. As Figs. 4.8(c) e 4.8(d) mostram as mesmas células, agora sobrepostas paralelamente apresentando também os estados *off* e *on*, respectivamente. Para este arranjo, o estado de menor transmissão (*off*) é menos otimizado, quando comparado ao estado apresentado na configuração anterior, mostrando-se menos escuro. Já o estado *on* para as células em paralelo apresentam

maior transmissão que as células em perpendicular. Contudo, se espera que o *display* apresente uma melhora na transmissão para quando os diretores estão em estrutura sinclínica, se um material AFE com ângulo de inclinação $\theta = 45^\circ$ for utilizado. O tom esverdeado, mais evidente nos estados de maior transmissão é devido à uma menor absorção na região do comprimento de onda verde pelo corante, sendo assim, não perfeitamente preto.

O tempo necessário para que ocorra a comutação entre os estados *off/on* e vice-versa, para quando a voltagem bipolar (alternando entre $+V$, $-V$ e 0) é aplicada ao *display* é mostrado na Fig. 4.9. Para a realização da medida utilizamos como fonte luminosa um diodo emissor de luz (*LED*) branca. A luz transmitida através das células foi capturada por um sensor fotodiodo, o qual estava conectado à um osciloscópio que registrava a voltagem aplicada e a resposta óptica do *display*. O tempo resposta decorrente da comutação do estado

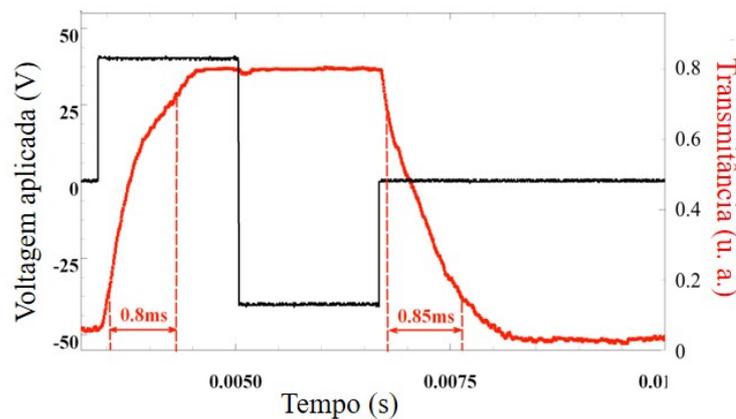


Fig. 4.9: Dependência temporal da voltagem aplicada durante a comutação entre os estados *off/on* para o *display*, quando sujeito à um campo externo de $U = 30$ V e $f = 80$ Hz (curva em preto). O tempo resposta é determinado à partir da curva de transmitância (vermelho) e são indicados no gráfico. [49] - Modificado e reproduzido com permissão da revista *Physics Review Applied*.

antiferroelétrico ($E = 0$), para o ferroelétrico ($E > 0$), aqui denominado como tempo de subida, e o tempo da comutação no sentido inverso (do estado FE para o AFE), denominado descida, é computado como sendo o tempo decorrido entre os pontos correspondentes a 10% e 90% da transmitância. Os dados obtidos para a resposta elétrica e os tempos computados são apresentados na Fig. 4.9. Como esperado o tempo de comutação é menor que 1 ms. Contudo, este valor ainda é maior que o tempo de comutação entre os estados FE reportados para a célula na seção anterior, que foi de $100 \mu\text{s}$, quando submetida à voltagem de ± 40

V. A diferença entre os tempos de resposta em Fig. 4.9 existe pois uma das comutações é dirigida por meio do campo externo, enquanto a outra comutação tem um tempo de relaxação intrínseco do material entre o estado FE e AFE, e independe de fatores externos, tal qual o campo elétrico.

Neste capítulo realizações importantes foram apresentadas, tais como a obtenção de um alinhamento uniforme e, a produção de *display* livre polarizadores de um CL AFE, no qual a comutação entre estados de maior e menor transmissão ocorrem em um intervalo inferior à 1 ms. O estado de menor transmissão, por exemplo, pode ser aplicado em janelas privativas, enquanto o de maior transmissão pode ser útil em sistemas de navegação contidos para-brisas, ou em sistemas que a ativação para o bloqueio de luz seja feita de modo proporcional a intensidade da luz incidente e de forma rápida.

Capítulo 5

Conclusão

Neste trabalho, investigamos processos difusivos e de reorientação em eletrólitos fracos. Para os processos adsorptivos, consideramos paredes não-idênticas. O estudo foi desenvolvido em duas vertentes, uma considerando partículas neutras, e a outra partículas carregadas, estando elas livres para difundirem no meio e sujeitas aos processos de adsorção-dessorção. A dinâmica nas interfaces líquido/sólido foram incorporadas através de equações cinéticas. Na primeira abordagem são considerados diferentes mecanismos ou dinâmicas entre as superfícies limitantes, abordado as equações cinéticas de cada superfície por meio de *kernels* não-singulares, representando processos de quimissorção ou fisissorção, e também por meio da atribuição de diferentes valores aos parâmetros característicos conectados a adsorção. Partindo das densidades de partículas adsorvidas e no volume, vimos que a diferença nos tempos característicos de adsorção e dessorção de uma superfície em relação a oposta, podem afetar drasticamente o comportamento uma da outra, e de todo o sistema, incluindo a variância, que apresentou comportamentos distintos para diferentes tempos. Quando efeitos memória são levados em conta, regimes difusivos anômalos surgem no sistema. Já na abordagem para partículas carregadas, apresentada no terceiro capítulo, a análise da influência dos processos de adsorção não-idênticos entre as superfícies dos eletrodos sobre a distribuição dos íons foi realizada por meio do modelo de Poisson-Nernst-Planck no limite para baixas amplitudes da voltagem externa aplicada. Nesta vertente, a diferença entre as dinâmicas das superfícies também foi adicionada através de diferentes equações cinéticas para cada superfície, correspondendo exclusivamente ao mecanismo de quimissorção, sendo possível atribuir tempos característicos distintos à elas. Assim como para partículas neutras, no caso iônico a presença de processos adsorção-dessorção não-idênticos também pode alterar de

forma considerada a dinâmica de uma superfície em relação a outra, causando uma quebra na simetria da distribuição das partículas através do volume. Na última seção o modelo é conectado à espectroscopia de impedância. Como esperado, as alterações no comportamento na resposta da impedância e na constante dielétrica complexa devido a dinâmica não-idêntica das superfícies ocorre na região de baixas frequências, região na qual a presença de partículas iônicas contribui para a corrente elétrica.

O quarto capítulo apresenta o trabalho desenvolvido durante período de Doutorado Sanduíche. Investigamos experimentalmente o alinhamento de um cristal líquido antiferroelétrico dopado com corante, por artifício de ancoramento na interface líquido-cristalina/sólido, combinado à aplicação de campo externo. Com a obtenção de um alinhamento de boa qualidade na escala microscópica foi possível o desenvolvimento de dois *displays* ópticos transmissores de resposta rápida, menor que 1 ms, um dependente de um único polarizador e outro livre de polarizadores. Este último, formado por dupla camada de filmes de cristal líquido na fase SmC_A^* , demonstrou, de modo satisfatório, que pode ser utilizado para comutar entre estados menor e maior transmissão da luz incidente sem a necessidade de polarizadores. Adicionalmente, mostramos que é possível escolher entre o estado de menor ou maior transmissão do *display* para o campo elétrico nulo ao rearranjar a orientação do alinhamento entre as camadas. Estados de menor transmissão podem ser utilizados, por exemplo, em janelas privativas, enquanto o de maior transmissão de luz podem ser empregados em sistemas nos quais a ativação da voltagem seja sensível a luz, comutando para o estado de menor transmissão em frações menores a 1 ms, evitando danos aos olhos.

As perspectivas futuras para a continuidade dos trabalhos apresentados aqui consistem na investigação experimental do modelo apresentado no capítulo 3, com ênfase nas medidas de espectroscopia de impedância. Quanto ao contexto experimental do capítulo 4, buscar pela melhora no contraste do *display* de dupla camada com a aplicação da técnica para um cristal líquido esmétrico antiferroelétrico quiral com ângulo de inclinação de 45° .

Referências Bibliográficas

- [1] R. Brown. A brief account of microscopical observations made in the months of june, july and august, 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. *Philosophical Mag. N. S.*, pages 161–173, 1828.
- [2] A. Einstein. Über die von der molekular kinetischen der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen. *Annalen der Physik*, 322:549–560, 1905.
- [3] M. Smoluchowski. Sur le chemin moyen parcouru par les molécules d'un gaz et sur son rapport avec la théorie de la diffusion. *Bull. Acad. Scie. Cracovie Mat.-nat.*, pages 202–203, 1906.
- [4] M. Smoluchowski. Essai d'un théorie cinétique du mouvement brownien et des milieux troubles. *Bull. Acad. Scie. Cracovie Mat.-nat.*, pages 577–602, 1906.
- [5] K. O. Dudko, A. M. Berezhkovskii and G. H. Weiss. Time-dependent diffusion coefficients in periodic porous materials. *J. Phys. Chem. B*, 109(45):21296–21299, 2005.
- [6] S. Wassén, R. Bordes, T. Gebäck, D. Bernin, E. Schuster, N. Lorén and A.-M. Hermanson. Probe diffusion in phase-separated bicontinuous biopolymer gels. *Soft Matter*, 10:8276–8287, 2014.
- [7] S. Naumov, R. Valiullin, P. A. Monson and J. Kärger. Probing memory effects in confined fluids via diffusion measurements. *Langmuir*, 24(13):6429–6432, 2008.
- [8] H. V. Ribeiro, A. A. Tateishi, L. G. A. Alves, R. S. Zola and E. K. Lenzi. Investigating the interplay between mechanisms of anomalous diffusion via fractional brownian walks on a comb-like structure. *N. J. Phys.*, 16(9):093050, 2014.

- [9] S. S. Andrews and D. Bray. Stochastic simulation of chemical reactions with spatial resolution and single molecule detail. *Phys. Bio.*, 1(3):137–151, 2004.
- [10] R. Erban and S. J. Chapman. Reactive boundary conditions for stochastic simulations of reaction-diffusion processes. *Phys. Bio.*, 4(1):16–28, 2007.
- [11] E. Beerdsen, B. Smit and D. Dubbeldam. Molecular simulation of loading dependent slow diffusion in confined systems. *Phys. Rev. Lett.*, 93:248301, 2004.
- [12] R. Metzler, J.-H. Jeon, A. G. Cherstvy and E. Barkai. Anomalous diffusion models and their properties: non-stationarity, non-ergodicity, and ageing at the centenary of single particle tracking. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16:24128–24164, 2014.
- [13] A. Y. Makhnovskii, A. M. Berezhkovskii and V. Y. Zitserman. Time-dependent diffusion in tubes with periodic partitions. *J. Chem. Phys.*, 131(10):104705, 2009.
- [14] C. W. Scheele. *Chem. Abhan. von Luft und dem Feuer*, 49:1344–1352.
- [15] F. Fontana. *Mem. Mat. Fis. Soc. Ital.*, 1:679.
- [16] I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40(9):1361–1403, 1918.
- [17] G. Barbero and L. R. Evangelista. Adsorption phenomenon of neutral particles and a kinetic equation at the interface. *Phys. Rev. E*, 70:031605, 2004.
- [18] S. A. Fischer, J. Kołacz, C. M. Spillmann and D. Gunlycke. Adsorption of the liquid crystal molecule 5cb on graphene. *Phys. Rev. E*, 98:052702, 2018.
- [19] I. Jánossy. Molecular interpretation of the absorption-induced optical reorientation of nematic liquid crystals. *Phys. Rev. E*, 49:2957–2963, 1994.
- [20] S. H. Perlmutter, D. Doroski and G. Moddel. Degradation of liquid crystal device performance due to selective adsorption of ions. *Appl. Phys. Lett.*, 69(9):1182–1184, 1996.
- [21] C.-T. Huang, K.-T. Liao, C.-H. Lin, J.-S. Hsu and W. Lee. Improved electric properties of degraded liquid crystal using metal-organic frameworks. *Appl. Phys. Express*, 6(12):121701, 2013.

- [22] G. Barbero. Influence of adsorption phenomenon on the impedance spectroscopy of a cell of liquid. *Phys. Rev. E*, 71:062201, 2005.
- [23] J. L. de Paula, J. A. da Cruz, E. K. Lenzi and L. R. Evangelista. Immittance response of an electrolytic cell in the presence of adsorption, generation, and recombination of ions. *J. Electroanal. Chem.*, 682:116–120, 2012.
- [24] M. Levesque, O. Bénichou and B. Rotenberg. Molecular diffusion between walls with adsorption and desorption. *J. Chem. Phys.*, 138(3):034107, 2013.
- [25] B. López-González, A. Dector, F. M. Cuevas-Muniz, N. Arjona, C. Cruz-Madrid, A. Arana-Cuenca, M. Guerra-Balcázar, L. G. Arriaga and J. Ledesma-García.
- [26] A. Sparavigna, O. D. Lavrentovich and A. Strigazzi. Periodic stripe domains and hybrid-alignment regime in nematic liquid crystals: threshold analysis. *Phys. Rev. E*, 49:1344–1352, 1994.
- [27] R. S. Zola, L. R. Evangelista, Y.-C. Yang and D.-K. Yang. Surface induced phase separation and pattern formation at the isotropic interface in chiral nematic liquid crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 110:057801, 2013.
- [28] V. G. Guimarães, H. V. Ribeiro, Q. Li, L. R. Evangelista, E. K. Lenzi and R. S. Zola. Unusual diffusing regimes caused by different adsorbing surfaces. *Soft Matter*, 11:1658–1666, 2015.
- [29] V. G. Guimarães, E. K. Lenzi, L. R. Evangelista, F. C. Zola, R. T. de Souza and R. S. Zola. Symmetry breaking in an electrolytic cell under ac field and non-identical adsorbing electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 789:44–49, 2017.
- [30] P. A. Santoro, J. L. de Paula, E. K. Lenzi and L. R. Evangelista. Anomalous diffusion governed by a fractional diffusion equation and the electrical response of an electrolytic cell. *J. Chem. Phys.*, 135(11):114704, 2011.
- [31] J. R. Macdonald, L. R. Evangelista, E. K. Lenzi and G. Barbero. Comparison of impedance spectroscopy expressions and responses of alternate anomalous poisson-nernst-planck diffusion equations for finite-length situations. *J. Phys. Chem. C*, 115(15):7648–7655, 2011.

- [32] H. Kelker. History of liquid crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 21(1-2):1–48, 1973.
- [33] J. A. Castellano. *Liquid Gold: The Story Of Liquid Crystal Displays and the Creation of an Industry*. World Scientific Publishing Company, 2005.
- [34] T. J. Sluckin, D. A. Dunmur and H. Stegemeyer. *Crystals that Flow: Classic Papers from the History of Liquid Crystals*. Liquid Crystals Book Series. CRC Press, 1st edition, 2004.
- [35] S. T. Lagerwall. Ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals. *Ferroelectrics*, 301(1):15–45, 2004.
- [36] A. Saupe. On molecular structure and physical properties of thermotropic liquid crystals. *Mol. Cryst.*, 7(1):59–74, 1969.
- [37] A. Jákli and A. Saupe. *One- and Two-Dimensional Fluids Properties of Smectic, Lamellar and Columnar Liquid Crystals*. CRC Press, 1st edition, 2006.
- [38] P.-G. de Gennes and J. Badoz. *Fragile Objects: soft matter, hard science, and the thrill of discovery*. Copernicus, 1st edition, 1996.
- [39] J. L. Fergason. Liquid crystals. *Scientific American*, 211(2):76–85, 1964.
- [40] R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki and P. Keller. Ferroelectric liquid crystals. *J. Physique Lett.*, 36(3):69–71, 1975.
- [41] G. H. Heilmeyer and L. A. Zanoni. Guest-host interactions in nematic liquid crystals. a new electro-optic effect. *App. Phys. Lett.*, 13(3):91–92, 1968.
- [42] G. H. Heilmeyer, J. A. Castellano and L. A. Zanoni. Guest-host interactions in nematic liquid crystals. *Mol. Cryst.*, 8(1):293–304, 1969.
- [43] N. A. Clark and S. T. Lagerwall. Submicrosecond bistable electro-optic switching in liquid crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 36(11):899–901, 1980.
- [44] D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. MacLennan, N. A. Clark, E. Körblova and D. M. Walba. Spontaneous formation of macroscopic chiral domains in a fluid smectic phase of achiral molecules. *Science*, 278(5345):1924–1927, 1997.

- [45] R. Shao, E. Korblova, T. Gong, Y. Shen, E. Garcia, M. A. Glaser, J. E. Maclennan, D. M. Walba R. A. Reddy, C. Zhu and N. A. Clark. Spontaneous ferroelectric order in a bent-core smectic liquid crystal of fluid orthorhombic layers. *Science*, 332(6025):72–77, 2011.
- [46] A. Fukuda, Y. Takanishi, T. Isozaki, K. Ishikawa and H. Takezoe. Antiferroelectric chiral smectic liquid crystals. *J. Mater. Chem.*, 4:997–1016, 1994.
- [47] T. Sekine, Y. Takanishi, T. Niori, J. Watanabe and H. Takezoe. Ferroelectric properties in banana-shaped achiral liquid crystalline molecular systems. *Jpn. J. App. Phys.*, 36(Part 2, No. 9A/B):L1201–L1203, 1997.
- [48] A. Jákli, S. Rauch, D. Lotzsch and G. Heppke. Uniform textures of smectic liquid-crystal phase formed by bent-core molecules. *Phys. Rev. E*, 57:6737–6740, 1998.
- [49] V. G. Guimarães, J. Wang, S. Planitzer, K. Fodor-Csorba, R. S. Zola and A. Jákli. Fast electro-optical switching of dichroic dye-doped antiferroelectric liquid crystals without polarizers. *Phys. Rev. Applied*, 10:064008, Dec 2018.
- [50] D. Voloschenko and O. D. Lavrentovich. Light-induced director-controlled microassembly of dye molecules from a liquid crystal matrix. *J. App. Phys.*, 86(9):4843–4846, 1999.
- [51] Dr. A. Fick. V. on liquid diffusion. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 10(63):30–39, 1855.
- [52] R. S. Zola, F. C. M. Freire, E. K. Lenzi, L. R. Evangelista and G. Barbero. Kinetic equation with memory effect for adsorption-desorption phenomena. *Chem. Phys. Lett.*, 438(1):144–147, 2007.
- [53] R. S. Zola, E. K. Lenzi, L. R. Evangelista and G. Barbero. Memory effect in the adsorption phenomena of neutral particles. *Phys. Rev. E*, 75:042601, 2007.
- [54] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn and G. Maurin, editors. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. Academic Press, Oxford, 2nd edition, 2014.
- [55] D. Wackerly, W. Mendenhall and R. L. Scheaffer. *Mathematical Statistics with Applications*. International student edition / Brooks-Cole. Cengage Learning, 2014.

- [56] O. V. Kuksenok and S. V. Shiyanovskii. Surface control of dye adsorption in liquid crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Tec. Section A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 359(1):107–118, 2001.
- [57] R. S. Zola, L. R. Evangelista and G. Barbero. Dependence of the anchoring energy on the applied voltage in a nematic cell. *J. Phys. Chem. B*, 110(23):11047–11049, 2006.
- [58] J. L. de Paula, P. A. Santoro, R. S. Zola, E. K. Lenzi, L. R. Evangelista, F. Ciuchi, A. Mazzulla and N. Scaramuzza. Non-debye relaxation in the dielectric response of nematic liquid crystals: surface and memory effects in the adsorption-desorption process of ionic impurities. *Phys. Rev. E*, 86:051705, 2012.
- [59] O. Oll, C. Siimenson, K. Lust, G. Gorbatovski and E. Lust. Specific adsorption from an ionic liquid: impedance study of iodide ion adsorption from a pure halide ionic liquid at bismuth single crystal planes. *Electrochim. Acta*, 247:910–919, 2017.
- [60] K. Shimizu, J. Nyström, P. Geladi, B. Lindholm-Sethson and J.-F. Boily. Electrolyte ion adsorption and charge blocking effect at the hematite/aqueous solution interface: an electrochemical impedance study using multivariate data analysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17:11560–11568, 2015.
- [61] A. Elmelouky, A. Mortadi, E. Chahid and R. Elmoznine. Impedance spectroscopy as a tool to monitor the adsorption and removal of nitrate ions from aqueous solution using zinc aluminum chloride anionic clay. *Heliyon*, 4, 2018.
- [62] R. Maex. On the nernst-planck equation. *J. Integr. Neurosci.*, 16(1).
- [63] A. Golovnev and S. Trimper. Exact solution of the poisson-nernst-planck equations in the linear regime. *J. Chem. Phys.*, 131(11):114903, 2009.
- [64] R. S. Zola, L. R. Evangelista and G. Barbero. Effective screening length of isotropic liquid samples submitted to an applied voltage. *J. Phys. Chem. B*, 110(20):10186–10189, 2006.
- [65] D. L. White and G. N. Taylor. New absorptive mode reflective liquid-crystal display device. *J. App. Phys.*, 45(11):4718–4723, 1974.

- [66] D. Bauman and Z. Salamon. Black-colour guest-host liquid crystal displays. *Opt. Commun.*, 48(5):306 – 308, 1984.
- [67] T. J. Scheffer. New multicolor liquid crystal displays that use a twisted nematic electro-optical cell. *J. App. Phys.*, 44(11):4799–4803, 1973.
- [68] I. Grabchev, I. Moneva, V. Bojinov and S. Guittonneau. Synthesis and properties of fluorescent 1,8-naphthalimide dyes for application in liquid crystal displays. *J. Mater. Chem.*, 10:1291–1296, 2000.
- [69] S.-Y. Huang, S.-T. Wu, and A. Y.-G. Fuh. Optically switchable twist nematic grating based on a dye-doped liquid crystal film. *App. Phys. Lett.*, 88(4):041104, 2006.
- [70] H. Li, L. Zhang, H. Lin and X. Fan. A dft-d study on the electronic and photophysical properties of ruthenium (ii) complex with a chelating sulfoxide group. *Chem. Phys. Lett.*, 604:10–14, 2014.
- [71] H. S. Cole and R. A. Kashnow. A new reflective dichroic liquid-crystal display device. *App. Phys. Lett.*, 30(12):619–621, 1977.
- [72] C. M. Waters, E. P. Raynes and V. Brimmell. Design of highly multiplexed liquid crystal dye displays. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 123(1):303–319, 1985.
- [73] C.-T. Wang and T.-H. Lin. Bistable reflective polarizer-free optical switch based on dye-doped cholesteric liquid crystal. *Opt. Mater. Express*, 1(8):1457–1462, 2011.
- [74] B.-H. Yu, J.-W. Huh, K.-H. Kim and T.-H. Yoon. Light shutter using dichroic-dye-doped long-pitch cholesteric liquid crystals. *Opt. Express*, 21(24):29332–29337, 2013.
- [75] J. L. West, R. Ondris-Crawford and M. A. Erdmann. Dichroic dye containing polymer-dispersed liquid crystal films. *Liq. Cryst. Displ. Appl.*, 1257(76), 1990.
- [76] J. L. West and R. Ondris-Crawford. Characterization of polymer dispersed liquid-crystal shutters by ultraviolet/visible and infrared absorption spectroscopy. *J. App. Phys.*, 70(7):3785–3790, 1991.
- [77] A. Y.-G. Fuh, C.-C. Chen, C.-K. Liu and K.-T. Cheng. Polarizer-free, electrically switchable and optically rewritable displays based on dye-doped polymer-dispersed liquid crystals. *Opt. Express*, 17(9):7088–7094, 2009.

- [78] F. Ahmad, M. Jamil, J. W. Lee, K. N. Lee and Y. J. Jeon. Advances in the display quality of dye-doped polymer-dispersed liquid crystal films by addition of disc-shaped multidirectional light-control film. *J. Mod. Opt.*, 64(20):2179–2184, 2017.
- [79] S. Lu and D. H. Davies. Thermally and electrically addressed dye switching lcds. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 94(1-2):167–189, 1983.
- [80] D. Bauman and H. Moryson. Guest-host interactions in dichroic dye-liquid crystal mixtures in smectic a and nematic phases. *J. Mol. Struc.*, 404(1):113 – 120, 1997.
- [81] J.-F. Lyuu, C.-C. Chen and J.-Y. Lee. The anchoring energy coefficient of dye guest-host ferroelectric liquid crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Tec. Section A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 329(1):99–112, 1999.
- [82] K. Kondo, T. Kitamura, M. Isogai and A. Mukoh. Ferroelectric liquid crystal materials applied to guest-host type displays. *Ferroelectrics*, 85(1):361–373, 1988.
- [83] K. K. Raina, A. K. Gathania and B. Singh. Effects of dichroic dye on the dielectric properties of ferroelectric liquid crystal mixture. *J. Phys.: Cond. Matter*, 11(37):7061–7069, 1999.
- [84] S. Kundu, T. Ray, S. K. Roy and S. S. Roy. Ferroelectric liquid crystal cell versus dye doped ferroelectric liquid crystal cells: a comparison of dielectric properties. *Jpn. J. App. Phys.*, 43(1):249–255, 2004.
- [85] A. K. Srivastava, R. Manohar, J. P. Shukla and A. M. Biradar. Dielectric relaxation of dye-doped ferroelectric liquid crystal mixture: a comparative study of smectic c* and smectic a phase. *Jpn. J. App. Phys.*, 46(3A):1100–1105, 2007.
- [86] A. K. Srivastava, A. K. Misra, P. B. Chand, R. Manohar and J. P. Shukla. Ferroelectric liquid crystals versus dyed ferroelectric liquid crystals in smc* phase. *Phys. Lett. A*, 371(5):490–498, 2007.
- [87] R. B. Meyer. Ferroelectric liquid crystals; a review. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 40(1):33–48, 1977.
- [88] N. A. Clark and S. T. Lagerwall. Surface-stabilized ferroelectric liquid crystal electro-optics: new multistate structures and devices. *Ferroelectrics*, 59(1):25–67, 1984.

- [89] L. A. Beresnev, L. M. Blinov, V. A. Baikalov, E. P. Pozhidayev, G. V. Purvanetskias and A. I. Pavluchenko. Ferroelectricity in tilted smectics doped with optically active additives. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 89(1-4):327–338, 1982.
- [90] N. Hiji, A. D. L. Chandani, S. Nishiyama, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda. Layer structure and electro-optic properties in surface stabilized ferroelectric liquid crystal cells. *Ferroelectrics*, 85(1):99–109, 1988.
- [91] A. D. L. Chandani, T. Hagiwara, Y. Suzuki, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda. Tristable switching in surface stabilized ferroelectric liquid crystals with a large spontaneous polarization. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27(5):L729–L732, 1988.
- [92] A. D. L. Chandani, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, K. Terashima, K. Furukawa and A. Kishi. Novel phases exhibiting tristable switching. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28(7):L1261–L1264, 1989.
- [93] A. D. L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda. Antiferroelectric chiral smectic phases responsible for the tristable switching in MHPOBC. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 28(7):L1265–L1268, 1989.
- [94] L. Le Bourhis, L. Dupont and C. Destrade. Alignment and switching properties of an antiferroelectric liquid crystal. *Ferroelectrics*, 173(1):23–36, 1995.
- [95] A. Jákli and A. Saupe. Uniform bookshelf alignment of chiral smectic c films with guided backflow. *J. App. Phys.*, 82(6):2877–2880, 1997.
- [96] A. Jákli. Electro-mechanical effects in liquid crystals. *Liq. Cryst.*, 37(6-7):825–837, 2010.
- [97] S. Sato, T. Chikama and M. Ohuchi. Photoelectric properties and drive characteristics of gh liquid-crystal cells in various alignment modes. *J. Photopolym. Sci. Tec.*, 30(1):57–67, 2017.
- [98] H. J. Coles, H. F. Gleeson and J. S. Kang. Dye guest-host effects in ferroelectric liquid crystals. *Liq. Cryst.*, 5(4):1243–1252, 1989.