



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

Curso Associado de Doutorado em Física
UEM/UEL

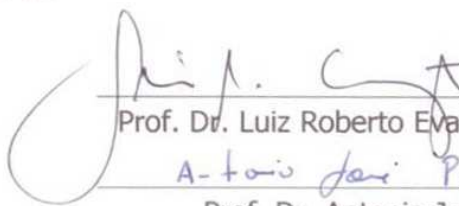
Hercília Alves Pereira

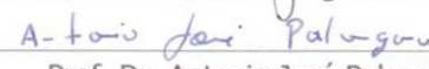
EFEITO DA ADSORÇÃO IÔNICA SELETIVA NA ENERGIA DE ANCORAMENTO E NA ORIENTAÇÃO MOLECULAR DE CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS

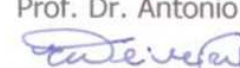
Este exemplar compreende a
redação final da tese de doutorado
defendida pela Hercília Alves Pereira.

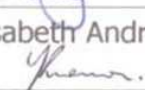
Maringá, 18 de dezembro de 2003.


Banca Examinadora:


Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista – presidente


Prof. Dr. Antonio José Palangana


Profa. Dra. Elisabeth Andreoli de Oliveira


Prof. Dr. Gilberto Medeiros Kremer


Prof. Dr. Renio dos Santos Mendes

Maringá-PR., dezembro/2003.

Resumo

A influência da adsorção iônica seletiva na energia de ancoramento de cristais líquidos nemáticos é investigada. O fenômeno de adsorção é responsável por uma separação dos íons no líquido. A essa separação está ligada uma distribuição espacial de campo elétrico no interior da amostra. O acoplamento desse campo com as propriedades dielétricas e flexoelétricas do cristal líquido dá origem a uma densidade de energia (dielétrica), localizada nas vizinhanças das superfícies que limitam o meio, em escala mesoscópica. Esta energia pode ser considerada como uma energia de superfície, que renormaliza a parte anisotrópica da energia interfacial (energia de ancoramento). Neste trabalho, apresentamos um tratamento teórico para o fenômeno de adsorção iônica seletiva, fazendo uso de um modelo recentemente proposto para o fenômeno. O foco do trabalho é a investigação do efeito da energia de adsorção iônica na energia de ancoramento e nas propriedades orientacionais do meio. Inicialmente, o modelo completo, válido para amostras de espessuras arbitrárias, é resolvido numericamente, e as dependências com a espessura da amostra, d , e com a energia de adsorção, A , são estabelecidas. Em seguida, o modelo é resolvido exatamente para o caso de amostras de grande espessura (i.e., $d \gg \lambda_D$, onde λ_D é o comprimento de Debye). Obtém-se, nesse limite, uma distribuição espacial exata para o campo elétrico. Empregando essa solução exata, a correção à energia de ancoramento, proveniente do fenômeno de adsorção iônica seletiva, é estabelecida de modo analítico. Por fim, os campos críticos (de origem iônica), responsáveis pela desestabilização do alinhamento uniforme, são determinados de maneira rigorosa, por meio da solução exata do problema de autovalores.

Conteúdo

1	Introdução	4
2	Propriedades fundamentais dos cristais líquidos nemáticos	13
2.1	Principais características de cristais líquidos	13
2.1.1	Liotrópicos	13
2.1.2	Termotrópicos	14
2.2	Parâmetro de ordem microscópico	16
2.3	Parâmetro de ordem macroscópico	18
2.4	Contribuição elástica à densidade de energia	18
2.4.1	Ancoramento forte	24
2.4.2	Ancoramento fraco	24
2.5	Contribuição dielétrica e flexoelétrica à densidade de energia	25
2.5.1	Importância prática do ancoramento	28
2.5.2	Métodos de orientação	29
2.5.3	Energia de superfície proposta por Rapini-Papoular	30
3	Adsorção Iônica e a Teoria de Poisson-Boltzmann	35
3.1	Adsorção	35

3.2	Adsorção iônica	36
3.3	Isoterma de Langmuir	36
3.4	Equação de Poisson-Boltzmann	40
3.4.1	Transição de Fréedericksz	43
3.5	Instabilidades induzidas na orientação molecular pelo campo elétrico de superfície	43
3.5.1	O Modelo para uma amostra semi-infinita	44
3.5.2	Solução em série e o problema de auto-valores	47
3.6	Efeito do gradiente flexoeétrico e a dependência da energia de ancoramento com a espessura da amostra	49
4	Modelo para adsorção iônica seletiva	55
4.1	O Modelo geral	55
4.1.1	Regime da baixa voltagem	60
4.1.2	Regime de alta voltagem	61
4.1.3	Densidade de carga superficial	61
4.1.4	Contribuição dielétrica para a energia de ancoramento	64
4.2	Solução exata no limite $d \gg \lambda_D$	74
4.3	Renormalização da energia de ancoramento	79
5	Reanálise das instabilidades induzidas na orientação molecular pelo campo elétrico de superfície	87
5.1	O Modelo para uma amostra de espessura d	87
5.2	Determinação do campo crítico	89

1. Introdução

Como as de qualquer outro sistema, na física da matéria condensada, as propriedades de interface dos cristais líquidos são bastante complexas. Do ponto de vista das aplicações desses materiais, é de grande importância o conhecimento da orientação molecular do meio, quando em contato com um substrato sólido. O alinhamento uniforme de cristais líquidos, nesse caso, é crucial, por exemplo, nas aplicações tecnológicas envolvendo mostradores (*displays*) ou outros dispositivos. Em geral, as propriedades de superfície e, de modo particular, as características do ancoramento molecular de cristais líquidos tornam-se importantes no desempenho desses dispositivos, pois a maior ou menor intensidade desse ancoramento, nesses materiais, afeta de maneira decisiva as propriedades críticas (orientacionais) da amostra. Embora haja muitos resultados fenomenológicos nessa área, uma compreensão satisfatória da origem da energia de superfície em cristais líquidos nemáticos é, ainda, objeto de investigação, tanto teórica quanto experimental [1, 2]. Especificamente, deve-se mencionar o fato experimental de que, em muitas amostras, a energia de ancoramento do cristal líquido nemático revela-se dependente das suas espessuras [2, 3]. Além disso, essa mesma energia de ancoramento mostra-se, em outros experimentos, também dependente da tensão aplicada ao sistema [4]. Essas duas dependências ilustram bem o que se afirmava acima: a origem da energia de ancoramento em cristais líquidos nemáticos está longe de poder considerar-se como um problema completamente resolvido. É verdade, porém, que, do ponto de vista fenomenológico, há uma série de resultados bem estabelecidos, válidos em contextos bem gerais, que permitem uma boa - embora, repita-se, longe de se considerar definitiva - compreensão dos principais mecanismos que podem contribuir

para o surgimento de uma energia de ancoramento efetiva. Especificamente, para explicar a dependência da energia de ancoramento com a espessura encontrada em muitos sistemas, o fenômeno da adsorção seletiva vem sendo invocado na última década [5-8]. De fato, a influência da adsorção seletiva de íons na energia de ancoramento vem sendo discutida por diversos autores, nos últimos anos [3, 4, 9-14].

De acordo com esse ponto de vista [6, 7], o fenômeno de adsorção é responsável por uma separação dos íons no interior do líquido. A essa separação está conectado o surgimento de um campo elétrico espacialmente dependente, que é muito intenso nas vizinhanças da superfície, mas que decai rapidamente à medida que se afasta o ponto de observação. Ora, esse campo se acopla às propriedades dielétricas e flexoeétricas do meio líquido-cristalino, dando origem a uma série de efeitos importantes sobre a orientação molecular do meio.

Uma das principais conseqüências da presença desse campo, e de seu acoplamento às propriedades dielétricas do meio, é o surgimento de uma densidade de energia dielétrica, localizada nas vizinhanças das superfícies, em escala de comprimento de dimensões mesoscópicas. Essa energia adicional pode ser considerada como uma energia de superfície. Portanto, deve ser levada em conta quando a energia de ancoramento é avaliada em uma amostra real. Essa contribuição, de fato, renormaliza a parte anisotrópica da energia interfacial que é característica da interface cristal líquido - substrato. A distribuição do campo ao longo da amostra e sua conexão com a energia de adsorção vem sendo discutida por alguns autores, mais recentemente [8, 15-17]. No caso em que o fenômeno de adsorção seletiva não está presente, o efeito discutido acima também não é observado.

Um outro efeito - sempre conectado à presença do campo elétrico de superfície - é desestabilização do alinhamento uniforme em células nemáticas cujas superfícies tenham sido tratadas para assegurarem (em geral por ne-

cessidades práticas, ligadas ao funcionamento de dispositivos) essa uniformidade. Em vista da pronta resposta do sistema à ação de campos externos, o alinhamento é fortemente influenciado por esses efeitos de superfície. Na verdade, esses campos podem ser responsáveis pelas chamadas transições de Fréedericksz espontâneas, que, em última análise, seriam induzidas por campos elétricos de superfície. De fato, Chuvyrov e colaboradores [18, 19] e Blinov e Sonin [20] observaram que certas amostras espessas apresentavam transição de orientação acima de uma certa espessura crítica $d = d_C$. A esse fenômeno denominou-se transição de Fréedericksz espontânea. O fenômeno foi conectado à polarização elétrica de superfície [21-23]. De acordo com o que se discute nas Refs. [22] e [23], a orientação homeotrópica uniforme torna-se instável por causa da contribuição eletrostática, ligada à polarização de superfície, que desestabiliza o alinhamento uniforme. Esse ponto de vista foi discutido em detalhes por Barbero e Durand [5], embora fazendo uso de uma teoria aproximada para o fenômeno de adsorção.

O fenômeno de adsorção está presente em muitos sistemas na física e na química e foi objeto de diversos estudos, desde os trabalhos pioneiros de Langmuir e Stern, entre outros [24]. Muitos modelos teóricos têm sido propostos para o tratamento do problema, notadamente no contexto da física dos cristais líquidos. Esses modelos, em geral, admitem que a distribuição estatística relevante seja a de Maxwell-Boltzmann [7, 9, 11]. Efetivamente, se as interações entre as partículas vizinhas forem significativas, a adsorção tende a uma saturação controlada pelas próprias interações. Entretanto, naqueles casos em que as interações não podem ser negligenciadas, o problema é bastante difícil e deve ser afrontado por outros meios [25].

O fato concreto é que, apesar de algumas limitações, essa abordagem clássica do problema é bastante útil quando se esta às voltas com sistemas diluídos ou que, para efeitos práticos, possam ser considerados como tais (quando o número de partículas potencialmente adsorvíveis pode ser considerado como pequeno relativamente ao número de sítios adsorventes), ao

menos em primeira aproximação. Nesse caso, repetimos, a abordagem clássica funciona bem.

Muito recentemente, um modelo completo para a adsorção de partículas em um líquido isotrópico foi proposto [8, 17] e aplicado ao caso dos cristais líquidos. A relevância do modelo vem sendo investigada em muitos dos contextos experimentais acima mencionados. De fato, foi possível, entre outras coisas, explicar a resposta eletro-óptica assimétrica em uma célula nemática, para a qual há evidência de certas polarizações internas [26]. Por outro lado, a determinação experimental dos coeficientes flexoelétricos e da polarização de superfície [27] foi questionada, à luz do modelo, justamente por não levar em conta a presença de íons no meio nemático e a sua importante contribuição para o campo elétrico no interior da amostra [28].

Neste trabalho, consideramos o problema da adsorção iônica no contexto desses modelos recentemente propostos. Nossa atenção estará voltada à influência da energia de adsorção sobre a energia de ancoramento e sobre a instabilidade da orientação molecular uniforme, imposta ao meio nemático pelo tratamento da superfície.

A análise representa um avanço relativamente aos resultados estabelecidos precedentemente, pois o modelo utilizado é o mais completo até agora proposto na literatura dos cristais líquidos. Investigamos a influência da energia de adsorção na energia de ancoramento de uma célula nemática de espessura d em duas etapas. Na primeira, um conjunto de quatro equações não lineares - que compõem o modelo - é abordado numericamente, com o intuito de determinar a precisa distribuição espacial do campo elétrico no interior da amostra. O que se mostra, de maneira concludente, é que a ordem de grandeza da contribuição à energia de ancoramento, proveniente da presença dos íons no meio nemático, pode ser comparável à ordem de grandeza da energia de ancoramento encontrada experimentalmente. Em outras palavras, trata-se de uma contribuição que não pode ser negligenciada se quiser, de

fato, ter uma descrição mais precisa do que ocorre em uma amostra real. Numa segunda etapa, a distribuição de campo elétrico é obtida em forma analítica para o caso em que a espessura da amostra, d , possa ser considerada como muito maior do que o comprimento de Debye, λ_D . Essa situação é a mais comumente encontrada (a exceção são os filmes muito finos de cristais líquidos). Assim, o resultado exato adquire uma grande importância, tanto conceitual, pela beleza e a generalidade de que se reveste, quanto do ponto de vista de seu uso para a análise de resultados experimentais. Esse resultado exato permitiu-nos estabelecer a expressão exata para a contribuição do campo elétrico - daquele efetivamente presente na amostra -, para a energia de ancoramento. Este é, certamente, o resultado mais importante deste trabalho [29].

Com a expressão exata para o campo elétrico, retomamos o problema das instabilidades induzidas na orientação uniforme de um nemático em contato com o substrato sólido. Dadas as dificuldades matemáticas que surgem numa abordagem do problema das instabilidades, esse problema foi tratado, nos últimos anos, por meio de vários métodos. Num primeiro momento, o problema foi abordado por meio de uma técnica variacional, considerando que a distribuição do campo tivesse uma forma exponencial decrescente com a distância à parede que limita o meio [30]. Ainda com essa aproximação para o campo elétrico, um método mais preciso foi desenvolvido para o caso de um meio semi-infinito, fazendo uso de solução por séries de potência para a determinação dos campos críticos geradores das instabilidades [31]. A partir da distribuição de campo elétrico obtida neste trabalho, o problema foi reanalisado. Na verdade, também o problema de auto-valores foi resolvido de maneira exata, e a solução foi expressa em termos da função hipergeométrica, com condições de contorno apropriadas. Foi possível estabelecer uma expressão analítica para as voltagens críticas, tanto como função da espessura da amostra, como quanto em função da energia de adsorção característica do substrato que a limita [32].

A organização desta tese, em linhas gerais, é a seguinte:

As principais características dos cristais líquidos nemáticos são apresentadas no segundo capítulo. Como nosso trabalho é direcionado ao problema da adsorção iônica, introduzimos, no terceiro capítulo, conceitos essenciais à compreensão do problema de adsorção iônica. No quarto capítulo é apresentado um modelo para adsorção iônica seletiva. O efeito do campo elétrico de superfície gerado por adsorção iônica sobre a orientação molecular de cristais líquidos nemáticos é mostrado no capítulo quinto. E, por fim, no sexto capítulo as principais conclusões deste trabalho são apresentadas.

Bibliografia

- [1] B. Jerome, Rep. Prog. Phys. **54**, 391 (1991).
- [2] L. M. Blinov, A. Yu. Kabayenkov and A. A. Sonin, Liq. Cryst. **5**, 645 (1989).
- [3] O. A. Gomes, R. C. Falcão e O. N. Mesquita, Phys. Rev. Lett. **86**, 2577 (2001).
- [4] G. Strangi, C. Versace and N. Scaramuzza, Appl. Phys. Lett. **78**, 2455 (2001).
- [5] G. Barbero and G. Durand, Liq. Cryst. **2**, 401 (1982).
- [6] G. Barbero and G. Durand, J. Phys. (France) **51**, 281 (1990).
- [7] A. L. Alexe-Ionescu, G. Barbero and A. G. Petrov, Phys. Rev. E **48**, R1631 (1993).
- [8] G. Barbero, A. K. Zvezdin and L. R. Evangelista, Phys. Rev. E **59**, 1846 (1999).
- [9] V. G. Nazarenko and O. D. Lavrentovich, Phys. Rev. E **49**, R990 (1994).
- [10] U. Kuhnau, A. G. Petrov, G. Klose and H. Schmiedel, Phys. Rev. E **59**, 578 (1999).
- [11] V. G. Nazarenko, V. M. Pergamenschik, O. V. Koval'chuk, A. B. Nych, and B. I. Lev, Phys. Rev. E **60**, 5580 (1999).
- [12] V. S. U. Fazio and L. Komitov, Europhysics Lett. **46**, 38 (1999).

- [13] V. S. U. Fazio, F. Nannelli, and L. Komitov, Phys. Rev. E **63**, 061712 (2001).
- [14] R. Meister and B. Jerome, J. of Appl. Phys. **86**, 2473 (1999).
- [15] V. Kralj-Iglic and A. Iglic, J. Phys. II **6**, 477 (1996).
- [16] K.Bohinc, V. Kralj-Iglic and A. Iglic, Electrochimica Acta, **46**, 3033 (2001).
- [17] L. R. Evangelista and G. Barbero, Phys. Rev. E **64**, 021101, (2001).
- [18] A. N. Chuvyrov and A. V. Lachirov, Sov. Phys. JETP **47**, 749, (1978).
- [19] A. N. Chuvyrov, Sov. Phys. Crystallog. **25**, 188 (1980).
- [20] L. M. Blinov and A. A. Sonin, Sov. Phys. JETP **60**, 272 (1984).
- [21] A. N. Chuvyrov, A. A. Sonin and A. D. Zhakirov, Sov. Phys. Solid State **18**, 1797 (1976).
- [22] A. V. Kaznachev and A. A. Sonin, Sov. Phys. Solid State **25**, 528 (1983).
- [23] A. A. Sonin and A. V. Kaznachev, Sov. Phys. Solid State **26**, 486 (1984).
- [24] A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, (Wiley, New York, 1997).
- [25] G. Barbero, F. Batalioto and L. R. Evangelista, Phys. Lett. A **283**, 257 (2001).
- [26] G. Strangi, D. E. Lucchetta, E. Cazzanelli, N. Scaramuzza, C. Versace, and R. Bartolino, Appl. Phys. Lett. **74**, 534 (1999).
- [27] A. Mazzulla, F. Ciuchi, and J. R. Sambles, Phys. Rev. E **64**, 021708 (2001)
- [28] G. Barbero and L. R. Evangelista, Phys. Rev. E **68**, 023701 (2003).

- [29] H. A. Pereira, F. Batalioto and L. R. Evangelista, Phys. Rev. E **68**, R040701, (2003).
- [30] G. Barbero, L. R. Evangelista and N. V. Madhusudana, Eur. Phys. J. B **1**, 337 (1998).
- [31] H. A. Pereira and L. R. Evangelista, Eur. Phys. J. E **3**, 123 (2000).
- [32] H. A. Pereira, F. Batalioto and L. R. Evangelista, *Destabilizing effect of a surface electric field generated by ionic adsorption on the molecular orientation of nematic liquid crystals* , em preparação.

2. Propriedades fundamentais dos cristais líquidos nemáticos

Neste capítulo descrevemos algumas características apresentadas por cristais líquidos. Como o nosso trabalho será direcionado à fase nemática, nós nos detivemos a considerar apenas as propriedades básicas desta fase. Nós enfatizamos a construção da densidade de energia, uma vez que a usaremos nas aplicações que faremos ao longo deste trabalho.

2.1 Principais características de cristais líquidos

O cristal líquido é uma fase intermediária, apresentada por alguns compostos, que se manifesta entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico. Foi observado pela primeira vez em 1.888, mas a pesquisa em torno de suas propriedades físico-químicas só teve grande desenvolvimento na década de 60, mediante perspectivas de aplicações tecnológicas. Eles são comumente aplicados na fabricação de mostradores eletro-ópticos digitais, de sensores de temperatura, na fabricação de monitores e telas de televisão [1, 2, 3]. Além das potencialidades de aplicações industriais, uma boa compreensão desses materiais envolve aspectos extremamente interessantes da pesquisa básica em físico-química e envolve, ainda, uma interface com a biologia. Os cristais líquidos são comumente divididos em duas classes: termotrópicos e liotrópicos.

2.1.1 Liotrópicos

Os liotrópicos são sistemas obtidos a partir de dois ou mais componentes por meio de condições apropriadas de temperatura e concentração. São forma-

dos por dois ou mais componentes que participam da solução soluto-solvente, onde ao menos um deles é um surfactante, isto é, possui propriedades anfífilas [2]. As moléculas anfífilas são constituídas de uma cadeia carbônica apolar, ligada a uma parte polar. Na presença do solvente, e acima de uma certa concentração crítica, as moléculas anfífilas agregam-se de forma particular, recebendo a denominação de micelas. Pequenas variações de pressão, temperatura e concentração determinam, nos liotrópicos, transições de fases. Os cristais líquidos liotrópicos, em relação à ordem, são classificados em nemáticos, colestéricos, lamelares, hexagonais e cúbicos. Neste trabalho não nos ocuparemos dos cristais líquidos liotrópicos.

2.1.2 Termotrópicos

O nome dado a esse tipo de cristal líquido está relacionado às transições de fases que ocorrem por variações de temperatura e pressão. São formados por moléculas orgânicas de geometria e polaridade específicas. Essas moléculas apresentam, em sua estrutura, anéis de benzeno ligados a cadeias parcialmente flexíveis, por meio de duplas e triplas ligações. Do ponto de vista de aplicações, são extremamente importantes na fabricação de mostradores digitais eletro-ópticos e sensores de temperatura e pressão, como já mencionamos. Já a classificação das mesofases foi proposta por G. Friedel em 1.922 [4]. Os termotrópicos apresentam as seguintes mesofases, decorrentes de suas simetrias.

Fase nemática: das mesofases líquido-cristalinas é a mais estudada; isto se deve à sua estrutura simples e à grande potencialidade de aplicação tecnológica. Estruturalmente, apresenta moléculas com seus centros de massa distribuídos aleatoriamente. Entretanto, apresentam ordem orientacional de longo alcance, de modo que as moléculas, em média, tendem a orientar-se paralelamente umas às outras, são moléculas alongadas e podem ser imaginadas como bastões rígidos, com seus eixos de simetria essencialmente paralelos uns aos outros. A orientação é obtida por efeito de parede ou por meio de campos

elétricos ou magnéticos. Macroscopicamente, existe uma direção preferencial dada por \vec{n} (o diretor da fase) que, em cada ponto do meio nemático uniaxial, determina a direção local do eixo preferencial. Em torno dessa direção há simetria rotacional, o que caracteriza a uniaxialidade dessa mesofase. As propriedades de simetria dessa fase foram determinadas por Tsvetkov [5]. Para determinar o grau de ordem define-se, então, um parâmetro de ordem microscópico e um parâmetro de ordem macroscópico da fase, como faremos na próxima seção.

Fase esmética: apresenta ordenamento translacional em camadas, é mais organizada que os nemáticos e ocorre a temperaturas mais baixas. As moléculas em forma de bastões estão orientadas com seus eixos maiores numa dada direção. Em consequência da existência de uma ordem maior, os cristais líquidos esméticos são mais viscosos do que os nemáticos e os colestéricos. Transições de orientação no interior das camadas esméticas podem ocorrer, dando origem a diferentes tipos de esméticos. Os tipos mais comuns são os esméticos A, B, e C. As mesofases do tipo A têm as moléculas orientadas perpendicularmente às camadas, com seus centros de massa distribuídos nas camadas, como em um líquido isotrópico.

Os esméticos do tipo B não têm grande fluidez como os esméticos A e C, pois os centros moleculares, em cada camada, estão organizados em volumes de correlação em ordem hexagonal.

Os esméticos do tipo C são semelhantes, em relação à orientação, aos do tipo A, com as moléculas inclinadas em relação às camadas.

Fase colestérica: a fase colestérica é similar à nemática, porém seu diretor exibe uma torção natural ou induzida, gerando uma hélice cuja distância de repetição é chamada de passo. Em escala local (distâncias da ordem de dezenas ou centenas de moléculas), a ordem molecular é essencialmente nemática, uma vez que a energia de torção é pequena comparada com a energia associada ao alinhamento paralelo das moléculas.

2.2 Parâmetro de ordem microscópico

Para estudar a orientação molecular é conveniente considerar um modelo para as moléculas. Assim, podemos levar em consideração as possíveis simetrias da fase. Uma boa aproximação da fase nemática é considerar as moléculas como bastões rígidos, isto é, a simetria é cilíndrica; existe um único eixo no qual as propriedades da fase apresentam um conjunto de valores, enquanto um outro conjunto é apresentado em todas as direções perpendiculares a esse eixo, conhecido como diretor da fase \vec{n} [4]. A ordem orientacional de um conjunto de moléculas é especificada por uma função distribuição $P(r, \Omega)$, que fornece a probabilidade de encontrar uma molécula em uma posição r e com uma orientação particular Ω , onde Ω denota o conjunto de ângulos ϕ, θ, ψ . A fração de moléculas com orientação entre ϕ e $\phi + d\phi$, θ e $\theta + d\theta$, ψ e $\psi + d\psi$ é dada por

$$N(\Omega) = f(\Omega)d\Omega = f(\phi, \theta, \psi) \sin \theta d\theta d\phi d\psi.$$

O fato de estarmos considerando um modelo onde as moléculas são representadas por bastões cilíndricos rígidos permite concluir que a função distribuição independe do ângulo ψ . Recordando que a fase nemática é uniaxial, eliminamos a dependência em ϕ e podemos escrever a fração citada acima como

$$N(\theta) = \sin \theta d\theta f(\theta),$$

ou seja, a quantidade $f(\theta) \sin \theta d\theta$ é a fração de moléculas que têm o eixo longo orientado em um ângulo entre θ e $\theta + d\theta$ com relação ao diretor. Um desenvolvimento de $f(\theta)$ em termos do conjunto completo dos polinômios de Legendre é escrito como

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) S_l P_l(\cos \theta)$$

considerando a simetria da fase

$$f(\pi - \theta) = f(\theta)$$

a relação $\cos(\pi - \theta) = -\cos \theta$ implica que apenas termos pares da expansão devem ser considerados, i.e.,

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \sum_{l=0}^{\infty} (4l+1) S_{2l} P_{2l}(\cos \theta).$$

Usando a relação de ortogonalidade dos polinômios de Legendre, os coeficientes S_{2l} são

$$S_{2l} = \langle P_{2l}(\cos \theta) \rangle = \int_{-1}^1 P_{2l}(\cos \theta) f(\theta) d(\cos \theta).$$

Explicitamente, os primeiros dois termos são escritos como

$$\begin{aligned} S_0 &= \langle P_0(\cos \theta) \rangle = 1 \\ S_2 &\equiv \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle. \end{aligned}$$

A expressão $S_2 \equiv \langle P_2(\cos \theta) \rangle$ está de acordo com o que queremos para o parâmetro de ordem, ou seja, ela varia de zero a um [5]. Isto é, na fase nemática quando as moléculas estão perfeitamente alinhadas, $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1$, o que nos fornece $S = S_2 = 1$. Na fase isotrópica, todos os ângulos são igualmente prováveis, logo $\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{3}$ e $S = 0$, que corresponde ao caso da distribuição aleatória do eixo longo das moléculas. Na prática, S varia entre 0,3 – 0,4 nas vizinhanças da temperatura crítica e vale em torno de 0,8 em temperaturas menores [2].

2.3 Parâmetro de ordem macroscópico

Considerando as propriedades anisotrópicas dos CLN é possível introduzir um parâmetro de ordem relacionado com a suscetibilidade magnética ou com a suscetibilidade dielétrica do meio [6]. O parâmetro de ordem pode ser construído independentemente de qualquer consideração sobre as interações das moléculas constituintes. A expressão geral para o tensor parâmetro de ordem \tilde{Q} para um meio uniaxial é dada por

$$Q_{\alpha\beta} = Q_1(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}) \quad (2.1)$$

sendo Q_1 uma normalização que pode ser tomada como o inverso da máxima anisotropia observada para um meio nemático perfeitamente alinhado. Além disso

$$\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp} \quad \text{e} \quad Q_1 = \frac{1}{\Delta\chi_{máx}}.$$

Portanto, o objeto

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{(\chi_{\alpha\beta} - 1/3\delta_{\alpha\beta}\chi_{jj})}{\Delta\chi_{máx}}$$

pode ser usado como o parâmetro de ordem macroscópico para a fase nemática em termos de propriedades macroscópicas do sistema [6].

2.4 Contribuição elástica à densidade de energia

O alinhamento dos objetos anisotrópicos, no cristal líquido, não é uniforme, apresentando variação espacial do parâmetro de ordem, $Q_{\alpha\beta}$. Em geral, as variações significativas de $Q_{\alpha\beta}$ ocorrem para distâncias l muito maiores que as dimensões moleculares. Tipicamente, $l \approx 1\mu m$ enquanto que as dimensões moleculares $\approx 20\text{\AA}$ e, portanto, a energia de interação molecular é grande comparada com a energia por molécula envolvida na distorção do nemático. Desse modo, é conveniente utilizar uma teoria contínua, desprezando a estrutura em escala microscópica. Se o diretor \vec{n} é independente da posição, então

não há distorção no alinhamento e a densidade de energia elástica deve ser mínima. Esta energia mínima será denotada por f_0 . Entretanto, se o diretor \vec{n} for dependente da posição, então o cristal líquido nemático será distorcido e a densidade de energia será indicada por f . Neste caso as derivadas parciais

$$n_{i,j} = \frac{\partial n_i}{\partial x_j} \quad (2.2)$$

podem ser diferentes de zero. Em (2.2) $i, j = 1, 2, 3$ referem-se aos eixos do sistema de referência e, doravante, adotaremos a convenção de soma. Admitiremos que as distorções são pequenas a ponto de nos permitir desenvolver f em uma série de potências de $n_{i,j}$. Portanto

$$f = f(n_{i,j}) \quad (2.3)$$

torna-se, até segunda ordem na distorção,

$$f = f_0 + \left(\frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \right)_0 (n_{i,j}) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} \right)_0 (n_{i,j} n_{k,l}) + \dots \geq f_0 \quad (2.4)$$

onde o subscrito 0 indica o estado sem distorções. Tomaremos apenas os três primeiros termos da expansão (2.4), isto é,

$$f = f_0 + X_{ij} n_{i,j} + \frac{1}{2} Y_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} \quad (2.5)$$

onde

$$X_{ij} = \left(\frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \right)_0$$

e

$$Y_{ijkl} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} \right)_0$$

são tensores elásticos. Para a construção da Eq. (2.5), em termos das propriedades dos tensores, faremos uso da hipótese de que os tensores acima devem ter a forma mais simples possível. Portanto, a construção final pode

não ser a única, mas, no entanto, é adequada para a descrição dos nemáticos.

Podemos decompor os tensores em termos das componentes de \vec{n} , da delta de Kronecker δ_{ij} , que é um tensor cartesiano de segunda ordem, e o tensor antissimétrico ϵ_{kij} , que constituem os elementos de simetria que caracterizam o meio nemático [7, 8, 9].

Um tensor arbitrário de segunda ordem pode ser escrito como

$$X_{ij} = X_{ij}(\text{parte antissimétrica}) + X_{ij}(\text{parte simétrica}).$$

Para a parte simétrica as combinações mais simples possíveis são $n_i n_j$ e δ_{ij} e para a parte antissimétrica o único tensor antissimétrico simples que existe é ϵ_{kij} [10, 11]. Desse modo

$$X_{ij} = X_1 n_i n_j + X_2 \delta_{ij} + X_3 n_k \epsilon_{kij} \quad (2.6)$$

onde $X_i (i = 1, 2, 3)$ são constantes. Assim, o segundo termo em (2.5) pode ser escrito na forma

$$X_{ij} n_{i,j} = X_1 n_i n_j n_{i,j} + X_2 \delta_{ij} n_{i,j} + X_3 n_k \epsilon_{kij} n_{i,j}$$

Como \vec{n} e $-\vec{n}$ representam estados equivalentes, f deve ser uma função par em \vec{n} ; portanto, os coeficientes X_1 e X_2 têm de ser nulos. Logo,

$$X_{ij} n_{i,j} = X_3 n_k \epsilon_{kij} n_{i,j}.$$

Por outro lado, não é difícil demonstrar que

$$n_k \epsilon_{kij} n_{i,j} = n_k \epsilon_{kij} \vec{\nabla}_j n_i = -n_k \epsilon_{kij} \vec{\nabla}_i n_j = -n_k (\vec{\nabla} \times \vec{n})_k = -\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}) \quad (2.7)$$

portanto

$$X_{ij} n_{i,j} = -X_3 \vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}) \quad (2.8)$$

Para decompor o terceiro termo da Eq. (2.5), devemos levar em conta que este tensor deve ser simétrico com relação à troca do grupo de índices de ij pelo grupo de índices kl . Portanto, este tensor deve ser o produto simétrico de dois grupos de tensores de ordem menor. Dessa maneira, os possíveis elementos a compor este produto são tensores de ordem um e dois. Os tensores que procuramos têm a forma de (2.6) e vamos escrevê-los como

$$Y_{ij} = Y_1 n_i n_j + Y_2 \delta_{ij} + Y_3 n_k \epsilon_{kij} \quad (2.9)$$

e

$$Y_{kl} = Y_1 n_k n_l + Y_2 \delta_{kl} + Y_3 n_p \epsilon_{kll}.$$

Desse modo, podemos agora compor o tensor Y_{ijkl} acima com os seguintes termos

$$Y_{ijkl} = Y_{ij} Y_{kl} + Y_4 n_j n_l \delta_{ik} + Y_5 n_i n_l \delta_{ij} + Y_6 n_i n_l \delta_{ik} + Y_7 n_j n_k \delta_{il}, \quad (2.10)$$

com os componentes de $Y_{ij} Y_{kl}$ sendo escritos da seguinte forma

$$\begin{aligned} Y_{ij} Y_{kl} = & Y_1 Y_2 n_i n_j n_k n_l + Y_1 Y_2 n_i n_j \delta_{kl} + Y_1 Y_3 n_i n_j n_p \epsilon_{pkl} + \\ & Y_2 Y_1 \delta_{ij} n_k n_l + Y_2 Y_2 \delta_{ij} \delta_{kl} + Y_2 Y_3 \delta_{ij} n_p \epsilon_{pkl} + \\ & Y_3 Y_1 n_k \epsilon_{kij} n_k n_l + Y_3 Y_2 n_k \epsilon_{kij} \delta_{kl} + Y_2 Y_3 n_k \epsilon_{kij} n_p \epsilon_{pkl}. \end{aligned} \quad (2.11)$$

Entretanto, para analisar o terceiro termo da Eq. (2.5) devemos fazer uso de uma propriedade vetorial que facilitará muito a nossa análise, isto é, devemos nos lembrar que um vetor unitário n_i tem a seguinte propriedade

$$n_i n_i = 1,$$

de modo que

$$\partial_j \left(\frac{1}{2} n_i n_i \right) = \frac{n_{i,j} n_i + n_i n_{i,j}}{2} = 0,$$

ou seja

$$n_i n_{i,j} = 0. \quad (2.12)$$

Fazendo $X_3 = \alpha K_{22}$, $Y_2 Y_2 = K_{11}$, $Y_3 Y_3 = K_{22}$, $Y_4 = K_{33}$ podemos reescrever a equação acima na forma

$$f = f_0 - \frac{\alpha^2 K_{22}}{2} + \frac{K_{22}}{2} (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n} - \alpha)^2 + \frac{K_{11}}{2} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{K_{33}}{2} (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2, \quad (2.13)$$

onde K_{11} , K_{22} , K_{33} são, respectivamente, as constantes elásticas de *splay* (divergência), *twist* (torção) e *bend* (curva) [1, 2]. Estas constantes são positivas, têm a dimensão de energia/comprimento e são dependentes da temperatura. A ordem de grandeza dessas constantes é de 10^{-6} a 10^{-8} dyn [12]. Estas três constantes são suficientes para descrever propriedades de volume de fases nemáticas uniaxiais [4]. Para fases nemáticas biaxiais (que não consideraremos neste trabalho) é necessário incorporar outras constantes para uma correta descrição das propriedades elásticas do meio. Fazendo

$$f_1 = f_0 - \frac{\alpha^2 K_{22}}{2}$$

a Eq. (2.13) toma a seguinte forma

$$f = f_1 + \frac{K_{22}}{2} (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n} - \alpha)^2 + \frac{K_{11}}{2} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{K_{33}}{2} (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2. \quad (2.14)$$

Derivando f em relação a α , obtemos

$$\frac{\partial f}{\partial \alpha} = -K_{22} \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n} + \alpha K_{22};$$

fazendo $\partial f / \partial \alpha = 0$, vem:

$$\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n} = \alpha;$$

então, para $\alpha \neq 0$, $f \neq f_0$, ou seja, o estado fundamental do cristal líquido

é o estado distorcido, que é característico da fase colestérica. Como estamos descrevendo a fase nemática, tomaremos $\alpha = 0$, para que o estado fundamental seja o estado não distorcido, ou seja, para que $f = f_0$. Portanto, a Eq. (2.5) é escrita como

$$f = f_0 + \frac{K_{11}}{2}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{K_{22}}{2}(\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + \frac{K_{33}}{2}(\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2, \quad (2.15)$$

que é conhecida como densidade de energia livre de Frank [12]. De um modo geral, para uma amostra de cristal líquido contida num volume v , limitado por uma superfície A , a energia elástica total é obtida na forma [13]

$$F = \int \int \int_v f dv + \int \int f_S dA, \quad (2.16)$$

onde f contém os termos de volume da densidade de energia e f_S leva em conta a contribuição da superfície à energia total. Se restringirmos nossa análise ao problema de uma amostra de espessura d , limitada por duas superfícies de área A , tratadas de modo a assegurar um alinhamento uniforme, tal que $\vec{n} = \vec{n}(z)$, então as integrações em x e y podem ser facilmente realizadas e a Eq. (2.16) se reescreverá na forma

$$F = F/A = \int_{-d/2}^{d/2} f dz + f_S(-\frac{d}{2}) + f_S(\frac{d}{2}), \quad (2.17)$$

onde admitimos que as superfícies que contornam a amostra estão localizadas em $z = \pm d/2$. Assim, $f_S(\pm d/2)$ refere-se à energia de cada superfície.

Na expressão (2.16), F é uma quantidade que depende de $\phi(z)$ (ângulo polar formado pelo diretor com relação ao eixo z), isto é, trata-se de um funcional. De acordo com os princípios gerais da teoria contínua, o estado estável (i.e., o estado de equilíbrio) é obtido por meio da minimização de $F[\phi(z)]$, dada pela Eq. (2.17). Há duas situações fundamentais, que devem ser consideradas separadamente.

2.4.1 Ancoramento forte

A situação de ancoramento forte corresponde ao caso em que as contribuições de superfície são muito maiores do que as do volume, isto é,

$$f_s \gg \int_{-d/2}^{d/2} f(\phi, \phi'; z) dz. \quad (2.18)$$

Nessa situação, $\phi(z)$ assume valores fixos nas superfícies, ou seja,

$$\begin{aligned} \phi(z = -d/2) &= \Phi_1 \\ \phi(z = d/2) &= \Phi_2, \end{aligned} \quad (2.19)$$

onde, em princípio, Φ_i ($i = 1, 2$) são quantidades conhecidas. A energia elástica, por unidade de área, é dada por

$$F[\phi(z)] = \int_{-d/2}^{d/2} f[\phi(z), \phi'(z); z] dz. \quad (2.20)$$

Para minimizar esse funcional, buscamos a função $\phi(z)$ ótima, designada por $\varphi(z)$, tal que

$$\frac{\partial f}{\partial \varphi} - \frac{d}{dz} \frac{\partial f}{\partial \varphi'} = 0, \quad \forall z \in (-d/2, d/2) \quad (2.21)$$

e que satisfaça às condições de contorno explicitadas em (2.19) [8].

2.4.2 Ancoramento fraco

Se os valores de $\phi(z)$ não estiverem fixos nas superfícies, aparece também uma energia nas superfícies, que representamos por $f_{S1} = f_S(-d/2) = f_S(\phi_1)$ e $f_{S2} = f_S(d/2) = f_S(\phi_2)$. Então, devemos considerar a energia elástica total, por unidade de área, dada pela Eq. (2.17)

$$F = \int_{-d/2}^{d/2} f(\phi, \phi', z) dz + f_{S1} + f_{S2}. \quad (2.22)$$

O problema agora é o de determinar uma função $\phi(z)$ ótima, designada por $\varphi(z)$, que minimize (2.22) e obedeça às condições de contorno apropriadas. É relativamente imediato mostrar [8] que $\varphi(z)$ obedece à Equação de Euler-Lagrange (2.21), mas devendo satisfazer às seguintes condições de contorno

$$-\frac{\partial f}{\partial \varphi'} + \frac{df_{S1}}{d\phi_1} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial f}{\partial \varphi'} + \frac{df_{S2}}{d\phi_2} = 0, \quad (2.23)$$

para $z = -d/2$ e $z = d/2$, respectivamente.

2.5 Contribuição dielétrica e flexoelétrica à densidade de energia

Muitas moléculas não possuem carga líquida, mas apresentam momento de dipolo permanente. Isso ocorre, normalmente, com moléculas assimétricas, e esse fato se deve ao deslocamento assimétrico do elétron ao longo da ligação covalente; portanto, não é surpreendente que características do momento de dipolo estejam relacionadas com cada tipo de ligação covalente [15].

Nos cristais líquidos, as deformações que ocorrem na ordem orientacional conduzem a um aumento na polarização da amostra. Este efeito é similar ao efeito piezoelétrico apresentado por sólidos. Esta polarização provocada pela mudança na orientação mútua entre as moléculas é conhecida como polarização flexoelétrica.

Termos contendo o efeito flexoelétrico foram primeiramente propostos por Meyer, em 1969 [16]. Posteriormente, Prost e Marcerou mostraram que o momento de quadrupolo pode também contribuir para esse efeito [17]. Assim sendo, como é regra geral que todas as moléculas têm momento de quadrupolo não nulo, segue-se que a flexoeletricidade é uma propriedade universal dos nemáticos. A observação da flexoeletricidade em nemáticos formados por moléculas apolares confirma a existência de uma contribuição quadrupolar.

A densidade de energia, quando se aplica um campo externo \vec{E} , de compo-

mentes E_i , ($i = 1, 2, 3$), a um meio nemático, pode ser escrita na forma

$$\begin{aligned} f &= f_0 + \frac{1}{2}Y_{ijkl}n_{i,j}n_{k,l} - \frac{1}{8}\epsilon_{ij}E_iE_j - e_{ijk}n_{i,j}E_k, \\ &= f_0 + f_{el} + f_{diel} + f_{flexo}, \end{aligned} \quad (2.24)$$

onde o terceiro termo representa a energia elétrica e o quarto termo será considerado mais detidamente abaixo. Decompondo ϵ_{ij} em termos dos elementos de simetria da fase nemática, como fizemos para um tensor de segunda ordem nas seções anteriores, obtemos

$$\epsilon_{ij} = an_in_j + b\delta_{ij}, \quad (2.25)$$

onde a e b são constantes que podem ser determinadas se considerarmos que

$$\epsilon_{ii} = a + 3b \quad \text{e} \quad n_in_j\epsilon_{ij} = a + b.$$

Assim, a matriz que representa ϵ pode ser posta na forma diagonal abaixo

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{pmatrix},$$

pois os cristais líquidos nemáticos são uniaxiais. Segue-se, imediatamente, que

$$\epsilon_{ii} = 2\epsilon_{\perp} + \epsilon_{\parallel} \quad \text{e} \quad n_in_j\epsilon_{ij} = \epsilon_{\parallel}.$$

Desse modo obtemos

$$a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} = \epsilon_a \quad \text{e} \quad b = \epsilon_{\perp}.$$

A quantidade ϵ_a é conhecida como anisotropia dielétrica e \parallel e \perp referem-se à direção de \vec{n} . Utilizando os resultados acima, podemos reescrever a Eq.

(2.25) na forma

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_a n_i n_j + \epsilon_{\perp} \delta_{ij}$$

e a contribuição dielétrica à densidade de energia será

$$\frac{1}{2} \epsilon_{ij} E_i E_j = \frac{1}{2} \epsilon_a (\vec{n} \cdot \vec{E})^2 + \frac{1}{2} \epsilon_{\perp} \vec{E}^2,$$

onde o último termo não depende da orientação e não será considerado doravante.

Analisemos, agora, o quarto termo da Eq. (2.24), que pode ser posto na forma $-P_k E_k$, onde

$$P_k = e_{ijk} n_{i,j}, \quad (2.26)$$

indicando que a polarização está conectada a uma deformação. As quantidades e_{ijk} são as componentes do tensor flexoeletricidade \mathbf{e} . Fazendo a decomposição de e_{ijk} na forma usual, obtemos

$$e_{ijk} = e_1 n_i n_j n_k + e_2 n_i \delta_{jk} + e_3 n_j \delta_{ik} + e_4 n_k \delta_{ij}. \quad (2.27)$$

Substituindo (2.27) em (2.26) obtém-se, ainda,

$$P_k = (e_1 n_i n_j n_k + e_2 n_i \delta_{jk} + e_3 n_j \delta_{ik} + e_4 n_k \delta_{ij}) n_{i,j}.$$

Entretanto, como $n_i n_{i,j} = 0$, (ver Eq. (2.12)), vem

$$P_k = e_3 n_j \delta_{ik} n_{i,j} + e_4 n_k \delta_{ij} n_{i,j}.$$

Considerando que

$$n_j \delta_{ik} n_{i,j} = n_j n_{k,j} = - \left(\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n} \right)_k$$

e que

$$n_k \delta_{ij} n_{i,j} = n_k n_{i,i} = n_k \vec{\nabla} \cdot \vec{n},$$

a Eq. (2.26) torna-se

$$\vec{P} = e_4 \vec{n} \vec{\nabla} \cdot \vec{n} - e_3 \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n}.$$

Freqüentemente, os coeficientes e_3 e e_4 são indicados por e_{33} e e_{11} , respectivamente. Portanto

$$\vec{P} = e_{11} \vec{n} \vec{\nabla} \cdot \vec{n} - e_{33} \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n}, \quad (2.28)$$

que, como já mencionamos, foi proposta pela primeira vez por Meyer. A interpretação molecular da polarização dielétrica é dada em termos dipolar, considerando a forma particular das moléculas constituintes do cristal líquido nemático.

Assim, as contribuições à densidade de energia provenientes da interação do campo elétrico com o meio nemático podem ser escritas na forma

$$f_{\text{diel}} = -\frac{1}{2} \epsilon_a (\vec{n} \cdot \vec{E})^2, \quad (2.29)$$

para a parte dielétrica e

$$f_{\text{flexo}} = -\vec{P} \cdot \vec{E},$$

para a parte flexoelétrica, se considerarmos somente as contribuições que dependem de \vec{n} .

2.5.1 Importância prática do ancoramento

Constitui-se num grande desafio o conhecimento de como as moléculas estão orientadas na superfície. Este conhecimento está relacionado às interações microscópicas que ocorrem na superfície. Entretanto, os modelos propostos na literatura são de natureza fenomenológica. Em diversas situações, estão em boa concordância com as medidas experimentais. A compreensão das interações que ocorrem na interface é importante para uma correta descrição

das propriedades da amostra e também para aplicações de natureza tecnológica. A superfície geralmente impõe alguma direção preferencial, conhecida como eixo fácil. Na ausência de torque externo, o eixo fácil é a direção orientacional espontânea do diretor sobre a superfície. São conhecidos três tipos de alinhamento do diretor \vec{n} da molécula de CLN. O alinhamento homeotrópico, o alinhamento planar e a associação de planar e homeotrópico, resultando em uma inclinação, entre 0° e 90° , do diretor \vec{n} em relação ao eixo considerado. As interações que as moléculas apresentam na superfície afetam diretamente o seu alinhamento; a grandeza física que reflete estas interações é a energia de ancoramento. É possível, por meio de técnicas apropriadas, estabelecer o tipo de alinhamento desejado.

2.5.2 Métodos de orientação

Sinteticamente, os métodos usados para obter estas orientações são divididos em métodos mecânicos, químicos e técnicas que combinam estes dois métodos.

Os métodos mecânicos são freqüentemente utilizados para produzir uma orientação planar ou inclinada. O método mais comum consiste basicamente em friccionar as placas de vidro em uma direção com algodão ou outro material leve, formando relevos no vidro. A profundidade do relevo proporciona orientação planar; esse processo pode tornar-se mais eficiente utilizando materiais abrasivos, que aumentam a profundidade dos relevos, garantindo um alinhamento planar uniforme [18, 19]. Outro método mecânico bastante utilizado é a evaporação oblíqua de filmes finos de diferentes óxidos sobre os substratos.

No alinhamento homeotrópico, o mais comum é a deposição de surfactantes sobre o substrato, usando a técnica de Langmuir-Blodgett [20]. É possível combinar procedimentos mecânicos e deposição de substâncias para obter amostras nemáticas homogêneas.

Outro método de orientação faz uso da aplicação de campos externos. Tanto o alinhamento planar, como o homeotrópico podem ser obtidos pela aplicação de grandes campos elétricos ou magnéticos.

O fenômeno de fixação da orientação das moléculas pela superfície é chamado de ancoramento.

2.5.3 Energia de superfície proposta por Rapini-Papoular

O alinhamento do diretor \vec{n} na interface entre um cristal líquido nemático e um outro meio é, como já mencionamos, determinado pelas interações que ocorrem entre as próprias moléculas do CLN, e as interações dessas moléculas com as moléculas do outro meio. Do ponto de vista tecnológico, o uso da mesofase nemática na fabricação de *displays* requer um conhecimento mais detalhado dos mecanismos que alinham essas moléculas na superfície. Efeitos de superfície em cristais líquidos são muito estudados nesta fase. A principal razão para isto é a simplicidade de sua estrutura; o ordenamento local das moléculas paralelas umas às outras estende-se por um comprimento macroscópico, o que não ocorre em todas as mesofases. Quando uma fase apresenta dois tipos de ordem, microscópica e macroscópica, efeitos de superfície tornam-se muito mais complexos.

A orientação na interface entre um CLN e outro meio é definida pelo ângulo polar ¹ na superfície θ_S que expressa o fato de a molécula girar em torno do eixo normal ao substrato. Para substratos anisotrópicos temos que considerar a rotação do diretor no plano do substrato, que é caracterizado pelo ângulo azimutal na superfície φ_S .

De acordo com a orientação do diretor na superfície, a energia livre F_S por

¹Nesta seção denotaremos por θ o ângulo polar, para evitar confusão com o ângulo azimutal. Nas demais seções o ângulo polar será denotado por ϕ .

unidade de área é descrita por [21, 22, 23]

$$f_S = f(\theta_0, \varphi_0) + W(\theta_S - \theta_0, \varphi_S - \varphi_0)$$

onde θ_0 corresponde ao valor do ângulo polar e φ_0 do ângulo azimutal que minimiza a função energia de ancoramento. Na ausência de torques externos e no equilíbrio

$$\theta_S = \theta_0 \quad \varphi_S = \varphi_0.$$

Fisicamente, a energia de ancoramento pode ser interpretada como o trabalho necessário para girar a molécula da direção do eixo fácil para a direção atual. Os torques de ancoramento polar e azimutal, por unidade de área, são, respectivamente,

$$\tau_p = -\frac{\partial f}{\partial \theta_S} \quad \text{e} \quad \tau_a = -\frac{\partial f}{\partial \varphi_S}$$

Nas vizinhanças da posição de equilíbrio estes torques são aproximadamente dados por

$$\tau_p = -W_p(\theta_S - \theta_0) \quad \tau_a = -W_a(\varphi_S - \varphi_0)$$

onde

$$W_p = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \theta_S^2} \right) \quad W_a = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \varphi_S^2} \right)$$

são os coeficientes de energia de ancoramento polar e azimutal respectivamente. Valores típicos de W_a e W_p são de, respectivamente, 10^{-4} erg/cm² e 10^{-1} erg/cm².

A introdução de uma superfície limitante na fase nemática gera uma perturbação da estrutura dessa fase próximo à superfície. Esta perturbação origina-se da quebra de simetria induzida pela superfície. Se a superfície limitante for um meio isotrópico, a energia superficial não dependerá do ângulo azimutal ($W_a = 0$). Devido à simetria da interface, a função f_S dependerá

apenas do produto escalar $\vec{n} \cdot \vec{k} = \cos(\theta_S)$ entre o diretor \vec{n} e a normal \vec{k} à interface. f_S pode ser expressa por

$$F(\theta_S) = \sum_i W_i \cos^{2i} \theta_S, \quad (2.30)$$

que, porém, não é feita em termos de funções ortogonais. Isso significa que os coeficientes obtidos dos experimentos, truncando o desenvolvimento até uma certa ordem, dependerá dessa ordem de truncamento.

Na Eq. (2.30) o termo de primeira ordem é a aproximação de Rapini-Papoular, amplamente utilizada para descrever muitos fenômenos físicos em cristais líquidos na presença de uma superfície [24].

Usualmente, essa aproximação é introduzida na forma

$$f_S = -\frac{1}{2}W(\vec{n} \cdot \vec{n}_0)^2, \quad (2.31)$$

proposta por Rapini-Papoular em 1969, onde \vec{n}_0 é o eixo fácil ao longo do qual \vec{n} se alinhará na ausência de outras forças externas e W é um parâmetro fenomenológico que está relacionado com todas as possíveis interações que ocorrem na superfície. Para efeitos de distorção provocados por campos elétricos ou magnéticos muito intensos esta forma de energia superficial costuma não ser válida. Em nossas aplicações esta forma é apropriada, pois o diretor estará submetido a campos elétricos que promovem pequenas distorções.

Bibliografia

- [1] P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals*, (Oxford, 1974).
- [2] E. B. Priestley, P. G. Wojotowicz and P. Sheng, *Introduction to Liquid Crystals* (Plenum Press, New York, 1975).
- [3] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystal*, (Cambridge University, Cambridge, 1977).
- [4] G. Friedel, *Ann. Phys. (Leipzig)* **4**, 273 (1922).
- [5] V. Tsvetkov, *Acta Physicochim. (USSR)* **16**, 132 (1942).
- [6] G. Vertogen and W. H. de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals* (Springer-Verlag, Germany, 1988).
- [7] G. Barbero and G. B. Barberi, *The Physics of Liquid Crystalline Materials*, (Editado por J. C. Khoo e F. Simoni, Gordon and Breach, 1988).
- [8] G. Barbero and L. R. Evangelista, *An Elementary Course on the Continuum Theory for Nematic Liquid Crystal*, (World Scientific, Singapore, 2001).
- [9] I. M. Gelfand and S. V. Fomim, *Calculus of Variations*, (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1963).
- [10] A. J. Mc Connell, *Applications of Tensor Analysis*, (Dover, New York 1957).
- [11] A. Lichnerowickz, *Elementos de Cálculo Tensorial*, (Aguilar, Madrid, 1972).

- [12] F. C. Frank, Discuss Faraday Soc. **25**, 19, 1958.
- [13] J. Prost and P. S. Pershan, J. Appl. Physics. **47**, 2298 (1976).
- [14] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, (Clarendon, Oxford, 1957).
- [15] G. W. Castellan, *Físico-Química*, Rio de Janeiro (1973).
- [16] R. B. Meyer, Appl. Phys. Lett **12**, 281 (1969).
- [17] J. Prost and J. P. Macerou, J. of Physics **38**, 315 (1977).
- [18] H. E. Zöcher and K. Coper, Z. Phys. Chem., Bd. **132**, S295, (1928).
- [19] P. Chatelain, Bull. Soc. Fr. Min. **60**, 300 (1937).
- [20] M. C. Petty, *Langmuir-Blodgett Films, An Introduction*, (Cambridge University Press, 1996).
- [21] K. H. Yang and Ch. Rosenblatt, Appl. Phys. Lett. **43** 62, (1983).
- [22] H. Yokoyama and H. A. Van Sprang, J. Appl. Phys. **57** 4520, (1985).
- [23] G. Barbero and G. Durand, J. Phys. (France) **46**, 2129 (1986).
- [24] A. Rapini and M. Papoular, J. of Physics (Paris) Colloq. **30**, C4-54 (1969).

3. Adsorção Iônica e a Teoria de Poisson-Boltzmann

Neste capítulo introduzimos alguns conceitos necessários à compreensão do problema de adsorção iônica. Apresentamos duas aplicações: a primeira focalizando as instabilidades orientacionais em cristais líquidos, e uma outra que permite escrever uma energia de ancoramento que depende da espessura da amostra. Embora sendo estudos preliminares (o campo elétrico produzido pela adsorção iônica é aproximado por uma exponencial), estão em boa concordância com os resultados experimentais. Os resultados essenciais obtidos nessas abordagens são confirmados em estudos mais avançados, como os que apresentaremos nos capítulos subseqüentes.

3.1 Adsorção

A adsorção de partículas ao substrato pode ocorrer por meio de dois mecanismos distintos, porém não completamente independentes. Em primeiro lugar tem-se a adsorção física, na qual a partícula não perde sua identidade química, sendo agregada ao substrato por forças do tipo van der Waals. O segundo mecanismo corresponde à adsorção química, na qual ocorre a transferência de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente. Neste caso, a energia de interação é própria da natureza da ligação química entre a partícula e o substrato e, em geral, é maior do que a energia de interação por adsorção física. A adsorção química depende das ligações livres dos átomos da superfície do substrato e, portanto, nesse caso, existe uma forte dependência com relação à estrutura cristalográfica do mesmo ou do arranjo dos átomos da camada formada. Já a adsorção física, dominada por forças do tipo van der Waals,

pouca ou nenhuma dependência tem com relação ao arranjo cristalográfico do substrato [1].

3.2 Adsorção iônica

A adsorção iônica é um processo que ocorre apenas entre interfaces, e consiste na deposição de partículas sobre uma superfície (Fig. 3.1). Na adsorção, diferentemente do que ocorre na absorção, as partículas não penetram nos interstícios da superfície.

Em um meio condutor contendo impurezas, devido a algumas forças eletroquímicas, as superfícies que limitam o meio adsorvem seletivamente um tipo de íon (por exemplo, íons positivos) repelindo os outros [2-12]. Porém, a camada de cargas positivas formada na parede passará a atrair as cargas negativas do volume, dando origem, assim, a uma dupla camada de comprimento λ_D (chamado de comprimento de Debye) [13]. Nessa camada há a formação de um campo elétrico que, próximo à superfície, é suficientemente grande para modificar a configuração de equilíbrio presente na ausência deste campo.

No contexto dos cristais líquidos, a adsorção iônica é utilizada para explicar instabilidades no alinhamento homeotrópico, e também, a dependência com a espessura muitas vezes encontrada na energia de ancoramento de algumas amostras nemáticas. Ocorre que o campo elétrico produzido pelas cargas superficiais é, normalmente, dependente da espessura da amostra. E, assim, esse campo de superfície pode afetar, de modo significativo, as propriedades de superfície do sistema.

3.3 Isotherma de Langmuir

Neste trabalho, abordaremos um problema envolvendo a adsorção física de partículas carregadas. Antes de introduzi-lo, consideraremos o modelo clás-

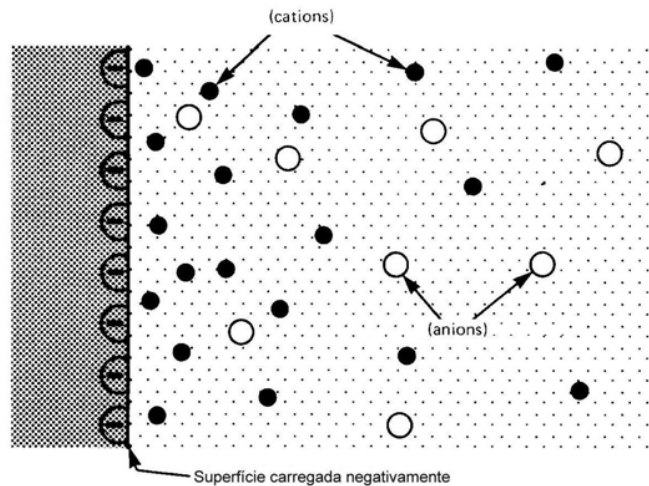


Figura 3.1: Superfície adsorvendo seletivamente cargas positivas e repelindo cargas negativas.

sico de Langmuir que focaliza a adsorção de partículas neutras.

Consideremos um gás composto por partículas neutras, em contato com uma superfície adsorvente, contendo N sítios nos quais as partículas podem ligar-se [14]. Cada partícula adsorvida tem energia $-A$. Fixando a temperatura T e a pressão p é possível determinar o número de partículas adsorvidas no equilíbrio. O tratamento estatístico desse problema pode ser desenvolvido, em primeira aproximação, fazendo as seguintes considerações:

- 1-O gás é ideal;
- 2- As moléculas adsorvidas aderem à superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção em monocamada, em superfície homogênea;
- 3- Cada sítio acomoda uma e somente uma partícula adsorvida;
- 4- A energia da partícula adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou da ausência de outras partículas adsorvidas

nos sítios vizinhos, ou seja, a interação entre as moléculas adsorvidas é desprezível.

O problema pode ser encarado como o de um sistema de dois níveis, no qual a partícula tem energia $E = 0$ no volume, e $E = -A$ na superfície.

O número de estados é igual ao número de possíveis maneiras de distribuir n moléculas entre os N sítios de adsorção. Este número é dado por

$$g_n = \frac{N!}{n!(N-n)!}.$$

A função de partição canônica para o sistema é

$$\mathcal{Z}_n = \frac{N!}{n!(N-n)!} e^{\beta A n}$$

mas, nesse sistema, o número de moléculas não está fixo, sendo, portanto, mais apropriado recorrer à função de partição gran-canônica:

$$\mathcal{Z} = \sum_{n=0}^N e^{\beta \mu n} \mathcal{Z}_n = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{n!(N-n)!} e^{\beta n(A+\mu)},$$

onde μ é o potencial químico. Identificando a distribuição binomial na expressão acima, é possível reescrevê-la na forma

$$\mathcal{Z} = [1 + e^{\beta(A+\mu)}]^N.$$

O número médio de moléculas adsorvidas é dado por

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \mathcal{Z}.$$

A razão entre as moléculas adsorvidas e o número de sítios é dado por

$$\eta = \frac{\langle n \rangle}{N} = \frac{1}{e^{-\beta(A+\mu)} + 1}$$

onde η é conhecida como taxa de cobertura.

O potencial químico do gás ideal clássico pode ser escrito como

$$\mu = k_B T \ln \left[\frac{p}{K_B T} \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{3/2} \right],$$

onde h é a constante de Planck e k_B a constante de Boltzmann.

A taxa de cobertura η pode ser colocada na forma

$$\eta = \frac{p}{p + p_0(T)}, \quad (3.1)$$

onde

$$p_0(T) = k_B T \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} e^{-A/k_B T}. \quad (3.2)$$

A Eq. (3.1) é conhecida como Isoterma de Langmuir. Note que, para T fixo, $\eta \rightarrow 1$ para valores elevados da pressão ($p \gg p_0$). Por outro lado, para $p \ll p_0$, $\eta \propto p$. Na prática, este modelo apresenta algumas limitações, tais como:

- 1- Problemas decorrente da heterogeneidade da superfície;
- 2- Na adsorção química, em muitos casos, tipos diferentes de centros ativos têm diferentes capacidades de adsorção para um determinado composto. Em outros casos, a adsorção ocorre apenas em centros puramente específicos, sendo o restante do material diferente.

Apesar destas limitações, a equação de Langmuir se ajusta, razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas. Na adsorção de proteínas, em resinas trocadores de íons, por exemplo, as condições requeridas pelo modelo são satisfeitas.

3.4 Equação de Poisson-Boltzmann

Consideremos uma superfície plana em contato com uma solução que contenha íons positivos e negativos [13]. Escolhemos o sistema de coordenada de maneira que a superfície esteja situada no plano $z = 0$ e a amostra em $z > 0$. Para um campo elétrico onde a permissividade do meio é ϵ , a densidade de fluxo elétrico é dada por

$$\vec{D} = -\epsilon \vec{\nabla} V,$$

onde V é o potencial elétrico. Como, por outro lado, $\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho/\epsilon_0$, onde ρ é a densidade de cargas e ϵ_0 é a permissividade do vácuo, podemos escrever

$$\nabla^2 V = -\rho/\epsilon\epsilon_0.$$

No caso unidimensional que consideraremos doravante, o potencial elétrico obedece a equação de Poisson na forma

$$\frac{d^2 V}{dz^2} = -\rho/\epsilon\epsilon_0. \quad (3.3)$$

As densidades de cátions e ânions serão chamadas respectivamente de $n_+(z)$ e $n_-(z)$. A densidade é, portanto, dada por

$$\rho(z) = q[n_+(z) - n_-(z)]. \quad (3.4)$$

Fixando $V(\infty) = 0$, a estatística de Boltzmann nos fornece, para a densidade de íons no equilíbrio, a uma temperatura T ,

$$\begin{aligned} n_+(x) &= n_0 e^{-qV(z)/k_B T} \\ n_-(x) &= n_0 e^{qV(z)/k_B T}. \end{aligned} \quad (3.5)$$

n_0 é a densidade de impurezas no volume de uma amostra infinita (isto é,

quando $z \rightarrow \infty$, $V \rightarrow 0$ e $n_{\pm} \rightarrow n_0$), q é a carga do íon. O potencial que aparece na expressão acima é o potencial de força média e não o potencial interno. Entretanto, esta sutileza é importante apenas em altas concentrações. Na situação que estamos considerando, o potencial de força média é equivalente ao potencial interno. Substituindo a (3.5) em Eq. (3.4) e (3.3), obtemos

$$\begin{aligned} \frac{d^2V(z)}{dz^2} &= -\frac{qn_0}{\epsilon\epsilon_0}(e^{-qV(z)/k_B T} - e^{qV(z)/k_B T}) \\ &= \frac{2qn_0}{\epsilon\epsilon_0} \sinh \left[\frac{qV(z)}{k_B T} \right] \end{aligned} \quad (3.6)$$

que é conhecida como a equação não-linear de Poisson-Boltzmann [13].

No limite em que $qV(z)/k_B T \ll 1$, a Eq. (3.6), pode ser linearizada e adquire a forma

$$\frac{d^2V(z)}{dz^2} = \frac{1}{\lambda_D^2} V(z)$$

onde λ_D é o comprimento de Debye dado por

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon\epsilon_0 k_B T}{2(q)^2 n_0} \right)^{1/2}.$$

Uma solução compatível com a condição $V(\infty) = 0$ tem a forma

$$V(z) = B e^{-z/\lambda_D}. \quad (3.7)$$

B é obtido pela condição de balanço das cargas, ou seja

$$\int_0^{\infty} \rho(z) dz = -\sigma, \quad (3.8)$$

sendo σ a densidade de carga sobre a superfície. Da Eq. (3.3) obtemos $\rho(z)$, que é dado por

$$\rho(z) = -\epsilon\epsilon_0 \frac{1}{\lambda_D^2} B e^{-z/\lambda_D}. \quad (3.9)$$

Por meio da integração de (3.8) obtém-se

$$B = \frac{\sigma \lambda_D}{\epsilon \epsilon_0}.$$

Portanto (3.7) e (3.9) são respectivamente

$$V(z) = \frac{\sigma \lambda_D}{\epsilon \epsilon_0} e^{-z/\lambda_D} \quad \text{e} \quad \rho(z) = \frac{\sigma}{\lambda_D} e^{-z/\lambda_D}.$$

Assim, o excesso de carga sobre a superfície é balanceado por uma camada de carga superficial, que decai exponencialmente. Esta configuração de cargas têm naturalmente uma capacitância. O potencial da superfície é

$$V = V(0) = \frac{\sigma \lambda_D}{\epsilon \epsilon_0},$$

potenciais dipolares são ignorados neste simples modelo. A capacitância, por unidade de área, conhecida como a capacitância na dupla camada, é dada por

$$C = \frac{q \epsilon \epsilon_0}{\sigma \lambda_D}.$$

Isto é, a capacitância na dupla camada é a mesma que aquela do capacitor de placas paralelas com a separação das placas dada pelo comprimento de Debye. Como para altas concentrações o comprimento de Debye é da ordem de uns poucos Angstrom, essas capacidades podem ser bastante altas.

A validade dessa aproximação linear se restringe ao limite em que $qV/k_B T \ll 1$, que implica $V \ll k_B T/q \approx 25\text{mV}$. Em algumas aplicações, faremos uso dessa aproximação para investigar instabilidades no alinhamento homeotrópico de amostras nemáticas, na presença de um campo elétrico de superfície.

3.4.1 Transição de Fréedericksz

Consideremos uma amostra de CLN com alinhamento uniforme. Aplicando-se a essa amostra um campo elétrico ou magnético, a ordem orientacional será afetada se o alinhamento na superfície conflitar com o efeito orientacional do campo aplicado. Isto ocorrerá quando o campo aplicado exceder a um determinado valor, que é denominado de campo crítico. Este tipo de transição é conhecido como transição de Fréedericksz [15].

Neste trabalho, investigaremos a existência desses campos críticos, porém o campo responsável pelas possíveis transições será um campo elétrico interno, gerado por adsorção iônica. Na sequência, apresentaremos duas abordagens nas quais estas instabilidades são discutidas quando um campo elétrico espacialmente dependente, de andamento exponencial, é considerado. São estudos preliminares, porém extremamente importantes, no contexto das instabilidades orientacionais apresentadas por algumas amostras de CLN. De fato, mesmo na aproximação exponencial para o campo elétrico, os efeitos mais importantes da presença de um campo de superfície podem ser notados. No próximo capítulo, um modelo mais geral para a determinação do campo elétrico será apresentado. Uma vez obtido o perfil mais realista para o campo elétrico, o problema das instabilidades será reanalisado.

3.5 Instabilidades induzidas na orientação molecular pelo campo elétrico de superfície

Agora apresentaremos um modelo eletrostático completo para investigar os efeitos de um campo elétrico de superfície sobre a orientação nemática, em uma amostra semi-infinita. Como já foi mencionado, a adsorção seletiva de íons em uma amostra gera, no interior desta, um campo elétrico, muito forte na superfície e que diminui de intensidade à medida que penetra no volume. Tipicamente, a distância ao longo da qual esses efeitos são impor-

tantes é λ_D , isto é, o comprimento de Debye. A presença do campo, com um gradiente forte próximo da superfície, é responsável pelos efeitos de desestabilizações que não são muito usuais. Foi recentemente demonstrado que algumas desestabilizações do padrão homeotrópico ocorrem também na situação de ancoramento forte e têm duas origens: 1) o acoplamento da anisotropia dielétrica com o quadrado do campo de superfície e 2) e o acoplamento do gradiente do campo, próximo à superfície com o coeficiente flexoelétrico [5]. É importante salientar que, em decorrência da não trivialidade do problema matemático envolvido, a análise das instabilidades mereceu nos últimos anos, várias abordagens procurando determinar o perfil do diretor nas vizinhanças de um campo crítico. Nos trabalhos [8-11] o problema foi considerado na situação de ancoramento fraco, o efeito da dupla camada de potencial foi tratado como um puro efeito de superfície (sem considerar o torque elástico). A aproximação desenvolvida na referência [4] removeu estas limitações, e considerou também a contribuição de volume para o problema. Contudo, como mencionamos acima, o problema foi resolvido por meio de técnicas variacionais. A abordagem que propusemos, e que revisaremos na próxima seção, generaliza as anteriores, pois considera o problema eletrostático completo próximo a superfície e permite resolver o problema de auto-valores para os campos críticos de uma maneira analítica para energias de ancoramento arbitrárias.

3.5.1 O Modelo para uma amostra semi-infinita

Consideremos o caso específico de um cristal líquido nemático em um meio semi-infinito, com uma superfície plana em $z = 0$, tratada para assegurar um alinhamento homeotrópico, isto é, o eixo fácil \vec{n}_0 é ao longo de z , normal à superfície. O ângulo $\phi(z)$ é o ângulo polar formado pelo diretor com relação ao eixo z (ver Fig. 3.2). O problema é considerado unidimensional, isto é, admitimos que a superfície tem propriedades uniformes no plano xy . Consideramos que a amostra contém impurezas iônicas; estes íons serão adsorvidos

seletivamente pela superfície, dando origem a um campo elétrico ao longo da direção normal à superfície.

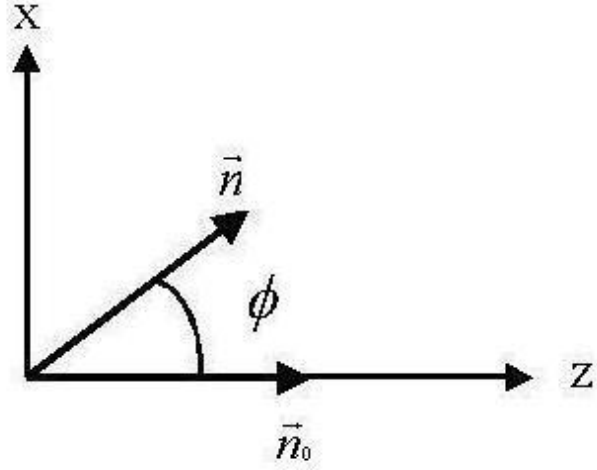


Figura 3.2: Amostra semi-infinita com a parede localizada em $z = 0$, onde \vec{n} representa a orientação média das moléculas e \vec{n}_0 é o eixo fácil. ϕ é o ângulo formado entre \vec{n} e o eixo z .

Neste problema, a densidade de energia livre na superfície tem as seguintes contribuições

1-Contribuição elástica, calculada a partir da expressão (2.15), dada por

$$\begin{aligned}
 f_{el} &= \frac{1}{2}K_{11}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 & (3.10) \\
 &= \frac{1}{2}[K_{11} \sin^2 \phi(z) + K_{33} \cos^2 \phi(z)] \left(\frac{d\phi}{dz} \right)^2 \\
 &= \frac{1}{2}K \phi'^2.
 \end{aligned}$$

Na obtenção de (3.10), fizemos uso da aproximação de uma única constante elástica, i.e., $K_{11} = K_{33} = K$. A aproximação é justificada pois, na presença de distorções do tipo *splay-bend*, como ocorre no caso acima, e nas

vizinhaças do campo crítico, apenas K_{33} é relevante [4].

2-Acoplamento dielétrico com o campo elétrico na forma (veja a Eq. 2.29)

$$f_{diel} = -\frac{\epsilon_a}{8\pi}(\vec{n} \cdot \vec{E})^2 = \frac{\epsilon_a}{8\pi}E^2(z) \cos^2 \phi(z)$$

3-Acoplamento flexoelétrico com o campo elétrico (veja a Eq. (2.28))

$$\begin{aligned} f_{flexo} &= -\vec{P} \cdot \vec{E} = -\left[e_{11}\vec{n}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) + e_{33}(\vec{\nabla} \times \vec{n} \times \vec{n}) \right] \vec{E} \\ &= -\frac{e}{2} \sin[2\phi(z)]\phi'(z)E(z) \end{aligned}$$

onde $\phi' = d\phi/dz$, $e = (e_{11} + e_{33})$ é a soma dos coeficientes flexoelétricos.

A densidade de energia total no volume é a soma das três contribuições anteriores, i.e.,

$$f = \frac{1}{2}K\phi'^2(z) - \frac{\epsilon_a}{8\pi}E^2(z) \cos^2 \phi(z) - \frac{e}{2} \sin[2\phi(z)]\phi'(z)E(z). \quad (3.11)$$

A energia de superfície que consideraremos tem a forma proposta por Rapini-Papoular, Eq. (2.31). Aqui, $\vec{n}_0 = \vec{k}$ e, portanto,

$$f_S = -\frac{1}{2}W_0(\vec{n} \cdot \vec{k})^2 = -\frac{1}{2}W_0 \cos^2 \phi_0,$$

onde W é a energia de ancoramento, $\phi_0 = \phi(z=0)$ é o ângulo polar na superfície, e \vec{k} é a normal à superfície. Outra contribuição surge porque a geometria é homeotrópica. Trata-se da polarização superficial \vec{P}_S , que se acopla ao campo elétrico, dando origem a uma energia de superfície na forma

$$f_{SP} = -\vec{P}_S \cdot \vec{E} = -P_S E_0 \cos \phi_0$$

onde E_0 é o valor do campo elétrico na superfície, isto é, $E(z=0)$. Como estamos considerando um alinhamento homeotrópico para a orientação das moléculas, esta contribuição não é desprezível. Portanto, a energia total, por

unidade de superfície, é dada pela adição de todas essas contribuições

$$F = \int_0^{\infty} f dz + f_S + f_{SP}. \quad (3.12)$$

O perfil de $\phi(z)$ no equilíbrio é obtido minimizando a energia total dada pela Eq. (3.12). Isto implica encontrar a solução da equação de Euler-Lagrange

$$K\phi''(z) - \frac{\epsilon_a E^2(z)}{8\pi} \sin 2\phi(z) - \frac{e}{2} E'(z) \sin 2\phi(z) = 0 \quad (3.13)$$

satisfazendo a condição de contorno

$$-K\phi' + \frac{1}{2}(eE_0 + W_0) \sin 2\phi_0 + P_S E_0 \sin \phi_0 = 0, \quad (3.14)$$

em $z = 0$ e

$$\lim_{z \rightarrow \infty} \phi'(z) = 0.$$

3.5.2 Solução em série e o problema de auto-valores

Nesta seção consideraremos a solução em série de potências para a versão linearizada da equação diferencial Eq. (3.13). A distribuição do campo elétrico é obtida a partir da derivada de (3.7) ($E(z) = -dV/dz$), e tem a forma

$$E(z) = E_0 e^{-z/\lambda_D}. \quad (3.15)$$

A solução por série pode ser dada na forma [12]

$$\phi(z) = \sum_{n=0}^{\infty} C_n e^{-nz/\lambda_D}, \quad (3.16)$$

onde os coeficientes C_n obedecem à relação de recorrência:

$$C_n = -\frac{r_1 C_{n-1} + r_2 C_{n-2}}{n^2}, \quad n \geq 2$$

com

$$r_1 = \frac{\lambda_D e E_0}{K} \quad \text{e} \quad r_2 = -\frac{\varepsilon_a \lambda_D^2 E_0}{4\pi K}.$$

Além disso, para $C_0 \neq 0$, temos $C_1 = -2r_1 C_0$. A condição de contorno (3.14), quando (3.16) é levada em conta, fornece os auto-valores para E_0 , na forma

$$E_0 = \left[-W + \frac{K}{\lambda_D} \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n C_n}{\sum_{n=0}^{\infty} C_n} \right]. \quad (3.17)$$

É importante observar que (3.17) fornece valores característicos de E_0 para os quais a solução (3.16) é válida como função de parâmetros do meio, a saber e, P_S, K, W e o comprimento de Debye, λ_D . Para analisar a possibilidade de um estado ser energeticamente possível recorreremos à energia total por unidade de área superficial

$$F = \int_0^{\infty} \left[\frac{1}{2} K \phi'^2(z) + \frac{\varepsilon_a E^2}{8\pi} \phi^2 - e E \phi \right] dz + \frac{1}{2} (W_0 + P_S) \phi_S \quad (3.18)$$

que, em vista da solução (3.16) pode ser escrita na forma genérica

$$F = f(E_0) C_0^2.$$

O estado uniforme (alinhamento homeotrópico) corresponde à solução $\phi = \phi_H = 0$ e, portanto, $F = 0$ (pois $C_0 = 0$). As distorções podem ser energeticamente favorecidas quando $F < 0$, para $C_0 \neq 0$. A análise foi desenvolvida por métodos numéricos para a determinação dos valores dos campos críticos e os detalhes do cálculo podem ser encontrados na Ref. [12]. Em linhas gerais, a análise indica que, embora possa parecer surpreendente, é certo que campos produzidos por íons realmente podem ser suficientemente grandes para causar desestabilização no padrão para o qual a amostra foi preparada, mesmo que estejamos considerando a situação de ancoramento forte. Fica também evidenciada a influência do coeficiente flexoelétrico, que, em todos os casos considerados, é o termo que promove as desestabilizações no padrão

homeotrópico. O que nos deixa bastante confiantes nestes resultados é o fato de que os campos exigidos para que ocorra a desestabilização correspondem a voltagens que podem ser facilmente alcançadas em amostras reais.

3.6 Efeito do gradiente flexoelétrico e a dependência da energia de ancoramento com a espessura da amostra

Como no caso anterior as propriedades da amostra no plano xy são uniformes, as variações ocorrem apenas em z . Esta abordagem limita-se a considerar o caso de uma amostra semi-infinita, com o substrato limitante colocado em $z = 0$. O mecanismo que promove a desestabilização na orientação inicial é também atribuído à adsorção seletiva de íons. Isto se deve ao acoplamento das propriedades anisotrópicas do CLN com o campo superficial produzido pelos íons. A aproximação utilizada para o campo elétrico é aquela obtida a partir da derivada de (3.7), fazendo

$$E(z) = \frac{\sigma}{\epsilon\epsilon_0} \exp(-z/\lambda_D) \quad (3.19)$$

que é a mesma empregada em (3.15) onde agora fizemos $E_0 = \sigma/\epsilon\epsilon_0$, sendo σ a densidade superficial de carga introduzida em (3.8).

Como vimos na seção 2.5, o acoplamento do campo elétrico de superfície com as propriedades dielétricas do CLN fornece um termo para a energia de superfície dado por

$$f_{diel} = -\frac{1}{2}\epsilon\epsilon_0(\vec{n} \cdot \vec{E})^2 = -\frac{1}{2}\epsilon_a\epsilon_0 E^2 \cos^2 \theta. \quad (3.20)$$

Por meio da integração de (3.20) obtemos a energia dielétrica por área na forma

$$f_{diel} = \int_0^\infty F_{el} dz = -\frac{1}{4}\epsilon_0\epsilon_a \left[\frac{\sigma}{\epsilon\epsilon_0}\right]^2 \lambda_D \cos^2 \theta,$$

esta integração foi realizada considerando θ independente da posição.

É conhecido da teoria eletrostática que um meio que apresenta densidade de quadrupolo elétrico tem a densidade de energia dada [16]

$$F_q = -q_{\alpha\beta}E_{\alpha,\beta}, \quad (3.21)$$

onde $E_{\alpha,\beta} = \partial E_\alpha / \partial x_\beta$. Como os CLN são materiais ferroelétricos quadrupolares, eles possuem uma densidade de quadrupolo $q_{\alpha\beta}$ que é proporcional ao tensor parâmetro de ordem

$$q_{\alpha\beta} = -\tilde{e}Q_{\alpha\beta},$$

onde \tilde{e} é a densidade de quadrupolo e $Q_{\alpha\beta}$ é o parâmetro de ordem tensorial que tem estrutura quadrupolar dada por (veja Eq. (2.1))

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{3}{2}S[n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}]$$

aqui $Q_1 = (3/2)S$. Substituindo o resultado acima na Eq. (3.21), F_q adquire a seguinte forma

$$F_q = \tilde{e}Q_{\alpha\beta}E_{\alpha,\beta}.$$

Considerando que o campo elétrico é $\vec{E} = E(z)\vec{k}$, sendo $E(z)$ dado pela Eq. (3.19), a equação acima torna-se

$$F_q = e(\cos^2 \theta - \frac{1}{3})\frac{dE}{dz}, \quad (3.22)$$

sendo $e = 3/2S\tilde{e}$ o coeficiente flexoelétrico total. Para obter a densidade de energia quadrupolar, por unidade de área, integra-se a Eq. (3.22) considerando θ independente da posição e obtém-se

$$\begin{aligned} f_q &= \int_0^\infty F_q dz = -e(\cos^2 \theta - \frac{1}{3})\frac{\sigma}{\epsilon\epsilon_0} \\ &= -\frac{e\sigma}{\epsilon\epsilon_0} \cos^2 \theta + const. \end{aligned}$$

Na ausência da adsorção iônica a energia de superfície é dada por (veja Eq.

(2.31))

$$f_S = -\frac{1}{2}W_0(\vec{n} \cdot \vec{n}_0)^2.$$

Dessa forma a densidade de energia superficial total toma a forma

$$f_{eff} = f_S + f_{el} + f_q.$$

Considerando o caso em que o eixo fácil é paralelo ao eixo \vec{k} (alinhamento homeotrópico) a densidade de energia superficial é então

$$\begin{aligned} f_{eff} &= -\frac{1}{2}W_0 \cos^2 \theta - \frac{e\sigma}{\epsilon\epsilon_0} \cos^2 \theta - \frac{1}{4}\epsilon_0\epsilon_a \left[\frac{\sigma}{\epsilon\epsilon_0}\right]^2 \lambda_D \cos^2 \theta \\ &= -\frac{1}{2}W_{eff} \cos^2 \theta \end{aligned}$$

onde

$$W_{eff} = W_0 + \frac{\sigma}{\epsilon\epsilon_0} \left[\frac{\epsilon_a}{2\epsilon} \lambda_D \sigma + 2e \right] \quad (3.23)$$

é a energia de ancoramento efetiva. Quando a adsorção está presente, o sinal de ϵ_a e de e aumentam ou diminuem o valor de W_{eff} , favorecendo ou destruindo uma determinada orientação inicial.

Numa abordagem preliminar, desenvolvida na Ref. [9], a densidade de cargas σ foi considerada na forma

$$\sigma = \sum \frac{d}{d + 2\lambda_D}, \quad (3.24)$$

onde \sum é uma densidade de saturação ($d \rightarrow \infty$).

Substituindo-a na Eq. (3.23) teremos:

$$W_{eff} = W_0 + W_E \quad (3.25)$$

$$W_{eff} = W_0 + \sum \frac{d}{(d + 2\lambda_D)\epsilon\epsilon_0} \left[\sum \frac{\epsilon_a \lambda_D d}{2\epsilon(d + 2\lambda_d)} + 2e \right] \quad (3.26)$$

onde constata-se a dependência da energia de ancoramento efetiva com a espessura da amostra, que é determinada pela dependência com a espessura introduzida em (3.24). Essa dependência não é a correta, assim como a distribuição do campo elétrico não o é. Na Fig 3.3 apresentamos um esboço do comportamento de W_{eff} com a espessura d da amostra.

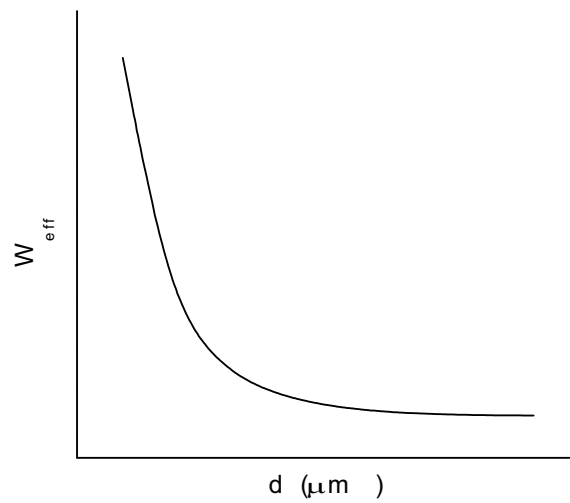


Figura 3.3: Tendência de W_{eff} em função da espessura da amostra d . Este comportamento é obtido da Eq. (3.25).

É importante notar, porém, que embora seja uma abordagem preliminar do problema, a análise anterior conduz a importantes resultados, que em uma análise mais profunda são ratificados, em linhas gerais. A contribuição flexoelétrica desempenha importante papel na desestabilização do padrão homeotrópico. A tendência de comportamento da energia de ancoramento efetiva com a espessura da amostra está em boa concordância com os dados experimentais [17].

Bibliografia

- [1] G. W. Castellan, *Físico-Química* (Rio de Janeiro, 1973).
- [2] G. Barbero and G. Durand, *J. Phys. (France)* **51**, 281 (1990).
- [3] B. Valenti, M. Grillo, G. Barbero and P. Taverna Valabrega, *Europhysics Lett.* **12**, 407 (1990).
- [4] G. Barbero, L. R. Evangelista and N. V. Madhusudana, *Europhys. J. B* **1**, 327 (1998).
- [5] G. Barbero, A. K. Zvezdin and L. R. Evangelista, *Phys. Rev. E* **59** 1846 (1999).
- [6] U. Kühnau, A. G. Petrov, G. Close and H. Schmiedel, *Phys. Rev. E* **59**, 578 (1999).
- [7] A. V. Kaznachev, A. A. Sonin, *Sov. Phys. Solid State* **25**, 528 (1983).
- [8] A. A. Sonin, A. V. Kaznachev, *Sov. Phys. Solid State* **26**, 486, (1984).
- [9] G. Barbero and G. Durand, *Liquid Cryst.* **2**, 401 (1987).
- [10] A. L. Alexe-Ionescu, G. Barbero and A. G. Petrov, *Phys. Rev. E* **48** R1631 (1993).
- [11] V. G. Nazarenko and O. D. Laventrovich, *Phys. rev. E*, **49** R990 (1994).
- [12] H. A. Pereira and L. R. Evangelista, *Eur. Phys. J. E.* **3**, 123 (2000).
- [13] J. Israelachvilli, *Intermolecular and Surface Forces* (Academic Press, London, 1985).

- [14] R. Kubo, *Statistical Mechanics* (North-Holland, Amsterdam, 1967).
- [15] V. Fréedericksz and V. Zolina, *Trans. Faraday Soc.* **29**, 919 (1933).
- [16] C. J. F. Böttcher, *Theory of Electric Polarization* (Elsevier, Amsterdam, 1963).
- [17] L. M. Blinov, Yu. A. Kabayenkov and A. A. Sonin, *Liquid Cryst.* **5**, 645 (1989).

4. Modelo para adsorção iônica seletiva

Neste capítulo, um modelo completo para adsorção iônica, considerando adsorção de íons positivos e negativos em um líquido isotrópico é apresentado. Primeiramente consideraremos o campo elétrico calculado numericamente, a partir das equações gerais do modelo; num segundo momento, o campo elétrico exato é obtido no limite em que $d \gg \lambda_D$. Nas duas situações, o objetivo principal é obter o perfil do campo elétrico no interior da amostra e determinar a influência da energia de adsorção sobre a energia de ancoramento de um CLN.

4.1 O Modelo geral

Consideremos um líquido de permissividade dielétrica ϵ , contendo impurezas, confinado entre duas placas de vidro. Estas impurezas podem sofrer dissociações, produzindo íons no volume. Abordaremos o caso geral, no qual as superfícies não são idênticas, isto é, a energia de adsorção é diferente em cada superfície. A geometria do sistema é tal que o eixo z é normal às superfícies que limitam a amostra. As superfícies estão localizadas em $z = \pm d/2$. Supomos que todas as quantidades físicas no modelo são dependentes apenas de z [1].

Embora o líquido seja globalmente neutro, a distribuição das cargas produzidas por adsorção iônica dá origem a regiões localmente carregadas. Indicando por n_0 a densidade volumétrica de impurezas em uma amostra infinita, a densidade de impurezas não dissociadas, no volume, é dada por

$$n_b = n_0 e^{\mu}, \quad (4.1)$$

onde μ é o potencial químico medido em unidades de $k_B T$. Desta mesma maneira, a densidade no volume de cargas positivas e negativas é dada por

$$n_{\pm}(z) = n_0 e^{\mu - \Delta \mp \psi(z)}, \quad (4.2)$$

onde $\Delta = E_{\text{ativação}}/k_B T$ é a energia de ativação e $\psi(z) = qV(z)/k_B T$ é a energia eletrostática da carga q , em unidades de $k_B T$.

A energia de ativação pode ser identificada com a energia de interação eletrostática entre os íons positivos e negativos presentes no meio. Para uma estimativa é possível, em uma primeira aproximação, considerá-la na forma [2]:

$$E_{\text{ativação}} = \frac{1}{\epsilon_1} \left[\frac{q^2}{(r_+ + r_-)} \right]$$

sendo ϵ_1 a constante dielétrica do meio e r_+ e r_- o raio do íon positivo e negativo, respectivamente. Admitimos que $A_{ip} = E_{\text{adsorção}}/k_B T$ e $A_{in} = E_{\text{adsorção}}/k_B T$ são as energias de adsorção de cada espécie de íons em cada superfície ($i = 1, 2$), também em unidades de $k_B T$; os valores dos potenciais na superfície são $\psi_1 = \psi(z = -d/2)$ e $\psi_2 = \psi(z = d/2)$. A densidade superficial de íons adsorvidos é dada por

$$\sigma_{i,p} = N_{ip} e^{\mu - A_{ip} - \psi_i} \quad (4.3)$$

$$\sigma_{i,n} = N_{in} e^{\mu - A_{in} + \psi_i} \quad (4.4)$$

onde N_{ip} e N_{in} são as densidades superficiais de sítios para íons positivos e negativos.

A energia de adsorção por sua vez pode ser identificada, em uma primeira aproximação, com a energia de interação eletrostática, entre um íon adsorvido e a sua imagem no substrato. Neste caso é representada por

$$E_{\text{adsorção}} = \frac{q^2}{2r_+} \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1(\epsilon_1 + \epsilon_2)}$$

onde ϵ_2 é a constante dielétrica do substrato.

A densidade superficial de cargas é

$$Q_i = q(\sigma_{ip} - \sigma_{in}) = q\sigma_i, \quad (4.5)$$

onde

$$\sigma_i = (N_{ip}e^{\mu - A_{ip} - \psi_i} - N_{in}e^{\mu - A_{in} + \psi_i}), \quad \text{para } i = 1, 2. \quad (4.6)$$

Para estabelecer as equações fundamentais que governam nosso modelo, consideramos que apenas cargas internas podem mover-se para a superfície. As cargas externas, eventualmente enviadas ao sistema, permanecem na superfície e são separadas do líquido por eletrodos bloqueantes. Desta maneira, a densidade superficial de cargas tem contribuição interna e externa, o que implica assimetria nos valores das densidades de cargas na superfície.

Para compor o nosso conjunto de equações, a primeira exigência a ser satisfeita é a conservação do número de partículas por unidades de área, isto é

$$\frac{N_+ + N_-}{2} + N_B + \frac{\sigma_{1p} + \sigma_{2p}}{2} + \frac{\sigma_{1n} + \sigma_{2n}}{2} = n_0d, \quad (4.7)$$

onde

$$N_{\pm} = \int_{-d/2}^{d/2} n_{\pm}(z)dz, \quad \text{e} \quad N_B = \int_{-d/2}^{d/2} n_b(z)dz = n_b d. \quad (4.8)$$

Usando as definições de $n_{\pm}(z)$ e σ_i , dadas acima, é possível reescrever a Eq. (4.7) na forma

$$n_0d = e^{\mu} \left[n_0 e^{-\Delta} \int_{-d/2}^{d/2} \cosh \psi(z) dz + n_0d \right] \quad (4.9)$$

$$+ \frac{N_{1p}e^{-A_{1p} - \psi_1} + N_{2p}e^{-A_{2p} - \psi_2}}{2} + \frac{N_{1n}e^{-A_{1n} + \psi_1} + N_{2n}e^{-A_{2n} + \psi_2}}{2} \Big]. \quad (4.10)$$

Neste caso, o potencial químico é dado por

$$e^{-\mu} = 1 + \frac{1}{2n_0d} (N_{1p}e^{-A_{1\bullet}-\psi_1} + N_{2p}e^{-A_{2\bullet}-\psi_2} + N_{1n}e^{-A_{1n}+\psi_1} + N_{2n}e^{-A_{2n}+\psi_2}) + \frac{e^{-\Delta}}{d} \int_{-d/2}^{d/2} \cosh \psi(z) dz. \quad (4.11)$$

Esta equação conecta o potencial químico μ aos potenciais na superfície ψ_1 e ψ_2 .

Na teoria de Poisson-Boltzmann, no estado fundamental, a distribuição de cargas e o potencial elétrico são fornecidos pela equação de Poisson (ver seção 3.4)

$$\frac{d^2V}{dz^2} = -\frac{q}{\epsilon}[n_+(z) - n_-(z)]. \quad (4.12)$$

Considerando (4.2) e recordando que $V(z) = k_B T \psi(z)/q$, a Eq. (4.12) torna-se

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = \frac{1}{L^2} e^{\mu-\Delta} \sinh \psi, \quad (4.13)$$

onde $L = (\epsilon k_B T / 2n_0 q^2)^{1/2}$ é um comprimento intrínseco do problema introduzido originalmente em [3]. Este comprimento está conectado ao comprimento de Debye λ_D por meio da relação $\lambda_D = L e^{\Delta/2}$.

Uma primeira integração da Eq. (4.13) pode ser facilmente realizada, fornecendo

$$\frac{1}{2} \left(\frac{d\psi}{dz} \right)^2 = \frac{e^{\mu-\Delta}}{L^2} [\cosh \psi(z) + c], \quad (4.14)$$

onde c é uma constante de integração a ser determinada pelas condições de contorno.

O campo elétrico é dado por

$$E(z) = -\frac{dV}{dz} = -\left(\frac{k_B T}{q} \right) \frac{d\psi}{dz},$$

na ausência de campo externo os valores na superfície são

$$E(\pm d/2) = \mp \frac{q\sigma_{1,2}}{\epsilon} \quad (4.15)$$

e fora da amostra o campo elétrico é zero, pois o sistema é globalmente neutro. Entretanto, se as energias de adsorção (A_{1p} , A_{1n} e A_{2p} , A_{2n}) são diferentes, ou se as densidades de sítios nas superfícies (N_1 e N_2) são diferentes, o potencial elétrico não é simétrico com relação $z = 0$, mesmo na ausência de voltagem externa aplicada. Quando um campo elétrico externo é aplicado as condições (4.15) tornam-se

$$E(\mp d/2) = -\frac{k_B T}{q} \left(\frac{d\psi}{dz} \right)_{\mp d/2} = \pm q \frac{\sigma_{1,2} \mp \Sigma}{\epsilon}, \quad (4.16)$$

onde Σ é a densidade superficial de cargas externas. As equações (4.16) são escritas na hipótese de que a superfície em $z = -d/2$ esteja conectada com o pólo negativo da fonte externa. A exigência de que o sistema seja globalmente neutro pode ser expressa por

$$\sigma_1 + \sigma_2 + \int_{-d/2}^{d/2} n_+(z) dz = \int_{-d/2}^{d/2} n_-(z) dz, \quad (4.17)$$

a qual, com a ajuda da Eq. (4.2), pode ser escrita na forma

$$\sigma_1 + \sigma_2 = 2n_0 e^{\mu-\Delta} \int_{-d/2}^{d/2} \sinh \psi(z) dz. \quad (4.18)$$

Da Eq. (4.16) obtemos

$$\sigma_1 = \frac{-k_B T \epsilon}{q^2} \left(\frac{d\psi}{dz} \right)_{-d/2} + \Sigma$$

e

$$\sigma_2 = \frac{k_B T \epsilon}{q^2} \left(\frac{d\psi}{dz} \right)_{+d/2} - \Sigma.$$

Substituindo em (4.18) e recordando que

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = \frac{1}{L^2} e^{\mu-\Delta} \sinh \psi(z) \quad (4.19)$$

notamos que Eq. (4.18) torna-se uma identidade. Para resolver o problema em questão, consideramos os casos em que $\sigma_1 - \Sigma > 0$ e $\sigma_2 - \Sigma < 0$, definindo, respectivamente, o regime de baixa e de alta voltagem.

4.1.1 Regime da baixa voltagem

Primeiro nos voltaremos ao caso de baixa voltagem externa, onde $\sigma_1 - \Sigma > 0$. Como em nossa hipótese $E(z = -d/2) > 0$ e $E(z = d/2) < 0$, o potencial elétrico tem um mínimo em algum ponto z^* na amostra, onde o campo elétrico é zero. Segue que $(d\psi/dz)_{z=z^*} = 0$, e na Eq. (4.14) a constante de integração c pode ser escrita em termos de $\psi^* = \psi(z^*)$ como $c = -\cosh \psi^*$. Da Eq. (4.14) obtemos

$$\frac{d\psi}{dz} = \mp \frac{\sqrt{2}}{L} e^{(\mu-\Delta)/2} \sqrt{\cosh \psi - \cosh \psi^*}, \quad (4.20)$$

onde o sinal $-$ refere-se à região $-d/2 \leq z \leq z^*$, e $+$ à região $z^* \leq z \leq d/2$. As Eqs. (4.20) podem ser integradas, fornecendo

$$\int_{\psi^*}^{\psi_2} \frac{d\psi}{\sqrt{\cosh \psi - \cosh \psi^*}} - \int_{\psi_1}^{\psi^*} \frac{d\psi}{\sqrt{\cosh \psi - \cosh \psi^*}} = \sqrt{2} \frac{d}{L} e^{(\mu-\Delta)/2}. \quad (4.21)$$

Usando as Eqs. (4.16) e (4.20), temos

$$\frac{\sqrt{2} k_B T}{q^2 L} e^{(\mu-\Delta)/2} \sqrt{\cosh \psi_{1,2} - \cosh \psi^*} = \frac{\sigma_{1,2} \mp \Sigma}{\epsilon}. \quad (4.22)$$

As equações fundamentais do nosso modelo são (4.11), (4.21) e (4.22). Temos de resolver este sistema de quatro equações para obter μ , ψ_1 , ψ_2 e ψ^* . Uma vez que esse sistema de equações seja resolvido é possível obter a densidade de cargas σ_i por meio das Eqs. (4.6). Como segue dessas equações, a densidade de cargas depende das cargas externas, na superfície, por intermédio do potencial químico e do potencial elétrico nas superfícies.

4.1.2 Regime de alta voltagem

A borda de separação dos dois regimes é definida por $\sigma_1(\Sigma_c) - \Sigma_c = 0$, onde Σ_c é a densidade superficial crítica de cargas externas. Para $\Sigma = \Sigma_c$, $\psi^*(\Sigma_c) = \psi_1(\Sigma_c)$, como segue das Eqs. (4.22). No regime de alta voltagem, a quantidade de carga adsorvida em $z = -d/2$ é menor do que as enviadas pela fonte sobre o eletrodo. Das Eqs. (4.16) agora temos que $E(-d/2) < 0$ e $E(d/2) < 0$. O potencial elétrico é uma função monótona de z e, conseqüentemente, o campo elétrico jamais é zero para $-d/2 \leq z \leq d/2$. Neste caso, da Eq. (4.14) obtemos

$$\int_{\psi_1}^{\psi_2} \frac{d\psi}{\sqrt{\cosh \psi + c}} = \sqrt{2} \frac{d}{L} e^{(\mu - \Delta)/2}, \quad (4.23)$$

conectando c a ψ_1 e ψ_2 . Usando as Eqs. (4.14) e (4.16) as condições de contorno são

$$\frac{k_B T}{q} \frac{\sqrt{2}}{L} \sqrt{\cosh \psi_{1,2} + c} = q \frac{\Sigma \mp \sigma_{1,2}}{\epsilon}. \quad (4.24)$$

Neste regime, as equações fundamentais são (4.11), (4.23) e (4.24). Estas equações fornecem μ , ψ_1 , ψ_2 e c em termos de Σ e d .

4.1.3 Densidade de carga superficial

Resolvendo as equações básicas do modelo obtemos μ , ψ_1 , ψ_2 e ψ^* (no regime de baixa voltagem) ou c (no regime de alta voltagem) que permitem estabelecer o perfil da densidade de cargas na superfície, σ .

Na Fig. 4.1 mostramos σ/N em função da espessura d da amostra. Consideramos, neste caso particular, que as superfícies são idênticas e que adsorvem apenas cargas positivas, isto é $A_+ = -0,4$, $A_- \rightarrow \infty$. Observe que o comportamento de σ é linear com d para espessuras pequenas e tende a um valor independente de d , quando consideramos espessuras muito grandes.

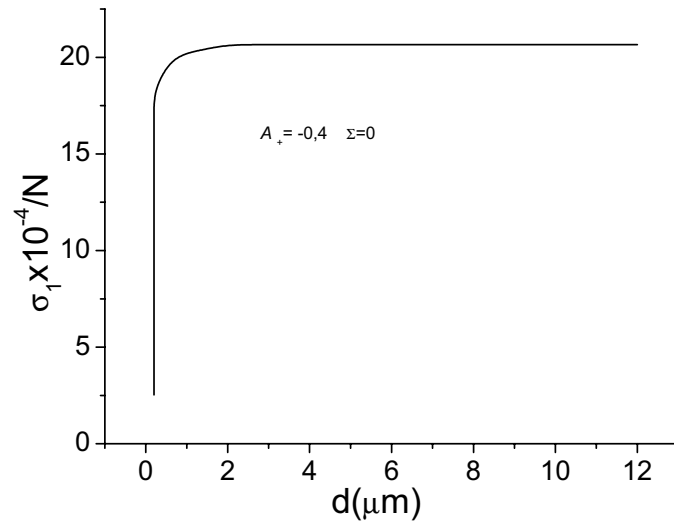


Figura 4.1: Densidade de carga superficial em função da espessura d da amostra, no caso de adsorção apenas de cargas positivas $A_+ = -0,4$ ($A_- \rightarrow \infty$) na ausência de voltagem externa aplicada, $\Sigma = 0$. Os parâmetros da curva são: $\epsilon_a = 14\epsilon_0$, $e = 4 \times 10^{-11}$ C/m [4], $\lambda_D = 0,6 \mu\text{m}$ [5], $\Delta = 8,0$.

Na Fig. 4.2 apresentamos a curva σ/N , consideramos $A_+ = -0,4$, $A_- = -1,0$. O comportamento global é similar ao anterior; entretanto, como é esperado, a ordem de magnitude da densidade neste caso é menor do que no caso anterior, pois a densidade é dada por $\sigma = \sigma_+ - \sigma_-$. Portanto, é de se esperar que nesta situação σ tenha um crescimento monótono com d , e que a saturação ocorra para valores muito grandes de d , quando comparados ao caso anterior, em que ocorre uma saturação abrupta com d .

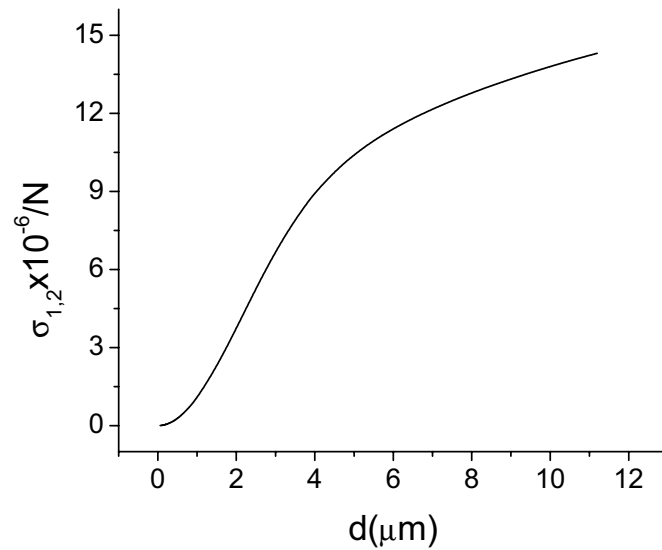


Figura 4.2: Densidade de carga superficial σ em função da espessura d da amostra, no caso de adsorção de cargas positivas $A_+ = -0,4$ e cargas negativas $A_- = -1,0$. Os parâmetros da curva são os mesmos da Fig. 4.1.

4.1.4 Contribuição dielétrica para a energia de ancoramento

Nas seções anteriores avaliamos a influência da presença de íons no potencial elétrico no interior da amostra de um fluido isotrópico. Se o líquido for anisotrópico, como é o caso do cristal líquido nemático, numa primeira aproximação o potencial elétrico ainda pode ser calculado por meio das equações que estabelecemos. Entretanto, a presença dos íons dá origem a um adicional de energia de superfície caracterizando a interface CLN-substrato. Para avaliar a contribuição dielétrica para a energia superficial, consideramos o acoplamento de $E(z)$ com a anisotropia dielétrica, que indicamos por $f_D(E)$ e com as propriedades flexoelétricas $f_Q(E)$.

As Eqs. (3.20) e (3.22) fornecem, respectivamente,

$$f_D(E) = -\frac{1}{2}\epsilon_a E^2(z) \cos^2 \theta \quad (4.25)$$

e

$$f_Q(E) = e(\cos^2 \theta - \frac{1}{3}) \frac{dE(z)}{dz}, \quad (4.26)$$

sendo $\theta = \cos^{-1}(\vec{n} \cdot \vec{z})$ o ângulo formado com o diretor \vec{n} com o eixo z (temos em mente a mesma geometria considerada nas seções anteriores). O campo elétrico no centro da amostra será indicado por $E_B = E(z = 0)$ e na superfície por $E_S = E(\pm d/2)$. A energia, por unidade de área, é

$$f_E = \int_{-d/2}^{d/2} [f_D(E) + f_Q(E)] dz.$$

Reescrevemos esta expressão da seguinte forma

$$\begin{aligned} f_E &= \int_{-d/2}^{d/2} [f_D(E) - f_D(E_B) + f_Q(E) - f_Q(E_B)] dz \\ &+ \int_{-d/2}^{d/2} [f_D(E_B) + f_Q(E_B)] dz. \end{aligned}$$

Na presença de íons a diferença entre $E(z)$ e E_B é significativa apenas próximo das superfícies. Usando a Eq. (4.25) e Eq. (4.26) obtemos

$$F_E = f_1 + f_2 + \int_{-d/2}^{+d/2} [f_D(E_B) + f_Q(E_B)] dz$$

onde a contribuição dielétrica de origem iônica para a energia de superfície, de origem iônica na superfície em $z = -d/2$, é dada por,

$$f_1 = -\frac{1}{2}\epsilon_a \cos^2 \theta_1 \int_{-d/2}^0 [E^2(z) - E_B^2] dz - e \left(\cos^2 \theta_1 - \frac{1}{3} \right) (E_S - E_B) \quad (4.27)$$

e, em $z = d/2$, é

$$f_2 = -\frac{1}{2}\epsilon_a \cos^2 \theta_2 \int_0^{d/2} [E^2(z) - E_B^2] dz - e \left(\cos^2 \theta_2 - \frac{1}{3} \right) (E_S - E_B) \quad (4.28)$$

onde $\theta_1 = \theta(-d/2)$ e $\theta_2 = \theta(d/2)$. As expressões (4.27) e (4.28) são as contribuições, devidas aos íons, à energia de superfície.

Nas equações acima os termos relevantes para a energia de ancoramento são os coeficientes de $\cos^2 \theta_i (i = 1, 2)$. Dessa forma

$$W_D = -\frac{1}{2}\epsilon_a \int_0^{d/2} [E^2(z) - E_B^2] dz \quad (4.29)$$

e

$$W_Q = \pm e(E_S - E_B), \quad (4.30)$$

onde \pm refere-se a $z = \pm d/2$. Portanto a contribuição total de origem iônica é

$$W_E = W_D + W_Q. \quad (4.31)$$

É necessário lembrar que a energia de ancoramento efetiva é dada por

$$W_{eff} = W_0 + W_D + W_Q \quad (4.32)$$

sendo W_0 a energia característica da interface que existe independentemente do fenômeno da adsorção iônica conforme discutimos na subseção (2.4.5). A despeito da simplicidade aparente, a Eq. (4.32) indica que a energia de ancoramento efetiva de um amostra de cristal líquido nemática é modificada pela presença dos íons. Há alguns fatos relevantes, que devem ser mencionados aqui, relativos à energia de ancoramento efetivamente medida em uma amostra nemática. É conhecido que, para muitas amostras, a energia de ancoramento depende da espessura da amostra [6]. Ora, no modelo apresentado neste capítulo, o campo elétrico encontrado no interior da amostra, na presença de íons, depende da espessura, como é mostrado na Fig. 4.3. As expressões (4.29) e (4.30) indicam que a energia de ancoramento é, de fato, dependente da espessura por meio da contribuição iônica ao campo elétrico e à energia de ancoramento. Esse é o mecanismo que tem sido proposto, nos últimos anos, para explicar essa dependência [1, 7, 8]. O modelo apresentado, juntamente com a contribuição à energia de ancoramento, constitui a resposta a esse problema.

Uma outra questão importante refere-se à dependência que a energia de ancoramento apresenta com a voltagem aplicada à célula de cristal líquido. De igual maneira a expressão para W_E , que depende explicitamente do campo $E(z)$, é o mecanismo crucial para explicar essa dependência. De fato, um estudo recente a demonstrou de maneira bastante satisfatória. O paradoxo envolvendo o comprimento de capilaridade, cujo valor medido era muito maior do que o previsto de 0.05 \AA , foi explicado considerando a presença de íons na amostra [9]. Como o valor da energia de ancoramento é maior na presença dos íons, o valor do comprimento de capilaridade acaba sendo afetado por esse acréscimo. Portanto, é mais uma comprovação de que, em muitas situações, não é possível desprezar a contribuição para a energia de ancoramento

proveniente dos íons.

Para estudar W_E é necessário conhecer o campo elétrico no interior da amostra, o que é possível resolvendo numericamente as equações apresentadas na seção anterior. Restringiremos nossa análise à adsorção apenas de cargas positivas. Suporemos também que as superfícies são idênticas. Neste caso o potencial elétrico é simétrico com relação ao centro da amostra, ou seja, $\psi_1 = \psi_2 = \psi_S$. Assim, o número de equações a serem resolvidas é reduzido a três.

Considerando, novamente, a Eq. (4.20), que se escreve na forma

$$\frac{d\psi}{dz} = \mp \frac{\sqrt{2}}{L} e^{(\mu-\Delta)/2} \sqrt{\cosh \psi - \cosh \psi^*},$$

e usando-a na Eq. (4.11), obtemos

$$e^{-\mu} = 1 + \frac{N}{n_0 d} e^{-A-\psi_S} + \frac{1}{d} e^{-\Delta} \int_{-d/2}^{d/2} \cosh \psi(z) dz. \quad (4.33)$$

Por outro lado, na ausência de carga externa, a Eq. (4.22) se reduz a

$$\sqrt{2} \frac{k_B T}{qL} e^{(\mu-\Delta)/2} \sqrt{\cosh \psi_S - \cosh \psi_0} = q \frac{\sigma}{\epsilon}, \quad (4.34)$$

onde

$$\sigma = \sigma_1 = \sigma_2 = N e^{\mu-A-\psi_S} \quad \text{e} \quad \psi_0 \text{ é o potencial em } z = 0.$$

Portanto, a Eq. (4.34) torna-se

$$e^\mu = 2 \left(\frac{\epsilon k_B T}{NLq^2} \right)^2 e^{-\Delta+2(A+\psi_S)} (\cosh \psi_S - \cosh \psi_0) \quad (4.35)$$

e por fim a Eq. (4.21) adquire a seguinte forma

$$\int_{\psi_0}^{\psi_S} \frac{d\psi}{\sqrt{\cosh \psi - \cosh \psi_0}} = \frac{\sqrt{2}d}{2L} e^{(\mu - \psi_S)/2}. \quad (4.36)$$

Com estas equações é possível avaliar o efeito da energia de adsorção sobre a energia de ancoramento, quando não consideramos a presença de cargas externas.

Na Fig. 4.3 apresentamos o perfil de W_E em função da espessura d da amostra. A tendência da curva está em boa concordância com os dados da Ref [6]. Esta boa concordância também foi obtida em [10], porém neste modelo há duas aproximações: a distribuição utilizada para o campo elétrico é uma exponencial decrescente; a densidade de cargas em função de d é uma expressão aproximada. Em nosso modelo, estas simplificações foram removidas.

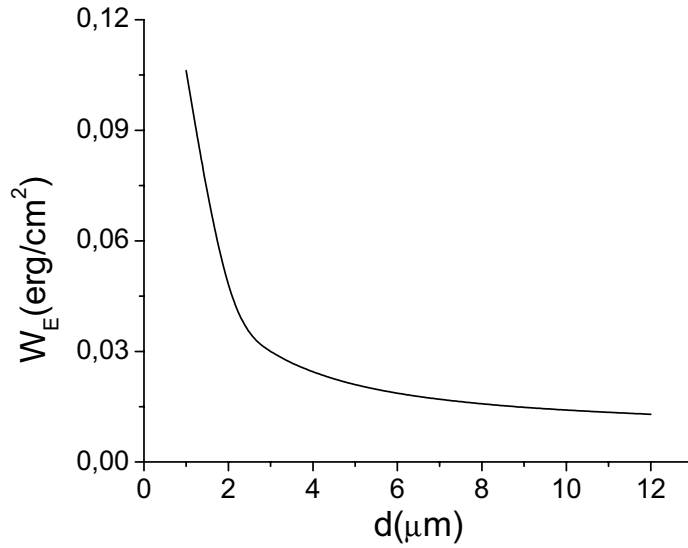


Figura 4.3: Energia de ancoramento $W_E = W_D + W_Q$ em função da espessura d da amostra, na ausência de voltagem externa aplicada, $\Sigma = 0$. Os parâmetros da curva são os mesmos da Fig. 4.1.

Na Fig. 4.4 apresentamos o comportamento da energia de ancoramento W_E de origem dielétrica em função da energia de adsorção A da amostra. Quando a energia de adsorção não é muito alta o valor de W_E concorda com os valores usuais ($W \approx 10^{-2} \text{erg/cm}^2$)

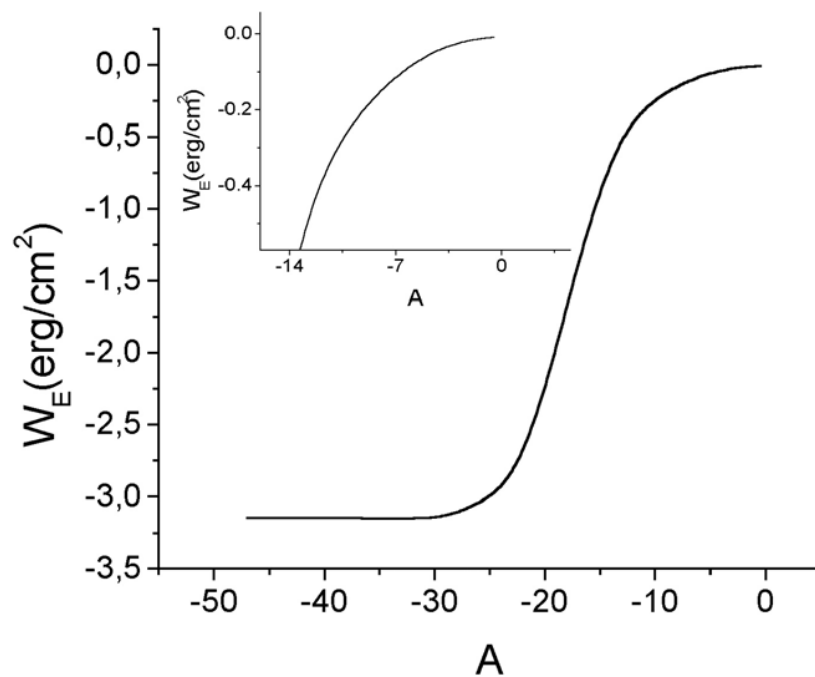


Figura 4.4: Energia de ancoramento W_E em função da energia de cargas positivas $A = A_+$ na ausência de voltagem externa aplicada $\Sigma = 0$. Os parâmetros são os mesmos da Fig. 4.1.

Quando a energia de adsorção é alta, W_E tende a um valor constante, ou seja, torna-se independente de A . Este valor é da ordem de uns poucos erg/cm^2 e praticamente corresponde à situação de ancoramento forte. Este resultado indica novamente que a adsorção iônica deve ser levada em conta para um cálculo correto da energia de ancoramento.

Finalmente, consideramos a situação anterior na presença de voltagem externa aplicada. Na Fig. 4.5 apresentamos o perfil de W_E em função da espessura d da amostra para $\Sigma/N = 0,6$. O comportamento é o mesmo que o observado na Fig. 4.3. Entretanto, neste caso o valor de W_E é drasticamente afetado pela presença do campo elétrico externo. Este resultado está em pleno acordo com o estabelecido em [11].

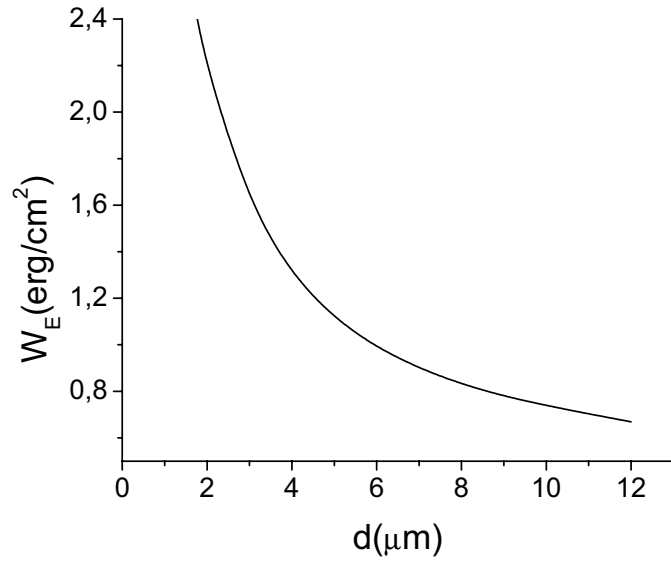


Figura 4.5: Energia de ancoramento $W_E = W_D + W_Q$ em função da espessura d da amostra, na presença de voltagem externa aplicada $\Sigma/N = 0,6$. Os parâmetros da curva são os mesmos da Fig. 4.1.

Na Fig. 4.6 a quantidade W_E , em função da energia de adsorção A , para $\Sigma/N = 0,6$, ilustra o efeito combinado da adsorção iônica e do campo elétrico externo na energia de ancoramento. A presença da voltagem externa modifica de modo considerável a intensidade do ancoramento, mas exatamente como ocorre na Fig. 4.4, a tendência é a saturação de W_E para valores grandes de A .

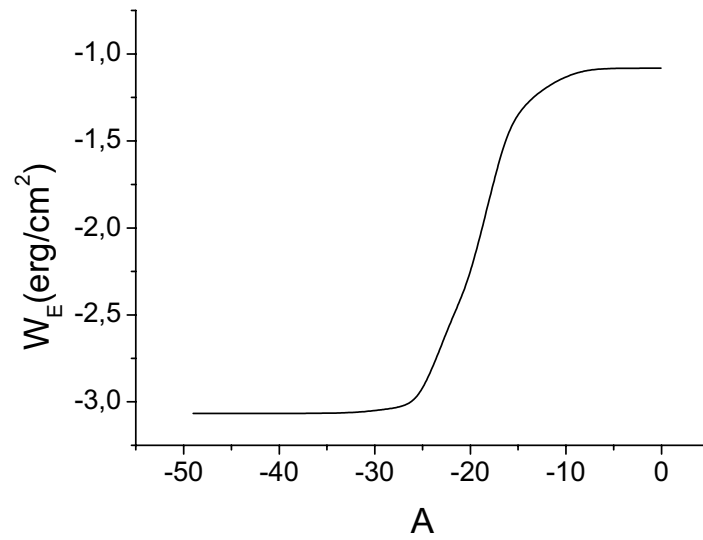


Figura 4.6: Energia de ancoramento W_E em função da energia de cargas positivas $A = A_+$ na presença de voltagem externa aplicada $\Sigma/N = 0,6$. Os parâmetros são os mesmos da Fig. 4.1.

Na Fig. 4.7 mostramos W_E em função da diferença de potencial para $A = -0,4$. $\Delta\psi = \psi_2 - \psi_1$ é a diferença de potencial quando consideramos a presença de íons na amostra e também a voltagem externa aplicada à amostra, portanto é a diferença de potencial efetiva. W_E é uma função crescente de $\Delta\psi$, em torno de $\Delta\psi = 50$, isto é, $\Delta V = 1,25V$.

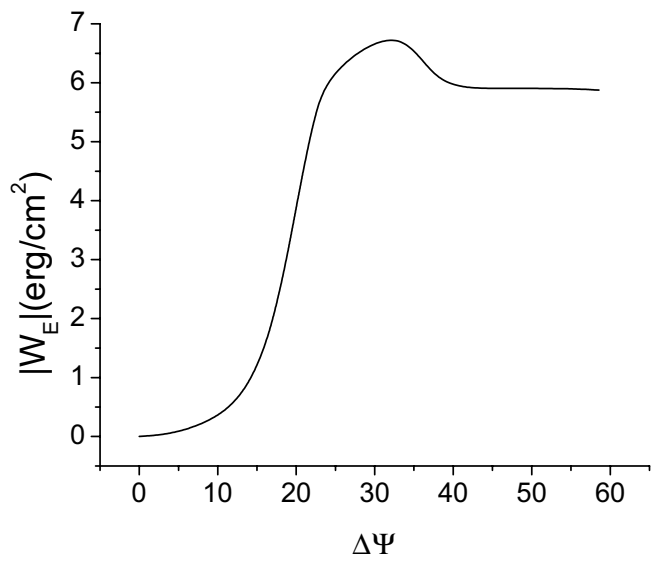


Figura 4.7: Energia de ancoramento W_E em função da diferença de potencial elétrico efetivo na amostra $\Delta\psi = \psi_2 - \psi_1$, para $A_+ = -0,3$ e $A_- \rightarrow \infty$. Os parâmetros são os mesmos da Fig. 4.1.

Tendo analisado o efeito da adsorção iônica seletiva sobre a energia de ancoramento de uma amostra de espessura d , formada por duas superfícies idênticas, submetidas à ação de um campo externo, mostramos que a energia de adsorção tem considerável influência sobre o valor da energia de ancoramento. Nossa análise reforça a conclusão de que a energia de ancoramento depende da voltagem externa aplicada. Na ausência da voltagem externa, a energia de ancoramento é ainda influenciada pela energia de adsorção dos íons. Para valores grandes de A , a energia de ancoramento W_E tende a um valor de saturação, cuja ordem de grandeza é de uns poucos erg/cm^2 . Em nossos cálculos, consideramos a contribuição dielétrica, que resulta do acoplamento do campo elétrico produzido pelos íons com as propriedades dielétricas e flexoeletricas do meio. Os cálculos mostram que a flexoeletricidade é a contribuição dominante. Em conclusão, como mostram os nossos cálculos, a contribuição dielétrica não é desprezível: para obter o valor correto de W_{eff} devemos sempre considerar a renormalização imposta pela contribuição dielétrica.

4.2 Solução exata no limite $d \gg \lambda_D$

Consideremos, novamente, as equações fundamentais para o modelo que propusemos na seção 4.1. Admitiremos que as superfícies são idênticas. Nesse caso, o potencial elétrico gerado no interior da amostra é simétrico com relação ao centro da amostra, como já foi observado na seção anterior. Para esta situação as equações fundamentais a serem resolvidas são mais uma vez, as equações:

$$e^{-\mu} = 1 + \frac{N}{n_0 d} e^{-A-\psi_s} + \frac{1}{d} e^{-\Delta} \int_{-d/2}^{+d/2} \cosh \psi(z) dz, \quad (4.37)$$

$$e^{\mu} = 2 \left(\frac{\epsilon K_B T}{N L q^2} \right) e^{-\Delta+2(A+\psi_s)} (\cosh \psi_s - \cosh \psi_0) \quad (4.38)$$

e

$$\int_{\psi_0}^{\psi_S} \frac{d\psi}{\sqrt{\cosh \psi - \cosh \psi_0}} = \frac{\sqrt{2}d}{2L} e^{(\mu - \psi_S)/2} \quad (4.39)$$

Resolvendo numericamente estas equações obtém-se o comportamento do campo elétrico $E(z)$.

Na Fig. 4.8 mostramos o perfil de $E(z)$ para um valor típico da energia de adsorção $A = -0,1$ em função da coordenada reescalada $Z = 2z/d$. Os cálculos são referentes a uma amostra de

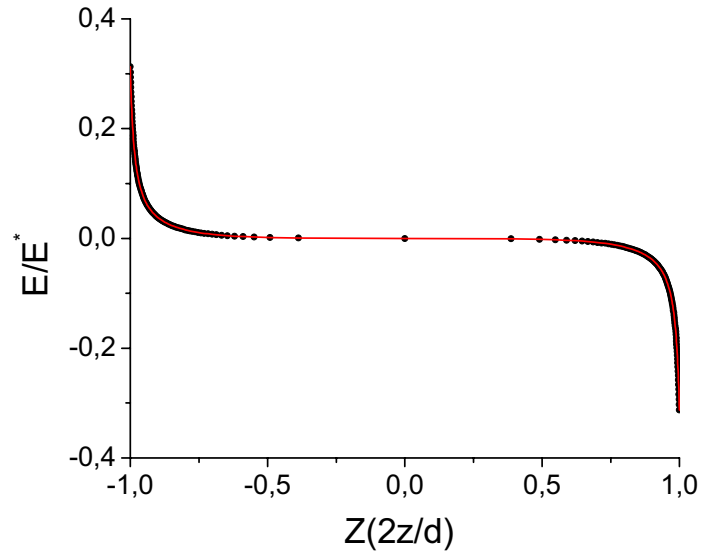


Figura 4.8: Campo elétrico reduzido E/E^* em função de $2z/d$, onde $E^* = \sqrt{2}k_B T/qL$, para uma amostra de espessura $d = 8\mu m$ e energia de adsorção $A = -0,1$. A curva sólida é obtida do cálculo numérico. A linha pontilhada vem da Eq. 4.40.

espessura $d = 8\mu m$ e $\lambda_D = 0,6\mu m$ [5], isto é $d \gg \lambda_D$. Uma característica notável da curva é a grande variação nas proximidades das paredes localizadas em $Z = \pm 1$ e um valor muito baixo em torno do centro da amostra em $Z = 0$. Cálculos numéricos mostram que a curva para diversos valores de A pode ser bem representada pela seguinte função

$$E(Z) = \alpha \tan \left[\frac{\beta \pi Z}{2} \right], \quad (4.40)$$

para $-1 \leq Z \leq 1$, onde α e β são, em princípio, dependentes da energia de adsorção A e da espessura da amostra. Esta curva é também mostrada na Fig. 4.8 (linha pontilhada). A concordância é quase perfeita! Isto não é surpreendente, pois a Eq. (4.40) representa a solução exata da Eq. (4.19) quando $d \gg \lambda_D$ [12]. Portanto para os casos que abordaremos doravante a solução (4.40) pode ser considerada como uma solução exata, como mostraremos agora.

No limite em que $d \gg \lambda_D$, a Eq. (4.19) pode ser aproximada por

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = \frac{1}{L^2}e^{\mu-\Delta} \sinh \psi \approx \frac{1}{2L^2}e^{\mu-\Delta}e^\psi, \quad (4.41)$$

a qual é equivalente a considerar $\psi = qV/(K_B T) \gg 1$. Isto significa que o número de cargas positivas que permaneceram no volume é muito pequeno, como é possível verificar nas Eqs. (4.1) e (4.2). Integrando a Eq. (4.41) obtemos

$$\frac{d\psi}{dz} = \mp \frac{1}{L}e^{(\mu-\Delta)/2} \sqrt{e^\psi - e^{\psi_0}}, \quad (4.42)$$

onde o sinal $-$ refere-se ao intervalo $-d/2 \leq z < 0$ e $+$ ao intervalo $0 < z \leq d/2$. Além disso $\psi_0 = \psi(z=0)$ é o potencial no centro da amostra. O potencial elétrico pode ser obtido pela integração da Eq. (4.42), dando

$$t[\psi, \psi_0] = -\frac{1}{2L}e^{(\mu-\Delta+\psi_0)/2} \left(z + \frac{d}{2} \right) + t[\psi_s, \psi_0], \quad (4.43)$$

onde

$$t[a, b] = \arctan \left[\sqrt{e^{a-b} - 1} \right].$$

Da Eq. (4.43) obtemos em $z=0$

$$t[\psi_s, \psi_0] = \frac{d}{4L}e^{(\mu-\Delta+\psi_0)/2}. \quad (4.44)$$

Substituindo a Eq. (4.43) na Eq. (4.44) obtemos o potencial elétrico como

$$\psi(z) = \psi_0 + \ln\left\{1 + \tan^2\left[\frac{z}{2L}e^{(\mu-\Delta+\psi_0)/2}\right]\right\}.$$

Desta maneira, é possível determinar a distribuição do campo elétrico no interior da amostra, pois

$$\begin{aligned} E(z) &= -\frac{K_B T}{q} \left(\frac{d\psi}{dz}\right) \\ &= -\frac{4K_B T}{qd} t[\psi_s, \psi_0] \tan\left[\frac{2z}{d} t[\psi_s, \psi_0]\right], \end{aligned} \quad (4.45)$$

onde (4.44) foi usada. Comparando (4.45) com (4.40) encontramos

$$\alpha = -\frac{4K_B T}{qd} t[\psi_s, \psi_0] \quad \text{e} \quad \beta = \frac{2}{\pi} t[\psi_s, \psi_0]. \quad (4.46)$$

Para a solução completa do problema eletrostático é preciso levar em conta que

$$E(-d/2) = \frac{q\sigma}{\epsilon}.$$

Como as superfícies são idênticas e adsorvem apenas cargas positivas a Eq. (4.6) torna-se

$$\sigma = N e^{\mu-A-\psi_s},$$

de modo que, considerando a Eq. (4.45), obtemos uma outra relação que conecta μ , ψ_0 e ψ_s na forma

$$e^{\mu-A-\psi_s} = \frac{4\epsilon K_B T}{q^2 N d} t[\psi_s, \psi_0] \tan t[\psi_s, \psi_0]. \quad (4.47)$$

Finalmente, a última expressão é obtida de (4.37) a qual reduz-se a

$$e^{-\mu} = 1 + \frac{N}{n_0 d} e^{-A-\psi_s} + e^{\psi_0-\Delta} \frac{\tan t[\psi_s, \psi_0]}{2t[\psi_s, \psi_0]}. \quad (4.48)$$

O conjunto de equações formado pelas Eqs. (4.44), (4.47) e (4.48) permite determinar μ , ψ_0 e ψ_s como uma função da energia de adsorção A e da espessura d da amostra, no equilíbrio em uma temperatura T . Ele representa a solução exata do modelo, no limite em que $d \gg \lambda_D$.

4.3 Renormalização da energia de ancoramento

Nesta seção reanalisaremos a influência da adsorção iônica sobre a energia de ancoramento da amostra, usando a expressão exata para o campo elétrico no limite $d \gg \lambda_D$, que obtivemos na seção anterior, Eq. (4.45). Relembrando: a contribuição dielétrica é dada por

$$W_D = -\frac{1}{2}\epsilon_a \int_{-d/2}^{+d/2} [E^2(z) - E_B^2] dz, \quad (4.49)$$

onde $E_B = E(z = 0)$ é o valor do campo elétrico no volume, e a contribuição flexoelétrica, relevante para o valor do ancoramento, é dada por [8]

$$W_Q = \pm e(E_S - E_B), \quad (4.50)$$

onde E_S é o valor do campo elétrico na superfície, e \pm refere-se a $z = \pm d/2$.

Como a distribuição do campo elétrico através da amostra é conhecida, é possível avaliar diretamente a contribuição de origem dielétrica para a energia de ancoramento do CLN por meio das Eqs. (4.45) e (4.46). Usando as Eqs. (4.45) e (4.46) em (4.49) e (4.50), obtivemos, respectivamente, para as contribuições dielétrica e flexoelétrica para a energia de ancoramento, as expressões

$$\begin{aligned} W_D &= \frac{4\epsilon_a}{d} \left(\frac{K_B T}{q}\right)^2 (t^2 - t \tan t) \\ &= \frac{4\epsilon_a}{d} \left(\frac{K_B T}{q}\right)^2 t^2 + \frac{\epsilon_a}{e} \left(\frac{K_B T}{q}\right) W_Q \end{aligned} \quad (4.51)$$

onde

$$W_Q = -\frac{4e}{d} \left(\frac{K_B T}{q} \right) t \tan t. \quad (4.52)$$

Nas Eqs. (4.51) e (4.52) aparece explicitamente a dependência da energia de ancoramento efetiva com a espessura da amostra, como observado em vários experimentos [6]. Além disso, estas equações mostram também que a energia de ancoramento é renormalizada pela contribuição proveniente das propriedades elétricas cuja origem está relacionada com a presença de íons na amostra. Esta dependência é aqui representada também pela energia de adsorção. Porém, em recente trabalho [8] foi demonstrado que esta contribuição existe mesmo na ausência da energia de adsorção. Além disso, na Ref. [13], por meio de cálculos numéricos, mostrou-se que devido à ordem de grandeza, a energia de ancoramento cuja origem reside na adsorção iônica não pode, em geral, ser desprezada. Nas Refs. [10] e [14] um problema similar foi investigado. Ali um comprimento λ_S que desempenha papel semelhante ao comprimento de Debye λ_D , mas nas proximidades da superfície, foi introduzido. Na presente abordagem é possível verificar que as condições de contorno usadas para resolver o nosso problema já forneceram esse comprimento característico. De fato, reescrevendo a condição $E(-d/2) = q\sigma/\epsilon$, em função de ψ , e considerando a Eq. (4.3), obtemos

$$\left(\frac{d\psi}{dz} \right)_{z=-d/2} = -\frac{Nq^2}{\epsilon k_B T} e^{\mu-A-\psi_S} \quad (4.53)$$

A quantidade $\lambda_S = (\epsilon k_B T / Nq^2) e^{-\mu+A}$ tem a dimensão de comprimento, e é exatamente o comprimento introduzido em [10]. Em termos do comprimento λ_S , as contribuições dielétrica e flexoelétrica à energia de ancoramento podem ser escritas, respectivamente na forma

$$W_D = \frac{1}{2} \epsilon_a \left(\frac{k_B T}{q} \right)^2 \left[\left(\frac{n_0 d}{N \lambda_S} \right) e^{A-\Delta+\psi_0} - \frac{2e^{-\psi_S}}{\lambda_S} \right]$$

e

$$W_Q = -\frac{e}{\lambda_S} \left(\frac{k_B T}{q} \right) e^{-\psi_S}.$$

Escritas na forma acima, torna-se evidente que os fenômenos de superfície determinam os valores de W_D e W_Q e os efeitos são pronunciados em um comprimento característico λ_S . Alguns autores dão a esse fenômeno o nome de "blindagem não-Debye" [10, 14, 15]. É, porém, a primeira vez na literatura de cristais líquidos que estas expressões são obtidas, de maneira exata, dando conta de fenômenos observados há mais de uma década.

Na Fig. 4.9 a dependência de W_E com a energia de adsorção A é mostrada para duas amostras típicas de CLN. Variando a espessura da amostra a tendência de W_E não muda de maneira significativa. Porém, o valor absoluto da intensidade do ancoramento muda substancialmente com A . Inclusive, W_E pode ter a mesma ordem de grandeza de W_0 [13].

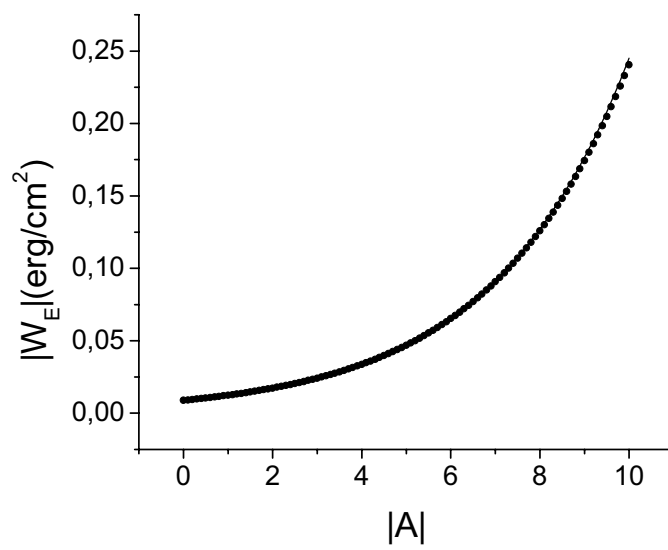


Figura 4.9: Energia de ancoramento W_E em função da energia de adsorção A .

Na Fig. 4.10, a dependência de W_E com a espessura da amostra é exibida. No limite que estamos considerando, esta dependência não é muito acentuada, porque a contribuição dominante, ψ_s , também não varia com d . De fato, para este exemplo particular, W_E é praticamente insensível às variações de d .

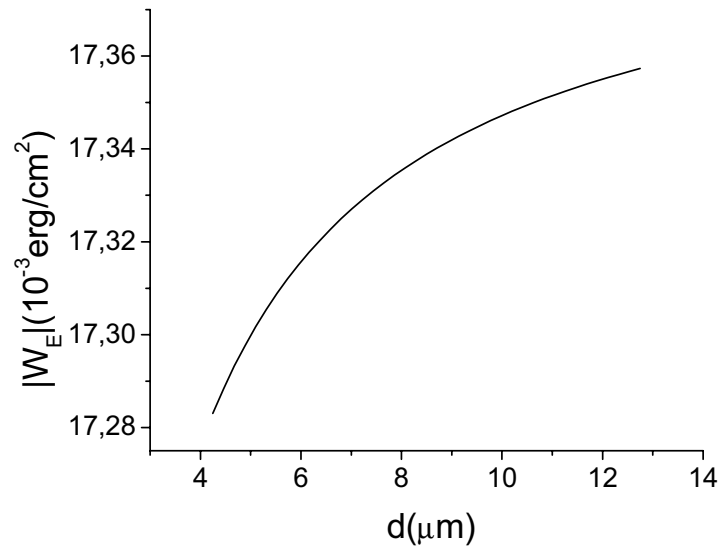


Figura 4.10: Energia de ancoramento W_E em função da espessura d da amostra.

A dependência pode, porém, tornar-se um pouco mais sensível quando outros valores dos parâmetros materiais forem considerados.

De qualquer modo, o foco da presente análise é o papel representado pela energia de adsorção no cálculo da energia de ancoramento dos nemáticos. E os nossos resultados mostram, de maneira bastante satisfatória, que esses efeitos são de grande importância e indicam qual a maneira de calculá-los.

Bibliografia

- [1] L. R. Evangelista and G. Barbero, Phys. Rev. E **64**, 021101, (2001).
- [2] L. D. Landau and E. I. Lifshitz, *Electrodynamique des Milieux Continus*, (MIR, Moscow, 1956).
- [3] G. Barbero, A. K. Zvezdin and L. R. Evangelista, Phys. Rev. E **59**, 1846 (1999).
- [4] G. Barbero, A. N. Chuvyrov, A. P. Krekhov and O. A. Scaldin, J. Appl. Phys. **69**, 6343 (1991).
- [5] R. N. Thurston, J. Appl. Phys. **55**, 4154 (1984).
- [6] L. M. Blinov, A. Yu. Kabaenkov and A. A. Sonin, Liq. Cryst. **5**, 645 (1989).
- [7] G. Barbero and G. Durand, Liq. Cryst. **2**, 401 (1982).
- [8] D. Olivero, L. R. Evangelista and G. Barbero, Phys. Rev. E **65**, 031721 (2002).
- [9] O. A. Gomes, R. C. Falcão and O. N. Mesquita, Phys. Rev. Lett., **86**, 2577 (2000).
- [10] U. Kühnau, A. G. Petrov, G. Klose and H. Schmiedel, Phys. Rev. E **59**, 578 (1999).
- [11] G. Barbero, L. R. Evangelista and D. Olivero, J. Appl. Phys. **87**, 2646 (2000).
- [12] J. Israelachvili, *Intermolecular Forces* (Academic Press, London, 1985), Chap. 12.

- [13] H. A. Pereira, L. R. Evangelista, D. Olivero and G. Barbero, *Braz. J. Phys.* **32**, 2B, 584 (2002).
- [14] V. G. Nazarenko, V. M. Pergamenshchik, O. V. Koval'chuk, A. B. Nych and B. I. Lev, *Phys. Rev. E* **60**, 5580 (1999).
- [15] V. G. Nazarenko, V. M. Pergamenshchik, O. V. Koval'chuk and B. I. Lev, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* **352**, 1 (2000).

5. Reanálise das instabilidades induzidas na orientação molecular pelo campo elétrico de superfície

No cap. 3 analisamos o problema das instabilidades na orientação molecular de amostras de CLN, usando para o campo elétrico uma aproximação exponencial [1]. Neste capítulo, retomamos o problema com o objetivo de afrontá-lo a partir do resultado obtido no capítulo anterior [2]. Nós substituímos a aproximação exponencial por uma expressão exata para o campo elétrico, no limite em que $d \gg \lambda_D$. Aqui, porém, diferentemente do que fizemos no capítulo 3, consideraremos uma amostra de espessura d . O problema de autovalores é resolvido exatamente.

5.1 O Modelo para uma amostra de espessura d

O sistema considerado é sempre o mesmo que temos tratado até aqui: Uma célula de cristal líquido nemático limitada por duas superfícies localizadas em $z = \pm d/2$, tratadas para assegurar um alinhamento homeotrópico (veja Fig. 5.1). A densidade de energia livre, introduzida no cap. 3, e que aqui reproduzimos para facilitar a leitura, é dada (veja a Eq. (3.11)) por

$$f = \frac{1}{2}k\phi'^2(z) - \frac{\epsilon_a}{8\pi}E^2(z) \cos^2 \phi(z) - \frac{e}{2} \sin 2\phi(z)\phi'(z)E(z).$$

A contribuição da superfície para a densidade de energia é a mesma, i.e.,

$$f_S = -\frac{1}{2}W \cos^2 \phi_1 - \frac{1}{2}W \cos^2 \phi_2,$$

onde $\phi_1 = \phi(z = -d/2)$, $\phi_2 = \phi(z = d/2)$. Consideraremos, por simplicidade,

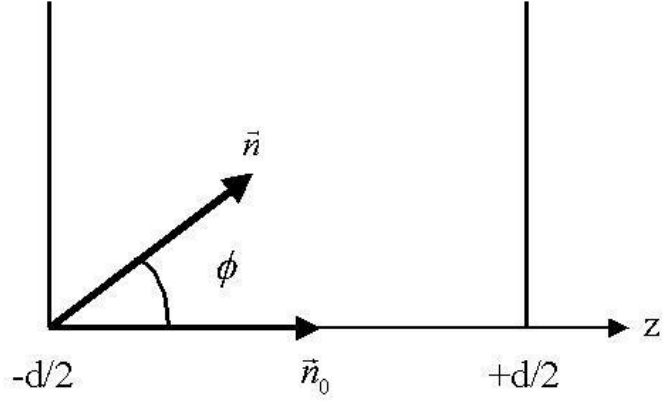


Figura 5.1: Amostra de espessura d com as paredes localizadas em $z = \pm d/2$, onde \vec{n} representa a orientação média das moléculas e \vec{n}_0 é o eixo fácil. ϕ é o ângulo formado entre \vec{n} e o eixo z .

$$P_S = 0.$$

A energia total por unidade de área é, agora, no caso de uma amostra de espessura d ,

$$F = \int_{-d/2}^{d/2} f dz + f_S.$$

O perfil de equilíbrio representado por $\phi(z)$ é dado pela solução da equação que, linearizada, pode ser escrita na forma (veja a Eq. (3.13))

$$K\phi''(z) - \frac{\epsilon_a}{4\pi}E^2(z)\phi(z) - eE'(z)\phi(z) = 0. \quad (5.1)$$

Agora, no caso da célula nemática de espessura d , as condições de contorno são:

$$\left[\frac{d\phi}{dz} \right]_{z=\pm d/2} \mp \left(\frac{W}{2K} + \frac{eE(\mp d/2)}{2K} \right) = 0 \quad (5.2)$$

e foram obtidas a partir da aplicação das Eqs. (2.23).

A distribuição que usaremos para o campo elétrico é aquela obtida na seção 4.3, isto é,

$$E(Z) = \alpha \tan \left[\frac{\beta \pi Z}{2} \right]$$

onde

$$\alpha = -4 \frac{k_B T}{qd} t[\psi_S, \psi_0], \quad \beta = \frac{2}{\pi} t[\psi_S, \psi_0], \quad \text{e} \quad t[\psi_S, \psi_0] = \frac{d}{4L} e^{(\mu - \Delta + \psi_0)/2}.$$

5.2 Determinação do campo crítico

Vamos investigar as instabilidades no padrão homeotrópico na presença do campo elétrico produzido por adsorção iônica representado pela distribuição acima. Promovendo a substituição $z = Zd/2$, a Eq. (5.1) torna-se

$$\phi''(Z) - [R_1 + (R_1 + R_2) \tan^2(tZ)] \phi(Z) = 0,$$

onde

$$R_1 = - \left(\frac{k_B T}{q} \right) \frac{et^2}{K} \quad \text{e} \quad R_2 = \left(\frac{k_B T}{q} \right) \frac{\epsilon_a t^2}{\pi K},$$

que pode ser escrita como

$$\phi''(Z) - \left[\frac{R_1 [\cos^2(tZ) + \sin^2(tZ)] + R_2 \sin^2(tZ)}{\cos^2(tZ)} \right] \phi(Z) = 0,$$

que facilmente torna-se

$$\phi'' + \left[R_2 - \frac{R_1 + R_2}{\cos^2(Zt)} \right] \phi = 0.$$

Por meio da transformação $y = \sin^2(Zt)$, pode ser identificada com a Equação de Schrödinger para o potencial de Pöschl-Teller [3], na forma:

$$y(1-y)\phi''(y) + \left(\frac{1}{2} - y \right) \phi'(y) + \frac{1}{4} \left(\frac{k^2}{t^2} - \frac{\lambda(\lambda-1)}{1-y} \right) \phi(y) = 0,$$

onde

$$k^2 = R_2 \quad \text{e} \quad \lambda = \frac{1}{2} \left[1 + \sqrt{1 + \frac{4(R_1 + R_2)}{t^2}} \right].$$

Introduzindo transformação

$$\phi = (1 - y)^{\lambda/2} u(y), \quad (5.3)$$

nós obtemos a equação

$$2(y - 1)yu''(y) - 2t^2((1 - 2(1 + \lambda)y)u'(y) - (k^2 - \lambda^2 t^2)u(y)) = 0,$$

que é a equação da hipergeométrica [4]. A solução geral pode ser escrita na forma

$$u(y) = C_1 F_1[a + 1 - c, b + 1 - c, 2 - c, y] + IC_2 \sqrt{y} F_2(a, b, c, y)$$

onde

$$a = \frac{1}{2} \left(1 + \lambda + \frac{k}{t} \right), \quad b = \frac{1}{2} \left(1 + \lambda - \frac{k}{t} \right), \quad c = \frac{3}{2}.$$

A solução (5.3) pode agora ser escrita na forma geral, como:

$$\phi = (1 - y)^{\lambda/2} (C_1 F_1[a + 1 - c, b + 1 - c, 2 - c, y] + IC_2 \sqrt{y} F_2[a, b, c, y]).$$

No intervalo $-1 < Z < 1$, o segundo termo torna-se imaginário. Portanto, podemos escolher $C_2 = 0$, o que reduz a solução geral à forma

$$\phi(y) = C_1 (1 - y)^{\lambda/2} F_1[a + 1 - c, b + 1 - c, 2 - c, y], \quad (5.4)$$

de modo geral a série hypergeométrica, pode ser expressa como [4]

$$F_1[p, g, v, y] = 1 + \frac{pg}{v} y + \frac{p(p+1)g(g+1)}{v(v+1)} \frac{y^2}{2!} + \dots$$

Na literatura dos cristais líquidos é, normalmente, muito difícil estabelecer resultados exatos no estudo das instabilidades. Assim, o resultado representado por (5.4) é muito bem-vindo, pois permite investigar os campos críticos possíveis por meio de expressões analíticas gerais. De fato, substituindo a expressão (5.4) em (5.2), calculada em $Z = -1$, obtemos uma expressão para o campo na parede, i.e., $E(-1) = E_0$, a saber:

$$E_0 = \frac{4Kd}{e} \left[\frac{\phi'(Z)}{\phi(Z)} \right]_{Z=-1} - \frac{W}{e}. \quad (5.5)$$

que define o valor do campo para o surgimento da instabilidade, ou, o valor da voltagem crítica $V_{th} = E_{th}d$, onde E_{th} é o campo crítico.

A Eq. (5.5) é extremamente importante, uma vez que fornece a voltagem crítica exata no limite $d \gg \lambda_D$. Ela estabelece a dependência da voltagem crítica com a energia de adsorção A e com a espessura d da amostra. É a generalização, para o caso incluindo a flexoeletricidade, da famosa relação de Rapini-Papoular [6] para o campo crítico no caso de ancoramento fraco. E foi obtida, aqui, pela primeira vez.

Na Fig. 5.2 mostramos a dependência de E_{th} com a energia de adsorção A . O campo crítico aumenta substancialmente com A . Mudando a espessura da amostra o campo crítico sofre uma pequena alteração.

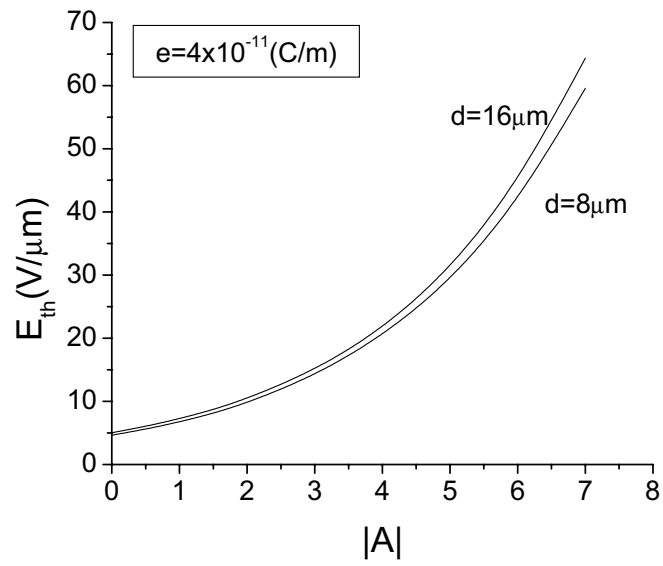


Figura 5.2: Campo crítico E_{th} em função da energia de adsorção A da amostra. $\epsilon_a = 14\epsilon_0$, $k = 7 * 10^{-12} N$, $W_0 = 10^{-5} \text{erg/cm}^2$.

Na Fig. 5.3 mostramos a dependência de E_{th} com a energia de adsorção A para os casos de $e > 0$ e $e < 0$. Quando o coeficiente flexoelétrico é positivo o campo crítico é, em valor absoluto, maior.

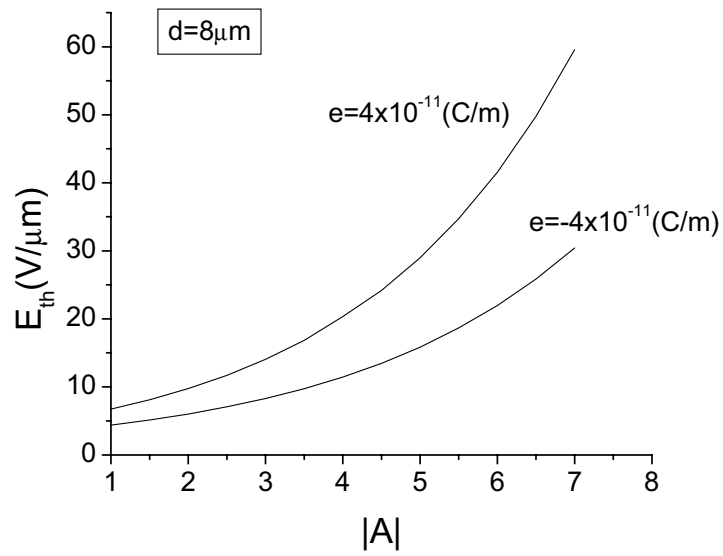


Figura 5.3: Campo crítico E_{th} em função da energia de adsorção A da amostra. Os parâmetros são os mesmos da Fig. 5.2.

Na Fig. 5.4 apresentamos o campo crítico E_{th} em função da espessura da amostra para dois valores de A . As variações de d promovem um sensível acréscimo na intensidade do campo crítico.

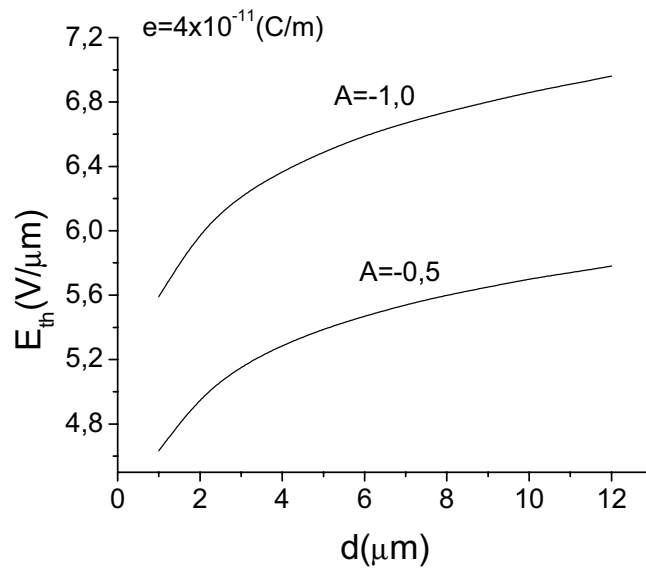


Figura 5.4: Campo crítico E_{th} em função da espessura d da amostra. Os parâmetros são os mesmos da Fig. 5.2.

Bibliografia

- [1] H. A. Pereira and L. R. Evangelista, *Eur. Phys. J. E*, 123 (2000).
- [2] H. A. Pereira, F. Batalioto and L. R. Evangelista, *Phys. Rev. E* 68, 0407 (2003).
- [3] S. Flügge, *Practical Quantum Mechanics*, (Springer, Berlin, 1974).
- [4] P. M. Morse, H. Feshbach, *Methods of Theoretical Physics*, (McGraw-Hill, New York, 1953).
- [5] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, (Academic Press, London, 1985)
- [6] G. Barbero and L. R. Evangelista, *An Elementary Course on the Continuum Theory for Nematic Liquid Crystal*, (World Scientific, Singapore, 2001).

6. Conclusões

Neste trabalho, consideramos o surgimento de um campo elétrico de superfície gerado por adsorção iônica. Em seguida, estudamos a sua influência sobre a energia de ancoramento efetiva e sobre a orientação molecular do meio líquido-cristalino, na fase nemática.

Em um primeiro momento, utilizamos uma distribuição espacial para o campo elétrico na forma exponencial, que corresponde a uma solução aproximada da equação de Poisson-Boltzmann. Com essa distribuição, mostramos como se dá a renormalização da energia de ancoramento em vista da presença de campos elétricos de superfície. De igual maneira, mostramos como o alinhamento molecular uniforme pode ser afetado pela ação desses campos.

Num segundo momento, consideramos o campo elétrico obtido por meio de uma abordagem não-linear, no contexto da teoria de Poisson-Boltzmann, para um líquido isotrópico. Esse modelo foi aplicado, como primeira aproximação, ao caso de uma amostra líquido-cristalina típica, de espessura d , limitada por superfícies tratadas de modo a assegurarem um dado alinhamento uniforme. Inicialmente, por meio de cálculo numérico, o perfil do campo elétrico no interior da amostra foi estabelecido. Com isso, foi possível investigar o efeito da energia de adsorção iônica sobre a energia de ancoramento da amostra. De fato, mostramos que a energia de adsorção, dependendo dos valores atribuídos aos parâmetros materiais, tem um efeito pronunciado sobre a energia de ancoramento efetiva, podendo ser comparável, em valor absoluto, aos valores encontrados usualmente, e atribuídos à energia de ancoramento convencional, que no texto denotamos por W_0 . Na ausência de voltagem externa, a energia de ancoramento também é fortemente influ-

enciada pela energia de adsorção dos íons. Apresenta um comportamento monótono em função da energia de adsorção, A . Para valores grandes de A , a energia de ancoramento tende a um valor constante, da ordem de alguns erg/cm^2 . Outra conclusão importante é a de que a flexoeletricidade pode ser a contribuição dominante na energia de ancoramento, como revelam alguns experimentos (o exemplo mais recente é o caso do paradoxo do comprimento de capilaridade, que discutimos ao final do capítulo 3). Em todo caso, o modelo é o primeiro, na literatura, a dizer quando uma (flexoelétrica) ou outra (dielétrica) ou ambas as contribuições são importantes para a energia de ancoramento.

Esse mesmo modelo é capaz de explicar a dependência - encontrada experimentalmente - que a energia de ancoramento apresenta com a espessura da amostra. E com a voltagem aplicada.

Como o foco do trabalho era o de investigar o papel da energia de adsorção de íons na orientação molecular do meio líquido-cristalino, consideramos o modelo para a determinação do campo elétrico no limite em que $d \gg \lambda_D$. Nesse limite, estabelecemos uma expressão exata para o campo. Por sua vez, essa expressão exata nos permitiu estabelecer uma expressão analítica para a contribuição que denominamos de dielétrica (i.e., dielétrica + flexoelétrica) da energia de ancoramento. Essa expressão explicita duas características fundamentais dessa contribuição: 1) a forte dependência com a energia de adsorção, A e 2) o fato de tudo ocorrer numa escala de comprimento dada por λ_S , um comprimento característico que indica a distância nas vizinhanças das paredes, onde esses efeitos são importantes. Esse comprimento dá uma idéia da importância dos efeitos de superfície nas amostras nemáticas e deve ser sempre apresentado em companhia do comprimento de Debye, λ_D , que é outro comprimento característico (mas de volume) do sistema.

Por fim, o problema do efeito do campo de superfície sobre o alinhamento molecular uniforme de uma amostra típica foi reanalisado com a expressão

exata para o campo elétrico. Foi possível obter uma forma analítica para os campos críticos como função da energia de adsorção dos íons.

O formalismo desenvolvido até aqui apresenta duas imediatas perspectivas de desenvolvimento, que devemos mencionar. A primeira delas é a aplicação dos resultados na análise de uma série de dados experimentais obtidos recentemente em amostras de materiais termotrópicos na fase nemática, onde a dependência da energia de ancoramento com a tensão aplicada foi investigada em detalhes. Fizemos, até agora, apenas comparações preliminares, para verificação de ordem de grandeza. Os estudos preliminares revelaram-se bastante promissores, mas não foram concluídos. Uma segunda direção é a extensão dinâmica do modelo. Até aqui, tudo foi considerado na hipótese de independência temporal. Há, contudo, situações experimentais - notadamente envolvendo materiais dopados, tanto com ferrofluidos como com corantes - onde o papel das escalas de tempo no fenômeno de adsorção é de grande relevância. Essa extensão, embora certamente não imediata, deve ser objeto de futuras investigações.