

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

MEDIDAS DA ANISOTROPIA DIELÉTRICA DE CRIST  
TAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATA-  
RINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

Luiz Alceu Geronimo

Setembro -- 1985

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

"MESTRE EM CIÊNCIAS"

ESPECIALIDADE FÍSICO-QUÍMICA, OPÇÃO FÍSICA MOLECULAR, E APRO-  
VADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO.

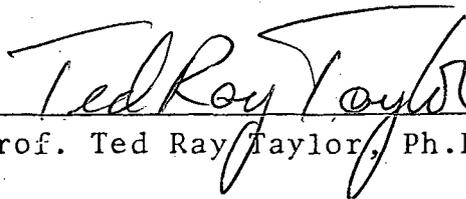


Prof. Ted Ray Taylor, Ph.D.  
Orientador



Prof. Rosendo Augusto Yunes, Ph.D.  
Coordenador

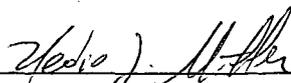
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Ted Ray Taylor, Ph.D.



Prof. Hugo A. Gallardo Olmedo, Ph.D.



Prof. Hédio José Müller, Ph.D.

À MINHA ESPOSA  
Vanilde de Faria  
E FILHO  
Guilherme Arthur

AGRADECIMENTOS

À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
AO DEPARTAMENTO DE FÍSICA DA UFSC  
AO CORPO DE FUNCIONÁRIOS DO DEPARTAMENTO  
AO CNPq

## ÍNDICE

1	- OBJETIVOS .....	1
2	- INTRODUÇÃO .....	2
2.1	- Estados da matéria .....	2
2.2	- Cristal Líquido .....	3
2.2.1	- Estrutura Molecular dos Nemáticos .....	6
2.2.2	- Alinhamento Induzido .....	11
2.3	- Dielétricos .....	20
3	- MONTAGEM EXPERIMENTAL .....	29
3.1	- Conjunto Instrumental para Medir Capacitância .....	29
3.2	- Aferição de dados .....	31
3.2.1	- Construção do Suporte da Célula .....	31
3.2.2	- Construção da Célula Capacitiva .....	35
3.2.3	- Calibração da Célula .....	36
3.2.4	- Construção do Forno Elétrico .....	40
3.2.5	- Calibração da Temperatura no Forno Elétri - CO .....	42
3.2.6	- Forno de Aquecimento por Banho .....	44
3.2.7	- Determinação do Campo Elétrico .....	44
3.2.8	- Determinação do Campo Magnético .....	47
3.2.9	- Determinação da Anisotropia Dielétrica de Cristais Líquidos Nemáticos .....	56
3.2.9	- A) Medidas da Permitividade do PAA .....	58
3.2.9	- B) Medidas da Permitividade do 6-CAB .....	61
3.2.9	- C) Medidas da Permitividade do 2-HOAB .....	62
4	- ANÁLISE DOS RESULTADOS .....	72
4.1	- Precisão das Medidas .....	72
4.2	- Avaliação dos Resultados .....	75
4.3	- Avaliação do Sistema e do Procedimento .....	81
5	- CONCLUSÃO .....	86
6	- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	89

### RESUMO

No presente trabalho é feita uma avaliação do protótipo de um sistema experimental para medidas de capacitâncias de cristais líquidos nemáticos termotrópicos, no intervalo de temperatura de 80°C a 150°C. Para calibração do sistema foram usados, como dielétricos, o p-azoxianisole (PAA), 4-4'-hexiloxiciano-azobenzeno (6-CAB) e 4-4'-dihexiloxiazoxibenzol (2-HOAB) que são amplamente conhecidos. É avaliado o valor limiar dos campos elétrico, magnético e anisotropia dielétrica destes compostos através de um procedimento previamente estabelecido e como resultado é sugerido algumas modificações no sistema e no procedimento experimental adotado.

## 1. OBJETIVOS

Sendo este um trabalho pioneiro nesta área de propriedades dielétricas dos cristais líquidos nemáticos realizado nesta Instituição, o seu principal objetivo, nesta fase inicial, é definir e montar um sistema experimental adequado, assim como, propor critérios para um procedimento experimental para análise da anisotropia dielétrica dos cristais líquidos nemáticos em geral.

## 2. INTRODUÇÃO

### 2.1. Estados da Matéria

- Até pouco tempo, próximo do final do século passado, era reconhecido que a matéria sob condições apropriadas de temperatura e pressão, podia existir em três possíveis estados de agregação - sólido, líquido e gás. O estado sólido pode ser: cristalino, quando é compreendido de um arranjo regular tridimensional de moléculas ou íons e amorfo, onde o arranjo geométrico molecular é irregular. A maioria dos compostos orgânicos e inorgânicos se encontram no estado sólido, os quais são cristalinos, embora eles possam aparecer como um pó amorfo.

- Quando um determinado arranjo molecular é repetido regularmente, denomina-se unidade de rede cristalina e ao conjunto de unidades chama-se de rede cristalina.

- Quando a rede cristalina é aquecida, as vibrações térmicas aumentam com a temperatura até um ponto onde as moléculas não se mantêm em seu arranjo regular, neste ponto de temperatura o cristal começa a fundir e o estado de agregação muda para líquido isotrópico. A este valor da temperatura chama-se ponto de fusão. Na fusão, a coesão intermolecular se reduz a tal ponto de liberar moléculas ou grupos de moléculas que se movem livremente. Dependendo do grau a que um composto fundido é aquecido acima do ponto de fusão, alguma ordem molecular persiste dentro de um grupo de moléculas, mas essas regiões ordenadas são incapazes de conferir propriedades cristalinas, e muitas moléculas se libertam formando o estado gasoso daquela substância.

- Além das grandes mudanças que ocorrem no estado de

agregação durante a fusão, esta é excessivamente nítida a um determinado composto orgânico e é uma propriedade característica do sistema. O ponto de fusão de um composto orgânico é, portanto, um critério que pode ser usado para sua identificação e, ao menos, de estimar a sua pureza, visto que a impureza prejudica o processo de fusão.

- Entretanto, se as regiões com moléculas ordenadas é predominante após a fusão, e persiste com certa regularidade num certo intervalo de temperatura, dizemos que tal substância exibe, tanto o comportamento de sólido quanto o de líquido pela sua fluidez, logo, tal substância chama-se de cristal-líquido e a fusão é uma transição para uma fase intermediária entre sólido e líquido a qual se denomina de mesofase.

- A próxima seção será inteiramente dedicada a identificação desta nova classe de compostos orgânicos que se comportam como cristais líquidos, isto é, apresentam uma mesofase entre o estado cristalino e líquido.

## 2.2. Cristal Líquido

- O termo cristal líquido se inclui entre outros termos, tais como, líquido cristalino; mesofase; estado mesomórfico sempre que estamos interessados em descrever um estado de agregação que exibe um certo grau de ordem molecular semelhante àquela de um cristal sólido, mas se comporta também como um líquido viscoso. Portanto, cristal líquido é um estado intermediário entre sólido cristalino e líquido isotrópico.

- Os cristais líquidos quando apresentam uma mesofase, por variação de temperatura, são denominados termotrópicos, e a

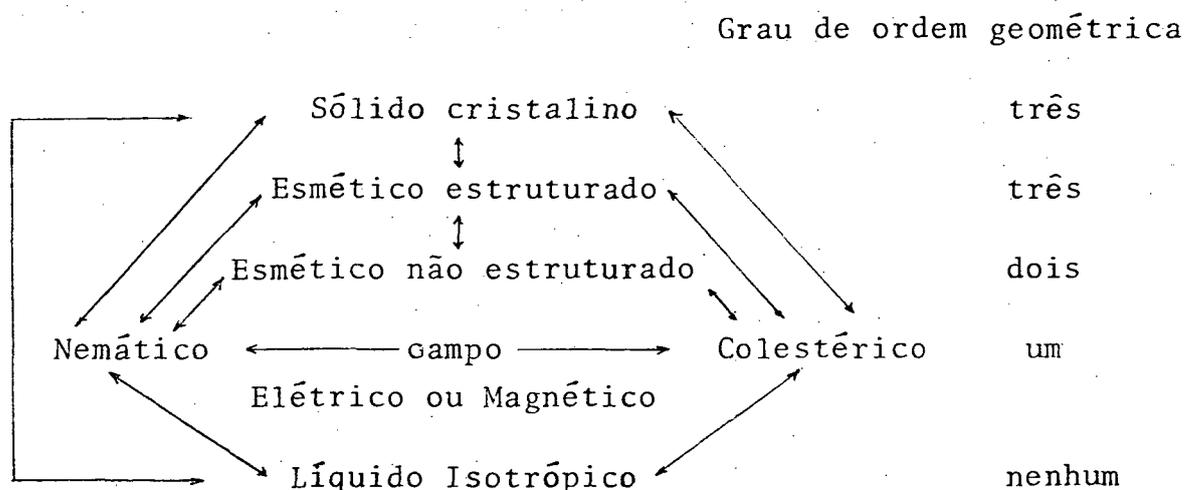
mesofase existe num certo intervalo de temperatura, quando se apresentam por diluição num solvente são denominados liotrópicos; e a mesofase existe em função da concentração do composto que geralmente é um anfifílico diluído em água.

- O desenvolvimento histórico do cristal líquido iniciou-se com a investigação ótica da morfologia e sua característica estrutural. As honras do descobrimento foram atribuídas principalmente a O. Lehmann<sup>(1,2)</sup> (1855-1922), quem primeiro reconheceu a importância do microscópio polarizante; e ao botânico F. Reinitzer<sup>(3)</sup> por sua descoberta em 1888, de um novo fenômeno exibido pelo acetato de colesterila, e mais acentuado, pelo benzoato de colesterila. Estas substâncias apresentavam o espectro das cores num certo intervalo de temperatura que é característico do estado líquido cristalino ou mesofase, que mais tarde tornou-se conhecida como mesofase colestérica, a substância que exhibe dito fenômeno é denominada de cristal líquido colestérico. Porém, a classificação e a terminologia dos cristais líquidos aceita hoje, está baseada inteiramente nas observações de G. Friedel<sup>(4)</sup> com microscópio polarizante. Friedel introduz e define os termos usados hoje para descrever os estados líquido cristalino pela seguinte nomenclatura: Nemático, Esmético e Colestérico.

- As substâncias, para que possam apresentar, na fase líquida, um certo ordenamento molecular devem se constituir, se possível de moléculas alongadas, daí o nome "nemático" palavra inventada por G. Friedel, extraída do grego "νημα" que significa "linha". Inicialmente ele se referiu aos defeitos delineados "como linhas" observados na textura deste tipo de substância. Estas substâncias em sua maioria são compostos orgânicos e existem na natureza ou podem ser obtidas sinteticamente. Sua identificação

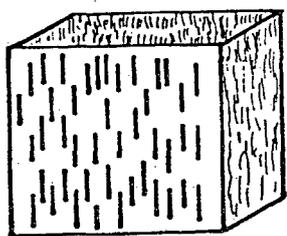
preliminar é feita através de observação em microscópio polarizante, através do qual, se apresentam com texturas bem definidas, para cada tipo de ordem molecular, o que caracteriza cada mesofase. Logo, pode-se passar de uma mesofase à outra quando o sistema sofre uma transição orientacional. De acordo com a classificação de G. Friedel, quando o líquido orgânico possui apenas ordem orientacional, onde as moléculas estão alinhadas, preferencialmente, ao longo de uma direção, ou ao menos tendem a ser paralelas a um eixo comum o qual denominamos eixo diretor  $\vec{n}$ ; este líquido anisotrópico é chamado Nemático (Fig. 2.1-a). Quando além desta ordem orientacional um líquido possui ordem posicional, isto é, um alinhamento dos centros das moléculas, em apenas uma direção, este líquido anisotrópico é chamado Esmético (Fig. 2.1-b) (do grego "σμύγμα" que significa sabão. Este nome foi usado por G. Friedel para certas mesofases com propriedades mecânicas do sabão. Assim, todos os esméticos são estruturalmente formados por camadas de moléculas alongadas ordenadas e com um espaçamento intercamadas bem definido, o qual pode ser medido por difração de raio-X. Por este método E. Friedel obteve a primeira evidência das camadas esméticas, em 1925<sup>(5)</sup>. Hoje já é reconhecido haver muitos tipos de esméticos que diferem conforme as combinações de ordem molecular, tais como: Esméticos estruturados (B, E, G e I) e Esméticos não-estruturados (A, C, D e F)<sup>(6)</sup>. As substâncias colestéricas diferem das nemáticas porque se constituem de moléculas opticamente ativas, o que lhe confere um arranjo molecular em espiral normal ao eixo diretor das moléculas responsável por suas propriedades óticas, tais como, reflexão seletiva de luz polarizada e um poder rotatório ótico específico cerca de milhares de vezes maior que a de uma substância opticamente ativa co-

mum, (Fig. 2.1-c). Estas moléculas opticamente ativas são moléculas quiral destrorotatório (+ ou D) ou quiral levorotatório (- ou L). Assim nemáticos e colestéricos são duas classes de uma mesma família que se originam com as correspondentes regras: Sistemas racêmicos ou aquiral formam os nemáticos e os sistemas quirais com imagem especular diferentes formam os colestéricos. Pode ocorrer que uma substância apresente mais de uma mesofase, ou mesmo os três tipos de mesofases. Neste caso, a seqüência iniciará pelo estado mais ordenado como mostra o esquema:

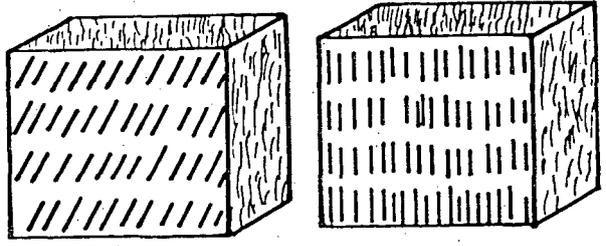


### 2.2.1. Estrutura Molecular dos Nemáticos

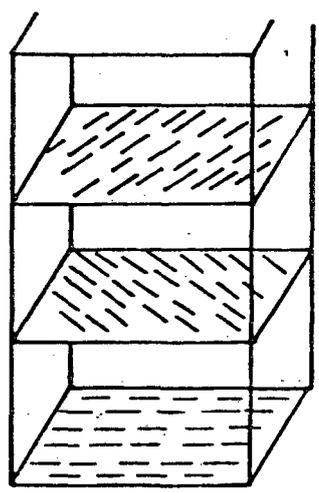
- Para começar a compreender a estrutura molecular dos cristais líquidos, as moléculas devem ser pensadas, como moléculas alongadas, que contêm uma parte rígida, núcleo da estrutura, e uma parte flexível, tal como as cadeias alquilas. A molécula pode girar em torno de si mesmo e das moléculas vizinhas. Partes da molécula podem girar ou inclinar em relação às outras partes da própria molécula. Além destes fatores, considerando as intera



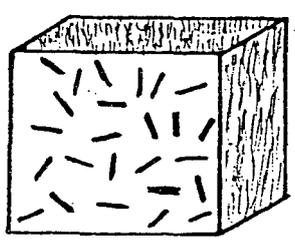
(a) Estrutura Nemática ordinária



(b) Estrutura Esmética



(c) Estrutura Colestérica



(d) Estrutura Isotrópica

Fig. 2.1

ções eletrônicas que ocorrem dentro da molécula, influem na anisotropia do cristal líquido. Um cristal líquido pode ser representado pela estrutura geral na figura (2-a). O retângulo representa o núcleo estrutural rígido, onde X e Y são os substituintes terminais que representam a parte flexível da molécula.

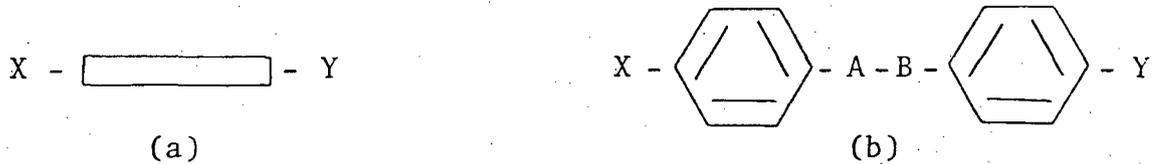
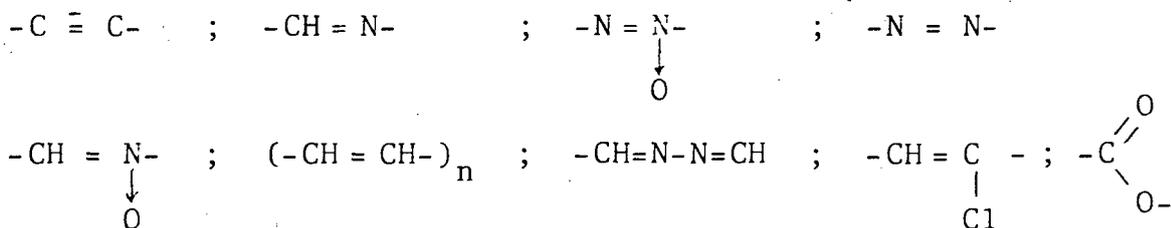


Fig. 2.2

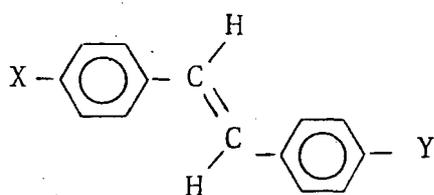
- A identificação destes compostos e determinação estrutural é obtida por técnicas espectroscópicas, tais como: Ressonância Magnética Nuclear (RMN); Ressonância Paramagnética de Elétrons (RPE); Espalhamento de Neutrons; Infravermelho, Raman etc.. Através das espectroscopia de RMN e Raman, descobriu-se que a rigidez do núcleo estrutural é atribuído aos anéis aromáticos ligados diretamente ou através de unidades ligantes ou pontes que podem ser representados como A - B na Figura (2.2-b); sendo que a maioria tem ligação múltipla o que restringe sua liberdade de rotação, preservando, desta maneira, a rigidez e a elongação da molécula. Alguns exemplos, mais comuns, destas unidades ligantes são<sup>(7)</sup>:



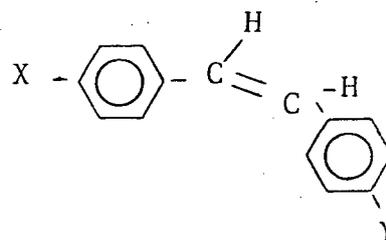
O grupo dos ácidos carboxílicos:  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$  e  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$

Também formam este tipo de união ligante, posto que eles formam dímeros. Algumas destas uniões ligantes podem dar origem ao isomerismo cis-trans.

- Por exemplo, o derivado do estilbeno, (Fig. 2.3) conduz a formação do isômero-trans que tem propriedades de cristal líquido, enquanto o isômero-cis não apresenta propriedades de cristal líquido.



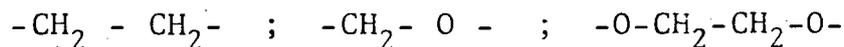
(a) Isômero-trans



(b) Isômero-cis

Fig. 2.3

- A elongação da molécula com o aumento de anéis e unidades ligantes exerce forte influência na estabilidade térmica, refletida no aumento da temperatura de transição nemático para isotrópico ( $T_{NI}$ ). Exercerá influência inversa se for substituído as unidades ligantes por suas homólogas saturadas tais como:

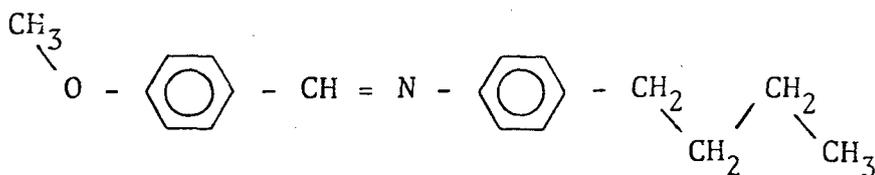


- Observa-se que a simples ligação conduz a um cristal líquido de baixa estabilidade térmica pois baixa o valor de  $T_{NI}$  ou mesmo, leva a não formação de mesofase<sup>(8)</sup>.

- Por outro lado, alterações na parte flexível da molécula também influenciam no valor de  $T_{NI}$ . Estes substituintes ter

minais X e Y podem ser os mesmos ou diferentes e variar desde substituintes monoatômicos tal como os halogênios, até unidades como  $-\text{NO}_2$  e  $-\text{CN}$  e principalmente as cadeias alquílicas e alcoxis. O que se tem observado para se obter um composto que passe diretamente da fase cristalina para a fase nemática é que as moléculas não devem conter muitos grupos com uma componente do dipolo transversal e preferencialmente, apenas uma cadeia alquílica i.é., um aumento do comprimento da cadeia alquílica pode decrescer o ponto de fusão. Como exemplo, as temperaturas de transição de uma série homóloga de compostos 4-n-alquila-4'-cianobifenil es - tão ilustradas na Figura 2.4..

- Não contrariando o que afirma o diagrama de fases ilustrado, porém, nem sempre, o abaixamento do valor de  $T_{\text{NI}}$ , chega na região da temperatura ambiente, o que seria de interesse para aplicação tecnológica. Felizmente, esta redução requerida pode ser atingida pela mistura de dois ou mais componentes de cristais líquidos. Isto causa um pequeno distúrbio na  $T_{\text{NI}}$  porém, proporciona um amplo intervalo nemático do que um componente individual. Por exemplo, o mais popular e disponível em diversos fornecedores de compostos cristais líquidos, é o 4-metoxibenzilideno-4'-n-butilanilina (MBBA) cuja estrutura molecular é:



Seu intervalo nemático é de  $21 - 47^{\circ}\text{C}$ ; e a do seu homólogo, EBBA, de  $36 - 80^{\circ}\text{C}$ . Uma mistura de 67% de MBBA e 33% de EBBA, resulta um intervalo nemático de  $-16$  a  $+50^{\circ}\text{C}$ . Estudos de misturas com ou

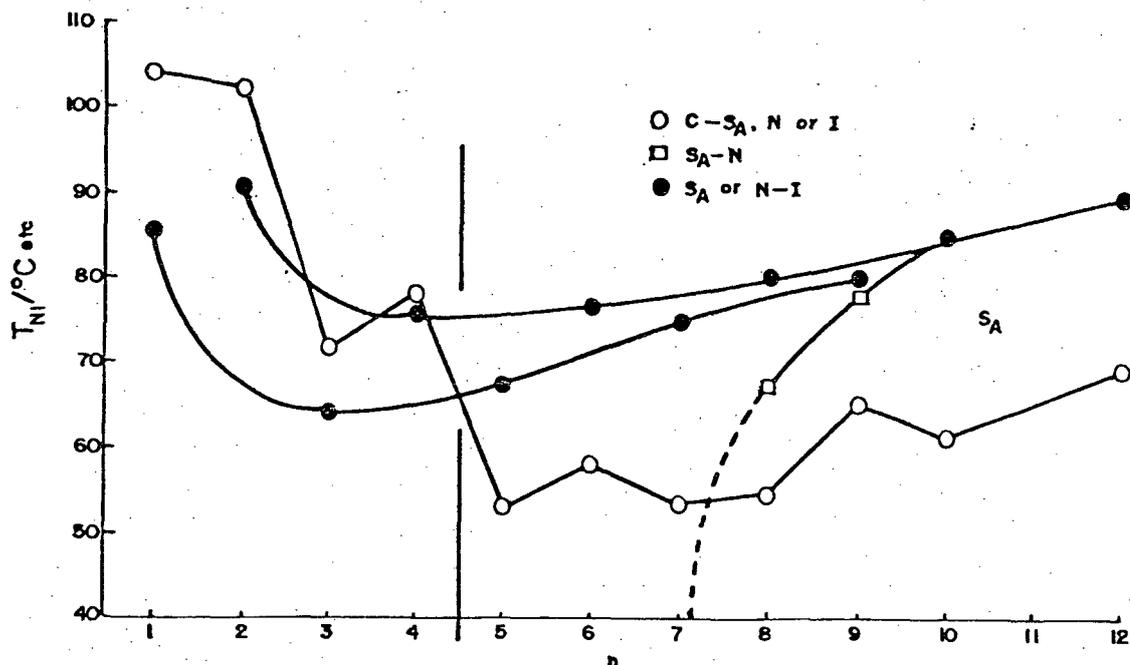


Fig. 2.4 - Temperaturas de transição para a série homogênea 4-n-alcoxi-4'-cianobifenil.

tos compostos homólogos tem sido realizados<sup>(9)</sup>.

### 2.2.2. Alinhamento Induzido

Devido a forma alongada das moléculas dos cristais líquidos, o grau de ordem orientacional é, talvez, a característica de maior interesse para entender o comportamento das propriedades físicas, elétricas, magnéticas, óticas ou mecânicas dos cristais líquidos; pois é o seu maior grau de ordem que simplifica nos cálculos de qualquer modelo teórico que se idealize para descrição de qualquer das propriedades físicas. Uma conformação particular pode se dar espontaneamente em pequenas regiões de uma amostra de cristal líquido em observação, porém, para que ela se estenda a todo o volume da amostra, esta deve se submeter

a condições externas especiais, tais como, aplicação de campos elétricos e magnéticos com intensidade e direção apropriadas, bem como, se utilizar da influência da superfície, no alinhamento molecular, sobre a qual a amostra do cristal líquido é depositado para análise. Destes três métodos de alinhamento, independentes, vejamos alguns estudos históricos, deste último que é o mais polêmico.

Interação do cristal líquido com o substrato: O recipiente sobre o qual o cristal líquido é depositado para o estudo das propriedades eletro-ópticas, geralmente é o vidro como um substrato nas placas dos eletrodos para um capacitor, na forma de prisma ou lâminas planas para microscópio. O primeiro dado histórico sobre a influência no alinhamento do cristal líquido, exercida pelo substrato sobre o qual ele é depositado, encontra-se registrado em 1911, fornecido por C. Mauguin<sup>(10)</sup> quando ele obteve um alinhamento homogêneo (as moléculas estão paralelas à superfície do vidro) uniforme do p-azoxyanisole (PAA) atritando a superfície do vidro comum com um pedaço de papel. Em 1943, Chatain<sup>(11)</sup> propôs uma explicação para este fato, atribuindo às interações de dipolos entre uma camada ordenada de impurezas, gorduras aderidas à superfície, e as moléculas nemáticas, bem como, as interações da própria superfície do substrato. A crença neste mecanismo de alinhamento durou até 1973, quando Creagh e Kmetz<sup>(12)</sup> encontraram que a lecitina agente ativo de superfície, produzia alinhamento homeotrópico (as moléculas estão perpendiculares à superfície do vidro) do cristal líquido p-metoxibenzilideno-p'-n-butylanilina (MBBA), sem levar em conta se a superfície fora atritada ou não. Em 1978, Hiltrop e Stegemeyer<sup>(13)</sup> propuseram que a lecitina deve ser vista como um filme fino formado

sobre a superfície com a cadeia alquílica apontando da superfície. Buracos de dimensões moleculares, neste filme, são preenchidos pelas moléculas nemáticas que tornam-se ancoradas com seus eixos longos projetando-se para fora desta camada monomolecular, o que caracteriza o alinhamento homeotrópico. Ainda em 1973, Kahn<sup>(14)</sup> encontrou que um sal de amônia contendo silício (cloreto de N,N-dimetil-N-octadecil-3-aminopropiltimetoxissilano) produzia alinhamento homeotrópico do MBBA. Neste caso, o agente ativo de superfície tem uma "cabeça" iônica e uma "cauda" longa não-polar. A interpretação que satisfaz o alinhamento obtido é que a cabeça iônica ancora-se no substrato com a cauda projetando-se dela. A cadeia alquílica do MBBA, então, deve ser atraída pela cauda e o seu núcleo fica perpendicular à superfície do substrato (alinhamento homeotrópico). A Figura 2.5 ilustra esta interpretação.

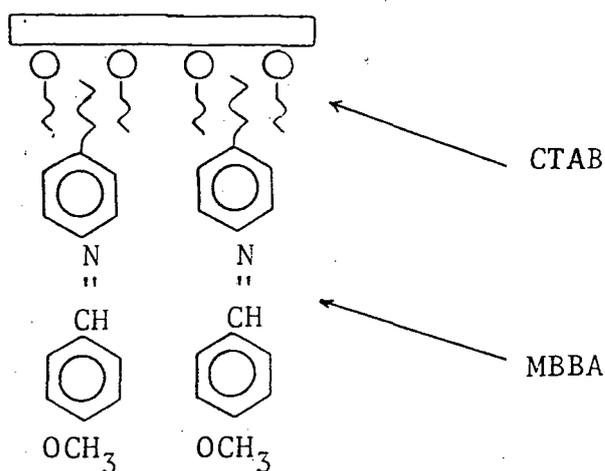


Fig. 2.5 - Alinhamento homeotrópico induzido no MBBA pelo agente ativo de superfície brometo de cetiltrimetilamônia (CTAB).

Outra crença que se tem propagado é a obtenção do alinhamento homogêneo uniforme causado por ranhuras na camada de material orgânico alinhante, como um resultado da ação do atrito.

Sabemos que filmes de polímeros atritados, tais como, álcool polivinílico; polímidas; poliésteres; polisiloxanes, etc. produzem alinhamento homogêneo e ângulos de inclinação muito pequenos na maioria dos cristais líquidos que venham a entrar em contato com eles. O atrito era realizado, em alguns casos, com pasta de diamante, em outros, com material orgânico macio. No caso do atrito com pasta de diamante, fica fácil de visualizar a criação de microranuras e supor que as moléculas se alinhassem com seus eixos longos paralelos à direção da ranhura. Diante da inconsistência no processo de obtenção do alinhamento, Adamson<sup>(15)</sup> observando que o material usado para polir era um polímero orgânico, frequentemente descrito como "tecido", por causa da proliferação da fabricação das fibras sintéticas, este fato passou despercebido, propôs que a ação do atrito ou polimento produz aquecimento localizado muito alto que resulta em fusão de um dos materiais polímeros. O material de ponto de fusão superior causa fusão no material de ponto de fusão mais baixo. Assim se atrita-se uma camada de álcool polivinílico cujo ponto de fusão é 200°C com um tecido de poliéster dracon cujo ponto de fusão é 260°C, a camada de álcool polivinílico funde-se e sua cadeia molecular longa se orientará na direção do atrito, permanecendo nesta posição quando o material é resfriado. Dizemos que a reorientação é "congelada". Disso se conclui que é da natureza, tanto do material de atrito quanto do material da cobertura da superfície é que se determina a estrutura microscópica da camada tratada. O alinhamento das moléculas do cristal líquido sobre tais superfícies tratadas, agora, torna-se uma combinação complexa de fatores geométricos (steric) e de interações de Van der Waal entre o polímero orientado e as moléculas do cristal líquido.

O mecanismo proposto acima se consolida ao explicar, também, o caso de Mauguin, do vidro atritado com papel, onde o vidro é o material de alto ponto de fusão e quem se funde é o papel que é um polímero de celulose com ponto de fusão inferior, cujas moléculas aderem-se ao vidro via ligação de ponte de hidrogênio.

Até aqui, a discussão sobre o alinhamento de cristais líquidos restringiu-se ao uso de materiais orgânicos para tratamento de superfícies e ao método do atrito para produzir direcionalidade molecular, especificamente homogênea e homeotrópica.

Em 1972, J. Janning<sup>(16)</sup> apresentou, pela primeira vez, uma técnica, completamente nova, de tratamento de superfície para alinhamento molecular de cristal líquido, técnica chamada de "evaporação oblíqua", a qual, usa um material inorgânico. Janning depositou sobre o substrato um filme de monóxido de silício de mais ou menos de 100 Å de espessura, com um ângulo de aproximadamente 85° a normal da superfície do substrato conforme a Figura 2.6. A posição angular do substrato, em relação a direção da evaporação, faz o filme crescer na direção preferida (isto é, na direção da evaporação). Cristais líquidos aplicados em tais superfícies, tornam-se alinhados na direção da evaporação. Janning em seus trabalhos tratou as duas placas da célula do mesmo modo, e usou o MBBA como cristal líquido.

Em 1973, Guyon e seus colaboradores<sup>(17)</sup> apresentaram um estudo com o interesse no ângulo de incidência,  $\phi$ , do feixe do material evaporado. Depositaram filmes fino de ouro e monóxido de silício. Um resultado de notável interesse é para ângulos no intervalo de  $\phi = 72^\circ$  a  $75^\circ$ , o alinhamento é uniforme e homogêneo, mas, o diretor da molécula é orientado no plano - yz. A ob-

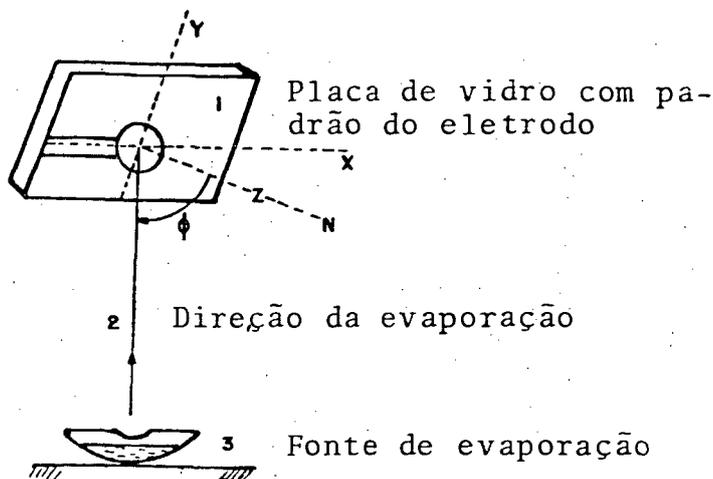


Fig. 2.6 - Geometria da técnica da evaporação oblíqua.

servação das estruturas dos filmes preparados por evaporação é feita por micrografia eletrônica e por microscópio eletrônico de transmissão. Apesar de serem técnicas avançadas elas fornecem dados aproximados quanto a inclinação da coluna estrutural do filme crescido em relação ao vidro. Nenhuma comparação sistemática entre o ângulo inclinado do diretor molecular nemático e o ângulo da coluna do filme alinhante foi informado apenas alguma argumentação, que discutiremos mais adiante. Foi levantado dúvidas quanto ao alinhamento do diretor molecular nemático ao longo da direção colunar do filme alinhante, em estudos feitos por Crossland et. al. (18), quem investigou a inclinação versus comprimento da cadeia do cristal líquido, apresentou as seguintes observações:

- 1 - O ângulo inclinado é independente da espessura da camada de cristal líquido até 100 microns e é constante em todo o intervalo de temperatura nemático das séries homólogas dos 4-n-alcoxi e 4-n-alkila-4'-cianobifenil, estudadas;
- 2 - O ângulo inclinado não varia por mais que o erro

experimental de 29 a 39 com o ângulo de incidência do filme de monóxido de silício depositado em  $\phi = 85^\circ$ ;  $82,5^\circ$ ; e  $76^\circ$ .

3 - Para superfícies tratadas com SiO evaporado em  $\phi = 85^\circ$  o ângulo inclinado foi encontrado ser uma função do cristal líquido a ser alinhado:

- a) Se o composto cianobifenil tem uma cadeia alquílica sem ramificação, o ângulo aumenta aproximadamente linear com o comprimento da cadeia alquílica;
- b) Se o composto cianobifenil tem uma cadeia alcoxi sem ramificação, o ângulo inclinado é vários graus superior daquele observado com o derivado alquílico de comprimento da cadeia similar;
- c) O ângulo de inclinação observado com os derivados alcoxi aumentam com o aumento do comprimento da cadeia, mas mostram uma alternância ou efeito par-ímpar similar àquele para as temperaturas de transição nemático-isotrópico,  $T_{NI}$ ; destes materiais;

4 - O ângulo de inclinação depende do material evaporante usado; Se o carbono é usado, variações na inclinação com o comprimento da cadeia é muito pequena.

Destas observações Crossland concluiu que outras forças, além das forças devido a topografia superficial, devem também atuar. E pelo efeito par-ímpar que ocorre para a inclinação o levou a pensar que as cadeias do cristal líquido podem ter menos afinidade para com a superfície de monóxido de silício do que entre elas, e portanto, elas exibem uma tendência para ado-

tar uma configuração maximizando sua própria interação, o que resultaria numa tendência das moléculas para inclinar-se conforme o aumento do comprimento da cadeia.

Ainda, num trabalho mais recente, em 1978, Hollinger et. al.<sup>(19)</sup> têm concluído que as propriedades físicas e químicas do filme evaporado de monóxido de silício mudam em função da taxa de deposição, do ângulo de incidência, pressão da câmara e da temperatura de evaporação empregada.

Encontramos, também, além do uso de materiais orgânicos e inorgânicos como substância ativa de superfície, a aplicação da abrasão mecânica direta sobre o substrato como o vidro comum ou quartzo. Berreman<sup>(20)</sup> produziu alinhamento paralelo do PAA e MBBA, sobre vidro comum e quartzo, por passar sobre a superfície pasta diamantizada de 1.0 micron. Através de micrografia eletrônica das superfícies provou a existência de ranhuras, contudo, nenhuma ranhura foi observada quando a superfície foi atritada com papel ou vários tecidos. As ranhuras obtidas com a pasta diamantizada, observou que elas atuavam como capilares e o cristal líquido fluía ao longo das ranhuras produzindo um alinhamento homogêneo e uniforme<sup>(23)</sup>.

Flanders<sup>(21)</sup> e seus colaboradores obtiveram alinhamento homogêneo do MBBA sobre superfícies de dióxido de silício, sobre o qual um padrão do tipo grade foi gravado em plasma.

Littler et. al.<sup>(22)</sup> produziram ranhuras em superfícies de filmes finos de óxidos de índio com feixe de íons em atmosfera de argônio.

J.A. Castellano obteve alinhamento com ângulo de inclinação de 19 a 39 ou atritar filmes de monóxido de silício, que foi depositado à vácuo sobre vidro comum, sobre o qual tinha si-

do gravado o padrão do eletrodo em óxido de índio, para um ângulo de incidência menor que  $\phi = 75^\circ$ , a partir de  $\phi = 0^\circ$ , com tecido de acetato de celulose fixado sobre uma roda em alta velocidade. O mesmo resultado foi obtido, se o filme era aquecido a  $525^\circ\text{C}$  ou não. Os efeitos do atrito sobrevivem essas altas temperaturas. Por outro lado, um filme de monóxido de silício atritado com pasta diamantizada de 0.5 microns, mostrou abrasão de ranhuras que resultou em inclinação zero e alinhamento homogêneo uniforme do cristal líquido cianobifenil.

De todas estas observações pode se concluir que a interação entre o substrato e o cristal líquido realmente existe e são predominantes. Não há evidência de serem produzidas ranhuras em filmes de  $\text{SiO}$  atritado com material orgânico macio. As ranhuras podem ser produzidas diretamente sobre o substrato por abrasão mecânica ou bombardeamento controlado de partículas ou íons; neste caso o substrato pode ser vidro ou outro material ativo de superfície, orgânico ou inorgânico. No caso de ser o filme de material inorgânico há uma forte evidência da independência da temperatura após o tratamento. Direcionamento por atrito somente em filmes de material orgânico. Quanto ao alinhamento e inclinação das moléculas do cristal líquido sobre as superfícies tratadas pelos diferentes modos, os mecanismos para tratamento de superfície envolvidos podem ser determinados basicamente por:

- 1 - Técnica usada para cobrir a superfície do substrato;
- 2 - Natureza do material de cobertura da superfície;
- 3 - Natureza do material usado para orientar o material da superfície;
- 4 - Método usado;

- 5 - Natureza do material cristal líquido;
- 6 - Natureza das interações moleculares, polar e de Van der Waal.

#### Alinhamento induzido por campos elétrico e magnético:

O efeito de um campo elétrico aplicado sobre uma amostra de cristal líquido, como para qualquer outro dielétrico, é interagir com as cargas elétricas ou íons e as polarizações permanente e a induzida, dependendo da sua intensidade e do seu comportamento. Tem sido encontrado que campos uniforme contínuos produzem pequenas correntes de íons presentes no cristal líquido e por isso os campos elétricos alternados produzem alinhamento mais efetivo do que campos contínuos de mesma intensidade<sup>(24)</sup>.

Este alinhamento refere-se a conformação molecular do meio que pode resultar longitudinal ou transversal ao campo aplicado. Os estudos que tem sido realizados por diferentes autores e com diferentes métodos para alguns cristais líquidos nemáticos consagrados, como o PAA, tem se apresentado conflitantes quanto ao valor da intensidade do campo elétrico alinhante, exceto quanto a indicação da frequência na região de audio onde ocorre uma pequena dispersão na permitividade e no índice de refração. Quanto a influência de um campo magnético, é assumido da experiência usual que as moléculas se alinham na direção do campo aplicado.

### 2.3. Dielétricos

A notícia do primeiro capacitor apareceu nos meados do século XVIII, quando ficou estabelecido uma clara distinção entre cargas elétricas positivas e negativas entre condutores e isolantes, que podiam ser armazenadas em grandes quantidades num

dispositivo que consistia de duas placas condutoras separadas por material isolante, denominado condensador ou capacitor. Um capacitor notório foi a garrafa de Leyden construída em 1745 por Cunaeus e Musschenbroek<sup>(25)</sup>.

O primeiro trabalho que tratava com as propriedades dos materiais isolantes entre as placas do capacitor surgiu em 1837 quando Faraday<sup>(26)</sup> publicou o primeiro resultado das medidas com estes materiais que ele chamou "dielétricos", no qual indicava que a capacidade de um capacitor dependia da natureza do material dielétrico que separava as superfícies condutoras e introduziu o termo "capacidade indutiva específica" para a razão entre a capacidade do capacitor preenchido com dielétrico e a capacidade do mesmo capacitor quando vazio. Esta quantidade, hoje, geralmente é chamada de constante dielétrica ou permitividade e é representada por  $\epsilon$ .

Na década de 1860, através da teoria unificada dos fenômenos eletromagnéticos Maxwell define a permitividade,  $\epsilon$ , como sendo a razão entre a intensidade do deslocamento elétrico e o campo elétrico.

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad \epsilon = \frac{\vec{D}}{\vec{E}} \quad (2.1)$$

Como a luz foi tomada como uma forma de radiação eletromagnética, resulta que, para a maioria dos dielétricos a permitividade deve ser igual ao quadrado do seu índice de refração.

$$\epsilon = n^2 \quad (2.2)$$

Até o início deste século a permitividade foi determinada para um grande número de substância, especialmente para verificação da relação de Maxwell, equação (2.2). Os resultados fo

ram condizentes para muitos sólidos, algumas classes de líquidos e gases, porém, para muitas substâncias a permitividade resultou superior ao quadrado do índice de refração medido na região do visível, e somente após a realização experimental por Hertz de ondas eletromagnéticas de baixa frequência foi possível a confirmação, que estas substâncias satisfazem a relação de Maxwell.

Deste modo, pode ser assumido que o campo elétrico varia no tempo harmonicamente:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (2.3)$$

onde  $E_0$  é a amplitude e  $\omega$  é a frequência da variação harmônica.

Para frequências muito altas o movimento das partículas microscópicas não segue a variação do campo, portanto, a polarização e o deslocamento elétrico para um meio isotrópico e linear, podem ser descritos com a frequência do campo acrescida de uma diferença de fase constante.

$$D(t) = D_0 \cos(\omega t - \delta) \quad (2.4)$$

onde  $D_0$  é a amplitude da variação do deslocamento elétrico e  $\delta$  é a diferença de fase dependente da frequência.

Desse modo, fazendo uso das equações (2.1) e (2.3) a equação (2.4) pode ser reescrita

$$\vec{D}(t) = \epsilon'(\omega) \vec{E}_0 \cos(\omega t) + \epsilon''(\omega) \vec{E}_0 \sin(\omega t) \quad (2.5)$$

onde  $\epsilon'(\omega)$  é a permitividade dependente da frequência e  $\epsilon''(\omega)$  é a medida da amplitude da componente de  $\vec{D}(t)$  com uma diferença de fase de  $\pi/2$  com respeito a  $\vec{E}(t)$ . Esta última componente determina a perda de energia no dielétrico e por esta razão é chamada

"perda dielétrica" e ambas são calculadas pelas expressões

$$\epsilon'(w) = (D_0/E_0) \cos \delta(w) \quad (2.6)$$

$$\epsilon''(w) = (D_0/E_0) \sin \delta(w) \quad (2.7)$$

que podem ser medidas como uma função da frequência com ajuda de métodos experimentais adequados. O gráfico de  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$  como uma função da frequência prova ter a mesma forma para todos os compostos polares no estado condensado representado na figura 2.7, onde se constata três diferentes comportamentos com o aumento da frequência, que são atribuídos às três partes que constituem a polarização elétrica, isto é, a polarização orientacional (das moléculas e íons); atômica e eletrônica. Cada uma dessas partes corresponde ao movimento de classes diferentes de partículas microscópicas com tempos característicos diferentes. O tempo característico das moléculas e íons é da ordem de  $10^{-12}$  segundos, a seguir dos átomos de  $10^{-14}$  segundos e finalmente para frequências muito altas o campo muda muito rápido para os elétrons segui-lo. Em baixas frequências  $\epsilon'(w)$  é igual a permissividade estática  $\epsilon$  e  $\epsilon''(w)$  é nula.

Drude<sup>(27)</sup> comprovou a validade da relação de Maxwell para uma grande parte daquela classe de compostos cuja permissividade resultou superior ao quadrado do índice de refração usando campos de baixa frequência. Nesta experiência também se constatou que o índice de refração diminui com o aumento da frequência, fenômeno denominado de dispersão anômala. Com estes resultados tornou-se possível estender a validade da relação de Maxwell através de uma generalização formal pela notação complexa da permissividade e do índice de refração, onde, em ambos os casos, a

parte imaginária é uma medida da absorção de energia.

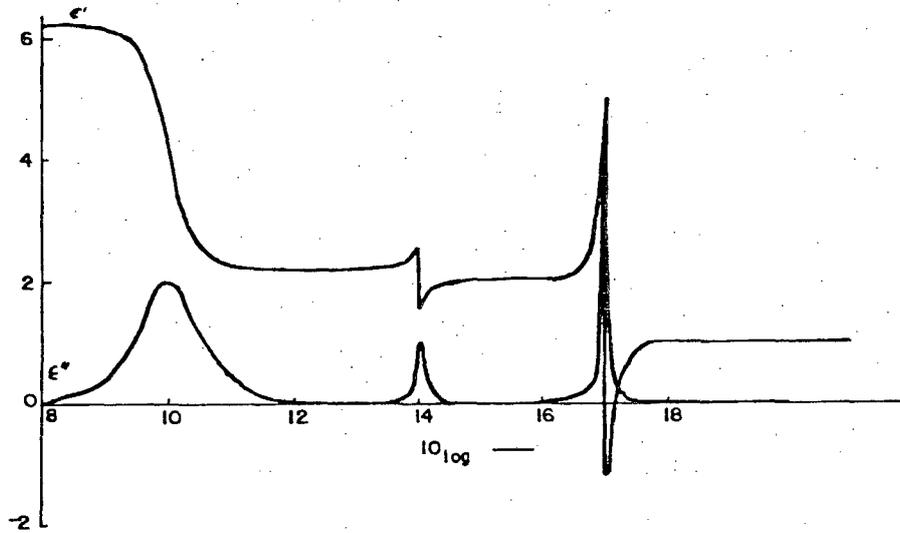


Fig. 2.7 - Dispersão dielétrica.

Paralelo a este desenvolvimento vem se tentando relacionar a permissividade com a estrutura microscópica da matéria. Em 1847 Mossotti e independentemente Clausius em 1879, ambos seguindo as idéias de Faraday em considerar um dielétrico ser composto de esferas condutoras num meio isolante, derivaram uma mesma relação entre a permissividade e a fração volumétrica ocupada pelas partículas condutoras no dielétrico.

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha \quad (2.8)$$

onde  $\epsilon$  é a permissividade do meio,  $N$  é o número de partículas por  $\text{cm}^3$  e  $\alpha$  é a polarizabilidade de uma partícula.

Esta equação (2.8) pode ser usada para compostos polares em campos alternados de alta frequência, quando o dipolo permanente não consegue acompanhar a variação do campo embora, as

polarizações atômica e eletrônica permanecem as mesmas do caso estático. Neste caso  $\epsilon$  é substituído por  $\epsilon_\infty$  que é a permitividade para a polarização induzida. Para frequências ainda mais altas  $\epsilon$  é substituído pela relação de Maxwell que inclui a polarização eletrônica, relação denominada de Lorenz - Lorentz

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_i N_i \alpha_i^e \quad (2.9)$$

Para a derivação desta equação, Lorentz supôs que o meio era constituído de partículas contendo elétrons ligados elasticamente e que sobre uma partícula dentro de uma cavidade esférica virtual atuava um campo elétrico médio induzido pelas cargas aparentes nos contornos da superfície da cavidade, o qual é denominado de campo interno.

Até então, os dados experimentais estavam em concordância para frequências na região do visível com a equação (2.9) e no caso estático a equação (2.8) tinha a validade limitada.

Em 1912 Debye<sup>(28)</sup>, utilizando os cálculos de Langevin para momento magnético permanente médio num campo externo, usou para o caso elétrico juntamente com o conceito de Lorentz de campo interno, derivou uma extensão da equação (2.8) de Clausius-Mossotti para compostos puro. Assumindo agora que a molécula tem um dipolo elétrico permanente,  $\vec{\mu}$ , na ausência de um campo externo e não apenas uma distorção do sistema eletrônico externo produzido pelo campo elétrico, obteve a seguinte expressão para a polarização

$$P = \frac{4\pi}{3} N \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (2.10)$$

onde  $P$  é a polarização molar definida por

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \left( \frac{M}{\rho} \right) \quad (2.11)$$

onde  $M$  é a massa molecular e  $\rho$  a densidade. Sendo que no segundo membro da equação (2.10) o primeiro termo é devido a polarização induzida e o segundo é a polarização orientacional, devido a orientação parcial do dipolo molecular no campo interno.

Com a equação de Debye, a dependência da permitividade com a temperatura pode ser elucidada para uma grande extensão dos resultados experimentais especialmente para gases em baixa pressão assim como, pode ser compreendido o fenômeno da dispersão anômala observada por Drude, sem contar que se deu uma maior penetração na natureza das forças intermoleculares. A equação de Debye ofereceu, neste sentido, a possibilidade de se calcular o momento de dipolo molecular permanente a partir das medidas da permitividade de compostos polares. Medidas desenvolvidas na fase gasosa e em soluções diluídas de compostos polares reforçaram as bases teóricas, porém, os valores medidos para soluções concentradas e líquido polar puro não combinavam com os valores medidos para o gás, e como para estes líquidos a dependência da temperatura da permitividade não concordava com a teoria ficava claro que a equação de Debye, embora melhor que a equação de Clausius-Mossotti, tinha também a sua validade limitada. Os desvios para esta equação eram frequentemente atribuídos a associação molecular, isto é, a tendência de certos tipos particular de moléculas de formar agregados de duas ou mais moléculas.

Em 1936, entre as várias modificações propostas para a equação de Debye, Onsager construiu uma modificação fundamental que ampliou largamente a sua aplicabilidade. Ele detalhou que o

campo interno usado por Debye incluía uma parte produzida pelo próprio momento de dipolo permanente da molécula em consideração isto é, o dipolo permanente dentro da cavidade esférica de raio de dimensões moleculares induz uma polarização na vizinhança da cavidade e esta polarização interage com o dipolo permanente, a esta interação denominou-se campo de reação. Aqui, ainda foi suposto que a cavidade é esférica imersa num meio contínuo, isto é, as partículas são esféricas e nenhuma interação molecular específica ocorre. Introduzindo esta modificação obteve a seguinte expressão para a permitividade:

$$\frac{\epsilon - 1}{4\pi} = NhF \left( \alpha + F \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (2.12)$$

onde  $h$  é o fator de cavidade e  $F$  é o fator de correção dependente do fator de campo de reação  $f$ . A equação (2.12) de Onsager, portanto permite calcular o momento de dipolo permanente de uma molécula a partir da permitividade de um líquido polar puro ou diluído em solvente apolar se a densidade e  $\epsilon_\infty$  são conhecidos.

Entretanto ela falha para a fase líquida de compostos como ácidos carboxílicos e alcoois. Para estes casos associação real de moléculas ocorre devido a formação das ligações ponte de hidrogênio que tem se revelado em estudos termodinâmicos, infravermelho e ressonância magnética nuclear. Uma nova teoria que corrige alguns desvios da equação de Onsager foi proposta por Kirkwood ao considerar o movimento interno rotacional e translacional das moléculas, com isto, o campo interno médio atuando sobre uma partícula em movimento difere do campo para um ponto fixo no espaço.

Na teoria de Kirkwood o meio é considerado como um agrupamento de moléculas esféricas com a polarizabilidade,  $\alpha$ , independente

da densidade, isto é, o meio não é mais um contínuo, e a cavidade virtual não é mais introduzida. Houve outras teorias da polarização, porém, todas elas acrescentavam pequenas modificações ou na equação de Clausius-Mossotti ou na equação de Onsager para uma abrangência numa classe específica de substância.

Em 1961, Maier e Meier<sup>(29)</sup> apresentaram uma extensão da teoria de Onsager para cristais líquidos nemáticos e por ser um meio anisotrópico adotaram as seguintes aproximações:

- 1) As polarizabilidades molecular são tomadas ao longo da molécula,  $\alpha_{||}$ , e transversal,  $\alpha_{\perp}$ , com o dipolo elétrico permanente fazendo um ângulo com o eixo molecular;
- 2) A molécula sob consideração está contida numa cavidade esférica como na teoria de Onsager;
- 3) No fator campo de reação,  $f$ , e no fator de cavidade,  $h$ , a anisotropia da permitividade foi negligenciada;
- 4) No fator de correção,  $F$ , a anisotropia da polarizabilidade foi negligenciada.

Assim, seguindo os mesmos cálculos de Onsager, obtiveram para a anisotropia dielétrica de cristais líquidos nemáticos a seguinte expressão:

$$\frac{\Delta\epsilon}{4\pi} = NhF \left\{ \Delta\alpha - F \frac{\mu^2}{2kT} (1 - 3\cos^2\beta) \right\} S \quad (2.13)$$

onde  $S$  é o parâmetro de ordem definido como

$$S = \langle 1 - (3/2)\text{sen}^2\theta \rangle \quad (2.14)$$

que especifica o grau médio de orientação molecular do meio.

Por exemplo, para  $S = 0$  representa uma desordem completa e para  $S = 1$  o meio está completamente ordenado e neste caso foi obtido para a direção do momento de dipolo permanente do PAA um ângulo  $\beta = 55^\circ$  com o eixo da molécula.

Em 1971, Derzhanski e Petrov<sup>(30)</sup> fizeram uma extensão desta teoria fazendo uma consideração elipsoidal para a cavidade e tratando o meio exterior contínuo da elipse anisotrópico. Como resultado não houve grandes modificações, como exemplo pode-se citar que a direção do dipolo tornou-se  $\beta = 45^\circ$ .

O que deve ser lembrado é que estas teorias, desde Onsager, são para descrição de compostos polares e uma aproximação para cristais líquidos nemáticos, dado que geralmente  $S \neq 1$ , ainda fica algo obscuro.

### 3. MONTAGEM EXPERIMENTAL

#### 3.1. Conjunto Instrumental para medir Capacitância

O conjunto que constitui a célula capacitiva foi mantida em forno de aquecimento por resistência elétrica de contato e em forno de aquecimento por banho, construídos em nossas oficinas. O controle da temperatura no forno de aquecimento por resistência de contato foi feita com auxílio de um controlador de temperatura Eurotherm de banda proporcional, no qual, o sensor térmico usado foi um termopar de cobre-constantan, onde a junção de temperatura foi fixada no interior do forno em posição adjacente à célula. Pela junção de referência, mantida em gelo fundente, foi obtida a força eletromotriz para o controlador e para um mi-

crovoltímetro digital, cuja leitura, em milivolt, é convertida para temperatura em graus Celsius, após, o sistema de aquecimento constituída pelo forno termopar e controlador ter sido calibrado para temperatura por um termômetro de precisão. A temperatura do forno de aquecimento por banho, foi controlada por um termostato adaptado para um sistema de chaveamento transistorizado. A temperatura deste forno é lida diretamente por um termômetro digital. Os dois fornos possuem aberturas para observação, por meio de uma luneta, (fig. 3.2.1) do comportamento ótico da amostra durante as condições físicas que lhes são impostas. O forno de resistência foi construído sobre um suporte que lhe permitia girar em torno de um eixo (eixo-y da fig. 3.2) paralelo à célula capacitiva e perpendicular as linhas de um campo magnético (eixo-x saindo do plano da fig. 3.2) aplicado externamente por um eletroímã. A função do campo magnético aplicado é para alinhamento do cristal líquido nemático usado como dielétrico na célula capacitiva. A capacitância e a condutância da célula capacitiva foram medidas com uma ponte de capacitância GR 1615 A, a qual fornece uma tensão máxima de 30,0 V/kHz na região da frequência de audio. A linha de conexão que liga a célula capacitiva do forno até a ponte de capacitância, é um cabo coaxial blindado que aterra a carcaça do forno, através de sua blindagem ligada ao terra da ponte. Na extremidade do cabo que liga a célula foi feito um prolongamento com fios mais finos e flexíveis com cobertura isolante de teflon, para evitar que os fios exercessem qualquer esforço que viessem a alterar a montagem da célula capacitiva, uma vez calibrada quando o forno fosse girado no interior do campo magnético aplicado. Um outro motivo é que esta extremidade fica submetida a altas temperaturas, e um fio com re-

vestimento comum não suportaria estas temperaturas, e assim, o fio desprotegido entraria em curto-circuito com a carcaça do forno produzindo erros imprevistos e indesejáveis numa leitura. Os contatos elétricos destes fios com os eletrodos foram feitos com garras de pressão como as mostradas na figura 3.5-b). A montagem do equipamento descrito acima está ilustrado na fig. 3.1 na forma de um diagrama de blocos.

## 3.2. Aferição de Dados

### 3.2.1. Construção do suporte da célula

Considerando que a capacitância em um capacitor de lâminas planas paralelas sem dielétrico, depende exclusivamente da sua geometria, e que esta deve ser precisa e permanecer inalterada, quando submetida a variações de temperaturas onde ocorrem as mesofases dos cristais líquidos, e assim obter um valor medido aproximado do calculado. Por estas razões se projetou um suporte metálico para a célula capacitiva para mantê-la dentro do forno sob controle destes parâmetros, observados através das aberturas apropriadas (fig. 3.3-b).

A célula era interposta entre o suporte (a) e um outro bloco metálico (b), este último sendo ajustado sob pressão de parafusos, com molas espirais nas extremidades, que vinham rosqueados de um outro bloco metálico superior (c) como no diagrama da figura 3.4. Controlava-se o ajuste das pressões observando o comportamento das franjas de interferência que têm origem na planaridade das placas sobrepostas. Além das franjas, era também observado a exata superposição dos padrões dos eletrodos

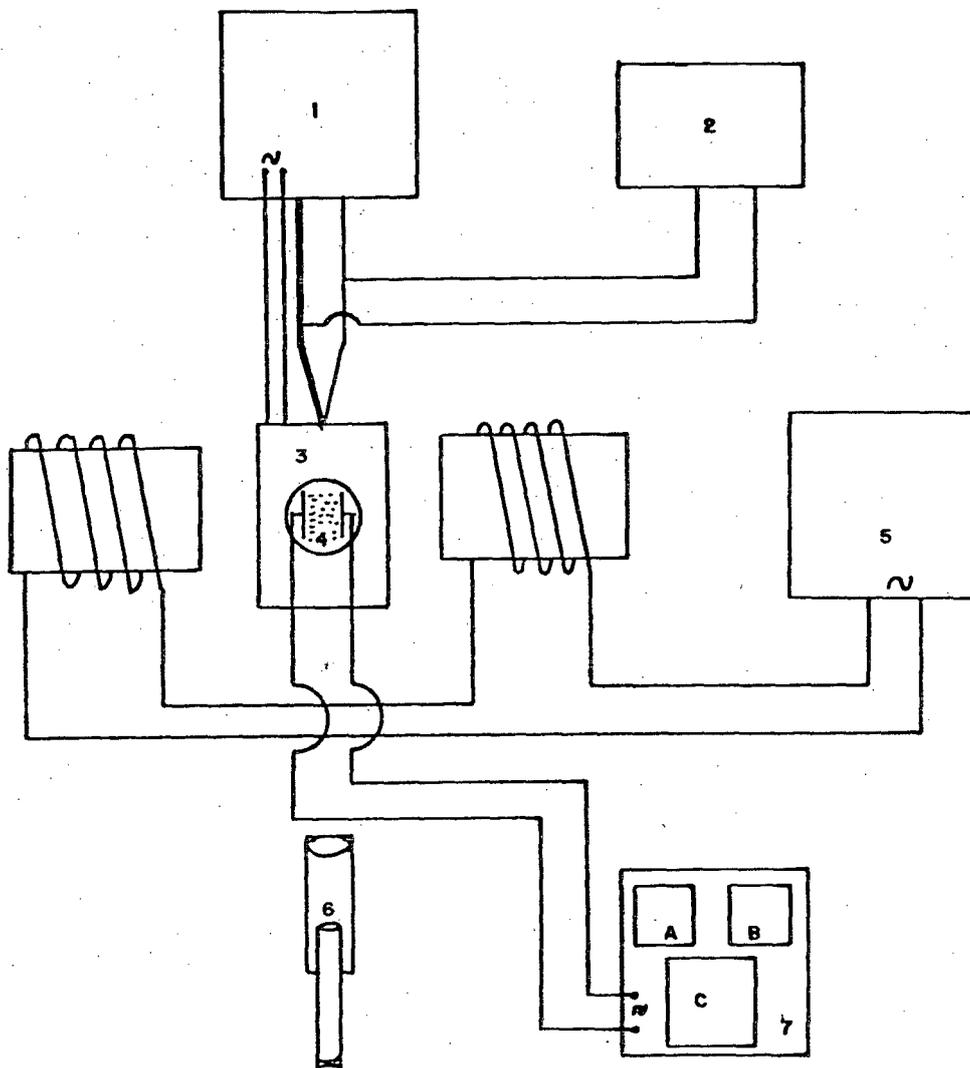


Fig. 3.1 - 1) Controlador de temperatura; 2) Multímetro digital; 3) Forno; 4) Célula Capacitiva; 5) Eletroímã; 6) Luneta; 7) Conjunto da Ponte de Capacitância.

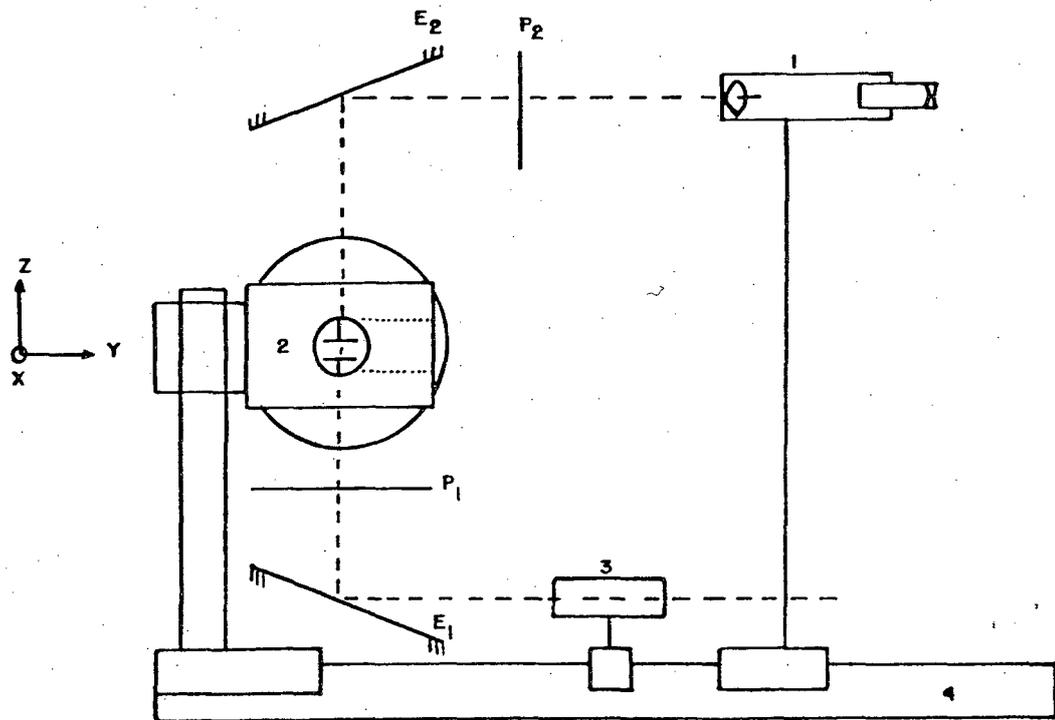


Fig. 3.2 - SISTEMA ÓTICO DE OBSERVAÇÃO: 1) Luneta;  
 2) Forno e célula capacitiva; 3) Fonte  
 de Luz; 4) Banco óptico;  $E_1$  e  $E_2$  Espe-  
 lhos e  $P_1$  e  $P_2$  Polarizadores.

através das aberturas existentes nos blocos a, b e c com diâmetro de 11,0 milímetro. Ficando, desse modo, a geometria da célula sob controle.

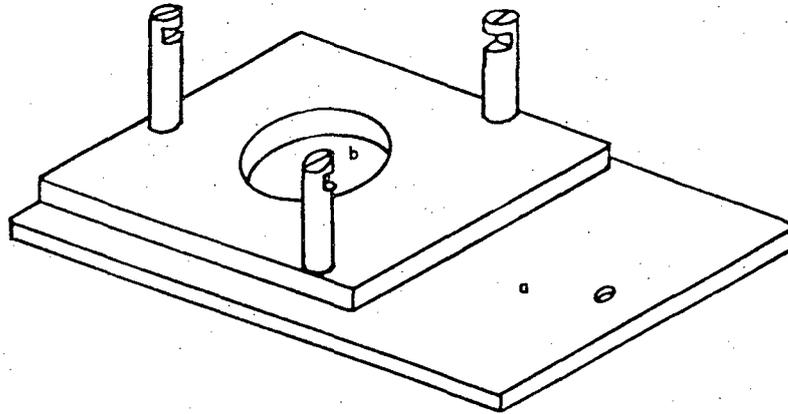


Fig. 3.3 - Suporte da base da célula capacitiva.

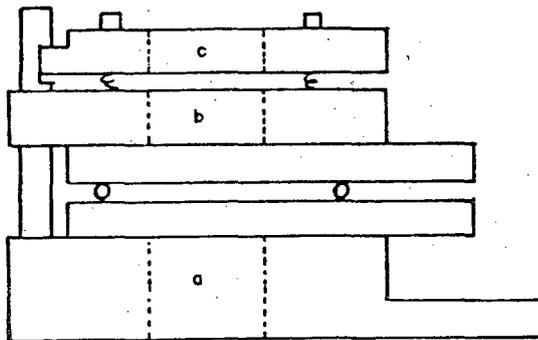


Fig. 5.4 - Diagrama do suporte da célula.

Como o sanduiche, feito pela base do suporte (a) e o bloco (b), tinha, também, a função de formar uma massa térmica para manter uma temperatura uniforme em torno da amostra, as superfícies de contato destes blocos com a célula foram bem polidas.

O material do suporte e a carcaça do forno escolhido

foi o latão, pela sua natureza magnética, pois o comportamento do sanduiche metálico quando submetido a um campo magnético externo aplicado uniformemente não deve influenciá-lo na sua uniformidade na região da amostra.

### 3.2.2. Construção da célula capacitiva.

A célula capacitiva que foi usada no presente trabalho é formada por um capacitor de placas paralelas (fig. 3.5-a), onde cada eletrodo é uma placa de vidro plana com um padrão do eletrodo condutivo transparente de óxido de Índio gravado em uma das faces de cada placa. A geometria do eletrodo foi obtida pela fixação de uma máscara protetora de decalque, comumente usada em circuito impresso, sobre a superfície metalizada das placas que foram ad-

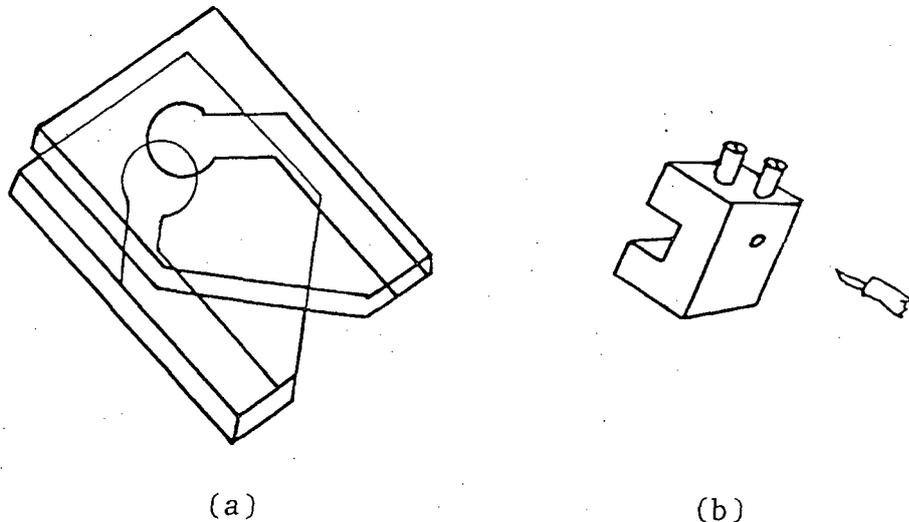


Fig. 3.5 - Geometria da célula capacitiva (a),  
Contato elétrico (b).

quiridas já metalizadas, com a geometria desejada. No caso a geometria era circular com o diâmetro de 6,1 milímetro. A placa com a máscara escolhida e fixada sobre ela era imersa em HCl, 37% fumegante, concentrado, durante três minutos e após lavada em água corrente para remoção do ácido que já tinha atacado o óxido desprotegido neste tempo. A resistência dos eletrodos resultou na ordem de 5,0 kOhm. A separação entre as placas foi obtida com microcilindros de vidro e Fios de Tungstênio com diâmetros entre 14 a 80 microns respectivamente. Quando eram usados os espaçadores de 14 micros, a célula era montada sob um microscópio.

### 3.2.3. Calibração da célula

Foram usadas as células com tratamento de superfície em álcool polivinílico e atritadas sobre papel toalha para obtenção de ranhuras para alinhamento do cristal líquido, assim como, células sem tratamento. Como eram usadas, quase sempre, as mesmas placas da célula que tinham recebido tratamento, este era removido em ácido sulfúrico por um banho de imersão durante cinco minutos e lavadas em água corrente e etanol e secadas com lenços de papel macio. Este ácido não ataca o  $\text{In}_2\text{O}_3$  em condições ambientes.

Após a célula ter sido montada e observada as condições geométricas, como vistas no parágrafo 3.2.1., era conectada à ponte de capacitância e levada ao forno, ainda desligado, onde era mantida numa posição fixa para calibração do valor absoluto da capacitância da célula vazia,  $C_0$ , através do uso de uma substância padrão. Neste trabalho, foi usado como substância padrão o benzeno que apresenta uma permitividade de 2,284 relativamente constante em torno da temperatura ambiente, alta volatilidade e

alta pureza, pois não era observado qualquer resíduo sobre a placa que fosse visível após evaporado.

Quando se faz a leitura da capacitância da célula vazia pela ponte dificilmente o seu valor coincide com o valor absoluto calculado pela expressão obtida do eletromagnetismo

$$C_o = \epsilon_o \frac{A}{d} \quad (3.1)$$

onde a constante de permitividade do vácuo,  $\epsilon_o$ , vale  $8,85 \times 10^{-12}$  F/m,  $A$  é a área do eletrodo e  $d$  a distância entre as placas.

Esta capacitância adicional tem diversas origens, tais como, na linha de conexão da célula à ponte, nos pinos de contato elétrico da ponte, na imprecisão da geometria da célula e outras. Desta maneira, foi interpretado que o valor de qualquer capacitância da leitura na ponte,  $C'$ , deve se constituir do valor absoluto da capacitância da célula vazia,  $C_o$ , ou preenchida com dielétrico,  $C_d$ , acrescido do valor das capacitâncias de outras fontes representadas por um único valor,  $C_x$ . Desta maneira, por exemplo, o valor da leitura da capacitância na ponte pode ser escrito pela expressão

$$C'_o = C_o + C_x \quad (3.2)$$

quando se trata da célula vazia, e

$$C'_p = C_p + C_x \quad (3.3)$$

Quando introduzimos na célula o benzeno como substância padrão.

A permitividade da substância padrão,  $\epsilon_p$  (assim como para qualquer dielétrico), considerada invariável em temperatura ambiente é obtida pela relação

$$\epsilon_p = \frac{C_p}{C_o} \quad (3.4)$$

Das equações (3.2) a (3.4) obtemos uma expressão para  $C_o$  em função das leituras das capacitâncias da célula vazia e da célula preenchida com a substância padrão, envolvendo o valor absoluto da sua permitividade.

$$C_o = \frac{C'_p - C'_o}{\epsilon_p - 1} \quad (3.5)$$

Assim que se obtêm as leituras das capacitâncias  $C'_o$  e  $C'_p$ , esta última sendo uma média de até cinco leituras em temperatura ambiente, podemos tornar a equação (3.5) dependente da temperatura com validade para todo o intervalo no qual se vai trabalhar. Para isso, basta equacionar o comportamento da leitura da capacitância da célula vazia,  $C'_o$ , no intervalo de temperatura desejado. Pelos resultados de observações, esta relação foi considerada linear, logo

$$C'_o(T) = a T + b \quad (3.6)$$

onde  $T$  é a temperatura em graus Celsius,  $a$  e  $b$  são constantes de ajustamento da curva no intervalo de temperatura de interesse. Assim das equações (3.5) e (3.6) temos

$$C_o(T) = \frac{C'_p - C'_o(T)}{\epsilon_p - 1} \quad (3.7)$$

Que nos dá o valor absoluto da capacitância da célula vazia em função da temperatura já calibrado. Os valores de  $C'_p$  e  $\epsilon_p$  da substância padrão são os mesmos obtidos em temperatura ambiente, devido a impossibilidade de se poder trabalhar em temperaturas

superiores. Na tabela I estão apresentados os principais dados das células utilizadas e obtidos por este processo de medidas. Estes valores são todos valores médios, uma vez que em cada montagem, este processo de calibração era realizado e as leituras quase nunca se repetiam.

As equações (3.2), (3.3), (3.5) e (3.7) definem propriamente o processo de calibração para medidas de capacitâncias para a ponte de capacitância.

Procedendo de acordo com os critérios estabelecidos para a calibração da célula, obtemos, também, o valor absoluto da capacitância da célula preenchida com um cristal líquido, como dielétrico, como nas equações (3.2) e (3.3) e assim, podemos calcular a sua permitividade,  $\epsilon$ , como na equação (3.4) onde o valor de  $C_0$ , agora é tomado pela equação (3.7) na temperatura correspondente. Neste caso particular, o cristal líquido somente é introduzido na célula após ter sido feita as leituras de  $C'_0$  e  $C'_p$  e a célula ser aquecida até uma temperatura superior à temperatura de transição para a fase isotrópica do cristal líquido em estudo, quando se faz a leitura de  $C'_0(T)$  somente após, ele é introduzido por efeito da capilaridade da célula.

Tabela I - Dados principais das células usadas em temperatura ambiente,  $T_a$ , onde  $\phi_e$  é o diâmetro dos eletrodos e  $\phi_s$  é o diâmetro do separador das placas.

$\phi_e$ (mm)	$\phi_s$ ( $\mu\text{m}$ )	$C'_o$ (pF) ponte	$C_o$ (pF) Eq. (2.1)	$C_x$ (pF)	$C'_p$ (pF) ponte	$C_o$ (pF) Eq. (2.7)
6,1	14,0	18,07	18,47	-0,40	40,23	17,26
8,5	35,0		14,35			
6,1	50,0	5,50	5,17	0,33	11,41	4,60
6,1	80,0	3,55	3,23	0,32	7,25	2,88

$\epsilon_p = 2.284$  é o valor da permitividade do benzeno em  $T_a$ .

#### 3.2.4. Construção do forno elétrico

O projeto definitivo do forno de aquecimento por resistência elétrica de contato levou em conta atender, entre outros aspectos, o principal interesse de fornecer apenas calor para a célula capacitiva e nenhuma outra influência mais, tal como, indução elétrica e magnética, mesmo quando fosse aplicado um campo magnético externo, ou vibrações mecânicas. Dessa maneira, o forno foi concebido em material de latão, pelas suas propriedades magnéticas, na forma de um paralelepípedo oco (carcaça do forno), com uma das faces menor articulada lateralmente, como uma porta, por onde era introduzido o suporte montado com a célula. O suporte mantinha-se fixo na carcaça por um sistema de encaixe de gaveta, para que acompanhasse, rigorosamente, a rotação do forno no interior de um campo magnético. Na extremidade oposta à entrada do forno tem um orifício, na altura em que alcança

a célula, através do qual o suporte da junção de temperatura do termopar mantém o forno em posição horizontal, preso ao suporte do forno que é dotado de um sistema de cremalheira para fazê-lo girar no campo magnético (fig. 3.2-2). Nas outras faces maiores são feitas aberturas para observação ótica da célula com diâmetro de 11,0 milímetro. Toda a carcaça externa, exceto as aberturas, é revestida com material isolante elétrico de mica para receber as resistências elétricas feitas com fios resistivos de constantan de 100,0 Ohm/m, enrolados como solenóides em discos planos de mica. Cada face recebia uma dessas resistências de igual valor que estavam ligadas em série, cujo valor resultante da resistência total é de 200,0 Ohms. Em seguida é feito um outro revestimento, agora, em material de amianto que além de servir como isolante elétrico, também atua como isolante térmico. A taxa de resfriamento no tempo do forno é espontânea, e portanto, depende tanto da massa térmica da carcaça e do suporte da célula, quanto do seu isolamento térmico do meio ambiente. A largura do forno foi outro fator decisivo na definição do seu projeto. Tendo em vista que o forno é para ser montado entre os polos do eletroímã e que este fornece campos magnéticos cuja intensidade depende tanto da intensidade de corrente, quanto da aproximação dos polos, assim, foi estimado uma largura para o forno de uns 5,0 centímetros, aproximadamente. Com esta aproximação dos polos, o eletroímã forneceria campos magnéticos com intensidades de até 8.5 kGauss superior àquelas indicadas pela literatura de 3.5 kGauss para orientação do cristal líquido PAA o qual vai ser objeto de estudos.

### 3.2.5. Calibração da temperatura no forno elétrico.

A temperatura do forno é mantida num determinado valor por um controlador de temperatura Eurotherm de banda proporcional, onde o sensor térmico é um termopar de cobre-constantan que fornece a força eletromotriz (fem) para o controlador, e que pode ser lida por um milivoltímetro. No intervalo de temperatura de 80 °C a 140 °C a fem é da ordem de 2,0 mV a 6,0 mV. Antes de associar a fem com a temperatura é necessário verificar a estabilidade térmica do forno, isto é, precisa-se conhecer o tempo que o forno leva para alcançar um determinado valor da temperatura. Para essa verificação foi usado um termômetro de Quartzo H-P-2804-A que fornecia as leituras da temperatura com uma precisão de até 0,001 °C. Esta precisão depende: da porção da sonda que fica imersa no forno, do próprio forno, e do controlador de temperatura. O resultado da temperatura versus tempo está apresentado no gráfico da figura (3.6), pela qual se verifica que para atingir uma temperatura com a precisão em torno de 0,1 °C, após o forno ter atingido uma dada temperatura deve ser aguardado um mínimo de tempo de 30 minutos para sua estabilização. Procedendo de acordo com esta verificação, foi obtido o equilíbrio de algumas temperaturas (T) no intervalo de 90 °C a 140 °C para relacionar à correspondente força eletromotriz ( $\epsilon$ ) em milivolt. Os valores estão apresentados na tabela II. A relação entre  $\epsilon$  e T foi considerada linear para o referido intervalo de temperatura quando resultou na seguinte expressão

$$T = 25,283 \epsilon + 5,614 \quad (3.8)$$

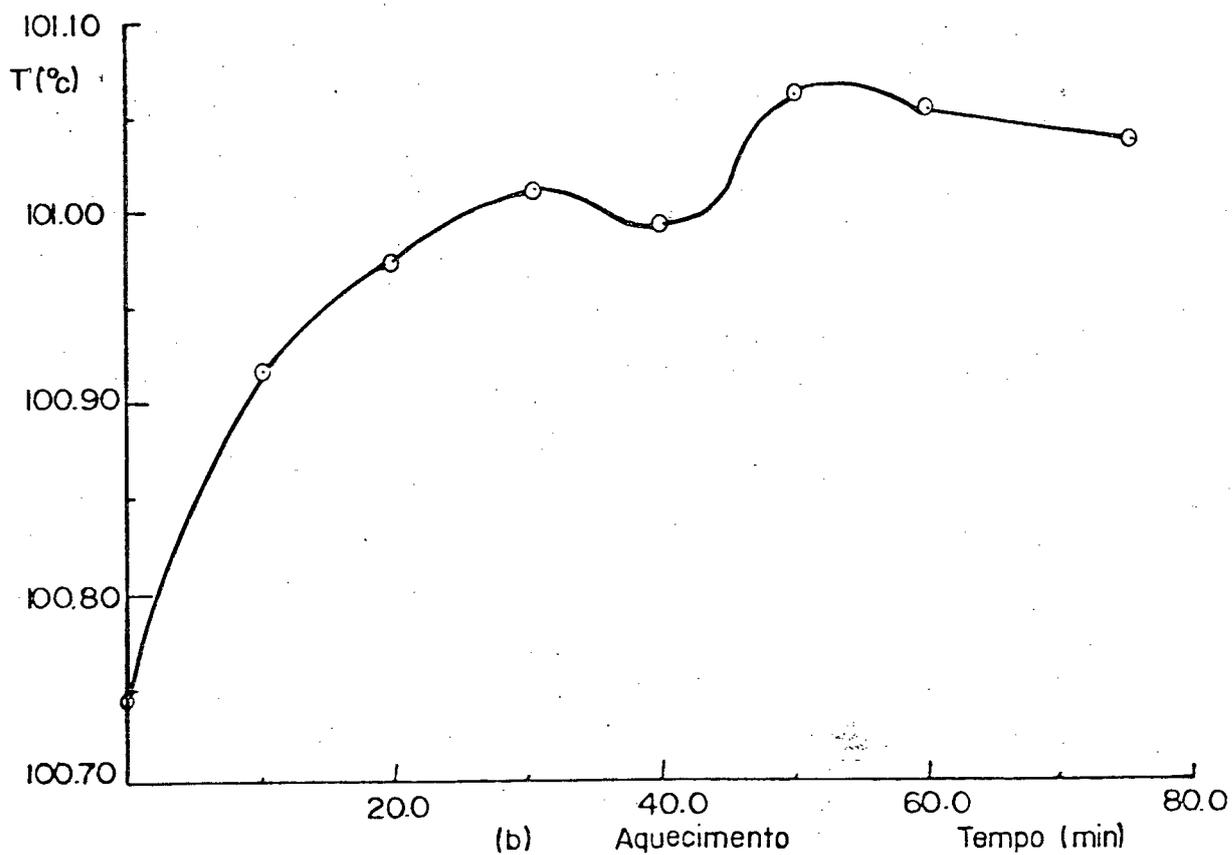
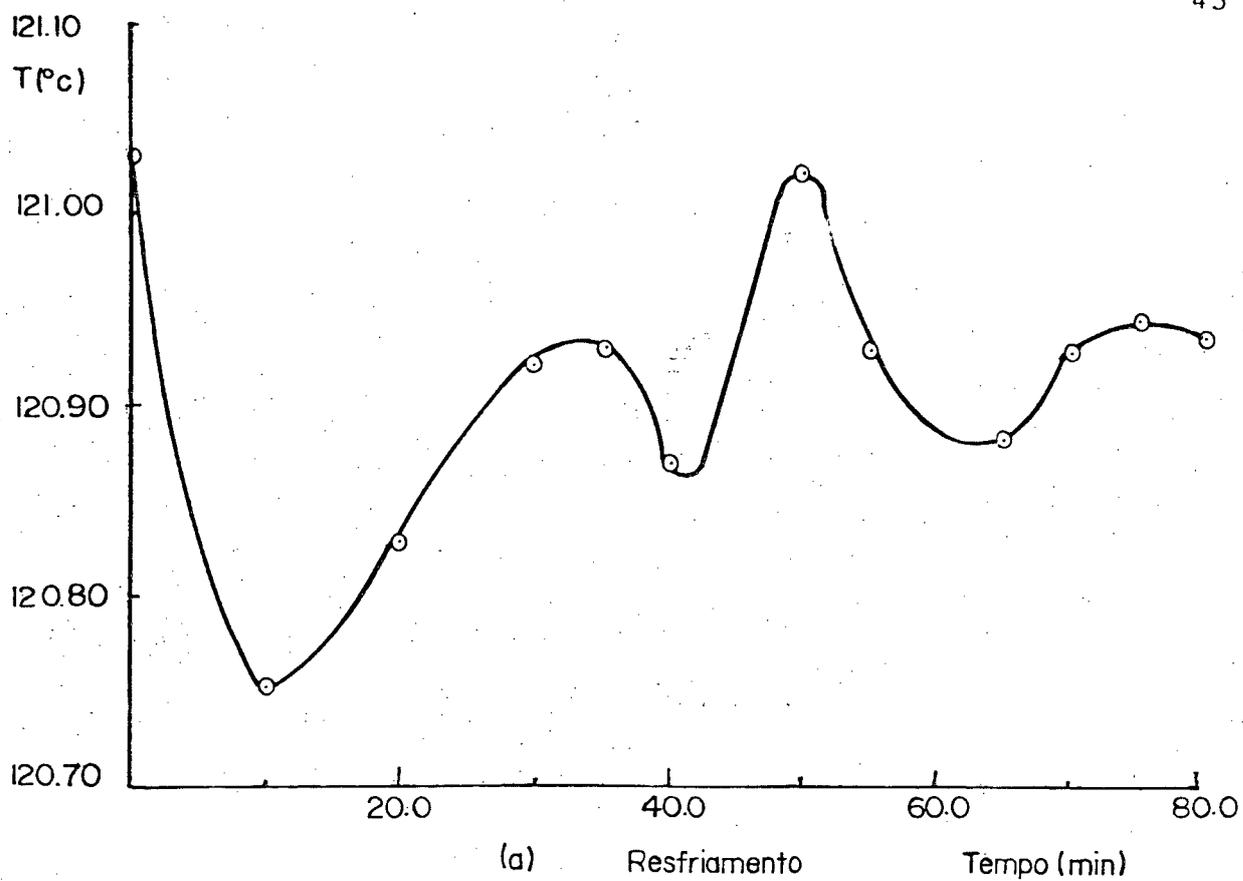


Fig. 3.6 - Estabilidade térmica do forno de resistência

### 3.2.6. Forno de aquecimento por banho.

Neste forno, o aquecimento se processa por intermédio da circulação de óleo térmico numa serpentina localizada no interior dos blocos que sanduicham a célula. O óleo térmico é aquecido num reservatório do termostato MTA Kutesz 606, cujo sistema de controle de temperatura de chaveamento por relê foi modificado para um sistema de chaveamento transistorizado para assim aumentar a precisão da temperatura controlada, permitindo uma atividade mais prolongada do termostato. A temperatura do forno era lida diretamente por um termômetro digital Rifran TED 1200 cuja precisão de leitura é de  $0,5^{\circ}\text{C}$ . A sonda do termômetro ficava posicionada num orifício localizado na base do suporte da célula capacitiva, portanto a leitura representa a verdadeira temperatura que a amostra está submetida. Por esta razão, não foi feita qualquer calibração para a temperatura deste forno. Além do mais, os principais requisitos exigidos para a construção do forno elétrico eram satisfeitos por este forno. Havia algumas modificações em relação àquele. Por exemplo, a posição da célula neste é vertical e não há graduação de outros ângulos no campo magnético, além das posições paralelas e perpendicular definidas pelo próprio formato do forno.

### 3.2.7. Determinação do campo elétrico.

O campo elétrico em um capacitor de placas paralelas é calculado pela relação entre a tensão aplicada nos seus terminais,  $(V)$  é a distância entre as placas dos eletrodos  $(d)$ , assim expresso

$$E = \frac{V}{d} \quad (3.9)$$

onde, geralmente, como é encontrado na literatura,  $E$  é dado em unidades de V/cm.

Dependendo da natureza elétrica da estrutura de um cristal líquido, como já vimos anteriormente, e da intensidade do campo elétrico, este pode exercer uma influência no arranjo molecular refletindo numa mudança na anisotropia dielétrica, ótica ou mecânica dessa substância.

Como neste trabalho estamos interessados na propriedade dielétrica de cristais líquidos, a intensidade do campo elétrico foi investigado através da anisotropia da capacitância em cada direção principal, isto é, capacitância paralela,  $C_{||}$ , e capacitância perpendicular,  $C_{\perp}$ , em relação ao diretor molecular, num campo magnético de 7.0 kGauss. Pela análise dos resultados obtidos para cada cristal líquido estudado, ilustrados nos gráficos da figura 3.7, foi escolhido arbitrariamente o valor de 100.0 milivolt para a tensão nos terminais da célula. Este valor é correspondente a uma intensidade de campo elétrico muito abaixo da intensidade limiar que suspeita-se não ter sido alcançada, devido as limitações da ponte de capacitância que possibilita uma tensão máxima de 3,0 V/kHz aplicada sobre a célula. A limitação da ponte tem origem na natureza elétrica dos cristais líquidos, pois de um modo geral, eles apresentam uma elevada condutância em relação àquela que a ponte pode detectar. O equilíbrio da ponte somente é alcançado numa combinação perfeita entre a capacitância e a condutância. O valor da condutância limita a precisão da capacitância. Por exemplo, uma condutância na ordem de 0,05 micro-ohms a precisão da capacitância fica em 0,001 pF e a

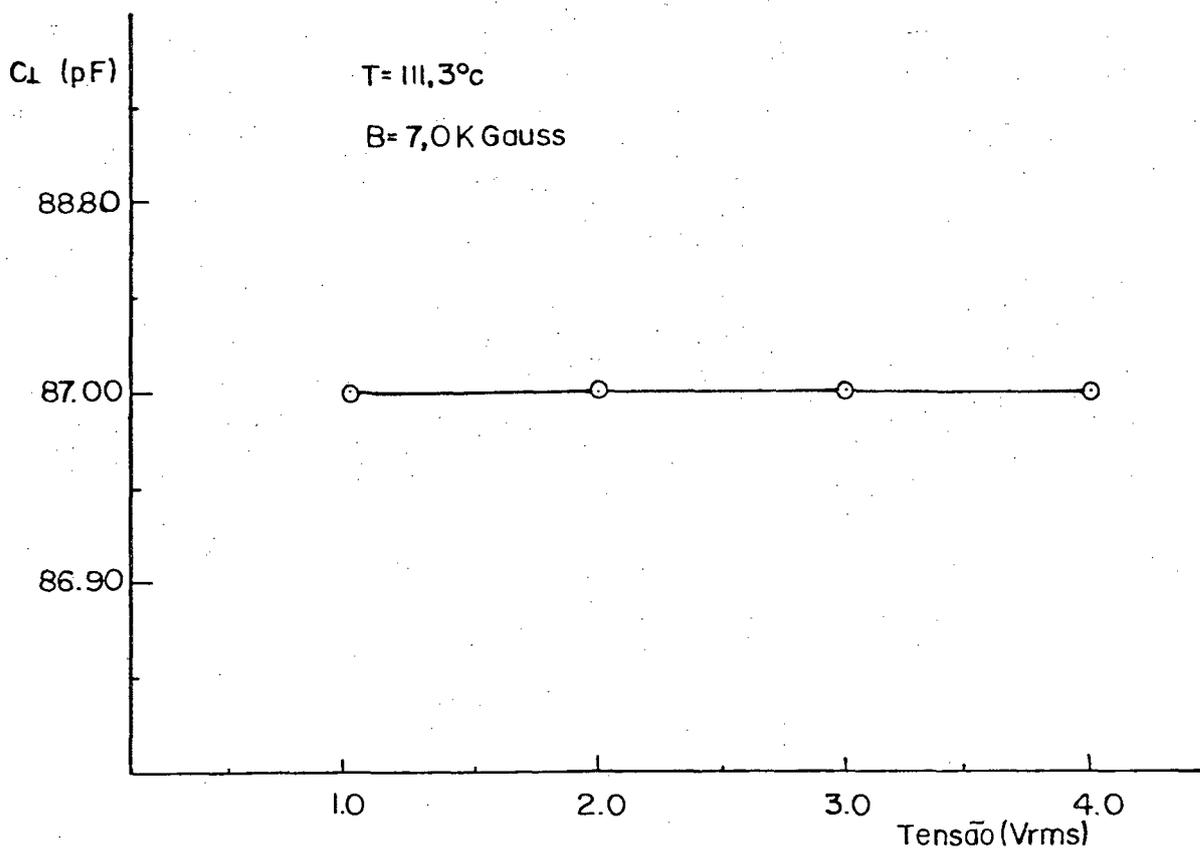


Fig. 3.7 - Determinação da tensão limiar para o PAA

Tab. II - Correspondência da força eletromotriz do termopar com a temperatura.

$\epsilon$ (mV)	$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
3,580	96,04
4,096	109,26
4,652	123,32
5,209	137,23

máxima tensão que se pode aplicar é 30.0 Volts como ocorre para o 4-4'-dihexyloxyazoxybenzol (2 HOAB). Se a condutância for da ordem de 5,0 micro-ohms, a precisão da capacitância reduz para 0.1 pF, para o PAA, e neste caso a tensão máxima aplicada baixa para 300,0 milivolts. É aqui que se encontra a nossa limitação, porque sendo este um primeiro trabalho de medidas das propriedades dielétricas de cristais líquidos para nós, tomamos como cristal líquido padrão o PAA, porque, entre outros, foi o mais estudado e portanto é o mais conhecido efetivamente. Para condutâncias acima de 10,0 micro-ohms o equilíbrio da ponte não é mais confiável.

A tensão usada para medir capacitância dos cristais líquidos é alternada na frequência de 1,0 kHz. As razões para a escolha deste valor se baseiam no movimento das moléculas que devem atingir um certo valor da polarização num tempo característico, que para a temperatura ambiente geralmente é da ordem de  $10^{-6}$  segundos ou menos, se o período de variação do campo elétrico é da mesma ordem do tempo característico das moléculas não é possível estabelecer um equilíbrio e o valor real da polarização atrasará atrás da mudança do campo.

### 3.2.8. Determinação do campo magnético.

O campo magnético foi aplicado externamente através de todo volume do forno por um eletroímã Varian V 2900. A intensidade do campo magnético depende da intensidade de corrente-CC que circula nos enrolamentos, bem como, da aproximação dos polos que fica limitada pelas dimensões das bases de cada forno. Tendo sido definida uma aproximação para os polos, o valor da intensida-

de do campo magnético é obtida por um gaussímetro Bell 640 com uma sonda de efeito Hall rigidamente posicionada no lugar da célula. Foi obtido o valor do campo magnético para o intervalo de corrente de 0 - 64 Amperes. A figura 3.8 mostra os gráficos da intensidade de campo magnético versus intensidade de corrente para duas posições referidas como passo 13 e passo 11,5 tomadas no cursor dos polos. O passo 13 corresponde a uma aproximação dos polos de 5,5 centímetros a qual é o espaço disponível para o comprimento do lado maior da face menor do forno elétrico e o passo 11,5 corresponde a uma aproximação dos polos com o comprimento do lado menor da mesma face de 4,7 centímetros. No forno elétrico a célula foi ajustada na posição horizontal inicialmente, por meio de um disco graduado em graus que girava através de uma cremalheira. A posição no disco de ângulo zero da normal da célula que define a sua posição horizontal, foi determinada com auxílio de um raio LASER, fazendo-o coincidir com o raio refletido na face da célula. Portanto, de um modo geral, quando a célula se encontra com a normal perpendicular a direção do campo magnético, ela se encontra na posição angular de zero graus com a face paralela a direção do campo magnético aplicado.

Para se chegar a escolha definitiva da intensidade do campo magnético que melhor oriente um dado cristal líquido, neste trabalho foi investigado para as duas direções principais da célula.

O que corresponde na posição paralela ao campo magnético é a capacitância perpendicular ao diretor molecular,  $C_{\perp}$ , e na posição perpendicular da célula ao campo magnético é a capacitância paralela,  $C_{\parallel}$ ; a figura 3.9 ilustra a posição no campo magnético.

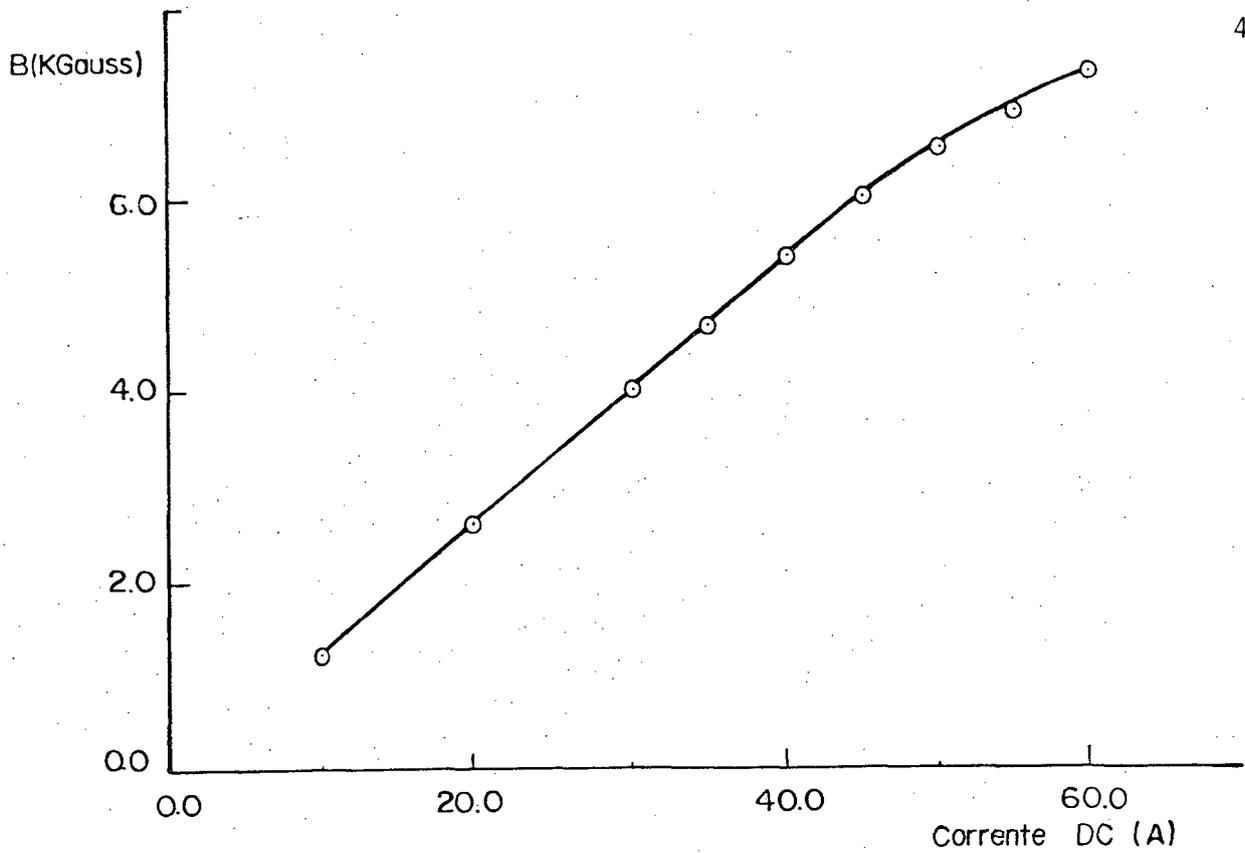


Fig. 3.8 - (a) Intensidade do campo magnético com a aproximação dos polos do eletroímã de 5,5 cm (passo 13).

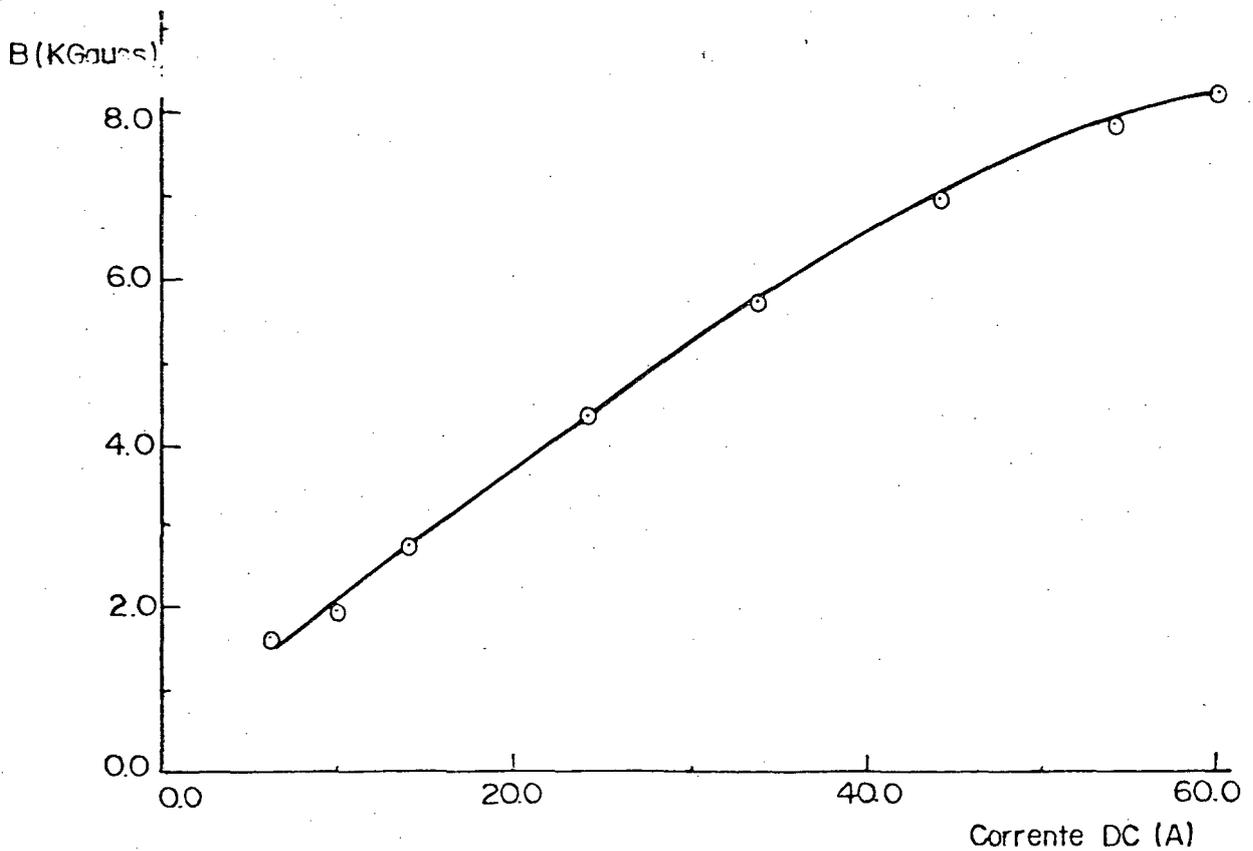


Fig. 3.8 - (b) Intensidade do campo magnético com a aproximação dos polos do eletroímã de 4,7 cm (passo 11,5).

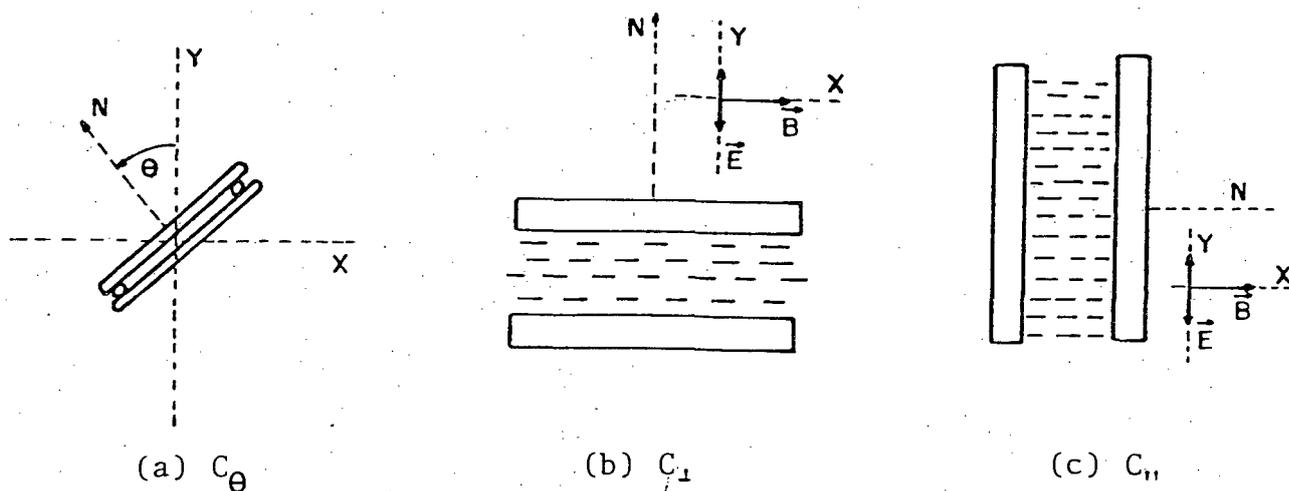


Fig. 3.9 - Posição angular da célula no campo magnético aplicado.

O comportamento destas capacitâncias no campo magnético aplicado externamente, com as células, que receberam tratamento de superfície ou não, preenchidas com o PAA; 4-hexiloxi-4'-cianoazobenzeno (6-CAB) e 4-4'-dihexiloxiazoxibenzol (2-HOAB) estão mostrados na figura 3.10. O valor destas capacitâncias são os valores da leitura direta da ponte sem qualquer calibração, pelo simples fato que se pretendia avaliar a influência do campo magnético sobre a orientação molecular, exclusivamente. Do comportamento da capacitância perpendicular,  $C_{\perp}$ , do PAA no campo magnético, com a célula sem ter recebido um tratamento de superfície especial além da simples limpeza com etanol, Fig. 3.10(a), se extrai um valor aproximado de 7.2 kGauss para a intensidade do campo magnético de saturação, isto é, a contribuição do campo magnético para a orientação molecular esgota-se quando ele atinge este valor.

Do gráfico da fig. 3.10-b, quando a célula recebeu um tratamento com álcool polivinílico, não se constata qualquer influência relevante do campo magnético, por maior que seja sua intensidade, no valor da capacitância perpendicular,  $C_{\perp}$ . Para a capacitância paralela,  $C_{\parallel}$ , a presença do campo magnético foi indiferente nos casos em que a célula tinha ou não recebido tratamento de superfície. Tendo em vista os resultados acima, optou-se por escolher as intensidades do campo magnético que melhor contribuissem para o aumento da capacitância correspondentes numa dada posição. Estes valores se encontram na tabela III.

Tabela III - Intensidades de campo magnético aplicado para cada direção da célula contendo PAA, 2-HOAB e 6-CAB.

Composto	Posição	B (KGauss)
PAA	$C_{\perp}$	2.5
"	$C_{\perp}$	5.4
"	$C_{\parallel}$	7.3
2-HOAB	$C_{\perp}$	3.6
"	$C_{\parallel}$	3.6
6-CAB	$C_{\perp}$	7.6
"	$C_{\parallel}$	8.1

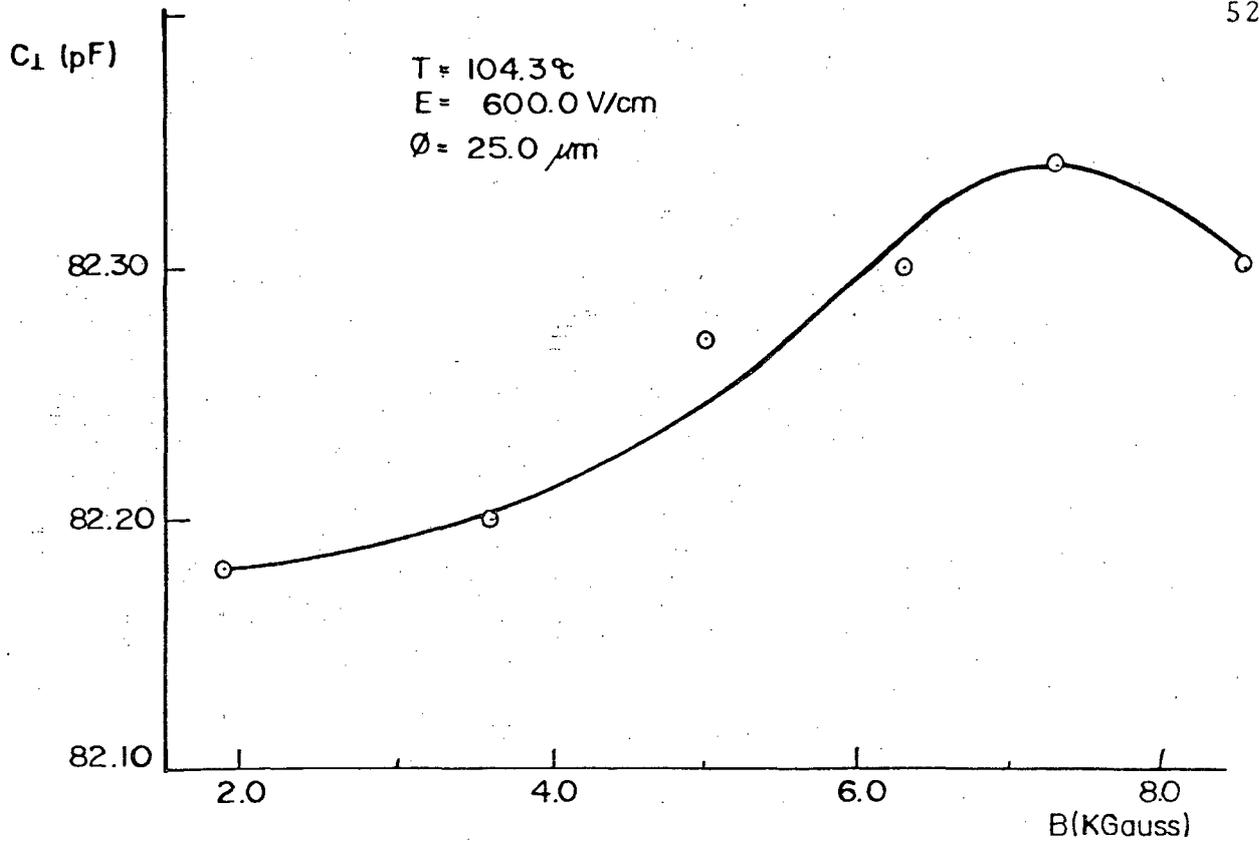


Fig. 3.10 - (a) Determinação do campo magnético limiar para o PAA em célula sem tratamento de superfície.

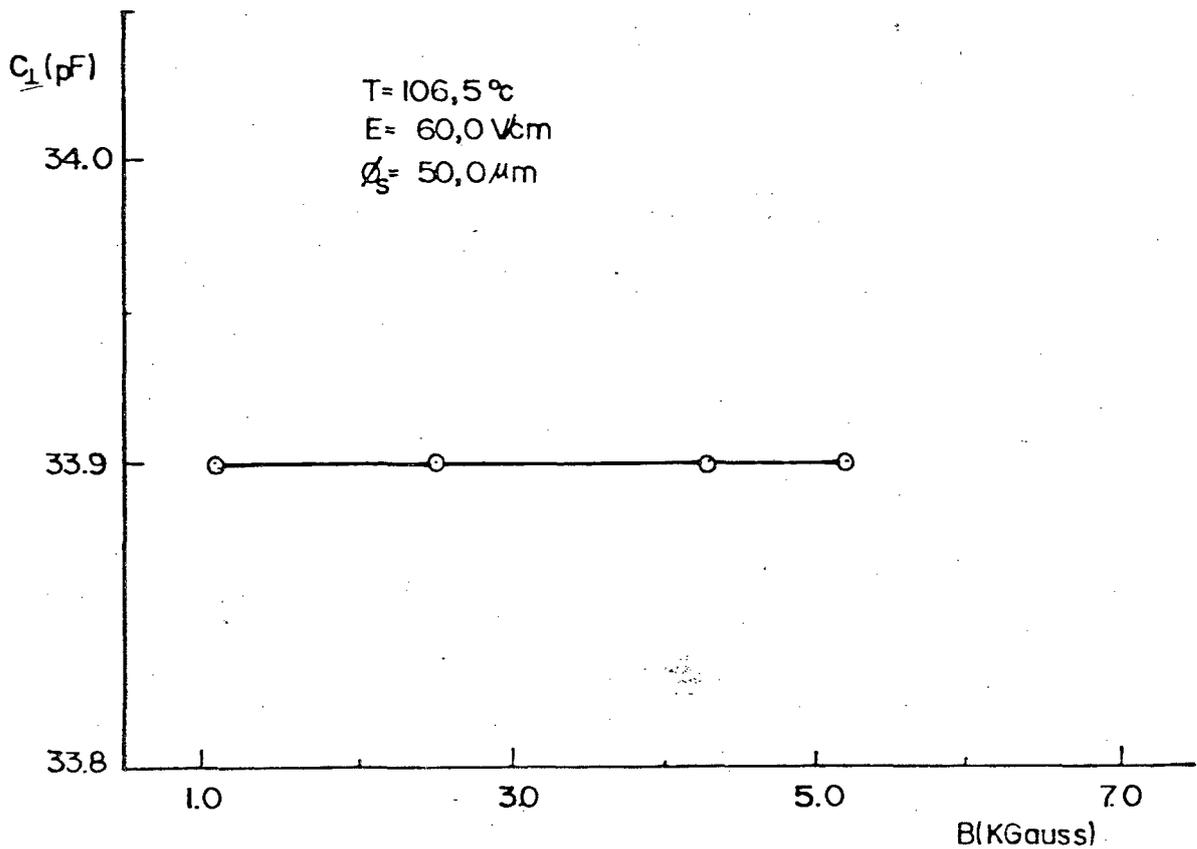


Fig. 3.10 - (b) Determinação do campo magnético limiar para o PAA em célula com tratamento de superfície.

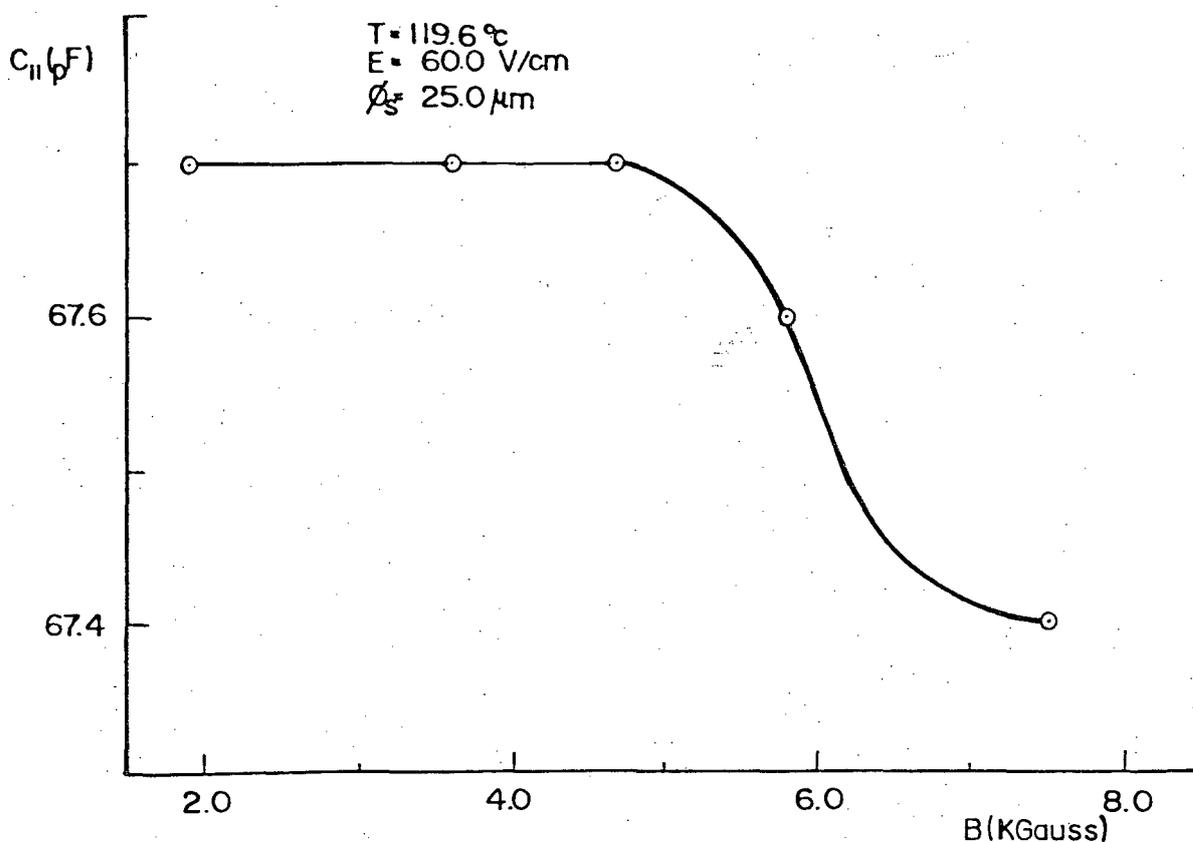


Fig. 3.10 - (c) Determinação do campo magnético limiar para o PAA em célula sem tratamento de superfície.

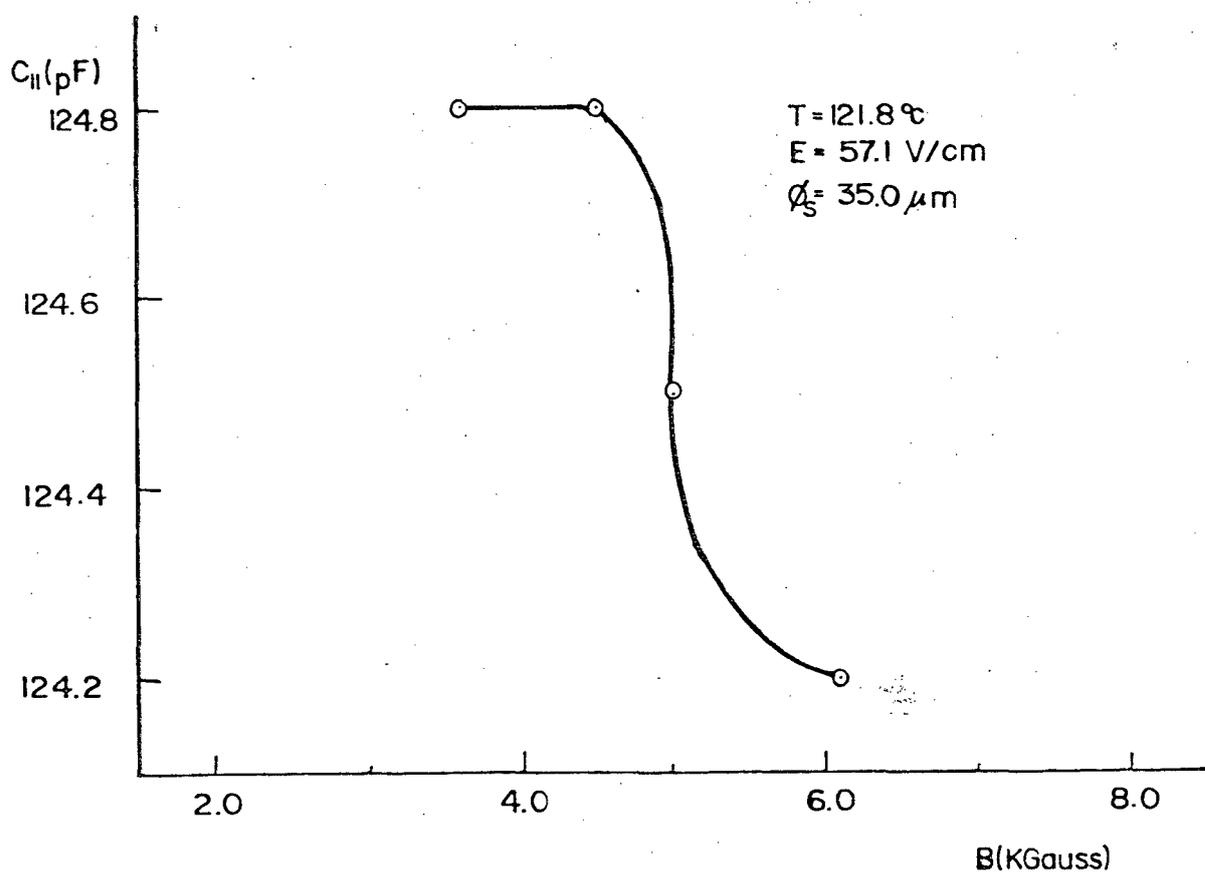


Fig. 3.10 - (d) Determinação do campo magnético limiar para o PAA em célula com tratamento de superfície.

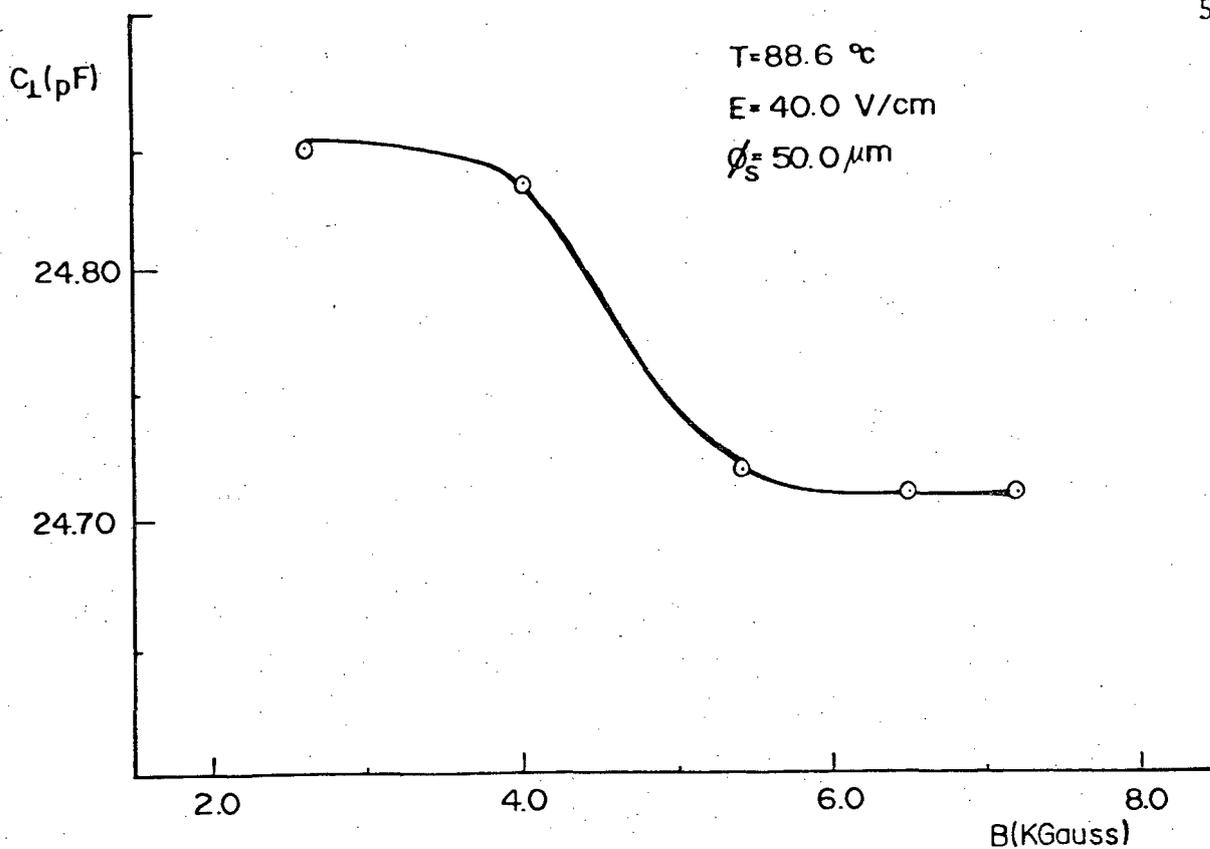


Fig. 3.10 - (e) Determinação do campo magnético limiar para o 2-HOAB em célula sem tratamento de superfície.

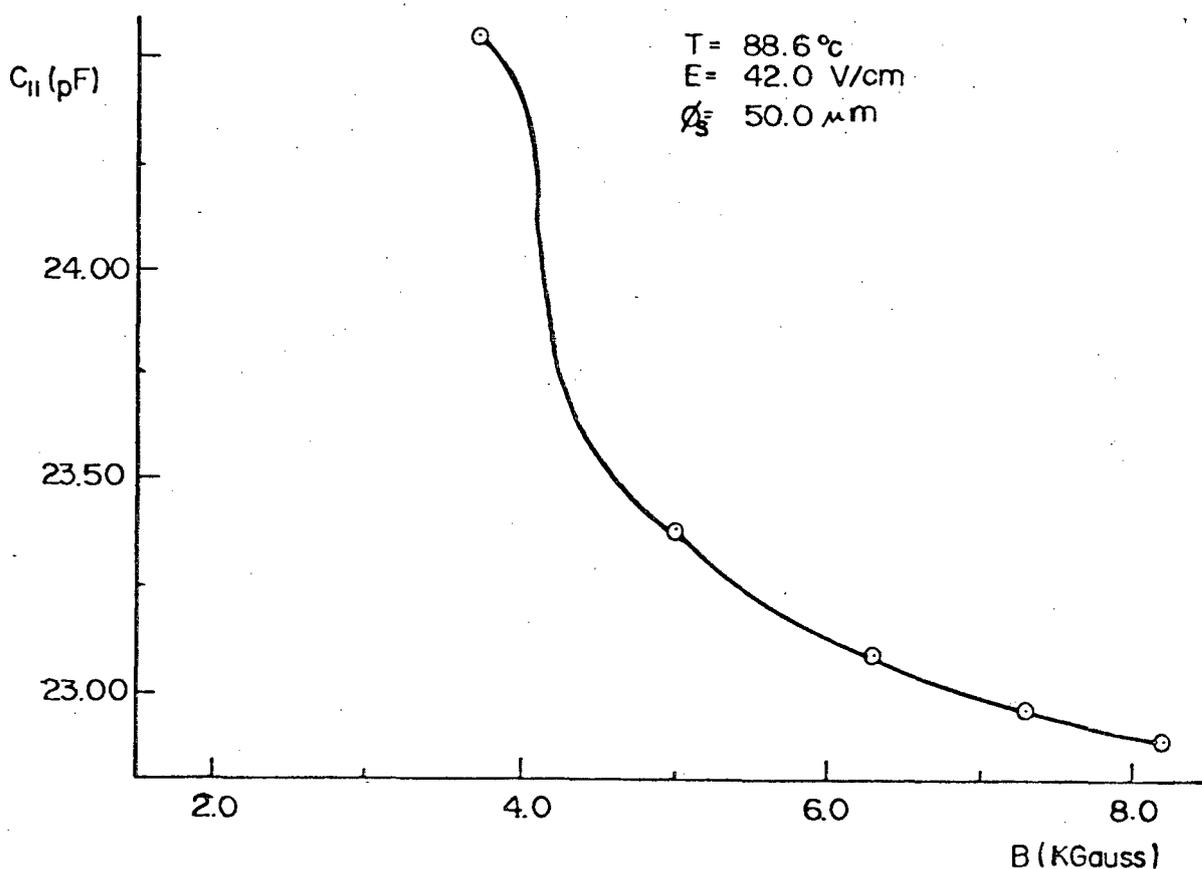


Fig. 3.10 - (f) Determinação do campo magnético limiar para o 2-HOAB em célula sem tratamento de superfície.

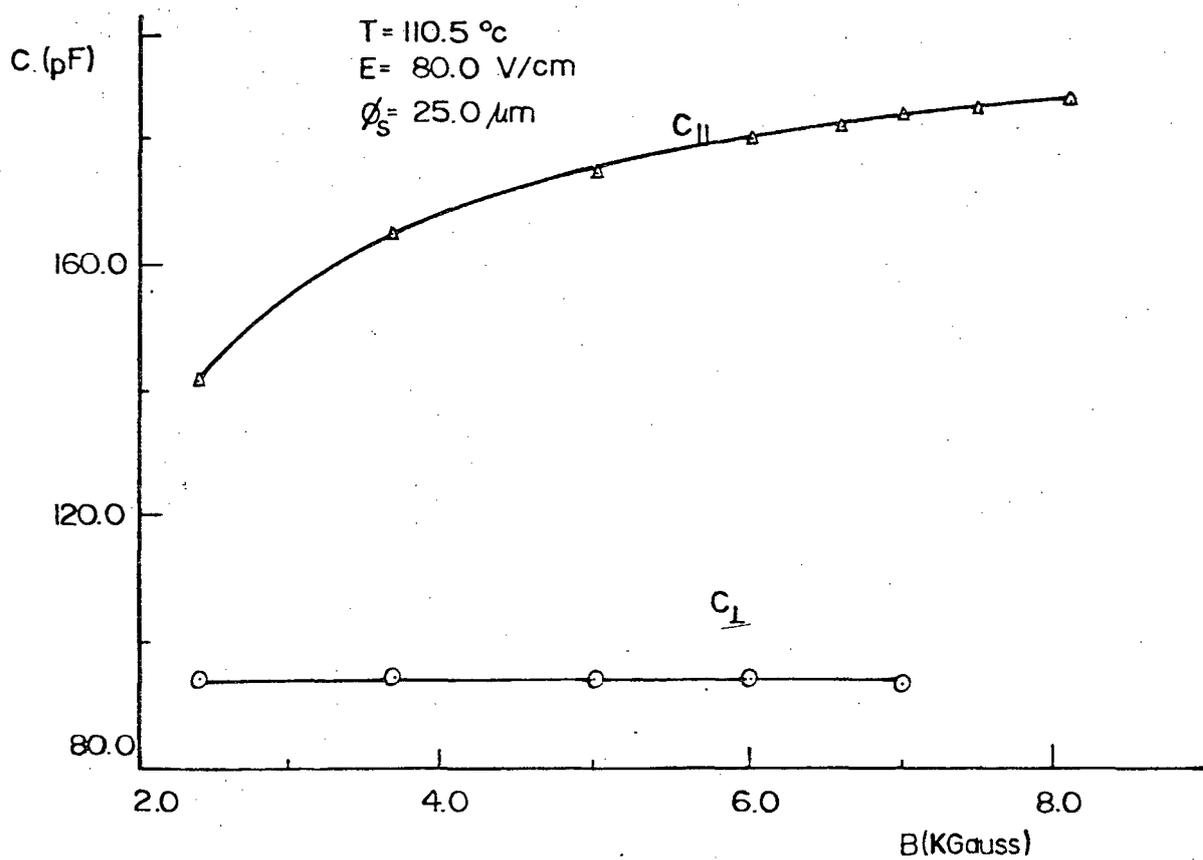


Fig. 3.10 - (g) Determinação do campo magnético limiar para o 6-CAB em célula sem tratamento de superfície.

### 3.2.9. Determinação da anisotropia dielétrica de cristais líquidos nemáticos.

Os cristais líquidos usados para experiência neste trabalho foram os compostos orgânicos p-azoxianisole (PAA); 4-4'-dihexiloxiazoxibenzol (2-HOAB) e 4-hexiloxi-4'-cianoazobenzeno (6-CAB). Uma das razões para esta escolha é devido ao amplo conhecimento que se tem a respeito das propriedades físicas destes compostos e amplamente divulgados. Uma outra razão, mais específica, é devido ao fato que a anisotropia dielétrica do PAA e do 2-HOAB é de pequena ordem de grandeza,  $10^{-1}$ , enquanto que para o 6-CAB a ordem é de  $10^{+1}$ . Com isto, se tem um amplo intervalo de ordem de grandeza para a anisotropia dielétrica  $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$  que possibilita testar o processo de medida utilizado. A figura 3.11 apresenta dados recentes da anisotropia dielétrica do PAA e do 6-CAB<sup>(30)</sup>.

Para a determinação da permitividade,  $\epsilon$ , em qualquer das direções e para todos os cristais líquidos citados, o procedimento foi sempre o mesmo para cada uma das células montada e seguia os seguintes passos:

- 1 - As placas dos eletrodos são limpas com etanol e secadas com lenços de papel macio;
- 2 - A célula é montada com um separador determinado. Os diâmetros disponíveis eram 14, 35, 50 e 80 m;
- 3 - A célula é ajustada no seu suporte, adequando a sua geometria, e já conectada eletricamente à ponte;
- 4 - O suporte é fixado em posição horizontal no interior do forno e, ainda em temperatura ambiente, é

feita a leitura da capacitância da célula vazia,  $C'_0$ , que, de posse do valor calculado pela equação 3.1, é calculado o valor da capacitância de outras origens,  $C_x$ , pela equação (3.2);

- 5 - A célula é preenchida com a substância padrão, que no presente trabalho foi usado o benzeno, e faz-se a leitura da sua capacitância,  $C'_p$ . Este passo é repetido de três a quatro vezes e toma-se o maior valor da leitura de  $C'_p$ , pois acredita-se que a presença de partículas de pó ou de pequenas bolhas de ar na amostra da substância padrão possa reduzir o valor da capacitância nas primeiras leituras. A posição da célula é na horizontal;
- 6 - O forno é ligado e aquecido até um valor de temperatura superior a temperatura de transição para a fase isotrópica do cristal líquido que vai ser usado, onde se faz a leitura da capacitância da célula vazia em função desta temperatura (T),  $C'_0(T)$ . Com este valor e o da temperatura ambiente se estabelece uma relação linear de  $C'_0$  com T de acordo com a equação (3.6);
- 7 - Os valores obtidos nos passos 4, 5 e 6 agora, são levados na equação (3.7) onde se calcula o valor "calibrado" da capacitância da célula vazia,  $C_0$ , para o presente arranjo, o qual vai ser usado na experiência a seguir;
- 9 - Aplica-se o campo magnético externo adequado;
- 10 - Aguarda-se o equilíbrio térmico e inicia-se a obtenção de uma série de leituras da capacitância

perpendicular,  $C_1$ , do cristal líquido no processo de resfriamento. Deste modo há uma vantagem de que o intervalo de temperatura nemático é aumentado, isto é, as substâncias nemáticas apresentam o efeito de super-resfriamento ou histerese da fase nemática. O resfriamento é feito até uma temperatura superior a uma transição de fase subsequente;

- 11 - A célula é girada de 90 graus para se obter uma outra série de leituras da capacitância paralela,  $C_{11}$ , agora, elevando a temperatura e com uma intensidade do campo magnético aplicado adequadamente;
- 12 - Os valores obtidos para as séries dos passos 10 e 11, são corrigidos da capacitância  $C_x$ , a razão desta diferença pelo valor de  $C_0$  calibrado do passo 7 se obtém o valor da correspondente permitividade e para cada valor das séries obtidas.

### 3.2.9(A). Medidas da permitividade do PAA

O p-azoxianisole (PAA) foi adquirido da Aldrich Chemical Co.. Por se encontrar muito tempo armazenado ele foi submetido, por três vezes, ao processo de purificação por recristalização com carvão ativado diluído em etanol. O grau de pureza foi avaliado pelas observações feitas em um microscópio polarizante Leitz Wetzlar, do ponto de transição nemático-isotrópico,  $T_{NI}$ , cujo valor era obtido de um sistema de aquecimento e de controle de temperatura Mettler FP 5. O valor obtido destas observações é  $T_{NI} = 134,0 \pm 0,5$  °C, cujo desvio da leitura retrata um excelente grau de pureza. Este mesmo resultado foi obtido em análise

feita num calorímetro diferencial de varredura (DSC). Para se ter maior certeza de que se trata do próprio composto, ou mesmo, como uma tentativa de identificar qualquer modificação ou decomposição da sua estrutura que viesse se manifestar como impureza, foi feita uma análise espectral por ressonância magnética nuclear (NMR) a qual nada acusou além da confirmação da própria estrutura do PAA.

As primeiras medidas da permitividade do PAA são dignas de nota, ao menos pelo aspecto qualitativo da anisotropia dielétrica que se revelou em concordância com a literatura<sup>(30)</sup>. A figura 3.12 mostra a permitividade do PAA onde  $\epsilon_1$  e  $\epsilon_{11}$  foram calculadas pela razão direta da leitura da capacitância na ponte,  $C'$ , pela capacitância da célula vazia,  $C_0$ , calculada das dimensões da célula em condições ideais na sua montagem. A primeira série de medidas para  $\epsilon_1$  foi realizada no processo de resfriamento, enquanto para  $\epsilon_{11}$  foi obtida no processo de aquecimento. O método de obtenção das medidas acima era distituído de qualquer calibração, ou mesmo, não se tinha controle algum sobre a geometria da célula. O tratamento dado as superfícies dos eletrodos, além da simples limpeza com álcool comercial comum, não foi registrado. Tudo isso ocorreu devido ao fato que na ocasião não havia despertado o interesse para a importância de todos esses parâmetros. Entretanto, foi registrado a sua condutância que variava de 0,2 a 0,8 microohms no intervalo de temperatura de 85,0 °C a 134,0 °C. Além disso, foi usado fios de tungstênio de 25,0 microns de diâmetro para separação dos eletrodos. Foram usados três pedaços de fio colocados equidistantes em posição normal ao raio da área circular dos eletrodos. O diâmetro dos eletrodos era de 8,5 mm. A intensidade do campo elétrico era em torno de

143,0 V/cm e do campo magnético de 7,5 KGauss para as posições perpendicular e paralela da célula.

Tendo sido definido o método de calibração da célula, assim como, o procedimento a ser adotado para se medir a permissividade de um cristal líquido, conforme delineado no item 3.2.9, as medidas da permissividade do PAA foram feitas em células com tratamento das superfícies dos eletrodos com álcool polivinílico e em células sem tratamento, aquecidas no forno de resistência. Como os resultados não se assemelhavam com aquele apresentado na figura 3.11 - (a) o forno foi substituído pelo forno de aquecimento por banho, o que em nada alterou nas medidas que vinham sendo obtidas. A influência do campo magnético não se alterou em qualquer dos fornos usados; os campos magnéticos usados estão listados na tabela III. O campo elétrico usado é de 100,0 e 200 V/cm, pois estes valores estão muito abaixo do valor do campo elétrico limiar para orientação molecular, conforme visto no item 3.2.7. As medidas da permissividade no forno de resistência estão mostradas na figura 3.13 e as obtidas no forno de aquecimento por banho na figura 3.14.

Como pode-se notar, em todas as medidas realizadas nos dois fornos ocorreu uma falta de concordância muito grande da anisotropia dielétrica com a aquela encontrada na literatura, exceto quanto ao valor da permissividade, onde, o valor medido em alguns casos é superior ao da literatura. Este resultado é de se estranhar a princípio, pois, justo agora, quando se tem um processo de medidas que leva em consideração, com o máximo rigor, o controle dos principais fatores envolvidos na medida da permissividade. Uma pequena melhora no comportamento da permissividade com a temperatura houve quando se mudou a disposição dos fios se

paradores para a disposição citada acima. Anteriormente os fios eram colocados radialmente e em grande quantidade (12 ou 15 pedaços de fios). A figura 3.15 mostra a mudança no comportamento da permitividade quando foi mudada a disposição dos fios separados. Foi por esse motivo que se procurou medir a permitividade de outros cristais líquidos para uma verificação da validade do processo de medidas utilizado e do próprio sistema como um todo.

### 3.2.9(B) - Medidas da permitividade do 6-CAB

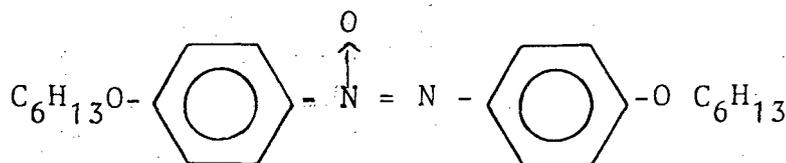
O 4-hexiloxi-4'-cianoazobenzeno (6-CAB) foi sintetizado em nosso laboratório. Ele é um cristal líquido que apresenta mesofase nemática de 99.7°C a 116.3°C. O motivo principal da sua escolha é a grande anisotropia dielétrica que ele tem, conforme a figura 3.11(b). Além disso, sua anisotropia é positiva, ao contrário do PAA, conforme é visto nos gráficos da figura 3.10. A permitividade deste cristal líquido foi medida, também, em forno de resistência e de banho, em célula com e sem tratamento de superfície, conforme os gráficos da figura 3.18.

As medidas da permitividade que vinham sendo obtidas do PAA, até quando se pensou em outra alternativa que viesse oferecer alguma outra possibilidade de verificar a eficiência do método de medidas que estava sendo usado, e quando se optou pelo 6-CAB, como separador dos eletrodos estavam sendo usados fios de tungstênio de 25,0 micros, (fig. 3.18(a)). Dessas medidas preliminares com o 6-CAB, a permitividade perpendicular,  $\epsilon_{\perp}$ , se aproxima muito bem dos valores e no comportamento dado pela literatura, e apenas o comportamento com a temperatura, da permitividade paralela,  $\epsilon_{\parallel}$ , assemelha-se com a literatura, ficando o valor medi

do muito abaixo do esperado. Este resultado ficou bem mais acentuado quando se usou separadores de 14,0 microns na ocasião de mudar para o forno elétrico, (fig. 3.18(b)). Foi com este resultado que se despertou para o interesse na verificação do quanto representa o efeito da interação das superfícies dos eletrodos com o cristal líquido. Para isso, mediu-se a permitividade do 6-CAB com separadores de tungstênio com diâmetros de 50,0 microns. A figura 3.19 mostra os resultados da permitividade neste caso.

### 3.2.9(C) - Medidas da permitividade do 2-HOAB

Com a melhora dos resultados da permitividade do 6-CAB com separadores de maior diâmetro, foram realizadas novas medidas com o PAA usando os novos separadores e em diferentes campos magnéticos. Os resultados estão na figura 3.16. Com a persistência dos resultados anteriores, quanto ao comportamento da permitividade com a temperatura, porém, com um notável aumento no valor da permitividade e como a condutância (G) permanecia elevada, em contraste com os dados preliminares que antecederam a definição da calibração da célula, pensou-se, então, em outro cristal líquido nemático que apresentasse uma baixa condutância para verificar a resposta do sistema. Para este fim foi usado o 4-4'-dihexiloxiazobenzeno (2-HOAB) com a seguinte fórmula estrutural:

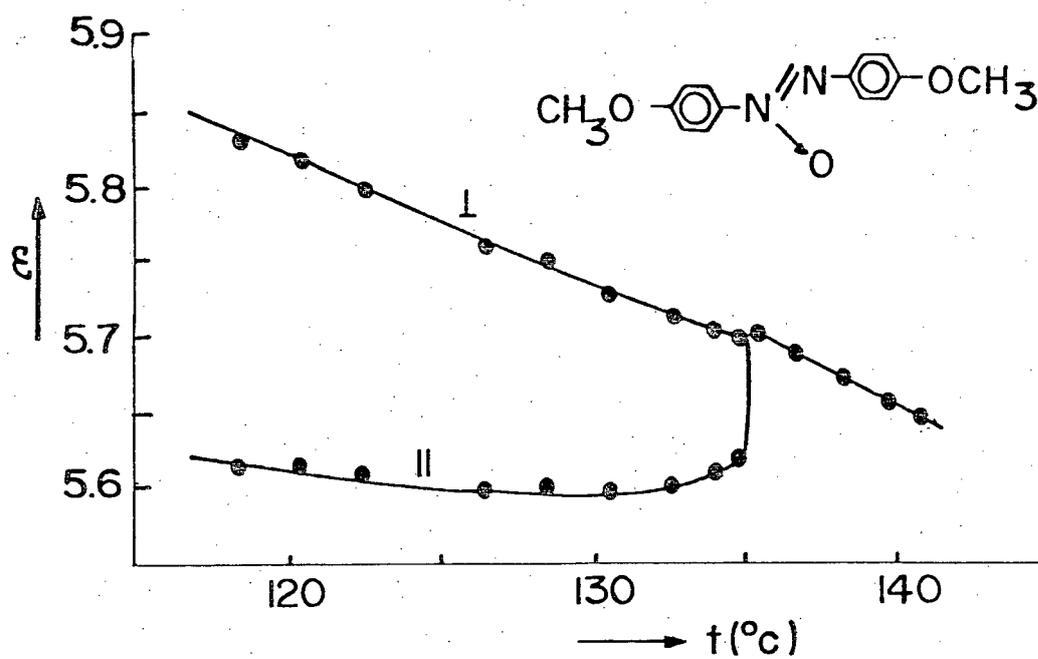


o qual é nemático de  $81,3^{\circ}\text{C}$  a  $129,1^{\circ}\text{C}$ . A tabela IV mostra os limites da variação da condutância no intervalo nemático para os três cristais líquidos em estudo.

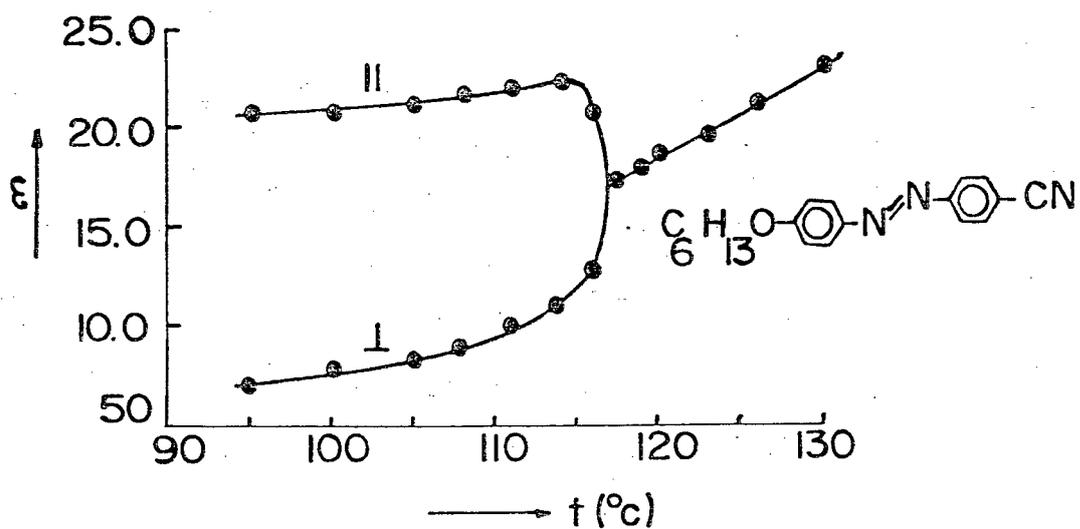
Tab. IV - Valor da condutância em temperatura próxima das transições de fase  $T_{\text{SN}}$  e  $T_{\text{NI}}$  para os compostos PAA, 6-CAB e 2-HOAB.

C.L. Nemático	G( $\mu\text{mhos}$ )	
	$T_{\text{SN}}$	$T_{\text{NI}}$
PAA	0.2	0.6
	1.5	3.5
6-CAB	4.3	9.8
2-HOAB	0.2	0.8

A primeira linha de valores da condutância do PAA foi obtida nos estudos preliminares sem calibração da célula. Os demais valores foram obtidos pelo procedimento definido neste trabalho.



(a)



(b)

Fig. 3.11 - Anisotropia dielétrica do PAA(a) e 6-CAB(b), (ref. 31).

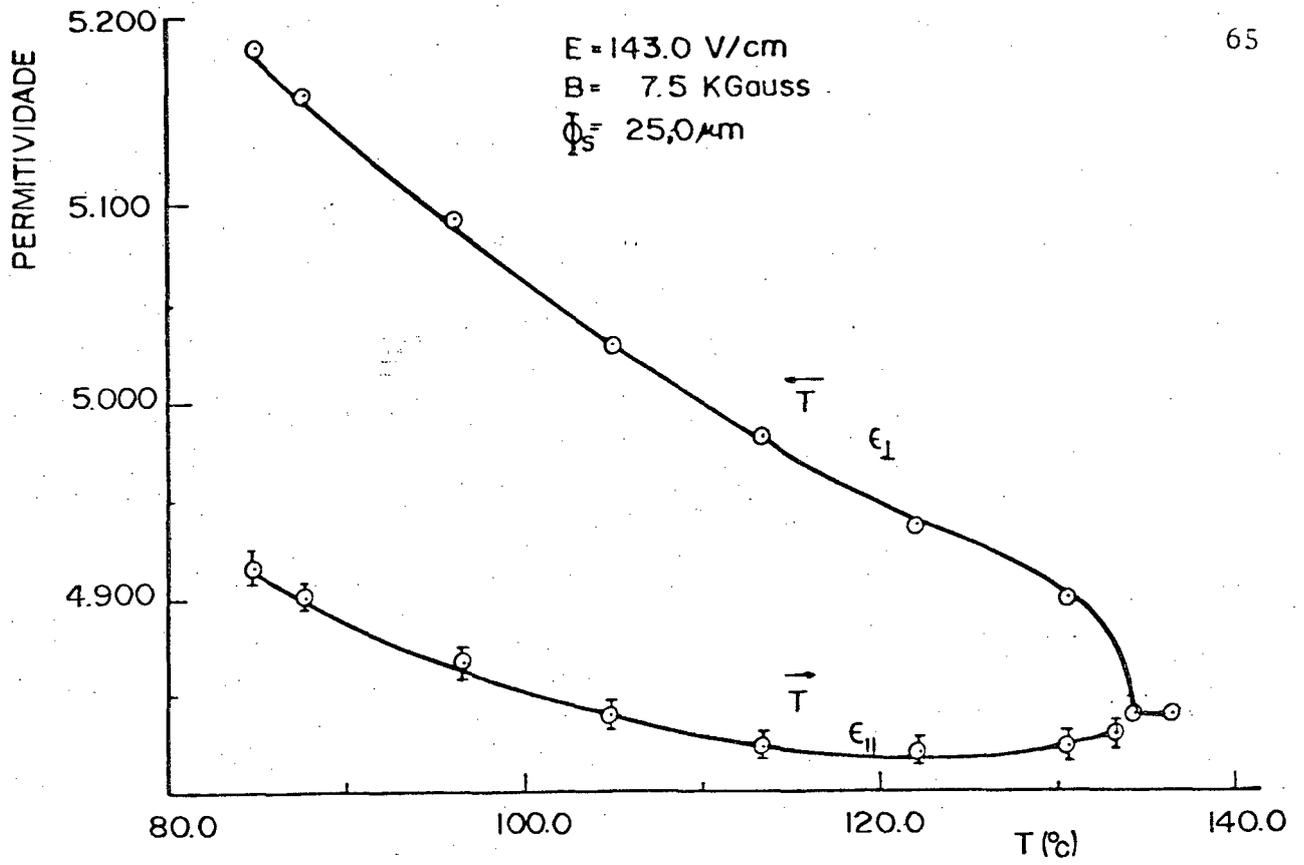


Fig. 3.12 - Permittividade do PAA medida em célula sem calibração.

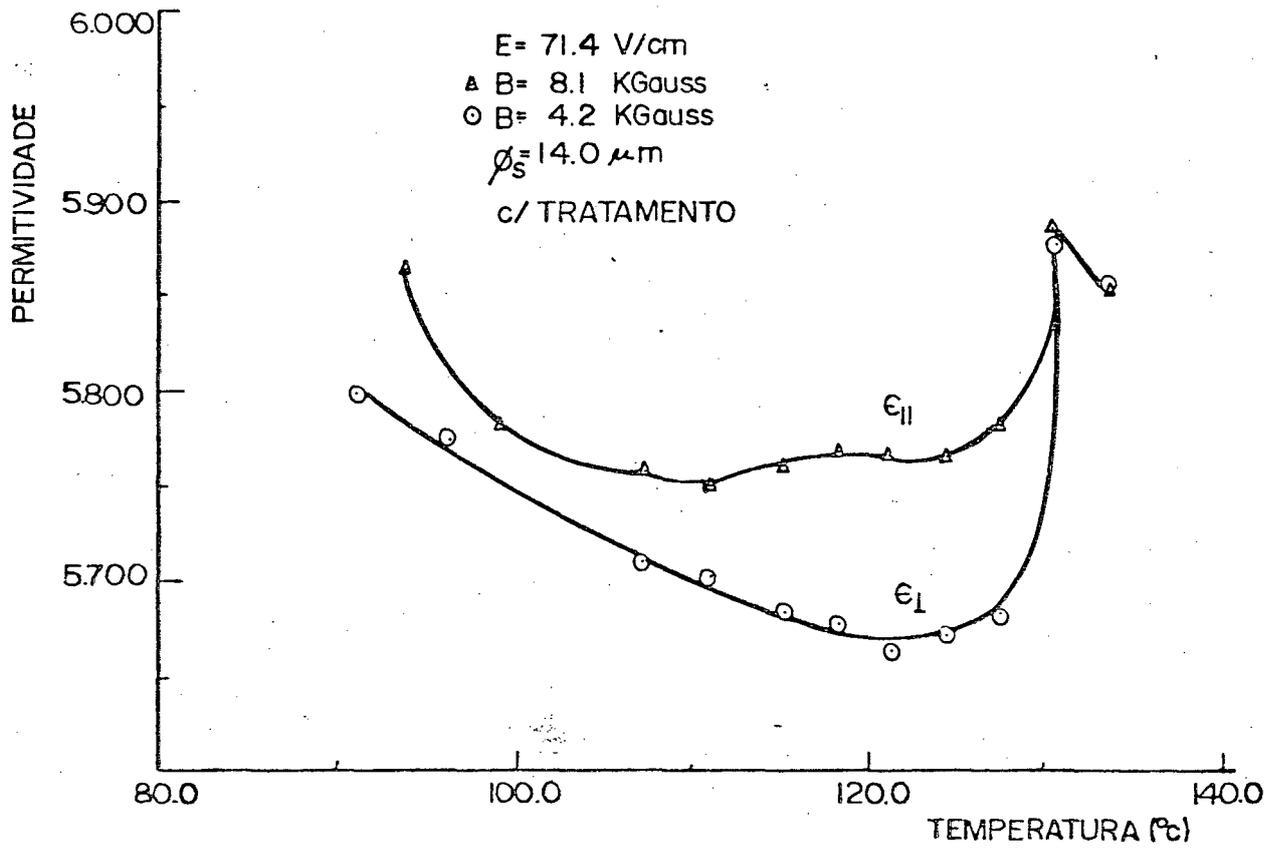


Fig. 3.13 - Permittividade do PAA medida em forno de resistência.

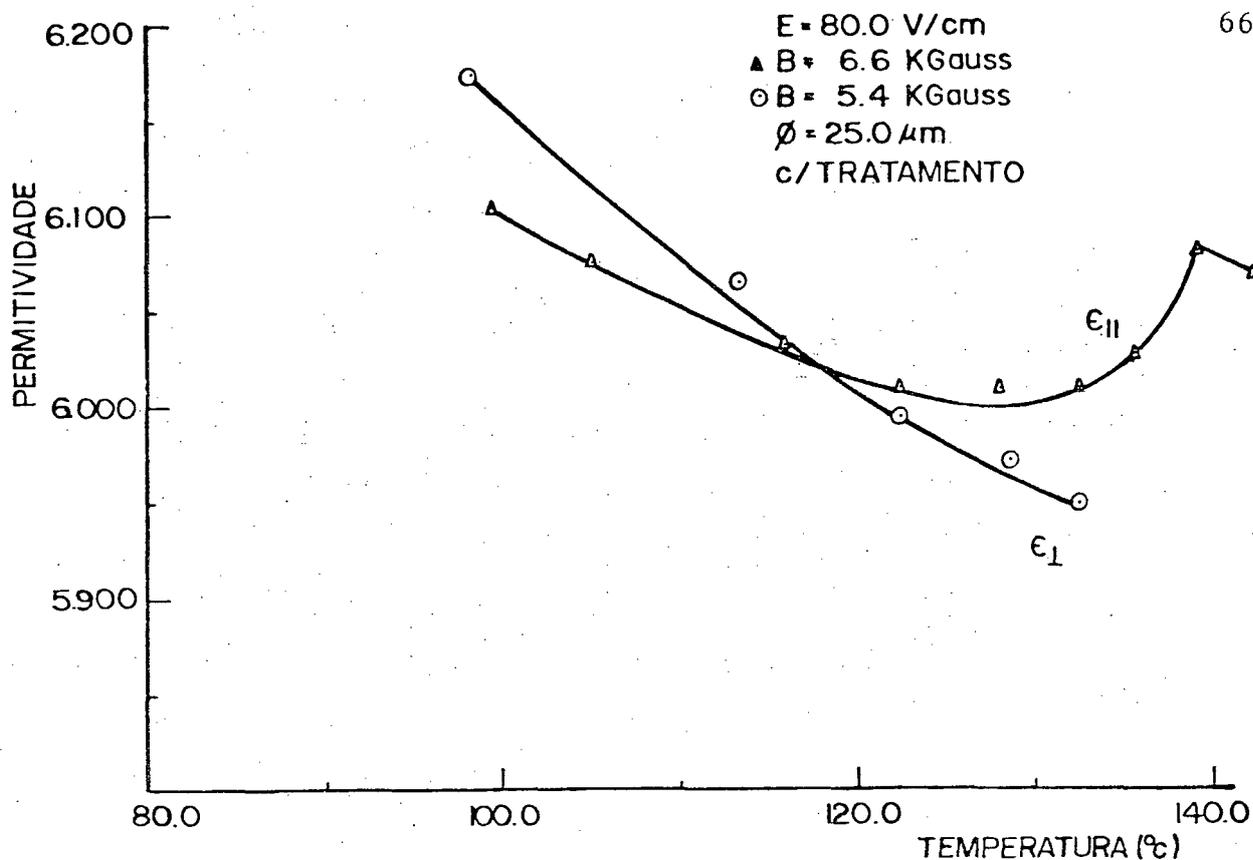


Fig. 3.14 - Permittividade do PAA medida em forno de banho.

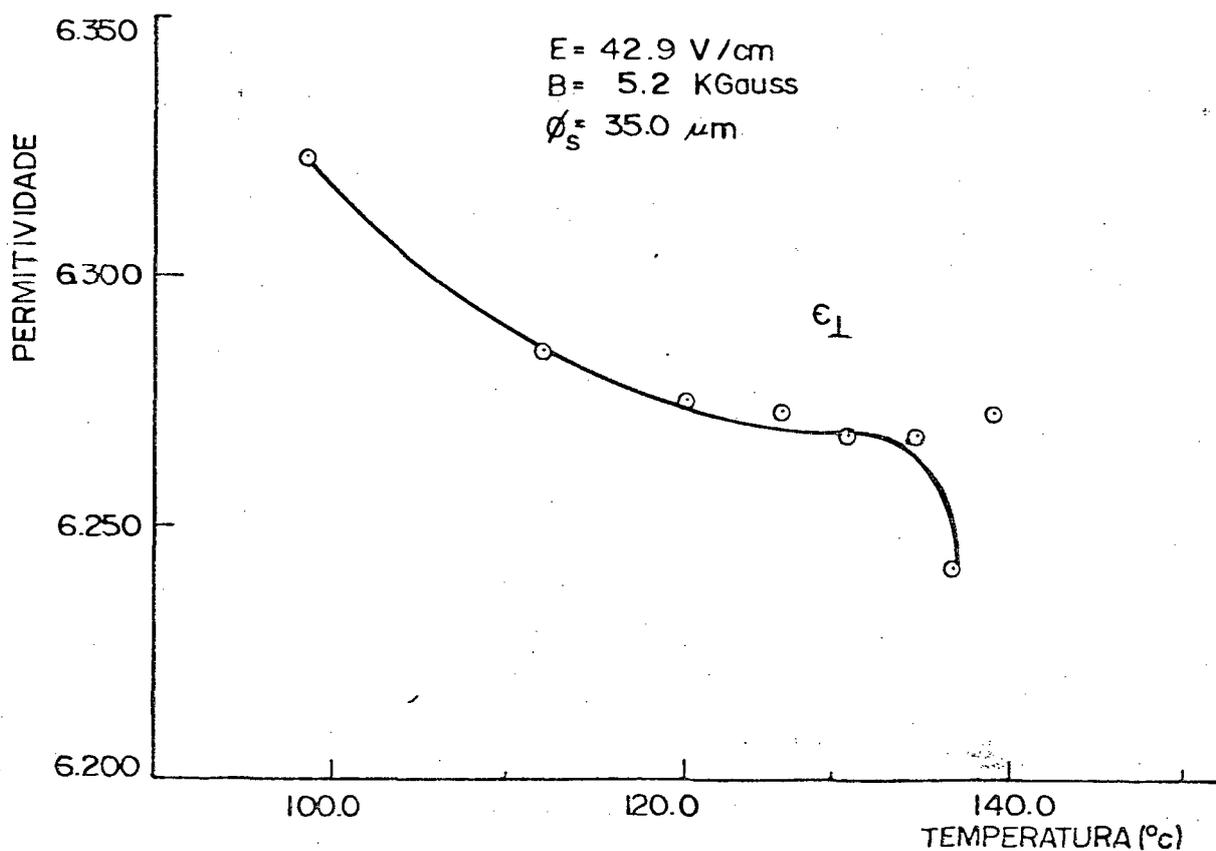


Fig. 3.15 - Permittividade do PAA com separadores de tungstênio dispostos equidistantes normal ao raio do eletrodo.

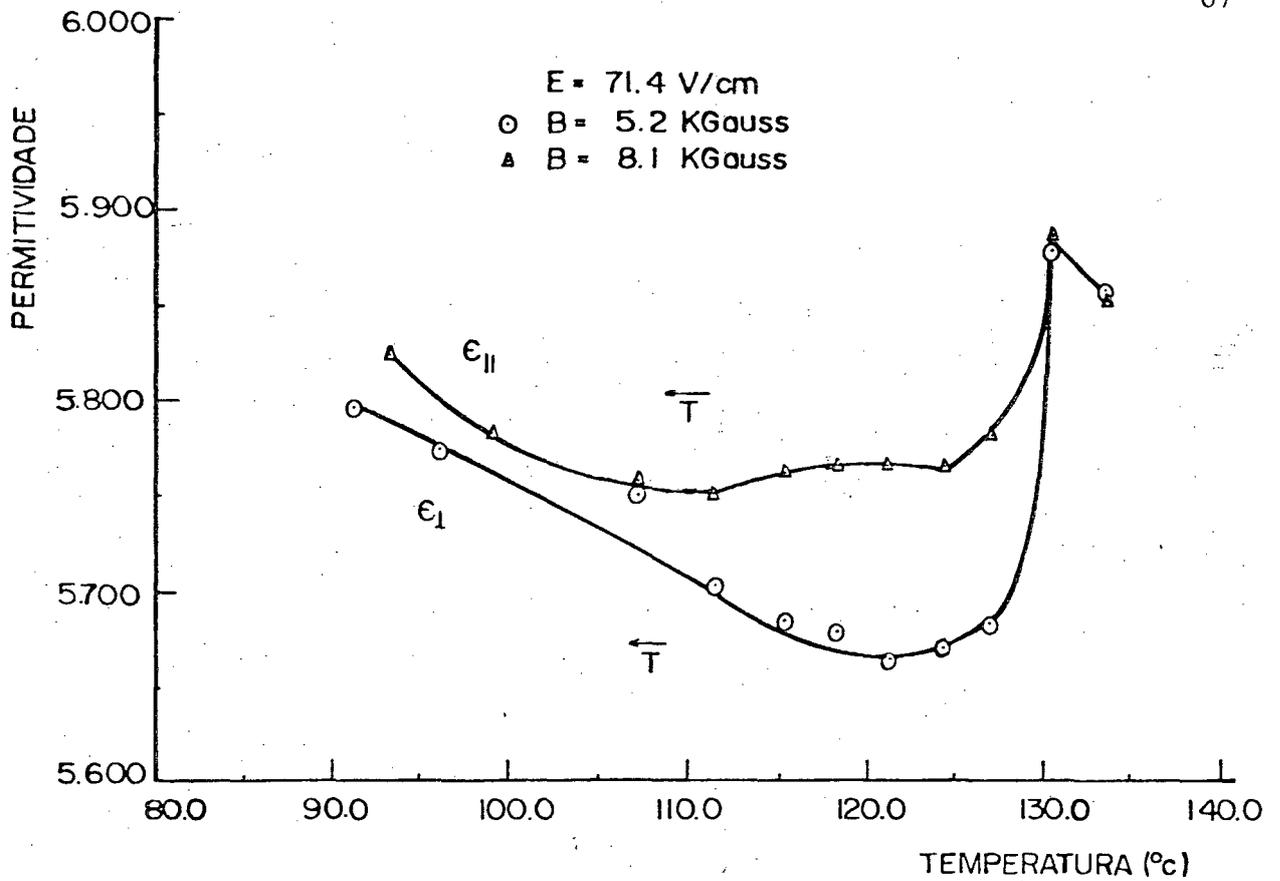


Fig. 3.16 - (a) Permittividade do PAA com separadores de 14.0 microns (s/tratamento).

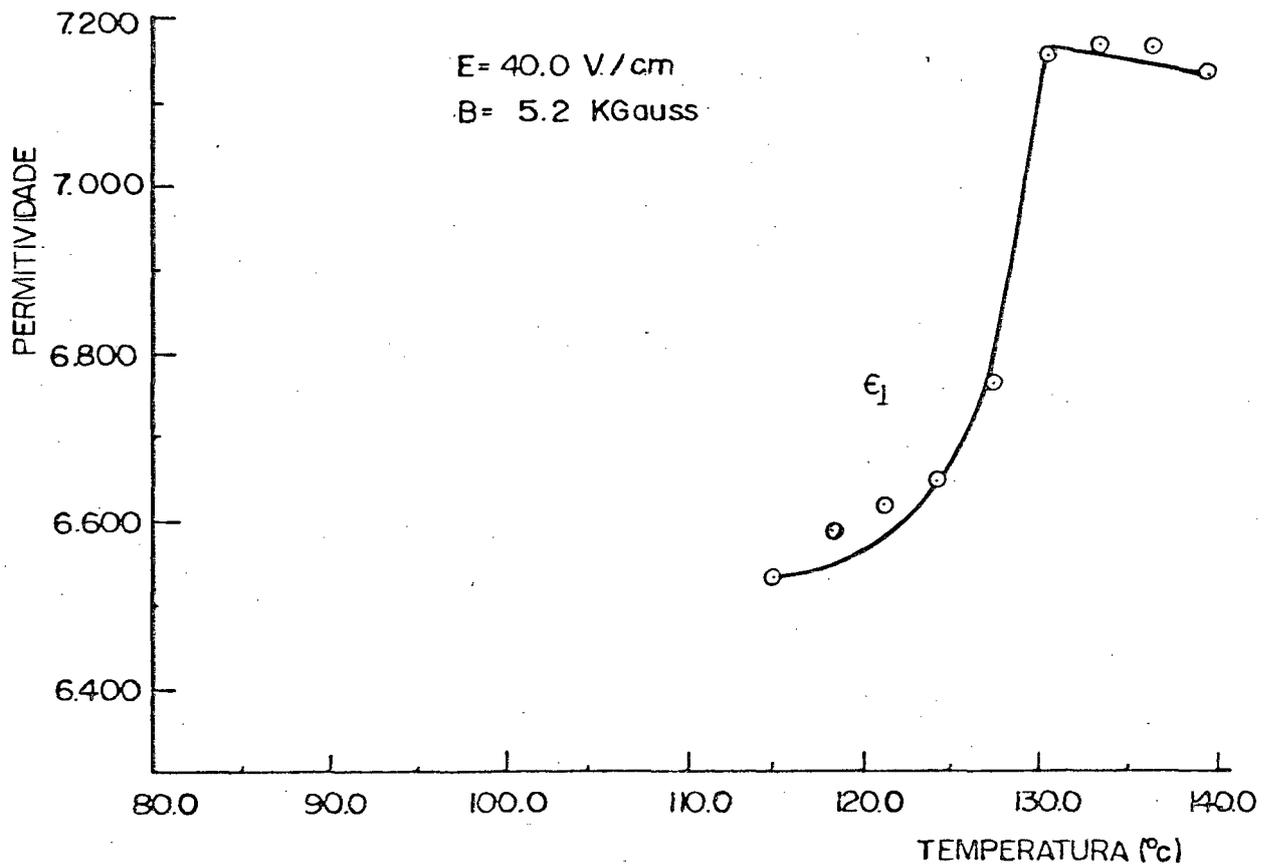


Fig. 3.16 - (b) Permittividade do PAA com separadores de 50.0 microns (c/tratamento).

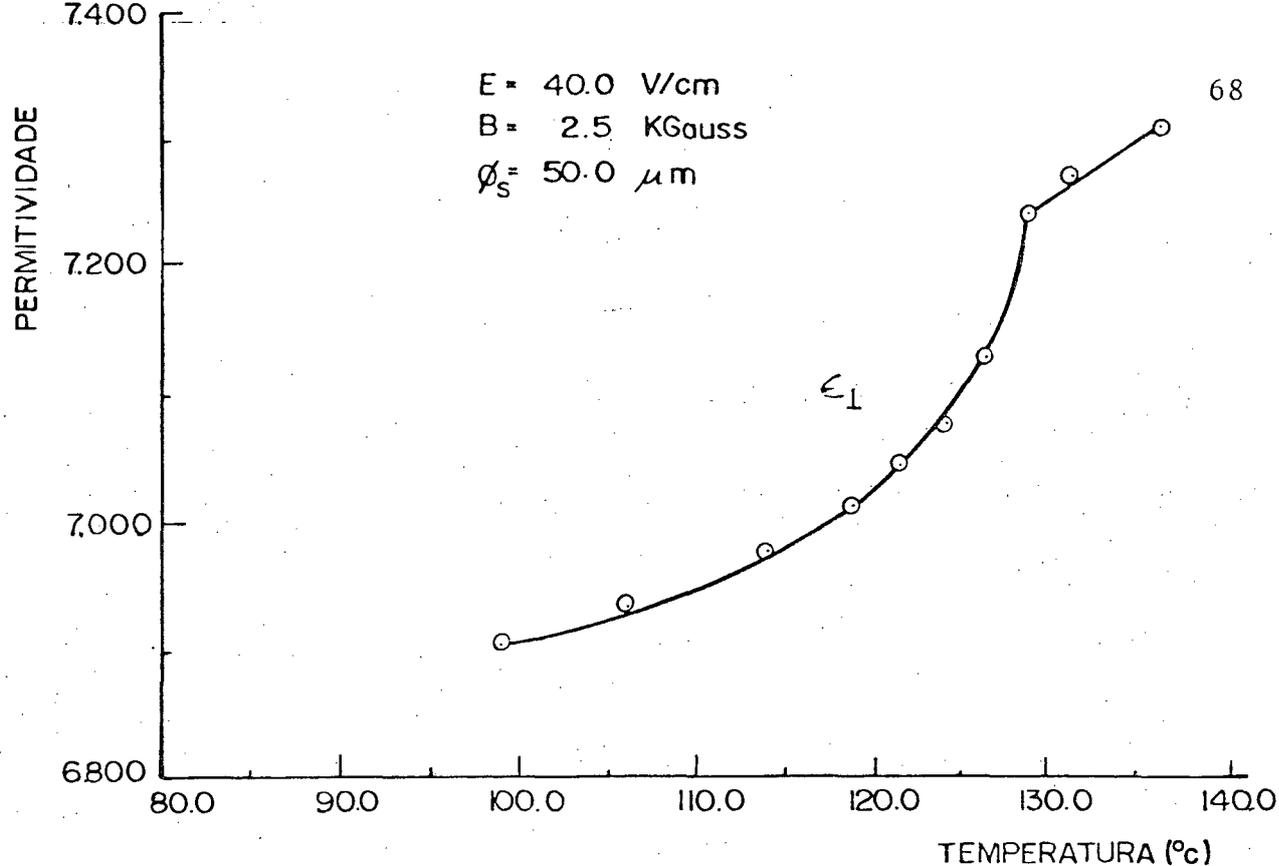


Fig. 3.16 - (c) Permittividade do PAA em campo magnético de baixa intensidade (s/tratamento).

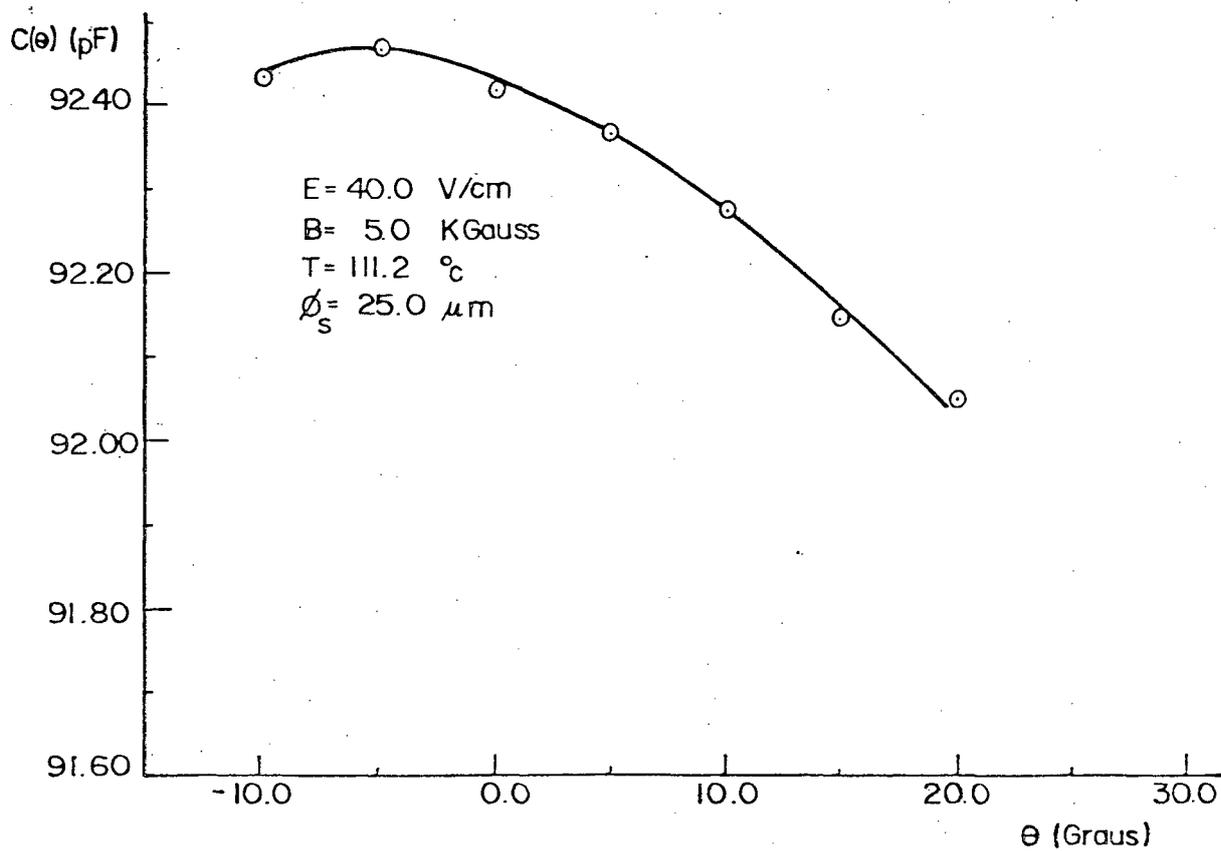


Fig. 3.17 - Variação angular da capacitância do PAA.

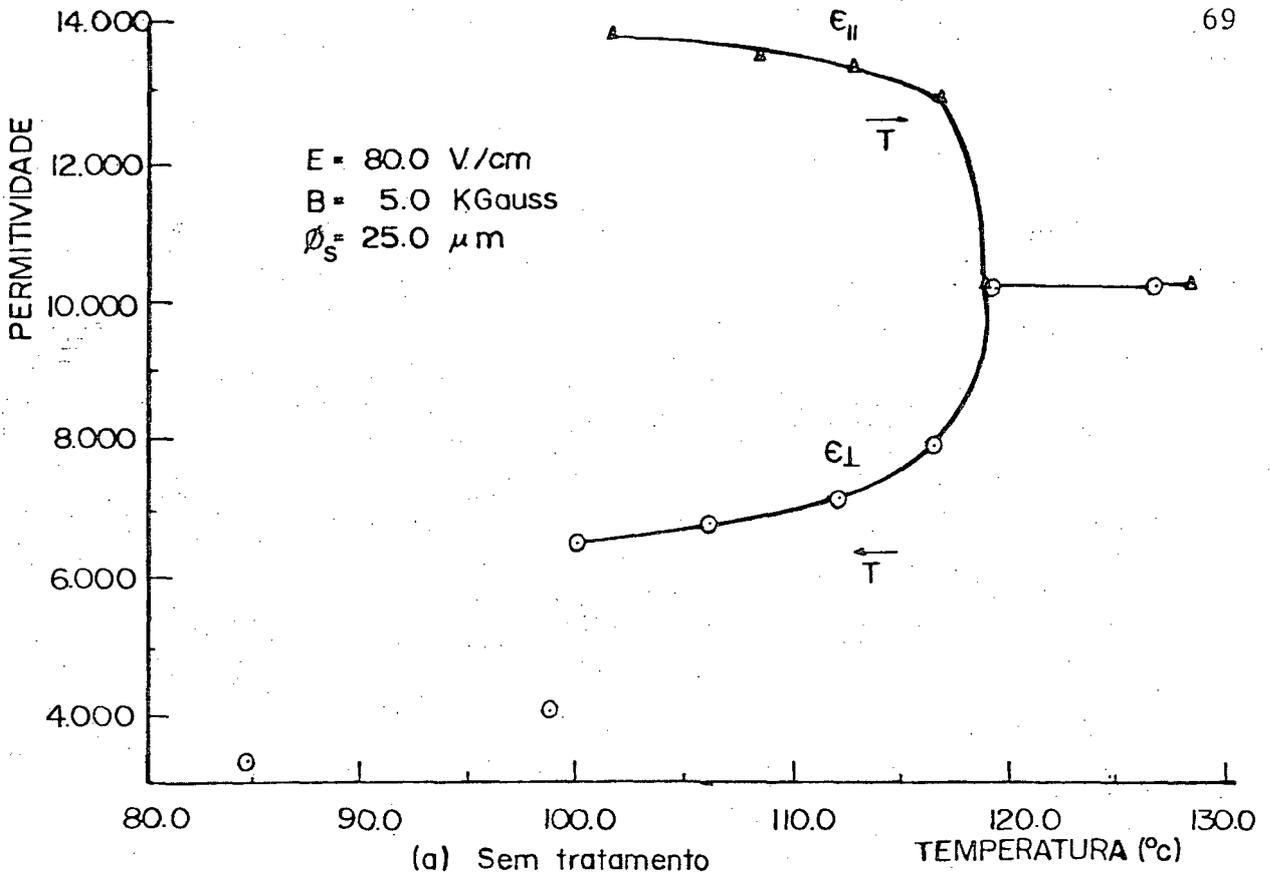


Fig. 3.18 - (a) 6-CAB sem tratamento de superfície.

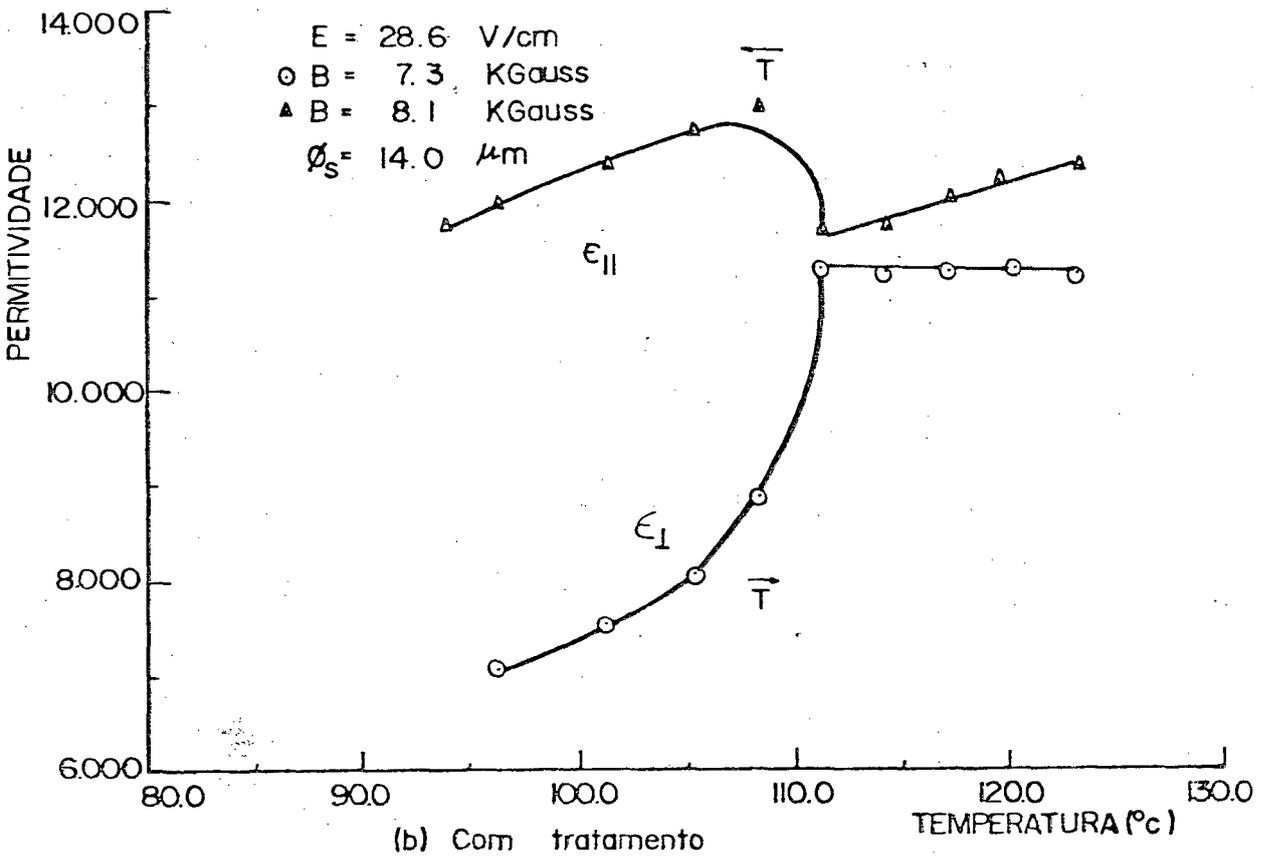


Fig. 3.18 - (b) 6-CAB com tratamento de superfície.

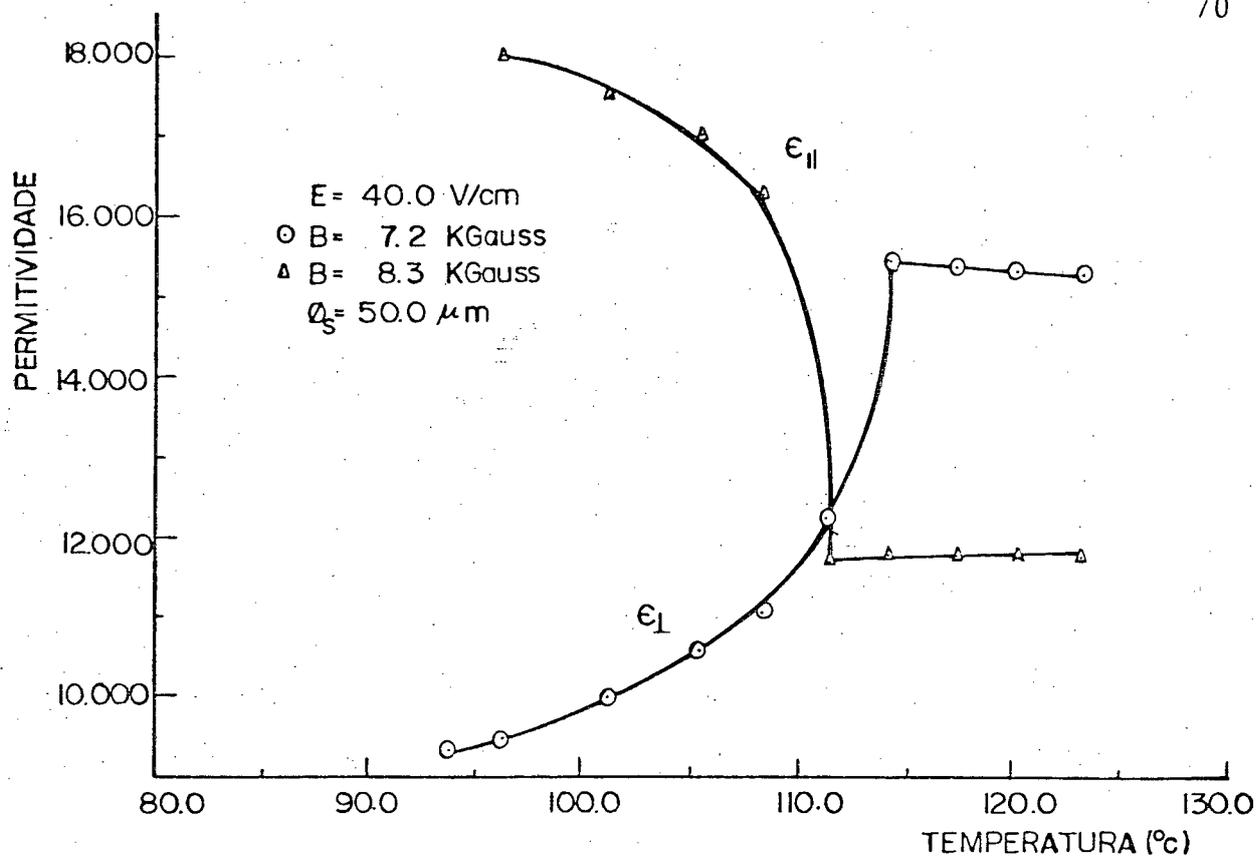


Fig. 3.19 - (a) Permittividade do 6-CAB com tratamento de superfície.

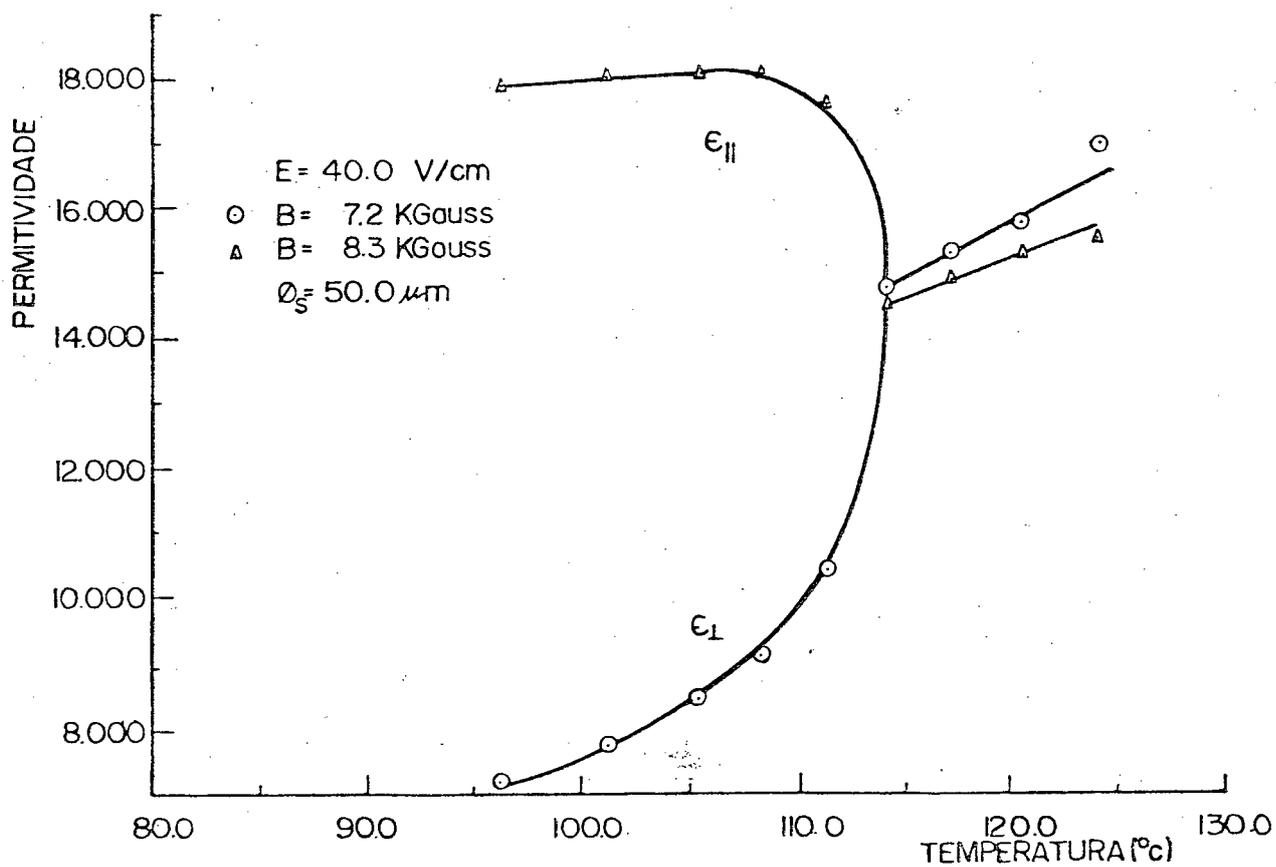


Fig. 3.19 - (b) Permittividade do 6-CAB sem tratamento de superfície.

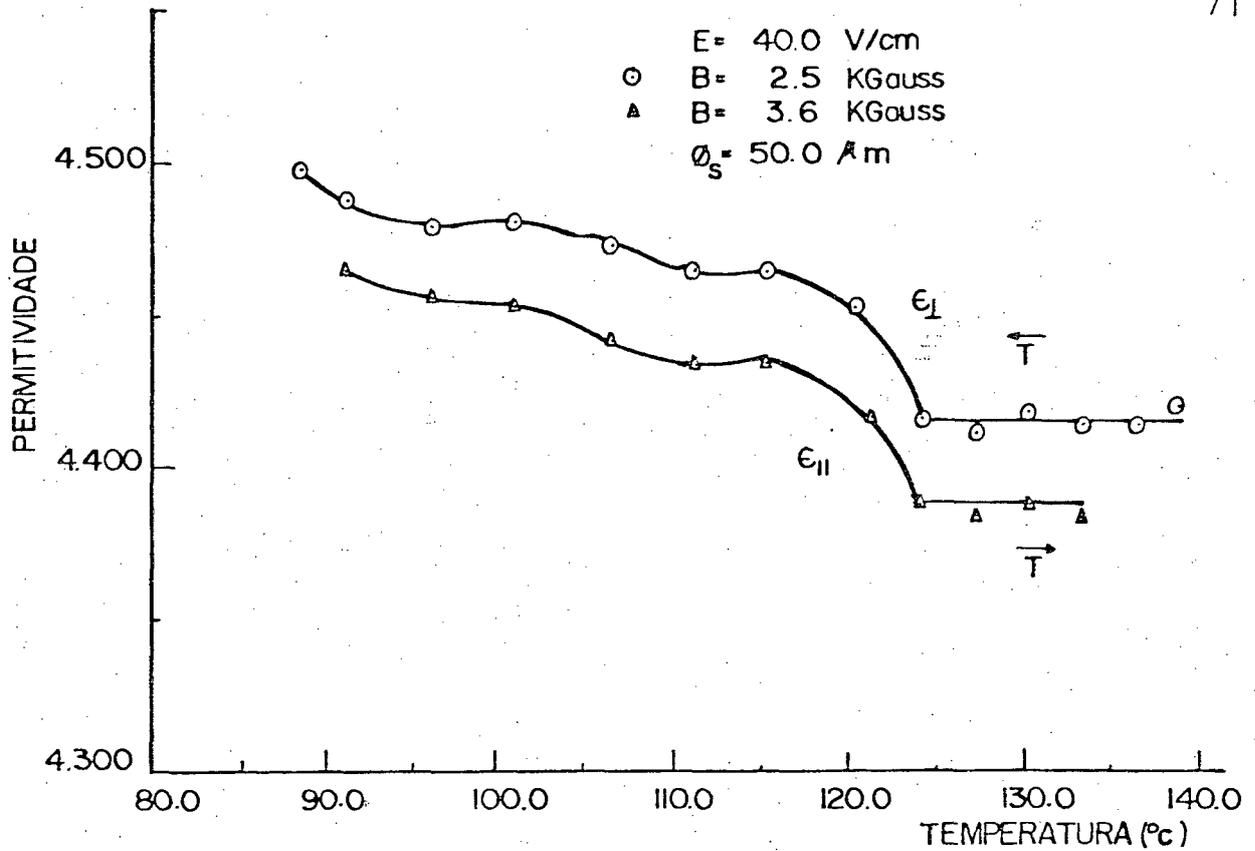


Fig. 3.20 - (a) Permittividade do 2-HOAB medida em célula sem tratamento de superfície.

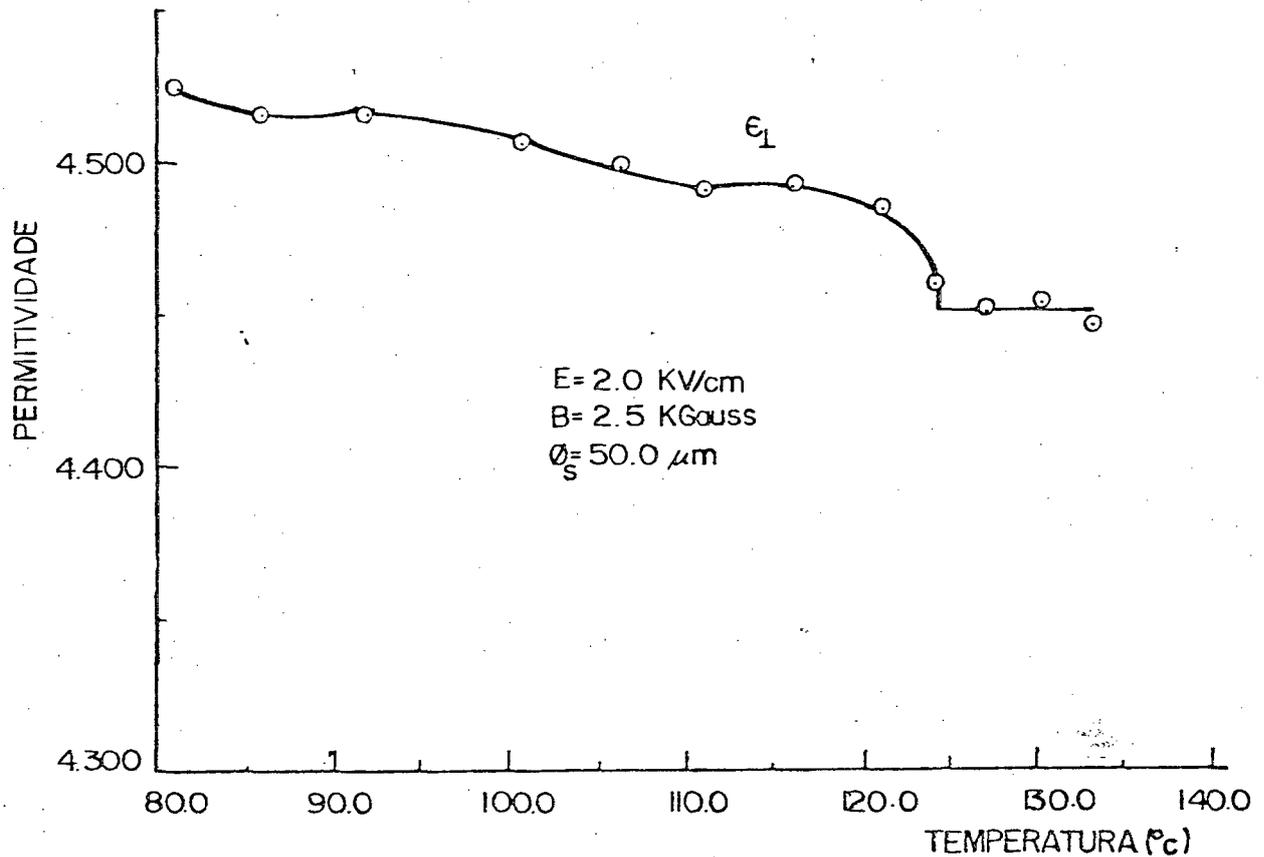


Fig. 3.20 - (b) Permittividade do 2-HOAB (s/tratamento).

A permitividade do 2-HOAB foi medida em célula sem tratamento de superfície, uma vez que, os resultados anteriores com os outros compostos não se revelaram bem sucedidos. A intensidade do campo magnético aplicado foi aquele escolhido dos gráficos da figura 3.10 o qual foi selecionado na tabela III. Os resultados foram notavelmente estáveis, isto é, foram reproduzidos com boa aproximação, tanto os valores quanto o comportamento de  $\epsilon_1$  com a temperatura. Além disso, foi notado a estabilidade, no tempo, da sua baixa condutância, o que não ocorria com os outros cristais líquidos. Estes resultados estão apresentados nas figuras 3.20(a) e (b).

#### 4. ANÁLISE DOS RESULTADOS

##### 4.1. Precisão das Medidas

Inicialmente deve-se distinguir uma medida direta de uma medida derivada para se definir com clareza a precisão ou erro de uma referida medida. Medida direta ocorreu com a intensidade de campo magnético lida diretamente no gaussímetro e com a temperatura quando medida com o termômetro digital, medida derivada ocorreu com a temperatura quando foi obtida pela leitura da força eletromotriz do termopar sensor do controlador de temperatura, com a capacitância de calibração pela equação (3.7) e consequentemente com a permitividade.

A precisão das medidas diretas é obtida da própria precisão do mostrador do aparelho utilizado. Foi adotado o seguinte critério: Em mostrador digital a precisão foi considerada a mé -

dia entre os limites de oscilação do último dígito da leitura numa dada escala, e em mostrador analógico a precisão foi considerada a metade da menor unidade de leitura. Neste caso, temos a precisão dos instrumentos na tabela V.

Tab. V - Precisão dos instrumentos de medidas

INSTRUMENTO	PRECISÃO		
	Símbolo	Valor	Unidade
Termômetro Digital RIFRAN TED 1200	$\Delta T$	$\pm 0.5$	$^{\circ}C$
Gaussímetro Bell	$\Delta B$	$\pm 0.02$	Gauss
Ponte de Capa citância GR 1615-A	PAA 6-CAB 2-HOAB	$\Delta C'$	$\pm 0.1$
			$\pm 0.1$
			$\pm 0.01$
Multímetro Digital Keithley 177	$\Delta V$	$\pm 0.002$	Volt
	$\Delta \epsilon$	$\pm 0.002$	mV

A precisão de uma medida derivada é obtida pela teoria de propagação de erros, calculando a diferencial total de uma certa medida em relação a cada um dos parâmetros que geram imprecisão na medida resultante.

Para a temperatura convertida da FEM do termopar pela equação (4.8) temos que

$$T = f(\epsilon) \quad (4.1)$$

e a sua diferencial total escreve-se

$$dT = \frac{\partial f}{\partial \epsilon} d\epsilon \quad (4.2)$$

portanto, a precisão será dada por

$$\Delta T = \left| \frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right| \Delta \epsilon \quad (4.3)$$

$\frac{\partial f}{\partial \epsilon} = 25,283 \text{ } ^\circ\text{C/mV}$  é obtido da equação (3.8) e  $\Delta \epsilon = \pm 0.002 \text{ mV}$  é a precisão do multímetro digital na escala de milivolt. No equilíbrio de certa temperatura no intervalo de validade da equação (3.8) a precisão será de

$$\Delta T = \pm 0.05 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (4.4)$$

Para a capacitância da calibração da equação (3.7) pode-se considerar a seguinte função

$$C_o = f(C, T) \quad (4.5)$$

Analogamente, a sua precisão será

$$\Delta C_o = \frac{1}{\epsilon_p - 1} \Delta C + \frac{a}{\epsilon_p - 1} \Delta T \quad (4.6)$$

onde  $\epsilon_p$  é a permitividade do composto padrão, no caso  $\epsilon_p = 2.284$  para o benzeno;  $a = 6 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  é a constante de ajuste da curva de  $C_o' \times T$  pela equação (3.6) a qual é tomada, na sua ordem de grandeza, pelo maior valor da mantissa obtido;  $\Delta C$  é a precisão da leitura de menor casa decimal obtida da capacitância na ponte e  $\Delta T$  é a precisão da temperatura da equação (4.4), logo resulta

$$\Delta C_o = \pm 0.08 \text{ pF} \quad (4.7)$$

A permitividade que é obtida pela equação do tipo da (3.4) pode ser considerada como a seguinte função

$$\epsilon = f(C', C_o) \quad (4.8)$$

e analogamente a sua precisão resulta

$$\Delta\epsilon = \pm 0.006 \quad (\text{para } \phi_s = 14,0 \text{ m}) \quad (4.9)$$

$$\Delta\epsilon = \pm 0.03 \quad (\text{para } \phi_s = 50,0 \text{ m}) \quad (4.10)$$

$$\Delta\epsilon = \pm 0.05 \quad (\text{para } \phi_s = 80,0 \text{ m}) \quad (4.11)$$

#### 4.2. Avaliação dos Resultados

Para avaliar detalhadamente os dados obtidos neste trabalho, deve-se destacar os enfoques principais que caracterizam em conjunto um resultado global, pois, para cada um desses enfoques existem alguns pontos do procedimento adotado que tem alguma implicação sobre cada um deles, deste modo, a anisotropia dielétrica deve ser vista sob dois aspectos principais: O valor absoluto da permitividade em cada direção e o seu correspondente comportamento com a variação da temperatura.

O comportamento de  $\Delta\epsilon$  do PAA com a temperatura foi o primeiro resultado obtido bem sucedido, porém, isto ocorreu na fase inicial dos estudos quando não haviam sido levantados muitos dos parâmetros das condições de contorno para se chegar num resultado efetivo. Como exemplo, pode-se citar que, para estas medidas, a distância entre as placas não era com garantia a mesma ao longo dos eletrodos; o mesmo pode-se dizer para a área de superposição dos eletrodos, pois, o cristal líquido era colocado sobre um dos eletrodos, já com os fios separadores, o qual era aquecido numa chapa de aquecimento e somente após a fusão do cristal líquido a outra placa era sobreposta. Como os eletrodos são quase que totalmente transparentes e o cristal líquido fundido é pouco translúcido tornava-se impossível obter sempre a mes-

ma área de superposição, ainda que se pensasse em controlar a superposição pela geometria das bordas das placas de vidro dos eletrodos. Outro fato agravante é que, como a célula era resfriada para ser ligada a ponte, nesta recristalização a amostra se funde, surgindo múltiplas ranhuras na interface com os eletrodos, de tal modo que, ao ser fundida novamente, originavam bolhas de ar em seu meio deixando de ser uma amostra homogênea. Quanto ao valor da permitividade a capacitância de outras origens não era excluída de seus cálculos.

Quando se projetou o suporte para a célula que permitisse este ajuste da geometria, a priori, outros fatores passaram a influenciar negativamente sobre a amostra, a tal ponto, que os novos resultados foram completamente alterados. A primeira suspeita que surgiu sobre as causas destas mudanças foi de alguma influência elétrica do forno de resistência sobre as medidas da ponte. A qual foi descartada quando os mesmos resultados foram repetidos no forno de banho. As figuras 3.13 e 3.14, destes resultados, mostram o estranho comportamento de  $\epsilon_1$  e alguma concordância do comportamento com a temperatura do  $\epsilon_{11}$ . Além disso, também mostram que os valores da permitividade são mais concordantes no forno elétrico do que os obtidos no forno de banho que são mais elevados. Nos dois fornos, as células foram usadas com tratamento de superfície. A diferença nos campos magnéticos é circunstancial, pois, foi aplicado campo máximo em cada caso e o que limitou os valores de cada campo foram as dimensões de cada posição dos fornos. Na mudança para o forno de banho, os separadores dos eletrodos foram eventualmente, mudados de 14,0 microns para 25,0 microns. Este aumento na distância dos eletrodos pode ter sido a causa do aumento do valor de  $\epsilon$ , como será visto mais

adiante. Outra suspeita que se levantou foi a influência exercida pelos separadores na orientação molecular da amostra. A qual se confirmou mudando-se a disposição dos fios que estavam sendo colocados radialmente ao longo do raio da área do eletrodo e que passou-se a colocá-los, equidistantes, normal ao raio do eletrodo, bem como, reduzindo a quantidade deles. Esta era a disposição que se usava quando se obteve os resultados da figura 3.12. A figura 3.15 mostra uma aparente melhora do comportamento com a temperatura do  $\epsilon_1$ , para esta mudança de disposição dos separadores, apesar de ser usado um separador mais espesso, de 35,0 microns, que, como anteriormente, pode ter proporcionado um novo aumento no valor de  $\epsilon_1$ , uma vez que os campos elétricos e magnéticos foram usados os mesmos.

Como, até aqui, não se chegava a qualquer resultado condizente com a literatura, achou-se que o sistema não estava adequado para medir anisotropias de pequena ordem tal como a do PAA. Então, foi encontrado, pela literatura, o 6-CAB que é um nemático que tem uma anisotropia em torno de setenta vezes maior que aquela do PAA. Porém, devido a sua estrutura molecular, o seu comportamento físico é completamente diferente do anterior. O PAA pelo fato da sua alta densidade eletrônica se concentrar na ligação  $N \rightarrow O$ , a qual é a principal responsável pela componente do momento de dipolo elétrico quase transversa à molécula que propicia o alinhamento homogêneo espontâneo, é eletricamente negativo, isto é,  $\Delta\epsilon < 0$ .

Para o 6-CAB, por sua vez, o seu alinhamento espontâneo é homeotrópico devido ao grupo ciano, e ele é eletricamente positivo. Para as primeiras medidas com este composto o campo elétrico permaneceu o mesmo que fora aplicado no PAA e o campo

magnético foi tomado um valor arbitrário de 5,0 kGauss, porém, mantido para as duas orientações da célula e o diâmetro dos separadores foi de 25,0 microns. A figura 3.18(a) mostra o resultado da sua permitividade obtido em célula sem tratamento de superfície, o qual se revela com um resultado razoável quando comparado com a figura 3.11(b), quanto ao comportamento com a temperatura dos  $\epsilon_{\parallel}$  e  $\epsilon_{\perp}$  e do valor de  $\epsilon_{\perp}$ , exceto os valores de  $\epsilon_{\parallel}$  e do  $\epsilon_{iso}$  (isotrópico) que resultaram inferiores e o comportamento com a temperatura do  $\epsilon_{iso}$  que permaneceu constante. Ao se refazer estas medidas em célula que recebeu tratamento de superfície. Com álcool polivinílico os separadores foram mudados para um diâmetro de 14,0 microns, e apesar dos campos magnéticos terem sido aplicados com a máxima intensidade, em cada direção, observa-se, pela figura 3.18(b) que o comportamento do  $\epsilon_{\perp}$  e do  $\epsilon_{iso}$  se repetem, apenas, ocorrendo um pequeno acréscimo nos valores do  $\epsilon_{iso}$  nesta série de medidas, e um decréscimo maior nos valores de  $\epsilon_{\parallel}$ , próximo da transição cristal-nemático e, ainda, o comportamento do  $\epsilon_{iso}$  torna-se proporcional a temperatura. Aqui deve ser ressaltado que o tratamento de superfície é destinado a obter alinhamento homogêneo e, aparentemente, nenhuma contribuição relevante ela exerceu sobre a permitividade em qualquer direção, e, ao contrário, o resultado tornou-se, ainda, relativamente prejudicado com a aproximação dos eletrodos, quando se esperava que, com esta aproximação, a amostra tornar-se-ia bem mais orientada uniformemente com o tratamento. Com este pensamento, questionando o tratamento de superfície e considerando suas irregularidades que pudessem afetar sensivelmente as medidas da permitividade, achou-se, então, que uma solução para minimizar este efeito da interação da amostra com as paredes dos eletrodos seria aumen

tar a separação dos eletrodos. Fazendo assim, acredita-se que a quantidade da amostra orientada pelo campo magnético aplicado torna-se proporcionalmente maior do que aquela regida pelas imperfeições das paredes. Para esta verificação foi usada uma célula com separadores de 50,0 microns e, ainda, com tratamento de superfície para orientação homogênea. O resultado está mostrado na figura 3.19(a). Observa-se que ocorreu um aumento significativo nos valores das duas permitividades, principalmente para  $\epsilon_{11}$ , em relação aos resultados anteriores, e que, apesar da diferença dos  $\epsilon_{iso}$  para cada série de medidas, a qual pode ser atribuída a erros sistemáticos ao se girar o forno, pode ser considerado um resultado revelador da relevância da interação amostra-paredes que deve ter predominado nas medidas anteriores, inclusive àquelas realizadas com o PAA. O que veio ratificar esta conclusão foi a reprodução deste último resultado com uma célula de igual separação, porém, agora, sem tratamento de superfície, a qual é mostrada na figura 3.19(b). Além de se ter concluído que a causa do insucesso das medidas anteriores adveio da predominância da influência das irregularidades das superfícies sobre a orientação da amostra através das experiências acima com o 6-CAB, mesmo assim, esta verificação foi realizada com o PAA. Os resultados se encontram nas figuras 3.16(a), (b) e (c). Na figura 3.16(a) está o resultado das medidas realizadas em célula com separadores de 14,0 microns e sem tratamento. Observa-se que se repetiram os mesmos resultados anteriores, tanto nos valores quanto no comportamento com a temperatura. Na figura 3.16(b), foi medida apenas  $\epsilon_1$  em célula com separadores de 50,0 microns e com tratamento. Novamente, podemos notar aqui, o aumento significativo no valor da permitividade, permanecendo, entretanto, o mesmo

comportamento com a temperatura, isto é,  $\epsilon_{\perp}$  crescendo esponencialmente com a temperatura. Como para as medidas acima foram aplicados campos magnéticos intensos, contrariando a literatura, onde se diz que é suficiente aplicar campos na ordem de 2,0 kGauss a 3,5 kGauss, foi realizada uma experiência, em célula com 50,0 microns de separação dos eletrodos, aplicando um campo magnético de 2,5 kGauss. O resultado se encontra na figura 3.16(c). É notável o aumento do valor de  $\epsilon_{\perp}$  que ocorre na região próxima da transição nemático-isotrópico. Este resultado coloca em dúvida, principalmente, o campo magnético limiar determinado na experiência da figura 3.10(a). Porém, tendo em vista a indefinição do resultado na tentativa de determinar, novamente, o campo magnético limiar do PAA, agora, com os separadores de 50,0 microns, como mostra a figura 3.10(b), uma nova questão foi levantada ao se observar o fato da condutância do PAA se apresentar elevada e, como consequência, fazendo reduzir a sensibilidade da ponte na determinação de leituras de capacitâncias menores que 0,1 pF e resultando, talvez, deste fato a indeterminação do valor limiar para o campo magnético aplicado. Isto fez pensar, também, que o sistema não era próprio para estudo de compostos que tivessem anisotropia elétrica de pequena ordem. Para verificar isto, foi encontrado o 2-HOAB que é um cristal líquido nemático de anisotropia pequena e baixa condutância. Porém, pelos seus resultados apresentados na figura 3.20(a), obtidos em células com separadores de 50,0 microns e sem tratamento de superfície e com campos magnéticos aplicados de 2,5 kGauss para  $\epsilon_{\perp}$  e de 3,6 kGauss para  $\epsilon_{\parallel}$ , obtidos pelos gráficos das figuras 3.10(e) e (f), revela-se que a limitação é imposta pelo valor elevado da condutância do PAA e não por sua anisotropia pequena, uma vez que, para o

2-HOAB, tanto o valor quanto o comportamento com a temperatura da sua pequena anisotropia foram notavelmente estáveis e bem definidas, como se pode notar numa reprodução de  $\epsilon_1$  mostrada na figura 3.20(b)

#### 4.3. Avaliação do Sistema e do Procedimento

Foi através do questionamento de algumas situações do sistema que se conduziu este trabalho efetivamente. Primeiro foi o forno elétrico que se revelou apto para a experiência. Depois foi a disposição dos fios separadores das placas que pela sua influência na orientação molecular constatada, indiretamente, acabou suscitando dúvidas na eficiência do tratamento dado às superfícies para orientação molecular homogênea, que também, acabou se confirmando quando as medidas foram realizadas em células com separadores de 50,0 microns.

Contudo, ainda, não se pode dizer que os problemas serão resolvidos, se adotarmos apenas o tratamento de superfície corretamente. Entretanto, outras situações com que o sistema foi trabalhado merecem uma análise crítica, bem como, uma verificação futura.

Uma das situações está no suporte da célula. Os diâmetros dos eletrodos das células usadas estão listados na tabela I e o mais utilizado foi o de 6,1 mm. Ocorre que o diâmetro das aberturas das partes constituintes do suporte da célula é de 11,0 mm e os eletrodos, quase sempre, ficavam centrados nestas aberturas para se observar desde o ajustamento geométrico durante a montagem inicial, a homogeneidade da amostra, quando se introduzia o cristal líquido, e até mesmo o seu comportamento quan

do submetido a um campo elétrico ou magnético para orientação molecular. Uma das finalidades do suporte da célula é formar uma massa térmica e proporcionar uma temperatura uniforme sobre a amostra e é esta função do suporte que agora se questiona, isto é, podemos facilmente aceitar que a temperatura do suporte seja uniforme no equilíbrio, pois, o metal é um excelente condutor de calor, porém, ao longo da área do eletrodo, o que se suspeita, é que haja um gradiente de temperatura positivo, simetricamente, a partir do centro do eletrodo, tendo em vista que as superfícies das placas de vidro dos eletrodos ficam livres do contato com aquela temperatura do suporte e, portanto, se encontra uma temperatura inferior àquela do suporte. A temperatura mais baixa se encontra no centro do eletrodo. Com a existência deste gradiente de temperatura ao longo da amostra, faz com que esta responda diferentemente em cada ponto de temperatura, tanto para a interação com as paredes quanto para o campo magnético aplicado, e com isto a orientação global fica prejudicada e conseqüentemente as medidas das permitividades.

Outra influência que os blocos metálicos do suporte da célula podem exercer é na uniformidade do campo magnético aplicado. Eles poderiam contribuir com uma maior uniformidade através do campo magnético induzido, sem prejudicar o valor da intensidade do campo aplicado externamente, devido a natureza magnética dos blocos, desde que os blocos cobrissem os eletrodos completamente. Com isto se eliminaria eventuais distorções do campo externo nas bordas das aberturas que, se existirem, tornam-se significativas dadas as dimensões da espessura da amostra e, além disto, se eliminaria a presença do gradiente de temperatura.

Outra questão a ser tratada, ainda no suporte da célula

la, é o uso das molas espirais que, por serem de aço, sofrem pequenas deformações sob ação de intensos campos magnéticos quando são convenientemente aplicados e, desta forma, alteram a distância entre os eletrodos quando a célula se encontra normal as linhas do campo, ou podem produzir deslizamento dos eletrodos quando a célula se encontra paralela as linhas do campo.

Além da adequação das partes do sistema, seu uso (através de procedimentos pré-estabelecidos) também, tem as suas implicações nos resultados finais.

Começamos a julgar o tratamento dado à temperatura. Como já foi citado, a maioria das medidas das permitividades começavam sendo tomadas as suas leituras na fase isotrópica do cristal líquido em uso. Para a primeira medida, logo após a introdução da amostra na célula, era aguardado o equilíbrio térmico em torno de 30 min e as demais medidas aguardava-se apenas 20 min (em alguns casos até menos). Portanto, para se tomar medidas de três a quatro pontos nesta fase, isto somaria um tempo de exposição nestas altas temperaturas razoavelmente grande e as consequências sobre a amostra não foram avaliadas especificamente. As medidas continuavam sendo obtidas com o campo magnético aplicado continuamente, primeiro para  $\epsilon_1$  esfriando depois para  $\epsilon_2$  esquentando e então, novamente para o  $\epsilon_{iso}$ . As medidas do 6-CAB e do 2-HOAB foram as que mais tempo estiveram na fase isotrópica e são, justo, elas que apresentam uma "anisotropia" na fase isotrópica. Isto já não ocorreu com o PAA, pois, foram tomados apenas dois pontos na fase isotrópica. Isto sugere que seja feita uma avaliação da influência do tempo de exposição em altas temperaturas para o 6-CAB e para o 2-HOAB antes de se tirar qualquer conclusão deste fato.

O surgimento desta "anisotropia" na fase isotrópica destes compostos, a primeira vista, pode ser atribuído à escolha das posições da célula no campo magnético aplicado, e que poderíamos pensar que houve erro nas mudanças de posições (erro sistemático). Porém, seguindo o ajuste angular do forno, foi obtido o comportamento da capacitância do PAA em função da posição angular no campo magnético, que está apresentado na figura 3.17, onde se pode notar que o valor máximo da medida se encontra deslocado de mais de cinco graus da posição zero da célula a qual define a capacitância transversa relativa ao diretor molecular. Este resultado é compatível, do ponto de vista elétrico, pelo que se conhece a respeito da direção do momento de dipolo da molécula do PAA e é evidente que a orientação do dipolo elétrico é regida pelas interações com as paredes, assim como, pelo campo elétrico aplicado. Isto nos faz pensar, considerando as conclusões anteriores sobre as imperfeições das superfícies, que as moléculas poderiam se encontrar inclinadas de um certo ângulo naquela posição zero da célula, bem como, quando a célula fosse girada de  $90^{\circ}$  o que seria uma fonte de propagação de erros, apesar que, pelos dados obtidos, eles se encontram dentro do erro experimental. Por exemplo, a diferença entre as capacitâncias de valor máximo e na posição zero é de 0,05 pF. Aqui deve ser ressaltado que os estudos feitos para determinação do campo elétrico limiar, apresentado na figura 3.7, foram prejudicados pelas limitações da ponte de capacitância, que impossibilitou alcançar valores inferiores a 100 mV, além de apresentar sinais estranhos e dos efeitos de parede citados anteriormente. Portanto, apesar de se encontrar na literatura a indicação para o campo elétrico de 20 V/cm e de se admitir que os campos elétricos usados no valor

de 40 V/cm até 140 V/cm, que estão indicados nos respectivos gráficos, eram baixos o suficiente para não interferir no alinhamento produzido pelo campo magnético aplicado, são factíveis de um reexame.

No campo magnético foi assumido que, para todos os cristais líquidos trabalhados, as moléculas se orientam na direção do campo e foram escolhidos de acordo com os resultados apresentados nas figuras 3.10 independente das considerações tecidas para o campo elétrico.

## 5. CONCLUSÃO

O modelo do sistema experimental utilizado para o estudo da anisotropia dielétrica dos cristais líquidos nemáticos citados, deve ser julgado, tanto pelo aspecto qualitativo dos resultados alcançados, (pois, efetivamente, obteve-se resultados condizentes com a literatura) quanto pela sua adequação e eficiência revelada para o controle das diversas variáveis envolvidas nas condições de contorno para uma determinação bem definida da anisotropia dielétrica, como variáveis citamos: 1) O modelo do suporte da célula que permite um ajuste da geometria da célula capacitiva; 2) O sistema de giro graduado do suporte do forno que permite um posicionamento bem determinado no campo magnético aplicado e 3) O sistema de aquecimento (forno e controlador) que garante uma boa estabilidade térmica. Pelo questionamento suscitado resultaram sugestões para o seu aprimoramento, tais como: 1) Reduzir (ou excluir) as aberturas do suporte da célula para eliminar possíveis gradientes de temperatura e alterações na uniformidade do campo magnético aplicado; 2) Reduzir as irregularidades das superfícies dos eletrodos usando vidro melhor ou adotando o método de tratamento de superfícies usado por J.A. Castellano (que consiste em atritar o eletrodo com filme alinhante depositado, sobre um material, com ponto de fusão mais elevado que o do filme fixado numa roda em alta velocidade; 3) Aperfeiçoar o controle de temperatura e reduzir o tamanho do forno. Com o aprimoramento destes três aspectos, certamente haverá avanço para se chegar nos domínios de um sistema experimental perfeito, o qual poderá se consolidar como tal, somente com as revelações das verificações sugeridas combinadas com um bom procedimen

to de uso.

Quanto ao procedimento experimental, deve ser distinguido aquele para obtenção das medidas, que consiste, basicamente, na montagem da célula, na sua calibração, e no cálculo da anisotropia dielétrica através das leituras da capacitância na ponte; e aquele procedimento no qual se realiza uma seqüência de diferentes experimentos para otimizar variáveis que darão fundamentos ao estudo da anisotropia dielétrica dos cristais líquidos nemáticos.

O procedimento para obtenção das medidas, cujos passos principais estão delineados na seção 3.2.9, se consolida integralmente por não ter apresentado qualquer objeção aos resultados finais das medidas.

O procedimento para otimização de variáveis da anisotropia, tomou corpo ao longo do desenvolvimento deste trabalho, o qual consistiu nos seguintes passos:

- 1 - Determinação das transições de fase cristal-nemático e nemático-isotrópico nos processos de aquecimento e resfriamento, para ajustar o forno neste intervalo de temperatura;
- 2 - Avaliação da pureza do cristal líquido através do ponto de transição de fase nemático-isotrópico;
- 3 - Avaliação do comportamento da permitividade no decorrer do tempo, no equilíbrio de uma dada temperatura com os campos elétrico e magnético aplicados;
- 4 - Determinação do campo elétrico limiar;
- 5 - Determinação do campo magnético limiar para cada posição extrema da célula, relativa a direção do campo;

6 - Avaliação do comportamento da permitividade com a variação da posição angular no campo magnético aplicado;

7 - Avaliação do comportamento das permitividades nos processos de resfriamento e aquecimento;

Pelo questionamento deste procedimento, pelos resultados obtidos, conclui-se que estas etapas são necessárias para uma melhor avaliação da anisotropia dielétrica e será mais completa se forem incluídas duas outras etapas:

1 - Avaliação das permitividades na fase nemática e na fase isotrópica, independentes;

2 - Escolha de um melhor tratamento de superfície para orientação molecular, se possível, homogênea e homeotrópica;

Portanto, podemos entender que, analisando um cristal líquido com um sistema experimental conforme está sendo proposto neste trabalho, estamos aptos a investigar, mais profundamente, as propriedades dielétricas de novos cristais líquidos nemáticos.

6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. O. LEHMANN, Z. Krist. 18, 464 (1890).
2. H. KELKER, Mol. Cryst. Liquid Cryst. 21, 1 (1973).
3. F. REINITZER, Montash Chem. 9, 421 (1888).
4. G. FRIEDEL, Ann. Physique, 18, 273 (1922).
5. E. FRIEDEL, C.r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris, 180, 269 (1925).
6. G.H. BROWN and P.P. CROOKER, C&EN, 28, January 31 (1983).
7. G.R. LUCKHURST and G.W. GRAY, The Mol. Phys. of Liquid Cryst., Academic Press, (1979).
8. M.J.S. DEWAR and A.C. GRIFFIN, J. Amer. Chem. Soc., 97, 6662 6658 (1975).
9. D.L. FISHEL and YING YEN HSU, Chem. Communs., 1557, (1971).
10. C. MAUGUIN, Bull. Soc. Fr. Min., 34, 71 (1911).
11. P. CHATELAIN, Bull. Soc. Fr. Min. Crist., 66, 105 (1943).
12. L. CREACH and A. KMETZ, Mol. Cryst. Liquid Cryst., 24 59, (1973).
13. K. HILTROP and H. STEGEMEYER, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 49, 61 (1978).
14. F.J. KAHN, Appl. Phys. Letters, 22(8), 386 (1973).
15. A. ADAMSON, Physical Chemistry of Surfaces, 3rd ed., John Wiley & Sons, NY, p. 246-7 (1976).
16. J. JANNING, Appl. Phys. Letters, 21(4), 173 (1972).
17. E. GUYON; P. PIERANSKI and M. BOIX, Lett. Appl. & Eng. Sci. 1, 19 (1973; Appl. Phys. Letters 25, 479 (1974)).
18. W. CROSSLAND; J. MORISSY and B. NEEDHAM, J. Phys. D: Appl. Phys., 9, 2001 (1976); J. Phys. D: Appl. Phys., 10, 1175 (1977).
19. G. HOLLINGER; Y. JUGNET and T. MINH DUC, Solid State Comm., 22(5), 277 (1977); G. FARQUHAR, Diss. Abst. Int. B, 39(4), 1842 (1978).

20. D. BERREMAN, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 23, 215 (1973); Phys. Rev. Letters, 28, 1683 (1972).
21. D. FLANDERS, D. SHAVER, H. SMITH, Appl. Phys. Letters, 32 (10), 597 (1978).
22. M. LITTLE, H. GARVIN; Y - S. LEE, France 2, 308, 675 (1976), CA 87:p125391f.
23. U. WOLFF, W. GREUBEL, H. KRÜGER, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 23 187 - 196 (1973).
24. JEZEWSKI, M., Z. Physik, 51, 159 (1928); Kast, W., Z. Physik, 71, 39 (1931), 76, 19 (1932).
25. P. VAN MUSSCHENBROEK, Introductio ad Philosophiam Naturalen, Luchtmans, Leiden (1792).
26. M. FARADAY, Phil. Trans. 128, 1, 79, 265 (1837/38).
27. P. DRUDE, Z. Phys. Chem., 23, 267 (1897).
28. C.J.F. BÖTTCHER, "Theory of Electric Polarization V I "- São encontrados os cálculos das equações citadas neste capítulo.
29. W. MAIER e G. MEIER, Z. Naturforsch, 16a, 262 (1961).
30. A.I. DERZHANSKI e A.G. PETROV. Comp. Rend. Ac. Bulgare Sc., 24 569 (1971) e A.G. PETROV, *ibid*, 24, 573 (1971).
31. de JEU, W.H., Orsay Liquid Crystals Group, The Dielectric Permittivity of Liquid Crystals.