

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA

# Efeitos de Superfície e de Confinamento na Ordem Orientacional de Cristais Líquidos

Ivan Helmuth Bechtold

Orientadora: Profa. Dra. Elisabeth Andreoli de Oliveira

Tese de Doutorado  
apresentada ao Instituto  
de Física da Universidade  
de São Paulo.

SÃO PAULO

2004

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA

Data da defesa da dissertação: 28 de junho de 2004.

Membros da banca examinadora:

Profa. Dra. Elisabeth Andreoli de Oliveira (Orientadora) - IFUSP

Profa. Dra. Rosângela Itri - IFUSP

Prof. Dr. Antônio Domingues dos Santos - IFUSP

Prof. Dr. José Alberto Giacometti - UNESP

Prof. Dr. Wagner Figueiredo - UFSC

SÃO PAULO

À minha esposa  
Ise, por tudo que  
representa para mim.

# Conteúdo

Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Abstract	iv
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Cristais líquidos (CLs)	1
1.1.1 Cristais líquidos termotrópicos (CLTs)	3
1.1.2 Cristais líquidos liotrópicos (CLLs)	5
1.2 Classificação de mesofases	7
1.2.1 Fase nemática	7
1.3 Objetivos	9
<b>2 Estudos com CLTs</b>	<b>14</b>
2.1 Efeito de cargas superficiais	17
2.1.1 Técnica experimental (EFM)	18
2.1.2 Preparação dos substratos	19
2.1.3 Resultados experimentais	20
2.1.4 Considerações finais sobre o estudo do efeito de cargas superficiais	29
2.2 Estudo com polímeros fotosensíveis	31
2.2.1 Grades de relevo X fotoalinhamento	34
2.2.2 Resultados experimentais	40

2.2.3	Microtexturas de fotoalinhamento . . . . .	48
2.2.4	Resultados experimentais . . . . .	50
2.2.5	Considerações ...nais sobre os estudos com polímeros fotosensíveis . . . . .	52
2.3	Estudo com OTE . . . . .	54
2.3.1	Previsões teóricas . . . . .	54
2.3.2	Processo de deposição . . . . .	57
2.3.3	Processo de irradiação . . . . .	58
2.3.4	Resultados experimentais . . . . .	61
2.3.5	Considerações ...nais sobre os estudos com OTE . . . . .	69
<b>3</b>	<b>Estudos com CLLs</b>	<b>75</b>
3.1	Caracterização da amostra . . . . .	77
3.2	Processos dinâmicos de reorientação induzidos por campo magnético externo	80
3.2.1	Estados de equilíbrio . . . . .	84
3.2.2	Técnica experimental . . . . .	87
3.2.3	Resultados experimentais . . . . .	90
3.3	Efeitos das superfícies de contorno e dimensões do sistema . . . . .	95
3.3.1	Técnica de SHG . . . . .	96
3.3.2	Técnica de Varredura Z . . . . .	105
3.3.3	Resultados experimentais . . . . .	109
3.4	Considerações ...nais sobre o estudo com CLLs . . . . .	122
<b>4</b>	<b>Conclusões gerais e perspectivas</b>	<b>130</b>

# Agradecimentos

Agradeço à Deus por ser um alicerce em minha vida, que me transmite segurança e conforto.

À minha família; com imenso carinho e respeito agradeço pelo apoio e compreensão nessa etapa da minha vida.

À Profa. Dra. Elisabeth Andreoli de Oliveira pela sua orientação e acima de tudo pela amizade construída nestes anos de convívio.

Aos colegas do Grupo de Fluidos Complexos: professores, estudantes, técnicos e funcionários que sempre estiveram dispostos a me ajudar.

Às colaborações com outros grupos de pesquisa: Prof. Dr. Jean-Jacques Bonvent do NPT / Universidade de Mogí das Cruzes - São Paulo; Dr. Valtencir Zucolotto, Dr. Débora T. Balogh e Prof. Dr. Osvaldo N. Oliveira Jr. do Grupo de Polímeros do Instituto de Física da USP - São Carlos; Jeroen Schoenmaker e Prof. Dr. Antônio Domingues dos Santos do Grupo de Materiais Magnéticos do Instituto de Física da USP - São Paulo.

Ao Prof. Dr. Theo Rasing "Research Institute for Materials - University of Nijmegen - Holanda" e ao Prof. Dr. Ludwig Brehmer "Institute of Physics - University of Potsdam - Alemanha" pela aceitação de estágio em seus grupos de pesquisa, resultando em colaborações científicas.

Ao projeto Instituto Multidisciplinar de Materiais Poliméricos (IMMP), Institutos do Milênio / MCT.

E é claro aos muitos amigos que tive a oportunidade de conhecer aqui.

À FAPESP pelo auxílio financeiro.

# Resumo

Neste trabalho investigamos os efeitos de superfícies de contorno e de confinamento na ordem orientacional de cristais líquidos, onde utilizamos cristais líquidos termotrópicos e liotrópicos. A importância deste estudo deve-se à aspectos tanto de interesse tecnológico (formas de alinhamento) como de pesquisa básica. Com relação aos cristais líquidos termotrópicos, determinamos que cargas eletrostáticas superficiais induzidas por esfregamento influenciam as propriedades orientacionais do cristal líquido, essas cargas foram medidas com a técnica de microscopia de força eletrostática (EFM). Estudamos novas formas de alinhamento ao tratar a superfície com polímeros fotosensíveis, onde foi possível introduzir uma competição entre dois potenciais superficiais de alinhamento (grades de relevo e fotoalinhamento) e geramos padrões microtexturizados com diferentes direções de alinhamento, o que pode ser aplicado na elaboração de dispositivos biestáveis. Em ambos os casos, uma forma de alinhamento local pode ser obtida com o uso de um microscópio óptico de campo próximo (SNOM). Com o uso de um surfactante (OTE) produzimos um período periódico de alinhamento homeotrópico e planar para tentar observar estados orientacionais esperados teoricamente, além de propor novos tratamentos superficiais. As análises topográficas foram feitas com medidas de microscopia de força atômica (AFM) e as análises de textura do cristal líquido com um microscópio óptico de luz polarizada. O efeito do confinamento de uma amostra de cristal líquido liotrópico foi investigado através do comportamento dinâmico induzido por campos magnéticos externos, dando evidências de uma transição de fase induzida apenas pelo confinamento da amostra. A ocorrência desta transição de fase foi confirmada através de medidas diretas com o uso de técnicas ópticas não-lineares, como a geração de segundo harmônico e Varredura-Z.

# Abstract

In this work we investigated the boundary surface and confinement effects on the orientational order of liquid crystals, where we used thermotropic and lyotropic liquid crystals. The importance of these studies refers to technological and fundamental research aspects. Regarding to the thermotropic liquid crystals, we determined that the electrostatic charges induced by rubbing of polymeric surfaces influence the liquid crystal orientational properties, these charges were measured with the electrostatic force microscopy technique (EFM). We studied new liquid crystal aligning forms with photosensitive polymers, where it was possible to impose a competition between two surface aligning potentials (surface relief gratings and photoalignment) and we created microtextured patterns of different alignment directions, which favors the use in bistable devices. In both cases, a local treatment can be achieved with a scanning near-field optical microscope (SNOM). With a surfactant (OTE) we produced periodic patterns of homeotropic and planar states to investigate the possibility of new orientational states induced to the liquid crystal, which are expected theoretically. The topographic analysis were done by atomic force microscopy (AFM) measurements and the liquid crystal texture was investigated with a polarized microscope. The confinement effect on a lyotropic liquid crystal was investigated according to theoretical approaches of the dynamical behavior induced by external magnetic fields, giving evidences of a phase transition induced only due to the sample confinement. This phase transition was confirmed with direct measurements of the transition by using nonlinear optical techniques, as second harmonic generation and Z-scan.

# Capítulo 1

## Introdução

A motivação para o estudo dos cristais líquidos deve-se ao fato que desde as primeiras observações experimentais, até hoje, eles constituem-se num sistema extremamente interessante devido às possibilidades de aplicações tecnológicas (mostradores digitais, sensores de temperatura, etc...) e devido ao grande interesse na pesquisa básica em físico-química e áreas multidisciplinares.

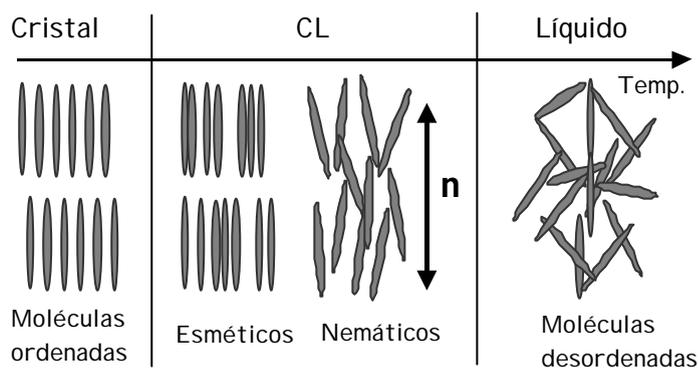
Um dos aspectos mais importantes destes materiais é a possibilidade de alinhamento devido a tratamentos de superfícies, favorecendo aplicações tecnológicas. Vários métodos de tratamento têm sido empregados, no entanto, os mecanismos responsáveis pelo alinhamento ainda não são bem conhecidos. Além disso, a busca contínua de novas formas de tratamento, resultante das possibilidades tecnológicas de suprir necessidades de alinhamento local, maior ângulo de visada de telas feitas com cristal líquido, etc... tem direcionado as pesquisas de diversos grupos no mundo inteiro. Portanto, observa-se que este tópico de pesquisa é bastante atual, sendo o assunto deste trabalho de doutorado. Estes aspectos ...carão mais claros no decorrer do desenvolvimento.

### 1.1 Cristais Líquidos (CLs)

A descoberta dos CLs é atribuída ao botânico austríaco Friedrich Reinitzer (1888); ele observou que um material conhecido como benzoato de colesterila tinha dois pontos distintos de fusão [1]. Em seus experimentos, Reinitzer primeiramente aumentou a tem-

peratura de uma amostra sólida, e observou que esta amostra transitou para um líquido turvo, e aumentando mais a temperatura o material transitou novamente para um líquido transparente. Na mesma época, Otto Lehmann (1889) observou que substâncias como oleato de amônio e p-azoxi-fenetol fundiam, passando por um estado intermediário no qual o líquido era birrefringente [2]. Coube a Lehmann a designação cristal líquido por pensar que a única diferença entre os cristais líquidos e os cristais sólidos se resumia ao grau de fluidez.

Os CLs, na verdade, são caracterizados por possuírem um grau de ordem molecular intermediário, entre a ordem orientacional e a posicional de longo alcance dos sólidos cristalinos, e a desordem de longo alcance dos líquidos isotrópicos e gases [3]. Veja esquema abaixo:



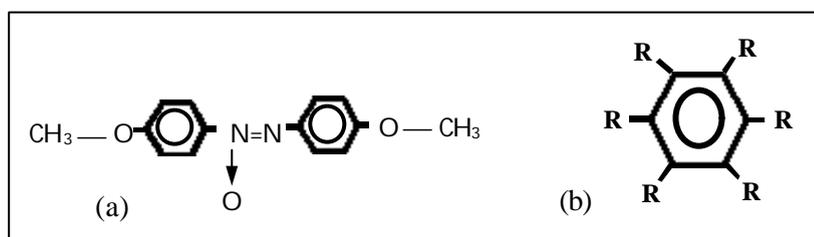
Portanto, os CLs apresentam anisotropias em suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, semelhantes às de um sólido cristalino anisotrópico, e propriedades mecânicas semelhantes aos líquidos, o que caracteriza sua fluidez. São classificados em mesofases essencialmente por sua simetria e grau de ordenamento. Dessa forma, as mesofases líquido-cristalinas são caracterizadas pelos graus de liberdade que as moléculas de CL apresentam, através das simetrias de translação e rotação. Nesse sentido, as transições de fase ocorrem pela quebra na ordem posicional e/ou orientacional das moléculas, aumentando ou diminuindo seus graus de liberdade.

Os materiais que apresentam mesofases líquido-cristalinas se dividem em duas grandes

categorias, de acordo com os parâmetros mais relevantes nas transições de fase; os termotrópicos e os liotrópicos [4, 5].

### 1.1.1 Cristais líquidos termotrópicos (CLTs)

Os CLTs são constituídos por substâncias orgânicas, compostas por moléculas anisométricas (moléculas alongadas ou em forma de disco). Na ...gura 1.1.1 apresentamos exemplos de uma molécula alongada típica [p-azoxyanisole (PAA)] e uma achatada com  $R = a_i C_n H_{2n+1} COO_i$ . Os parâmetros relevantes nas transições de fase são basicamente a temperatura e a pressão.

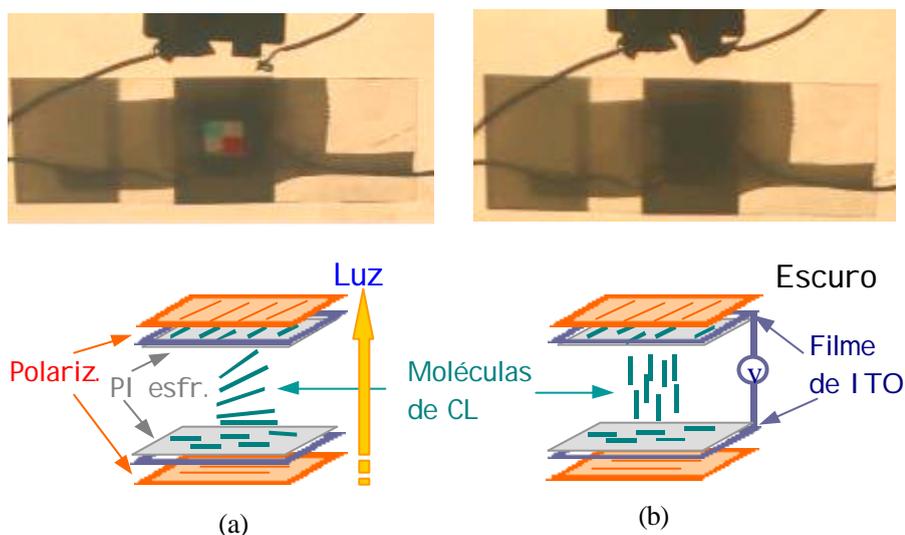


**Fig. 1.1.1** Representação de moléculas de CLTs. (a) molécula alongada, com dimensões típicas: (20 x 5) Å e (b) molécula em forma de disco.

A importância dos CLTs não está apenas nos aspectos de pesquisa básica em física e química, mas também por suas aplicações tecnológicas, como fabricação de dispositivos eletro-ópticos e sensores de temperatura e pressão. Na ...gura 1.1.2 apresentamos o funcionamento de um "display" de CL para posteriormente discutir os aspectos importantes destes dispositivos. Este sistema é utilizado pela indústria na fabricação de "displays", como por exemplo, os utilizados em calculadoras e relógios digitais.

Na parte superior da ...gura 1.1.2 apresentamos um protótipo construído no laboratório para demonstrar a simplicidade do sistema. Para construir a cela, inicialmente é depositado um ...lme polimérico [polyimida (PI)] sobre lâminas de vidro com recobrimento de ITO (um material transparente condutor que permite aplicação de tensão entre as lâminas). Em seguida, estes ...lmes são esfregados com um tecido de veludo para induzir uma direção

preferencial de alinhamento ao CL. As lâminas são sobrepostas e coladas com as direções de esfregamento perpendiculares entre si, separadas por espaçadores de "Mylar" de 10  $\mu$ m, para inserção do CLT [4-pentyl-4'-cyanobiphenyl (5CB)] por efeito de capilaridade à temperatura ambiente (com a amostra na fase nemática) <sup>1</sup>. Dos lados externos das lâminas são ...xados polaróides com os eixos ópticos paralelos às direções de esfregamento dos polímeros.



**Fig. 1.1.2** Funcionamento de um "display" de CL. (a) condição em que existe transmitância de luz; (b) condição em que a passagem de luz é bloqueada.

Nesta condição, a orientação induzida ao CL na superfície inferior se propaga pelo volume da amostra em formato de hélice (esta torção é chamada tipo "twist") até atingir a orientação induzida pela lâmina superior. Portanto, a luz que penetra em uma superfície segue a orientação do CL e sai na outra extremidade, ...gura 1.1.2(a). No entanto, ao se aplicar uma diferença de potencial entre as lâminas, as moléculas de CL tendem a se alinhar na direção do campo elétrico (perpendicularmente à superfície do vidro), assim o

<sup>1</sup>Todos os processos de tratamentos de superfície (limpeza, deposição, processo de esfregamento, etc...) serão detalhados posteriormente.

eixo óptico do CL não altera a direção de propagação da luz introduzida pelo primeiro polarizador, a qual está cruzada em relação ao segundo polarizador, impedindo a passagem de luz [..gura 1.1.2(b)].

### 1.1.2 Cristais líquidos liotrópicos (CLLs)

As primeiras observações dessas estruturas foram feitas em 1950 por Elliott e Ambrose. Eles observaram a formação de uma fase líquida birrefringente dissolvendo-se poli- $\gamma$ -benzil-L-glutamato (PBLG) em clorofórmio.

Os CLLs são sistemas químicos compostos por dois ou mais constituintes. Eles são misturas de compostos anfífilos em um solvente, em geral a água. Compostos anfífilos são caracterizados por possuírem na mesma molécula dois grupos que diferem grandemente em suas propriedades de solubilidade. Uma parte da molécula é hidrofílica, altamente solúvel em água ou outros solventes polares; enquanto a outra parte é hidrofóbica, altamente solúvel em hidrocarbonetos ou solventes não-polares. (1) Alguns exemplos de grupos hidrofílicos:  $-OH$ ;  $-N(CH_3)_3Br$ ;  $-CO_2H$ ;  $-SO_3$ ; etc...; (2) alguns exemplos de grupos hidrofóbicos:  $-C_nH_{2n+1}$ ;  $-C_6H_4-$ ;  $-C_nH_{2n+1}$ ; e alguns radicais contendo longas cadeias de hidrocarbonetos, com ou sem anéis aromáticos incluídos. Dizemos portanto que a molécula é formada por uma cabeça polar e uma cauda carbônica.

Nessas misturas liotrópicas, as moléculas anfífilas acima de uma concentração, chamada concentração micelar crítica (cmc), formam aglomerados de moléculas que podem assumir formas e dimensões diferentes, chamadas micelas [6]. Por exemplo, ao se dispersar um único tipo de molécula anfífila em água em geral obtém-se micelas com isometria de forma. Para se obter micelas anisométricas (com simetria biaxial) são necessárias misturas com mais de um tipo de molécula anfífila. Na ..gura 1.1.3 representamos uma solução de moléculas anfífilas em água.

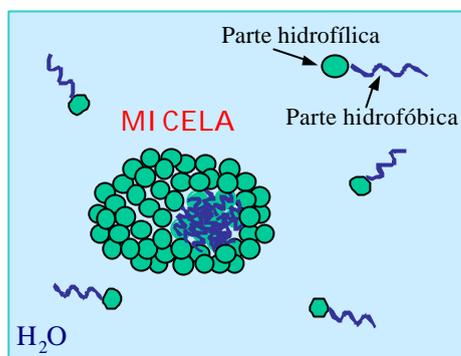


Fig. 1.1.3 Representação de moléculas anfífilas solúveis em água com formação de micelas.

Nas micelas as cabeças hidrofílicas estão localizadas em permanente contato com a água, enquanto as caudas hidrofóbicas são mantidas no interior das micelas sem contato com o solvente, e mesmo após o aparecimento de micelas, continuam havendo moléculas anfífilas dispersas na solução. Se utilizarmos solventes não-polares, serão formadas o que chamamos de micelas reversas, onde a cauda fica na parte exterior em contato com o solvente e a cabeça polar no interior.

Micelas não são entidades compostas por um número fixo de moléculas, tendo uma forma geométrica fixa. Elas podem ser consideradas como em equilíbrio com as moléculas anfífilas ao redor, e flutuando constantemente em tamanho e forma, em resposta à variações de temperatura. O tempo de vida médio de uma molécula anfífilica numa micela é da ordem de  $10^5$  ;  $10^3$  seg. [7].

A importância destes CLs deve-se basicamente a pesquisas de cunho fundamental, onde por exemplo, investigam-se a estrutura micelar das fases liotrópicas, termodinâmica de transições de fase, etc... Outro fator importante é o aspecto multidisciplinar em áreas como a biologia, devido à similaridade que estas fases liotrópicas têm com a membrana celular e estruturas no interior da célula.

Fatores como: evaporação dos solventes (o que acarreta na mudança de fase), baixa anisotropia dielétrica e diamagnética, baixa birrefringência ( $\Delta n \gg 10^{-3}$ ), etc...; muitas

vezes impossibilitam o uso destes CLs em aplicações tecnológicas. Entretanto, existe um projeto pioneiro para desenvolvimento de um estetoscópio eletro-óptico do Prof. Dr. Paulo R.G. Fernandes, Universidade Estadual de Maringá - Paraná, que utiliza a propriedade de birrefringência induzida mecanicamente à uma amostra de CLL na fase isotrópica [8].

Nos CLLs as transições de fase podem ocorrer por variações da temperatura, pressão e concentração relativa dos compostos.

## 1.2 Classificação de mesofases

A classificação das mesofases, de acordo com suas propriedades estruturais e ordem molecular, foi feita em 1922 por Friedel, que propôs a divisão em três classes: nemáticas, colestéricas e esmétricas [9]. Essa classificação foi inicialmente atribuída aos termotrópicos, visto que era o único sistema até então conhecido. Com o descobrimento dos liotrópicos, eles tiveram suas propriedades similarmente identificadas, apesar das diferenças quanto a natureza e ao processo de obtenção. Portanto, as teorias moleculares podem ser aplicadas, tanto para termotrópicos como para liotrópicos, considerando apenas as propriedades de simetria macroscópica que caracterizam as mesofases.

No presente trabalho discutiremos apenas a mesofase nemática.

### 1.2.1 Fase nemática

Do ponto de vista da estrutura molecular, a fase nemática possui ordem orientacional de longo alcance, onde as moléculas se orientam, em média paralelas entre si, sendo que a ordem posicional é de curto alcance. Esta ordem orientacional apenas é possível se os objetos (moléculas ou micelas) forem anisométricos, ou seja, não possuem simetria esférica.

Os CLTs podem apresentar duas fases nemáticas uniaxiais, de acordo com a simetria da molécula utilizada: nemática uniaxial calamítica ou cilíndrica ( $N_c$ ), no caso de uma molécula alongada; ou nemática uniaxial discótica ( $N_d$ ), no caso de uma molécula achatada (em forma de disco). Para os CLTs não foram observadas experimentalmente fases

nemáticas biaxiais ( $N_{bx}$ ).

Uma particularidade dos CLLs é que para uma dada concentração, o sistema pode apresentar fases nemáticas uniaxiais ( $N_c$  e  $N_d$ ) e biaxial  $N_{bx}$ , variando-se a temperatura. Nos sistemas liotrópicos as transições de fase são acompanhadas por variações simultâneas do ordenamento e da forma dos agregados. Entretanto, através de medidas de difração de raios-X, observou-se que as micelas apresentam aproximadamente a mesma forma biaxial nas três fases nemáticas [10, 11], ou seja, as fases diferem umas das outras basicamente pela ordem orientacional das micelas.

A fase  $N_{bx}$  é possível quando o sistema é composto por dois tipos de moléculas anfífilas diferentes (para certas concentrações), que levam à formação de agregados moleculares biaxiais. Esses agregados podem ser representados por um objeto biaxial, como é mostrado na Figura 1.2.1. Na fase biaxial, os agregados estão orientados em média ao longo das três direções do espaço  $a$ ,  $b$  e  $c$ , isto é, existe uma ordem orientacional tridimensional. Nessa mesofase, o sistema apresenta propriedades macroscópicas anisométricas semelhantes a de um cristal biaxial.

Variações de temperatura introduzem flutuações de orientação dando origem às fases nemáticas uniaxiais. Quando existem flutuações de orientação em torno do eixo  $a$ , tem-se a fase  $N_c$ , também chamada de cilíndrica. Neste caso, há apenas um eixo de simetria paralelo ao eixo  $a$ . A outra fase nemática uniaxial resulta de flutuações orientacionais em torno do eixo  $b$ . Esta mesofase é conhecida como fase  $N_d$ . As fases nemáticas uniaxiais podem ser distinguidas também pela anisotropia da susceptibilidade diamagnética ( $\hat{A}_a$ ) que é positiva na fase  $N_c$  e negativa na fase  $N_d$ .

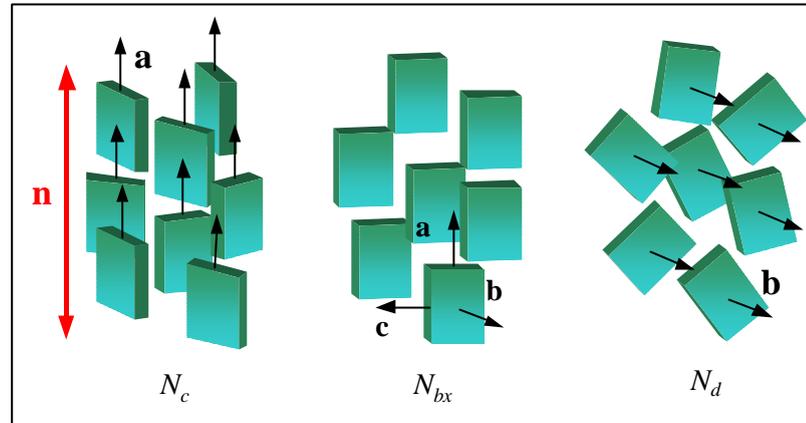


Fig. 1.2.1 Representação das mesofases nemáticas de um CLL, através das flutuações de orientação em torno do eixo de simetria, onde  $n$  representa o vetor diretor. As dimensões micelares típicas nos três eixos de simetria em uma solução (DeOH/ KL / H<sub>2</sub>O), são:  $a \approx 85 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 28 \text{ \AA}$  e  $c \approx 55 \text{ \AA}$ .

A direção de orientação de um grupo de moléculas é caracterizada por um vetor unitário chamado diretor ( $n$ ), o qual é considerado em todo o desenvolvimento teórico em CLs [5].

### 1.3 Objetivos

O estudo dos fenômenos de superfícies nos CLs tornou-se importante devido ao interesse científico e tecnológico, visto que para isso, os CLs são geralmente confinados em capilares ou celas para serem orientados. As paredes do substrato impõem condições de contorno às camadas superficiais, as quais se propagam ao volume, interferindo na configuração da amostra. Esta importância fica clara através da demonstração do funcionamento do "display", onde percebe-se que a torção induzida ao volume da amostra de CLT dá-se apenas devido à interação entre as moléculas de CL e a superfície tratada. Com este propósito, atualmente são empregadas várias formas de tratamentos de superfície, como: esfregamento de superfícies poliméricas, evaporação oblíqua de surfactantes, utilização de

polímeros fotosensíveis, etc... No entanto, os mecanismos responsáveis pela orientação do CL não são completamente entendidos [12, 13].

Neste sentido, com relação aos CLTs objetivamos investigar os mecanismos de orientação induzidos por tratamentos de superfície convencionais, tais como esfregamento de superfícies poliméricas, além de propor novas formas de tratamento vislumbrando aplicações práticas. Os estudos com os CLLs foram no sentido de dar continuidade à resultados obtidos durante o meu projeto de mestrado, resultando em medidas com técnicas ópticas não-lineares para observar propriedades de con...namento. Sendo assim, a tese ...cou dividida em dois capítulos, onde apresentamos separadamente os estudos desenvolvidos com CLTs e com CLLs. Em cada caso, os assuntos abordados estão divididos em seções, cada qual com apresentação das técnicas experimentais, discussão dos resultados e conclusões.

No Capítulo 2 investigamos os efeitos de cargas super...ciais induzidas pelo processo de esfregamento de polímeros no alinhamento de CLTs, utilizando a técnica de EFM que permite medir a variação do potencial eletrostático na superfície devido a presença de domínios de cargas super...ciais. Apresentamos os estudos de alinhamento induzido por polímeros fotosensíveis, introduzindo uma competição entre os processos de grades de relevo e fotoalinhamento. Além disso, ainda utilizando estes polímeros criamos padrões microtexturizados de fotoalinhamento. Em ambos os casos, realizamos iluminações do ...lme polimérico com o uso de um microscópio de varredura de campo próximo (SNOM) para obter um efeito localizado. Efetuamos tratamentos super...ciais com um surfactante (OTE - octadecyltriethoxysilane), com o qual era possível obter um padrão periódico alternando condições de orientações homeotrópico e planar. Sob certas circunstâncias, era teoricamente esperado que tal tratamento induziria novos estados orientacionais e transições de fases ao CLT.

No Capítulo 3 apresentamos os resultados obtidos com os estudos realizados sobre o sistema liotrópico. Inicialmente, realizamos um estudo teórico por meio de um modelo fenomenológico existente na literatura para ajustar alguns dos resultados dinâmicos obtidos durante o projeto de mestrado. Este estudo forneceu evidências de uma transição de fase  $N_c - N_{bx}$  devido ao con...namento da amostra liotrópica. Para nos certi...carmos sobre

isso, efetuamos medidas com as técnicas de geração de segundo harmônico e Varredura-Z.

As conclusões gerais e perspectivas futuras deste trabalho estão apresentadas no Capítulo 4.

# Bibliogra...a

- [1] F. Reinitzer, *Mh.Chem.* 9, 421, (1888).
- [2] O. Lehmann, *Z.Phys.Chem.* 4, 462, (1889).
- [3] G.W. Gray and P.A.Winson, "Liquid Crystals and Plastic Crystals", vol.1, Ellis Horwood Limited, New York, (1974).
- [4] E.B. Priestley, "Introduction to Liquid Crystals", Plenum Press, New York, (1979).
- [5] P.G. de Gennes, and J. Prost "The Physics of the Liquid Crystals", 2nd ed., Clarendon, Oxford, (1993).
- [6] S. Chandrasekhar, "Liquid Crystals", Cambridge University Press, Cambridge, (1980).
- [7] J. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces", 2nd ed., Academic Press, University of California, (1991).
- [8] P.R.G. Fernandes, and A.M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. E* 56, 6185 (1997).
- [9] G. Friedel, "Les états Mésomorphes de la Matière", *Ann. de Physique*, vol.18, p.273 (1922).
- [10] A.M. Figueiredo Neto, Y. Galerne, A.M. Levelut, and L. Liébert, *J.Phys.Lett. (Paris)* 46, L-499 (1985).
- [11] A.M. Figueiredo Neto, A.M. Levelut, L. Liébert, and Y. Galerne, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* 129, 191 (1985).

[12] B. Jérôme, Rep. Prog. Phys. 54, 391 (1991).

[13] J. van Haaren, Nature 392, 331 (1998).

## Capítulo 2

### Estudos com CLTs

A importância do estudo dos tratamentos de superfície empregados para obter o alinhamento da amostra de CLT pode ser compreendida através do esquema de funcionamento de um "display", como apresentado na Introdução, onde percebe-se que um bom desempenho destes dispositivos depende essencialmente da interação do CL com a superfície de contorno [1]. É comumente aceito que a orientação molecular do CL pode depender de dois fatores distintos: i) interações físico-químicas, como: ligações de hidrogênio, interações de van der Waals ou interações dipolo-dipolo entre o CL e as moléculas do substrato [2, 3]; e ii) interações elásticas devido à forma geométrica da superfície [4]. Na maioria dos casos, ambas as interações estão simultaneamente presentes na superfície, sendo assim, a orientação induzida ao CL resulta da contribuição destas interações [5].

A grandeza que caracteriza a interação do CL com a superfície é chamada de energia de ancoramento. As propriedades de ancoramento em CLTs têm sido amplamente estudadas devido ao interesse tecnológico [6, 7, 8]. Devido à dificuldade de uma descrição microscópica, em geral as descrições teóricas são usualmente baseadas (por aproximações fenomenológicas) em propriedades macroscópicas, onde as interações superficiais são relacionadas à uma energia superficial anisotrópica  $F_s$ . A expressão mais simples para  $F_s$  foi proposta por Rapini e Papoular:  $F_s = \frac{1}{2} (W-2)(n \cdot n_0)^2$  [9], onde  $W$  é definida como a energia de ancoramento e  $n_0$  é chamado de "eixo fácil", o qual corresponde à direção preferencial de alinhamento do CL imposta pela superfície de contorno. A forma da expressão mostra se tratar de uma energia elástica que considera as distorções entre  $n_0$  e  $n$

(direção de alinhamento adotada pelo CL). Valores típicos de  $W$  para CLTs estão entre  $10^6 \text{ J/m}^2$  ;  $10^4 \text{ J/m}^2$ . Apesar de alguns autores questionarem a validade da expressão para  $F_s$ , existe uma boa concordância com dados experimentais [10].

Métodos alternativos de alinhamento de CLTs têm sido investigados como forma de tentar substituir os métodos convencionais, utilizados pela indústria de dispositivos eletro-ópticos (como esfregamento de superfícies poliméricas). O método de esfregamento, apesar de ainda ser um dos mais utilizados devido à sua simplicidade, pode depositar partículas e criar cargas superficiais as quais podem introduzir defeitos orientacionais no CL, prejudicando o bom desempenho dos dispositivos. Entre os métodos alternativos, a utilização de polímeros fotosensíveis com azo-corantes atraiu a atenção da comunidade científica por ser um processo “limpo” (sem interação mecânica com o substrato) e reversível, onde parâmetros importantes como a energia de ancoramento podem ser facilmente controlados. Com estes materiais, encontram-se vários estudos na literatura de utilização de grades de relevo (SRGs - Surface Relief Gratings) [11, 12] e fotoalinhamento [13]. Ambos os tratamentos estão relacionados ao processo de fotoisomerização trans-cis-trans, que ocorre nos cromóforos presentes como grupo lateral na cadeia polimérica<sup>1</sup>.

Ao contrário do processo de evaporação oblíqua de monóxido de silício (SiO) [14], as SRGs permitem a gravação de um padrão de relevo bastante controlável, favorecendo um estudo sistemático das propriedades de ancoramento e formulação de modelos mais quantitativos. O problema da orientação do CL em contato com uma superfície ondulada foi analisado originalmente por Berreman [4], considerando uma energia de distorção introduzida pela superfície. Assumindo um perfil senoidal unidimensional, a energia de ancoramento azimutal ( $W_A$ ) pode ser descrita pela equação:

$$W_A = \frac{2\pi^3 A^2 K}{P^3}; \quad (2.1)$$

onde  $K$  é o valor médio entre as constantes elásticas de “splay” e “bend”,  $A$  e  $P$  são a amplitude e o período da grade, respectivamente. Esta energia de ancoramento considera distorções do diretor apenas no plano da superfície, sem levar em conta variações polares

---

<sup>1</sup> Este processo será discutido com mais detalhes na secção 2.2.

e a direção de orientação ...nal induzida ao CL que minimiza a energia elástica e é paralela a direção dos canais.

O efeito do fotoalinhamento na orientação dos CLs também foi considerado teoricamente através de aproximações fenomenológicas, relacionando parâmetros experimentais (como birrefringência induzida, ângulo de "twist", etc...) e a distribuição orientacional dos cromóforos na superfície polimérica [15], onde o CL tende a alinhar-se, devido à a...nidade molecular, paralelamente à direção dos cromóforos. Recentemente, foi desenvolvido um trabalho experimental sistemático, variando-se o tempo de irradiação e a porcentagem de corante no polímero [16]. Sendo que uma das observações mais signi...cativas foi que os valores de  $W_A$  sobre estes ...lmes dependem do tempo de exposição e da concentração (em massa) de cromóforos, podendo variar em até duas ordens de grandeza ( $10^8$  ;  $10^6$  J/m<sup>2</sup>), percorrendo regimes de energias consideradas fracas e fortes.

A diferença entre os efeitos de SRGs e fotoalinhamento no alinhamento de CLs, resume-se basicamente em que o primeiro é um efeito puramente topográ...co e o segundo devido às interações moleculares entre o CL e os cromóforos. Na secção 2.2, apresentamos os estudos realizados introduzindo-se uma competição entre os dois efeitos, quando aplicados em conjunto sobre uma mesma superfície. Além disso, também criamos superfícies micro-texturizadas com os polímeros fotosensíveis, induzindo diferentes direções de alinhamento ao CL.

O problema de alinhamento efetivo induzido por substratos não-homogêneos ou celas com alinhamento híbrido, foi analisado teoricamente considerando a variação espacial do diretor, mas desprezando a variação do parâmetro de ordem que ocorre na região da interface [17, 18]. Isso equivale a considerar um comprimento de correlação in...nito na teoria elástica contínua proposta por Frank-Oseen, que resulta em uma homogeneização do estado de orientação do diretor [19].

Em um trabalho mais recente, foi feita uma análise mais realista do problema, considerando a variação do parâmetro de ordem na região da interface [20, 21]. Utilizando o formalismo de Landau-de Gennes, os autores sugerem uma variação do parâmetro de ordem próximo à superfície gerando um efeito de relaxação elástica, resultando na previsão (através de simulações computacionais) de novos estados orientacionais e "transições

de fase” induzidos ao CL. Neste tratamento, os autores consideram um substrato onde alternam-se regiões com condições de alinhamento diferentes, planar e homeotrópico<sup>2</sup>. Para atingir experimentalmente as condições descritas acima e tentar observar as previsões teóricas utilizamos o surfactante OTE. Isso será apresentado em detalhes na secção 2.3.

Na seqüência, apresentamos os estudos realizados com os CLTs, onde investigamos aspectos de interesse tecnológico como o efeito de cargas eletrostáticas superficiais induzidas pelo processo de esfregamento no alinhamento de CLTs. Além disso, propomos novas formas de tratamento, utilizando superfícies microtexturizadas com polímeros fotosensíveis, vislumbrando aplicações práticas.

## 2.1 Efeito de cargas superficiais

Este estudo foi realizado durante um estágio de três meses no exterior (10-12/2001), no grupo do Prof. Dr. Theo Rasing (RIM - Research Institute for Materials, University of Nijmegen, Nijmegen, Holanda). Sendo que resultou na publicação de um artigo [22] e participação em um capítulo de livro sobre os resultados obtidos num projeto europeu no qual este trabalho estava inserido [“Surfaces and Interfaces of Liquid Crystals”, Theo Rasing and I. Musevic (Eds.), Springer - Verlag (2004); ISBN: 3-540-20789-9. Trabalho: M.P. de Santo, R. Barberi, L.M. Blinov, and I.H. Bechtold, “EFM: observations of electric surface potentials”].

O efeito de cargas superficiais induzidas por esfregamento no alinhamento de CLs foi inicialmente estudado teoricamente, onde os autores consideram o acoplamento entre o dipolo molecular do CL e o campo elétrico gerado pelas cargas estáticas na superfície, que depende da topografia superficial [23]. Recentemente, outros autores investigaram teoricamente o efeito do campo elétrico de íons adsorvidos numa superfície (devido à impurezas iônicas do meio) nas propriedades de ancoramento de uma amostra de CLT [24,

---

<sup>2</sup>Na orientação planar, as moléculas de CL orientam-se com seu eixo de simetria paralelo às superfícies de contorno. Essa orientação pode ser ao longo de uma direção bem definida, caracterizando um eixo preferencial, ou degenerada quando qualquer direção de orientação no plano é igualmente provável. A orientação é dita homeotrópica quando as moléculas alinham-se com o eixo de simetria perpendicular à superfície.

25]. Em ambos os casos, o campo elétrico resultante da densidade de cargas superficiais parece desestabilizar o alinhamento do CL no volume da amostra, dependendo do sinal da anisotropia dielétrica, e contribui para a energia de ancoramento efetiva do sistema. Experimentalmente, cargas estáticas induzidas por esfregamento sobre uma superfície de polyimida foram observadas com a técnica de microscopia de força eletrostática (EFM - Electrostatic Force Microscopy) [26].

O objetivo deste trabalho foi determinar experimentalmente (com a técnica de EFM) a existência de cargas eletrostáticas induzidas pelo processo de esfregamento, sobre três superfícies poliméricas distintas: poli-methyl methacrylate (PMMA), poli(imida) (PI) e álcool polivinílico (PVA). Investigamos a influência do número de vezes da aplicação do processo de esfregamento na topografia superficial, no potencial eletrostático superficial (gerado pelas cargas eletrostáticas induzidas) e na orientação axial do CL.

### 2.1.1 Técnica experimental (EFM)

Microscopia de força atômica (AFM - Atomic Force Microscopy) é uma técnica utilizada para obter imagens topográficas, de ordem micrométrica e submicrométrica, de superfícies. O perfil topográfico é obtido a partir das deflexões de um suporte, em cuja extremidade livre está montada uma sonda (ponteira), devido às forças atômicas entre a ponteira e a superfície. Para medir as deflexões, um laser<sup>3</sup> é focalizado sobre o suporte e a reflexão captada por um fotodiodo espacial, cujo sinal é tratado para gerar a imagem da superfície, ver figura 2.1.1(a). Maiores detalhes sobre essa técnica podem ser encontrados na Ref. [27].

Um microscópio de força eletrostática nada mais é que um microscópio de força atômica modificado, onde são aplicadas duas voltagens  $V_{ac}$  (frequência  $f$ ) e  $V_{dc}$  entre a ponteira do microscópio e a base da amostra, como mostrado na figura 2.1.1(b). Durante a varredura, o amplificador "lock-in" seleciona a parte do sinal do fotodiodo que vibra na frequência fundamental  $f$  e um sistema de realimentação é utilizado para manter a amplitude constante através do ajuste de  $V_{ac}$  quando existir um potencial eletrostático na superfície. Este sinal de ajuste é processado por um programa associado ao microscópio, de

---

<sup>3</sup>LASER - Light Amplification by Stimulated Emission Radiation.

forma a visualizar simultaneamente o sinal relacionado com a força eletrostática e o sinal topográfico.

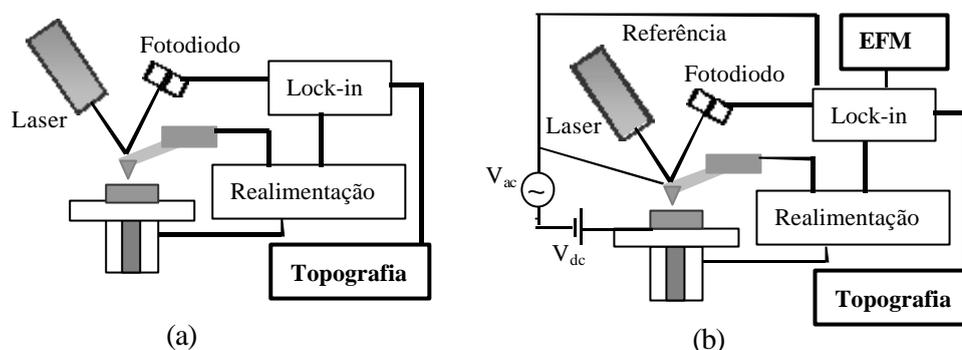


Fig. 2.1.1 Representação esquemática dos microscópios de varredura; (a) AFM e (b) EFM.

As medidas de EFM foram realizadas com equipamento da Digital Instruments (Nanoscope IIIa) em modo "tapping" de varredura, à uma frequência de 1;0 Hz e 256 £ 256 linhas. Foram utilizadas ponteiros de silício cobertas com uma camada de platínio-iridium (Pt-Ir) da Nanosensors.

## 2.1.2 Preparação dos substratos

Como substratos utilizamos lâminas de vidro com recobrimento de ITO, que é um material condutor necessário para os contatos elétricos entre a ponteira e o substrato. Antes da deposição dos polímeros estas lâminas foram devidamente limpas, deixadas 30 minutos num ultrassom dentro de um recipiente com água destilada e detergente e depois mais 30 minutos apenas com água destilada. Em seguida, as lâminas eram postas para secar durante uma hora em um forno a 90°C.

O PMMA ( $[-CH_2C(CH_3)(CO_2CH_3)-]_n$ ) e o PVA ( $[-CH_2CH(OH)-]_n$ ) foram obtidos da Aldrich e o PI (Polyimide Pyralin PI2555) da HD Microsystems; este último é um produto comercial e a estrutura não é disponível. Estes polímeros foram dissolvidos à concentração de 2% em massa em solventes adequados obtidos da Aldrich: clorofórmio para o PMMA e o PVA; e 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP) para o PI. As soluções de PMMA e PVA foram

postas em um ultrassom durante 20 minutos a 30°C para mistura; a solução de PI depois de pronta foi ultrassonada com um ultrassom de cerâmica P4. As soluções aquosas foram depositadas pelo método de "spin-coating"<sup>4</sup> (3000 rpm durante 30 seg.) sobre os substratos de vidro e secadas por uma hora a 80°C, resultando em um filme bastante homogêneo com espessura nominal entre 200 ; 300 nm, determinada com técnica de interferometria.

O processo de esfregamento foi realizado manualmente, instantes antes de efetuar as medidas de EFM, onde controlamos a pressão e o número de vezes de realização do esfregamento. Para isso, utilizamos um tecido de veludo envolto em um cilindro metálico, o qual era deslizado levemente pressionado sobre a superfície polimérica. Cada polímero foi esfregado com pedaços diferentes de tecido, para evitar contaminação das superfícies.

### 2.1.3 Resultados experimentais

Como mencionado anteriormente, a técnica de EFM permite medir simultaneamente a topografia e o potencial da superfície. Portanto, nas imagens abaixo, a imagem da esquerda representa a topografia e a da direita o potencial eletrostático. A escala z da imagem topográfica refere-se à altura e é dada em nanômetros (nm), enquanto que na imagem eletrostática z é dado em Volts (V) e refere-se ao potencial eletrostático na superfície.

Inicialmente, realizamos uma medida do PMMA sem esfregamento da superfície, e como esperado, não observamos variação topográfica nem variação do potencial eletrostático, ver figura 2.1.2 (a). Em seguida, retiramos a amostra do equipamento, realizamos o processo de esfregamento apenas uma vez (1x) sobre a superfície do PMMA e recolocamos para efetuar outra medida. Neste caso, realizando o processo de esfregamento apenas 1x, é possível observar pequenas variações na topografia da superfície. No entanto, a informação mais importante está na imagem da direita, onde percebem-se variações no potencial eletrostático superficial, indicando a formação de domínios de cargas orientados ao longo da direção de esfregamento [figura 2.1.2(b)]. Realizamos o mesmo procedimento (retirar a amostra, esfregar e recolocar), esfregando a lâmina cinco vezes (5x), observamos um aumento na deformação do filme e também um aumento no sinal do potencial. Na

---

<sup>4</sup>No método de "spin-coating" os substratos são presos por sucção sobre uma base giratória, onde pode-se controlar a velocidade e o tempo de rotação. O equipamento é ligado após a deposição de gotas do material sobre o substrato.

...gura 2.1.2(c) apresentamos o resultado da medida de EFM após o ...lme de PMMA ser esfregado dez vezes (10x). Esse procedimento foi realizado na sequência do 5x.

Na ...gura 2.1.2 observamos que a topogra...a do ...lme de PMMA é bastante afetada pelo grande número de vezes esfregadas, há deposição de resíduos e formação de canais bem pronunciados na direção de esfregamento. Porém, ainda mais interessante é o aumento na variação do potencial eletrostático, onde os domínios de cargas se encontram muito bem de...nidos. Comparando-se as ...guras 2.1.2(b) e 2.1.2(c) é importante salientar que as escalas no eixo z são constantes (70 nm para a imagem topográ...ca e 2;00 V para o potencial eletrostático), e a amostra é a mesma. Também investigamos a evolução temporal das medidas, ou seja, se os domínios de cargas desaparecem com o tempo. Surpreendentemente, após cinco dias a intensidade do potencial medido na superfície foi aproximadamente a mesma. A reprodutibilidade foi con...rmada através de medidas em outros ...lmes de PMMA.

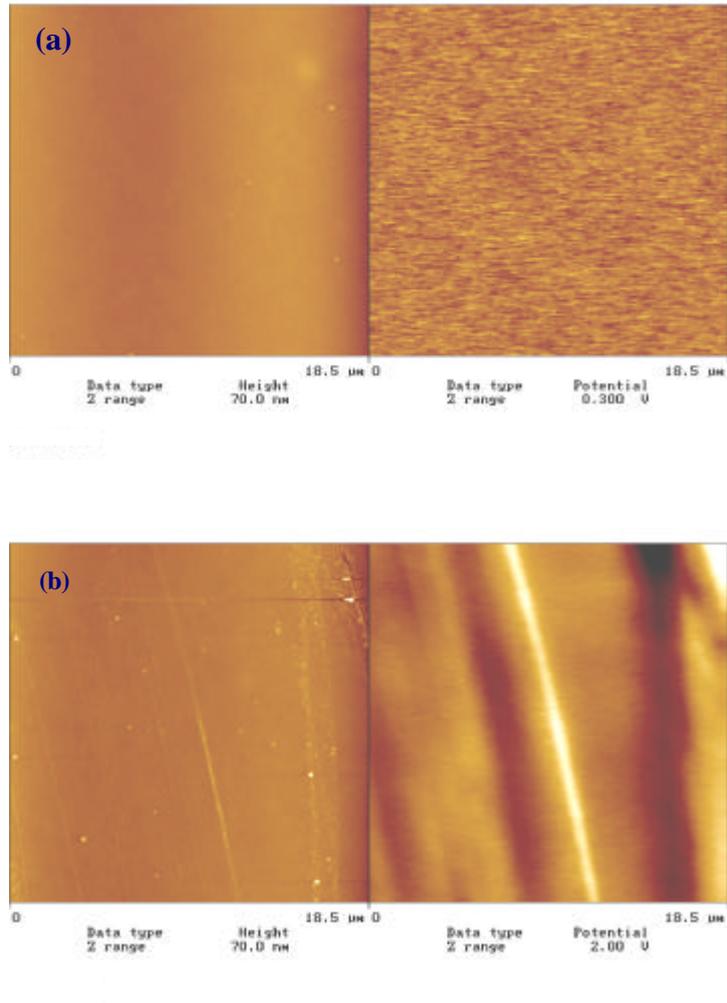
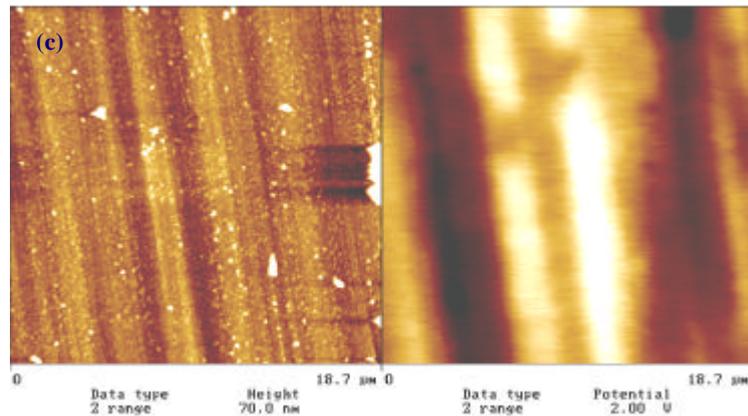


Fig. 2.1.2 Imagens de EFM do PMMA numa região de  $18,5 \mu\text{m} \times 18,5 \mu\text{m}$ , na esquerda topografia e na direita potencial eletrostático. (a) sem esfregamento,  $z = 0$ ;  $3 \text{ V}$  para a imagem de potencial e (b) esfregado uma vez (1x),  $z = 2$ ;  $0 \text{ V}$  para a imagem de potencial.



**Fig. 2.1.2(c)** Imagem de EFM do PMMA esfregado dez vezes (10x) numa região de  $18,7 \mu\text{m} \times 18,7 \mu\text{m}$ , na esquerda topográfica e na direita potencial eletrostático, onde  $z = 2; 0 \text{ V}$  para a imagem de potencial. Em todas as imagens topográficas  $z = 70 \text{ nm}$ .

As mesmas medidas foram realizadas para o PI e PVA, figuras 2.1.3(a) e (b), respectivamente. Nestas medidas, ambos os polímeros foram esfregados 10x. Observamos que a variação topográfica diminui em relação ao PMMA, o que indica que estes polímeros são mais rígidos. Os domínios de cargas induzidas diminuem apreciavelmente do PMMA para o PI, basta observar a escala do potencial ( $2; 00 \text{ V}$  para o PMMA e  $0; 10 \text{ V}$  para o PI), e o PVA não apresentou cargas induzidas.

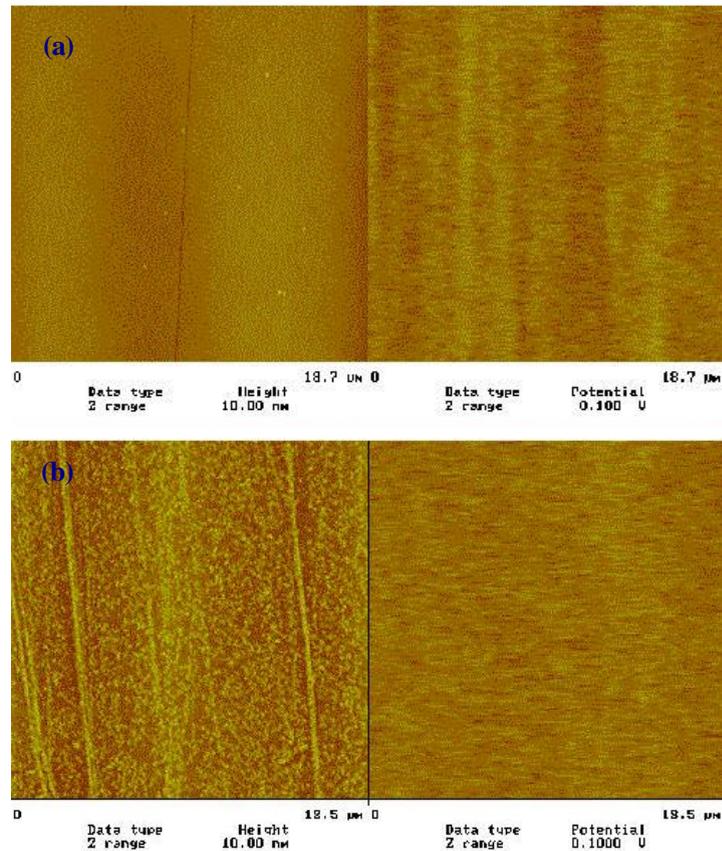
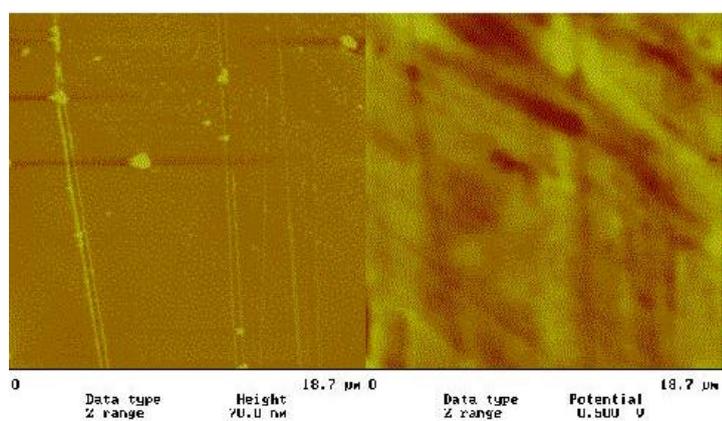


Fig. 2.1.3 Imagens de EFM numa região de  $18,5 \mu\text{m} \times 18,5 \mu\text{m}$ . (a) PI e (b) PVA, ambos esfregados 10x com escalas de  $z = 10 \text{ nm}$  para a imagem topográfica e  $z = 0; 1 \text{ V}$  para a imagem de potencial.

Com um microscópio óptico de luz polarizada investigamos a qualidade do alinhamento induzido ao CL por estes substratos. Para isso, confeccionamos celas sobrepondo duas lâminas de vidro com o mesmo tratamento, separadas por espaçadores de "Mylar" de  $20 \mu\text{m}$  de espessura e coladas com uma resina fotosensível (3M-UV). O CLT 5CB (Merck) foi inserido por efeito de capilaridade à temperatura ambiente na direção do esfregamento. As observações indicaram que o alinhamento induzido ao volume do CL é muito mais homogêneo (sem defeitos) para os substratos de PVA e PI.

Utilizando o PMMA, o qual apresentou o maior número de cargas induzidas, investigamos a possibilidade de mover os domínios de cargas previamente orientados em uma direção ao realizar um segundo esfregamento sobre a mesma superfície em outra direção. Os resultados indicaram que os domínios de cargas orientados pelo primeiro processo de esfregamento não podem ser apagados. Os domínios de cargas orientados na direção do segundo processo de esfregamento dependem da quantidade de vezes esfregadas, mas em todos os casos é possível observar ambas as direções, ver Figura 2.1.4.



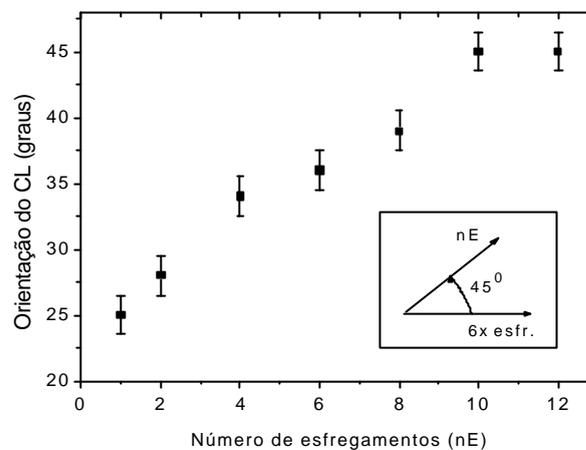
**Fig. 2.1.4** Imagens de EFM numa região de  $18,7 \mu\text{m} \times 18,7 \mu\text{m}$  para o PMMA esfregado 1x em duas direções diferentes. Escalas de  $z = 70 \text{ nm}$  para a imagem topográfica e  $z = 0; 5 \text{ V}$  para a imagem de potencial.

Na Figura 2.1.4 uma superfície de PMMA foi esfregada 1x em uma direção e em seguida mais 1x a  $45^\circ$  em relação ao primeiro esfregamento, mantendo a mesma pressão. Na imagem topográfica também é possível observar canais nas duas direções.

Para investigar o alinhamento do CL sobre estas superfícies de PMMA com duas direções de esfregamento, foram preparadas celas com  $20 \mu\text{m}$  de espessura onde uma das lâminas fora tratada com lecitina para induzir uma orientação homeotrópica ao CL. Dessa forma, a direção de alinhamento observada com o microscópio óptico de luz polarizada deve-se a superfície com PMMA.

Preparamos sete celas com filmes de PMMA esfregados inicialmente 6x em uma direção

(0°) seguidos de um segundo ciclo de esfregamento à 45° em relação ao primeiro ciclo, onde o número de vezes esfregadas na segunda direção variou de um a doze, ver ...gura 2.1.5. Observa-se que o alinhamento do CL na direção do segundo ciclo de esfregamento ocorre apenas quando o número de vezes esfregadas é muito maior (10x). Nos outros casos, existe uma competição entre as duas direções de esfregamento e a orientação média do CL dá-se numa direção intermediária.



**Fig. 2.1.5** Direção de alinhamento do CL sobre substratos de PMMA submetidos a dois ciclos de esfregamento em direções distintas. Sendo esfregadas inicialmente 6x a 0°, e o número de esfregamentos (nE) a 45° é dado pelo eixo horizontal do grá...co.

Realizamos superposições das imagens de topogra...a com as de potencial eletrostático em diversas medidas, utilizando um "software" especí...co. Foi possível concluir que não existe relação entre a variação do relevo com os domínios de cargas induzidos, isto é, as regiões com intenso potencial eletrostático (regiões claras nas imagens de potencial) podem aparecer tanto dentro como fora das depressões topográ...cas. Através das imagens eletrostáticas não é possível determinar se o sinal das cargas induzidas é positivo ou negativo, a não ser que tivesse sido feita uma calibragem prévia do equipamento, medindo

cargas de sinal conhecido numa outra superfície para ...xar a fase do sinal no “lock-in”. No entanto, nós realizamos medidas com um aparato eletrônico do Laboratório Didático do IF/USP e determinamos que as cargas induzidas são positivas.

As energias de ancoramento do CL sobre estes substratos também foram investigadas. O PVA e o PI são conhecidos por induzirem uma energia de ancoramento azimutal considerada forte aos CLTs ( $W_A \approx 1;5 \times 10^5 \text{ J/m}^2$ ), e portanto, são largamente utilizados pela indústria de dispositivos eletro-ópticos. Já o PMMA não é muito utilizado por apresentar uma energia de ancoramento azimutal considerada fraca ( $W_A \approx 5 \times 10^6 \text{ J/m}^2$ ) [28]. A energia de ancoramento azimutal é determinada em relação ao plano do substrato.  $W_A$  é considerada forte quando as condições impostas pela superfície (a direção de alinhamento na camada superficial de CL) são preservadas mesmo na presença de forças externas como campos elétricos ou em celas torcidas, como a apresentada na ...gura 1.1.2. Uma energia fraca implica no deslizamento das moléculas de CL no plano, quando submetidas à forças externas.

Para determinar os valores de  $W_A$  do PMMA ao variar o esfregamento utilizamos o método da cela híbrida (apresentado abaixo), e os valores estão apresentados na tabela 2.11. Para comparação, os valores de  $W_A$  no regime de esfregamento intenso e pouco intenso para o PVA e o PI foram extraídos das referências [29, 30] e também encontram-se na mesma tabela. A partir dos valores de  $W_A$  encontrados para o PMMA, observa-se uma variação da intensidade de ancoramento com o número de vezes o processo de esfregamento é realizado.

Tab. 2.11 Energias de ancoramento azimutal dos substratos investigados ( $\times 10^6 \text{ J/m}^2$ ).

	esfr. fraco	esfr. forte	1x esf.	5x esf.	10x esf.
PVA e PI	$\frac{1}{4}$ 5	$\frac{1}{4}$ 14	i	i	i
PMMA	i	i	1;0	1;3	1;7

### Método da cela híbrida

A energia de ancoramento azimutal ( $W_A$ ) pode ser estimada através do método da cela híbrida, impondo-se uma torção do tipo “twist ” ao diretor na amostra (n) [31]. Em uma das lâminas da cela, realizamos o processo de esfregamento em PVA, para impor

um ancoramento forte ao cristal líquido ( $W \approx 1;5 \times 10^5 \text{ J/m}^2$ ) [32]. Na outra lâmina depositamos o polímero para o qual deseja-se determinar a energia de ancoramento (neste caso o PMMA), com as direções de esfregamento nas duas lâminas perpendiculares entre si, como exemplificado na figura 2.1.6.

A medida é feita com um microscópio óptico de luz polarizada, introduzindo-se a amostra entre o polarizador e o analisador, de tal forma que a direção de esfregamento do PVA esteja paralela ao polarizador. Dessa forma, a direção de alinhamento do CL no PMMA pode ser obtida girando-se o analisador até encontrar a condição de máximo de luz transmitida. A direção de alinhamento é medida em termos do ângulo de "twist" da amostra ( $\Delta$ ), que corresponderá ao ângulo entre a direção imposta pelo tratamento com PVA (considerando que nessa superfície a energia de ancoramento é muito forte) e a direção de alinhamento encontrada no PMMA.

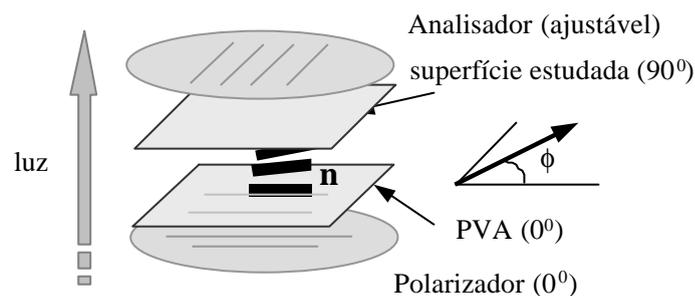


Fig. 2.1.6 Esquema do método da célula híbrida.

Quando a energia de ancoramento na superfície estudada também é forte, espera-se  $\Delta \approx 90^\circ$ , o que representa um "twist" total. No entanto, se a energia de ancoramento é muito fraca espera-se  $\Delta \approx 0^\circ$ , o que significa que em toda a amostra (inclusive na superfície investigada) o diretor assume a direção de alinhamento imposta pela superfície com PVA. Para o PMMA encontramos ângulos entre  $0^\circ$  e  $90^\circ$ .

O cálculo da energia de ancoramento azimutal foi desenvolvido por Voržusev et al. [33], utilizando a teoria elástica contínua para CLs e impondo as devidas condições de contorno, tem-se que:

$$W_A = \frac{2K_{22}\Delta}{d \sin(2\Delta)}; \quad (2.2)$$

$K_{22}$  é a constante elástica de "twist " e  $d$  a espessura da amostra. Para o CLT 5CB, utilizado neste estudo, o valor da constante elástica  $K_{22} \approx 4,5 \times 10^{12}$  N [34]. Dessa forma, com os valores de  $\Delta$  medidos é possível obter uma estimativa de  $W_A$  para os tratamentos superficiais realizados, sendo que  $d = 10^{-1}$  m é a espessura do espaçador utilizado na confecção das celas. É importante ressaltar que esse método é particularmente sensível para determinar energias de ancoramento azimutal consideradas fracas.

#### 2.1.4 Considerações finais sobre o estudo do efeito de cargas superficiais

Com este trabalho demonstramos que a técnica de EFM é muito eficiente para investigação de cargas superficiais induzidas por esfregamento de superfícies poliméricas. Observamos que o PMMA apresenta domínios de cargas bem definidos na direção do esfregamento, e que a intensidade do potencial eletrostático aumenta com o número de vezes esfregadas. No PI a quantidade de cargas induzidas por esfregamento é bem menor, enquanto que no PVA estas cargas eletrostáticas não foram observadas.

O fato do PVA não apresentar cargas induzidas, pode ser explicado considerando-se a estrutura química deste polímero. O grupo OH da cadeia polimérica é um bom condutor de cargas, dessa forma, as cargas formadas pelo esfregamento se movem para fora da superfície. No caso do PMMA, como não existem grupos OH, as cargas permanecem ligadas. De fato, após cinco dias ainda observamos aproximadamente a mesma intensidade de potencial eletrostático.

Das imagens topográficas é possível inferir que a superfície do PMMA é muito mais macia que dos outros polímeros investigados. Além disso, nota-se que o processo de esfregamento cria irregularidades e deposita fragmentos (partículas de poeira) sobre a superfície.

Como sugerido teoricamente, considerando uma configuração planar do diretor e um meio com anisotropia dielétrica positiva (que é o nosso caso), a existência de um cam-

po eletrostático superficial devido à uma densidade de cargas adsorvidas na superfície, pode desestabilizar o alinhamento do CL no volume e contribuir positivamente para a energia de ancoramento efetiva do sistema [23, 24, 25]. Estas considerações concordam perfeitamente com nossas observações experimentais, onde a maior homogeneidade do alinhamento induzido ao volume do CL pelo PVA pode ser relacionado à inexistência de cargas superficiais induzidas pelo esfregamento.

Com relação às energias de ancoramento azimutal, através da tabela 2.11 observa-se que elas são mais fortes para o PVA e PI, o que deve estar relacionado com a estrutura química e ligações moleculares entre a superfície e o CL e ainda devido à uma forte dependência com o alinhamento das cadeias poliméricas [29]. Para o PMMA, observou-se que o processo de esfregamento não é muito eficiente para alinhar as cadeias poliméricas [35]. Para este polímero o aumento do esfregamento gera principalmente deformações superficiais, o que a princípio deveria contribuir negativamente para a energia de ancoramento azimutal, mas também observamos um aumento no potencial eletrostático. Portanto, é possível dizer que o aumento de cargas induzidas na superfície (devido ao esfregamento) contribui fortemente para o aumento da energia de ancoramento azimutal.

Outra observação importante é que a realização de dois ciclos de esfregamento (em direções distintas) sobre uma mesma superfície de PMMA, gera deformações topográficas e domínios de cargas orientados em ambas as direções. O alinhamento do CL sobre estas superfícies pode adotar direções intermediárias, dependendo do número de vezes o segundo ciclo de esfregamento é realizado (ver figura 2.1.5), o que a princípio era de se esperar. Na literatura encontram-se trabalhos feitos com PI e PVA, onde o alinhamento do CL sempre obedece a direção do último ciclo de esfregamento, mesmo que a intensidade do processo de esfregamento seja menor [36, 29]. Neste caso, os autores sugerem que o mecanismo responsável pela orientação do CL é o alinhamento das cadeias poliméricas.

Em resumo, foi observado que a presença de domínios de cargas induzidas por esfregamento depende do material polimérico. O campo eletrostático gerado pela densidade de cargas adsorvidas desestabiliza o alinhamento do CL no volume da amostra, mas contribui positivamente quando o efeito de alinhamento das cadeias poliméricas não é observado. Além disso, os resultados indicam que este campo também contribui para a energia de

ancoramento azimutal, como previsto teoricamente.

## 2.2 Estudo com polímeros fotosensíveis

Este estudo foi realizado em colaboração com o Grupo de Polímeros do Instituto de Física da USP / São Carlos, através do Prof. Dr. Osvaldo Novaes de Oliveira Jr., o qual forneceu os polímeros fotosensíveis devidamente caracterizados. Inicialmente, o grupo mencionado era responsável pelo processo de gravação de grades de relevo (SRGs) e fotoalinhamento dos filmes, mas no decorrer do projeto este arranjo experimental foi elaborado no Grupo de Fluidos Complexos e hoje atende aos interesses também de outros pesquisadores do grupo.

Polímeros são constituídos por macromoléculas ou cadeias poliméricas formadas pela repetição linear de um grupo de átomos (os monômeros). O número de monômeros em uma cadeia polimérica pode chegar a 10 mil unidades, que para uma dada espécie não é fixo, mas varia dependendo das condições de preparação. Outra característica destas macromoléculas é que elas não tem uma configuração definida, ela pode assumir um número quase infinito de formas. Um parâmetro importante dos polímeros é a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), acima da qual as cadeias poliméricas adquirem maior mobilidade, sendo que abaixo da  $T_g$  a mobilidade das cadeias é mais restrita e podem ocorrer domínios localmente organizados. Os polímeros são considerados materiais amorfos porque não apresentam nenhum tipo de ordenamento no estado natural. No entanto, um certo grau de ordenamento pode ser induzido, por exemplo, por estiramento e por luz (no caso dos polímeros fotosensíveis).

Os fotopolímeros utilizados neste trabalho consistem de cromóforos de azobenzeno ligados à cadeia principal de um polímero comum como o metacrilato, um exemplo é o HEMA-DR13 (poli{(metacrilato de 2-hidroxietila)-co-[4'-[[2-(metacrilóiloxi)etil]etilamino]-2-cloro-4-nitroazobenzeno]}) onde as letras DR representam "Disperse Red", ver figura 2.2.1(a). Detalhes sobre o processo de síntese e caracterização deste polímero podem ser encontrados na Ref. [37]. Este grupo azobenzeno tem a característica de possuir duas conformações moleculares com energias distintas: as formas trans e cis [ver figura 2.2.1(b)]. A forma

trans é termodinamicamente mais estável, e portanto, é a forma adotada pela maioria dos cromóforos à temperatura e luz ambiente. Mas se uma radiação dentro do espectro de absorção do material for aplicada, o equilíbrio é alterado e os cromóforos tendem a adotar o estado conformacional cis. No entanto, como o estado cis não é estável, o que se observa é um processo de relaxação e excitação entre esses dois estados enquanto a radiação incidente exercer efeito sobre o estado trans. Este processo é usualmente chamado de fotoisomerização trans-cis-trans e é a base de todos os fenômenos fotoinduzidos a serem discutidos a seguir.

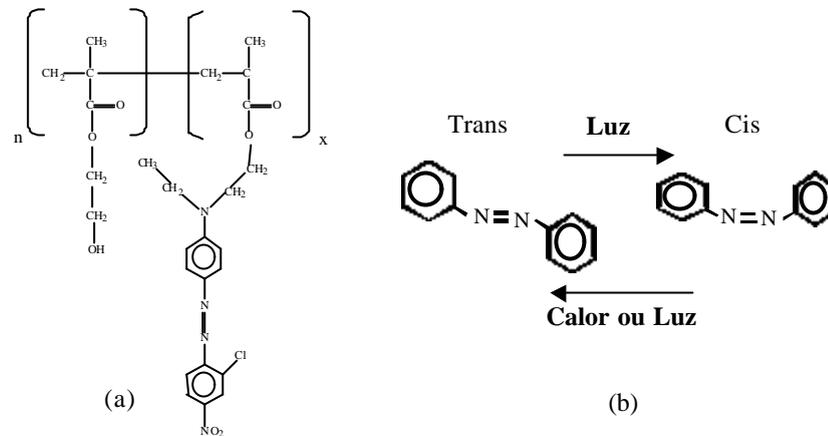


Fig. 2.2.1 (a) Estrutura do polímero fotosensível utilizado, HEMA-DR13. (b) Processo conformacional trans e cis.

Na figura 2.2.2 está apresentado o espectro de absorção do HEMA-DR13 com 50% de cromóforos, onde percebe-se que o máximo de absorção ocorre para comprimentos de onda ( $\lambda$ ) em torno de 500 nm.

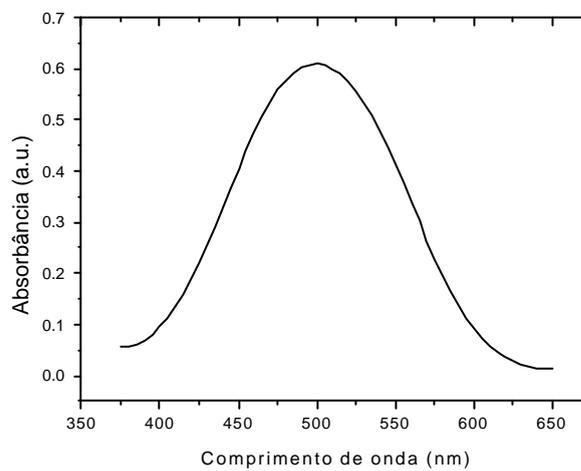


Fig. 2.2.2 Espectro de absorção do HEMA-DR13 com 50% de cromóforos.

Para um mesmo polímero é possível alterar as concentrações (em porcentagem de massa) dos cromóforos ligados à cadeia principal, este estudo é importante para determinar a concentração ideal e os efeitos que ela causa. No entanto, no presente trabalho apresentamos resultados apenas para a concentração de 50% de cromóforos. Como perspectiva futura pretendemos variar as concentrações e utilizar outros polímeros.

### 2.2.1 Grades de relevo X fotoalinhamento

Nesta seção, apresentaremos o estudo da competição entre SRGs e fotoalinhamento na orientação de CLs, este problema é extremamente interessante do ponto de vista fundamental, pois possibilita a elaboração de modelos teóricos para descrever os dois efeitos atuando juntamente; e do ponto de vista prático, pois esta competição cria uma superfície com dois pontos de estabilidade, o que pode ser aplicado na construção de dispositivos bi-estáveis. Na literatura, encontra-se um trabalho similar explorando o mesmo tema, no entanto, no referido trabalho foi utilizado um polímero com azo-corante na cadeia polimérica principal [38]. O fato de estarmos utilizando um polímero com o grupo azobenzênio ligado lateralmente deve melhorar a eficiência do processo de fotoisomerização, pois ligado desta forma ele adquire maior mobilidade. Além disso, os ajustes teóricos realizados pelos autores não são satisfatórios, não descrevendo adequadamente a competição entre os dois efeitos.

#### Grades de relevo

Os primeiros trabalhos de fotoinscrição de SRGs foram publicados simultaneamente por dois grupos de pesquisa de forma independente [39, 40]. Ambos relataram a formação de SRGs com grande amplitude em filmes de polímeros acrílicos contendo grupos de azobenzênio ligados covalentemente à cadeia como grupos laterais. A inscrição de SRGs é possível incidindo-se dois feixes de laser (com um ângulo entre eles) sobre a superfície do filme, de modo a gerar um padrão de interferência da luz. A amplitude da modulação depende do tempo de exposição e/ou intensidade do laser e o período pode ser ajustado através do ângulo entre os dois feixes incidentes.

Existem vários mecanismos propostos na literatura para explicar o processo de formação de SRGs em sistemas poliméricos. Neste trabalho, vamos nos ater em apresentar os fatores mais importantes no caso de polímeros contendo azobenzenos com alta  $T_g$ , utilizando-se intensidades relativamente baixas na inscrição (da ordem de algumas centenas de  $mW/cm^2$ ). Neste caso, o efeito de temperatura para formação da grade é desprezível e considera-se que o transporte de massa é puramente fotônico. Entre os outros, pode-se citar processos devido à degradação e desgaste do filme, que em geral se tornam relevantes quando são utilizadas altas intensidades e os efeitos térmicos são importantes. Maiores detalhes com respeito aos mecanismos de formação de SRGs podem ser encontrados na Ref. [41].

No processo puramente fotônico, assume-se que as moléculas do polímero movem-se das regiões iluminadas para as não iluminadas do padrão de interferência e essas grades podem ser apagadas termicamente ou aplicando-se luz com a polarização apropriada. A dependência com a polarização é extremamente importante [42] e o transporte de massa ocorre apenas devido à presença dos azobenzenos, ou seja, o processo de fotoisomerização trans-cis-trans é pré-requisito essencial para dar mobilidade às cadeias poliméricas [43]. Com respeito aos tipos de deposição: os filmes depositados com os métodos de "spin-coating" e "casting"<sup>5</sup> são os mais utilizados e apresentam boa formação de grades, no entanto, mais recentemente foi demonstrado que também é possível gerar SRGs em filmes automontados [44, 45].

O modelo do gradiente de campo óptico é um dos modelos teóricos mais aceitos para explicar a formação de SRGs em filmes azopolímeros com alta  $T_g$ , onde os efeitos térmicos podem ser desprezados. Esse modelo baseia-se na força originada do gradiente de campo elétrico opticamente induzido pelo padrão de interferência gerado sobre o filme [46]. A eficiência e aplicabilidade do modelo são relatados de maneira aprofundada em dois trabalhos, apresentando compatibilidade com várias combinações de polarização dos feixes incidentes e também para aplicações de um único feixe com distribuição gaussiana [47, 48].

---

<sup>5</sup>No método "casting" deposita-se uma gota da solução polimérica sobre a lâmina de vidro, deixando-se evaporar o solvente. Sendo que dependendo do solvente, pode ser feito a temperatura ambiente ou temperaturas um pouco maiores se o solvente for água.

O arranjo experimental utilizado para inscrição de SRGs está apresentado na Figura 2.2.3, onde foi utilizado um laser Nd:YAG (Millenia II - Spectra Physics) com  $\lambda = 532$  nm para a inscrição e um laser He:Ne ( $\lambda = 632,8$  nm) passando pela amostra durante a inscrição para leitura e controle da formação da grade. Neste caso, um fotodetector foi posicionado onde se forma o primeiro máximo de difração devido à formação da grade. A intensidade de luz incidente sobre a amostra foi de aproximadamente  $172 \text{ mW/cm}^2$ , e com polarização linear  $P$  (perpendicular ao padrão de interferência, como mostrado na Figura), a qual é mais eficiente para a formação das grades. O período da grade ( $P$ ) pode ser calculado através do ângulo entre os dois feixes interferentes sobre o filme ( $\mu$ ), utilizando a equação  $P = \frac{2\lambda}{k} = \frac{\lambda}{2 \sin \mu}$ .

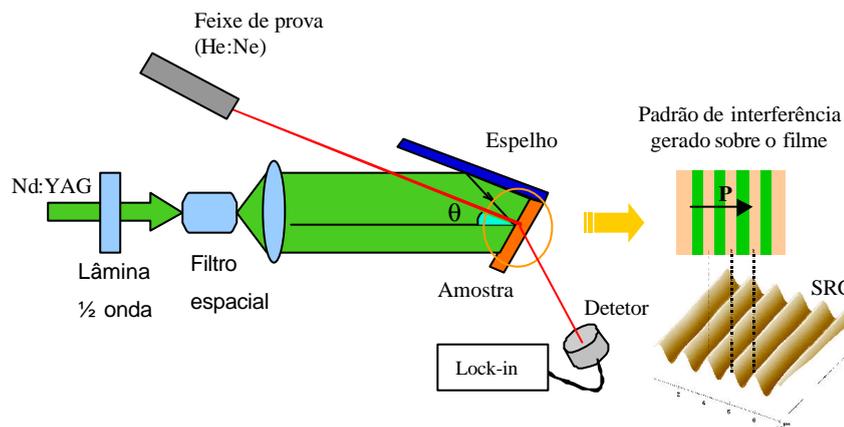


Fig. 2.2.3 Arranjo experimental para inscrição de SRGs, com apresentação de uma grade formada.

Com o aparato apresentado acima, obtém-se formação de SRGs em uma região grande da superfície polimérica (ordem de milímetros). Os recentes avanços tecnológicos indicam tendências no sentido de cada vez mais se obter um controle local dos processos de alinhamento de CLs, neste sentido o uso de superfícies litografadas tem sido alvo de intensas investigações [49, 50]. No primeiro deles, publicado na revista Nature, os autores utilizaram um AFM para gerar um padrão litográfico sobre uma superfície de poli(imida)

pela interação (arranhamento) da ponta do microscópio com a superfície polimérica. As direções de varredura foram alternadas com ângulos de 60 graus entre si, resultando em uma simetria hexagonal constituída de paralelogramas (de  $10^{-1}$  m de aresta) com esfregamento local, possibilitando a construção de dispositivos tri-estáveis. No segundo, também com o uso de um AFM, foram criadas microtexturas com arranjos periódicos alternados na direção horizontal e vertical (ou seja, com um ângulo de 90 graus entre si), onde foi observado que diminuindo-se este período abaixo de  $0,8 \cdot 10^{-1}$  m, induz-se ao CL um estado orientacional homogêneo à 45 graus das direções horizontal e vertical e com um ângulo de "tilt" aproximadamente 40 graus em relação à superfície.

Neste sentido, efetuamos inscrições de grades de relevo localmente com o uso de um microscópio óptico de campo próximo (SNOM - Scanning Near-field Optical Microscope), da "WiTec Alpha-SNOM". Este equipamento possui todas as facilidades que um AFM, no entanto, a ponteira é um pouco maior que as ponteiras de AFM convencionais e possui um pequeno orifício ( $\frac{1}{4} \cdot 100$  nm de diâmetro) na ponta. Sobre este orifício é focalizado o laser de diodo de 15 mW de potência para inscrição ( $\lambda = 532$  nm) e ao lado (sobre a base da ponteira) é focalizado o laser de leitura (He:Ne), o qual é responsável pela obtenção das imagens topográficas, ver esquema na figura 2.2.4. A grande vantagem deste microscópio é que após a irradiação, a topografia da região irradiada pode ser obtida sem mudar a posição da ponta. Estes estudos foram realizados durante um estágio no exterior no "Institute of Physics - Physics of Condensed Matter", University of Potsdam, Potsdam - Alemanha, sob a supervisão do Prof. Dr. Ludwig Brehmer.

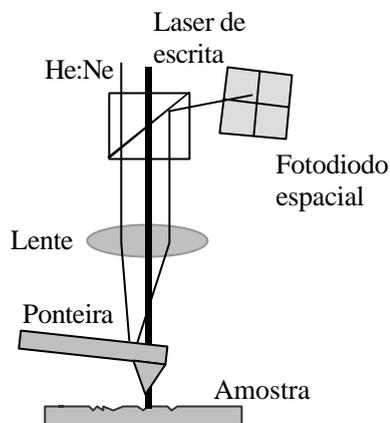


Fig. 2.2.4 Esquema do SNOM utilizado para formar SRGs localmente.

A grande vantagem de se criar microtexturas sobre um fotopolímero com um SNOM ao invés de ranhuras superficiais com um AFM, é que os processos fotoinduzidos são reversíveis. Com isso, além de apagar inscrições é possível reescrevê-las em outra direção.

### Fotoalinhamento

Vamos considerar uma superfície polimérica onde a maioria dos cromóforos se encontram no estado conformacional trans, para o qual, o momento de dipolo da molécula ( $\mu^1$ ) é aproximadamente paralelo à direção do eixo maior da molécula. Se uma luz linearmente polarizada (com  $\mu$  dentro do intervalo de absorção) incidir sobre o filme, as únicas moléculas sujeitas a uma mudança para o estado cis são aquelas para as quais existir uma componente do campo elétrico na direção de  $\mu^1$ , visto que a probabilidade de absorção é proporcional a  $\cos^2 \epsilon$ , onde  $\epsilon$  é o ângulo entre  $\mu^1$  e  $\vec{E}$ , portanto, para as moléculas situadas com o eixo maior perpendicularmente à direção de polarização da luz ( $\epsilon = 90^\circ$ ) a probabilidade de mudança para o estado cis é mínima. As moléculas que são excitadas para o estado conformacional cis, ao decaírem novamente para o estado trans podem alinhar-se em qualquer direção no plano, podendo ocorrer duas situações: i) se  $\epsilon = 90^\circ$  ela não sofre mais o processo de fotoisomerização; ii) se existir uma componente

de  $\vec{E}$  na direção de  $\vec{E}_1$  o processo se repete. Dessa forma, o processo de fotoisomerização continua ocorrendo para uma determinada molécula até o instante em que ela se posiciona perpendicularmente à direção de polarização da luz, e com isso, percebe-se que depois de um certo tempo existe um alinhamento preferencial dos cromóforos perpendicularmente à direção de polarização da luz. Quando a luz é desligada, geralmente se observa um processo de relaxação, mas que não significa que os cromóforos voltaram ao estado inicial, ou seja, a orientação preferencial é mantida.

Nos nossos experimentos o fotoalinhamento foi realizado com o mesmo laser utilizado para inscrição das SRGs e aproximadamente a mesma intensidade ( $172 \text{ mW/cm}^2$ ), com a amostra colocada em um porta amostras comum, sem o padrão de interferência [ver Figura 2.2.5 (a)]. Neste caso, o processo de fotoalinhamento é controlado através do aumento da birrefringência do filme polimérico, onde utilizamos um laser He:Ne com a amostra situada entre polarizadores cruzados de modo que a direção esperada de alinhamento dos cromóforos coincida com a direção de máxima transmitância, ou seja, a 45 graus da direção do polarizador e analisador. Na Figura 2.2.5 (b), apresentamos uma imagem de um filme polimérico fotoalinhado em duas direções distintas, onde a direção de alinhamento das letras (ISE) está a 45 graus em relação ao fundo. A imagem foi captada em um microscópio óptico de luz polarizada e a segunda irradiação foi feita sobre a superfície previamente alinhada utilizando uma máscara metálica com as letras inscritas.

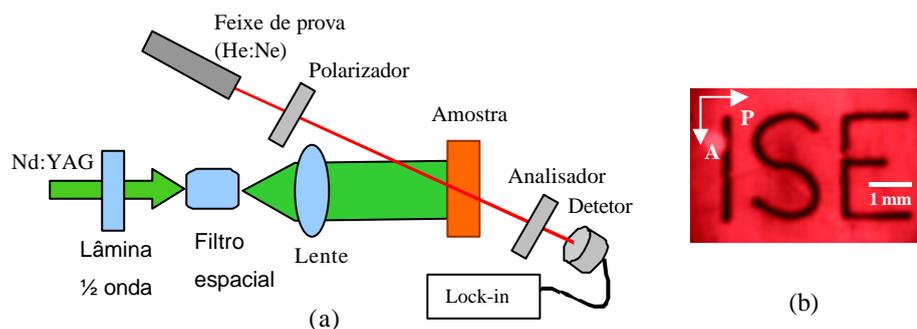


Fig. 2.2.5 (a) Arranjo experimental para o fotoalinhamento, (b) superfície fotoalinhada, a direção de alinhamento das letras (ISE) está a 45 graus em relação ao fundo, e coincide com a

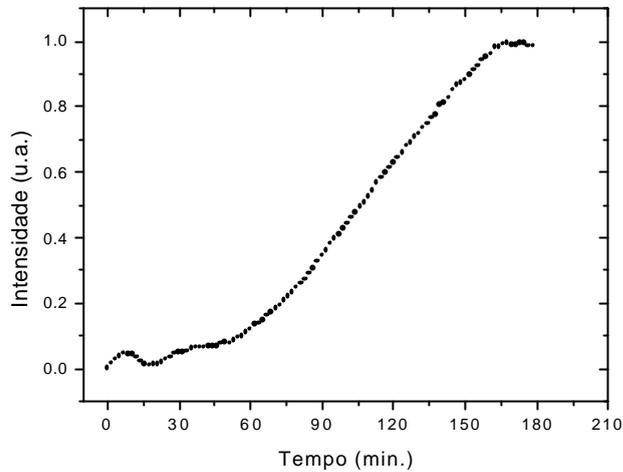
direção do polarizador.

Portanto, a diferença básica entre a gravação de grades de relevo e fotoalinhamento é a existência ou não de deslocamento de massa pelo processo de fotoisomerização. Sempre que existir um gradiente de campo elétrico (é claro que a polarização da luz também deve ser considerada) espera-se que haja um deslocamento de massa, ou seja, formação de SRGs. Para o fotoalinhamento, porém, a única condição necessária é a incidência de luz linearmente polarizada, e dessa forma, como resultado ...nal obtém-se um alinhamento dos cromóforos sem deslocamento de massa.

Nos experimentos realizados, efetuamos inicialmente a gravação das grades de relevo e em seguida o fotoalinhamento dos cromóforos numa direção a 45 graus da direção da grade. Dessa forma, em um microscópio óptico de luz polarizada era possível identi...car a direção ...nal de alinhamento adotada pelo CL.

### 2.2.2 Resultados experimentais

Nesta seção, apresentamos os resultados experimentais referentes ao estudo de competição entre SRGs e fotoalinhamento. Os ...lmes poliméricos de HEMA-DR13 (50% de cromóforos) foram depositados pelo método "casting", pois através deste método obtém-se um ...lme mais espesso ( $\frac{1}{4} 1,0 \text{ }^1 \text{ m}$ ), que é condição necessária para formação de amplitudes da grade da ordem de centenas de nanômetros. Na ...gura 2.2.6 apresentamos uma curva de formação da grade, onde observa-se que o sinal atinge a saturação em  $\frac{1}{4} 170 \text{ min}$ . Deixamos os ...lmes expostos por tempos maiores que os de saturação do sinal e observamos que a profundidade da grade continuava sendo alterada. Isso deve estar relacionado a diferentes espessuras dos ...lmes, as quais não foram controladas com precisão.



**Fig. 2.2.6** Curva de formação da grade, através do aumento da intensidade do primeiro máximo de difração. Para uma amostra de HEMA-DR13 com concentração de 50% de cromóforos.

De posse desta curva, variamos o tempo de inciação para obter diferentes amplitudes. A periodicidade foi mantida ...xa pelo controle do ângulo de giro do porta-amostras, para  $\mu = 20^\circ$  e  $\lambda = 532 \text{ nm}$  esperamos obter períodos em torno de 780 nm.

Na ...gura 2.2.7 apresentamos uma foto de duas lâminas de vidro com o polímero, onde observa-se claramente duas regiões de formação das SRGs na parte superior das lâminas, através das faixas coloridas ( $\frac{1}{4} 2 \text{ mm}$  de largura) resultantes da difração da luz pelos canais. Existem também duas regiões na parte inferior, mas que não são muito visíveis devido ao ângulo fotografado. A boa qualidade das grades formadas pode ser avaliada pela homogeneidade da luz difratada, e também é interessante observar que todo o espectro do visível pode ser difratado, azul em uma lâmina e vermelho na outra.

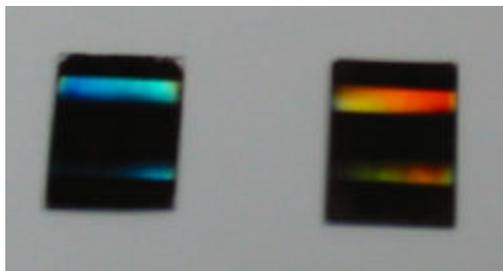
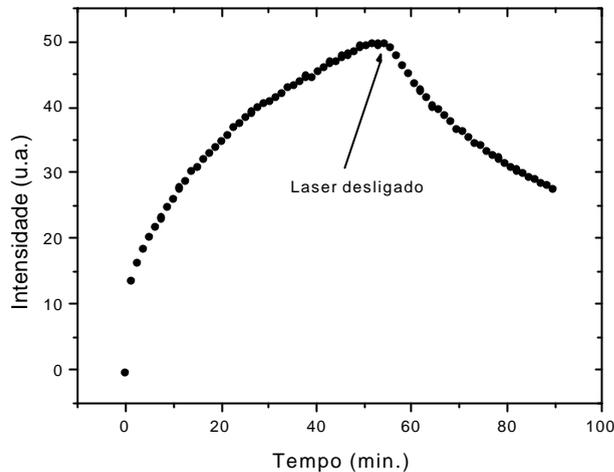


Fig. 2.2.7 Lâminas de vidro com SRGs sobre o polímero, indicadas pelas regiões que difratam a luz. As franjas tem  $\frac{1}{4}$  2 mm de largura.

O fotoalinhamento foi realizado sobre as grades de relevo a 45 graus da direção dos canais da grade. Inicialmente, a idéia era fotoalinhar os ...lmes até a condição de saturação, onde considera-se que aproximadamente todos os cromóforos encontram-se orientados, pois sabe-se que a energia de ancoramento do CL devido ao fotoalinhamento depende do tempo de exposição [16]. Esta condição foi acompanhada com um laser de prova veri...cando-se a transmissão do ...lme entre polarizadores cruzados. No entanto, mesmo para tempos de 210 min. a saturação não foi atingida, o que deve estar relacionado ao fato de  $\lambda$  estar um pouco afastado do máximo de absorção do material. Fixamos então o mesmo tempo de fotoalinhamento ( $t = 55$  min.) sobre todos os ...lmes inscritos com SRGs, pois com este tempo a curva de fotoalinhamento já atingiu um valor razoavelmente bom, como mostrado na ...gura 2.2.8. Após o fotoalinhamento, os ...lmes foram observados em um microscópio óptico de luz polarizada e constatamos um alinhamento bastante homogêneo exatamente a 45 graus da direção dos canais da grade.



**Fig. 2.2.8** Curva de transmitância do processo de fotoalinhamento para HEMA-DR13 (50% de cromóforos).

Realizamos medidas de AFM sobre as grades inscritas para identificar as amplitudes e determinar os períodos. Na figura 2.2.9 apresentamos uma imagem onde observa-se um período de 810 nm (um pouco diferente do esperado, mas que deve estar relacionado à uma pequena variação do ângulo do porta amostras) e uma amplitude de 259 nm. Desta figura nota-se que o perfil da superfície não é senoidal. Realizamos um estudo para detectar as causas disso, observando a topografia da grade (com um AFM) antes e depois do fotoalinhamento, onde foi possível concluir que o fotoalinhamento não é responsável pela mudança no perfil. Observamos que o perfil senoidal deixa de existir para determinados valores de amplitude e período, sendo que para o período estudado ( $\frac{1}{4}$  800 nm) o perfil senoidal é observado apenas para amplitudes da ordem de 40 nm. Ainda desconhecemos os processos envolvidos que impedem a formação de SRGs senoidais com este período à grandes amplitudes, este é outro ponto que requer maior investigação, e pretendemos nos dedicar a este problema. É importante enfatizar que as imagens de AFM foram tomadas após realizado o processo de fotoalinhamento sobre as SRGs, para termos certeza que a superfície observada é responsável pelo alinhamento do CL.

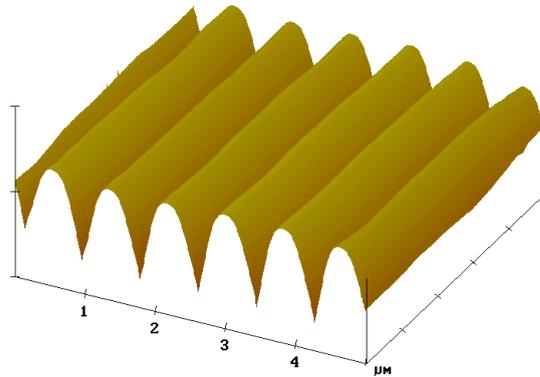


Fig. 2.2.9 Imagem de AFM (5,0  $\mu\text{m}$  x 5,0  $\mu\text{m}$ ) de uma grade de relevo produzida, z = 300 nm/divisão.

A orientação ...nal induzida ao CL por estas superfícies dependerá da competição entre os dois potenciais super...ciais (grades de relevo e fotoalinhamento). Para fazer esta análise, confeccionamos celas (23  $\mu\text{m}$  de espessura) com as superfícies poliméricas tratadas de um lado e lâminas de vidro com deposição de lecitina do outro. A superfície com lecitina induz uma orientação homeotrópica ao CL, e dessa forma, realizando medidas por transmissão com o uso de um microscópio óptico de luz polarizada, identi...cando a direção de alinhamento adotada pelo CL na superfície sob investigação. O CL 5CB (Merck) foi inserido à temperatura ambiente, onde se encontra na fase nemática, por efeito de capilaridade na direção dos canais da grade de relevo.

Na ...gura 2.2.10 foram gra...cados os ângulos de alinhamento do CL ( $\theta$ ) em função das amplitudes das grades, sendo que  $\theta = 0^\circ$  refere-se à direção dos canais da grade e  $\theta = 45^\circ$  à direção do fotoalinhamento, ver esquema inserido na ...gura 2.2.10. Para todas as amplitudes o período obtido foi de  $820 \pm 15$  nm.

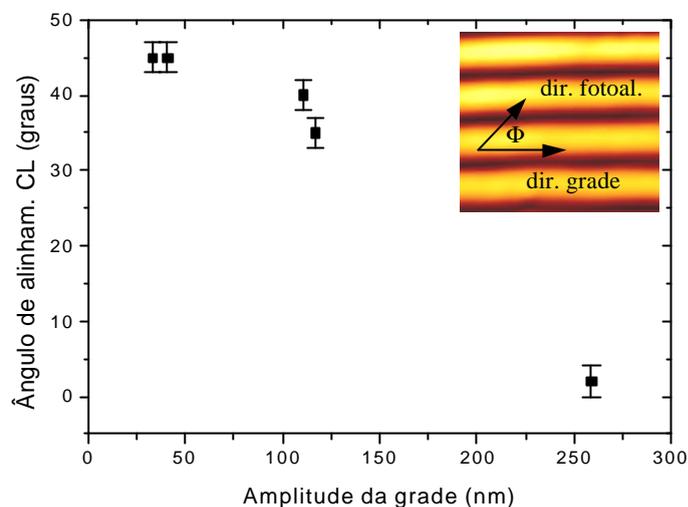


Fig. 2.2.10 Ângulo de alinhamento do CL em função da amplitude da grade com esquema ilustrativo.

Analisando a figura acima, percebe-se que para amplitudes de grade abaixo de 50 nm o CL tende a se orientar na direção do fotoalinhamento, sendo que o efeito da grade de relevo é dominante apenas para a amplitude de 259 nm. É claro que uma análise mais detalhada requer mais pontos experimentais entre 117 e 259 nm, mas os resultados aqui obtidos demonstram que é possível gerar esta competição entre os dois potenciais de alinhamento.

Como o tempo de fotoalinhamento foi o mesmo para todas as amplitudes, isso quer dizer que a energia de ancoramento azimutal ( $W_A$ ) devido ao fotoalinhamento é a mesma, enquanto que  $W_A$  devido à topografia das grades aumenta com o aumento da amplitude de acordo com a equação (2.1). Na região de competição, entre 117 e 259 nm, as duas energias devem ser similares, sendo possível avaliar o valor de  $W_A$  devido ao fotoalinhamento a partir do cálculo de  $W_A$  deste intervalo de amplitudes. Utilizando a equação (2.1) e considerando  $K = 1;4 \cdot 10^{11} \text{ N}$  para o CL 5CB, obtemos que  $W_A = 2;3 \cdot 10^5$  e  $1;1 \cdot 10^4$

$J/m^2$  para as amplitudes de 117 e 259 nm, respectivamente. Portanto, a energia de ancoramento azimutal nesta superfície devido ao fotoalinhamento deve estar entre estes valores, o que representa uma energia de ancoramento considerada forte.

Na seqüência, apresentamos as imagens topográficas de formação local de SRGs com o SNOM. O polímero utilizado neste trabalho foi o pDR1M (poly{(4-nitrophenyl)[4-[[2-(methacryloyloxy)-ethyl] ethylamino] phenyl]}) que possui o máximo de absorção em torno de 450 nm com  $T_g = 129^\circ C$ , o qual semelhantemente ao HEMA-DR13 possui um azobenzeno como grupo lateral [51]. Na figura 2.2.11 apresentamos imagens de SRGs produzidas com o SNOM, onde estão descritos os períodos (P) e amplitudes (A) obtidos. Nestas medidas, a superfície foi inicialmente inscrita com o feixe de inscrição ligado, e em seguida a topografia desta região foi captada com o feixe desligado, sem afastamento ou mudança de posição da ponteira. A leitura foi feita com um ângulo de 45 graus em relação à inscrição para facilitar a visualização.

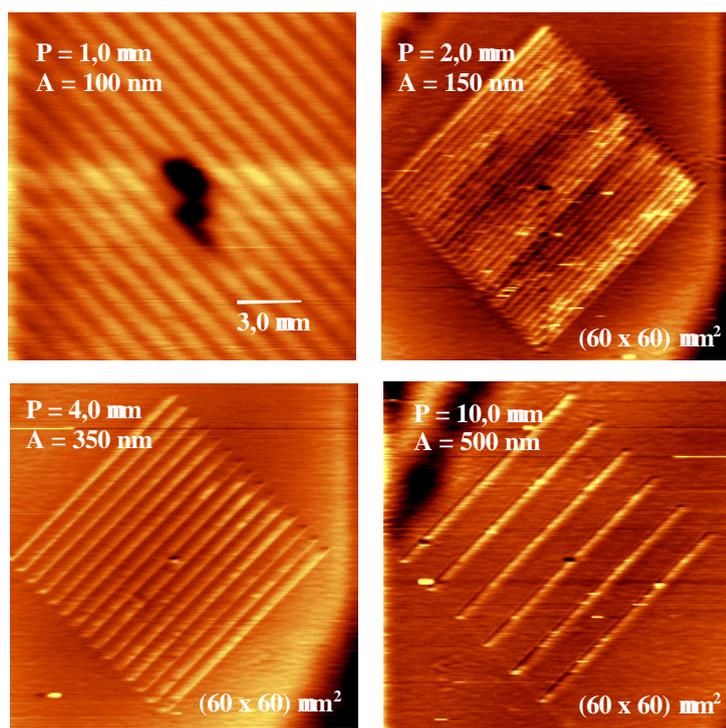


Fig. 2.2.11 SRGs locais inscritas com o SNOM, as variações de período (P) e amplitude

(A) estão indicadas na ...gura.

A amplitude da grade pode ser controlada pelo tempo de varredura da ponteira sobre uma determinada linha. No entanto, a amplitude gerada para um mesmo tempo de varredura de cada linha (120 segundos) depende do período, como observado comparando-se os períodos de 2;0, 4;0 e 10;0  $\mu\text{m}$ , onde foram obtidas amplitudes de 150, 350 e 500 nm, respectivamente.

A mancha escura que aparece no centro da primeira imagem ( $P = 1;0 \mu\text{m}$ ) representa um buraco causado pela aproximação da ponteira sobre o ...lme, que em geral é feita de maneira automática pelo programa de controle. Isto pode ser evitado se a aproximação for feita manualmente em passos determinados. Outro fator que merece atenção neste experimento é pressão da ponteira sobre o ...lme no momento da varredura de inscrição, que deve ser reduzida ao mínimo possível sem que a ponteira perca o contato com o ...lme, caso contrário interfere na formação da grade.

Neste experimento, observa-se que o deslocamento de massa ocorre para o centro do laser, ou seja, na direção mais intensa do gradiente de campo elétrico, como pode ser visto na imagem com período de 10;0  $\mu\text{m}$ , onde as 6 linhas representam picos na posição de passagem do laser, contrariando o esperado para processos puramente fotônicos, onde as macromoléculas se movem da parte irradiada para a não-irradiada. Isto deve estar associado a efeitos térmicos como fotodegradação, visto que, se considerarmos a potência de 10 mW do laser agindo numa região  $\frac{1}{4} 3 \cdot 10^8 \text{ cm}^2$ , obtém-se uma intensidade bastante grande. Na literatura encontram-se trabalhos onde foi variada a intensidade do laser para estudar o efeito de temperatura na formação das grades, mostrando que dependendo da intensidade é possível obter picos ou vales na região iluminada [42, 52]. Para este mesmo polímero pode ser observada a formação de canais quando a pressão da ponteira sobre o ...lme for aumentada na inscrição. Acredita-se que neste caso, o processo de fotoisomerização proporciona mobilidade às cadeias favorecendo o deslocamento do material devido à pressão da ponta, impedindo o acúmulo sob a mesma.

Estas superfícies inscritas com SRGs também foram fotoalinhas a 45 graus da direção da grade, onde observamos orientações intermediárias do CL, dependendo do período e amplitude da grade. Através destes experimentos demonstramos que é possível gerar

SRGs localmente utilizando um SNOM, e com isso variar localmente os potenciais de alinhamento do CL, através da competição entre os efeitos de SRGs e fotoalinhamento.

### 2.2.3 Microtexturas de fotoalinhamento

Como já discutido anteriormente, a utilização de superfícies microtexturizadas no alinhamento de CLs tem atraído a atenção da comunidade científica pela possibilidade de aplicação tecnológica [49, 50]. Nestes trabalhos, foram criadas microtexturas locais através do arrançamento de um filme de polyimida com uma ponta de AFM em diferentes direções, gerando uma competição entre as direções de alinhamento do CL. Nesta seção, discutiremos a possibilidade de geração de um padrão microtexturizado, utilizando apenas o processo de fotoalinhamento. Com a diferença que agora pretendemos evitar a contribuição dos efeitos topográficos para o alinhamento, como a formação de SRGs. Este estudo é interessante, pois pode-se criar competições de alinhamento na escala micrométrica e submicrométrica apenas devido às interações moleculares entre o grupo azobenzeno e o CL.

Neste estudo, realizamos o fotoalinhamento prévio dos grupos azocorantes na superfície polimérica através da iluminação com luz linearmente polarizada em uma dada direção, obedecendo o tempo de saturação do fotoalinhamento. Na seqüência, através de um padrão de interferência, a mesma superfície é irradiada novamente com uma direção de polarização diferente da anterior. Com isso, espera-se que nas regiões onde ocorrem as franjas construtivas os cromóforos seguirão a nova direção de alinhamento, enquanto que nas franjas destrutivas o fotoalinhamento prévio seja mantido. O fotoalinhamento prévio da superfície e o padrão de interferência foram gerados com as montagens experimentais apresentadas nas figuras 2.2.5 e 2.2.3, respectivamente.

Como discutido anteriormente, a existência de um gradiente de campo elétrico sobre a superfície (no caso de intensidades relativamente baixas) favorece a formação de SRGs. No entanto, existem duas maneiras de se evitar isso: i) através do tempo de exposição, visto que o tempo de formação da grade é bem maior que o tempo de fotoalinhamento dos cromóforos; ii) utilizando filmes automontados, intercalando camadas de polímero e azocorante com reduzida espessura, acredita-se que utilizando filmes abaixo de 10 bicamadas

a formação de grades de relevo seja inibida.

Para obter este padrão superficial localmente, também realizamos fotoalinhamento com um SNOM. Estes experimentos foram realizados no Grupo de Materiais Magnéticos do IFUSP em colaboração com o Prof. Dr. Antônio D. dos Santos. O equipamento existente neste laboratório é um pouco diferente do SNOM utilizado para inscrição de SRGs locais na Alemanha. Na figura 2.2.12 apresentamos o arranjo experimental utilizado, onde um laser de He: Cd (442nm) é injetado em uma fibra óptica que passa por um sistema de compensação de polarização (constituído de roldanas, nas quais a fibra óptica está enrolada), possibilitando o controle da direção de polarização na saída da ponta de varredura, que é a própria fibra. O diâmetro da fibra é de  $\frac{1}{4} 4 \text{ } \mu\text{m}$ , mas após um ataque químico é possível obter uma dimensão de  $\frac{1}{4} 200 \text{ nm}$ . Simultaneamente com a irradiação captamos a imagem topográfica da superfície, que é obtida a partir da variação da frequência de ressonância do diapasão (no qual está presa a fibra óptica) em virtude da interação da ponta da fibra com a superfície.

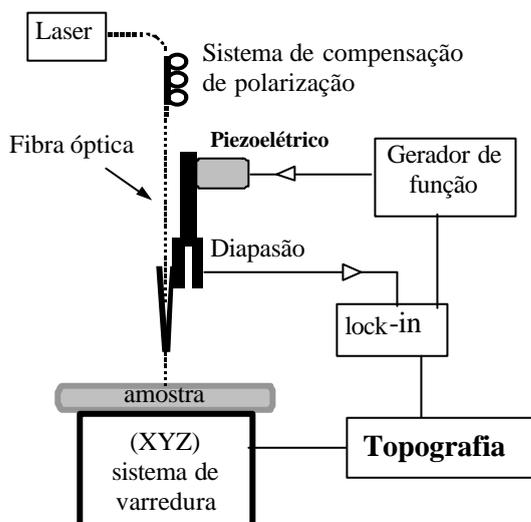


Fig. 2.2.12 Esquema do SNOM utilizado para criar microtexturas de fotoalinhamento local.

Inicialmente, foi necessário encontrar as condições experimentais adequadas para obter

o efeito desejado, pois percebemos que a varredura acarretava na remoção do filme polimérico da superfície do vidro. Para contornar este problema variamos parâmetros de varredura, reduzindo a amplitude de oscilação da ponta para  $1;0 V_{PP}$  (diferença de potencial pico-a-pico, geralmente são utilizados  $3;0 V_{PP}$ ), o que implica na redução da pressão sobre o filme, e medimos com uma frequência de varredura baixa ( $0;5 \text{ Hz}$ ), para diminuir o número de passagens sobre uma mesma região.

#### 2.2.4 Resultados experimentais

Os resultados iniciais obtidos com o estudo das microtexturas de fotoalinhamento estão apresentados na seqüência, sobre os quais discutiremos a continuidade dos trabalhos. Utilizando o processo de fotoalinhamento prévio ( $45^\circ$ ) seguido de outro fotoalinhamento com padrão de interferência ( $90^\circ$ ), observamos que o CL segue as direções de alinhamento dos cromóforos, ver figura 2.2.13. Esta imagem foi captada por uma câmera digital acoplada a um microscópio de luz polarizada por transmissão, a cela com CL de  $23 \text{ }^1\text{m}$  de espessura foi construída utilizando uma lâmina de vidro com licetina opostamente ao filme irradiado. Neste estudo, utilizamos o polímero pDR1M, pois o tempo que este material leva para atingir a saturação do fotoalinhamento é de apenas 15 segundos.

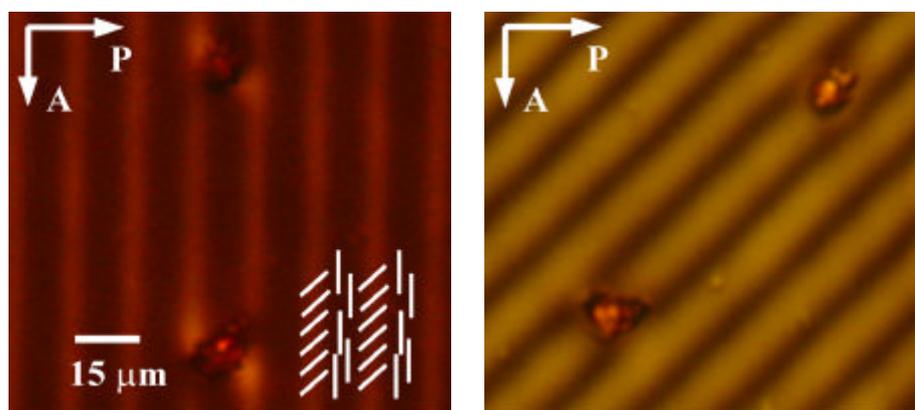


Fig. 2.2.13 Orientação do CL sobre a superfície microtexturizada, as linhas ilustram a direção de orientação em cada franja. A periodicidade das franjas é de  $15 \text{ }^1\text{m}$ .

Na figura 2.2.13 observam-se direções de alinhamento bem definidas, e comparando-se as duas imagens tomando como referência a franja que liga os dois defeitos, nota-se que as regiões claras e escuras se alternam quando a amostra é girada de  $45^\circ$  entre polarizadores cruzados; indicando que as direções de alinhamento nas franjas obedece as linhas esquematizadas na figura da esquerda. Realizando este procedimento com periodicidades menores ( $\frac{1}{4} 3; 0 \text{ } ^1\text{m}$ ), observamos o mesmo padrão de alinhamento. Sobre as regiões com microtexturas de fotoalinhamento realizamos medidas de AFM e observamos que não houve deslocamento de massa devido ao padrão de interferência gerado.

O resultado do fotoalinhamento com o SNOM pode ser visto na figura 2.2.14, onde apresentamos duas regiões irradiadas, 1 e 2 de ( $15 \text{ } ^1\text{m} \times 15 \text{ } ^1\text{m}$ ) e a imagem topográfica tomada sobre a região 2 no momento da irradiação.

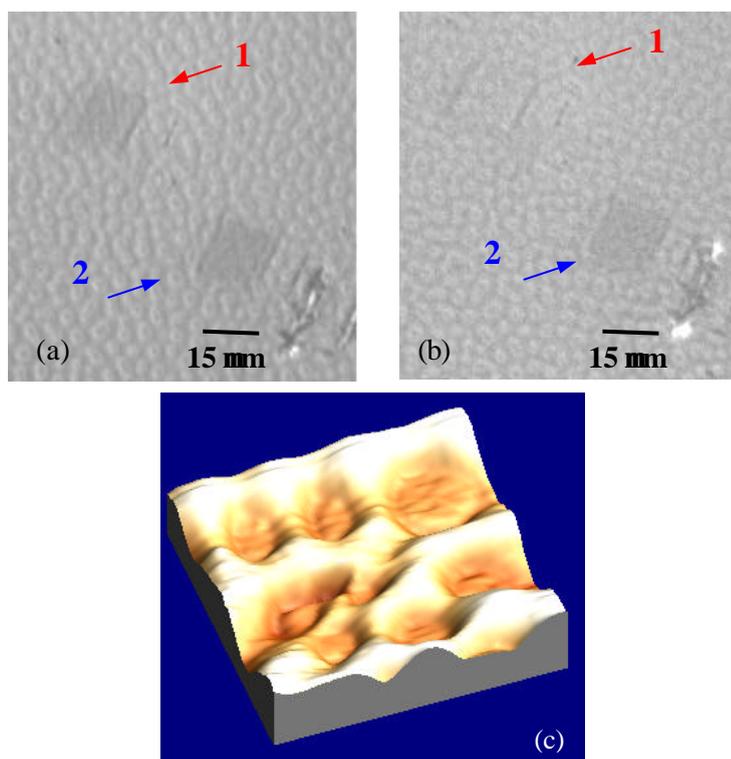


Fig. 2.2.14 Representamos a superfície polimérica com duas regiões (1 e 2) de  $15 \text{ } ^1\text{m} \times 15 \text{ } ^1\text{m}$  irradiadas com o SNOM, da região 1 para a região 2 foi variada a direção de polarização

do laser. (a) e (b) se diferem pela direção de polarização do analisador na captura da imagem, (c) imagem topográfica da região 2.

As imagens 2.2.14(a) e (b) foram capturadas por reflexão com uma câmera digital acoplada num microscópio óptico de luz polarizada, sendo que de 2.2.14(a) para (b) foi variada a direção de polarização do analisador. Para facilitar a identificação da região irradiada, este filme polimérico foi previamente fotoalinhado em uma direção conhecida, para em seguida executar o fotoalinhamento com o SNOM a 45 graus desta direção (na região 1). Da região 1 para a região 2 foi mudada a direção de polarização na saída da ponta de varredura (através do sistema de roldanas) e por isso observa-se que a intensidade da luz refletida difere em ambas as regiões. A partir da imagem topográfica [2.2.14(c)] percebe-se que a superfície é bastante irregular, o que prejudica o efeito de fotoalinhamento em uma escala tão pequena.

Como pode ser visto na borda das regiões 1 e 2 [figuras 2.2.14(a) e (b)], parece existir um pequeno deslocamento de material devido a varredura, o que pode estar relacionado com a interação da ponta com a superfície ou devido ao transporte de massa pelo gradiente de campo. O primeiro caso pode ser amenizado com a utilização de uma superfície mais regular, enquanto que o transporte de massa devido à irradiação será evitado utilizando filmes que não favoreçam esse fenômeno. Em ambos os casos, a utilização de filmes automontados alternando camadas de polímero e corante devem resolver o problema. Isso fica como perspectiva para continuidade dos trabalhos.

## 2.2.5 Considerações finais sobre os estudos com polímeros fotosensíveis

Os resultados obtidos com a utilização de polímeros fotosensíveis para alinhamento de CLs foram bastante satisfatórios, pois resultaram em novas formas de tratamentos superficiais e possibilidades de pesquisas futuras. Além disso, o aprendizado e implementação da técnica de inscrição de SRGs no grupo de fluidos complexos atende a interesses de outros pesquisadores do grupo.

O objetivo de gerar uma competição entre as SRGs e fotoalinhamento para orientar

CLs foi atingido com sucesso. Como perspectiva pretendemos investigar outros tipos de polímeros com diferentes concentrações de cromóforos para caracterizar a influência destes parâmetros neste processo. Além disso, pretendemos desenvolver estudos teóricos considerando a influência destes dois potenciais de alinhamento para tentar ajustar os resultados experimentais.

Foi possível gerar um padrão microtexturizado de fotoalinhamento sem variação do relevo, controlando-se o tempo de exposição. Como perspectivas futuras, pretendemos realizar irradiações variando-se o período  $P$  e o ângulo de alinhamento  $\alpha$ , ver esquema na Figura 2.2.15. As linhas diagonais representam as direções de alinhamento dos cromóforos e conseqüentemente a direção esperada para o alinhamento do CL. No entanto, acreditamos que através da redução de  $\alpha$  e/ou de  $P$  seja possível induzir uma direção de alinhamento homogênea ao CL na direção  $x$  ou  $y$ .

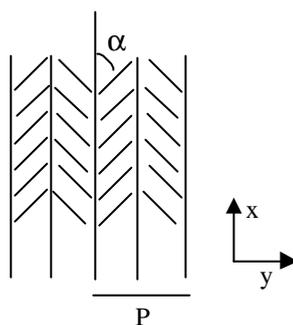


Fig. 2.2.15 Esquema de formação de microtexturas superficiais com fotopolímeros.

Tanto no estudo de competição de alinhamento como nas microtexturas de fotoalinhamento foi possível obter um efeito localizado com a utilização de um SNOM. Com esta técnica é possível orientar o CL em regiões na escala micrométrica, como no caso de arranjos superficiais com a ponta de um AFM, com a vantagem que os processos induzidos nos polímeros fotosensíveis são reversíveis.

## 2.3 Estudo com OTE

Como comentado no início deste capítulo, a motivação deste trabalho consistia na observação experimental dos estados orientacionais e transições de fase induzidos ao CL por uma superfície de contorno periodicamente dividida em padrões de alinhamento homeotrópico e planar. Estes novos estados orientacionais foram teoricamente investigados por Qian e Sheng [20, 21], e foram previstos (por simulações computacionais) através da variação do período, da temperatura e pela aplicação de um campo elétrico externo.

Em um trabalho recente, a orientação de um CL nemático em contato com um substrato isotrópico binário foi investigado por Lee e Clark [53], onde a área da superfície foi dividida em regiões distintas de alinhamento homeotrópico e planar degenerado. O alinhamento homeotrópico era obtido pela deposição de ...lmes automontados de OTE (octadecyltriethoxysilane-United Chemical Technologies, Inc., Bristol, USA), sendo que algumas regiões do ...lme foram expostas à luz ultravioleta (UV), causando a remoção parcial do ...lme e resultando no alinhamento planar do CL.

Também realizamos tratamentos de superfícies antes da deposição do OTE, com o objetivo de induzir uma orientação planar homogênea após a remoção do mesmo. Estes tratamentos consistiam no esfregamento da superfície de vidro utilizando uma solução com esferas de sílica e no deslizamento unidirecional de uma barra de Teçon sobre uma superfície de vidro aquecida. Através disso, foi possível sugerir estes tratamentos para aplicação em dispositivos eletro-ópticos ativos localmente.

Os resultados apresentados a seguir permitiram a elaboração de dois artigos, os quais foram submetidos para publicação em maio de 2004.

### 2.3.1 Previsões teóricas

A descrição que apresentaremos a seguir pretende dar uma visão geral dos resultados obtidos por Qian e Sheng [20, 21], cujo modelo considera uma superfície texturizada com padrões orientacionais homeotrópico e planar periodicamente espaçados por um período  $P$  ao longo do eixo  $x$ , com o substrato posicionado em  $z = 0$ , e o ângulo de inclinação ("tilt") das moléculas de CL  $\mu$  é determinado a partir do plano da superfície, ver ...gura

2.3.1. Sob certas condições (variando-se o período, a temperatura ou aplicando-se um potencial elétrico externo) espera-se observar uma “transição de primeira ordem” de um estado YZ para um estado X, os quais representam diferentes estados orientacionais induzidos ao CL. O estado YZ é descrito por  $\vec{n}$  situado no plano yz, com um ângulo de inclinação em relação à superfície, enquanto que o estado X é descrito por  $\vec{n}$  no plano xy ao longo da direção do eixo x.

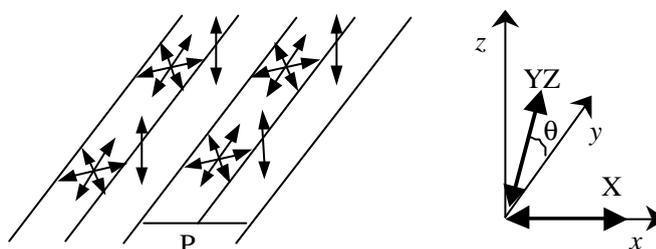


Fig. 2.3.1 Representação esquemática do modelo teórico, as setas ilustram o diretor  $\vec{n}$ . Mostra a textura periódica do substrato com os eixos de referência (x, y e z), indicando os possíveis estados YZ e X induzidos no volume da amostra de CL.

A energia livre do CL nemático é descrita pela soma da energia livre no volume e na superfície de contorno. No formalismo de Landau-de Gennes, a energia livre do volume é escrita como uma expansão em série de potências do tensor parâmetro de ordem  $\bar{Q}$ : A energia livre na superfície é expressa em termos da constante de acoplamento superficial  $G(x)$ , que é igual a  $G_n$  na região homeotrópica e  $G_p$  na região planar, onde  $G_p > 0$ : A energia livre total,  $F$ , pode ser expressa por um parâmetro adimensional;  $a = F/(\Phi^3 B^4 = C^3)$ , onde B e C são constantes fenomenológicas da expansão da energia livre de Landau-de Gennes, e  $\Phi$  é o comprimento de correlação elástica da fase nemática que caracteriza o alcance das interações moleculares; e a constante de acoplamento adimensional com a superfície é dada por  $g = G/(\Phi B^3 = C^2)$ :

Através da minimização numérica da energia livre determina-se a configuração de equilíbrio do CL. A orientação de equilíbrio no volume deriva da competição entre a energia elástica na camada superficial e o potencial de alinhamento na superfície, dependendo da

relação entre a periodicidade  $P$  e  $\Phi$ . Para  $P \lesssim 10\Phi$ , a configuração do diretor pode ser dividida em duas regiões; i) a camada superficial com espessura típica  $t \approx 2P$ , caracterizada por grandes variações espaciais do parâmetro de ordem ao longo do eixo  $x$  e ii) o volume, que compreende a região dada por  $z \gtrsim 2P$  a 1 :

O estado homogêneo  $YZ$ ; é estável quando a periodicidade é grande o suficiente para que a energia elástica na camada superficial seja pequena comparada com o potencial de alinhamento superficial. O ângulo de inclinação do diretor é aproximadamente  $40^\circ$ , no limite de grandes valores de  $P$ , e diminui continuamente com a redução de  $P$  até um valor de periodicidade crítica ( $P_c$ ), onde  $\mu = 7^\circ$ . Então, ocorre uma transição de primeira ordem, resultando no estado homogêneo  $X$ , com o diretor paralelo ao eixo  $x$  e  $\mu = 0^\circ$ . A periodicidade crítica desta transição é  $P_c = 47,3\Phi$ , para uma temperatura unitária ...xa  $t = \frac{1}{2}$ ; 0, onde  $t = aC(T - T_c) = B^2$ ,  $a$  é uma constante positiva e  $T_c$  é a temperatura de transição nemática-isotrópica. Para o CL 5CB,  $\Phi = 40 \text{ \AA}$  )  $P_c = 189,2 \text{ nm}$ , para uma temperatura ...xa  $T = 31,09^\circ\text{C}$ . Mantendo ...xo o período  $P \approx 50\Phi$  a mesma transição pode ser obtida como função da temperatura. Considerando  $P = 190 \text{ nm}$ , a transição ocorre para  $t = \frac{1}{2}$ ; 0,17, que corresponde à  $T = 31,01^\circ\text{C}$ . Através da relação entre  $P$  e  $T$  (para  $P$  em torno de  $50\Phi$ ) observa-se que quando  $P$  é aumentado, a transição de primeira ordem pode ser induzida pela diminuição de  $T$ , e vice-versa. Isso quer dizer que pela variação destes dois parâmetros é possível obter a transição orientacional do volume, do estado  $YZ$  para o estado  $X$ ; entretanto, não foram feitas simulações para temperaturas distantes da transição de fase, visto que a expansão da energia livre de Landau-de Gennes não pode ser aplicada.

A mesma transição pode ser induzida aplicando-se um campo elétrico perpendicular à superfície, o que favorece o estado  $X$ . Quando o sistema se encontra no estado  $YZ$ , a energia induzida pelo campo pode ser comparável à diferença de energia armazenada na camada superficial dos estados  $X$  e  $YZ$ , e isso ocorre para uma voltagem crítica  $V_c$ . Se  $V_c$  é menor que a voltagem da transição de Fredericksz,  $V_F$ , pode-se assumir que a configuração do estado  $YZ$  não é afetada pelo campo elétrico. Uma aproximação de primeira ordem pode ser utilizada para determinar  $V_c$  como sendo proporcional a  $\frac{P}{d}$ : Portanto existe uma espessura máxima da cela, chamada  $d_F$ , para a qual esta aproximação

é válida, com  $V_c < V_F$ . A espessura crítica é acessível experimentalmente, partindo do sistema no estado YZ, mas próximo da transição de primeira ordem. Para  $P = 50; 0\Phi$  e  $t = ; 1; 0$  a espessura máxima foi determinada como  $d_F = 2; 2 \times 10^3 \Phi$ . Para o CL 5CB, ( $V_F = 3; 0$  V), a transição pode ser observada para  $P = 200$  nm,  $d_c = 6; 6$   $1$  m e  $V_c = 2; 4$  V. Entretanto, para condições de ancoramento forte na camada superficial, o comprimento de correlação elétrica é menor que a espessura da camada superficial e a transição induzida pelo campo não é possível. Estas previsões resultam de simulações onde a constante de acoplamento foi assumida como sendo  $G = 6; 14 \times 10^i$   $^4$  J/m<sup>2</sup>, e as constantes de acoplamento adimensionais correspondentes ao estado homeotrópico e planar foram assumidas  $g_n = 0; 05$  e  $g_p = 0; 08$ , respectivamente.

### 2.3.2 Processo de deposição

Na figura 2.3.2 apresentamos um esboço da molécula de OTE,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , elaborado com um programa computacional específico. Com este surfactante foram produzidos filmes auto-montados sobre lâminas de vidro para microscópio. Antes da deposição, estas lâminas foram devidamente limpas, deixadas em 4 seqüências de 30 minutos num ultrassom: primeiro numa solução de água destilada e detergente, depois acetona, em seguida álcool etílico e por último água destilada. Após estes processos, as lâminas eram postas para secar durante uma hora em um forno a 90°C.

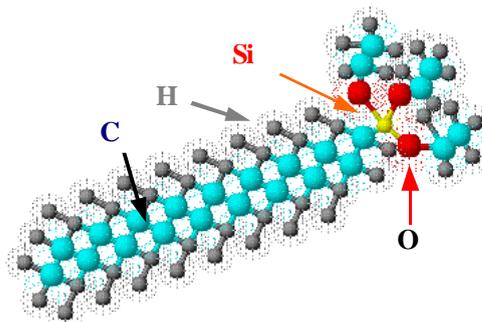


Fig. 2.3.2 Representação esquemática da molécula de OTE. Com indicação da posição dos átomos.

Para deposição do filme, é preparada uma solução de 94,5%(volume) de tolueno, 5,0%(volume) de OTE e 0,5%(volume) de Decilamina que atua como catalizador. As lâminas de vidro são colocadas nesta solução e postas em um ultrassom durante 60 minutos. Em seguida, elas permanecem por mais 30 minutos em repouso na mesma solução, sendo que ao final do processo, obtém-se uma monocamada de moléculas de OTE aderidas ao vidro através da parte hidrofílica com uma espessura de  $1,2 \times 10^{-2}$  nm [54]. Após retiradas da solução, as lâminas são deixadas por 15 minutos num forno a 80°C para garantir a evaporação do solvente.

A qualidade do filme auto montado gerado foi testada pela análise da textura induzida ao CL. Para isso, foram preparadas celas com as lâminas de vidro cobertas com o filme, separadas por espaçadores de 23  $\mu$ m de espessura. O CL 5CB (Merck) foi introduzido por efeito de capilaridade à temperatura ambiente, para a qual se encontra na fase nemática. Observada num microscópio óptico de luz polarizada, entre polarizadores cruzados, tal amostra deve apresentar orientação homeotrópica<sup>6</sup>.

### 2.3.3 Processo de irradiação

De acordo com os artigos estudados [53, 55], a irradiação de um filme de OTE por luz UV promove a quebra das ligações entre o silano e as cadeias "alkil" do surfactante, causando a remoção de boa parte das cadeias carbônicas e gerando uma mudança orientacional (homeotrópico - planar) do CL sobre este substrato. Na figura 2.3.3 ilustramos o efeito da irradiação UV no filme de OTE e conseqüente alinhamento das moléculas de CL.

---

<sup>6</sup>Dessa forma, é observada uma textura escura.

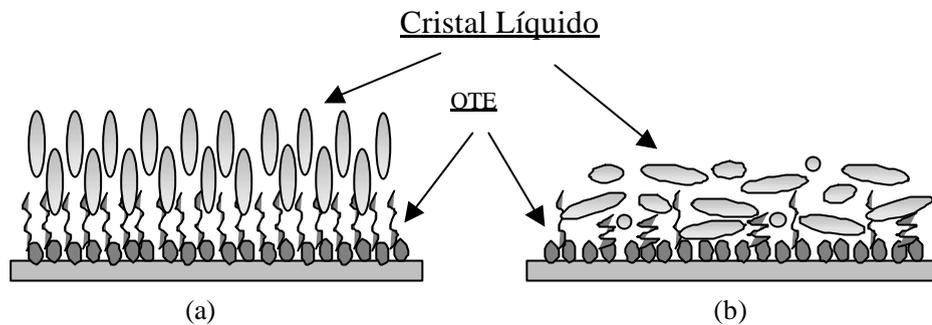


Fig. 2.3.3 Representação do filme de OTE aderido pela parte polar na superfície de vidro, indicando a orientação induzida ao CL. (a) homeotrópica, para o filme não irradiado; (b) planar degenerada, após o filme ser irradiado.

O espectro de absorção do OTE foi medido com o espectrofotômetro (Hewlett Packard/HP - 8452A) existente no Grupo de Biofísica do IF/USP - São Paulo. Em seguida, comparamos o espectro de absorção do material com o espectro de emissão da lâmpada 1000W Hg(Xe) (Oriental Corporation - 6293), utilizada neste estudo. Os respectivos espectros encontram-se na figura 2.3.4.

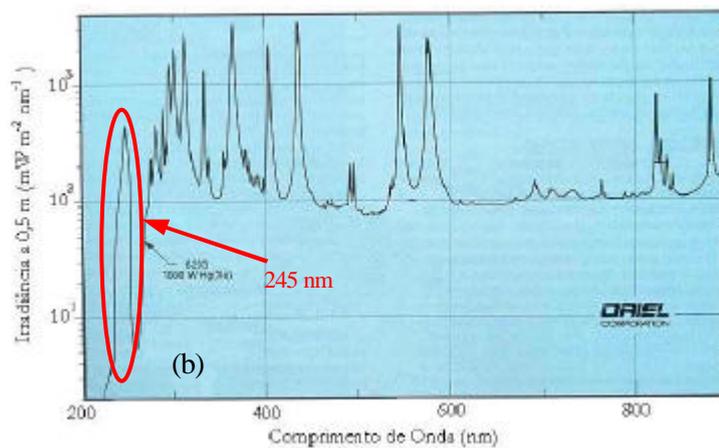
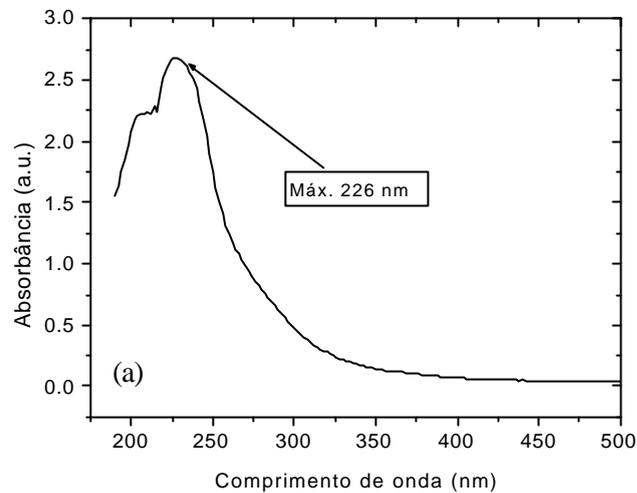


Fig. 2.3.4 (a) Espectro de absorção do OTE; (b) Espectro de emissão da lâmpada 1000W Hg(Xe).

Da ...gura 2.3.4(a) é possível constatar que o OTE possui um máximo de absorção para o comprimento de onda de 226 nm, sendo que em 400 nm a absorção é praticamente nula. Portanto, através do espectro de emissão da lâmpada [...gura 2.3.4(b)] conclui-se que o pico de emissão bem de...nido em torno de 245 nm é o responsável pelo processo de quebra

das cadeias "alkil" do surfactante depositado no substrato. Dessa forma, integrando o espectro de emissão da lâmpada obtivemos que apenas 3,0% da irradiância total vem do pico em torno de 245 nm.

Nos processos de irradiação padronizamos a posição da amostra a 20 cm da saída de luz, onde medimos uma intensidade de 4,0 W/cm<sup>2</sup>, sendo que destes apenas 200 mW/cm<sup>2</sup> são efetivamente utilizados no processo. Em todos os casos o tempo de exposição foi de 20 min. O filme de OTE é coberto com uma máscara de metal recortado, a qual permite a irradiação UV em determinadas regiões e em outras não. Após a irradiação, os resíduos são removidos com um banho de etanol. Dessa forma, a cela com CL confeccionada com essas lâminas, apresenta regiões com orientação homeotrópica e regiões com orientação planar degenerada.

Com o objetivo de induzir uma orientação planar homogênea ao CL na parte irradiada efetuamos tratamentos de superfície sobre as lâminas de vidro antes da deposição do OTE. Esses tratamentos consistem em: i) esfregamento do vidro, com um pedaço de veludo, utilizando soluções com esferas de sílica de 0,25, 1,0 e 3,0 μm de diâmetro; ii) deposição de um filme de "Tefton" sobre o vidro, a qual é feita através do deslizamento de uma barra de "Tefton", levemente pressionada sobre a lâmina de vidro aquecida a 130, 150 e 170°C. Neste estudo, através de medidas topográficas com um AFM e análise de textura do CL, investigamos quais os parâmetros mais adequados. No caso do substrato de "Tefton", devido a sua hidrofobicidade, espera-se que as moléculas de OTE se liguem ao filme através das cadeias hidrofóbicas, ao contrário do que acontece para substratos hidrofílicos como o vidro.

### 2.3.4 Resultados experimentais

Os primeiros testes foram feitos cobrindo-se parte do filme com uma lâmina de metal, deixando a outra parte para ser irradiada. Na Fig. 2.3.5 apresentamos uma imagem de textura do CL em uma cela confeccionada com filme que foi irradiado com uma máscara de letras. As observações foram feitas com um microscópio óptico de luz polarizada e as imagens captadas por uma câmera digital acoplada ao microscópio. As setas P e A representam as direções de polarização do polarizador e analisador, respectivamente.

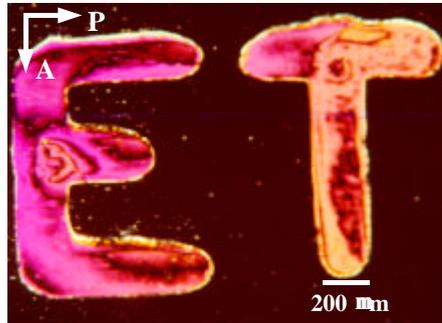


Fig. 2.3.5 Representação da textura induzida ao CLT pelo ...lme de OTE. Orientação homeotrópica ! parte escura, Orientação planar degenerada ! parte colorida.

Estas celas foram elaboradas com duas lâminas de vidro tratadas com OTE, separadas por espaçadores de  $23 \mu\text{m}$  de espessura, onde uma das lâminas foi coberta com a máscara de metal e irradiada com UV, enquanto a outra lâmina não sofreu irradiação. Portanto, na Fig. 2.3.5 a parte colorida (letras ET) refere-se a parte do ...lme que foi irradiado com luz UV através da máscara, em uma das lâminas de vidro; enquanto a parte escura representa a orientação homeotrópica induzida por ambas as lâminas com tratamento de OTE sem irradiação. Com isso, percebe-se que o processo de irradiação foi bastante eficiente.

Como dito no início, nosso objetivo foi tentar observar as transições orientacionais esperadas teoricamente, variando-se parâmetros como a periodicidade (P), a temperatura e aplicando-se uma diferença de potencial (V) à amostra. Para obter valores de  $P \approx 200$  nm irradiamos os ...lmes de OTE com o mesmo porta amostras utilizado na produção das SRGs (ver ...gura 2.2.3), que consiste em criar um padrão de interferência construtiva e destrutiva com a lâmpada de Hg(Xe). Dessa forma, a irradiação ocorre apenas nas regiões de interferência construtiva, sendo que nas regiões de interferência destrutiva não há irradiação do ...lme.

Realizamos a interferometria para ângulos  $\mu = 10; 20$  e  $35$  graus, gerando períodos  $P \approx 705; 358$  e  $213$  nm, respectivamente<sup>7</sup>. Como a luz incidente não é monocromática,

<sup>7</sup>Considerando  $\lambda = 245$  nm como o comprimento de onda efetivo no processo de irradiação, e  $P =$

acreditamos que a periodicidade gerada não apresente os contornos bem definidos, ou seja, é provável que ocorra uma suavização nas interfaces do padrão de interferência construtivo e destrutivo.

Com cada uma das lâminas irradiadas foram confeccionadas celas de  $23 \mu\text{m}$  de espessura, onde a outra superfície foi tratada de modo a induzir uma orientação homeotrópica ao CL, para desse modo investigar a orientação adotada pela lâmina irradiada. Para as três periodicidades observamos a orientação das moléculas de CL no estado YZ, como esperado teoricamente. Na Figura 2.3.6 apresentamos a textura induzida por  $P \frac{1}{4} 358 \text{ nm}$ , onde observa-se uma textura bastante homogênea.

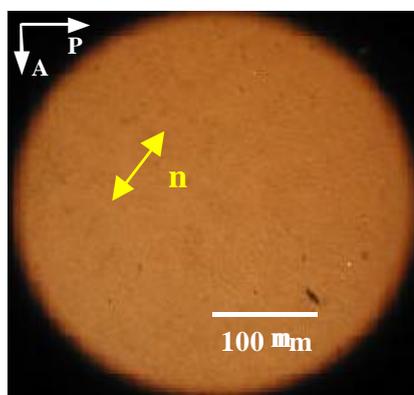


Fig. 2.3.6 Textura do CL para a superfície irradiada com  $\mu = 20$  graus. A amostra está entre polarizadores cruzados com o diretor ( $n$ ) a  $45$  graus da direção do polarizador e analisador.

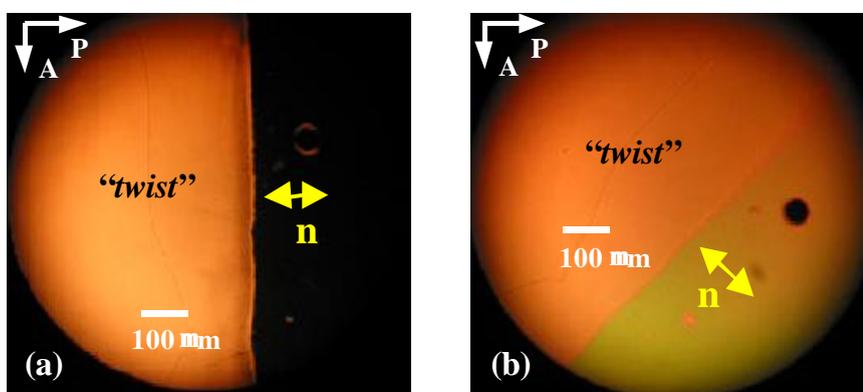
Ao sobrepor duas lâminas com os tratamentos cruzados para o mesmo período, observamos um “twist” total do diretor, ou seja, a orientação do estado YZ imposta ao CL em ambas as superfícies é mantida, e no volume da amostra o diretor ( $n$ ) executa uma torção de  $90$  graus de uma superfície até a outra. E portanto, representa que a energia de ancoramento do estado YZ é bastante intensa. De fato, isso foi comprovado através do método da cela híbrida<sup>8</sup>, onde também observamos um “twist” total, indicando que a energia de ancoramento nesta superfície deve ser pelo menos da mesma ordem da energia

---

<sup>8</sup> $\Delta = (2 \sin \mu)$

<sup>8</sup>Apresentado na secção 2.1.

de ancoramento do PVA. As ...guras 2.3.7(a) e 2.3.7(b) mostram a interface entre a parte irradiada (do lado esquerdo) e a não-irradiada (do lado direito) da cela híbrida com PVA esfregado. Percebe-se que a região irradiada, que permanece clara em ambas as ...guras, indica a existência de um “twist” total. Enquanto que na parte não irradiada do ...lme de OTE, a direção de orientação do CL é dada pela superfície que contém o PVA esfregado, ou seja, também ...ca clara quando se encontra a 45 graus do polarizador e analisador. Isso foi observado para as três periodicidades investigadas, na ...gura 2.3.7 está apresentado o período de 213 nm.



**Fig. 2.3.7** Textura do CL para uma cela híbrida entre polarizadores cruzados, com uma superfície irradiada ( $P = 213 \text{ nm}$ ) e a outra superfície com PVA esfregado. Com a direção de esfregamento do PVA: (a) paralela ao polarizador; (b) a 45 graus entre o polarizador e analisador.

Para observar a transição orientacional do estado Y Z para o estado X, variamos o período, a temperatura e aplicamos um potencial elétrico externo. Experimentalmente, no entanto há uma limitação para a diminuição do período da textura, e o valor mínimo acessível é de 213 nm. Sendo assim, através da variação deste parâmetro não seria possível observar a transição esperada teoricamente para  $P = 190 \text{ nm}$ .

Como discutido na parte teórica, a variação da periodicidade e da temperatura são equivalentes para atingir a transição orientacional, para valores próximos do ponto de

transição. Através dos valores apresentados acima, foi possível estimar que a temperatura de transição deveria estar em torno de  $30;0^{\circ}\text{C}$  para o período de 213 nm. Utilizamos então a cela apresentada na ...gura 2.3.7 e variamos a temperatura em aproximadamente todo o intervalo de temperatura da fase nemática desta amostra (24 a  $34^{\circ}\text{C}$ ), com uma precisão de  $\pm 0;05^{\circ}\text{C}$ . A ocorrência da transição implicaria na mudança da textura de "twist" para uma textura planar homogênea na direção do PVA esfregado, que corresponde à direção do eixo x. No entanto, o estado X não foi atingido.

Para aplicação de um potencial elétrico externo na amostra, o ...lme de OTE foi depositado sobre lâminas de vidro com ITO. As lâminas foram irradiadas de forma a gerar a periodicidade de 213 nm e uma cela híbrida de  $6;0 \mu\text{m}$  de espessura foi elaborada com PVA esfregado. Obtendo a mesma condição inicial de antes: um "twist" total e uma orientação planar homogênea na parte irradiada e não-irradiada, respectivamente. A temperatura foi mantida constante em  $30;0^{\circ}\text{C}$  e o potencial aplicado com uma fonte de corrente contínua com precisão de  $\pm 0;1 \text{ V}$ . O potencial foi aumentado de  $V = 1;0 \text{ V}$  até a fronteira da transição de Frederickz ( $V = 3;0 \text{ V}$ ), mas a transição também não foi observada.

Durante a estadia no grupo do Prof. Dr. Ludwig Bremer (Potsdam - Alemanha), foram realizados experimentos com um AFM na tentativa de remover localmente o ...lme de OTE, aplicando-se uma força mecânica. Efetuamos microinscrições litográ...cas com varreduras em modo contato, pressionando fortemente a ponteira sobre a superfície, cujas imagens topográ...cas foram adquiridas na seqüência com o mesmo AFM diminuindo-se a pressão da ponteira. Na ...gura 2.3.8, observamos as regiões inscritas com variações da distância entre as linhas.

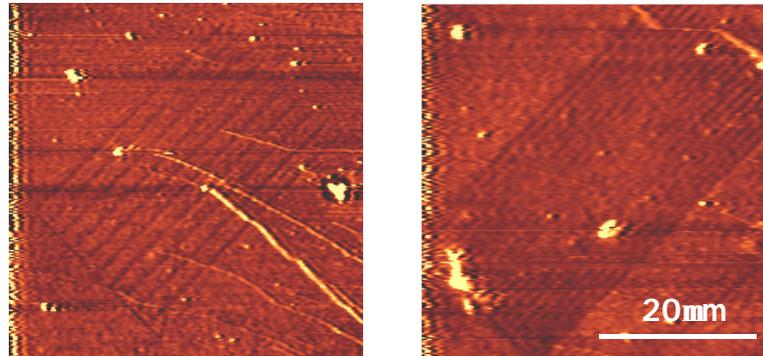


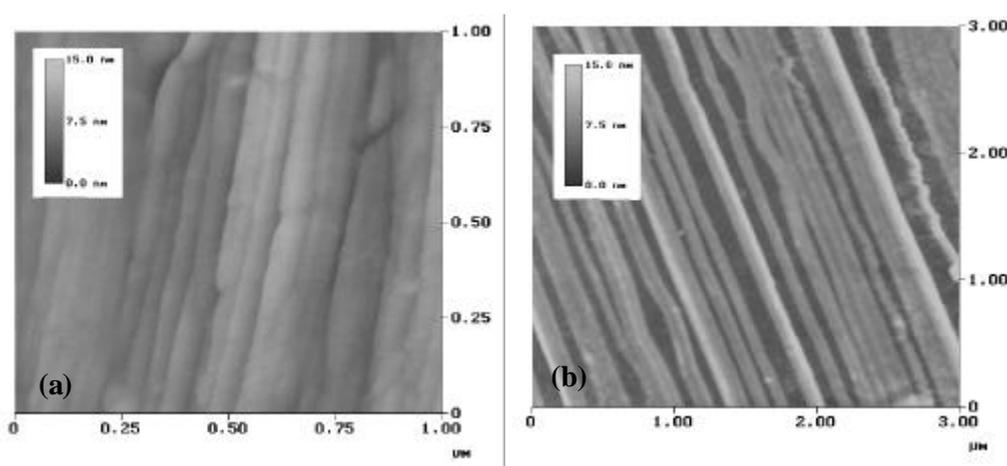
Fig. 2.3.8 Estrutura criada com AFM sobre o filme de OTE.

Apesar de se perceber claramente o efeito gerado na superfície devido ao arrastamento da ponteira, a orientação induzida ao CL nas regiões inscritas manteve-se homeotrópica, ou seja, com o processo mecânico não foi possível remover/destruir ou simplesmente desorganizar a superfície da monocamada de OTE para obter uma textura planar. Outra tentativa foi feita aplicando-se uma diferença de potencial entre a ponteira e o substrato de OTE, com uma camada de ITO sobre o vidro. O AFM foi manipulado em modo não-contato, com a ponteira afastada  $\frac{1}{4}$  100 Å da superfície. Imaginamos que nestas condições a corrente seria capaz de destruir as cadeias carbônicas do surfactante. Realizamos inscrições com correntes de até 20 mA, resultando em um padrão similar ao apresentado na figura 2.3.8. No entanto, também não obtivemos sucesso em obter uma orientação planar do CL sobre estas regiões.

#### Efeito do tratamento das superfícies de vidro antes da deposição do OTE

Na sequência, apresentamos os resultados obtidos utilizando superfícies anisotrópicas para a deposição do OTE, ou seja, as superfícies esfregadas com a solução de esferas de sílica e tratadas com um filme de "Teflon". As imagens de AFM para a superfície esfregada com as esferas de 0,25 µm de diâmetro e para o filme de "Teflon" depositado à 150°C estão apresentadas na figura 2.3.9. Observa-se que o esfregamento superficial do vidro com as

esferas de sílica gera canais superficiais de  $1/4 \pm 0$  nm de profundidade e periodicidades em torno de 60 nm. No caso do "Teflon" observam-se canais homogeneamente distribuídos sobre a superfície com profundidades entre 3 ; 5 nm periodicamente espaçados por  $1/4 \pm 200$  nm. A rugosidade média superficial estes dois tratamentos é  $1;2$  nm e  $2;0$  nm, respectivamente.



**Fig. 2.3.9** Imagens de AFM das superfícies tratadas: (a)  $1;0 \mu\text{m} \times 1;0 \mu\text{m}$ , esfregamento com esferas de sílica de  $0;25 \mu\text{m}$  de diâmetro e (b)  $3;0 \mu\text{m} \times 3;0 \mu\text{m}$ , deposição de Teflon a  $150^\circ\text{C}$ . Em ambas a escala z é de 15 nm.

Variando-se o tamanho das esferas de sílica ( $1 \mu\text{m}$  e  $3 \mu\text{m}$ ) os canais gerados são muito mais pronunciados, sendo que para  $3 \mu\text{m}$  podiam ser vistos a olho nú, gerando pequenos defeitos na textura induzida ao CL. Com a variação da temperatura de deposição do "Teflon", observamos que para  $130^\circ\text{C}$  o perfil é similar ao apresentado acima para  $150^\circ\text{C}$ , no entanto, para a temperatura de deposição de  $170^\circ\text{C}$  a formação de canais é atenuada e o material se espalha praticamente de maneira homogênea em toda a superfície do vidro.

Estes dois tipos de substratos foram utilizados para depositar o OTE e conseqüentemente analisar os estados orientacionais induzidos ao CL, onde em ambos os casos, um alinhamento homeotrópico foi observado com boa uniformidade. Para explicar a observação da orientação homeotrópica mesmo no caso do substrato de "Teflon" que é hidrofóbico,

sugerimos a formação de uma bicamada de OTE com a primeira camada aderida no substrato através das cadeias carbônicas e a segunda camada aderida sobre a primeira pelas interações polares, deixando as cadeias carbônicas estiradas. Nesta situação, para o CL a condição inicial é exatamente a mesma.

Na figura 2.3.10 apresentamos imagens de textura do CL quando inserido em celas confeccionadas com duas superfícies de vidro previamente esfregadas com a solução de sílica (0; 25  $\mu\text{m}$ ). As lâminas esfregadas foram sobrepostas com os tratamentos cruzados (90 graus de uma lâmina em relação à outra), ver esquema na figura 2.3.10. Com isso, foi possível obter três diferentes combinações de alinhamento induzido ao CL: planar nas duas superfícies (P-P), planar em uma e homeotrópico na outra (P-H) e homeotrópico em ambas (H-H).

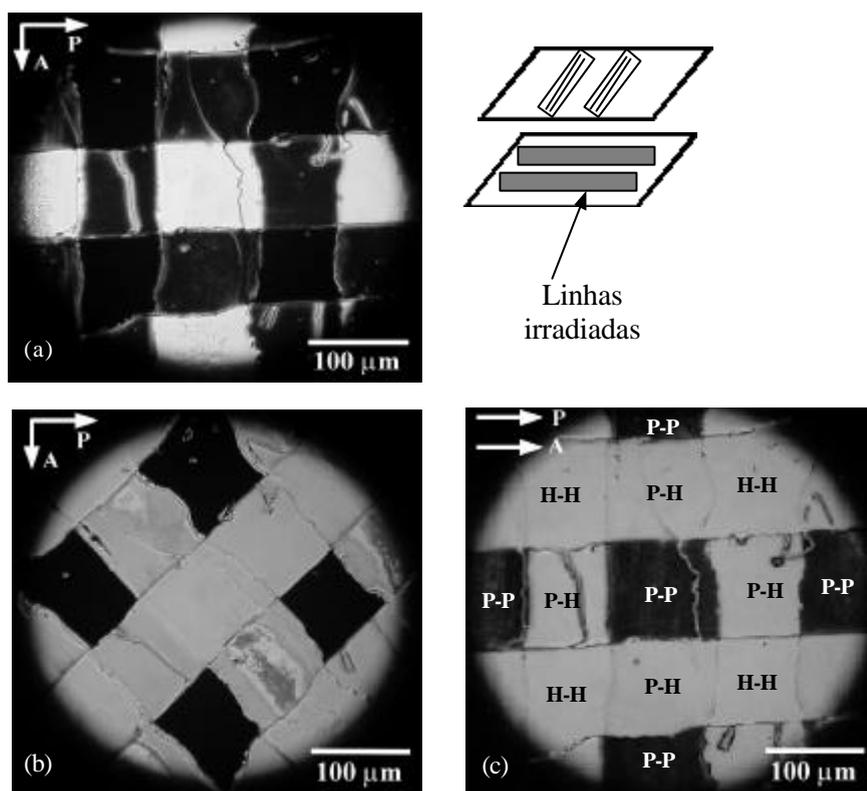


Fig. 2.3.10 Textura do CL entre as lâminas tratadas, sobrepostas com os tratamentos

cruzados. (a) P e A cruzados; (b) P e A cruzados com amostra rotacionada de  $45^\circ$  e (c) polarizadores paralelos entre si.

Na figura acima, através da textura do CL observada entre polarizadores cruzados [figuras 2.3.10(a) e (b)] é possível identificar as regiões H-H, as quais permanecem escuras quando a amostra é girada de  $45^\circ$ . Nas regiões P-P espera-se um "twist" total em condições de ancoramento forte, como pode ser visto que a região clara na figura 2.3.10(a), com a amostra entre polarizadores cruzados torna-se escura (evitando a passagem de luz) quando o polarizador e analisador estão paralelos entre si, figura 2.3.10(c). No caso do substrato de "Teflon" observamos o mesmo comportamento. As energias de ancoramento destes tratamentos foram investigadas com o método da cela híbrida e concluímos que é da mesma ordem do PVA esfregado.

Isso gera a possibilidade de aplicações tecnológicas, pois nas partes irradiadas com o esfregamento cruzado obtém-se o mesmo sistema de funcionamento de um "display" (como apresentado na Introdução). E portanto, pode-se criar um dispositivo que funcione em pontos localizados. É preciso lembrar que na confecção do "display" é necessária uma camada de ITO sobre o vidro para viabilizar a aplicação de um campo elétrico na amostra, e o esfregamento superficial com as esferas de sílica pode remover o ITO prejudicando o desempenho do dispositivo. A forma de evitar isso é através da deposição de um filme de "Teflon", como mostrado na figura 2.3.9(b). Outro fator necessário para o desenvolvimento de "displays" é a existência de um ângulo de inclinação das moléculas de CL em relação ao plano da superfície, para quebrar a degenerescência do alinhamento planar na direção do campo elétrico aplicado, mas de acordo com a referência [56], isso pode ser obtido através de irradiação oblíqua do filme de OTE.

### 2.3.5 Considerações finais sobre os estudos com OTE

A partir dos estudos realizados com o surfactante OTE, alguns resultados significativos foram alcançados, como a observação do estado homogêneo Y Z após irradiação interferométrica do filme gerando periodicidades entre 210 e 705 nm, onde a energia de ancoramento azimutal deste estado foi estimada como sendo pelo menos da mesma ordem

de grandeza do PVA esfregado ( $W \approx 1,5 \times 10^5 \text{ J/m}^2$ ), o que representa uma energia intensa.

É importante enfatizar que nos cálculos numéricos os autores consideram valores específicos das constantes adimensionais de acoplamento superficial  $g_n = 0,05$  e  $g_p = 0,08$ , as quais estão relacionadas com a intensidade dos estados homeotrópico e planar, respectivamente. Como discutido no artigo, o valor de  $g_n < 0,08$  foi determinado experimentalmente, mas o valor de  $g_p$  não é conhecido com precisão. Estas constantes afetam diretamente o potencial de interação superficial responsável pelos estados orientacionais. Portanto, alterações nos valores destas constantes podem levar a valores críticos de  $P$  e  $T$  bastante diferentes dos valores previstos teoricamente. Acreditamos que a não-observação da transição de fase deve estar relacionada à diferenças entre os valores experimentais de  $g_n$  e  $g_p$  e os valores usados nas simulações. Uma descrição completa desta transição poderia ser obtida a partir de simulações numéricas considerando outras possibilidades para os valores de  $g_n$  e  $g_p$ . Assim, se a energia de ancoramento efetiva experimental for maior que o valor utilizado nas simulações o ponto de partida pode não ser o esperado, ou seja, para uma energia de ancoramento intensa o estado  $YZ$  é favorecido e talvez o ponto de transição nem seja acessível experimentalmente.

Considerando-se o tratamento prévio das superfícies antes da deposição do OTE, observamos que após a remoção parcial do surfactante devido à sua irradiação com luz UV, o CL adota a orientação imposta pela superfície, resultando em uma orientação planar homogênea com uma energia de ancoramento azimutal bastante intensa. Esta observação nos permitiu propor a utilização destas superfícies para projetar dispositivos com propriedades eletro-ópticas distintas nas partes irradiadas e não-irradiadas.

# Bibliogra...a

- [1] J. Cognard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 78 (Suppl.1), 1 (1982).
- [2] H. Matsuda, D.S. Seo, N. Yoshida, K. Fushibayashi, S. Kobayashi, and Y. Yabe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 264, 23 (1995).
- [3] P. Chaudhari, et al, *Nat.* 411, 56 (2001).
- [4] D.W. Berreman, *Phys. Rev. Lett.* 28, 1683 (1972).
- [5] G.N. Taylor, F.J. Kahn, and H. Schonhorn, *Proceedings of the IEEE* 61, 823 (1973).
- [6] R.K. Horn, and J.N. Israelachvili, *Chem. Phys. Lett.* 71, 192 (1980).
- [7] P. Pieranski, and B. Jérôme, *Phys. Rev. A* 40, 317 (1989).
- [8] B. Jérôme, *Rep. Progr. Phys.* 54, 391 (1991).
- [9] A. Rapini, and M. Papoular, *J. Phys. Colloq. (Paris)* 30, C4-54 (1964).
- [10] G. Barbero, and G. Durand, *J. Phys. Colloq. (Paris)* 47, 2129 (1986).
- [11] C.J. Newsome, M. O'Neill, R.J. Farley and G.P. Bryan-Brown, *Appl. Phys. Lett.* 72, 2078 (1998).
- [12] Mu-Hyun Kim, Jong-Duk Kim, T. Fukuda and H. Matsuda, *Liq. Cryst.* 27, 1633 (2000).
- [13] K. Ichimura, *Chem. Rev.* 100, 1847 (2000).

- [14] J.L. Janning, *Appl. Phys. Lett.* **21**, 173 (1972).
- [15] G. Barbero, L.R. Evangelista, and L. Komitov, *Phys. Rev. E* **65**, 041719 (2002).
- [16] L.T. Thieghi, R. Barberi, J.J. Bonvent, E.A. Oliveira, J.A. Giacometti and D.T. Balogh, *Phys. Rev. E* **67**, 041701 (2003).
- [17] S. Faetti, *Phys. Rev. A* **36**, 408 (1972).
- [18] G. Barbero, T. Beica, A.L. Ionescu, and R. Moldovan, *J. Phys. II (France)* **2**, 2011 (1992).
- [19] P.G. de Gennes, and J. Prost "The Physics of the Liquid Crystals", 2nd ed., Clarendon, Oxford, (1993).
- [20] Tie Zheng Qian, and Ping Sheng, *Phys. Rev. Lett* **77**, 4564 (1996).
- [21] Tie Zheng Qian, and Ping Sheng, *Phys. Rev. E* **55**, 7111 (1997).
- [22] I.H. Bechtold, M.P. de Santo, J.J. Bonvent, E.A. Oliveira, R. Barberi, and Th. Rasing, *Liq. Cryst.* **30**, 591 (2003).
- [23] A. Sugimura, and O-Yang Zhong-Can, *Liq. Cryst.*, **14**, 319 (1993).
- [24] G. Barbero, L.R. Evangelista, and N.V. Madhusudana, *Eur. Phys. J. B* **1**, 327 (1998).
- [25] G. Barbero, A.K. Zvezdin, and L.R. Evangelista, *Phys. Rev. E* **59**, 1846 (1999).
- [26] X. Liang, J. Liu, L. Han, H. Tang, and Shou-Yi Xu, *Thin Solid Films* **370**, 238 (2000).
- [27] Ivan H. Bechtold, "Efeitos de Superfície de Contorno na Orientação de Cristais Líquidos Liotrópicos", *Dissertação de Mestrado do Instituto de Física da USP*, cap. 3 (2000).
- [28] V.P. Voržusev, H.-S. Kitzerov, and V.G. Chigrinov, *Appl. Phys. A* **64**, 615 (1997).

- [29] M.B. Feller, W. Chen, and Y.R. Shen, *Phys. Rev. A* **43**, 6778 (1991).
- [30] T. Oh-Ide, S. Kunyiasu, and S. Kobayashi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **164**, 91 (1988).
- [31] G.P. Bryan-Brown, and I.C. Sage, *Liq. Cryst.* **20**, 825 (1996).
- [32] M. Schadt, K. Schmitt, V. Kozinkov, and V.G. Chigrinov, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 2135 (1992).
- [33] V.P. Vorþusev, H.-S. Kitzarov, and V.G. Chigrinov, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, L1137 (1995).
- [34] J.D. Bunning, T.E. Faber, and P.L. Sherrell, *J. Phys.* **42**, 1175 (1981); T. Toyooka, G. Chen, H. Takezoe, and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys. (Part 1)* **26**, 1959 (1987).
- [35] J.M. Geary, J.W. Goodby, A.R. Kmetz, and J.S. Patel, *J. Appl. Phys.* **62**, 4100 (1987).
- [36] M. Barmentlo, N.A.J.M. van Aerle, R.W.J. Hollering, and J.P.M. Damen, *J. Appl. Phys.* **71**, 4799 (1992).
- [37] A. Dhanabalan, C.R. Mendonça, D.T. Balogh, L. Misoguti, C.J.L. Constantino, J.A. Giacometti, S.C. Zilio, and O.N. Oliveira Jr., *Macromolecules* **32**, 5277 (1999).
- [38] Doo-Han Chung, T. Fukuda, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Matsuda, H. Takezoe and M.A. Osipov, *J. App. Phys* **92**, 1841 (2002).
- [39] D.Y. Kim, S.K. Tripathy, L. Li, and J. Kumar, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1166 (1995).
- [40] P. Rochon, E. Batalla, and A. Natansohn, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 136 (1995).
- [41] O.N. Oliveira Jr., L. Li, J. Kumar, and S.K Tripathy, "Surface Relief Gratings on Azobenzene-Containing Films" pg. 429-486. IN: Z. Sekkat and W. Knoll - Photoreactive Organic Thin Films, 1<sup>st</sup> Ed. San Diego, CA, Academic Press 2002.
- [42] S. Bian, J.M. Williams, D.Y. Kim, L. Li, S. Balasubramanian, J. Kumar, and S.K Tripathy, *J. Appl. Phys.* **86**, 4498 (1999).

- [43] M. Ho, A. Natansohn, and P. Rochon, *Macromolecules* **29**, 44 (1996).
- [44] J-A. He, S.P. Bian, L. Li, J. Kumar, S.K Tripathy, and L.A. Samuelson, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3233 (2000).
- [45] Valtencir Zucolotto, "Compósitos Poliméricos Nanoestruturados de Azocorantes, Ftalocianinas e Polímeros Luminescentes" Tese de Doutorado do Instituto de Física da USP / São Carlos (2003).
- [46] J. Kumar, L. Li, X.L. Jiang, D.Y. Kim, T.S. Lee, and S.K Tripathy, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2096 (1998).
- [47] S. Bian, L. Li, J. Kumar, D.Y. Kim, J. Williams, and S.K Tripathy, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1817 (1998).
- [48] N.K. Viswanathan, S. Balasubramanian, L. Li, S.K. Tripathy, and J. Kumar, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 5928 (1999).
- [49] Jong-Hyun Kim, Makoto Yoneya and Hiroshi Yokoyama, *Nature* **420**, 159 (2002).
- [50] B. Zhang, F.K. Lee, O.K.C. Tsui, and P. Sheng, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 215501 (2003).
- [51] Th. Geue, M. Schultz, J. Grenzer, U. Pietsch, A.L. Natansohn, and P.L. Rochon, *J. Appl. Phys.* **87**, 7712 (2000).
- [52] A. Leopold, J. Wolz, Baldus O, Huber MR, Bieringer T, Zilker SJ, Thermally induced surface relief gratings in azobenzene polymers, *J. CHEM. PHYS.* **2000**, **113**, pp. 833-837.
- [53] Baek-Woon Lee and Noel A. Clark, *Science* **291**, 2576 (2001).
- [54] J.F. Mooney, A.J. Hunt, J.R. McIntosh, C.A. Liberko, D.M. Walba, and C.T. Rogers, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **93**, 12287 (1996).
- [55] Baek-Woon Lee and Noel A. Clark, *Langmuir* **14**, 5495 (1998).
- [56] K. Ichimura, *Supramol. Sci.* **3**, 67 (1996).

# Capítulo 3

## Estudos com CLLs

De acordo com a descrição feita na Introdução, nota-se que os CLLs representam um sistema extremamente mais complexo que o termotrópico, onde as unidades básicas (micelas) não são objetos rígidos, e sim, um sistema dinâmico composto por moléculas em constante processo de agregação e desagregação. Em contato com o substrato ocorre a formação de uma estrutura em bicamada como uma fase lamelar, sendo que evidências experimentais mostraram que esta estrutura lamelar não é contínua, mas consiste de “ilhas” anfífilas envolvidas por água [1]. Foi determinado que esta ordem pseudo-lamelar se propaga por uma distância  $\frac{1}{4}$  30 nm perpendicularmente às bicamadas (o que equivale aproximadamente a seis bicamadas, incluindo a água entre elas).

As propriedades das micelas no volume e próximas da superfície, também são bastante diferentes. Vamos considerar os CLLs como um meio composto por objetos biaxiais que podem apresentar uma ordem orientacional uniaxial, ou seja, flutuações livres em torno dos eixos a (no caso de uma fase  $N_c$ ) ou b (no caso de uma fase  $N_d$ ) das micelas. Próximo à superfície, o efeito do confinamento da amostra restringe as flutuações em torno dos eixos paralelos à superfície (a e c), sendo permitidas apenas rotações livres em torno do eixo b. No caso de uma superfície tratada ou na presença de um campo externo, é possível escolher a direção de alinhamento do eixo a, e com isso se obtém uma estrutura biaxial com os três eixos orientacionais alinhados, ver Figura 3.1.

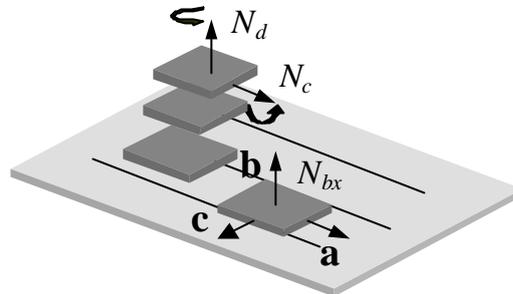


Fig. 3.1 Representação esquemática da variação das ordens orientacionais de uma micela no volume e próxima à uma superfície de contorno, onde a, b e c são os eixos orientacionais.

Isso gera uma ordem biaxial (bidimensional) próxima à superfície, diferente da ordem uniaxial presente no volume, que daqui por diante será tratada como camada superficial. A existência de uma camada superficial distinta possibilita uma interação direta entre esta camada e campos externos (um campo magnético por exemplo). Portanto, uma amostra de CLL contida entre duas superfícies pode ser tratada como composta pelo volume e duas camadas superficiais (uma em cada superfície).

Uma propriedade intrínseca dos CLLs é a possibilidade do deslizamento do diretor na camada superficial, quando um campo magnético é aplicado paralelamente à superfície [2]. Isso só é possível devido à ausência de ancoramento posicional, ou seja, as micelas não se ancoram à superfície por interações moleculares. O que pode existir é um ancoramento macroscópico, devido à forma geométrica da superfície. Em geral, nos CLLs as interações moleculares fortes com superfícies tratadas geram um ancoramento posicional das moléculas de CL, impedindo o seu deslizamento. Considerando uma energia superficial  $F_s$ , descrita pela expressão de Rapini e Papoular [3], obteve-se experimentalmente uma estimativa da energia de ancoramento azimutal ( $W_A$ ) para os CLLs ( $\frac{1}{4} 10^6 \text{ J/m}^2$ ) [4]. Em outro trabalho, utilizando um modelo fenomenológico elaborado para explicar o processo de reorientação da camada superficial, encontrou-se que  $W_A \approx \frac{1}{4} 10^8 \text{ J/m}^2$  [5]. De qualquer forma, ambos os valores se enquadram no regime de energias consideradas fracas ( $W_A \leq 5 \times 10^6 \text{ J/m}^2$ ).

Durante o meu projeto de Mestrado, foi desenvolvido um estudo sistemático dos efeitos das superfícies de contorno sobre uma amostra de CLL, variando parâmetros como o tratamento de superfície e a espessura da amostra [6]. Foram observadas mudanças drásticas no comportamento dinâmico da amostra na medida em que este sistema era con...nado à uma espessura de  $10^{-1}$  m, sendo que apenas para esta espessura era possível discriminar os diferentes tratamentos de superfícies adotados [7, 8]. Dando continuidade a este trabalho, realizamos um tratamento de alguns dados obtidos através de medidas dinâmicas durante o mestrado e com base em um modelo fenomenológico existente [9, 10], foi possível sugerir a existência de uma transição de fase ( $N_c$  para  $N_{bx}$ ) devido apenas ao con...namento da amostra [11]. É importante enfatizar que a conclusão aqui descrita deriva de medidas indiretas da transição.

Considerando a importância desta observação, foi elaborado um projeto para observar esta transição de fase através de medidas diretas, com o uso da técnica de geração de segundo harmônico (SHG - Second Harmonic Generation). Este projeto foi desenvolvido durante um estágio de três meses no exterior (10 - 12/2001), no grupo do Prof. Dr. Theo Rasing (RIM - Research Institute for Materials, University of Nijmegen, Nijmegen, Holanda). Com base nestas medidas, juntamente com medidas utilizando a técnica de Varredura Z realizadas no Grupo de Fluidos Complexos no Instituto de Física da USP, foi possível inferir que a transição de fase ocorre quando a amostra de CLL é con...nada abaixo de  $\frac{1}{4} 80^{-1}$  m de espessura [12].

Portanto, neste capítulo inicialmente apresentamos o modelo fenomenológico que descreve o comportamento dinâmico da camada super...cial para tratamento dos dados obtidos no mestrado, onde sugerimos a existência de uma transição de fase ( $N_c$  para  $N_{bx}$ ) devido ao con...namento da amostra de CLL. Na seqüência descrevemos as técnicas de SHG e Varredura Z, juntamente com os resultados experimentais, onde comprovamos a existência desta transição de fase.

### 3.1 Caracterização da amostra

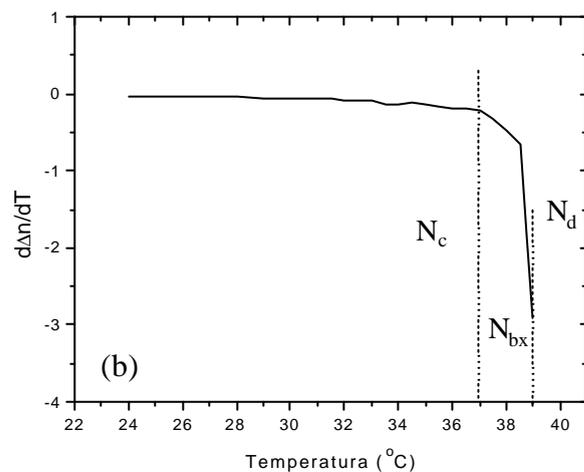
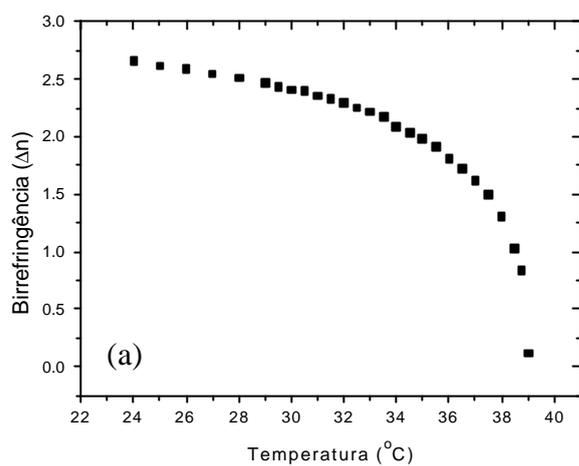
A amostra de CLL utilizada neste trabalho é composta por 4;0% de Cloreto de De-

cilamônia (DaCl), 35; 3% de Laurato de Potássio (KL) e 60; 7% de água destilada. As temperaturas de transição de fase da amostra foram determinadas através de medidas de birrefringência em função da temperatura. A birrefringência ( $\Phi n$ ) é uma grandeza diretamente proporcional ao parâmetro de ordem escalar do meio  $S = hP_2(\cos \mu)i$ . Um parâmetro microscópico que dá informação do grau de ordem orientacional do sistema, sendo que para fases nemáticas completamente ordenadas  $S = 1$  e para fases isotrópicas (completamente desordenadas)  $S = 0$  [13].

Para a medida de birrefringência a amostra é colocada em "microslides" e o efeito da superfície de contorno faz com que na fase  $N_d$  o diretor se oriente perpendicularmente à superfície, gerando  $\Phi n = 0$ , como na fase isotrópica. No entanto, a forma como  $\Phi n$  varia com a temperatura nos permite identificar as fases isotrópicas. As transições entre as fases nemáticas são ditas de segunda ordem, então se observa uma variação contínua da curva de birrefringência com a temperatura, enquanto que uma transição para a fase isotrópica se dá de forma descontínua, e por isso é chamada de primeira ordem [14]. Além disso, em um trabalho teórico discute-se que uma transição de fase uniaxial (positiva) para uma fase uniaxial (negativa), que é o caso de uma transição  $N_c$  para  $N_d$ , necessariamente deve passar por uma fase biaxial, exceto num ponto de Landau [15], ou seja, fora do ponto de Landau sempre existirá uma fase  $N_{bx}$  entre as fases  $N_c$  e  $N_d$ .

As medidas de birrefringência foram realizadas em um microscópio óptico de luz polarizada, inserindo-se um Compensador de Berek entre a amostra e o analisador. A função do compensador é introduzir uma diferença de caminho óptico ( $\pm_{comp}$ ) conhecida entre os raios ordinário e extraordinário que atravessam a amostra de CLL, de modo que a diferença de caminho óptico total resultante seja igual a  $\lambda/2$ , produzindo uma interferência destrutiva que é identificada por uma franja escura. Dessa forma, a birrefringência da amostra de CL pode ser calculada da seguinte maneira:  $\Phi n = \frac{\pm_{CL}}{d}$ , onde  $\pm_{CL} = \lambda/2 \pm \pm_{comp}$  e  $d$  é a espessura da amostra; maiores detalhes podem ser encontrados na Ref. [6]. Na Figura 3.1.1 apresentamos uma curva de birrefringência em função da temperatura, onde são indicadas as temperaturas de transição de fase:  $N_c$  a  $37; 0^\circ C$ ;  $N_{bx}$  a  $39; 0^\circ C$ ;  $N_d$ ; sendo que abaixo de  $15^\circ C$  existe uma transição para uma fase hexagonal e acima de  $47^\circ C$  para a fase isotrópica. A temperatura foi controlada eletronicamente com um

sistema de aquecimento e resfriamento (circulação de água) da Instec, onde a precisão nas medidas era de  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ .



**Fig. 3.1.1** (a) Curva de birrefringência em função da temperatura da amostra de CLL investigada; (b) derivada de  $\Delta n$  pela temperatura, indicando as transições de fase.

Em geral, nas misturas liotrópicas feitas com DaCl/KL/ $\text{H}_2\text{O}$  é difícil de perceber a

transição de fase  $N_c$   $\rightarrow$   $N_{bx}$ , devido a baixa anisotropia de forma das micelas. As razões entre as distâncias  $a=b = 1;5$  e  $c=b = 1;4$  (ver Figura 3.1) foram obtidas com medidas de raios-X [16]. Para facilitar a visualização, usualmente verifica-se a primeira derivada dos pontos experimentais, como apresentado na Figura 3.1.1(b). Esta amostra, com as transições indicadas acima, foi utilizada nas medidas diretas. As medidas indiretas foram realizadas muito antes, e as temperaturas de transição eram um pouco diferentes para a mesma concentração ( $N_c$   $\rightarrow$   $30;0^\circ\text{C}$   $\rightarrow$   $N_{bx}$   $\rightarrow$   $35;0^\circ\text{C}$   $\rightarrow$   $N_d$ ), acreditamos que isso deve-se à mudança da empresa fornecedora dos compostos, onde os processos de purificação são diferentes, acarretando em pequenas alterações.

Misturas liotrópicas feitas com DeOH/KL/D<sub>2</sub>O apresentam transições de fase muito mais visíveis, para estes compostos as razões entre as distâncias são  $a=b = 2$  e  $c=b = 3$  [17].

## 3.2 Processos dinâmicos de reorientação induzidos por campo magnético externo

Através de medidas de transmitância, aplicando-se um campo magnético (H) paralelamente à superfície, numa configuração planar da amostra de CLL, foram observados dois diferentes processos orientacionais: um relacionado com a reorientação do diretor no volume da amostra, com um tempo de resposta curto ( $\tau \approx 10$  s); e outro com um tempo característico  $10^2$  vezes maior ( $\tau \approx 1000$  s), que foi relacionado com a reorientação do diretor na camada superficial. Sendo que este último é proporcional a  $H^2$  [18, 19].

O processo de reorientação da camada superficial foi descrito por um modelo fenomenológico [9, 10], considerando que a amostra de CLL em contato com a superfície de contorno resulta na formação de uma camada superficial finita de ordem bidimensional, onde as micelas biaxiais são descritas pelos eixos a, b e c, conforme descrito na Figura 3.1. A ordem na camada superficial é caracterizada por um parâmetro de ordem superficial ( $\eta$ ) e os eixos a e c. Devido a sua espessura finita, a camada superficial pode interagir diretamente com o campo magnético externo (H) através de uma constante de acoplamento D positiva, onde  $D > 0$  significa que a orientação de a na direção de H é favorecida. Além disso,

a camada superficial interage com o volume por meio de um torque elástico devido às diferentes ordens (uniaxial no volume e biaxial na camada superficial), através de uma constante de acoplamento  $C$ . No entanto, esta constante pode ser positiva ou negativa, dependendo da orientação relativa dos autovetores micelares com o diretor no volume:  $C > 0$  corresponde ao eixo  $a$  paralelo a  $H$ , o que é coerente com uma fase  $N_c$  no volume da amostra; mas  $C < 0$  corresponde ao eixo  $c$  paralelo a  $H$ , onde a única explicação é a existência de uma fase  $N_{bx}$  no volume.

Vamos assumir uma amostra semi-infinita, com superfície de contorno em  $z = 0$ . A orientação inicial a  $t = 0$ , corresponde ao diretor ( $\mathbf{n}$ ) uniformemente alinhado na direção do eixo  $x$ , devido a tratamentos de superfície gerando  $\mathbf{n}_0$  nesta direção, e o autovetor  $\mathbf{a}$  na camada superficial paralelo a  $\mathbf{n}$ . Um campo  $H$  é aplicado paralelamente à superfície com um ângulo  $\mu$  em relação ao eixo  $x$ , ver figura 3.2.1. Considerando que a orientação do diretor no volume da amostra é muito mais rápida que na camada superficial, para  $z \gg 1$ , espera-se  $\mathbf{n} \parallel H$  e  $\theta(z \gg 1) = \mu$ , onde  $\theta = \theta(z)$  descreve a orientação do diretor no volume em relação ao eixo  $x$ ; na interface com a camada superficial, a orientação de  $\mathbf{n}$  é dada por  $\theta(z = 0) = \theta_0$ .

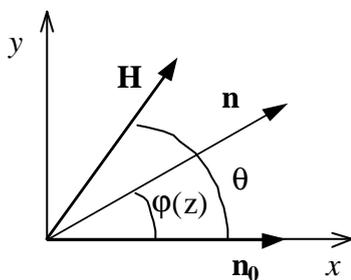


Fig. 3.2.1 Representação esquemática do processo dinâmico induzido ao volume da amostra de CLL submetido a um campo magnético  $H$ .  $\theta(z = 0) = \theta_0$  é a interface entre a camada superficial e o volume.

A energia livre (por unidade de área) deste sistema pode ser escrita como [20]:

$$F = F_{V0} + F_{S0} + \frac{1}{2} \int_0^z K \frac{d^2 \theta}{dz^2} dz + \frac{1}{2} \int_0^z \hat{A}_a H^2 \cos^2(\theta - \theta_0) dz + \frac{1}{2} D H^2 \cos^2 \theta_0 + \frac{1}{2} C r \cos^2(\theta_0 - \theta_0); \quad (3.1)$$

onde  $F_{V0}$  e  $F_{S0}$  representam os estados de equilíbrio (na ausência de  $H$ ) no volume e na camada superficial, respectivamente. A primeira integral corresponde a distorção elástica no volume, onde  $K$  é a constante elástica; a segunda integral resulta da interação do CL com o campo magnético no volume, onde  $\hat{A}_a$  é a constante de anisotropia diamagnética; o quinto termo representa o acoplamento do campo magnético com a camada superficial, através da constante de acoplamento  $D$  ( $\frac{1}{2}$  é o parâmetro de ordem superficial); e o último termo refere-se ao acoplamento entre a camada superficial e o volume, através da constante de acoplamento  $C$  ( $r$  é o parâmetro de ordem no volume).  $\theta_0$  é o ângulo entre  $a$  e o eixo  $x$  e caracteriza a direção do diretor na camada superficial.

Utilizando o procedimento de Euler-Lagrange na configuração de Freederickz ( $\mu = 90^\circ$ ), obtêm-se a minimização da energia livre no volume da amostra (balanço entre os torques elástico e magnético) [21], esta abordagem foi devidamente elaborada na minha dissertação de mestrado [6]:

$$K \frac{d^2 \theta}{dz^2} = \hat{A}_a H^2 \sin(\theta) \cos(\theta); \quad (3.2)$$

Através da integração da equação (3.2) obtemos o perfil do diretor ( $n$ ) no volume da amostra:

$$\theta(z) = 2 \arctan \exp \left[ \mu \frac{z}{\lambda} \right] \quad \text{para } z \geq 0; \quad (3.3)$$

onde  $\lambda = \frac{(K - \hat{A}_a)^{1/2}}{H}$  é o comprimento de correlação magnética, que é o comprimento escalar característico (partindo de  $z = 0$ ) abaixo do qual o campo magnético não exerce mais influência na orientação relativa das moléculas.

É importante enfatizar que na obtenção  $\theta'(z)$  assumiu-se a condição de ancoramento forte, ou seja, o diretor na interface permanece alinhado na direção de  $n_0$  ( $\theta'_0$  não varia com o tempo). Portanto, a aplicação de  $H$  induz uma torção "twist" ao diretor  $n$  ao longo do volume ( $n \cdot k = n_0$  em  $z = 0$  e  $n \cdot k = H$  em  $z = 1$ ). Portanto, a equação (3.3) descreve bem o comportamento dinâmico de CLTs, mas no caso dos CLLs sabe-se que a energia de ancoramento destes materiais é bastante fraca, resultando no deslizamento do diretor na camada superficial. Isso pode ser contornado se considerarmos uma dependência temporal do diretor na camada superficial  $\theta = \theta(t)$ , sendo que este varia apenas com o tempo, devido ao campo magnético aplicado. A dinâmica orientacional do sistema é obtida através das equações de Landau-Khalatnikov [20, 22].

$$i K \frac{d\theta'}{dz} \Big|_{z=0} = Cr \frac{1}{2} \sin 2(\theta'_0 - \theta); \quad (3.4)$$

$$i \gamma \frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{2} DH^2 \sin 2\theta + Cr \frac{1}{2} \sin 2(\theta - \theta'_0); \quad (3.5)$$

sendo que  $\gamma$  é a viscosidade rotacional na camada superficial. A equação (3.4) descreve o balanço entre os torques na interface do volume com a camada superficial e a equação (3.5) o equilíbrio entre os torques elástico e magnético com o torque viscoso na camada superficial.

A função  $\frac{d\theta'}{dz}$  pode ser obtida a partir da equação (3.2) com a condição de contorno  $\theta'(z = 1) = \mu$  e aplicando na equação (3.4) com o limite  $z = 0$ , temos que:

$$i \frac{K}{\gamma} \sin(\mu - \theta'_0) = Cr \frac{1}{2} \sin 2(\theta'_0 - \theta); \quad (3.6)$$

Assumindo pequenas deformações na interface da camada superficial com o volume ( $\sin \pm \frac{1}{4} \pm$ ), a equação (3.6) pode ser linearizada para se encontrar o valor de  $\theta'_0 = \theta'_0(H)$ :

$$\theta'_0 = \frac{\theta - \mu}{1 - \frac{a}{\mu}}; \quad (3.7)$$

onde  $\alpha = H/H_0$  e  $H_0 = 2Cr^{1/2}(K\hat{A}_a)^{1/2}$ .

O comportamento dinâmico da camada superficial pode ser obtido através da linearização e integração da equação (3.5), após substituição de  $\theta_0$ , obtendo-se a forma de  $\theta(t)$ :

$$\theta(t) = \mu \exp(i \frac{t}{\tau}) ; \quad (3.8)$$

sendo que  $\tau$  é o tempo característico de orientação do diretor na camada superficial. É possível observar que a equação (3.8) obedece as condições de contorno do sistema:  $\theta(t=1) = \mu$  e  $\theta(t=0) = 0$ . A expressão de  $\tau$  pode ser simplificada para mostrar sua dependência com H:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \frac{H^2}{H_c^2} ; \quad (3.9)$$

onde  $\tau_0 = 2Cr^{1/2}$  e  $H_c^2 = 2Cr = D$ .

Portanto, a equação (3.3) pode ser reescrita, obedecendo as condições de contorno, inserindo a dependência temporal na forma de  $\theta(t)$ , resultando em  $\theta = \theta(z; t)$ :

$$\theta(z; t) = \mu \exp(i \frac{z}{\lambda}) \tan \frac{\mu \theta(t)}{2} ; \quad (3.10)$$

Vamos avaliar as condições de contorno adotadas para obtenção da equação (3.10):

† para  $z = 0 \Rightarrow \theta(z; t) = \theta(t)$ , ou seja, a deformação na superfície de contorno é descrita por  $\theta(t)$ ;

† para  $z \gg \lambda \Rightarrow \theta(z; t) \approx \mu$ . Nesta posição  $\mu$  é determinado apenas pela intensidade do campo magnético aplicado H, e não varia com o tempo.

### 3.2.1 Estados de equilíbrio

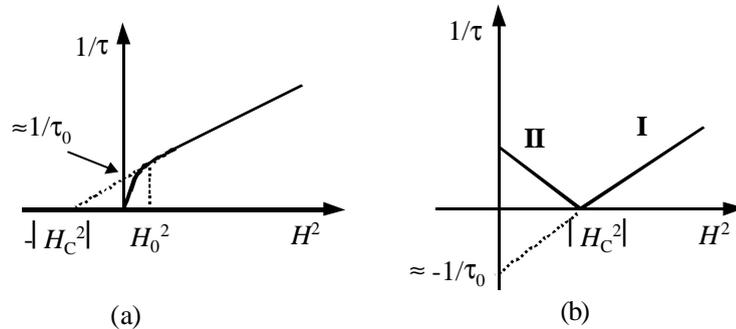
Os estados de equilíbrio deste sistema são investigados com base na equação (3.9). Para intensidades altas de campo magnético aplicado H ou para valores pequenos de

$H_0$ , espera-se um comportamento linear de  $1=\chi$  em função de  $H^2$  (o segundo termo da equação (3.9) pode ser desprezado). Ao extrapolar a curva  $1=\chi \propto H^2$  na região de campos magnéticos baixos, encontramos os valores de  $1=\chi_0$  e  $j H_c^2 j$  como ilustrado na figura 3.2.2(a), os quais estão relacionados com as constantes fenomenológicas  $C$  e  $D$ . Esta condição é esperada para valores de  $C > 0$  e  $D > 0$ , ou seja, a ação do torque elástico e do campo magnético tendem a orientar o diretor da camada superficial na mesma direção, resultando em um estado de equilíbrio homogêneo<sup>1</sup> estável com a  $k n$  no volume. Este estado corresponde a uma fase  $N_c$  no volume da amostra.

Um comportamento interessante é observado se considerarmos que as interações elásticas com o volume favorecem o alinhamento de  $a$  na camada superficial perpendicularmente à direção de  $H$ , isto é, o torque elástico e do campo magnético tendem a orientar o diretor da camada superficial em direções diferentes, gerando uma competição entre estes dois torques. Dessa forma, dois estados de equilíbrio homogêneos podem ocorrer: o estado I é esperado para intensidades altas de  $H$ , onde o autovetor  $a$  é alinhado por  $H$ ; quando a intensidade de  $H$  é baixa, o torque elástico domina no processo orientacional e  $a$  é alinhado perpendicularmente a  $H$ , resultando no estado de equilíbrio II, ver figura 3.2.2(b). Esta condição é obtida para  $C < 0$  e  $D > 0$ , o que corresponde a uma fase  $N_{bx}$  no volume da amostra, e é caracterizada por uma transição orientacional dos autovetores em relação ao diretor da amostra.

---

<sup>1</sup>O estado de equilíbrio homogêneo é caracterizado por não apresentar uma torção "twist" no volume da amostra.



**Fig. 3.2.2** Dinâmica do diretor na camada superficial  $1/\zeta \ll H^2$ , equação (3.9). O modelo fenomenológico prevê a existência de diferentes estados de equilíbrio considerando os sinais das constantes fenomenológicas  $C$  e  $D$ : (a)  $C > 0$  e  $D > 0$ ; (b)  $C < 0$  e  $D > 0$

Em suma, o modelo fenomenológico apresentado prevê comportamentos dinâmicos diferentes para a camada superficial dependendo da fase do CLL no volume da amostra ( $N_c$  ou  $N_{bx}$ ). Neste modelo, considera-se uma camada superficial biaxial de ordem bidimensional e espessura finita, possibilitando a interação direta com  $H$ . Quando ambas as constantes fenomenológicas  $C$  e  $D$  são positivas, a dinâmica superficial é descrita pela figura 3.2.2(a), onde se observa um único estado de equilíbrio homogêneo para todo o intervalo de intensidades de  $H$ . Esta situação corresponde à uma fase  $N_c$  no volume da amostra. No entanto, se  $C < 0$  e  $D > 0$ , dois estados de equilíbrio homogêneos são esperados (dependendo da intensidade de  $H$ ), e o comportamento de  $1/\zeta \ll H^2$  é descrito pela figura 3.2.2(b). Esta situação só pode ser explicada por uma fase  $N_{bx}$  no volume da amostra.

Para obter uma visão mais real da influência das constantes  $C$  e  $D$  no comportamento dinâmico esboçado acima, realizamos simulações com a equação (3.9) utilizando o programa "Maple". Nas simulações consideramos  $\frac{1}{2} = r = 0,5$ , pois o valor destas constantes pode variar entre 0 e 1, assumimos  $H_0 = 50$  G e  $\theta = 10$  P [23]. Efetuamos variações em torno de valores de  $C$  e  $D$  obtidos experimentalmente e para um valor negativo de  $C$ , como mostrado na figura 3.2.3.

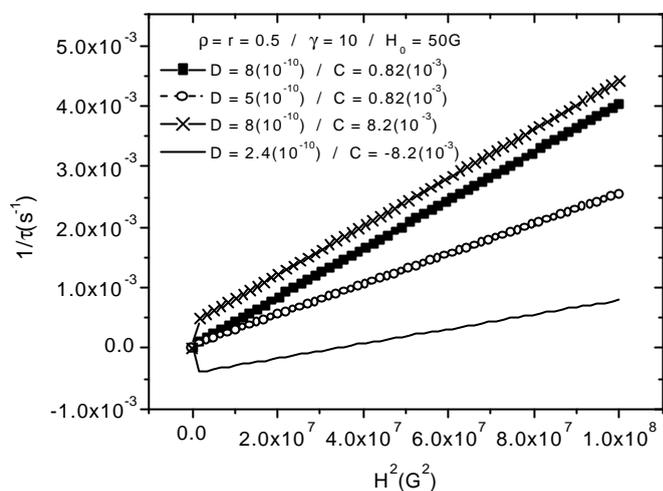


Fig. 3.2.3 Simulações do comportamento dinâmico superficial com a função  $1/\tau \propto H^2$ , equação (3.9). Os valores das constantes envolvidas estão expressos no gráfico.

Através das simulações da figura 3.2.3 observa-se um comportamento linear de  $1/\tau \propto H^2$  para valores altos de  $H$ , sofrendo alterações para valores próximos de  $H = 0 \text{ G}$ . Introduzindo variações nas constantes  $C$  e  $D$ , nota-se que ao manter  $C$  constante e variando-se o valor de  $D$ , a inclinação da reta é alterada. No entanto, se o valor de  $C$  é variado para  $D$  constante (valores positivos de  $C$ ), ocorre um deslocamento da reta ( $1/\tau \propto H^2$ ) mantendo a mesma inclinação. Quando a simulação é feita com valores de  $C < 0$ , observa-se a transição orientacional esperada para valores baixos de  $H$ , onde o coeficiente angular muda de sinal.

### 3.2.2 Técnica experimental

O comportamento dinâmico da camada superficial da amostra de CLL é investigado aplicando-se um campo magnético a  $45^\circ$  da orientação inicial  $n_0$ , paralelamente às superfícies de contorno. O processo de reorientação é acompanhado por medidas de trans-

mitância da amostra colocada entre polarizadores cruzados em função do tempo, quando H é ligado. A posição dos polarizadores com respeito a orientação inicial da amostra é escolhida de forma a obter um mínimo de transmitância para  $t = 0$ , atingindo a saturação para  $t \gg 1$ . Nesta montagem, utiliza-se um modulador fotoelástico (PEM), o qual é inserido para introduzir uma defasagem entre os raios ordinário e extraordinário, que pode ser modulada através da tensão aplicada ao material e é utilizado como referência no processamento do sinal através do "lock-in". O arranjo experimental utilizado está apresentado na Figura 3.2.4.

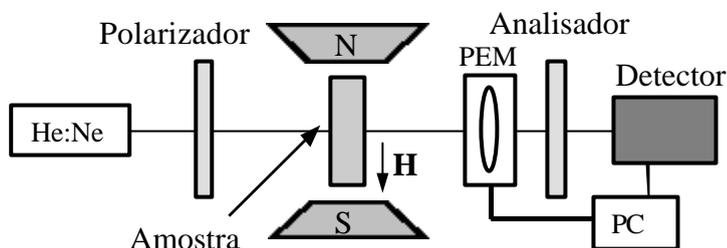


Fig. 3.2.4 Arranjo experimental utilizado para as medidas de transmitância da amostra de CLL em função do tempo, enquanto um campo magnético é aplicado.

A amostra foi con...nada em celas feitas com lâminas de vidro recobertas com PMMA, o qual foi esfregado para induzir o eixo fácil<sup>2</sup>. Fabricamos as celas sobrepondo e colando duas lâminas de vidro tratadas e separadas por espaçadores de "Mylar". A amostra de CLL foi inserida por efeito de capilaridade na direção do esfregamento à temperatura ambiente  $\frac{1}{4} 22^{\circ}\text{C}$ , para a qual a amostra se encontra na fase  $N_c$ . Neste trabalho, apresentamos os resultados obtidos variando-se a espessura da amostra (200, 50 e  $10^{-1}\text{m}$ ), sendo que para cada espessura foram realizadas medidas de transmitância para diferentes intensidades do campo magnético aplicado (H).

Para efetuar o ajuste das curvas experimentais de transmitância do processo de reorientação, utilizamos o método das Matrizes de Jones [24], levando em conta todos os elementos existentes na montagem experimental. O CL é um meio óptico anisotrópico e

<sup>2</sup>O processo de preparação do substrato com PMMA esfregado é o mesmo descrito na secção 1.1.2.

para simular a propagação de luz através da amostra, esta é dividida em várias camadas, considerando-se que em cada camada a orientação é uniforme. Assim de uma camada para outra há uma rotação da direção de polarização da luz, e uma defasagem entre as duas componentes da polarização que se propagam na camada. Dessa forma, é preciso assumir um perfil para o diretor que descreverá como varia a orientação do diretor ao longo da direção de propagação da luz, em função do tempo.

O perfil descrito pela equação (3.10) considera uma distorção do CL no volume da amostra e a dependência temporal é dada pela dinâmica da camada superficial, que interage diretamente com H. Este perfil foi chamado de “perfil arctg”, e forneceu um ajuste muito bom para as amostras com 200  $\mu\text{m}$  de espessura. No entanto, com este perfil não foi possível obter um ajuste satisfatório dos resultados para as amostras menos espessas (50 e 10  $\mu\text{m}$ ). O fato importante é que para 50 e 10  $\mu\text{m}$  de espessura, o campo magnético induz uma alteração na direção de orientação do diretor na direção do campo, mas mantendo a orientação uniforme. Isto é observado no microscópio de luz polarizada; logo depois de submetida ao campo magnético a amostra apresenta uma textura bastante uniforme, com orientação planar, porém girada em relação à orientação inicial. Para descrever esse processo, consideramos a possibilidade da amostra se comportar como uma camada única, deslizando na direção do campo magnético.

Então consideramos que devido ao confinamento da amostra, o diretor não apresenta mais uma distorção dentro da amostra, mas a amostra como um todo desliza na direção do campo magnético aplicado, o qual foi chamado de “perfil 1camada”. A equação (3.11) descreve a variação da intensidade transmitida em função do tempo ( $I(t)$ ) considerando o perfil 1camada, e foi utilizada no ajuste das curvas experimentais de transmitância para as celas de 50 e 10  $\mu\text{m}$  de espessura.

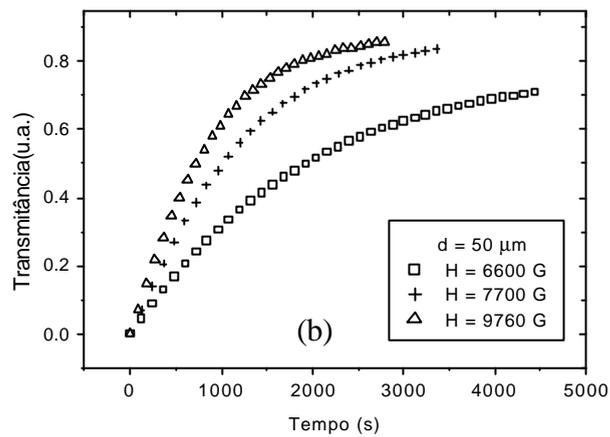
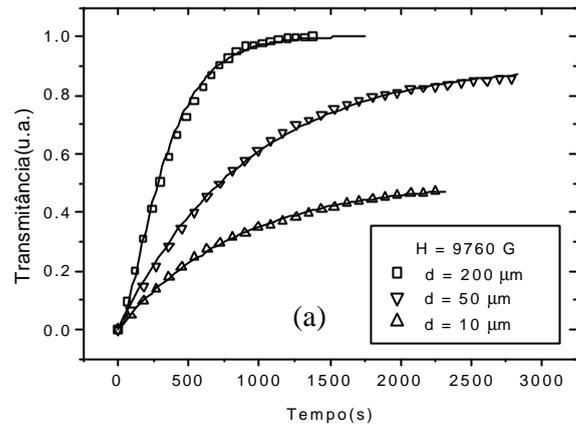
$$I(t) = \cos(2\theta) \exp\left(i \frac{t}{\tau}\right) \quad (3.11)$$

É importante enfatizar, que neste caso  $\theta$  não descreve apenas a orientação do CL na camada superficial, mas em toda a amostra, visto que estamos considerando a amostra como um todo constituída de uma única camada que desliza na direção de H. Utilizando

as equações (3.10) e (3.11) efetuamos os ajustes das curvas experimentais de transmitância para as amostras de 200, 50 e 10<sup>-1</sup> m de espessura, através dos quais foi possível determinar os tempos característicos de reorientação da camada superficial ( $\tau$ ). Maiores detalhes sobre o procedimento de ajuste das curvas experimentais, e uma descrição detalhada dos per...s arctg e 1camada apresentando simulações para demonstrar a compatibilidade com os dados experimentais, podem ser encontrados na referência [6].

### 3.2.3 Resultados experimentais

Na ..gura 3.2.5 apresentamos curvas de transmitância com variação da espessura para uma mesma intensidade de  $H = 9760$  G [..gura 3.2.5(a)], onde as linhas representam os ajustes dos dados, e com variação da intensidade de  $H$  para a mesma espessura  $d = 50$ <sup>1</sup>m [..gura 3.2.5(b)].



**Fig. 3.2.5** Curvas experimentais de transmitância considerando-se a evolução temporal do diretor na camada superficial, onde as linhas representam os ajustes. (a) para  $H = 9760 \text{ G}$  e variação da espessura  $d$ ; (b) para  $d = 50 \text{ } \mu\text{m}$  e variação de  $H$ .

Com os valores de  $\lambda$  obtidos a partir dos ajustes, grafamos  $1=\lambda \propto H^2$  para cada espessura, ver figura 3.2.6. Os estados de equilíbrio do sistema para cada espessura foram analisados com base no modelo fenomenológico apresentado na secção anterior. Em cada

caso, realizamos um ajuste linear com base na equação (3.9) para determinar os valores experimentais de  $1=\zeta_0$  e  $H_c^2$ , os quais estão apresentados na tabela 3(I).

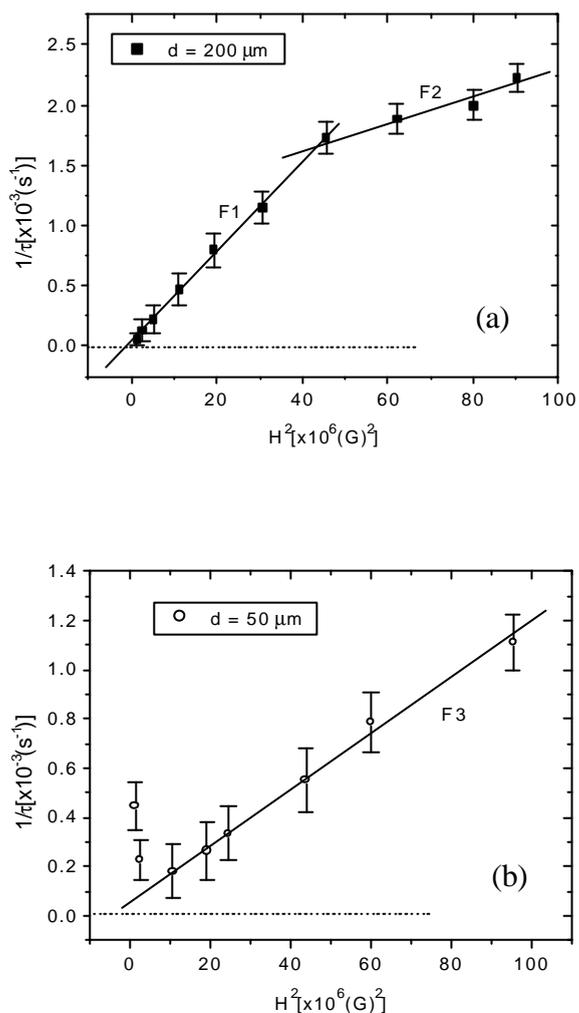


Fig. 3.2.6 Curvas de  $1=\zeta$  em função de  $H^2$  para diferentes espessuras da amostra de CLL: (a) 200  $\mu\text{m}$  e (b) 50  $\mu\text{m}$ . As linhas representam ajustes lineares de acordo com a equação (3.9), e os parâmetros obtidos estão descritos na tabela 3(I).

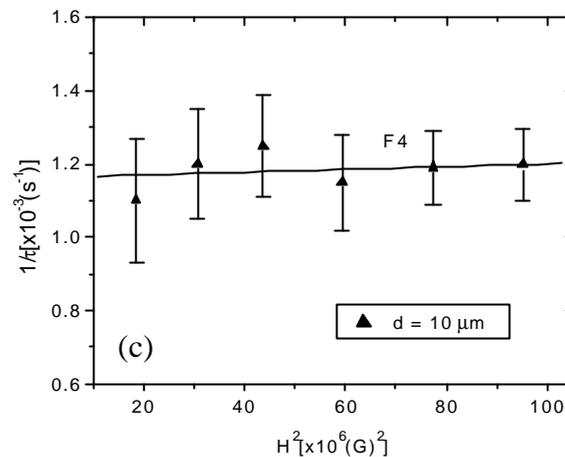


Fig. 3.2.6(c) Para 10 <sup>-1</sup>m de espessura.

Através da ...gura 3.2.6(a) podemos notar que existe uma dependência linear de  $1=\zeta \in H^2$  para 200 <sup>-1</sup>m de espessura na região de campos magnéticos altos. No entanto, percebe-se uma mudança na inclinação da curva para valores de  $H \cdot 6$  kG. Portanto, realizamos dois ajustes lineares para investigar separadamente o comportamento abaixo (F1) e acima (F2) de  $H \cdot 6$  kG, e os parâmetros obtidos estão relacionados na tabela 3(I). Comparando os dois ajustes, observamos que para F2 o coe...ciente angular ( $s$ ) é menor enquanto que  $1=\zeta_0 = 2Cr\frac{1}{2}=\circ$  é duas ordens de grandeza maior. Uma variação tão grande no valor de  $1=\zeta_0$  não pode ser explicada por variações nas constantes  $r$  e  $\frac{1}{2}$  (as quais estão restritas entre 0 e 1), dessa forma, investigamos a in#uência de  $H$  sobre as constantes  $C$ ,  $D$  e  $\circ$ .

Campos magnéticos altos podem aumentar a ordem na camada super...cial, o que poderia resultar no aumento do valor da viscosidade  $\circ$ , e conseqüentemente diminuir os valores de  $s$  e  $1=\zeta_0$ . Portanto, acreditamos que a mudança na inclinação da curva deve estar relacionada à in#uência do campo magnético nas constantes fenomenológicas  $C$  e  $D$ . Com base nas simulações realizadas variando-se os valores de  $C$  e  $D$  (ver ...gura 3.2.3), podemos concluir que a relação de  $H$  com  $D$  é responsável pela mudança da inclinação da

reta. Ou seja, aumentando-se o valor de  $H$ , o acoplamento entre o campo magnético e a camada superficial ( $D$ ) diminui, acarretando na diminuição de  $s$ . Isso deve estar relacionado com o fato que aumentando a intensidade de  $H$ , uma porção maior da amostra é orientada na direção de  $H$ , diminuindo assim a espessura da camada superficial.

O comportamento de  $1-\zeta \propto H^2$  para a amostra com  $50 \text{ }^1\text{m}$  de espessura está apresentado na figura 3.2.6(b); os parâmetros obtidos com o ajuste linear também estão listados na tabela 3(I). Observa-se a existência de dois pontos na região de  $H$  baixo que não foram incluídos no ajuste F3, porque parecem pertencer à uma outra reta com coeficiente angular negativo, comportamento semelhante ao apresentado na figura 3.2.2(b). Este resultado indica a possibilidade de uma transição orientacional para valores baixos de  $H$ , o que seria compatível com a existência de uma fase  $N_{bx}$  no volume da amostra. É importante enfatizar que a amostra liotrópica utilizada se apresenta na fase  $N_c$  à temperatura ambiente, portanto, esta mudança na fase seria induzida apenas pela diminuição da espessura da amostra. Assim, a ordem biaxial presente na camada superficial se propagaria para toda a amostra.

Considerando a amostra com  $10 \text{ }^1\text{m}$  de espessura [figura 3.2.6(c)], apesar da grande incerteza nas medidas, observa-se que  $\zeta$  praticamente independe de  $H$ , ou seja, o coeficiente angular da curva ( $s$ ) é praticamente nulo, ver valores de F4 na tabela 3(I). Isso pode ser atribuído à diminuição do valor de  $D$ , isto é, a interação direta entre  $H$  e a camada superficial contribui menos para a energia total do sistema. Lembrando que  $H$  é aplicado a  $45^\circ$  da direção inicial de orientação ( $n_0$ ), a deformação máxima observada para esta espessura é de apenas  $15^\circ$  para  $H = 10 \text{ kG}$  [8]. A diminuição do valor de  $D$  com a redução da espessura da amostra é consistente com a utilização do período 1camada para as amostras menos espessas ( $50$  e  $10 \text{ }^1\text{m}$ ), onde desconsidera-se a existência de uma camada superficial com propriedades diferentes do volume, e sim, uma orientação uniforme em toda a amostra.

Tab. 3(I) Valores das constantes fenomenológicas obtidas/calculadas a partir dos ajustes lineares na figura 3.3.3.

d(1m)	ajuste linear	$1=\zeta_0(10^i 5)S_i^{-1}$	$H_C^2(10^6)G^2$	$s(10^i 11)S_i^{-1}G_i^{-2}$	$D(10^i 10)$	$C(10^i 3)$
200	F1	4; 13	i 1; 11	3; 70	8	0; 82
	F2	124	i 120; 4	1; 03	2; 1	24; 8
50	F3	5; 53	i 4; 87	1; 13	2; 3	1; 4
10	F4	116	i 2993	0; 038	0; 076	23; 2

Concluindo esta seção, realizamos aqui um estudo do comportamento dinâmico de uma amostra de CLL em função de sua espessura. Neste estudo, utilizamos um modelo fenomenológico que prevê transições orientacionais dependendo da ordem orientacional das micelas no volume, o que está relacionado com a fase líquido cristalina. Dessa forma, observamos que o comportamento dinâmico da amostra para a espessura de 200  $\mu$ m é consistente com uma fase  $N_c$  no seu volume, como era esperado. No entanto, quando a amostra é con...nada a 50  $\mu$ m de espessura, parecem existir dois comportamentos dinâmicos distintos, relacionados à uma transição orientacional quando o valor de H é baixo, o que pode ser atribuído à uma fase  $N_{bx}$  no volume da amostra. Para  $d = 10 \mu$ m de espessura, o comportamento dinâmico independe de H, e neste caso, imagina-se uma estrutura biaxial bem ordenada, onde os efeitos da superfície tornam-se bastante intensos sobre toda a amostra.

De modo a con...rmar a existência desta transição de fase ( $N_c$  para  $N_{bx}$ ) devido apenas ao con...namento da amostra, foram realizadas medidas com técnicas ópticas não-lineares (SHG e Varredura Z). Na seqüência, apresentamos estas técnicas e os resultados obtidos.

### 3.3 Efeitos das superfícies de contorno e dimensões do sistema

O objetivo deste trabalho foi observar a transição de fase ( $N_c$  para  $N_{bx}$ ) no volume da amostra de CLL, devido apenas ao seu con...namento, de acordo com as conclusões tiradas do estudo do processo dinâmico de reorientação induzido por campo magnético. Como as fases liotrópicas estão relacionadas principalmente à variação da ordem orientacional das micelas (ver Figura 3.1), isso seria possível com a técnica de SHG.

### 3.3.1 Técnica de SHG

A técnica de SHG tem se desenvolvido em larga escala nos últimos anos, devido a sua simplicidade e eficiência no estudo de superfícies e interfaces. Nesta seção apresentamos as noções teóricas e as possibilidades de aplicações dessa técnica.

#### Histórico

O primeiro experimento em óptica não-linear considerando a SHG foi realizado por Franken et al. em 1961, focalizando um laser de Ruby sobre um cristal de quartzo [25], sendo que a formulação foi feita por Bloembergen e Pershan em 1962 [26]. Mais tarde, as origens das não-linearidades superficiais foram discutidas [27] e de 1966-68 foram elaborados os primeiros experimentos para um meio com simetria de inversão, enfatizando os efeitos de superfície [28].

Em 1974 passou a ser utilizado o Espalhamento Ramam (que consiste em um processo não-linear de absorção e emissão de fótons por uma superfície) [29], deixando um pouco esquecida a técnica de SHG.

No começo dos anos 80, alguns cientistas descobriram que o espalhamento Ramam é causado pelo aumento do campo local. Dessa forma, sugeriram que também outras técnicas ópticas não-lineares poderiam ter seus efeitos ampliados na superfície, podendo ser utilizadas para estudar efeitos superficiais [30]. Depois disso, alguns trabalhos demonstraram que isso se aplica no caso da SHG [31]. A partir daí a técnica de SHG se desenvolveu largamente, sendo utilizada em diversas áreas para estudo de interfaces e superfícies.

#### Aplicações

Em seguida, serão apresentadas algumas aplicações da técnica de SHG no estudo de superfícies e interfaces, bem como, exemplos para ilustrar o potencial da técnica. Uma abordagem mais completa pode ser encontrada na Ref. [32].

‡ **Superfícies metálicas** - Muitos estudos de propriedades superficiais e interações de moléculas em superfícies metálicas bem conhecidas têm sido feitos, utilizando técnicas convencionais em alto vácuo. Com a técnica de SHG é possível investigar esses processos

na ausência de vácuo, e portanto, analisar todos os fenômenos de importância prática envolvidos. Além disso, pode-se medir a variação de deposição superficial em função do tempo, e com isso determinar mudanças estruturais na superfície e transições de fase nas camadas adsorvidas. Medidas mais precisas, podem em alguns casos, revelar a dependência da deposição com os coeficientes de adesão.

‡ **Superfícies semicondutoras** - O estudo de superfícies e interfaces semicondutoras é de grande relevância pela possibilidade de obter informações sobre a adsorção molecular e estrutura superficial. Sabe-se que a estrutura superficial governa os processos superficiais nos semicondutores, com a técnica de SHG é possível determinar a simetria estrutural da camada superficial semicondutora e monitorar transições de fase. Outros processos superficiais em semicondutores como: fusão, desordenamento, formação de polícamadas e mudança de propriedades eletrônicas superficiais por adsorção também podem ser investigadas com essa técnica.

‡ **Interfaces líquido/sólido** - A orientação de moléculas adsorvidas em interfaces revela importantes informações sobre suas propriedades físicas e químicas, bem como as interações entre as moléculas e a interface. A orientação molecular na interface, juntamente com a polarizabilidade não-linear das moléculas pode ser obtida através da SHG, sendo portanto, uma técnica capaz de investigar a energia livre de adsorção das moléculas.

‡ **Interfaces gás/líquido** - Através do estudo de monocamadas moleculares nestas interfaces pode-se investigar a estrutura superficial dos líquidos, surfactantes, microemulsões e membranas; e ainda a natureza do processo de molhagem, bem como transições de fase bidimensionais. Neste sentido, a SHG representa uma técnica muito eficiente no estudo das interfaces gás/líquido. Também é possível determinar a orientação de moléculas anfílicas para diferentes interfaces líquido/líquido, fornecendo um melhor entendimento da estrutura micelar ou de membranas.

‡ **Sistemas biológicos** - Nestes sistemas, geralmente as moléculas adsorvidas em membranas possuem um ordenamento polar, resultando numa não-linearidade bastante evidente. Dessa forma, a técnica de SHG tem sido usada, por exemplo, para estudar adsorção de monocamadas de cromóforos retiniais em água. A orientação, a polarizabilidade e o espectro óptico dos cromóforos podem ser obtidos, e portanto, a carga e o momento

de dipolo sob excitação óptica podem ser deduzidos. Imagens microscópicas de tecidos biológicos também podem ser obtidas com SHG, fornecendo informações estruturais na escala molecular. Neste caso, a imagem é gerada predominantemente pelo volume do tecido.

### Formulação

Quando uma onda eletromagnética com frequência  $\omega$  incide num meio, ela pode induzir uma oscilação dipolar em cada molécula do meio, emitindo radiação eletromagnética nas frequências  $\omega$ ;  $2\omega$ ;  $3\omega$ ; ... (ver esquema da figura 3.3.1). Uma abordagem simplificada demonstrando a origem da não-linearidade, fazendo analogia à um sistema harmônico amortecido, pode ser encontrada nas Refs. [33, 34].

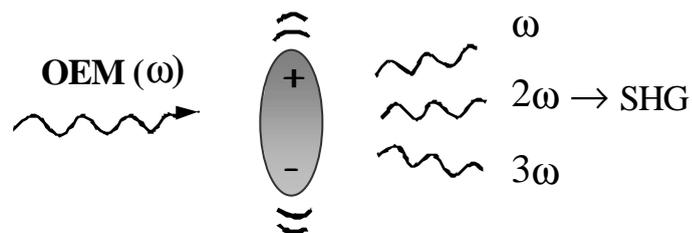


Fig. 3.3.1 Representação esquemática da geração de segundo harmônico.

Através do formalismo de Maxwell, na aproximação de dipolo elétrico e considerando  $E(\omega)$  uma onda plana monocromática, a polarização  $P(\omega)$  é uma função de  $E(\omega)$  que descreve na totalidade a resposta do meio devido ao campo aplicado. No caso não-linear,  $P(\omega) = P(E(\omega))$  pode ser expandido em uma série de potências de  $E(\omega)$ :

$$P(\omega) = \hat{A}^{(1)} E(\omega) + \hat{A}^{(2)} : E(\omega)E(\omega) + \hat{A}^{(3)} : E(\omega)E(\omega)E(\omega) + \dots \quad (3.12)$$

onde  $\hat{A}^{(n)}$  representam as susceptibilidades elétricas que caracterizam as propriedades ópticas do meio. O primeiro termo da equação acima refere-se à contribuição linear. A técnica de SHG baseia-se no termo de segunda ordem da polarização, onde aparece a

dependência com a frequência  $\omega$ . A intensidade de SH  $I(\omega)$  medida é proporcional a  $P^{(2)}(\omega)^2$ , onde:

$$P^{(2)}(\omega) = \hat{A}^{(2)} : E(\omega)E(\omega); \quad (3.13)$$

Vamos analisar as propriedades de  $\hat{A}^{(2)}$ , que é a susceptibilidade não-linear e, tipicamente, está relacionado com a estrutura microscópica do meio<sup>3</sup>. Para um meio com simetria de inversão, os campos incidentes  $E(\omega)$  e  $E(\omega)$  deveriam induzir no meio dipolos com  $P(\omega)$  e  $P(\omega)$ , respectivamente. Entretanto, isso não é possível de acordo com a equação (3.13), a não ser que  $\hat{A}^{(2)} = 0$ , ou seja, na aproximação dipolar e para um meio com simetria de inversão não existe SHG. No entanto, numa interface essa simetria é quebrada e o sinal de SH é obtido [32, 35].

A origem física das não-linearidades superficiais deriva de duas fontes: descontinuidade estrutural e descontinuidade de campo na interface [36]. A estrutura interfacial do sistema determinará qual delas é a mais importante. A primeira claramente é dominante em superfícies semicondutoras ou quando uma monocamada de moléculas polares é adsorvida com uma orientação preferencial na interface. A segunda, por sua vez, pode ser dominante numa superfície sólida ou líquida, quando a estrutura superficial não é muito diferente da do volume. Neste caso, efeitos de ordem superior devem ser considerados (contribuição de termos quadripolares), e o volume pode contribuir fortemente para o sinal de SH. De qualquer forma, os efeitos superficiais podem ser discriminados mesmo na presença de volume.

Vamos considerar uma interface em um meio com simetria de inversão. Ao medir as componentes individuais de  $\hat{A}^{(2)}$ , é possível deduzir informações sobre o arranjo das moléculas. Desconsiderando as interações intermoleculares, pode-se relacionar  $\hat{A}^{(2)}$  com a polarizabilidade não-linear  $\hat{\chi}^{(2)}$  [37]:

$$\hat{A}_{ijk}^{(2)} = N_s \hat{G}_{ijk}^{(2)} : \hat{\chi}_{ijk}^{(2)}; \quad (3.14)$$

---

<sup>3</sup>Mas é importante lembrar que a susceptibilidade é uma medida macroscópica.

onde  $N_s$  é a densidade de moléculas na superfície e  $\langle G_{ijk} \rangle$  representa uma média sobre a matriz transformação  $G$ , relacionando as coordenadas moleculares ( $x' y' z'$ ) e as coordenadas da superfície ( $xyz$ ). Se considerarmos moléculas com uma polarizabilidade dominante numa direção ( $x$ ), que é o caso dos CLTs por exemplo, pode-se escrever:

$$\hat{A}_{ijk}^{(2)} = N_s \langle (i \text{ } \hat{\epsilon}) (j \text{ } \hat{\epsilon}) (k \text{ } \hat{\epsilon}) \rangle \langle \hat{\epsilon} \rangle_{xxx}^{(2)}; \quad (3.15)$$

A figura 3.3.2 mostra as coordenadas envolvidas no esquema experimental de reflexão, onde  $(XYZ)$  são as coordenadas do laboratório,  $\theta$  é o ângulo de incidência da luz,  $\mu$  e  $\phi$  são os ângulos polar e azimutal das moléculas, respectivamente.  $\alpha$  é o ângulo entre o referencial do laboratório e o referencial da superfície, em relação à  $X$ .

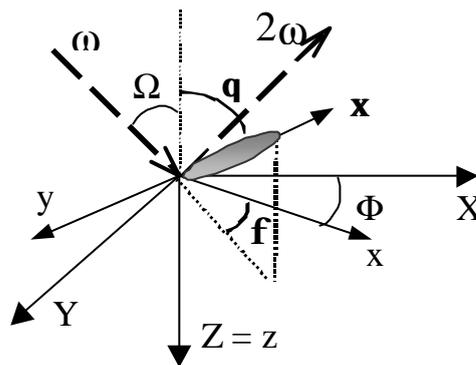


Fig. 3.3.2 Representamos as coordenadas do arranjo experimental de reflexão.  $\omega$  e  $2\omega$  são as frequências incidente e refletida, respectivamente;  $x$  indica a direção onde a polarizabilidade é dominante.

As condições de simetria do meio determinam as possíveis combinações de  $\hat{A}_{ijk}^{(2)}$ . Por exemplo, considerando as moléculas distribuídas isotropicamente numa superfície, temos apenas duas componentes independentes não-nulas:

$$\begin{aligned} \hat{A}_{zzz}^{(2)} &= N_s \langle \cos^3 \mu \rangle \langle \hat{\epsilon} \rangle_{xxx}^{(2)} \\ \hat{A}_{zii}^{(2)} &= \hat{A}_{izi}^{(2)} = \hat{A}_{iz}^{(2)} = N_s \langle \sin^2 \mu \cos \mu \rangle \langle \hat{\epsilon} \rangle_{xxx}^{(2)}; \end{aligned} \quad (3.16)$$

onde  $i = x; y$ . Neste caso, o sinal de SH depende apenas do ângulo polar ( $\mu$ ) entre  $\hat{z}$  e  $z$ .

Agora, se considerarmos um alinhamento preferencial das moléculas, por exemplo na direção  $x$  do plano, obtém-se a simetria resultante  $C_{1v}$ , o que representa seis componentes independentes não-nulas para  $\hat{A}_{ijk}^{(2)}$ :

$$\begin{aligned}
 \hat{A}_{zzz}^{(2)} &= N_s \cos^3 \mu \hat{A}_{zzz}^{(2)}; \\
 \hat{A}_{xxx}^{(2)} &= i N_s \sin^3 \mu \cos^3 \hat{A}_{xxx}^{(2)}; \\
 \hat{A}_{zyy}^{(2)} &= \hat{A}_{yzy}^{(2)} = \hat{A}_{yyz}^{(2)}; \\
 &= N_s \cos \mu \sin^2 \mu \sin^2 \hat{A}_{zyy}^{(2)}; \\
 \hat{A}_{zxx}^{(2)} &= \hat{A}_{xzx}^{(2)} = \hat{A}_{xxz}^{(2)}; \\
 &= N_s \cos \mu \sin^2 \mu \cos^2 \hat{A}_{zxx}^{(2)}; \\
 \hat{A}_{zxx}^{(2)} &= \hat{A}_{zzx}^{(2)} = \hat{A}_{xzz}^{(2)}; \\
 &= i N_s \sin \mu \cos^2 \mu \cos \hat{A}_{zxx}^{(2)}; \\
 \hat{A}_{xyy}^{(2)} &= \hat{A}_{yxy}^{(2)} = \hat{A}_{yyx}^{(2)}; \\
 &= i N_s \sin^3 \mu \cos \hat{A}_{xyy}^{(2)}.
 \end{aligned} \tag{3.17}$$

Dessa forma, observa-se que além de  $\mu$ , o sinal medido depende também do ângulo azimutal ( $\hat{A}$ ).

Utilizando um laser pulsado, o sinal de SH medido  $I^{(2)}$  em termos de fótons/pulso, é dado por:

$$I^{(2)} = \frac{32 \frac{1}{4} I^2 \sec^2 - (2!) \hat{A}_{ef}^{(2)-2}}{c^3 [z_1(2!)]^{1-2z_1(2!)}} I^{(1)2} AT; \tag{3.18}$$

onde  $I^{(1)2}$  é a intensidade de luz incidente,  $z_1$  é a constante dielétrica do meio,  $A$  e  $T$  são a área da seção reta do feixe e a duração do pulso, respectivamente.  $\hat{A}_{ef}^{(2)-2}$  é a susceptibilidade não-linear efetiva, que tem a forma:

$$\hat{A}_{ef}^{(2)-2} = [\hat{\epsilon}(2!) \epsilon L(2!)] \hat{A}_{ijk}^{(2)} : [L^{(1)} \epsilon \hat{\epsilon}(!)] [L^{(1)} \epsilon \hat{\epsilon}(!)] ; \tag{3.19}$$

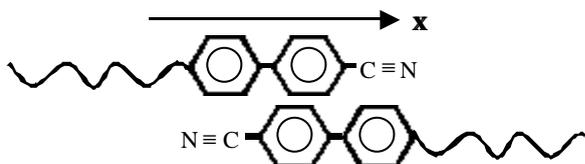
onde  $L$  é a matriz de transformação de Fresnel, que descreve as correções macroscópicas do campo local dentro do meio não-linear, as quais aparecem devido às reflexões e refrações das ondas nas interfaces.

Os elementos de  $\hat{A}_{ef}^{(2)}$  são determinados para quatro diferentes combinações de polarização. Definindo  $\hat{e}_p$  e  $\hat{e}_s$  como as direções de polarização paralela e perpendicular ao plano da luz incidente (plano  $x_i z$ ), respectivamente, temos:

$$\begin{aligned}\hat{e}_p(\omega) &= [\sin(\theta); 0; \cos(\theta)]; \\ \hat{e}_p(2\omega) &= [\sin(2\theta); 0; \cos(2\theta)]; \\ \hat{e}_s(2\omega) &= \hat{e}_s(\omega) = [0; 1; 0];\end{aligned}\tag{3.20}$$

onde  $\theta$  e  $2\theta$  representam as frequências incidente e refletida, respectivamente. A descrição feita acima, mostra os parâmetros importantes a serem considerados na utilização desta técnica no estudo de interfaces. É importante observar que para se obter uma caracterização completa do tensor susceptibilidade é necessário realizar medidas em todas as combinações de direção de polarização ( $\hat{e}_p$  e  $\hat{e}_s$ ).

Para o estudo de moléculas no volume, termos quadrupolares passam a ser importantes. Exemplificando novamente para o caso dos CLTs, o estudo de amostras confinadas em celas exige a determinação da contribuição no volume. Essa contribuição deriva principalmente da descontinuidade de campo devido à interface de quadrupolo elétrico resultante dos pares de moléculas antiparalelas, veja figura 3.3.3:



**Fig. 3.3.3** Representa duas moléculas de cristal líquido (8CB). No volume elas se encontram em pares antiparalelos.

Neste caso, a polarização de quadrupolo induzida pelo meio ( $P_Q(2\omega)$ ) é dada por:

$$P_Q(2!) = \hat{A}_Q^{(2)} : E(1) r E(1); \quad (3.21)$$

sendo que  $P_Q(2!)$  inclui as contribuições de quadrupolo elétrico e dipolo magnético. A susceptibilidade quadrupolar ( $\hat{A}_Q^{(2)}$ ) é dada por:

$$\hat{A}_Q^{(2)} = \frac{1}{2} N_v \sum_{ijkl} H_{ijkl} \frac{D_{ij} D_{kl}}{r_0^3} \quad (3.22)$$

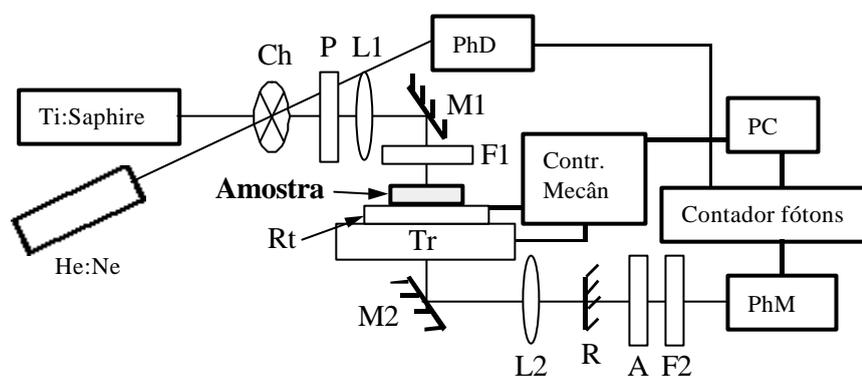
onde  $N_v$  é a densidade de moléculas de CL no volume,  $H$  é a matriz transformação e  $r_0$  é a distância efetiva entre os dois dipolos induzidos nas duas moléculas. Na equação acima, foram desprezadas as contribuições de quadrupolo das moléculas individuais. A contribuição de dipolo individual de cada molécula é dominante na camada superficial, enquanto que a de quadrupolo dos pares de moléculas domina no volume. Com isso, é possível discernir as contribuições do volume e da superfície para o sinal de SH medido.

Nos CLTs essa técnica tem sido utilizada com sucesso no estudo dos mecanismos responsáveis pelo ordenamento molecular sobre vários substratos, em interfaces livres e no volume [37, 38, 39, 40, 41]. A ordem orientacional de moléculas anfífilas em uma interface líquido/líquido também foi investigada [42]. No entanto, na literatura não existem trabalhos da utilização desta técnica em fases liotrópicas, tornando nosso trabalho inédito e inovador. As medidas foram realizadas em uma geometria de transmissão com incidência normal. Nesta configuração, o laser atravessa as duas camadas superficiais e o volume da amostra, e o sinal de SH obtido apresenta contribuições tanto do volume como da superfície.

Como discutido acima, para um meio com simetria de inversão (que também é o caso dos CLLs) a contribuição dipolar para o sinal de SH é permitida apenas na interface onde ocorrem quebras de simetria. Considerando a incidência normal, a única contribuição do sinal proveniente da interface para o tensor susceptibilidade pode vir dos termos anisotrópicos  $\hat{A}_{xxx}$  e  $\hat{A}_{yyy}$  (se  $z$  for a direção de incidência), no entanto, esses termos podem ser ignorados para o intervalo das espessuras investigadas (20 a 160 nm). Portanto, espera-se que o sinal de SH tenha origem principalmente no volume e seja pro-

porcional à espessura da amostra [33, 37]. O termo quadrupolar responsável dependerá da polarizabilidade não-linear das micelas e de sua função distribuição.

Nos experimentos utilizamos um laser de "Ti:sapphire" com comprimento de onda de 787 nm, pulso de 100 fs a uma frequência de 76 MHz. Um "chopper" foi utilizado para reduzir em 90% o tempo de exposição da amostra ao laser, e com isso evitar efeitos térmicos indesejáveis. A potência medida após o "chopper" foi de 40 mW e a área focal sobre a amostra foi de  $\frac{1}{4} 0,08 \text{ mm}^2$ . O sinal de SH foi detectado por um tubo multiplicador de fótons seguido por um sistema de contagem de fótons. As celas com as amostras de CL estavam montadas sobre sistemas de translação e rotação, que eram controlados eletronicamente. O arranjo experimental pode ser visto na ...gura 3.3.4.



**Fig. 3.3.4** Arranjo experimental para as medidas de SHG. Ch - "chopper"; L1 e L2 - lentes; M1 e M2 - espelhos; F1 - filtro para sinal de SH; Rt - sistema de rotação; Tr - sistema de translação; R e F2 - espelho de alta refeitividade e filtro de luz fundamental, respectivamente; PhM - tubo multiplicador de fótons; PhD - fotodiodo; P - polarizador e A - analisador. O polarizador e analisador eram utilizados para variar as polarizações de entrada e saída da luz, respectivamente.

Para moléculas anfífilas, foi observado que a resposta óptica não-linear aparece basicamente devido a assimetria do grupo eletrônico  $\pi$ , com a cabeça hidrofílica de um lado e a calda hidrofóbica do outro, ou seja, a polarizabilidade é dominante ao longo do eixo maior da molécula anfílica [42]. Entretanto, o sistema liotrópico é composto por

agregados anisotrópicos de moléculas anfífilas (micelas), para os quais a polarizabilidade não é bem conhecida. Uma maneira de obter informações com respeito a isso é através de medidas de Varredura Z, como veremos a seguir.

### 3.3.2 Técnica de Varredura Z

A técnica de Varredura Z foi proposta em 1989 por Sheik-Bahae e colaboradores, para estudo do índice de refração e do coeficiente de absorção não-lineares de um meio líquido [43]. Posteriormente, esta técnica foi utilizada no estudo de semicondutores [44], cristais líquidos [45], polímeros e fulerenos [46], cristais ópticos [47], etc...

Nesta técnica, considera-se o efeito de um feixe espacialmente gaussiano<sup>4</sup> gerado por um laser pulsado ou contínuo, incidindo em um meio. A passagem do feixe pelo meio não-linear é acompanhada por uma distorção na fase da onda (dependendo da intensidade), como resultado da mudança do índice de refração linear do meio ( $n_0$ ) pelo incremento de um termo que também depende da intensidade e está associado ao índice de refração não-linear [43]. Nesta situação, utilizam-se vários modelos para estimar a resposta óptica não-linear do meio, uma discussão detalhada destes modelos, bem como, as considerações gerais para sua aplicação em CLs podem ser encontradas nas Refs. [48, 49, 50]. Na seqüência, apresentamos apenas os aspectos mais gerais para a compreensão dos ajustes nos experimentos realizados, onde foi utilizado o modelo de Lente Térmica.

No modelo de lente térmica são considerados os efeitos não-lineares devido ao calor gerado (em um meio fracamente absorptivo) pela energia absorvida do laser. Esse calor se propaga radialmente, resultando na variação do índice de refração não-linear ( $n_2$ ), que pode ser escrita como [51, 52]:

$$n(r) = n_0 + \frac{dn}{dT} \Phi T(r); \quad (3.23)$$

onde  $\Phi T$  é o gradiente de temperatura no meio e o coeficiente  $dn/dT$  representa a variação do índice de refração não-linear com a temperatura ( $n_2 \propto dn/dT$ ). Nesta situação, a

---

<sup>4</sup>Um feixe espacialmente gaussiano possui um máximo de intensidade no centro. Esta intensidade diminui com o afastamento radial a partir do centro.

amostra se comporta como uma lente óptica.

O aparato experimental está apresentado na ...gura 3.3.5(a), onde o feixe gaussiano atravessa uma lente convergente com o foco centralizado no ponto  $z = 0$  ( $z$  é a direção de propagação do feixe), que é chamado de cintura do feixe, e onde a intensidade luminosa é máxima. Após esse ponto, o feixe divergirá novamente até atingir o detector. A amostra é transladada na direção  $z$  em torno de  $z = 0$ , daí o nome de Varredura Z. Experimentalmente, é medida a potência transmitida pela íris como função da posição da amostra. O efeito causado pela amostra é de focalizar ou desfocalizar ainda mais a luz do feixe, dependendo do sinal de  $n_2$ : para  $n_2 > 0$ , haverá o efeito de autofocalização, ou seja, antes de  $z = 0$  a amostra induzirá uma diminuição de intensidade sobre o detector e um aumento de intensidade depois de  $z = 0$ ; o inverso ocorre quando  $n_2 < 0$  [ver ...gura 3.3.5(b)].

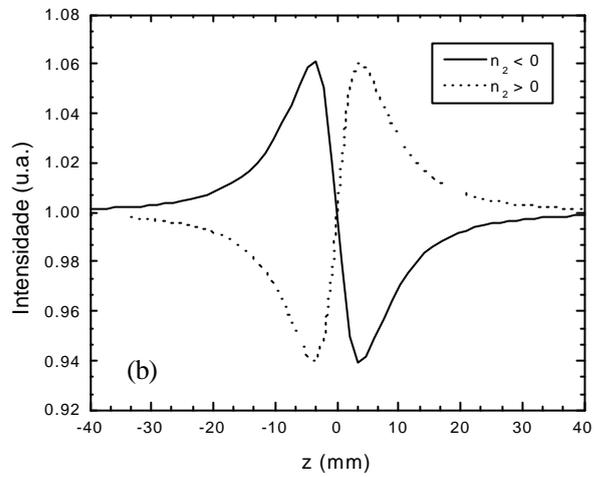
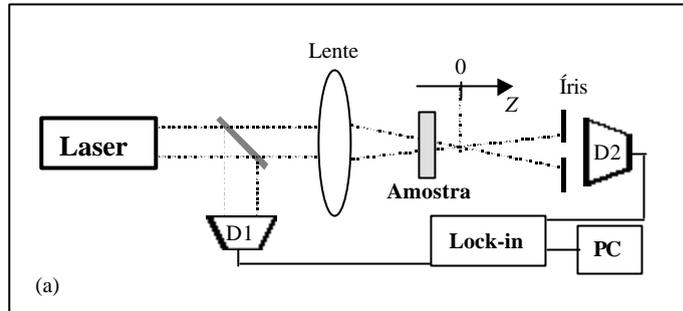


Fig. 3.3.5 Esquema experimental para as medidas de Varredura Z. (a) arranjo experimental; (b) comportamento da curva de Varredura Z (intensidade em função da posição), quando  $n_2 < 0$  e  $n_2 > 0$

Utilizando a aproximação de uma distribuição de calor com perfil parabólico (proporcional a  $r^2$ ) e situação estacionária, a expressão teórica para a transmitância normalizada é dada por [52]:

$$i(z) = \mu \frac{2x}{1+x^2} + \mu^2 \frac{1}{1+x^2}; \quad (3.24)$$

onde

$$\mu = 2.303P_0 \left[ \frac{dn}{dT} - \frac{\alpha}{k} \right]; \quad (3.25)$$

$P_0$  é a potência incidente do laser em  $z = 0$ ,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção linear,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $k$  é a condutividade térmica e  $x = z - z_0$  ( $z_0$  é a posição em  $z = 0$ ). O parâmetro  $\mu$  é definido como a diferença de fase induzida termicamente ao laser pela amostra, e através da equação (3.25) nota-se que pode ser positivo ou negativo. Como todos os parâmetros nesta equação são positivos exceto  $dn/dT$ , a ocorrência de uma mudança no sinal de  $\mu$  (positivo para negativo ou vice versa) está relacionada a  $dn/dT$ . Na técnica de Varredura Z,  $dn/dT$  pode ser determinado paralelamente e perpendicularmente à direção de orientação da amostra,  $dn_{\parallel}/dT$  e  $dn_{\perp}/dT$ , respectivamente<sup>5</sup>. Os valores de  $dn/dT$  são obtidos a partir do ajuste das curvas experimentais com as equações (3.24) e (3.25).

Na literatura, existem trabalhos com CL que relacionam  $dn/dT$  com o coeficiente da polarizabilidade eletrônica ( $A$ ) [53, 54]. Este coeficiente, de um ponto de vista microscópico, revela a intensidade da polarizabilidade molecular do sistema, e portanto, oferece informações sobre a resposta óptica não-linear. O desenvolvimento teórico parte da equação de Vuks, que relaciona a estrutura microscópica das moléculas de CL com o índice de refração do meio [55, 56]:

$$\frac{\mu}{n_i^2 - 1} = \frac{R_i}{v}; \quad (3.26)$$

onde  $n_i$  representam  $n_{\parallel}$  e  $n_{\perp}$ ,  $ln^2 i = (n_{\parallel}^2 + 2n_{\perp}^2)/3$  é o valor médio dos índices de refração na fase nemática,  $v$  é o volume molar e  $R_i$  é a refratividade molar para uma dada polarização (paralela ou perpendicular), que está relacionada com a polarizabilidade eletrônica ( $\alpha_i$ ), na forma:

$$R_i = \frac{N_A}{3} \alpha_i; \quad (3.27)$$

---

<sup>5</sup>Para isso, é variada a direção de polarização da luz incidente na amostra.

$N_A$  é o número de Avogadro e  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica no vácuo. Através da diferenciação da equação (3.26) com relação a temperatura, obtém-se que  $\hat{A}$  é dado por [54]:

$$\hat{A}_i = \frac{1}{\epsilon_i} \frac{d\epsilon_i}{dT} \quad (3.28)$$

Assim, é possível estabelecer que  $dn/dT \propto q(\hat{A}_i - \alpha)$ ,  $\alpha$  é o coeficiente de expansão térmica e  $q$  uma constante que depende do índice de refração da amostra. Como a anisotropia dos parâmetros térmicos é baixa para os sistemas liotrópicos, mudanças nos valores de  $dn/dT$  estão relacionadas principalmente à variações de  $\hat{A}$  [53].

Nos trabalhos citados acima (Ref. [53, 54]), através de experimentos de lente térmica foi possível determinar a variação de  $dn_k/dT$  e  $dn_{\perp}/dT$  em função da temperatura. Os autores observaram que nas proximidades de uma transição  $N_{c,i}$  Isotrópica ocorre uma mudança no sinal de  $dn_k/dT$  (negativo para positivo), a qual foi relacionada com um aumento da polarizabilidade no eixo maior das micelas. Ou seja, de um ponto de vista microscópico, revela uma mudança significativa na distribuição de cargas da amostra, induzida pela modificação na forma das micelas.

De acordo com as considerações feitas nesta seção, a partir da determinação de  $dn_k/dT$  e  $dn_{\perp}/dT$  (o que pode ser feito com a técnica de Varredura Z), por meio do coeficiente da polarizabilidade eletrônica ( $\hat{A}$ ) é possível ter informações sobre a resposta não-linear do meio líquido cristalino nestas direções ( $k$  e  $\perp$  ao diretor), e com isso, procurar correlações com os resultados obtidos através da técnica de SHG.

### 3.3.3 Resultados experimentais

A amostra liotrópica investigada é constituída das mesmas concentrações descritas na seção 3.1, e as temperaturas de transição de fase foram determinadas através de medidas de birrefringência em função da temperatura (seção 3.1). No entanto, observa-se um desvio nos valores das temperaturas de transição, o que pode estar relacionado com a aquisição de novos compostos químicos de outra empresa. Pois, sabe-se que pequenas alterações no processo de purificação e síntese destes compostos podem acarretar em mudanças de fase.

As temperaturas encontradas foram:  $N_c$   $\pm$  37;0°C  $\pm$   $N_{bx}$   $\pm$  39;0°C  $\pm$   $N_d$ , portanto, a fase  $N_c$  é estável à temperatura ambiente (24;0°C) e a fase  $N_{bx}$  entre 37;0 e 39;0°C. As medidas de SHG foram realizadas a temperatura ambiente, enquanto que as medidas de Varredura Z foram realizadas a 35;0°C e 37;8°C, ou seja, com a amostra na fase  $N_c$  e  $N_{bx}$ , respectivamente. A precisão do controle de temperatura para as medidas de Varredura Z era de  $\pm$ 0;1°C.

Para as medidas de SHG foram confeccionadas celas com lâminas de vidro cobertas com PMMA e esfregadas para gerar uma direção preferencial de alinhamento. Para as medidas com variação de espessura, construímos celas em formato de cunha, inserindo espaçadores de 200  $\mu$ m em apenas uma das extremidades, gerando um intervalo útil de medidas entre 30  $\mu$ m e 200  $\mu$ m. Dessa forma, como as condições de contorno são as mesmas ao longo da espessura da amostra, uma variação no sinal de SH durante a translação deve-se às mudanças no volume. Para investigar a ordem orientacional azimutal do CL, foram realizadas medidas de rotação perpendicularmente à direção de propagação do feixe de luz para espessuras variadas. Realizamos medidas de SHG em celas vazias com a finalidade de testar se o substrato contribuía para o sinal de SH, e um sinal desprezível foi obtido.

Inicialmente, realizamos medidas com o CLT 5CB para observar se os resultados eram compatíveis com resultados existentes na literatura, sendo que, para este CL o tratamento de superfície foi suficiente para induzir uma orientação bastante homogênea na amostra. Em seguida, efetuamos as medidas sobre a amostra de CLL onde a orientação orientacional (homogênea) foi atingida através da aplicação de um campo magnético intenso (10 kG) durante uma hora, na direção do esfregamento. A qualidade da orientação das amostras de CL eram observadas com um microscópio óptico de luz polarizada.

As medidas com variação da espessura foram realizadas para duas combinações de polarização de entrada e saída distintas: p-p e s-p, onde denotamos s e p como as direções de polarização perpendicular e paralela à direção de orientação da amostra de CL, respectivamente. Portanto, a combinação de polarização s-p refere-se a um sinal de SH medido (saída) paralelo à direção de orientação da amostra devido à uma polarização de excitação (entrada) perpendicular. A translação da cela em formato de cunha foi feita paralelamente à direção de orientação da amostra.

A intensidade do sinal de SH em função da espessura da amostra está apresentado na figura 3.3.6. Para a amostra de CLT [figura 3.3.6(a)] observamos uma dependência linear para ambas as combinações de polarização (p-p e s-p), como era esperado. Considerando a amostra de CLL [figura 3.3.6(b)], a intensidade do sinal de SH é muito mais baixa e com uma dispersão maior dos dados experimentais. Sabe-se que a resposta não linear dos CLLs é aproximadamente  $10^2$  vezes menor que dos CLTs [57]. Para a combinação p-p observa-se um comportamento linear, o que não é observado para a combinação de polarização s-p. Isso indica uma mudança na ordem orientacional das micelas perpendicularmente à direção de orientação da amostra. É importante enfatizar que várias medidas foram realizadas com celas diferentes e o comportamento se reproduziu.

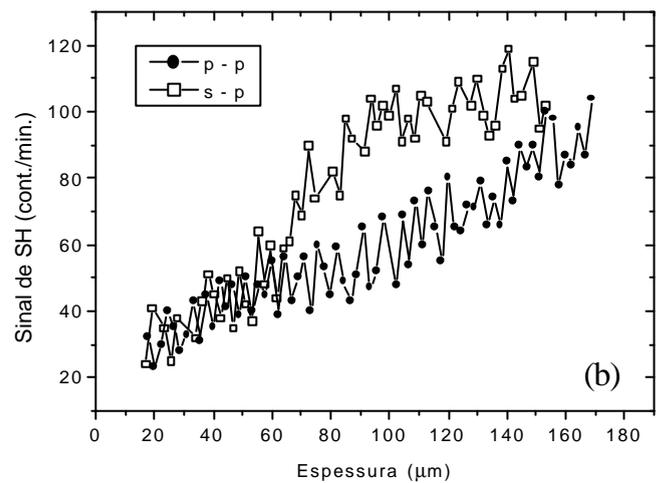
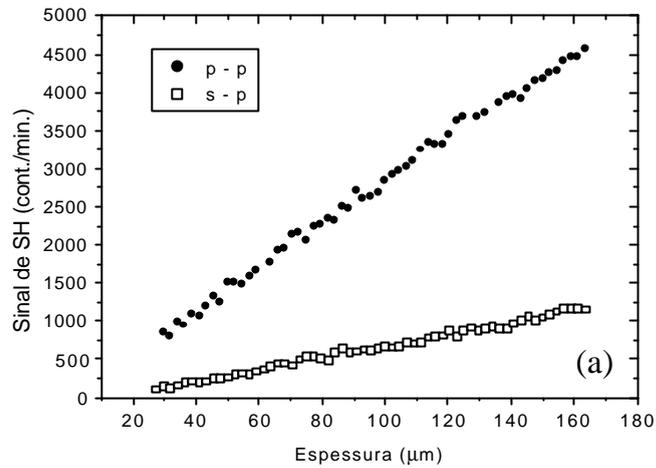
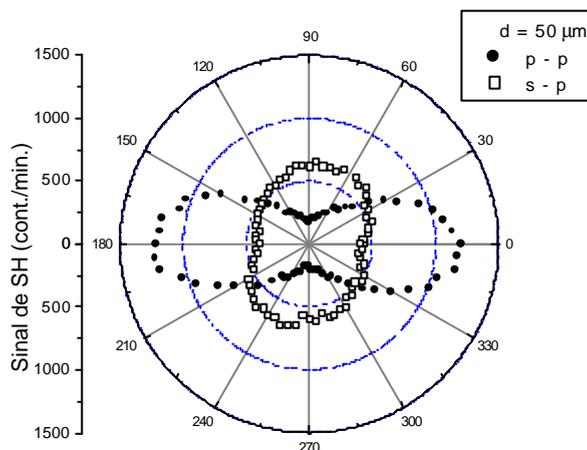


Fig. 3.3.6 Sinal de SH em função da espessura da amostra, medido para as combinações de polarização p-p e s-p. (a) CLT e (b) CLL.

A distribuição orientacional azimutal das moléculas de CL foi determinada girando-se a amostra planar em torno do eixo perpendicular à superfície, entre uma combinação

de polarização ...xa. Inicialmente, a amostra estava orientada com n paralelo ao eixo do laboratório que corresponde a  $\phi = 0$ . Numa configuração de transmissão, o comportamento azimutal da combinação de polarização p-p é equivalente a s-s girada de 90 graus, o mesmo é válido para s-p e p-s.

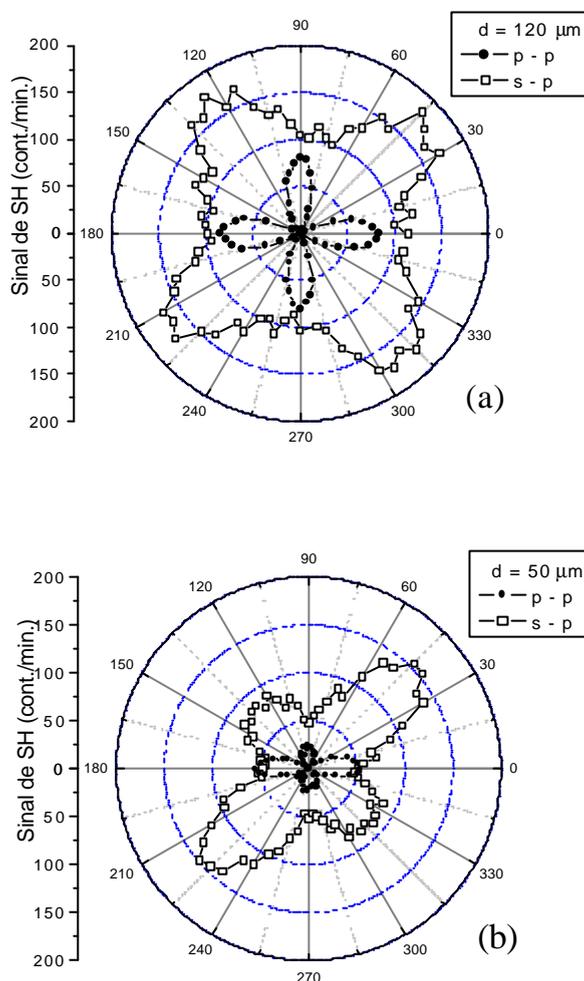
As medidas para a amostra de CLT nas combinações p-p e s-p estão apresentados na figura 3.3.7, as quais foram realizadas em uma cela com 50  $\mu\text{m}$  de espessura. A distribuição azimutal mostra que a polarizabilidade é dominante ao longo da direção de alinhamento, que coincide com o eixo mais alongado das moléculas. Estes resultados concordam perfeitamente com aproximações teóricas e resultados experimentais existentes na literatura para uma camada interfacial e no volume do CL entre superfícies poliméricas esfregadas [37]. Com isso, comprovamos que o arranjo utilizado traz resultados coerentes, e então partimos para as medidas com a amostra de CLL.



**Fig. 3.3.7** Distribuição orientacional azimutal da amostra de CLT, medida para as combinações de polarização p-p e s-p.  $\phi = 0$  coincide com a direção de orientação do CL.

Como observamos uma mudança na inclinação da reta em torno de 80  $\mu\text{m}$  de espessura para a amostra de CLL [s-p na figura 3.3.6(b)], investigamos a ordem azimutal para 120

e 50  $\mu$ m de espessura, ver ...gura 3.3.8. O primeiro resultado interessante refere-se à observação de uma simetria biaxial do sinal de SH, apesar da amostra estar na fase  $N_C$ ; a polarizabilidade apresenta componentes tanto paralelas como perpendiculares à direção de orientação da amostra. Para 120  $\mu$ m de espessura [...gura 3.3.8(a)], estas componentes tem aproximadamente a mesma intensidade, enquanto que, para 50  $\mu$ m de espessura [...gura 3.3.8(b)], a componente perpendicular tem aproximadamente 1/3 da intensidade com relação a paralela. A combinação s-p corresponde à combinação p-p girada de 45 graus.



**Fig. 3.3.8** Distribuição orientacional azimutal da amostra de CLL, medida para as combinações de polarização p-p e s-p.  $\theta = 0$  coincide com a direção de orientação do CL. Para células com (a)  $120 \mu\text{m}$  e (b)  $50 \mu\text{m}$  de espessura.

Lembrando que o sinal de SH é proporcional a polarizabilidade das moléculas do meio, através das medidas de ordem azimutal da Figura 3.3.8, podemos inferir que as componentes da polarizabilidade das micelas paralelas e perpendiculares à direção de

orientação da amostra, são diferentes em 120 e 50  $\mu$ m de espessura. Se esta mudança na polarizabilidade representar fases distintas da amostra de CLL, será possível relacioná-la com a transição de fase ( $N_c$  ;  $N_{bx}$ ) induzida pelo confinamento da amostra. Com este objetivo realizamos medidas com a técnica de Varredura Z.

Para as medidas de Varredura Z foi utilizado um laser contínuo "Nd:YAG" Millennia II da Spectra Physics, com  $\lambda = 532$  nm. Foi utilizado um "chopper" para gerar pulsos de 33 ms sobre a amostra, a qual foi inserida em celas com 200  $\mu$ m de espessura feitas de lâminas de vidro esfregadas. Sabe-se que o esfregamento de lâminas de vidro também induz um eixo preferencial de alinhamento ao CLL, sendo que a orientação da amostra é obtida colocando-se a mesma na presença de um campo magnético intenso ( $\frac{1}{4}$  10 kG) durante uma hora [8].

Foram realizadas medidas na fase  $N_c(35; 0^\circ\text{C})$  e  $N_{bx}(37; 8^\circ\text{C})$ , para duas direções de polarização da luz incidente na amostra, paralelamente e perpendicularmente à direção de orientação ( $n$ ), que coincide com o eixo maior ( $a$ ) das micelas, ver ...gura 3.3.9.

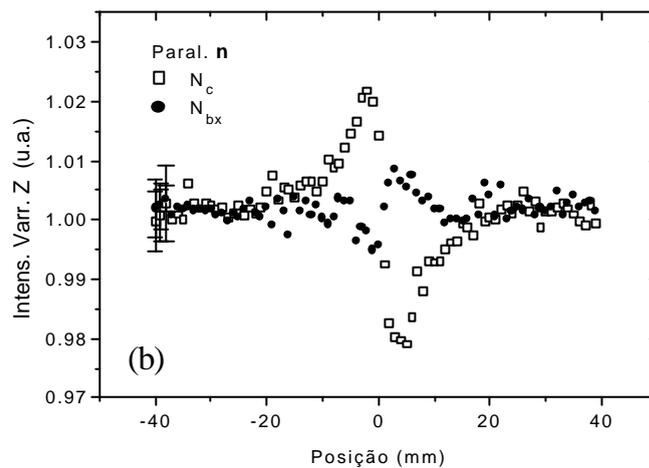
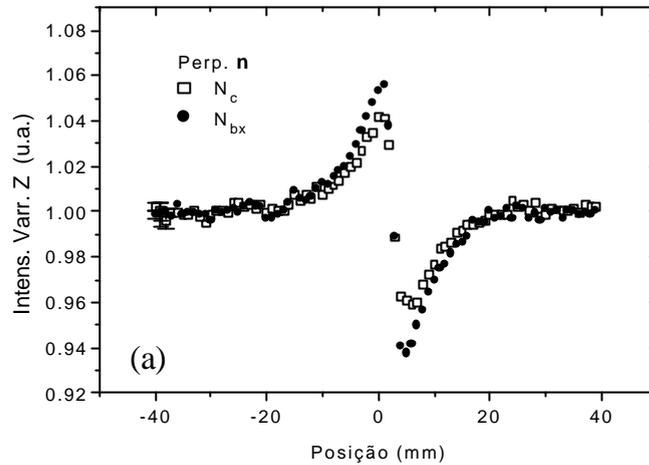


Fig. 3.3.9 Curvas experimentais de Varredura Z, intensidade em função da posição. Com polarização incidente: (a) perpendicular a  $n$  e (b) paralela a  $n$ .

A partir do ajuste das curvas experimentais de Varredura Z (...gura 3.3.9) com as equações (3.24) e (3.25), obtém-se os valores de  $dn_k=dT$  e  $dn_{\perp}=dT$  para cada fase nemática,

ver valores na tabela 3(II).

Tab. 3(II) Valores ajustados de  $dn_k=dT$  e  $dn_{\gamma}=dT$  nas fases liotrópicas  $N_c$  e  $N_{bx}$ .

	$dn_k=dT (x10^i \text{ } ^3K^i \text{ } ^{-1})$	$dn_{\gamma}=dT (x10^i \text{ } ^3K^i \text{ } ^{-1})$
$N_c(35; 0^{\circ}C)$	$i \text{ } 1; 3 \text{ } \S \text{ } 0; 4$	$i \text{ } 1; 5 \text{ } \S \text{ } 0; 4$
$N_{bx}(37; 8^{\circ}C)$	$+0; 064 \text{ } \S \text{ } 0; 008$	$i \text{ } 2; 8 \text{ } \S \text{ } 0; 4$

Na fase  $N_c$ ,  $dn=dT$  apresenta o mesmo sinal (negativo) e aproximadamente o mesmo valor para ambas as direções de polarização incidentes. No entanto, na fase  $N_{bx}$  observa-se uma mudança drástica no valor de  $dn_k=dT$ , que passa a ser positivo. Essa mudança de sinal está relacionada com a inversão da curva de Varredura Z, como pode ser visto na figura 3.3.9, sendo que esta inversão foi previamente observada na fase  $N_{bx}$  para outra mistura liotrópica (DeOH/KL/ $H_2O$ ), e parece representar uma característica da fase [58].

A correlação com os resultados da SHG é direta, a distribuição azimutal simétrica obtida para a espessura de  $120 \text{ } ^{-1}m$ , referente a resposta não-linear paralela e perpendicular à direção de orientação da amostra, condiz perfeitamente com os valores de  $dn=dT$  obtidos nestas direções na fase  $N_c$ . Isso era esperado, visto que as medidas de SHG foram realizadas à temperatura ambiente, onde a amostra liotrópica se encontra na fase  $N_c$ . Para as medidas de SHG realizadas sobre a amostra com  $50 \text{ } ^{-1}m$  de espessura, a ordem azimutal encontrada não era simétrica, a contribuição paralela a n foi bem maior que a perpendicular. Isso corrobora com a inversão do sinal de  $dn_k=dT$  (negativo para positivo) com a amostra na fase  $N_{bx}$ , o que está relacionado com um aumento da polarizabilidade nesta direção. Portanto, o comportamento azimutal observado com a técnica de SHG para a amostra liotrópica com espessura de  $50 \text{ } ^{-1}m$ , é condizente com uma fase  $N_{bx}$  do volume.

Posteriormente, foram realizadas novas medidas com a técnica de SHG durante outro estágio no grupo do Prof. Rasing em função da temperatura, para verificar a variação deste sinal entre as diferentes fases nemáticas. Para isso, preparamos misturas liotrópicas cujas transições ocorrem próximas da temperatura ambiente. O arranjo experimental montado é semelhante ao apresentado na figura 3.3.4, onde as medidas foram feitas por transmissão. A única diferença é que o porta-amostra consistia de uma placa de aque-

cimento/resfriamento, possibilitando o controle de temperatura. Além disso, existia um suporte para montar dois ímãs permanentes, com o objetivo de manter a orientação da amostra durante a variação da temperatura, a qual foi dopada com uma concentração muito pequena de ferro (0,5% vol.). A curva de birrefringência da amostra utilizada está apresentada na Figura 3.3.10, onde identificamos as temperaturas de transição de fase  $N_c$ ,  $N_{bx}$  e  $N_d$ , cujas concentrações são: DeOH = 7; 30%, LK = 28; 33% e H<sub>2</sub>O = 64; 37%, onde a porcentagem é dada em massa. Neste caso, utilizamos uma amostra com DeOH por apresentar um intervalo de fase  $N_{bx}$  maior.

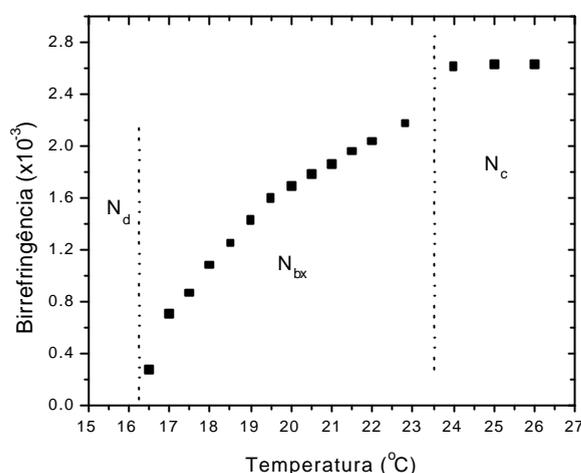


Fig. 3.3.10 Curva de birrefringência em função da temperatura indicando as fases nemáticas, mistura de DeOH/LK/H<sub>2</sub>O.

O resultado da variação do sinal de segundo harmônico com a temperatura (para a amostra acima) está apresentado na Figura 3.3.11. As medidas foram feitas para duas combinações de polarização: p-p e s-p, onde p e s representam polarizações paralela e perpendicular à direção de orientação da amostra, respectivamente. O processo de aquecimento foi feito com intervalos de 0,5 graus/min.

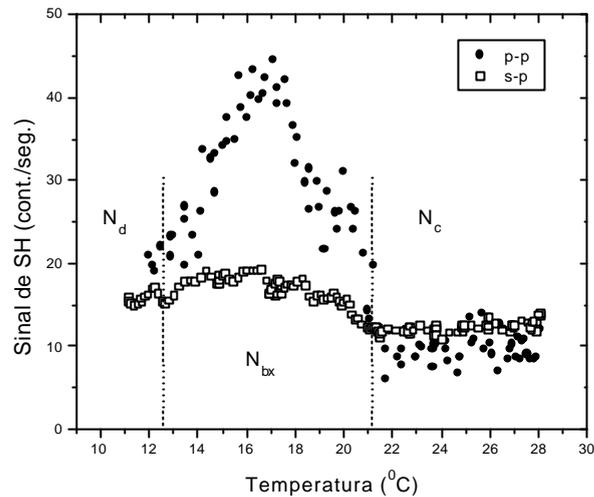


Fig. 3.3.11 Sinal de segundo harmônico em função da temperatura.

Através da ...gura 3.3.11 observa-se que dentro do intervalo de temperaturas da fase  $N_{bx}$ , o sinal de segundo harmônico é maior na direção paralela à orientação da amostra. Comparando-se as ...guras 3.3.10 e 3.3.11, nota-se um pequeno deslocamento ( $\frac{1}{4}$  2°C) para temperaturas menores, das temperaturas de transição nas medidas de segundo harmônico. É preciso salientar que o sistema utilizado não oferecia um controle muito preciso, pois a amostra estava em contato com a placa de aquecimento, mas sem isolamento do ambiente externo. Portanto, não garantindo a mesma temperatura em toda a amostra. No entanto, não sabemos o motivo do sinal de segundo harmônico apresentar um máximo aproximadamente no meio da fase  $N_{bx}$ .

Realizamos medidas de ordem azimutal dentro das fases nemáticas, para comparar com os resultados obtidos no estágio anterior. Estas medidas estão apresentadas na ...gura 3.3.12 para temperaturas de 12°C e 22°C, que representam as fases  $N_d$  e  $N_c$ , respectivamente. Com combinação de polarização p-p, sendo que a amostra estava alinhada em

© = 0°.

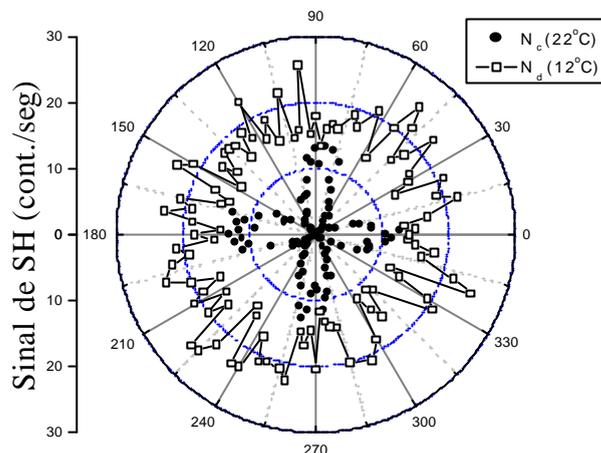


Fig. 3.3.12 Ordem azimutal do sinal de segundo harmônico nas fases  $N_d$  e  $N_c$ . A amostra estava orientada em © = 0°, com combinação de polarização p-p.

Na figura acima, observa-se uma ordem azimutal isotrópica para a fase  $N_d$ , o que é esperado pelo fato do laser atravessar perpendicularmente o plano de alinhamento da amostra, ou seja, o feixe está incidindo na direção do eixo óptico da fase  $N_d$ . Para a fase  $N_c$ , o padrão obtido é exatamente igual ao obtido anteriormente, ver polarização p-p da figura 3.3.8 (a).

As medidas realizadas na fase  $N_{bx}$  apresentavam grandes dispersões dos pontos experimentais e não estão sendo apresentadas. Acreditamos que a impossibilidade de obter medidas azimutais claras na fase  $N_{bx}$  deve-se à um alinhamento não muito homogêneo no volume da amostra. É preciso destacar que nestes experimentos utilizamos "microslides" comerciais de 200  $\mu$ m de espessura e a orientação era mantida com ao auxílio de ímãs permanentes. Testes posteriores mostraram que com o tratamento superficial com polímeros, utilizado anteriormente, induz uma orientação bem mais homogênea. Além disso, nas medidas anteriores, as observações na fase  $N_{bx}$  foram realizadas com espessura de 50  $\mu$ m, para a qual os efeitos superficiais são mais intensos.

Se observarmos na Figura 3.3.11, que no intervalo de temperaturas da fase  $N_{bx}$  o sinal de segundo harmônico é sempre maior no eixo paralelo à direção de orientação da amostra, isso condiz perfeitamente com o padrão da polarização p-p da Figura 3.3.8(b). Lembrando que esta medida foi feita para uma amostra com  $50 \mu\text{m}$  de espessura, confirmando a existência de uma transição de fase ( $N_c$  para  $N_{bx}$ ) devido apenas ao confinamento da amostra.

### 3.4 Considerações finais sobre o estudo com CLLs

Nesta seção apresentamos os estudos realizados em CLLs, que na verdade foram uma continuidade de alguns dos resultados obtidos durante o meu projeto de Mestrado. Resultados anteriores foram analisados à luz de modelos fenomenológicos existentes e novos experimentos foram elaborados para a comprovação das conclusões prévias obtidas. E com isso, ao final deste estudo, foi possível desenhar um panorama bastante interessante sobre o comportamento destes cristais líquidos devido ao seu confinamento.

Inicialmente, é importante destacar a complexidade deste sistema líquido cristalino no que diz respeito à sua interação com superfícies de contorno, formando estruturas bem distintas das encontradas no volume, onde a possibilidade de deslizamento do diretor na camada superficial não pode ser entendida sem a consideração de uma camada finita (de ordem biaxial) que interage diretamente com um campo magnético externo. No que diz respeito à ordem orientacional das micelas no volume, observamos que esta é bastante afetada em condições de confinamento não tão extremas assim ( $50 \mu\text{m}$ ), em comparação com o tamanho micelar que é da ordem de dezenas de ângstrons.

A análise das medidas experimentais do comportamento dinâmico da camada superficial com base no modelo fenomenológico, sugeriram a indução de uma transição de fase  $N_c \rightarrow N_{bx}$  quando a amostra era confinada a  $50 \mu\text{m}$  de espessura. Como as medidas foram realizadas à temperatura ambiente, com a amostra liotrópica na fase  $N_c$ , o único parâmetro responsável por esta transição foi a redução da espessura, ou seja, um efeito induzido puramente devido ao confinamento. Num trabalho anterior, havíamos observado que a mesma amostra liotrópica confinada a  $10 \mu\text{m}$  de espessura, apresentava uma

transição para uma  $N_d$  após aproximadamente 14 horas de confinamento [7].

Obviamente, não é fácil compreender como micelas da ordem de dezenas de nanômetros, podem sofrer uma mudança na sua ordem orientacional quando confinadas a 50 nm de espessura. E na verdade não existe uma explicação direta para isto. É preciso ter em mente que o sistema liotrópico por si só é um sistema dinâmico, onde as micelas não são objetos rígidos e fechados, mas constituem-se de moléculas anfífilas em constante agregação e desagregação. Aliado a isso, precisamos considerar a forma biaxial das micelas, que é aproximadamente a mesma nas três fases nemáticas, diferenciando-se basicamente pela sua ordem orientacional. Especificamente, a mistura liotrópica aqui investigada apresenta micelas com uma baixa anisotropia de forma, como discutido na seção 3.1.

Vamos considerar uma amostra de CLL na fase  $N_c$ , onde as micelas podem rotacionar livremente em torno do eixo de simetria  $a$ . A presença de uma superfície de contorno pode restringir as rotações em torno do eixo  $a$ , das micelas mais próximas. No caso de uma superfície tratada, a direção do eixo  $a$  também pode ser fixada, resultando em uma camada biaxial próximo à superfície. No entanto, longe da mesma a fase  $N_c$  é preservada. O mesmo ocorre se existir uma superfície de contorno também do outro lado (que é o caso de uma cela). Dessa forma, acreditamos que devido à dinâmica intrínseca do sistema, essa ordem biaxial pode se propagar por uma distância maior dentro do volume, resultando em uma ordem biaxial em toda a amostra. O indício mais concreto da existência de uma mesma ordem orientacional em toda a amostra para 50 nm de espessura, foi a necessidade de utilizar um perfil que considera a amostra como uma única camada deslizando na direção do campo magnético, para o ajuste das curvas experimentais de transmitância.

A comprovação da existência desta transição de fase ( $N_c \rightarrow N_{bx}$ ) devido ao confinamento da amostra, foi feita com medidas utilizando técnicas de óptica não-linear, que classificamos como medidas diretas da transição, ao contrário das medidas dinâmicas que eram indiretas. Esta transição deve ocorrer para espessuras abaixo de 100 nm, basta observar a mudança de ordem orientacional na medida de intensidade de SH em função da espessura [Figura 3.3.6(b)]. A aplicação conjunta das técnicas de SHG e Varredura Z, foi possível apenas devido ao estudo da equação de Vuks (realizado por outros autores), que relaciona a variação do índice de refração com a temperatura e a polarizabilidade do

meio. Com relação às medidas de SHG, é importante enfatizar que foi a primeira vez que esta técnica foi aplicada com sucesso em sistemas liotrópicos, oferecendo inúmeras possibilidades de aplicação em sistemas biológicos similares ao liotrópico, como membranas.

Concluindo este trabalho sobre CLLs, a utilização de várias técnicas experimentais e aproximações teóricas nos permitiu concluir que é possível induzir uma transição de fase ( $N_c$   $\rightarrow$   $N_{bx}$ ) quando a amostra liotrópica é confinada abaixo de  $\frac{1}{4} \cdot 80^{-1}$  m de espessura. Com isso desenha-se um novo cenário entre CLLs e CLTs: uma transição de fase induzida aos liotrópicos em condições não extremas de confinamento, o que se esperaria para termotrópicos apenas em escalas submicrométricas.

# Bibliogra...a

- [1] M.C. Holmes, and J. Charvolin, *J. Phys. Chem.* **88**, 810 (1984).
- [2] E.A. Oliveira, A.M. Figueiredo Neto, and G. Durand, *Phys. Rev. A* **44**, R825 (1991).
- [3] A. Rapini, and M. Papoular, *J. Phys. Colloq. (Paris)* **30**, C4-54 (1964).
- [4] A.M. Ribas, L.R. Evangelista, A.J. Palangana, and E.A. Oliveira, *Phys. Rev. E* **51**, R5204 (1995).
- [5] L.M. Vega, J.J. Bonvent, G. Barbero, and E.A. Oliveira, *Phys. Rev. E* **57**, R3715 (1998).
- [6] Ivan H. Bechtold, "Efeitos de Superfície de Contorno na Orientação de Cristais Líquidos Liotrópicos", *Dissertação de Mestrado do Instituto de Física da USP* (2000).
- [7] J.J. Bonvent, I.H. Bechtold, M.L. Vega, and E.A. Oliveira, *Phys. Rev. E* **62**, 3775 (2000).
- [8] I.H. Bechtold, M.L. Vega, J.J. Bonvent, and E.A. Oliveira, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **391**, 95 (2003).
- [9] V.L. Lorman, E.A. Oliveira, and B. Metout, *Phys. Lett. A* **231**, 283 (1997).
- [10] V.L. Lorman, E.A. Oliveira, and B. Metout, *Phys. B* **262**, 55 (1999).
- [11] I.H. Bechtold, J.J. Bonvent, and E.A. Oliveira, *Phys. Rev. E* **65**, 011704 (2002).

- [12] I.H. Bechtold, S.L. Gómez, J.J. Bonvent, E.A. Oliveira, J. Hohlfeld, and Th. Rasing, *Phys. Rev. E* **65**, 061707 (2004).
- [13] P.G. de Gennes, "The Physics of the Liquid Crystals", 2nd ed., Clarendon, Oxford, (1993).
- [14] Y. Galerne, and J.P. Marcerou, *J. Physique* **46**, 589 (1985).
- [15] Richard Alben, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 778 (1973).
- [16] E.A. Oliveira, L. Liebert, and A.M. Figueiredo Neto, *Liq. Cryst.* **5**, 1669 (1989).
- [17] Y. Galerne, A.M. Figueiredo Neto, and L. Liebert, *J. Chem. Phys.* **87**, 1851 (1987).
- [18] E.A. Oliveira, and A.M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. E* **49**, 629 (1994).
- [19] R.F. Turchiello, and E.A. Oliveira, *Phys. Rev. E* **54**, 1618 (1996).
- [20] Elisabeth Andreoli de Oliveira, *Brazilian Journal of Physics* **28**, 339 (1998).
- [21] E.B. Priestley, P.J. Wojtowicz, and P. Sheng, "Introduction to Liquid Crystals" seção 8.3, Plenum Press, New York, (1979).
- [22] L.D. Landau, and I.M. Khalatnikov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **96**, 469 (1954) [tradução em Inglês: "Collected Papers of L.D. Landau", Pergamon, Oxford, 1965]; L.D. Landau and E.M. Lifshitz, "Statistical Physics", Pergamon, Oxford, 1958.
- [23] E. Zhou, M. Stefanov, and A. Saupe, *J. Chem. Phys.* **88**, 5137 (1988).
- [24] Edward Collett, "Polarized light: fundamentals and applications", New York: Marcel Dekker, (1993).
- [25] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, and G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118 (1961).
- [26] N. Bloembergen, and P.S. Pershan, *Phys. Rev.* **128**, 606 (1962).

- [27] N. Bloembergen, and Y.R. Shen, "Proc. Phys. Quantum Electron. Conf.", Puerto Rico, pp. 119-28 (1965).
- [28] N. Bloembergen, R.K. Chang, and C.H. Lee, Phys. Rev. Lett. **16**, 986 (1966); C.H. Lee, R.K. Chang, and N. Bloembergen, Phys. Rev. Lett. **18**, 167 (1967); N. Bloembergen, R.K. Chang, S.S. Jha, and C.H. Lee, Phys. Rev. Lett. **174**, 813 (1968).
- [29] M. Fleischmann, P.J. Hendra, and A.J. McQuillan, Chem. Phys. Lett. **26**, 163 (1974).
- [30] C.K. Chen, A.R.B. de Castro, and Y.R. Shen, Phys. Rev. Lett. **46**, 145 (1981).
- [31] C.K. Chen, T.F. Heinz, D. Ricard, and Y.R. Shen, Phys. Rev. Lett. **46**, 1010 (1981); e Phys. Rev. B **27**, 1965 (1983).
- [32] Y.R. Shen, (Review Article) Nature **337**, 519 (1989).
- [33] Y.R. Shen "The Principles of Nonlinear Optics", Berkeley, Wiley-Interscience (1984).
- [34] Amnon Yariv "Optical Electronics in Modern Communications" 5 ed., Oxford (1996).
- [35] Y.R. Shen, Annu. Rev. Phys. Chem. **40**, 327 (1989).
- [36] P. Guyot-Sionnest, W. Chen, and Y.R. Shen, Phys. Rev. B **33**, 8254 (1986); P. Guyot-Sionnest, and Y.R. Shen, Phys. Rev. B **35**, 4420 (1987).
- [37] M.B. Feller, W. Chen, and Y.R. Shen, Phys. Rev. A **43**, 6778 (1991).
- [38] M. Barmantlo, N.A.J.M. van Aerle, R.W.J. Hollering, and J.P.M. Damen, J. Appl. Phys. **71**, 4799 (1992).
- [39] P. Guyot-Sionnest, H. Hsiung, and Y.R. Shen, Phys. Rev. Lett. **57**, 2963 (1986).
- [40] W. Chen, M.B. Feller, and Y.R. Shen, Phys. Rev. Lett. **63**, 2665 (1989).
- [41] I. Drevensek Olenik, M.W. Kim, A. Rastegar, and Th. Rasing, Phys. Rev. E **61**, R3310 (2000).

- [42] S.G. Grubb, M.W. Kim, Th. Rasing, and Y.R. Shen, *Langmuir* 4, 452 (1988).
- [43] M. Sheik-Bahae, A.A. Said, and E.W. van Stryland, *Opt. Lett.* 14, 955 (1989).
- [44] M. Sheik-Bahae, D.C. Hutchings, D.J. Hagan, and E.W. van Stryland, *IEEE J. Quant. Electr.* QE-27, 1296 (1991).
- [45] P. Palay-Muhoray, H.J. Yuan, L. Li, M.A. Lee, J.R. de Salvo, T.H. Wei, M. Sheik-Bahae, D.J. Hagan, and E.W. van Stryland, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 207, 291 (1991).
- [46] R.K. Meyer, R.E. Benner, Z.V. Vardeny, X. Wei, J.B. Lin, and T. Barton, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 256, 605 (1994).
- [47] L.C. Oliveira, and S.C. Zilio, *Braz. J. Phys.* 24, 498 (1994).
- [48] Sergio L. Gómez, "Determinação e Caracterização de Propriedades Ópticas Não-Lineares de Cristais Líquidos Liotrópicos Utilizando a Técnica de Varredura Z", Tese de Doutorado do Instituto de Física da USP (2000).
- [49] Fábio L.S. Cuppo, "Estudo da Não-Linearidade óptica de Origem Térmica em Cristais Líquidos Liotrópicos e seu Comportamento nas Visinhanças de Transições de Fase", Tese de Doutorado do Instituto de Física da USP (2002).
- [50] Sarah Isabel P.M. do N. Alves, "Termodifusão de Colóides Magnéticos: o Efeito Soret", Tese de Doutorado do Instituto de Física da USP (2003).
- [51] J.P. Gordon, R.C.C. Leite, R.S. Moore, S.P.S. Porto, and J.R. Whinnery, *J. Appl. Phys.* 36, 3 (1965).
- [52] C.A. Carter, and J.M. Harris, *Appl. Opt.* 23, 476 (1984).
- [53] J.R.D. Pereira, A.J. Palangana, A.M. Mansanares, E.C. da Silva, A.C. Bento, and M.L. Baesso, *Phys. Rev. E* 61, 5410 (2000).
- [54] J.R.D. Pereira, A.M. Mansanares, A.J. Palangana, and M.L. Baesso, *Phys. Rev. E* 64, 012701 (2001).

- [55] M.F. Vuks, *Opt. Spectrosk.* 20, 644 (1966), [*Opt. Spectrosc.* 20, 361 (1966)].
- [56] I.C. Khoo, and S.T. Wu, "Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals", World Scientific, Singapore (1993).
- [57] J.R.D. Pereira, A.M. Mansanares, A.J. Palangana, M.L. Baesso, A.A. Barbosa, and P.R.G. Fernandes, *Phys. Rev. E* 64, 062701 (2001).
- [58] F.L.S. Cuppo, S.L. Gómez, and A.M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. E* 67, 051711 (2003).

## Capítulo 4

# Conclusões gerais e perspectivas

Os resultados obtidos com a realização deste projeto foram bastante positivos e permitiram a compreensão de fenômenos importantes relacionados à ordem orientacional dos cristais líquidos devido a tratamentos de superfícies e confinamento da amostra. O projeto também proporcionou o aprendizado e manuseio de diversas técnicas experimentais (como microscopias de varredura: AFM, EFM e SNOM; e técnicas ópticas lineares e não-lineares), além de trabalhar com materiais variados como cristais líquidos, polímeros e surfactantes. É importante salientar que os estágios realizados no exterior com o apoio financeiro da FAPESP foram de suma importância no desenvolvimento desta tese, favorecendo o início de colaborações científicas com estes grupos de pesquisa.

As conclusões mais relevantes obtidas, bem como as perspectivas futuras, serão relacionadas a seguir respeitando o método de apresentação dos Capítulos 2 e 3, onde os trabalhos foram divididos de acordo com a categoria de cristais líquidos: termotrópicos e liotrópicos, respectivamente.

Com relação aos CLTs, através de medidas de EFM observamos que o processo de esfregamento pode induzir cargas superficiais em filmes poliméricos, dependendo da natureza do polímero. Os resultados nos permitiram concluir que a presença de cargas superficiais desestabiliza a orientação do CL no volume da amostra, mas contribui para a energia de ancoramento do sistema, o que concorda com previsões teóricas existentes na literatura. Com isso, elucidou-se que no processo de esfregamento de superfícies poliméricas, as cargas estáticas são outro fator que deve ser considerado como mecanismo de

alinhamento do CL, juntamente com as interações elásticas e moleculares. Este é um resultado que tem grande importância para produção de mostradores digitais, onde o tratamento de superfície ainda baseia-se no esfregamento de filmes poliméricos.

O uso de polímeros fotosensíveis permitiu a gravação de relevo com período controlado (profundidade dos canais e periodicidade), e permitiu ainda a verificação de efeitos de competição entre o alinhamento induzido ao CL pelos canais da grade de relevo e o alinhamento induzido pelos grupos azo-corantes, que pode levar a diferentes estados orientacionais. A competição entre estes dois mecanismos de alinhamento abre novas possibilidades de exploração dos estados orientacionais e sua estabilidade para aplicação em dispositivos eletro-ópticos. Através dos experimentos realizados com o SNOM, foi demonstrado que é possível induzir localmente foto-orientação do filme com grupos azobenzeno, gravando microtexturas. A gravação de texturas pode ser explorada para gerar padrões na escala nanométrica, que poderia ser utilizada para armazenamento óptico. Em contato com o CL, a gravação de microtexturas pode ser empregada para fabricação de dispositivos bi-estáveis, assunto que será objetivo de investigações futuras.

Nestes estudos, pretendemos utilizar também o HEMA-DR1, que é uma variação do HEMA-DR13. A diferença estrutural entre os dois é que no DR1 o Cloro (Cl) ligado ao cromóforo é substituído por um Hidrogênio (H), o que não causa grande variação nas propriedades de fotoalinhamento. Uma vantagem disso, é que os filmes gerados com o DR1 são mais transparentes, o que é uma condição essencial para futuras aplicações tecnológicas. Além destes polímeros, pretendemos ainda utilizar o MMA-DR13 (poli{(metacrilato de metila)-co-[4'-[[2-(metacrilóiloxi)etil]etilamino]-2-cloro-4-nitroazobenzeno]}), MMA-DR1 e o PS119<sup>®</sup> que é uma marca registrada da Aldrich.

A partir de diferentes tipos de tratamentos de superfície, tais como deposição de OTE, deposição de "Teflon" e esfregamento com esferas de sílica foi possível produzir substratos microtexturizados alternando regiões de orientação homeotrópica com regiões de orientação planar ou planar degenerado, com periodicidade controlada na escala micrométrica e sub-micrométrica. Esses métodos de preparação de substratos microtexturizados podem ser úteis na fabricação de dispositivos eletro-ópticos.

Para um substrato microtexturizado homeotrópico-planar degenerado observamos o

estado de equilíbrio Y Z esperado teoricamente para periodicidades da ordem de centenas de nanômetros, e investigamos a possibilidade de uma transição de fase para o estado X, induzido pela variação do período, da temperatura e pela aplicação de um campo elétrico externo. Procuramos as condições experimentais que nos permitissem observar a transição prevista teoricamente; no entanto, essa transição não foi observada. Acreditamos que a energia de ancoramento efetiva nos experimentos possa ser maior que a energia de ancoramento considerada nas simulações que levaram à previsão dos valores críticos de periodicidade, temperatura e voltagem aplicada, tornando o estado Y Z de difícil acesso. Seria interessante se as simulações pudessem ser realizadas levando-se em conta outros valores possíveis para o acoplamento do CL com a superfície.

No caso dos CLLs, utilizando um modelo fenomenológico, investigamos o comportamento dinâmico de reorientação quando um campo magnético é aplicado na amostra. Este modelo relaciona mudanças no comportamento dinâmico da camada superficial com a fase exibida no volume da amostra. Analisando a dinâmica da camada superficial para diferentes espessuras de celas foi possível sugerir a existência de uma transição de fase  $N_c \propto N_{bx}$  devido apenas ao confinamento da amostra liotrópica. Esta descoberta surpreendente foi comprovada com medidas diretas da transição, utilizando técnicas ópticas não-lineares. A importância disso, deve-se ao fato que em sistemas liotrópicos a espessura da amostra é outro parâmetro que deve ser levado em conta.

É importante enfatizar que a técnica de geração de segundo harmônico foi pela primeira vez bem sucedida no estudo de sistemas liotrópicos. Podemos citar como perspectivas a investigação desta transição de fase na mistura liotrópica DeOH/LK/H<sub>2</sub>O, pois este sistema apresenta micelas com anisotropia de forma maior que o sistema DaCl/LK/H<sub>2</sub>O, e portanto, pode-se investigar se esta transição é facilitada pela forma dos agregados micelares. Outro estudo interessante que pode ser aprofundado é o acompanhamento da variação do sinal de segundo harmônico com a temperatura da amostra liotrópica, seguindo as transições de fases, e dessa forma, obter informações sobre a polarizabilidade das micelas de acordo com a fase que a amostra exhibe.