

---

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**

**CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**SISTEMA AUTOMÁTICO DE MEDIDA DA  
POLARIZAÇÃO ESPONTÂNEA (P) EM  
CRISTAIS LÍQUIDOS FERROELÉTRICOS**

**DISSERTAÇÃO**

*Submetida ao curso de Pós-Graduação em Física da  
Universidade Federal de Santa Catarina, para obtenção do  
título de Mestre em Física*

**José Mario Prison**

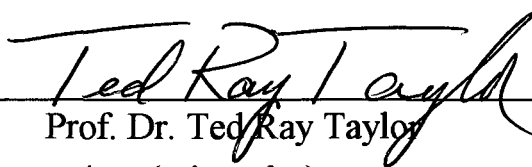
**Florianópolis - SC**

**Junho - 1996**

SISTEMA AUTOMÁTICO DE MEDIDA DA POLARIZAÇÃO  
ESPONTÂNEA (P) EM CRISTAIS LÍQUIDOS  
FERROELÉTRICOS

José Mario PRISON

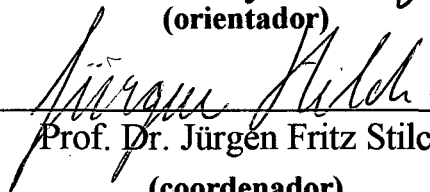
Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do grau de Mestre em Física, com especialidade em Cristais Líquidos Ferroelétricos, e aprovada em sua forma final pelo orientador e demais membros da banca examinadora.



---

Prof. Dr. Ted Ray Taylor

(orientador)

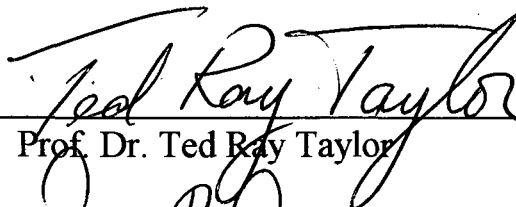


---

Prof. Dr. Jürgen Fritz Stilck

(coordenador)

Banca examinadora:



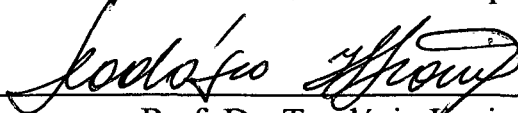
---

Prof. Dr. Ted Ray Taylor



---

Prof. Dr. Gerson R. Ouriques



---

Prof. Dr. Teodósio Kroin

Dedico este trabalho com amor  
aos meus queridos pais  
e a minha irmã.

## Agradecimentos

---

À CAPES e a UFSC, pelo apoio financeiro e estrutural;  
Ao Professor Ted Ray Taylor, pela orientação deste trabalho;  
Aos Professores dos Departamentos de Física e de Química, que  
contribuíram de alguma maneira no presente trabalho;  
Aos Colegas do Departamento de pós-graduação em Física;  
Aos Colegas do Departamento de pós-graduação em Química;

E em especial agradeço a todos que de alguma forma contribuíram,  
diretamente ou indiretamente para a realização deste trabalho, também  
pelo incentivo e apoio dado por todos.

## Resumo

---

Desenvolvemos um sistema automatizado (hardware e software) para medir a polarização espontânea (**P**) em função da temperatura (T) ou da voltagem (V) em cristais líquidos ferroelétricos, o qual está baseado no método de corrente reversa já estabelecido para tais experimentos. O sistema ora viabilizado, foi utilizado para medir **P** na amostra teste, que apresenta as seguintes temperaturas de transição:



De tal amostra obtiveram-se os gráficos de P x T, P x V, do tempo de resposta e da viscosidade rotacional.

## Abstract

---

In this work an experimental setup (hardware and software) to measure the spontaneous polarization (**P**) in function of the temperature (T) or of voltage (V) in ferroelectric liquid crystals was developed, which is based on the reversal current method, an established method thus for such experiments. The system was utilized to measure **P** of the test sample, with transitions:



From the raw data we obtain graphs of PxT, PxV, rotational viscosity and response time.

# Sumário

---

<b>Capítulo I.....</b>	<b>1</b>
<b>A. Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>B. Cristais Líquidos.....</b>	<b>1</b>
1. Classificação dos Cristais Líquidos.....	2
2. Mesofases Calamíticas.....	3
a) A Mesofase Nemática.....	3
b) A Mesofase Colestérica.....	4
c) Cristais Líquidos Esméticos.....	4
(1) A Mesofase Esmética A.....	5
(2) A Mesofase Esmética C.....	6
3. Ferroeletricidade em Cristais Líquidos.....	7
a) Classes Esméticas Ferroelétricas.....	8
b) Ferroeletricidade na Mesofase SmC*.....	8
c) Confinamento SSFCL.....	12
(1) Geometria “Bookshelf”.....	13
(2) Estrutura “CHEVRON”.....	13
d) Método do Campo Reverso.....	15
4. Aplicações.....	18
<b>Capítulo II.....</b>	<b>19</b>
<b>A. Método e Procedimentos.....</b>	<b>19</b>
1. Sistema Experimental.....	19
a) Módulos do Esquema Experimental.....	20
(1) “celinha”.....	20
(2) Forninho.....	21
(3) Controlador Automático da Temperatura.....	22
(4) Controlador Automático da Voltagem.....	23
2. Amostra Teste.....	24
3. Modelo Simples para a Amostra.....	24
a) Descrição.....	24
b) Análise da Dinâmica do Modelo.....	26
4. LabData.....	27
5. Processo de Medida.....	27
a) Sinal de Resposta na Mesofase SmA.....	27
b) Sinal de Resposta na Mesofase SmC*.....	28

c) Sinal da Polarização Espontânea.....	29
<b>Capítulo III.....</b>	<b>31</b>
<b>A. Resultados e Discussões .....</b>	<b>31</b>
1. Condições Experimentais .....	31
2. Polarização em Função da Voltagem .....	31
3. Polarização em Função da Temperatura.....	33
4. Expoente Crítico.....	34
5. Tempo de Resposta em Função da Temperatura.....	35
6. Viscosidade Rotacional.....	37
7. Tempo de Resposta em Função da Voltagem .....	38
8. Gráfico 3D de P em Função da Temperatura e da Voltagem .....	39
9. Decomposição da Amostra em Função da Sequência de Medidas.....	40
<b>Capítulo IV.....</b>	<b>41</b>
<b>A. Conclusão.....</b>	<b>41</b>
<b>B. Sugestões .....</b>	<b>42</b>
1. Aperfeiçoamento do Esquema de Medida de P.....	42
2. Preenchimento da “celinha” .....	43
3. Programa LabData.....	44
a) Modificações Gerais .....	44
b) Modificações Locais .....	45
c) Compilador.....	46
<b>Anexo 1 - Processo de Incrementação de Temperatura .....</b>	<b>47</b>
<b>Anexo 2 - Processo de Incrementação de Voltagem.....</b>	<b>48</b>
<b>Anexo 3 - Corrente Iônica.....</b>	<b>51</b>
<b>Anexo 4 - LabData .....</b>	<b>52</b>
<b>Anexo 5 - Instrumentação.....</b>	<b>58</b>
<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>59</b>



## Tabela de Figuras

---

<i>Figura I-1 Aspecto comum de fases de uma substância e algumas mesofases líquido cristalinas. O nemático só possui ordem orientacional, e o esmétrico alguma ordem translacional.....</i>	<i>2</i>
<i>Figura I-2 Molécula parecida com bastão.....</i>	<i>3</i>
<i>Figura I-3 Representações para o arranjo molecular nas mesofases. (a) Nemática, (b) Colestérica.....</i>	<i>4</i>
<i>Figura I-4 Representação espacial da mesofase esmétrica A. ....</i>	<i>5</i>
<i>Figura I-5 Representação espacial da mesofase esmétrica C. ....</i>	<i>6</i>
<i>Figura I-6 Célula monoclinica .....</i>	<i>7</i>
<i>Figura I-7 (a) Operação de simetria tipo <math>C_2</math> aplicada em uma única camada. (b) Direção da polarização espontânea <math>\hat{p}</math>.....</i>	<i>10</i>
<i>Figura I-8 Conformação helicoidal por entrelaçamento progressivo do vetor diretor, na mesofase <math>SmC^*</math>. ....</i>	<i>11</i>
<i>Figura I-9 Configuração de alinhamento molecular na mesofase <math>SmC^*</math>.....</i>	<i>11</i>
<i>Figura I-10 Disposição molecular no condicionamento SSFLC.....</i>	<i>12</i>
<i>Figura I-11 Na geometria “bookshelf”, as camadas estão dispostas perpendicularmente em relação as placas.....</i>	<i>13</i>
<i>Figura I-12 A espessura muito diminuta na mesofase esmétrica C, força uma acomodação não ortogonal das camadas em relação as placas. Em (a), a estrutura é denominada inclinada, em (b) de “chevron”.....</i>	<i>14</i>
<i>Figura I-13 Representação de dois estados na celinha SSFLC: (a) up e (b) down.....</i>	<i>15</i>
<i>Figura I-14 Na dinâmica de chaveamento, as moléculas podem ser encontradas em um dos seguintes estados; (a) “up” ou (b) “down”.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura I-15 Válvula de luz.....</i>	<i>18</i>
<i>Figura II-1 Esquema experimental para medida de polarização espontânea, em função da temperatura ou da voltagem. ....</i>	<i>20</i>
<i>Figura II-2 “celinha” utilizada na medida da polarização espontânea. ....</i>	<i>21</i>
<i>Figura II-3 (a) Corte transversal do forninho, (b) plataforma móvel de aquecimento.</i>	<i>22</i>
<i>Figura II-4 Controlador automático de varredura linear da temperatura.....</i>	<i>23</i>

<i>Figura II-5 Controlador automático de varredura linear da voltagem.....</i>	<i>24</i>
<i>Figura II-6 Mesofases do composto teste.....</i>	<i>24</i>
<i>Figura II-7 Circuito elétrico equivalente, e a resposta ao passo 2U da onda quadrada em t = 0. ....</i>	<i>26</i>
<i>Figura II-8 Sinal de resposta a onda quadrada, sem o pico característico da polarização espontânea.....</i>	<i>28</i>
<i>Figura II-9 Sinal de resposta a onda quadrada, no qual se observa o pico devido a polarização espontânea.....</i>	<i>29</i>
<i>Figura II-10 Sinal de voltagem da reversão do campo elétrico.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura III-1 Polarização versus voltagem para T = 44 °C.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura III-2 Polarização versus temperatura para V = 16 volts. ....</i>	<i>33</i>
<i>Figura III-3 Curva dos pontos experimentais com a respectiva curva de ajustamento, obtida pela lei de potência. ....</i>	<i>35</i>
<i>Figura III-4 Comportamento do tempo de resposta <math>\tau</math> da amostra teste em função da temperatura. ....</i>	<i>36</i>
<i>Figura III-5 Viscosidade efetiva <math>\eta</math> em função da temperatura. ....</i>	<i>37</i>
<i>Figura III-6 Um gráfico dilog do tempo de resposta <math>\tau</math> em função da voltagem aplicada.....</i>	<i>38</i>
<i>Figura III-7 Gráfico 3D de P na dependência de T e V.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura III-8 Gráfico que expressa a decomposição da amostra em função do número de medidas.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura IV-1 Diagrama de bloco do circuito elétrico para medida de P, usando a ponte de Diamant.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura IV-2 Dispositivo para o preenchimento da “celinha”, pelo método de vácuo.....</i>	<i>44</i>
<i>Figura IV-3 Fluxograma para implementação 3D do LabData. ....</i>	<i>45</i>

## Tabela de Equações

---

<i>Equação I-1</i> .....	8
<i>Equação I-2</i> .....	17
<i>Equação I-3</i> .....	17
<i>Equação II-1</i> .....	25
<i>Equação II-2</i> .....	30
<i>Equação II-3</i> .....	30
<i>Equação III-1</i> .....	34
<i>Equação III-2</i> .....	35

## Capítulo I.

---

### A. *Introdução*

Um considerável número de trabalhos tanto na área técnica como científica, mencionam a grande importância dos cristais líquidos ferroelétricos (FLC) no desenvolvimento das novas gerações de dispositivos mostradores, tais como a televisão de tela plana e monitores de computadores. Para viabilização técnica de tais dispositivos eletrônicos, torna-se necessário o conhecimento de certos parâmetros macroscópicos dos compostos FLC, sendo um deles a polarização espontânea (**P**). Então construiu-se um sistema automatizado para fazer medidas de **P**, o qual está baseado no método da corrente reversa.

### B. *Cristais Líquidos*

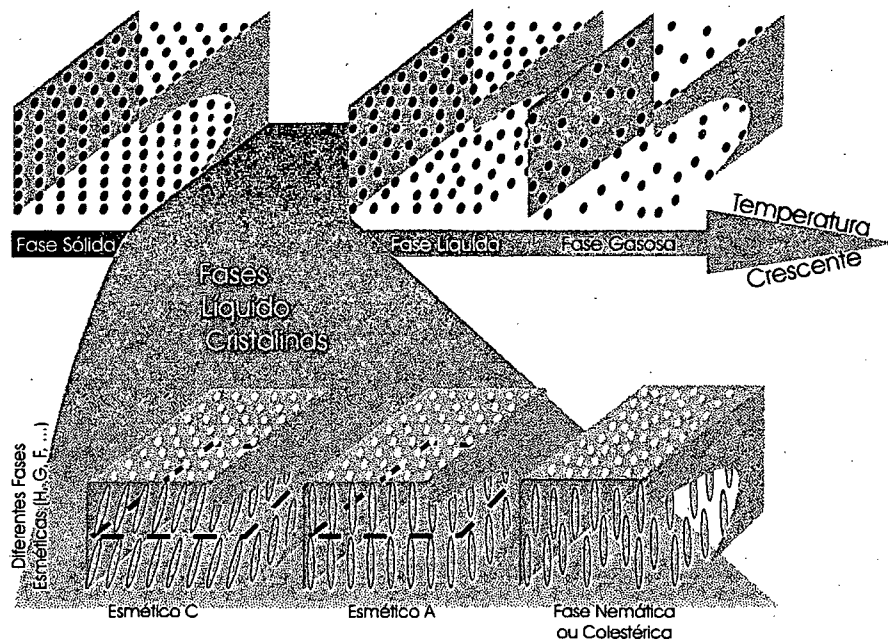
O estado líquido cristalino é conhecido desde o século passado (1881), através das pesquisas feitas pelo botânico austríaco Friedrich Reinitzer, o qual observou que o composto benzoato de colesterila possuía dois pontos de fusão. Quando aqueceu esse, a sua estrutura cristalina foi destruída a 145 °C, o que deu lugar a um estado intermediário líquido de aspecto turvo (cristal líquido), que desapareceu a 179 °C formando um líquido isotrópico que no resfriamento apresentou o mesmo comportamento, mas no sentido inverso<sup>(1)</sup>. Desde a sua descoberta, as pesquisas sobre o estado intermediário entre o sólido e o líquido, caminharam lentamente durante um longo tempo, mas nos últimos trinta anos, depois de terem sido descobertas propriedades com aplicações práticas - especialmente a mudança de cor sob ação física (campo elétrico e magnético, temperatura, pressão, concentração, etc.) sua exploração se tornou mais intensa, envolvendo multidisciplinaridades, tanto teóricas, quanto experimentais<sup>(2)</sup>.

Somente algumas substâncias apresentam essas fases intermediárias na transição sólido/líquido (**Figura I-1**). Essas fases, por apresentarem a fluidez dos líquidos e a anisotropia dos sólidos cristalinos, receberam a denominação de “cristais

líquidos”. Com a descoberta dos cristais plásticos feita por Timmerman<sup>(3)</sup> no fim da década de trinta, fez-se rever a nomenclatura destas substâncias, que receberam então, a denominação de “mesomórficas” e as fases intermediárias de “mesofases”.

As mesofases líquido-cristalinas possuem certas propriedades que se distinguem pelo grau (longo ou de curto alcance) de ordem orientacional e posicional apresentado.

- Estado sólido: Apresenta ordem de ambos os tipos em três dimensões.
- Estado líquido cristalino ou mesomórfico: Apresenta sempre ordem orientacional e por vezes posicional, restritas à duas dimensões.
- Estado isotrópico: Não possui qualquer ordem de longo alcance.



**Figura I-1** Aspecto comum de fases de uma substância e algumas mesofases líquido cristalinas. O nemático só possui ordem orientacional, e o esmético alguma ordem translacional.

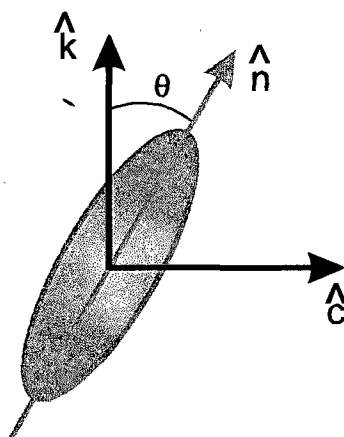
## 1. Classificação dos Cristais Líquidos

São observadas duas classes gerais de cristais líquidos, que são: o termotrópico e o liotrópico. As mesofases termotrópicas são formadas no aquecimento

de um sólido ou no resfriamento de um líquido. Já os liotrópicos não são substâncias puras, mas sim misturas formadas a partir de dois ou mais componentes, com pelo menos um deles apresentando propriedades anfífilas. Os termotrópicos são convencionalmente divididos em três classes principais; esméticos, nemáticos e colestéricos, baseadas no sistema proposto por G. Friedel em 1922<sup>(4)</sup>.

## 2. Mesofases Calamíticas

Os compostos mesomórficos são constituídos por moléculas que se assemelham à “bastões” (Figura I-2), cuja direção média é representada pelo vetor unitário  $\hat{n}$ , o chamado diretor da fase (que “coincide” com o maior eixo da molécula), e formam mesofases denominadas calamíticas, as quais são:



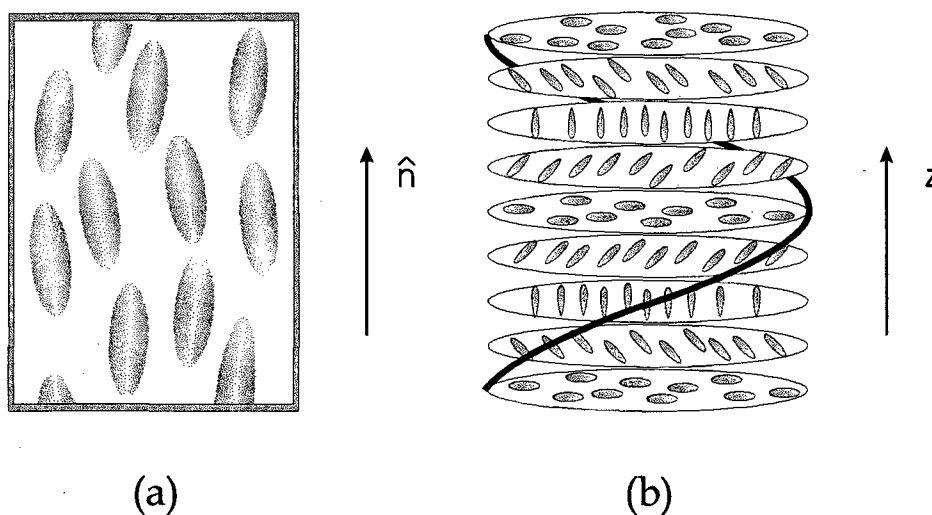
**Figura I-2** *Molécula parecida com bastão*

### a) *A Mesofase Nemática*

Na ordem nemática, os centros de massas das moléculas estão aleatoriamente distribuídos com os diretores  $\hat{n}$  tendendo para uma mesma direção média, como mostra a **Figura I-3a**, dispondo portanto esta classe somente de ordem orientacional de longo alcance<sup>(5)</sup>.

### b) A Mesofase Colestérica

Compostos constituídos de moléculas que não são sobreponíveis às suas imagens no espelho, são denominados de quirais, apresentando estas atividade óptica. À fase nemática, derivada de substâncias óticamente ativas, dá-se o nome colestérica ou nemática quiral. Nessa mesofase as moléculas estão arranjadas dentro de camadas na direção perpendicular ao eixo  $z$ , com a direção média de  $\hat{n}$  variando ligeiramente de uma camada para outra. O entrelaçamento desses vetores resulta em uma estrutura com o formato de hélice (**Figura I-3b**). Uma volta completa na hélice percorre uma certa distância ao longo desse eixo, essa volta é denominada de passo da hélice, sendo o seu comprimento representado por  $Z_c$  (c - de colestérico). Cristais líquidos colestéricos apresentam uma acentuada reflexão quando iluminados por fonte de luz de comprimento de onda próximo do tamanho do passo da hélice<sup>(6)</sup>.



**Figura I-3** Representações para o arranjo molecular nas mesofases. (a) Nemática, (b) Colestérica.

### c) Cristais Líquidos Esméticos

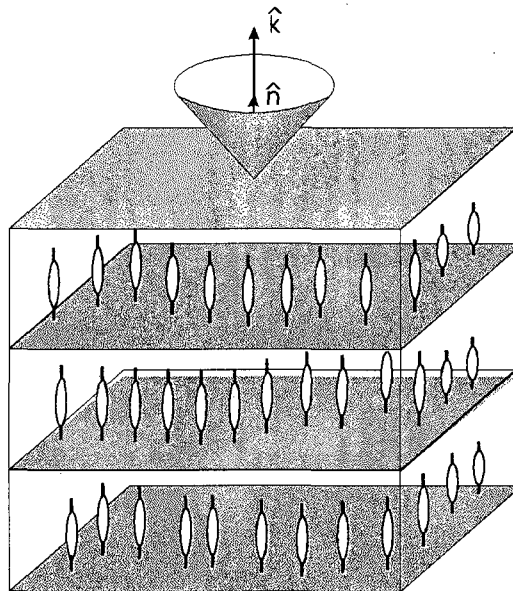
A mesofase esmética apresenta relevantes diferenças em relação aos nemáticos, dispondo de estruturas em camadas, estando arranjadas regularmente ou

não<sup>(6)</sup>. De acordo com as observações, o diretor  $\hat{n}$  pode apresentar diversas direções nessa mesofase, possibilitando várias configurações com respeito as disposições das moléculas dentro das camadas. Foi observado até o momento que a mesofase esméctica pode apresentar nove configurações diferentes, classificadas como SmA, SmB, SmC,..., SmI (a designação por letras, apenas indica a ordem em que foram descobertas).

As mesofases esmécticas mais comuns são designadas por SmA e SmC.

### (1) A Mesofase Esmética A

Na mesofase SmA, as moléculas estão arranjadas, em média, perpendicularmente as camadas, com o diretor  $\hat{n}$  paralelo ao vetor unitário  $\hat{k}$  (ortogonal as camadas), como mostra a **Figura I-4**.

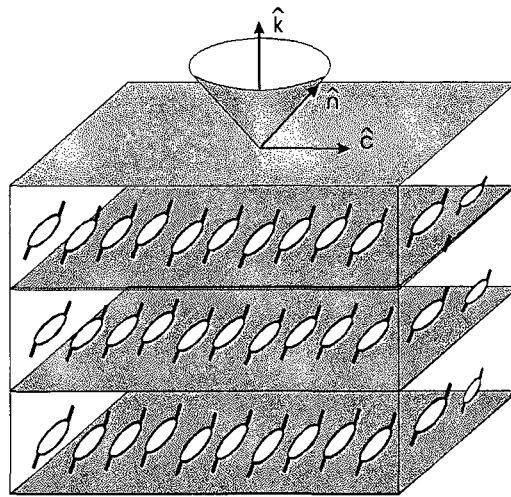


**Figura I-4** *Representação espacial da mesofase esméctica A.*



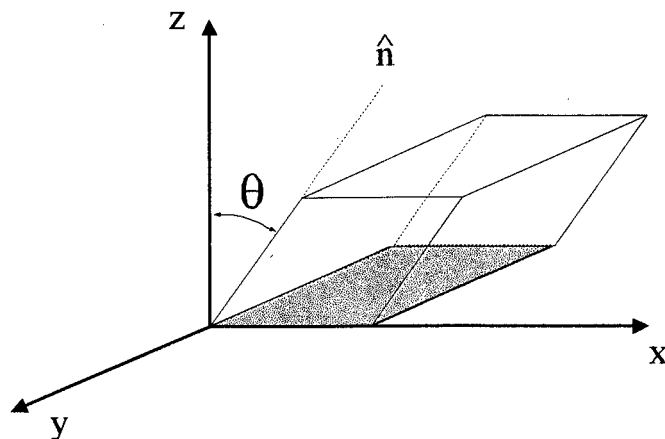
## (2) A Mesofase Esmética C

Na SmC, as moléculas estão distribuídas aleatoriamente nas camadas como na SmA, mas com o vetor  $\hat{n}$  inclinado de um ângulo médio  $\theta$  (Figura I-5) em relação ao eixo  $\hat{k}$ , estando orientadas na mesma direção média.



**Figura I-5** *Representação espacial da mesofase esmética C.*

A projeção ortogonal de  $\hat{n}$  sobre o plano da camada leva à definição de um outro vetor, chamado de diretor  $\hat{c}$ . Esse vetor muda facilmente de direção no espaço quando é afetado por forças externas, como por exemplo, o campo elétrico. O ambiente de uma molécula na estrutura da mesofase SmC é do tipo monoclinico (Figura I-6), sendo definido pelo grupo pontual  $C_2$ . Essa mesofase contém os seguintes elementos de simetria comuns a esse tipo de célula: um eixo  $C_2$  de rotação paralelo as camadas e normal ao eixo  $\hat{k}$ , um plano de simetria e um centro de inversão.



**Figura I-6** *Célula monoclinica*

Além dessas, existem outras mesofases esmélicas inclinadas (F, G, H, I, J e K) e ortogonais (B, D e E)<sup>(7)</sup>.

### 3. Ferroeletricidade em Cristais Líquidos

Dielétricos são materiais com alta resistência elétrica, que quando submetidos a um campo elétrico, tornam-se polarizados. Desde o início deste século já se conhecia na física do estado sólido que alguns dielétricos exibiam polarização elétrica permanente e globalmente diferente de zero, fenômeno chamado de polarização espontânea (representado, em módulo, por  $P$ ). Os materiais pertencentes a esta subclasse de materiais polares denominaram-se ferroelétricos<sup>(8)</sup>. São análogos elétricos dos ferromagnéticos que possuem domínios magnéticos e mostram “loop” de histerese e também as curvas de Curie-Weiss nas transições de fases quando aquecidos. À partir do conhecimento do fenômeno ferroelétrico (1921), quando se descobriu que o sal de Rochelle apresentava polarização espontânea elétrica, decorreu-se um longo tempo até o estabelecimento (1974) da ferroeletricidade em cristais líquidos, que foi prevista teoricamente pelo físico Robert. B. Meyer, depois de ter feito um estudo de simetria na mesofase esmélica C quiral (abreviado por SmC\*). Para demonstrar essa propriedade,

os químicos L. Liébert, Strzeleckie P. Keller sintetizaram o composto chamado **dobambc**, que é uma base de Schiff<sup>(9)</sup>.

#### a) *Classes Esméticas Ferroelétricas*

Através do critério de miscibilidade foram observadas sete classes esméticas (C, I, F, G, H, J e K), que com a introdução da quiralidade passaram a ser denominadas por C\*, I\*, F\*, G\*, H\*, J\* e K\*.

Das dez classes de simetria existentes, somente o grupo pontual  $C_2$  têm as propriedades necessárias para apresentar a polarização espontânea à qual pertencem as sete mesofases mencionadas.

Convém ressaltar que as mesofases C\*, I\* e F\* desenvolvem estrutura helicoidal, enquanto que nas demais mesofases, a hélice é suprimida, ou seja, são variantes cristalinas. Como as propriedades são as mesmas em todas as camadas, logo a polarização espontânea nas mesofases esméticas é uma propriedade estritamente local (camada). Em consequência disso, o valor médio de  $\mathbf{P}$  (módulo da polarização global) é nulo macroscopicamente.

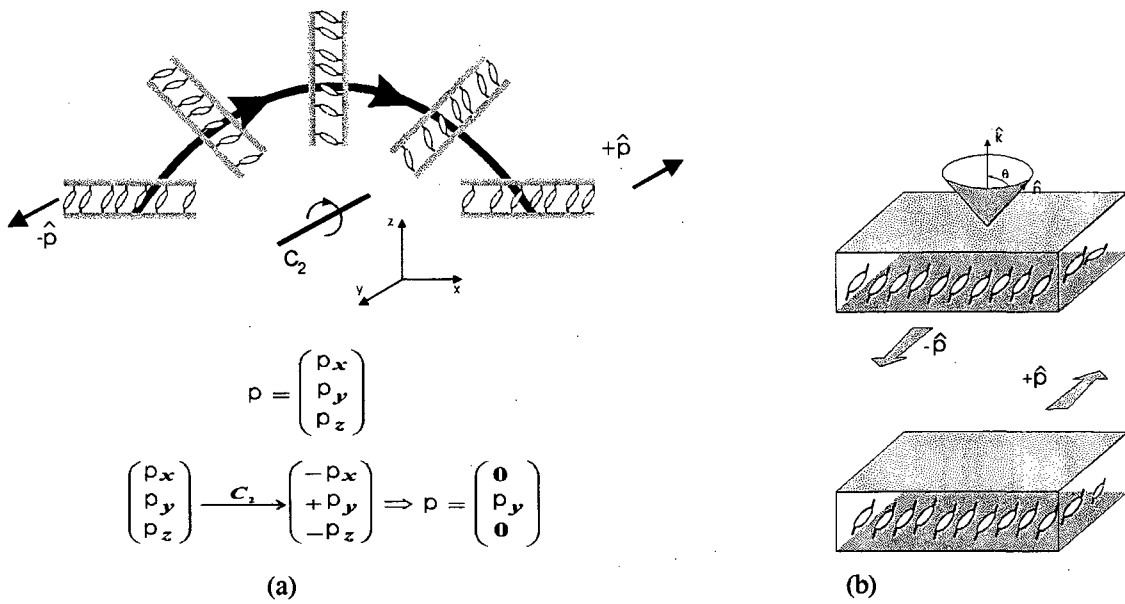
#### b) *Ferroeletricidade na Mesofase SmC\**

Para melhor compreender o que ocorre macroscopicamente, define-se localmente três direções, que são necessárias para se ter uma visão completa dessa mesofase, em termos do estudo da propriedade ferroelétrica. Tais direções estão, uma ao longo da normal ( $\hat{\mathbf{k}}$ ) a camada, uma paralela à camada, a qual é representada pelo vetor diretor  $\hat{\mathbf{c}}$ , e a terceira ( $\hat{\mathbf{p}}$ ) paralela à camada e ortogonal ao diretor  $\hat{\mathbf{c}}$  (**Equação I-1**)

$$\hat{\mathbf{p}} = \hat{\mathbf{k}} \times \hat{\mathbf{c}}$$

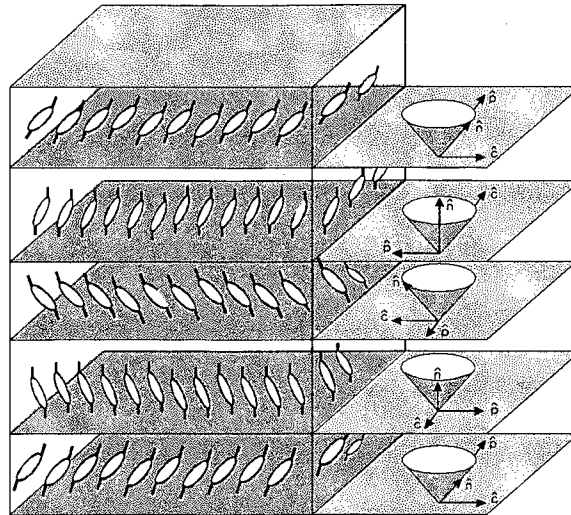
**Equação I-1**

Na descoberta da polarização espontânea da mesofase  $SmC^*$ , Meyer<sup>(10)</sup> estudou a simetria do tipo grupo pontual  $C_2$  em uma única camada (**Figura I-7-a**) sob condições de equilíbrio termodinâmico e sem interações externas, onde as moléculas estão arranjadas em célula do tipo monoclinica. Nesse estudo utilizou-se como referência as operações de simetria, uma base ternária constituída pelos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ , onde o plano formado pelos eixos  $x$  e  $z$  tem a liberdade de rotacionar em torno de  $y$ , o qual esta paralelo a direção do elemento de simetria  $C_2$  (**Figura I-7a**). De posse desse modelo, prosseguiu-se aplicando uma operação (rotação em um arco de  $180^\circ$  em torno do eixo  $C_2$ ) de simetria tipo  $C_2$  na matriz unitária composta pelos elementos  $\hat{p}_x$ ,  $\hat{p}_y$  e  $\hat{p}_z$ , os quais são representações dos momentos de dipolos elétricos nas respectivas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ . Em consequência, ocorre uma mudança nos sentidos nas direções  $\hat{p}_x$  e  $\hat{p}_z$ , isto é, tornam-se  $-\hat{p}_x$  e  $-\hat{p}_z$ . O único valor que satisfaz a condição de igualdade vetorial, é o zero ( $+0 = -0$ ), logo o momento de dipólo elétrico é nulo nessas direções. O mesmo não ocorre em  $y$ , onde o sentido do momento de dipólo não se altera após a operação de simetria, assim  $\hat{p}_y$  pode assumir um valor não nulo, portanto é somente nesta direção que  $\hat{p}$  existe na camada (**Figura 7-a**). Pela convenção de Clark e Largewall<sup>(11)</sup>, as duas configurações para o sistema formado por  $\hat{k}$ ,  $\hat{c}$  e  $\hat{p}$ , são representadas, uma pela mão direita ( $\hat{p}$  positiva) e a outra pela mão esquerda ( $\hat{p}$  negativa), conforme a **Figura I-7b**.



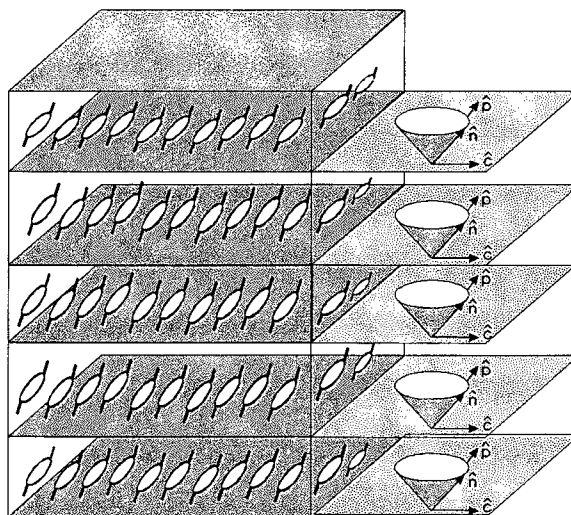
**Figura I-7** (a) Operação de simetria tipo  $C_2$  aplicada em uma única camada. (b) Direção da polarização espontânea  $\hat{p}$ .

Estendendo as conclusões obtidas no estudo anterior, feito em uma única camada, para a estrutura da mesofase  $SmC^*$  se tem a seguinte descrição. Já se sabe que essa mesofase tem uma estrutura tipo espiral, logo, o vetor  $\hat{n}$  muda de orientação ao longo do passo da hélice, assim, a direção de  $\hat{n}$  varia de uma camada para outra, conjuntamente com  $\hat{p}$ , logo  $\hat{p}$  descreve uma circunferência ao final de um passo, mudando  $\hat{p}$  de sentido, de  $+\hat{p}$  para  $-\hat{p}$ . Conseqüentemente, a resultante ( $\hat{p} = +\hat{p} - \hat{p}$ ) de  $\hat{p}$  é nula, o mesmo ocorrendo para as outras direções assumidas, logo,  $\mathbf{P}$  global (em um passo da hélice) é zero (**Figura I-8**).



**Figura I-8** *Conformação helicoidal por entrelaçamento progressivo do vetor diretor, na mesofase SmC\*.*

Na **Figura I-9** ilustra-se o caso em que a hélice é ausente, com as moléculas estando orientadas em uma mesma direção. Nessa situação a resultante global de  $\mathbf{P}$  é diferente de zero. O sistema em tal configuração é dito alinhado.

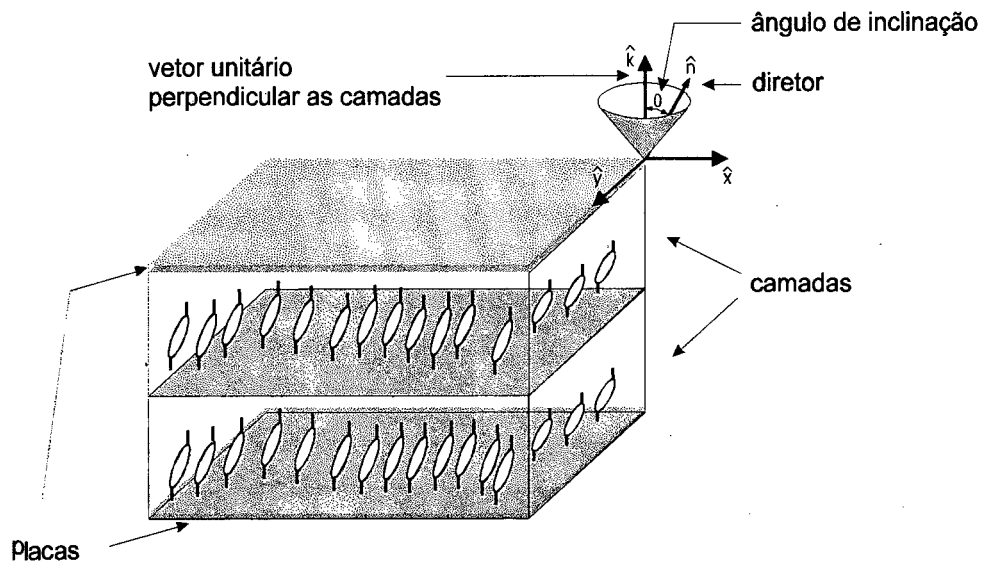


**Figura I-9** *Configuração de alinhamento molecular na mesofase SmC\*.*

Para obter-se o alinhamento do sistema, existem duas possibilidades: (1<sup>a</sup>)- aplicar um forte campo elétrico nos planos das camadas, suficiente para o forçar os

dipolos a se alinharem em torno da direção deste campo, o que “quebra” a espiral SmC\*. (2ª)- A outra alternativa está nas condições de contorno do dispositivo denominado “celinha”, que suprime a hélice por superfície de estabilização (SSFCL-Cell)<sup>(12-13-14)</sup>. Essa ação deve ser constante através da amostra, para que o alinhamento seja uniforme em todo volume (Figura I-10).

A segunda alternativa é mais conveniente por ser mais prática.



**Figura I-10** *Disposição molecular no condicionamento SSFCL.*

### c) *Confinamento SSFCL*

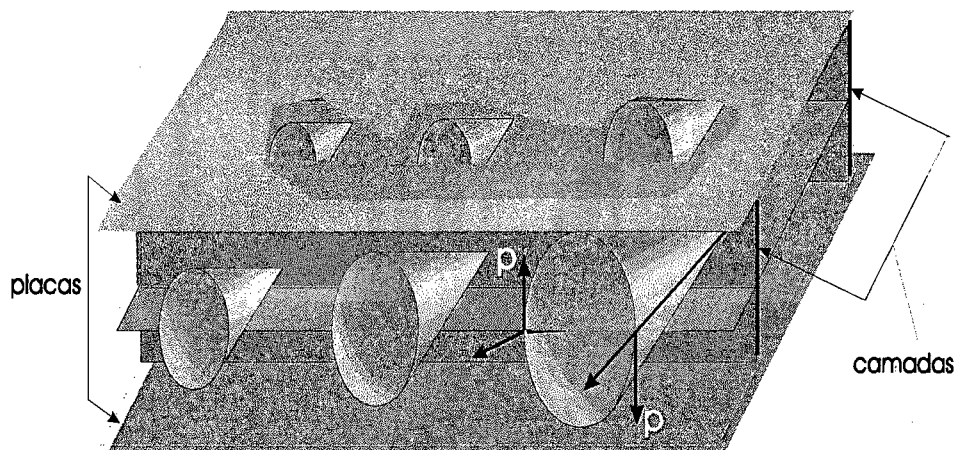
A caracterização de um sistema físico envolve o conhecimento de suas propriedades através de medidas feitas sob certas condições.

No caso da medida da polarização espontânea macroscópica, como já foi dito, a hélice deve desenrolar-se. Para que isso ocorra, o comprimento  $Z_{C^*}$  do passo deve ser maior do que a distância  $d$  que separa as placas da “celinha”. Isso resulta numa desorientação das moléculas. Com as condições de contorno nas superfícies das placas, essa desorientação deve ser suprimida, para dar lugar a uma formação estabilizada e alinhada na amostra.

Na condição SSFLC, encontraram-se duas mudanças na comparação com modelo aceite (**Figura I-10**). Sendo uma na orientação das camadas em relação as placas (geometria “bookshelf”) e a outra, na disposição das camadas “dentro” das placas.(estrutura “chevron”)

(1) Geometria “Bookshelf”

As camadas estão arranjadas na perpendicular em relação as placas da “celinha”, semelhante a livros numa estante (**Figura I-11**).



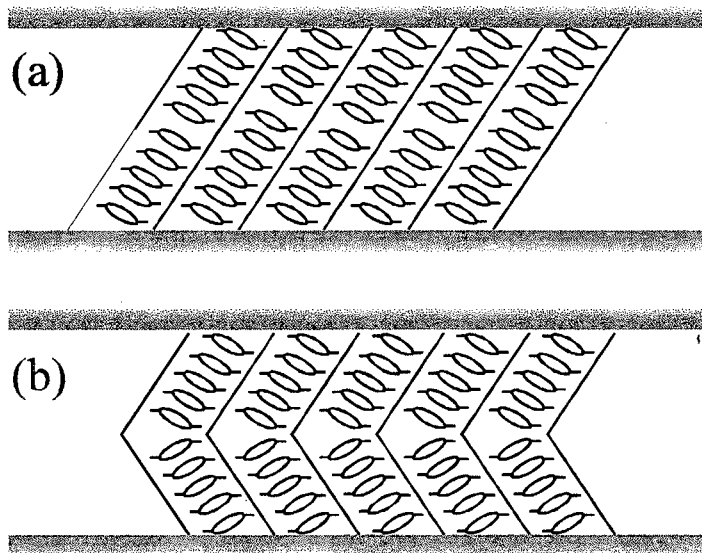
**Figura I-11** Na geometria “bookshelf”, as camadas estão dispostas perpendicularmente em relação as placas

(2) Estrutura “CHEVRON”

Na mesofase  $SmC^*$ , as camadas foram consideradas perpendiculares às superfícies das placas, mas pesquisas feitas nos últimos anos revelaram a existência de duas outras configurações possíveis, que são: a camada inclinada e a camada em forma de “chevron” (divisa,  $\langle \rangle$ ), conforme se mostra na **Figura I-12**. Se explica, que essas disposições acomodam melhor as camadas contidas entre as placas de vidro, da mesma maneira que as moléculas se inclinam durante a transição  $SmA/SmC^*$ , ocasionando



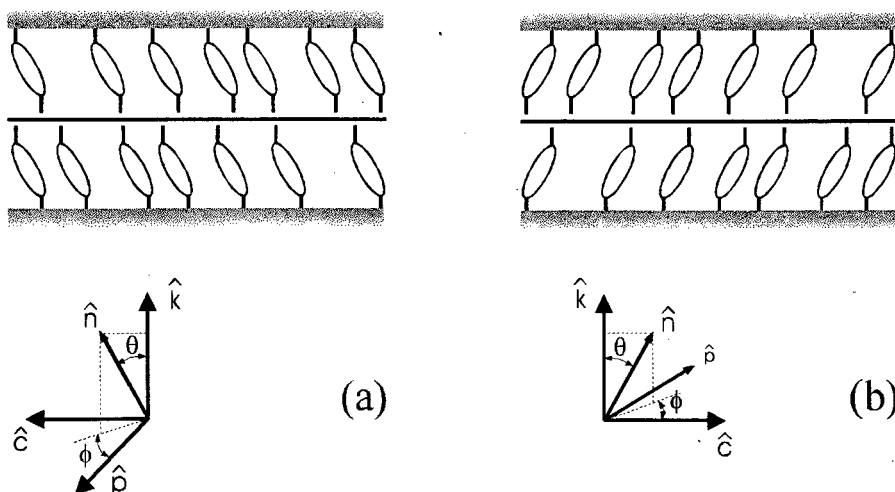
uma diminuição na espessura das camadas. Entretanto, não está claro como se comporta a estrutura durante e depois do chaveamento da polarização. É possível que o campo elétrico possa realinhar as camadas novamente<sup>(15)</sup>



**Figura I-12** *A espessura muito diminuta na mesofase esmética C, força uma acomodação não ortogonal das camadas em relação as placas. Em (a), a estrutura é denominada inclinada, em (b) de “chevron”.*

A polarização espontânea global ( $\vec{P}$ ) é diferente de zero na cela SSFLC, e se orienta perpendicularmente às placas. Num campo elétrico ( $\vec{E}$ ),  $\vec{P}$  e  $\vec{E}$  interagem e mudam o comportamento óptico da amostra, o que é conhecido como efeito **eletro-óptico**

No sistema molecular de cristal líquido ferroelétrico, na condição SSFLC, o diretor  $\hat{n}$  pode assumir dois (ou mais) potenciais de equilíbrio, que estão separados por uma barreira de potencial, que é devido às interações que ocorrem nas duas interfaces, constituídas pelas superfícies da amostra, e os lados internos das placas. Esses estados (nesse caso o *up* e o *down*) estão paralelos às superfícies e perpendiculares a  $\hat{p}$ , como mostra a **Figura I-13**, sendo  $\phi$  o ângulo descrito no plano da camada durante a troca de estado. Tal formação é facilmente perturbável por ação de campo elétrico e por variações nas condições de contorno<sup>(16)</sup>.



**Figura I-13** Representação de dois estados na celinha SSFLC: (a) up e (b) down.

Na ausência de campo elétrico, o sistema ocupa um dos estados. Quando é aplicado um pulso de polaridade inversa a de  $\mathbf{P}$ , e com intensidade suficiente para vencer a barreira de potencial, as moléculas precessionam (trajetória de menor energia) em torno do vetor  $\hat{\mathbf{k}}$ , permanecendo assim até que um novo pulso seja aplicado. Esse comportamento foi chamado de **efeito memória**.

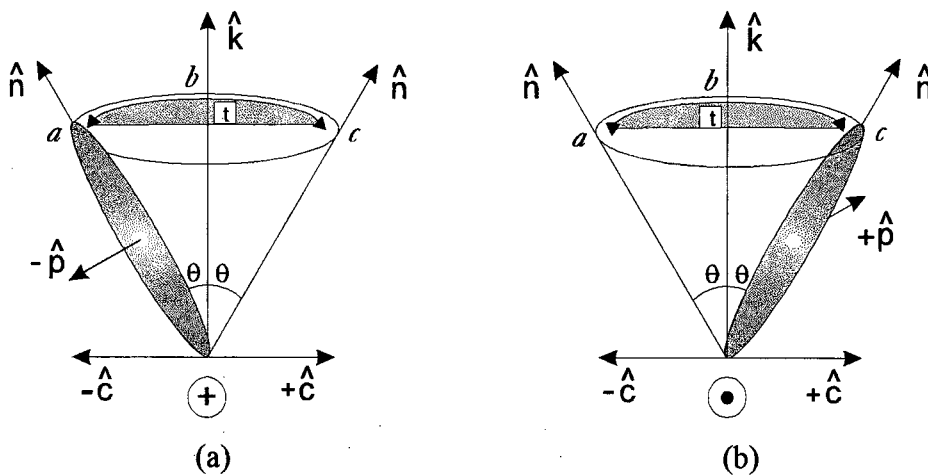
Portanto, dinamicamente, a transição só ocorre entre dois estados, explicando-se assim, a chamada biestabilidade<sup>(17)</sup>.

#### d) Método do Campo Reverso

Posterior à descoberta da ferroeletricidade em cristais líquidos, verificou-se a sua enorme contribuição na aplicação tecnológica, principalmente no que se refere à velocidade de chaveamento (da ordem de mil vezes maior do que a encontrada nos cristais líquidos clássicos), tornando a caracterização de novas substâncias ferroelétricas, através de medidas de parâmetros importantes, como: a polarização espontânea, tempo de resposta ( $\tau$ ), viscosidade rotacional ( $\eta$ ), ângulo do passo da hélice e o ângulo de inclinação do diretor  $\hat{\mathbf{n}}$ , extremamente importantes.

A medida da polarização espontânea em uma amostra não é feita em uma única molécula, mas sim, em um conjunto enorme delas, tornando o grau da orientação do sistema o fator de maior relevância na confiabilidade da medida.

O método do campo reverso, utilizado nesse trabalho, permite medir diretamente a polarização espontânea de uma certa amostra ferroelétrica, consistindo inicialmente na aplicação de um pulso (positivo ou negativo) de onda quadrada simétrica, com amplitude suficiente para vencer a barreira de potencial entre os dois estados (posição **a** e **c**) acessíveis às moléculas. De acordo com o modelo cinético (**Figura I-14**) vigente, quando vencida a barreira de potencial, as moléculas precessionam inclinadas de um ângulo  $\theta$ , em torno do vetor  $\hat{k}$ , até a troca de estado, depois de ter “percorrido” um certo intervalo de tempo  $t$ .



**Figura I-14** Na dinâmica de chaveamento, as moléculas podem ser encontradas em um dos seguintes estados; (a) "up" ou (b) "down".

Permanecem nesse estado durante um certo tempo, até que um novo pulso com o sinal contrário ao do anterior seja aplicado, fazendo as moléculas retornarem ao ponto **a**, sendo o tempo decorrido correspondente ao período da onda quadrada. Esse ciclo se repete até que a onda quadrada cesse. Pelo fato de possuírem polarização espontânea, as moléculas quando trocam de estado deslocam suas cargas, gerando assim uma corrente elétrica (ou corrente de polarização reversa,  $i_p$ ) global, que tem no

ponto **b** o seu maior valor. A carga total da polarização espontânea da amostra é aproximadamente o produto do dobro (as cargas estão distribuídas nas duas interfaces da celinha) da área (**A**) ativa pela polarização (**P**), logo, o valor da corrente  $i_p$  de reversão é, aproximadamente, a divisão entre a carga total de deslocamento pelo tempo **t**, em que sucedeu a transição (**Equação I-2**).

$$i_p \approx 2PA/t$$

### Equação I-2

Qualquer método de medida de polarização espontânea implica na medida da corrente transiente, que resulta das seguintes componentes: corrente de polarização reversa na amostra, corrente devido á capacitância ( $i_c$ ) e a corrente iônica ( $i_i$ ) fluuante. Logo, a corrente total consiste (**Equação I-3**):

$$I_{total} = i_p + i_c + i_i$$

$$I_{de\_fundo} = i_c + i_i$$

### Equação I-3

O sinal de resposta da onda quadrada aplicada na mesofase SmC\* é  $I_{total}$ , restando conhecer o valor da corrente de fundo,  $I_{fundo}$ , a qual pode ser determinada medindo-se o sinal de resposta na mesofase SmA. Com esses valores pode-se obter o valor de  $i_p$  e finalmente o valor de **P** (**Equação I-2**).

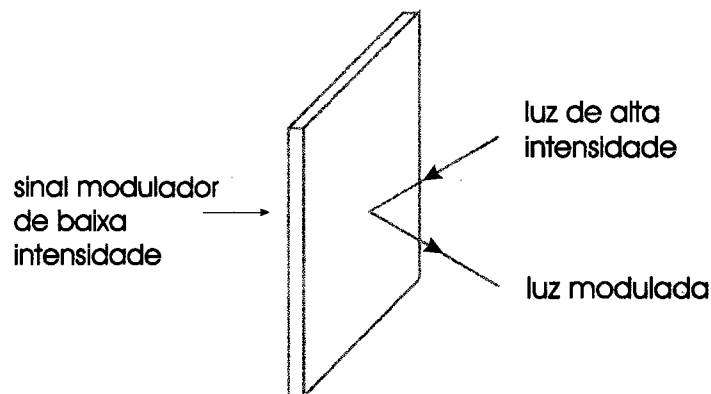
Esse experimento foi primeiramente utilizado em materiais do estado sólido em 1954<sup>(18)</sup> e introduzido nos cristais líquidos ferroelétricos por Martinot-Lagard em 1977<sup>(19)</sup>, estabelecendo o método mais direto para estudar o chaveamento em cristais líquidos de baixa condutividade elétrica, além de permitir o estudo simultâneo das propriedades elétricas e ópticas durante o chaveamento<sup>(20)</sup>.

Além do método de campo reverso para medida da polarização espontânea, há outras técnicas: do efeito piroelétrico, da ponte de capacitância ou ponte de Diamant, “shearflow” e a do espalhamento de luz em filme.

#### 4. Aplicações

Na maioria das discussões sobre o potencial de aplicação dos cristais líquidos ferroelétricos, estão as telas de mostradores e as portas lógicas dos computadores, tendo como principais vantagens o baixo custo, a confiabilidade, o pouco peso, e, nas telas planas, a fraca radiação, a baixa voltagem e baixa potência, e além disso possui, ao mesmo tempo, alta resolução e desenho ergonômico. As telas são constituídas de um grande número de pontos, os quais são controlados por circuitos eletrônicos, de complexidade crescente com o número de pontos. Os problemas técnicos são enormes, e aos poucos vão sendo resolvidos<sup>(21)</sup>.

Outra aplicação pouco conhecida mas de grande importância está na válvula de luz rápida<sup>(22)</sup> (Figura I-15), que consiste no controle de um feixe de luz por campo elétrico. Para isso, pode-se utilizar o efeito eletroclínico (comportamento eletroóptico na mesofase esmétrico A) ou a ferroeletricidade na mesofase SmC\*. Dependendo da voltagem aplicada, esse tipo de válvula pode permitir a passagem ou não da luz. Isto pode ser útil em instrumentos científicos, em iluminação estroboscópicas, na obtenção da televisão tridimensional, como também na indústria de mostradores.



**Figura I-15** *Válvula de luz*

## Capítulo II.

---

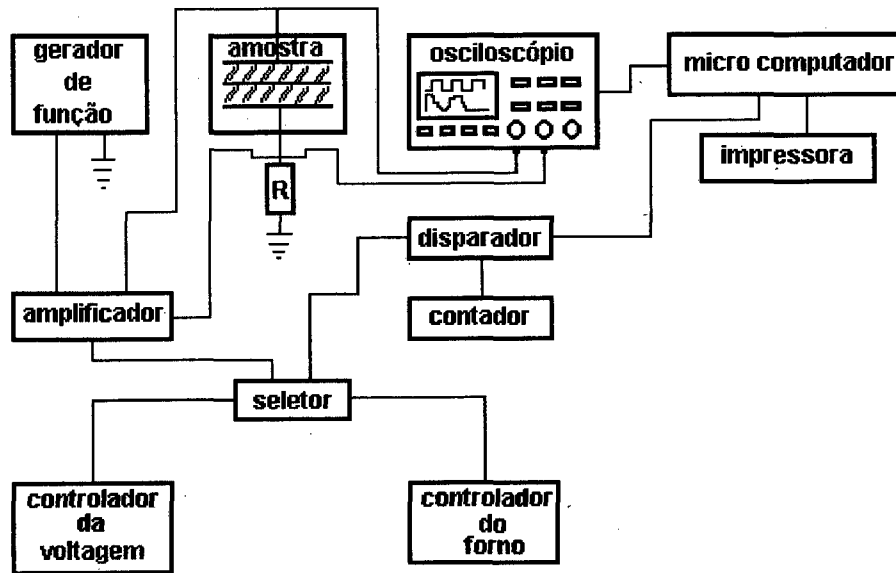
### A. *Método e Procedimentos*

#### 1. Sistema Experimental

O esquema experimental utilizado no presente trabalho é mostrado na **Figura II-1**. Este sistema permite medir automaticamente **P** em função da temperatura (**T**) e da voltagem (**V**), em cristais líquidos ferroelétricos. O circuito elétrico básico, corresponde a uma variante da ponte capacitiva de Sawyer-Tower<sup>(23,24)</sup>, utilizada para fazer medidas dielétricas no sal de Rochelle.

Conforme o esquema experimental (**Figura II-1**), o processo começa no gerador de funções, que possui três formas de ondas disponíveis para o uso, das quais, utilizou-se a onda quadrada. Um amplificador recebe o sinal do gerador, fornecendo na saída uma tensão máxima de 34V (pico a pico), quando aplicada na amostra, causa a reversão dos dipolos elétricos do cristal líquido ferroelétrico.

A corrente associada a esse processo é medida pela queda da voltagem no resistor **R**, que está ligado em série com o circuito (veja a **Figura II-1**). O sinal é observado na tela do osciloscópio de digital. Os sinais assim obtidos são transferidos para um microcomputador por meio de uma interface GPIB, e analisados com o auxílio de um programa de tratamento de dados (LabData).



**Figura II-1** *Esquema experimental para medida de polarização espontânea, em função da temperatura ou da voltagem.*

**a) Módulos do Esquema Experimental**

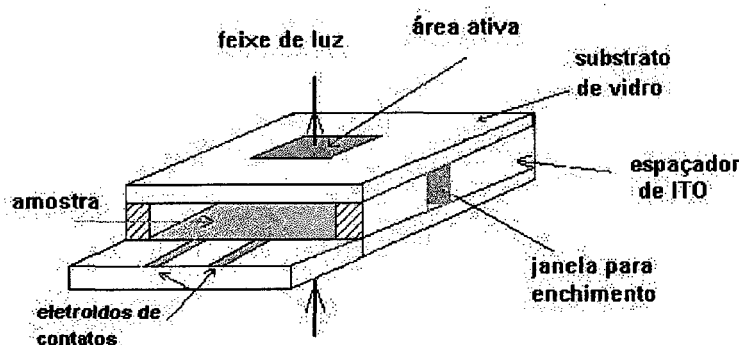
(1) "celinha"

Passamos, à seguir, para a descrição detalhada de cada módulo que compõe o sistema experimental.

O dispositivo (SSFCL, figura ii-2) de confinamento do cristal líquido, conhecido como "celinha", é constituído de duas placas retangulares de vidro dispostas paralelamente e unidas por um separador do tipo moldura, com  $4\mu\text{m}$  de espessura feito de  $\text{SiO}_2$ , envolvendo assim um certo volume chamado de "câmara". Nos dois lados opostos do separador há duas aberturas, que servem para o enchimento da "câmara" pelo processo de capilaridade, que envolvem as etapas que são descritas a seguir: Inicialmente, a amostra no estado cristalino é aquecida por uma estufa até a fase isotrópica, permitindo assim, retirar o ar contido na mesma, e em seguida, coloca-se a "celinha" na posição vertical com uma das janelas em contato com a amostra, aquecendo-a novamente até a temperatura isotrópica que, por capilaridade, preenche

uniformemente a “câmara” da “celinha”. Mas nem sempre isso acontece, devido principalmente a sujeiras na amostra, como por exemplo, pedacinhos de papel de filtro que podem obstruir a passagem do fluxo do cristal líquido. Se a obstrução for parcial, o enchimento é irregular, impossibilitando boas medidas.

Pode-se observar na **Figura II-2** a área ativa de “celinha”, constituída em uma região quadrada de lados medindo 6,1mm. As superfícies internas são revestidas por dois filmes: um filme condutor elétrico (ITO) e outro de poliamida, que contém as condições de contorno na sua superfície, que fica em contato com a amostra, com a finalidade básica de alinhamento das moléculas<sup>(25)</sup>.

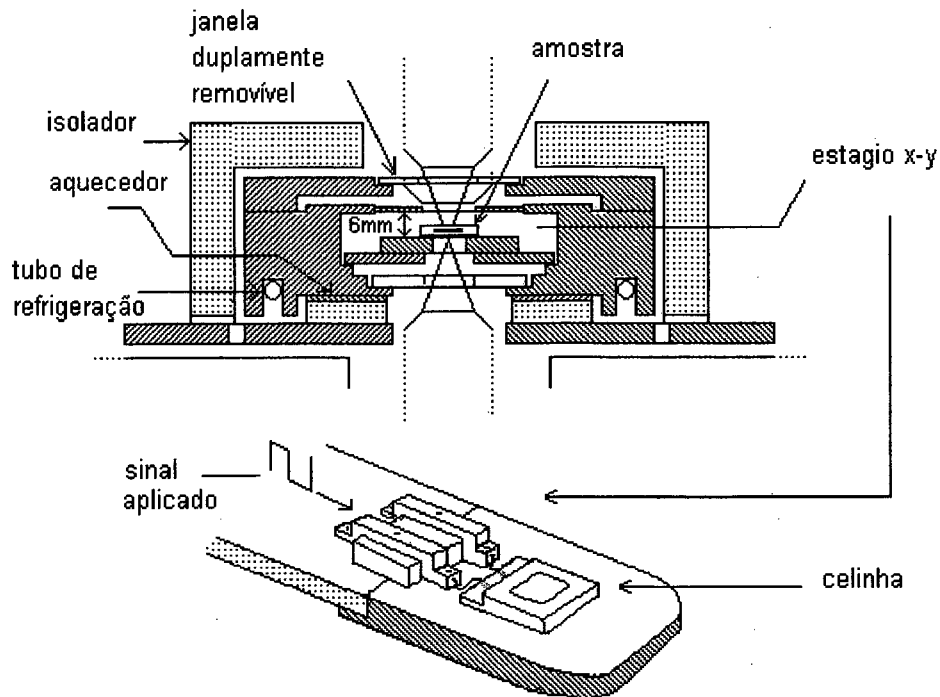


**Figura II-2** “celinha” utilizada na medida da polarização espontânea.

## (2) Forninho

O calor necessário para induzir a transição de fase no cristal líquido ferroelétrico contido na “celinha”, é fornecido por um forninho. Em nosso experimento usou-se um forninho, controlado por computador, (com a flutuação de 100mk para 100°C). A **Figura II-3a** mostra os detalhes internos do forninho e a **Figura II-3b** a disposição da “celinha” na chapa de aquecimento, a qual pode ser movimentada nas direções X e Y por dois micrômetros, de modo que pode-se observar toda a região ativa da amostra.





**Figura II-3** (a) Corte transversal do fornilho, (b) plataforma móvel de aquecimento.

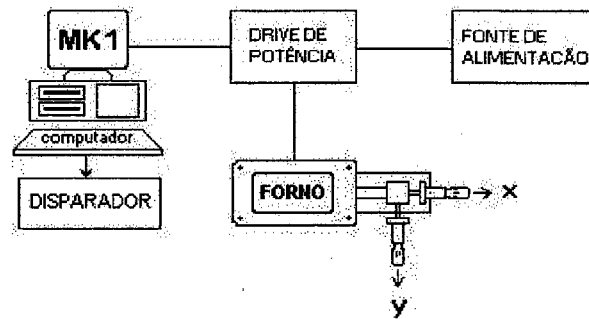
O conjunto “celinha”/fornilho foi instalado em um microscópio de polarização, para observação das transições de fases, bem como as atividades eletroópticas durante as medidas.

### (3) Controlador Automático da Temperatura

A variação controlada da temperatura (com a voltagem fixa em 16V), é executada pelo subsistema mostrado na **Figura II-4**, sendo este gerenciado pelo programa Pol21. As medidas são feitas no sentido decrescente da temperatura, se constituindo numa vantagem quando se trabalha com amostras termicamente instáveis.

O programa Pol21 é constituído dos seguintes passos;

- (1) Estabiliza a temperatura de partida (que depende da amostra) do forinho durante um intervalo de tempo de 5 minutos.
- (2) Repete  $n$  decrementos de  $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$  (definiu-se), sendo  $n$  o número de medidas feitas no intervalo de temperatura do experimento.

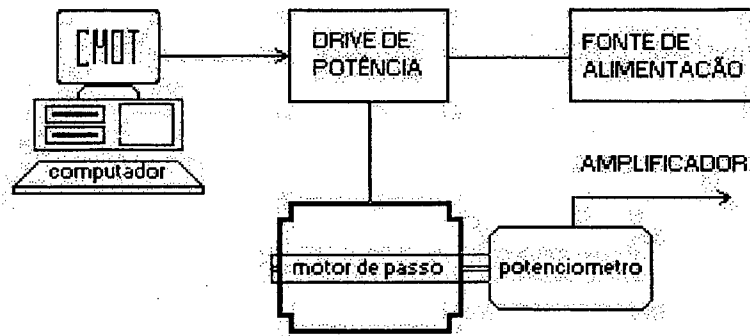


**Figura II-4** *Controlador automático de varredura linear da temperatura.*

No final de  $n$  medidas, pode-se verificar o erro acumulado de todos os decrementos na temperatura. No caso da amostra usada no experimento, obteve-se um erro que não ultrapassou  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  depois de 2700 decrementos (para maiores detalhes, veja anexo1)

#### (4) Controlador Automático da Voltagem

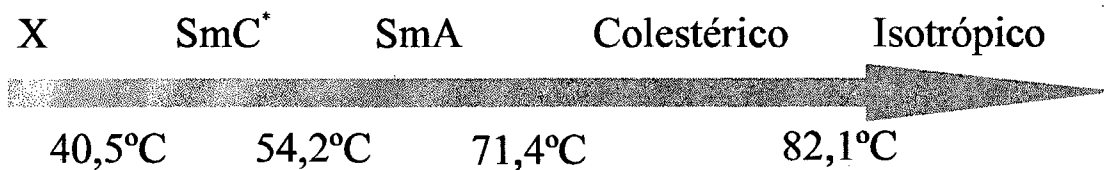
O subsistema de controle da voltagem tem como função, incrementar a amplitude da onda quadrada aplicada na amostra, à temperatura constante ( $44\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P$  máximo do composto teste). O esquema dessa unidade está mostrada na **Figura II-5** e o funcionamento do processo está descrito no anexo2.



**Figura II-5** *Controlador automático de varredura linear da voltagem.*

## 2. Amostra Teste

As medidas de polarização espontânea foram executadas, com o intuito de testar o sistema. Só foram feitas em um único composto, (chamado de amostra teste), o qual exibe as mesofases esmética A e esmética C entre as fases cristalina e líquido isotrópica, conforme está mostrado na **Figura II-6**, com as respectivas temperaturas de transição.



**Figura II-6** *Mesofases do composto teste*

## 3. Modelo Simples para a Amostra

### a) Descrição

O sinal obtido na medida da voltagem feita no resistor R, mostrado na tela do osciloscópio, tem uma forma complicada, o que torna difícil a sua análise teórica devido principalmente ao grande número de contribuições que estão envolvidas no sinal. Para contornar esse problema se faz o estudo em um modelo (**Figura II-7**) mais simples, isto é, sem a propriedade ferroelétrica<sup>(26)</sup>. Este modelo é um circuito elétrico, que pode ser considerado como um análogo da amostra, como mostra a **Figura II-7**. É constituído por um capacitor C (de capacitância em torno 1nF), ligado em paralelo a um resistor  $R_p$  (resistência interna da amostra), de alto valor, que representa o carácter dielétrico da amostra, (o valor deve estar na ordem de algumas dezenas de Megaohms) o que implica em baixa corrente de resposta. Um outro resistor  $R_s$  ( $4k\Omega$ ) está associado em série com relação a C e  $R_p$ , o qual representa a resistência dos contatos e da camada condutora. É através deste, também chamado de sensor, que passa a corrente I. Fazendo uso das leis de Kirchhoff, obtém-se a seguinte equação (**Equação II-1**) diferencial da corrente I:

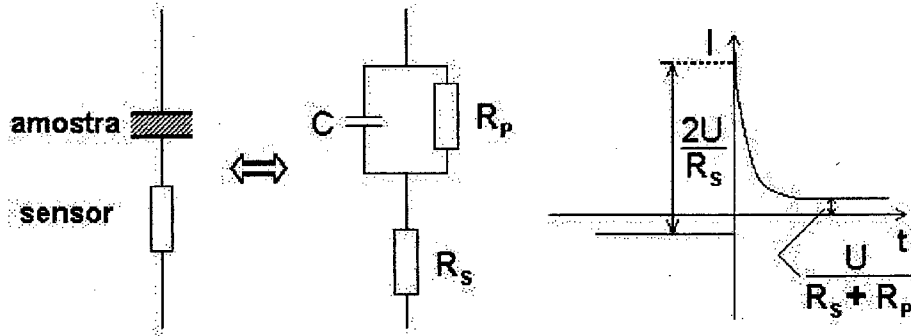
$$CR_s \frac{dI}{dt} + \frac{R_s + R_p}{R_p} I = \frac{U}{R_p} + C \frac{dU}{dt}$$

**Equação II-1**

onde U é a voltagem aplicada.

Pode ser obtida, por séries de Fourier, uma solução aproximada em I para essa equação, com a voltagem U assumindo qualquer valor. Na amostra ferroelétrica, I equivale a corrente de fundo no sinal de resposta. Acoplar esse circuito ao da amostra, possibilita a obtenção da corrente da polarização espontânea sem a necessidade de se ir até a mesofase SmA (como foi nas medidas realizadas), para determinar  $I_{\text{fundo}}$ . Isso corresponde a um aperfeiçoamento do aparato experimental, que é descrito com maiores detalhes no capítulo IV (tópico sugestões); no presente trabalho. Também, esse sistema pode ser útil para o estudo do comportamento do chaveamento eletroóptico, com diferentes tipos de curvas (P x T ou P x V), em regime de alta frequência (na ordem de MHz). Além disso, o sistema permite observar o pouco

conhecido efeito **electroclínico**, que tem alta frequência de chaveamento (na ordem de algumas centenas de Ghz):



**Figura II-7** Circuito elétrico equivalente, e a resposta ao passo  $2U$  da onda quadrada em  $t = 0$ .

### b) Análise da Dinâmica do Modelo

Entre as possíveis formas de ondas para tal experimento, escolhe-se a quadrada, pelo fato desta possibilitar uma melhor separação dos diferentes componentes do sinal de resposta. Tais componentes são as correntes elétricas na amostra, que provém do experimento. No modelo,  $R_p$  representa analogamente, a resistência de uma das componentes, a corrente iônica ( $i_i$ ), esta corrente deve ser pequena devido ao alto valor de  $R_p$  (veja o anexo 3, para maiores detalhes).

Como se trata de uma onda simétrica (+E e -E) sendo aplicada nesse circuito, a cada inversão de polaridade do campo elétrico de potencial  $U$ , o capacitor responde de maneira à descarregar-se num regime exponencial decrescente, sendo a corrente expressa por  $I_c = 2U/R_s$ , onde  $U$  é a voltagem e  $R_s$  o resistor sensor. Como não existe dielétrico perfeitamente isolante, sempre há uma corrente iônica no capacitor, mas no modelo apresentado esta é considerada desprezível, por ser muito menor que a corrente em  $R_p$ . A corrente iônica que passa no circuito é constante e linear, expressa por  $I_I = U/(R_s + R_p)$ . Quando  $R_p$  é grande, a constante torna-se pequena, e a curva de resposta relaxa ao longo do eixo do tempo, com  $I$  tendendo a zero. Com relação ao valor de  $R_s$ , este não pode ser muito grande, pois tornaria a relaxação muito lenta,

dificultando a visualização do sinal na tela do osciloscópio. A faixa de tempo para observação da curva na tela do osciloscópio, deve ser da ordem de microsegundos.

Nesse ponto, se dá início a descrição dos procedimentos utilizados na realização do objetivo já descrito no presente trabalho.

O primeiro procedimento está no preenchimento da “celinha”, com o composto teste, utilizando o processo por capilaridade, seguindo-se com o teste de resistência dielétrica, o qual deve apresentar um valor acima de  $40M\Omega$ . Feito isso, segue-se com a instalação elétrica da “celinha” na chapa móvel do forninho, já adaptado no microscópio. Terminada esta etapa, parte para o estágio de aquecimento, o qual é controlado durante a realização das medidas pelo programa Pol21. Preliminarmente, o forninho é controlado manualmente, com o objetivo de ajustar os parâmetros (somente os necessários na presente aplicação) do osciloscópio, a fim de permitir a observação completa do sinal na tela, durante as tomadas de medidas. Isso é feito da seguinte maneira, faz-se variar a temperatura, desde a mesofase esmético C\* até a mesofase esmético A, tantas vezes quanto forem necessárias, até o acerto satisfatório dos parâmetros. Termina-se, a preparação do sistema para efetuarem-se as medidas, rodando o programa LabData.

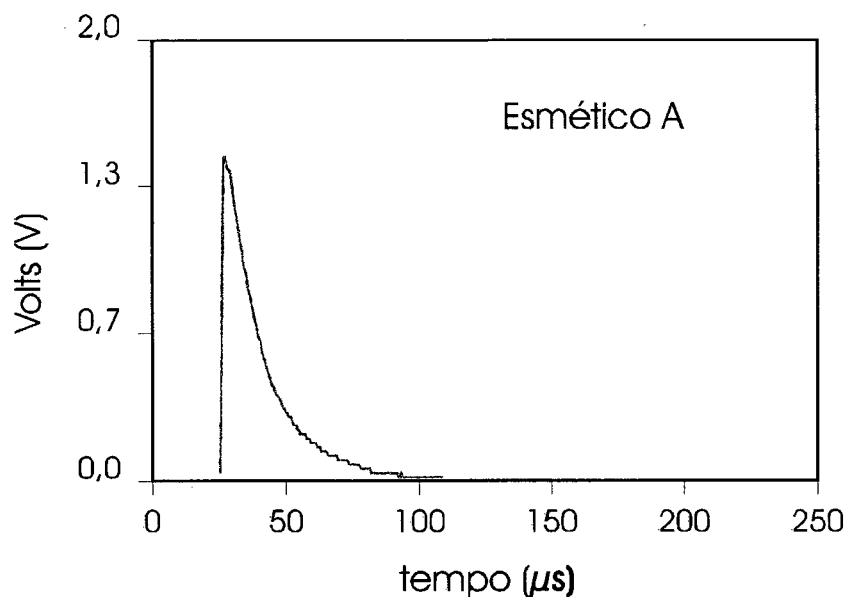
#### **4. LabData**

O programa é concebido especialmente para as seguintes finalidades: calcular e apresentar na forma de gráficos; a polarização espontânea, o tempo de resposta e a viscosidade rotacional (veja anexo 4).

#### **5. Processo de Medida**

##### ***a) Sinal de Resposta na Mesofase SmA***

Inicia-se rodando o programa Pol21, cujo primeiro passo consiste na estabilização da temperatura da amostra em torno de  $71\text{ }^{\circ}\text{C}$  (SmA da amostra teste). Quando atingido esse valor, o sinal de resposta ao campo elétrico aplicado na amostra apresenta a seguinte forma na tela do osciloscópio (**Figura II-8**):



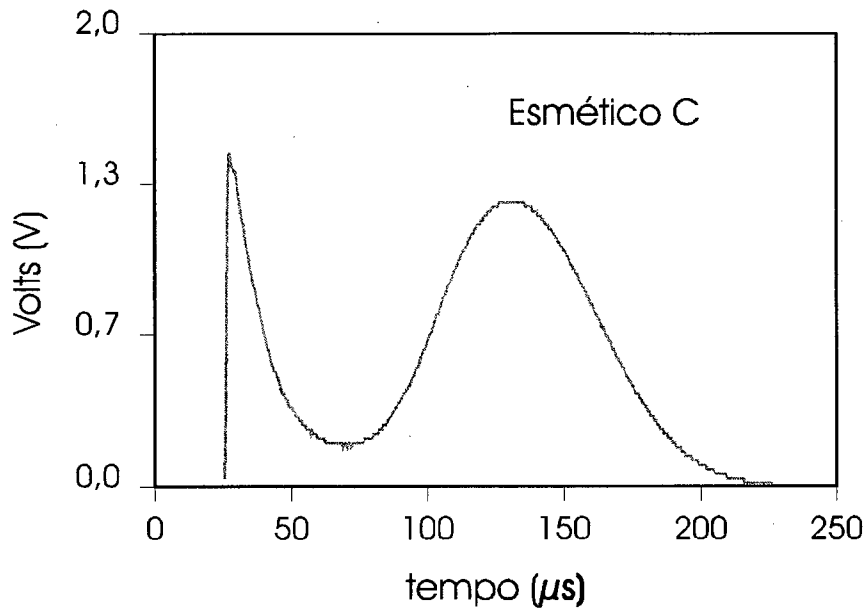
**Figura II-8** *Sinal de resposta a onda quadrada, sem o pico característico da polarização espontânea.*

Como é de se esperar, esta mesofase não apresenta polarização espontânea (nenhum pico). Nota-se também, que a curva relaxa até próximo a voltagem zero, o que possibilita uma melhor separação dessa componente, no sinal de resposta obtido na mesofase SmC\*. O nível dessa curva, depende da condutividade elétrica na amostra, a qual aumenta com temperatura. Segue-se com a “leitura” do sinal na memória do osciloscópio, sendo transferido via GPIB, para a memória do computador.

#### ***b) Sinal de Resposta na Mesofase SmC\****

Depois de obtido o sinal isento de pico, inicia-se a varredura do intervalo de temperatura da mesofase SmC\*, na amostra teste. Além de determinar-se o maior valor de **P**, levanta-se o comportamento de **P** em função da temperatura. Nesse processo, uma vez estabilizada a temperatura na mesofase SmA (71°C), começa a sua diminuição, constantemente com intervalos de 0,01 °C, até atingir 44 °C (mesofase SmC\*, do composto teste).

Na temperatura de 44 °C, o valor do pico é máximo, isto é, a polarização espontânea tem o maior valor na mesofase SmC\*, constituindo-se no valor representativo de **P** para a amostra teste. O sinal de resposta obtido nessa temperatura pode ser visto na **Figura II-9**.

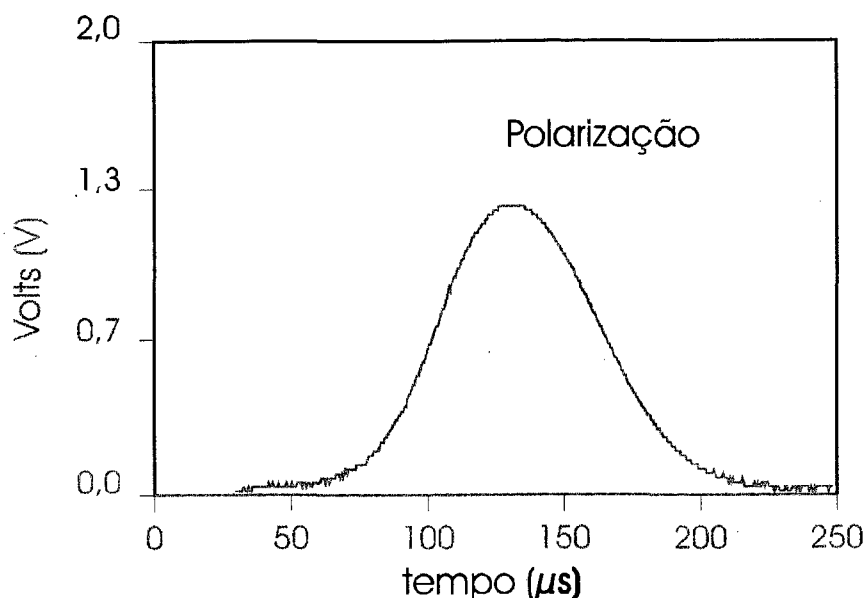


**Figura II-9** *Sinal de resposta a onda quadrada, no qual se observa o pico devido a polarização espontânea.*

**c) Sinal da Polarização Espontânea**

O gráfico da **Figura II-9** é transferido para o computador, onde encontra-se instalado o programa LabData, que inicialmente faz a separação entre o sinal da voltagem correspondente à corrente de pico, e o sinal da voltagem correspondente a corrente de fundo. Tal processo consiste em subtrair da área do gráfico (**Figura II-9**), a área do sinal de fundo (**Figura II-8**), no mesmo intervalo tempo, obtendo assim, o pico da voltagem que corresponde a corrente de **P**, como mostra a **Figura II-10**.





**Figura II-10** Sinal de voltagem da reversão do campo elétrico.

O passo seguinte do LabData, consiste em calcular a área sob a curva da **Figura II-10**, no intervalo de tempo conveniente (no caso, de 0 à  $250 \times 10^{-6}$   $\mu$ s). Da **Equação I-2** chega-se a **Equação II-2**, da qual se obtém diretamente a polarização espontânea,

$$P = \frac{1}{2AR} \int V dt$$

**Equação II-2**

onde **A** é a área ativa do chaveamento da amostra, **R** o resistor sensor, **V** a voltagem medida em **R** e **dt** o elemento de tempo.

A integral é feita numericamente pelo LabData que utiliza a **Equação II-3**.

$$y(i) \cong \frac{\sum_{j=0}^i [\mathbf{x}(j-1) + 4\mathbf{x}(j) + \mathbf{x}(j+1)] * dt}{6}$$

**Equação II-3**

## Capítulo III.

---

### A. *Resultados e Discussões*

#### 1. **Condições Experimentais**

Os parâmetros do sistema de medida do qual se obtiveram os resultados, que são mostrados no decorrer desse capítulo, estão listados abaixo com os seus respectivos valores.

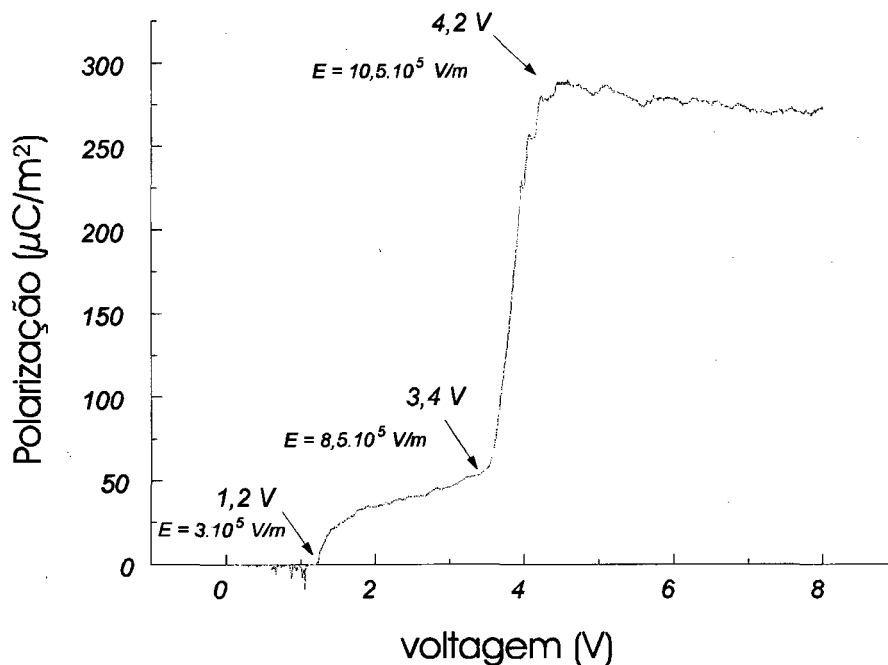
Frequência	1,0 Hertz
Amplitude	16,0 Volts
Volts/divisão	0,5 V/d
Segundos/divisão	50 $\mu$ s/d
Esmético A	71 °C
Esmético C*	44 °C

#### 2. *Polarização em Função da Voltagem*

Um procedimento importante quando se efetuam medidas de polarização espontânea é aplicar antes uma voltagem suficiente para saturar **P**, isto é, para alinhar os dipolos em um dos estados, “up” ou “down”. Para decidir se um composto **FLC** tem possibilidade de ser aplicado na prática, suas características relevantes para tal,

devem ser conhecidas. Uma delas é a voltagem de saturação de **P**. Assim, torna-se necessária a obtenção do valor de **V** que satura **P**.

Na **Figura III-1** está mostrado o gráfico do comportamento de **P** em função de campo aplicado na amostra para  $T = 44\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Verificou-se que quando  $V = 4,2$  volts a saturação de **P** é obtida, confirmando que a voltagem utilizada no experimento é suficiente (16 volts).



**Figura III-1** Polarização versus voltagem para  $T = 44\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A compreensão do comportamento de **P** em função de **V**, como está mostrado na figura acima, está na análise da dinâmica de chaveamento das moléculas nos estados “up” e “down”, feita no modelo cinético, sob ação da onda quadrada. Supondo-se que todas as moléculas estejam estado “up”, se faz a seguinte análise:

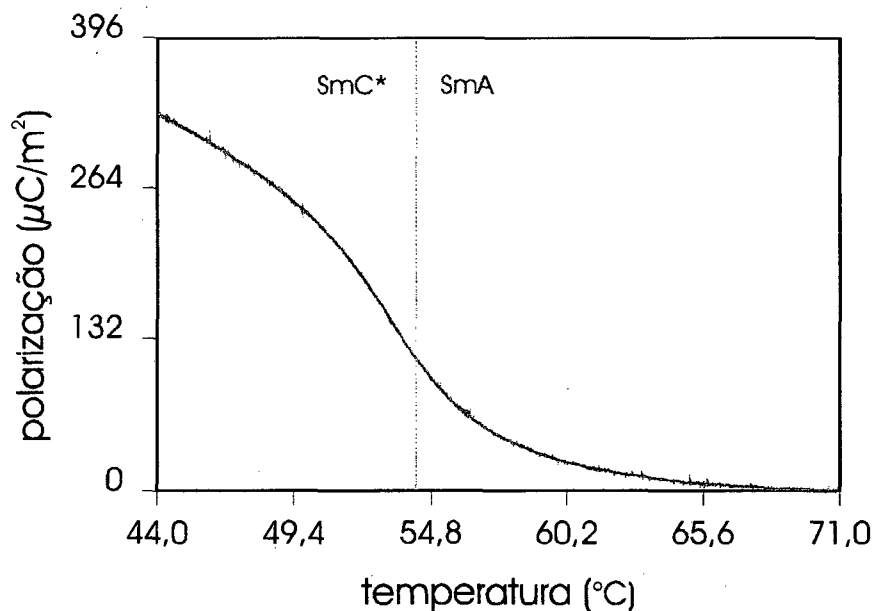
Se observa na **Figura III-1**, que em baixa voltagem (de 0 até 1,2 volts), as moléculas tendem a permanecer no estado “up”, porém, a estabilidade nesse estado começa a diminuir a partir de 1,2 volts, quando se dá início a movimentação para troca de estado. Esse movimento permanece oscilante pelo fato de que a voltagem não é

suficiente para efetuar a troca de estado, isto é, as moléculas recebem impulsos que não são suficientes para vencerem a barreira de potencial que a separam do estado “down”. Essa dinâmica permanece até que a voltagem aplicada vença tal barreira. Isso acontece quando  $V$  atinge 3,4 volts, é a partir desse valor que ocorre a troca de estados. Passa assim, a existir um regime dinâmico de chaveamento, que se mantém até que cesse a onda quadrada.

Aumentando a voltagem, chega-se a 4,2 volts, próximo a esse valor ocorre a saturação de  $P$ , da amostra teste, isto é, a partir desse ponto,  $P$  tende a se tornar constante em média com  $V$ .

### 3. Polarização em Função da Temperatura

A polarização espontânea em função da temperatura está mostrado na **Figura III-2**.



**Figura III-2** Polarização versus temperatura para  $V = 16$  volts.

Se observa, no gráfico da **Figura III-2**, o comportamento de **P** em função da temperatura<sup>(27)</sup>. Esta amostra apresentou um valor muito expressivo para **P**, que se mostrou relevante no sentido de obtenção de uma melhor visualização gráfica. O maior valor de **P** ( $3,4 \times 10^{-4} \text{ C/m}^2$ ) foi obtido na temperatura de 44 °C na mesofase SmC\*, o qual é alto, quando comparado com os valores de outros compostos, já publicados<sup>(28)</sup>. Nota-se que **P** decresce rapidamente quando a temperatura se aproxima de 54,2 °C, transição das mesofases SmC\* - SmA<sup>(29)</sup>, mas ocorre algo diferente do esperado, a curva não termina próximo ao ponto de transição<sup>(30)</sup>, e sim longe deste, na mesofase SmA (71°C). Tal desvio de comportamento (acima de 54,2 °C) de **P**, é devido ao sistema de medida, que pode ser corrigido no programa LabData.

A principal fonte de erro no valor de **P** está na qualidade do alinhamento da amostra. No presente trabalho não se conseguiu obter um bom alinhamento, por isso não se buscou determinar o grau do erro para os resultados aqui apresentados.

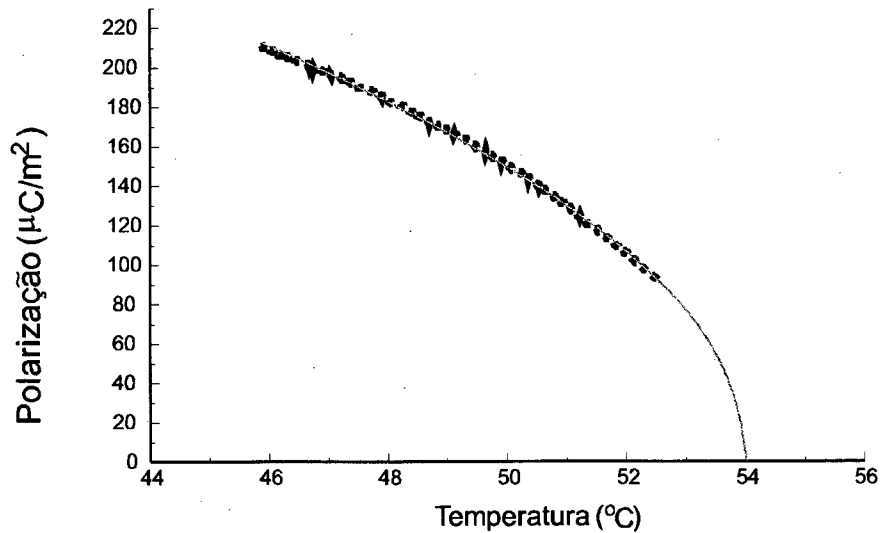
#### 4. Expoente Crítico

A relação entre a polarização espontânea e a temperatura foi também investigada, de acordo com a lei de potência (**Equação III-1**)<sup>(31)</sup>.

$$P = A \left( T_{S_C^* - S_A} - T \right)^\beta$$

**Equação III-1**

O valor do expoente crítico ( $\beta$ ) foi calculado a partir do ajustamento (**Figura III-3**) dos pontos experimentais pelo método dos mínimos quadrados para a **Equação III-1**, onde  $T_{S_C^* - S_A} = 54,2$ , obtendo-se assim  $\beta = 0,507$ , valor compatível com a teoria de campo médio. Deve ressaltar também, que somente foram considerados, os pontos experimentais na mesofase SmC\*, na avaliação de  $\beta$ .



**Figura III-3** *Curva dos pontos experimentais com a respectiva curva de ajustamento, obtida pela lei de potência.*

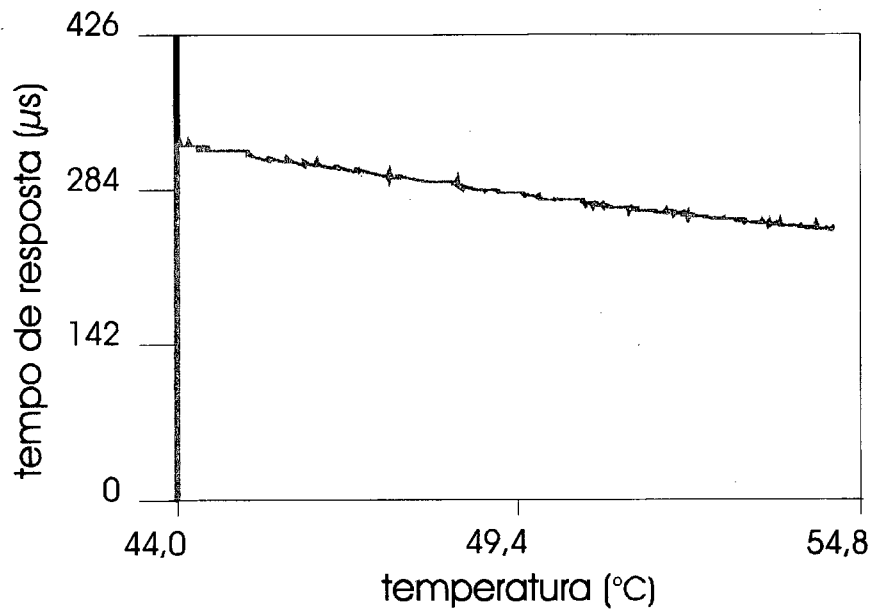
### 5. Tempo de Resposta em Função da Temperatura

O esquema experimental descrito no presente trabalho, não é somente útil na obtenção de informações sobre **P** mas, também serve para o estudo da posição do pico da corrente, no eixo do tempo. Define-se o tempo de resposta  $\tau$  como sendo o intervalo de tempo compreendido entre posição inicial e o pico no sinal de resposta. Através de um modelo simples (considerando o mecanismo de chaveamento) se obtém a **Equação III-2** para  $\tau$ ,

$$\tau = \eta / P \cdot E$$

**Equação III-2**

onde  $\eta$  é alguma viscosidade rotacional efetiva. Na **Figura III-4** está apresentada a dependência de  $\tau$  com a temperatura para voltagem constante (16V) da onda quadrada aplicada.



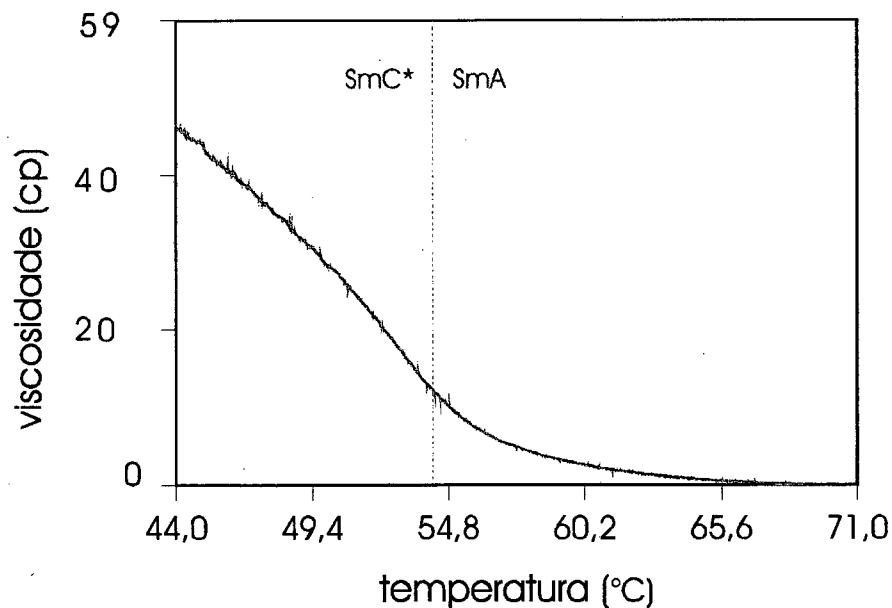
**Figura III-4** *Comportamento do tempo de resposta  $\tau$  da amostra teste em função da temperatura.*

O gráfico está de acordo com o esperado, com o tempo de resposta decrescendo com T na mesofase  $\text{SmC}^*$ , Isso é fácil de entender; as moléculas ficam mais “livres” com o aumento de T, portanto chaveam mais rapidamente.

## 6. Viscosidade Rotacional

A noção desse importante parâmetro macroscópico, advém do estudo dos modelos dinâmicos para o chaveamento ferroelétrico, na mesofase  $SmC^*$ , com referência ao movimento de precessão<sup>(32)</sup>.

No presente trabalho obteve-se o valor estimado de  $\eta$  utilizando-se a Equação III-2. Na Figura III-5, é apresentado o seu comportamento em função da temperatura.



**Figura III-5** Viscosidade efetiva  $\eta$  em função da temperatura.

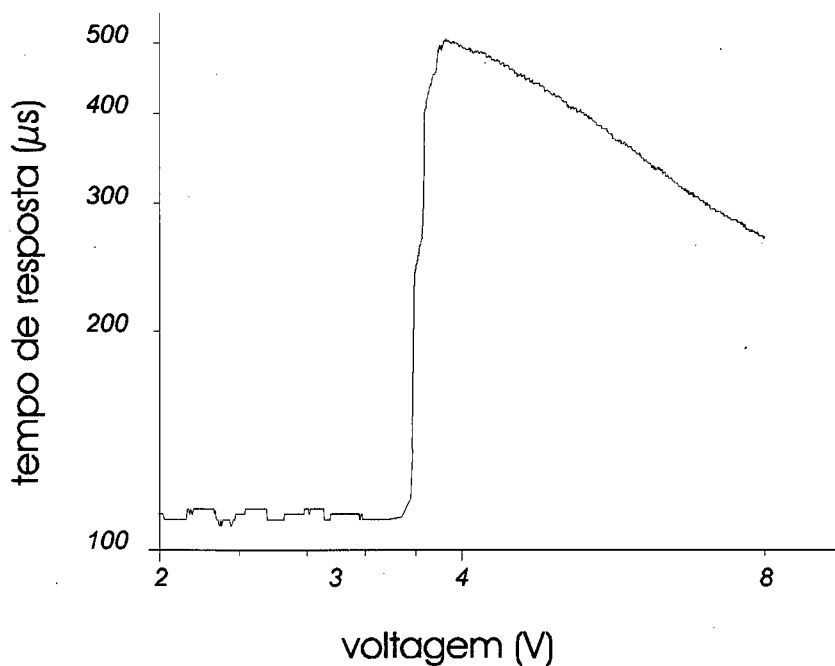
As interações entre as moléculas e as superfícies de contorno vão se tornando cada vez mais débeis ao passo que  $T$  cresce, portanto,  $\eta$  diminui com  $T$  na mesofase  $SmC^*$ . Nota-se na Figura III-5, que a curva não passa próximo ao ponto de transição, como  $\eta$  foi obtido de **P**, se espera este comportamento.



O mais importante parâmetro que entra no cálculo de  $\eta$  é  $\tau$ , o qual corresponde à semi largura da corrente de pico, sendo este o fator de maior incerteza, já que a posição do pico no eixo do tempo é mais complicada de ser avaliada. Refinamentos incluem considerações dos efeitos elásticos (condições de contorno), torque dielétrico, flutuações e o ângulo das camadas<sup>(33)</sup>.

### 7. Tempo de Resposta em Função da Voltagem

Pelo modelo simples, o tempo de resposta decresce linearmente com a voltagem aplicada na amostra, isto é,  $\tau$  é proporcional  $V^{-1}$ . Mas não é isso que se vê no caso do regime de voltagem por nós estudado, portanto a Equação III-2 é uma aproximação do valor medido de  $\tau$ . Veja a **Figura III-6**, a qual é um gráfico *dilog* de  $\tau$  versus V.



**Figura III-6** Um gráfico *dilog* do tempo de resposta  $\tau$  em função da voltagem aplicada.

### 8. Gráfico 3D de P em Função da Temperatura e da Voltagem

Torna-se útil a construção de um gráfico em 3D para o desenvolvimento de P em função de T e V. Semelhante superfície é mostrada na **Figura III-7**.

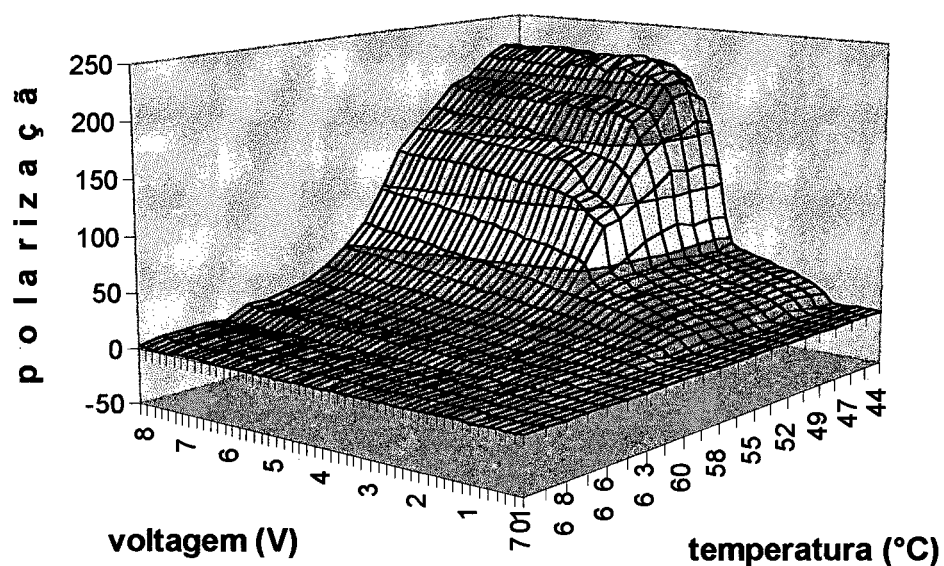
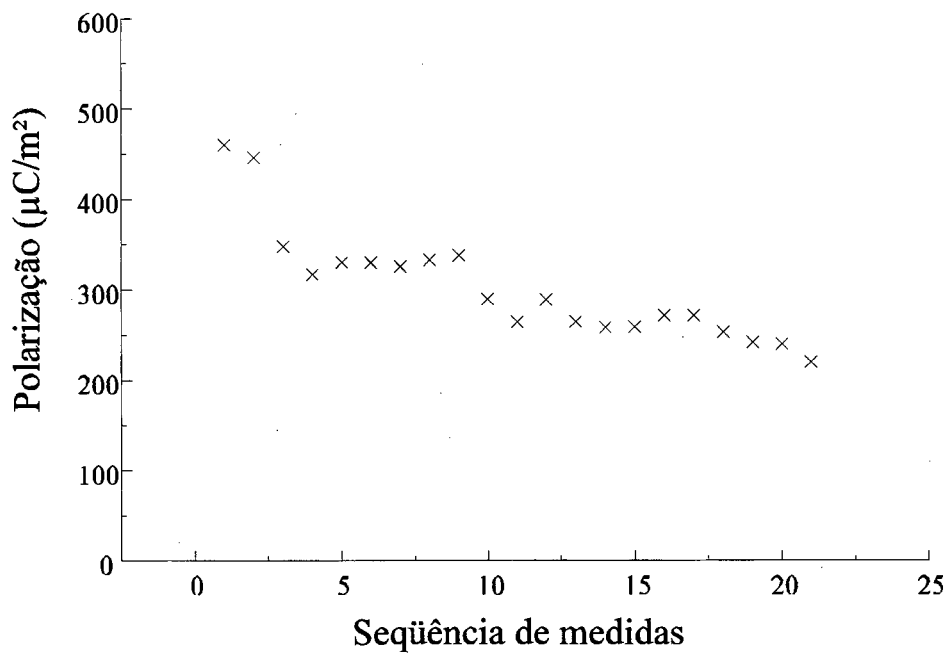


Figura III-7 Gráfico 3D de P na dependência de T e V.

Nota-se que o gráfico da **Figura III-7** é constituído por famílias de isotermas e equipotenciais, pode ser visto a região na vizinhança da transição SmC\*-SmA e também a região em que as moléculas estão na eminência de chaveamento.

### 9. Decomposição da Amostra em Função da Seqüência de Medidas

No campo da aplicação, as exigências aos compostos ferroelétricos são maiores do que nas pesquisas científicas, no que tange aos parâmetros macroscópicos (como;  $P$ ,  $\eta$ ,  $\tau$  e outros), sendo uma delas a estabilidade química. Através das seqüência de medidas<sup>1</sup>, feitas na amostra teste, possibilitou-se levantamento de um gráfico à respeito da decomposição química, como mostra a **Figura III-8**.



**Figura III-8** *Gráfico que expressa a decomposição da amostra em função do número de medidas*

<sup>1</sup> Nesse caso cada medida equivale a tomada de 2700 pontos na mesofase SmC\*, do composto teste

## Capítulo IV.

---

### A. Conclusão

Extensivas medidas de  $P$  têm sido feitas em cristais líquidos ferroelétricos, com a utilização de vários métodos experimentais, com os resultados destes se mostrando consistentes entre si. Porém, a resolução gráfica de  $P \times T$  até então, não permitia ver com detalhes o comportamento de  $P$  nas proximidades da temperatura crítica ( $T_C$ ) da transição  $SmC^* - SmA$ , bem como a evolução de  $P$  com a voltagem.

No presente trabalho desenvolveu-se um sistema automatizado, com o propósito principal de obter melhores medidas da polarização espontânea em tais materiais (como também, recursos para plotagem, leitura e impressão das curvas de  $P$ , em função da temperatura ou da voltagem).

A automatização que envolve as partes de aquisição e processamento de dados, permite a obtenção de um número apreciável de pontos do parâmetro  $P$ , implicando assim em um aumento da precisão das medidas. Portanto, os gráficos obtidos por tal sistema, mostram uma melhor definição nas vizinhanças da  $T_C$  e na voltagem limiar, que é de grande relevância na comprovação de teorias físicas para esses materiais, além disso, possibilita também a construção de gráficos tridimensionais ( $P \times T \times V$  ou  $\eta \times T \times V$ ), a otimização do tempo de medida e a mensuração no sentido reverso da temperatura.

Dessa maneira, se consegue um melhor conhecimento de  $P$ , o que tem implicações diretas na seleção de novos compostos em termos quantitativos e qualitativos, para uma melhor performance nas suas aplicações práticas.

A medida de  $P$  pode ser feita em outras classes de cristais líquidos ferroelétricos tais como as dos epoxi quirais e dos ésteres lácticos<sup>(34)</sup>. Como o sistema permite trabalhar com onda triangular, torna-o também apto para medidas de  $P$  em compostos da classe dos polímeros ferroelétricos.

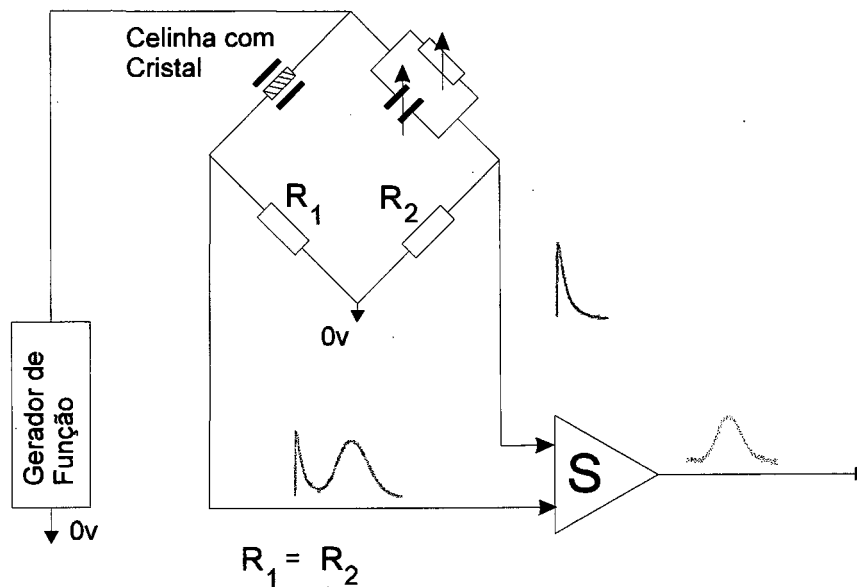
Pode também servir para o estudo do mecanismo de chaveamento molecular em cristais ferroelétricos de baixa condutividade elétrica. Permite também uma avaliação simultânea das propriedades ópticas e elétricas durante o chaveamento, em especial o “efeito eletroclínico” na mesofase SmA.

O presente trabalho constituiu-se no aperfeiçoamento de um esquema concebido para a medida de  $P$ , que está seguramente estabelecido. Há melhorias a serem feitas, algumas das quais estão listadas no tópico de sugestões do presente capítulo.

## ***B. Sugestões***

### **1. Aperfeiçoamento do Esquema de Medida de $P$ .**

Um dos problemas usualmente encontrado, foi a dificuldade na delimitação da área do sinal de fundo no eixo do tempo. Como já foi descrito, a solução tomada para esse problema envolve a obtenção do sinal de fundo na mesofase SmA, o que traz alguns inconvenientes, caso a temperatura nesta mesofase seja alta e a amostra constituir-se de uma base de Schiff. Uma solução adequada está na associação do circuito experimental, com um outro circuito, sendo este equivalente à “celinha”, obtendo-se ao mesmo tempo, tanto a corrente de resposta como a corrente de fundo, das quais se obtém a corrente de pico que interessa. O esquema está mostrado na **Figura IV-1**.

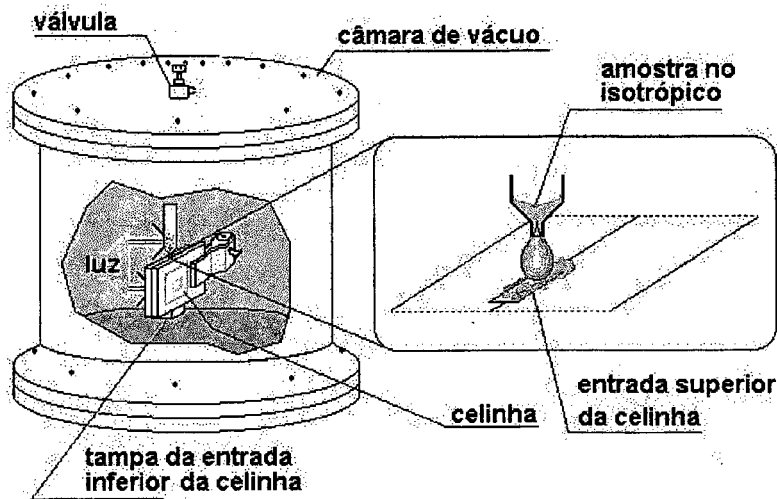


**Figura IV-1** Diagrama de bloco do circuito elétrico para medida de P, usando a ponte de Diamant.

O dispositivo, mostrado na figura 1, consiste basicamente de uma ponte de Diamant, que é composta de uma “celinha”, de um circuito que simula a corrente de fundo e mais os resistores  $R_1$  e  $R_2$ . O circuito S tem a função de processar eletronicamente a subtração da corrente de fundo da corrente gerada na amostra, durante o chaveamento

## 2. Preenchimento da “celinha”.

O enchimento da “celinha” mostrou-se difícil em termos de obtenção de homogeneidade em toda a câmara; tal situação prejudica as medidas feitas na mesma. O método de enchimento por capilaridade não é eficiente quando há impurezas na amostra de dimensões comparáveis à entrada na “celinha”, que obstruem a sua passagem. Um outro método que força a passagem e que possibilita um melhor enchimento, é o do vácuo. Um dispositivo baseado nesse método é apresentado na **Figura IV-2**.



**Figura IV-2** *Dispositivo para o preenchimento da "celinha", pelo método de vácuo.*

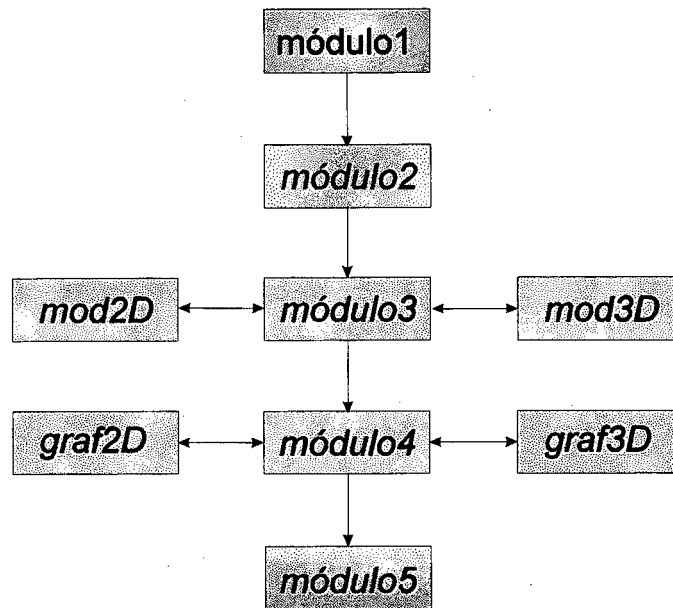
### 3. Programa LabData.

#### a) *Modificações Gerais*

##### **Fluxograma:**

- Desenvolver uma interface única de controle ("interface global"), que possibilite acessar diretamente qualquer um dos módulos que fazem parte do sistema, dispondo assim, de uma total visualização do processo, o que permite acessar os controles em qualquer momento da execução.
- Durante o trabalho experimental, mostrou-se viável a implementação, no programa, de uma interface 3D além da já existente (2D). Para isso, há necessidade de dividirem-se os módulos em dois ramos (**Figura IV-3**): um para as medidas em uma variável (gráficos bidimensionais) e outro, para as medidas em duas variáveis (gráficos tridimensionais).

## LAYOUT 2D-3D DO LABDATA



**Figura IV-3** Fluxograma para implementação 3D do LabData.

### b) Modificações Locais

- O número de "pop-ups" permitido no painel principal de controle é bastante limitado em relação ao número necessário. Isso pode ser resolvido com a substituição dos botões de eventos como meio de acesso aos "pop-ups", por "menu - barra". Além de possibilitar um número maior de "pop-ups", permite a classificação por "menu-item".
- As medidas feitas no trabalho experimental envolveram relações funcionais com duas variáveis distintas, que são: a temperatura e a voltagem. Então, surgiu a necessidade de tornar alguns módulos mais versáteis mas, de início, optou-se por fazer esse aprimoramento somente nos módulos que permitiam isso de maneira simples, sendo que somente um deles ( o módulo 3 ), tornou-se complicado. O problema foi resolvido com a montagem de dois módulos, cada um específico para uma das variáveis. Mas isso pode ser feito em um único módulo, da seguinte



maneira: através da construção de dois laços que “rodam” de forma única e independente; um para a temperatura e o outro para a voltagem.

- Construir um módulo estatístico para fazer a estimativa do grau de erro ocorrido nas medidas efetuadas.

### c) *Compilador*

O LabData foi escrito com a linguagem *Quick Basic 4.0*, o que facilitou a construção dos módulos, apresentando entretanto, uma dificuldade quando se trata de programas razoavelmente grandes. Há uma limitação na quantidade de memória acessada, que é muito pequena para tal programa. Por esse motivo foi necessário, na etapa de compilação, dividir o programa em módulos, tornando assim, muito lenta a execução. Sugere-se escrever o programa em C. Tal compilador possibilita o acesso de toda memória “RAM” de que o computador dispõe.

## **Anexo 1 - Processo de Incrementação de Temperatura**

---

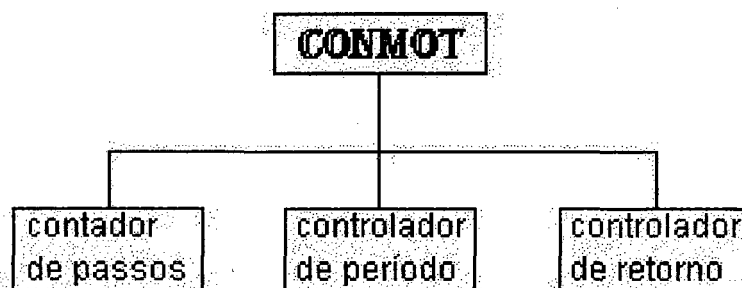
No processo de aquecimento da amostra, à cada incremento na temperatura, o programa LabData procede com a aquisição do sinal armazenado na memória do osciloscópio através da interface GPIB, fazendo a seguir, os cálculos necessários até a obtenção do valor representativo da polarização espontânea armazenando, então, os dados colhidos para a posterior plotagem. O intervalo de tempo de cada incremento dura um segundo, o suficiente para aquisição, que dura 95 centésimos de segundo. O tempo para o incremento foi estabelecido em 1,11 segundos, ( valor plausível para o equilíbrio termodinâmico) em média. Nenhum estudo para a determinação do intervalo correto, que assegure um processo quase-estático foi realizado.

## Anexo 2 - Processo de Incrementação de Voltagem

Inicializa-se com apresentação do painel dos parâmetros, do programa **ConMoto** (Figura 1), onde se definem:

- (1) O número de passos (usou-se 2000 na amostra teste) a serem dados pelo motor, que correspondem ao número de medidas.
- (2) O intervalo de tempo, é da ordem de milissegundos entre cada passo (porém depende da velocidade de aquisição via interface GPIB). No experimento realizado na amostra teste encontrou-se o melhor valor em 1065 ms.
- (3) Tempo de retorno ao ponto de partida para uma nova varredura na faixa da voltagem.

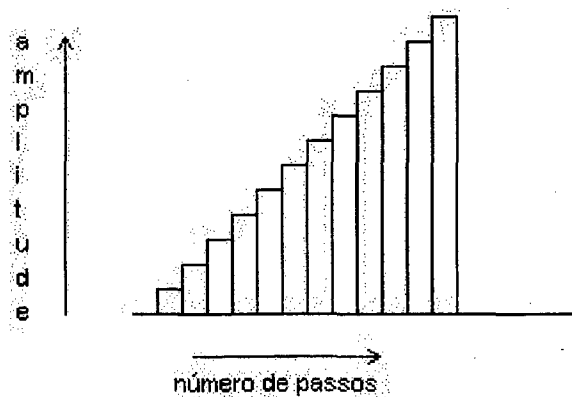
Os valores destes parâmetros dependem do composto usado no experimento e, também, da velocidade do micro computador em que está instalado o LabData.



**Figura 1**

*Programa controlador do motor de passo (ConMot)*

Depois de ativado o programa, o painel de parâmetros é substituído pelo painel de controle do motor de passo, que contém os seguintes comandos; **avanço**, **parar**, **retornar**, **zerar (resetar)** e **sair (quitar)**. À partir dessa etapa, o programa controlar o *drive* de potência com a ativação das portas de controle da corrente elétrica, o que trava o rotor (do motor) no ponto de partida. Com as bobinas do motor de passo energizadas, ao dar-se o comando de avanço, o rotor é posto em movimento, de acordo com os parâmetros pré-fixados. O motor pode executar no máximo 400 passos por volta, com a ordem dos passos dados podendo ser vista na tela do micro que roda o programa ConMot. No eixo do motor está acoplado o eixo de um potenciômetro de precisão de dez voltas, com dois terminais de saída. No ponto de partida, a resistência nos terminais é mínima, aumentando gradativamente em regime linear, à cada passo dado pelo motor (4000 é o número máximo de passos). Os dois terminais do potenciômetro estão ligados diretamente ao amplificador, fazendo a tensão de saída deste alterar-se em um degrau a cada passo do motor. Portanto, a onda quadrada aplicada na entrada do amplificador terá a sua amplitude modificada gradativamente (**Figura 2**) na saída. A amplitude da onda quadrada na partida foi calibrada em  $200\text{mV}_{\text{P-P}}$  e a final, em  $32,2\text{V}_{\text{P-P}}$ , com o incremento da amplitude de um passo para outro sendo calibrado em torno de  $4\text{mV}$ .



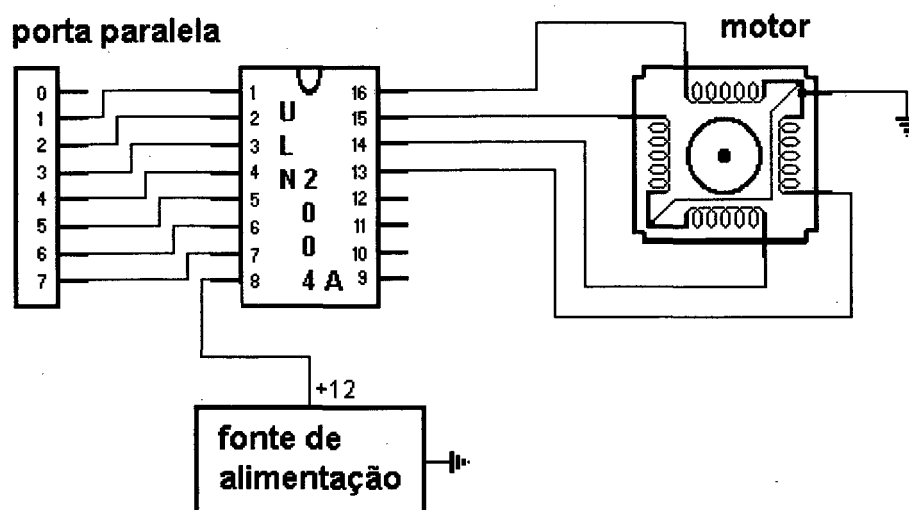
**Figura 2** *Sinal na saída do amplificador vista na tela do osciloscópio.*

Executado o número de passos programado, segue-se com a plotagem das medidas armazenadas, com a polarização espontânea em função da voltagem.

### Motor de Passo

A unidade de controle automático e programável para a voltagem é constituída de uma entrada paralela, que é conectada à um computador (que roda o programa **conmoto**), que controla o circuito de portas de potências (ULN 2004A), o qual fornece as correntes às bobinas do motor de passo, como mostra a **Figura 3**.

### ESQUEMA DO MOTOR DE PASSO



**Figura 3** *Unidade de controle da voltagem.*

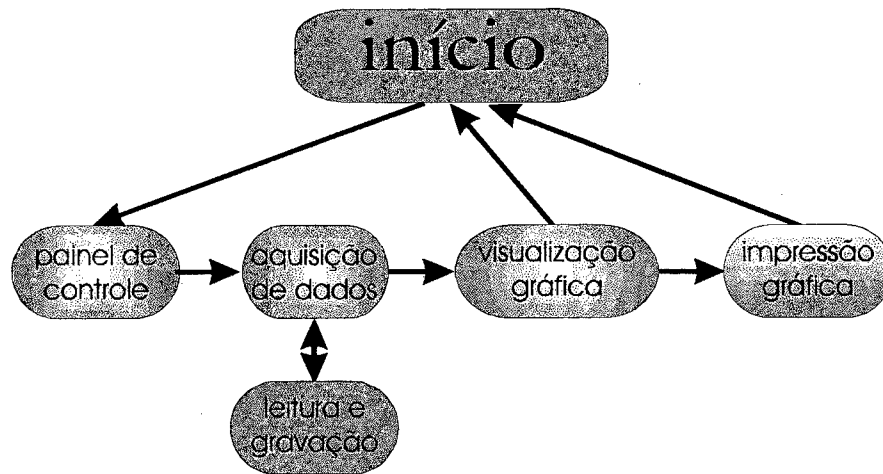
### **Anexo 3 - Corrente Iônica**

---

De acordo com a nossas experiências, a corrente iônica, é muito frequente, e mostra um comportamento não linear. Tal corrente é devido a reações químicas na amostra, que formam<sup>{dahl}</sup> íons (impurezas resultantes da decomposição da amostra) quimicamente instáveis. No experimentos realizados com onda quadrada, em algumas amostras, a corrente iônica desenvolveu-se de forma rápida (pico de corrente), que alterou as propriedades fisicoquímicas da amostra, formando um outro composto, sem as propriedades de interesse, cessando por assim, o chaveamento eletroóptico. Em alguns casos o pico da corrente iônica se assemelha ao da corrente reversa, mas pode ser detectada (se existir) com a observação do sinal de resposta na mesofase esmético A, onde não há pico, devido a polarização espontânea.

## Anexo 4 - LabData

---

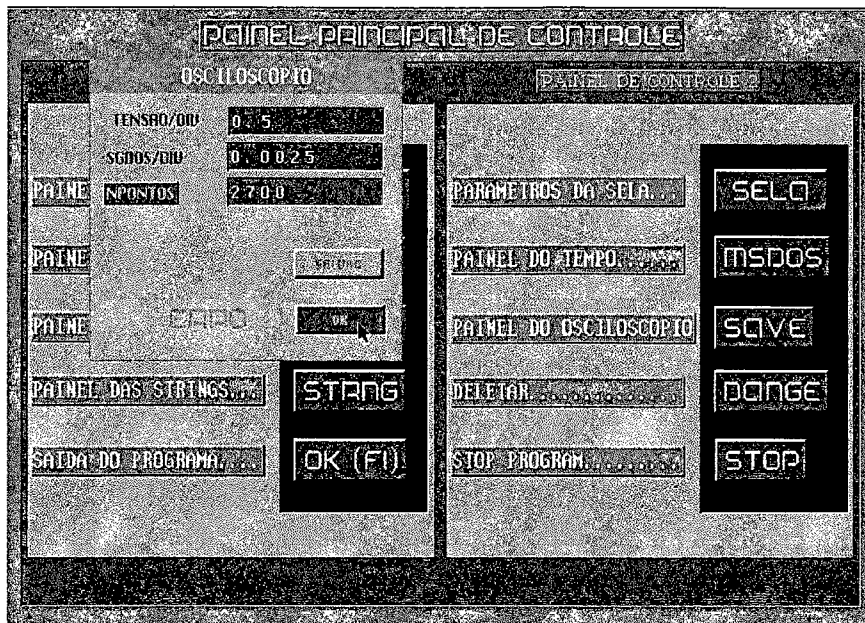


**Figura 1** Organograma do programa (LabData)

Este programa foi escrito à partir do programa “shell” denominado **LabWindows** da **National Instruments**, é uma plataforma para montar programas, que controlam instrumentos digitais (osciloscópios, multímetros, geradores de funções entre outros). Dispõe de bibliotecas de recursos para as seguintes finalidades: controlar instrumentos via GPIB, fazer aquisição de sinal, tratar dados e implementar interfaces gráficas.

### Painel de Controle

Se observa na **Figura 2** uma interface de comandos denominada **Painel de Controle** que, é a parte principal do LabData, cuja finalidade, é gerenciar o processo que inicia-se com a aquisição do sinal contido na memória do osciloscópio, e finaliza-se com apresentação gráfica dos resultados.



**Figura 2** Painel principal de controle do programa (LabData)

O módulo de controle é constituído por dois tipos de comandos: os comandos imediatos (botões de eventos) e os comandos por “**pop-ups**”, os quais contém os controles de todos os parâmetros envolvidos no processo de tratamento das medidas. Esses comandos estão representados no painel de controle por botões ativos, estando dispostos em duas colunas no painel, ao lado de cada botão, como também nele próprio, está o nome ou abreviatura do “**pop-up**” a ele associado. Deve-se ressaltar dois botões especiais, que estão representados pelas abreviaturas OK (continue) e STOP (para); eles não contém “**pop-up**” e são comandos diretos, com o primeiro dando prosseguimento ao comando do sistema, passando-o para o próximo módulo e o segundo desativa o sistema e transferindo o comando para o DOS.

Os “**pop-ups**”, e também os “**subpop-ups**” são constituídos por vários tipos de elementos de controle; áreas ativas (alfanuméricas), chave binária, botão de evento, lâmpada piloto (**led**) e outros. Os “**pop-ups**” podem ser abertos para leitura ou para alterações. Toda vez que salvar, o programa verifica-se os valores estão dentro da faixa permitida; se não estiverem, a lâmpada piloto muda da cor verde para vermelha, o que impede o prosseguimento da operação, e assim permanece até seja corrigido o erro. Passando pelo teste de erro, as mudanças são guardadas até a próxima alteração. Os principais “**pop-ups**” que compõe o painel de controle são os seguintes: Osciloscópio,



Forno, Eixo, String, Sela, MSDOS, Save, Dange. À seguir, são listados, com as respectivas descrições.

“pop-up Osciloscópio”: É composto por três áreas numéricas ativas, base de voltagem, base de tempo e o número de medidas do experimento. Que são transferidos para o osciloscópio por via GPIB, no qual os controles são acertados para tais parâmetros.

“pop-up Forno”: Contém, também, três áreas ativas que são: as duas primeiras correspondem aos valores das temperaturas de transição, ( a da fase cristalina para a mesofase **esmética C\***, e da mesofase **esmética A/colestérica**) e por último o nível de **trigger**.

“pop-up Eixo”: Dispõe de três áreas ativas, que são elas: **offset** - intervalo de deslocamento de gráfico em relação ao eixo da voltagem, na tela do osciloscópio; **arqmedida** - lista de nomes para os arquivos dos dados; **fator de divisão** - define o número de divisões da unidade de medida, que dependendo do modo, pode ser em “volt” ou em “grau Celsius”.

“pop-up String”: É constituída de seis áreas ativas, onde são escritos os parâmetros experimentais: **freqüência** - freqüência da onda quadrada aplicada na amostra; **amplitude** - amplitude da onda quadrada; **tensão/divisão** - é o valor da voltagem, para cada divisão do eixo vertical, na tela do osciloscópio; **tempo/divisão** - é o tempo para cada divisão do eixo horizontal, na tela do osciloscópio; **esmética A** - temperatura nessa mesofase; **esmética C\*** - temperatura nessa mesofase.

“pop-up Sela”: Contém as informações sobre as “celinha”, necessárias durante o processo de cálculo da viscosidade rotacional da amostra: **amplitude** - a amplitude da onda quadrada; **espessura** - a distância média entre as placas da “celinha”, em unidades micrométricas; **ordarq** - lista de nomes para arquivos de dados coletados.

“pop-up MSDOS”: Porta de saída para Dos, que acessa alguns seus recursos: **copy, del, deltree, move, attrib, mkdir, rmdir**.

“pop-up Save”: Tem sete áreas ativas no modo alfanumérico, as quais são preenchidas com o endereço e os nomes que os arquivos gráficos recebem na etapa de salvamento, Os nomes possuem uma raiz idêntica chamada GRAFI, e são diferenciados pelos três últimos espaços no lado direito da raiz, que indica a ordem dos gráficos. O “pop-up” save contém um “subpop-up” chamado **Graphics**, um dos módulos do

LabData, quando rodado, carrega na tela, o seu painel de controle, que contém os seguintes recursos:

Visualizar os gráficos das últimas medidas, os quais são selecionados no **scroll**, que permite chamar no máximo 140 gráficos. Há dois modos de apresentação dos gráficos, um deles é o estático, o mais simples, nesse modo é necessário apertar-se o botão **enter** para passar de um gráfico para o outro, e o segundo é o dinâmico, que passa automaticamente os gráficos, que podem ser em blocos (de sete, quatorze e vinte e um). Cada gráfico, permanece na tela durante um segundo e meio. Terminado, o comando retorna ao painel de controle ficando na espera de um novo evento.

Gravação, que está no **scroll função**. Os gráficos podem ser gravados com extensão **lab** ou **pgl**, os quais estão contidos no **scroll saída**. Esse recurso é válido para o modo estático e o dinâmico, no estático a forma de gravação é decidida na linha de comando, no rodapé de cada gráfico. Já o dinâmico deve ser configurado no painel de controle, nos **scroll função e saída**.

Um terceiro e último recurso é o de impressão dos gráficos, que dispõe de duas vias de transferência para impressora. Por via GPIB e por via **centronics**. A GPIB pode conectar o computador a um **plotter** pelo padrão **prn** ou **hpg** e no caso da **centronics**, pode ser uma impressora matricial ou jato de tinta. Dependendo do dispositivo de impressão, alguns parâmetros deve ser acertados no painel de controle de acordo com a conveniência. Se o dispositivo for o **plotter**, a configuração envolve os seguintes parâmetros; número de penas, velocidade do traço das penas e as cores das penas dispostas no carrossel do **plotter**. Com relação a saída **hppl**, à necessidade de explicitar o drive alvo para o arquivo **hppl**, e selecionar os gráficos a serem armazenados com essa extensão. No caso da saída **printer** precisa-se somente selecionar os gráficos a serem imprimidos.

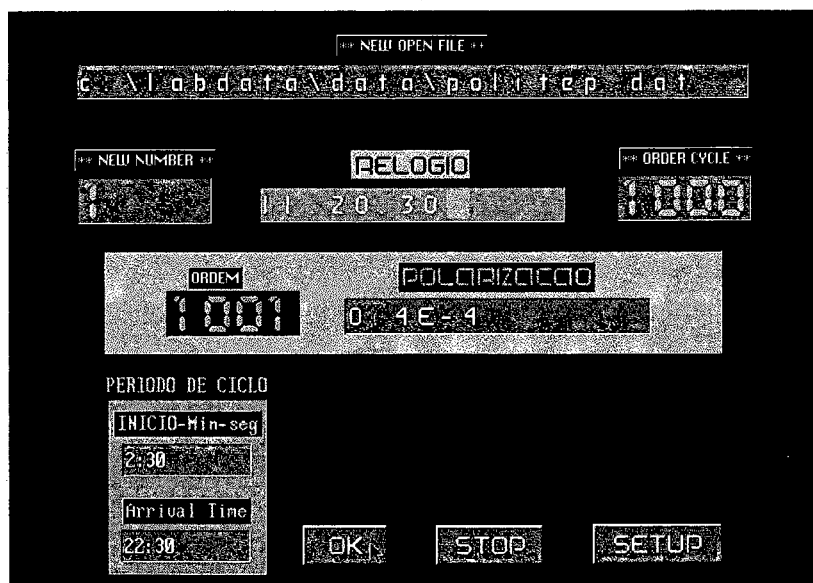
“pop-up Dange”: Recurso para apagar arquivos no disco rígido. Dispõe de dois modos de operação: o **discretol**, que apaga os arquivos de medidas selecionados. O **total**, que apaga todos os arquivos de dados contidos no subdiretório chamado “**data**”, terminado, o comando retorna ao painel principal de controle.

Acertado todos os parâmetros no painel principal de controle, o comando é transferido para o módulo 2. Neste painel, está listados os nomes dos arquivos para as

medidas. No mesmo painel, à dois botões de eventos, um para acertar o horário (time) e a data ( dia, mês e ano) e o outro (ok) passa para o módulo seguinte.

### Painel de Aquisição

O comando no módulo 3 tem as funções de adquirir sinais do osciloscópio e fazer os cálculos para obter: a polarização espontânea, o tempo de resposta e a viscosidade rotacional (no caso de variação da temperatura), com o posterior arquivamento dos resultados. Este módulo é iniciado com o carregamento do painel (Figura 3) de controle.



**Figura 3** Painel de aquisição de medidas do programa (LabData).

Para executar essas funções, o módulo processa com as seguintes etapas:

-Acessa aos parâmetros: Busca as informações definidas nos módulos 1 e 2, que estão guardadas em um arquivo no drive D, feito isso a execução passa para a etapa seguinte.

-Etapa de aquisição: De início, o programa verifica a comunicação com o osciloscópio pela via GPIB. Se não estiver correta, uma mensagem é mostrada por um “pop-up”, que indica o provável defeito. No caso do acoplamento estar correto, segue-se acertando os parâmetros de controle do osciloscópio e, por fim busca o sinal contido na memória do mesmo. Feito isso, parte-se para a próxima etapa.

-Etapa de cálculos: subtrai da área do gráfico da mesofase esmética  $C^*$ , a área do gráfico da mesofase esmética  $A$ , e integra o gráfico resultante, do qual se calcula o valor representativo da polarização espontânea, passando assim para o próximo módulo.

O módulo 4, é responsável pela interface gráfica, o qual executa certas funções, que são as seguintes: seleciona o sinal de  $P$ , de maior valor, como também os respectivos sinais (da mesofase  $SmA$  e da mesofase  $SmC^*$ ) dos quais ele foi obtido. Juntamente, plota-os. em uma mesma porta gráfica, dividida em quatro quadrantes. Sendo o último, ocupado por um painel que contém os principais parâmetros experimentais. Terminado essa porta, é aberto mais três, que mostram os gráficos construídos com os dados de  $P$ ,  $\tau$  e  $\eta$ , respectivamente. No rodapé de todas as portas, tem-se a opção de imprimir os gráficos e uma impressora matricial, essa operação é executada ao aperta-se a tecla  $f10$ .

O fluxograma do programa LabData termina com o módulo 5, o qual esta encarregado de executar as funções, de retornar ao painel principal de controle, no caso de uma nova seção de medidas, ou sair do programa, que retorna o comando ao "DOS". Essas operações são feitas apertando os botões "Yes" e botão "No", respectivamente.

A estrutura básica do programa LabData está praticamente completa, mas há varias implementações a serem feita para tornar o programa mais dinâmico, acessível e versátil. As principais implementações estão listadas na seção "sugestões", no presente trabalho.

## **Anexo 5 - Instrumentação**

---

- Osciloscópio digital Tektronix TDS 320
- Gerador de funções HP3212A
- Forninho INSTEC S1-I
- Microscópio de transmissão OLYMPUS

## Referências Bibliográficas

---

1. Kelker, H., **History of Liquid Crystals**, Mol. Cryst. Liq. Cryst.,**21**,1-48,1973. Russell, J. B. , **General Chemistry**, McGraw-Hill, 317-319,1979.
2. Brown, G. H. ,Crooker, **Liquid Crystals a Colorful States of Matter**, C&EN,24-60,1983.
3. Brown, G. H., **Liquid Crystals 2**, New York, Gordon and Breach, **1**, 1-57,1969.
4. Russell, J. B. , **General Chemistry**, McGraw-Hill, 317-319, 1979.
5. Heilmeier, G. H. , **Liquid Display Devices**, Microelectronics Journal, **13**, nº.6, 1982.
6. Fergason ,J. L. , **Liquid Crystals**, Scientific American, **35**, 76-85, 1964. .
7. Goodby, J. W. ,**Optical Activity Ferrelectricity in Liquid Crystals** , Science, **231**, 350-355, 1986.
8. Lagerwall, S. T., Dahl, I., **Ferroelectric Liquid Crystals**, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **114**, 51-187, 1984.
9. Bahr, CH. , Heppke, G. , **Ferroelectric Liquid Crystals - Properties of the Smectic C\* Phase and the Smectic A Phase of Compounds With High Spontaneous Polarization** , Ber Bunsenger Phys. Chem. , **91**, 925-929, 1987.
10. Meyer, R. B., Liébert, L., Strzelecki, L., Keller, P., **Ferroelectric Liquid Crystals**, Le Journal de Physique-Lettres, Tomo **36**, 69-71, 1975.

11. Clarck, N. A., Lagerwall, S. T., **Surface-Stabilized Ferroelectric Liquid Crystals Electric-Optics: New Multistate Structures and Devices**, *Ferroelectrics*, **59**, 25-69, 1984.
12. Kondo, K. , Takezoe, H. , Fukuda, A. , **A Practical Method of Preparing Thin Homogeneous Ferroelectric Smectic Cells for Electric-Optical Microsecond Switches**, *Japanese's Journal of Applied Physics*, **22**, n<sup>o</sup>.2, 85-87, 1983.
13. Handschy, N. A., Clarck, N. A., **Structures and Responses of Ferroelectric Liquid Crystals the Surface-Stabilized Geometry**, *Ferroelectrics*, , **59**, 69-116, 1984.
14. Dahl, I., **Interaction Between FLC:S and Electric Fields: Flexoelectric Effects and Surfaces**, *Ferroelectrics*, **84**, 345-364, 1988.
15. Ricker, T. P. *et al*, **"Chevron" Local Layer Structure in Surface-Stabilized Ferroelectric Smectic-C Cells**, *Phys, Rev. Lett.*, **59**, 2658-2661, 1987.
16. Carlsson, T., Dahl, I., **Dependence of the Tilt Angle on External Forces for Smectic-C and Chiral Smect-C liquid Crystals**, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **95**, 373-400, 1983
17. Dah, I., **Tese de Doutorado**, Chamers University of Technology and University of Göteborg, 1e19-1e20, 1990.
18. Merz, w. j., **Domain Formation and Domain Wall Motions in Ferroelectric Ba TiO<sub>3</sub> Single Crystals**, *Phys. Rev.*, **95**, 690-698, 1954.

19. Martinot-Lagarde, **Direct Electrical Polarization of the Permanent Polarization of a Ferroelectric Chiral Smectic Liquid Crystals (\*)**, Le Journal de Physique-Lettres , **38**,n°.1, L17-L19, 1977.
20. Clarck, A. , Lagerwall, S. T. ,**Submicrosecond Bistable Electro-Optic Switching in Liquid Crystals** , Appl. Phys. Lett. ,**36**, n°.11,899-900,1 980.
21. Depp, S. W. , Howard, W. E. , **Flat-Panel Displays**, Scientific American, 44-45, 1993.
22. Andersson, G. *et al*, **Device Physics of the Soft-Mode Electro-Optic Effect**, J. Appl Phys., **66**, 4983-4995, 1984.
23. Skarp, k., Dahl, I., Lagerwall, S. T. and Stebler, B., **Polarization and Viscosity Measurements in a Ferroelectric Liquid Crystal by the Field Reversal Method**, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **114**, 283-297, 1984.
24. Sawyer, C. B. ,Tower, C. H. , **Rochelle Salt as a Dielectric**, Physical Review, **35**, 269-273, 1930.
25. Andersson , G., Dahl, I., Kuczynski, W, Lagerwall, S. T., Skarp, K., Stebler, B., **The Soft-Mode Ferroelectric Effect**, Ferroelectrics, **84**, 285-315, 1988.
26. Skarp, K. , Handschy, M. A. , **Ferroelectric Liquid Crystals , Material Properties and Applications**, Mol. Cryst. Liq. Cryst. , 165, 439-509, 1988.
27. Rosenblatt, C. , Meyer, R. B. , **Temperature Behavior of Ferroelectric Liquid-Crystals Thin Films**, Physical Review A, **21**, 140-147, 1979.
28. Bahr, CH. ,Heppke , G. , **Ferroelectric Liquid Crystals: Properties of Binary Mixtures and Pure Compounds With High Spontaneous Polarization**, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **148**, 29-43, 1987.



29. Prasad, S. K., Nair, G. G., **On the Variation of Pitch and Polarization Tilt Coupling in Chiral Smectic C<sup>\*</sup>**, *Mol. Cryst., Liq., Cryst.*, **182B**, 91-102, 1990.
30. Rosenblatt, C., Pindak, R., Clark, N. A., **Freely Suspended Ferroelectric Liquid Crystals Films**, *Physical Review Letters*, **42**, n° 18, 1220-1123, 1979.
31. Spruce, G., Plingle, R. D., **Measurement of Spontaneous Polarization Smectic Liquid Crystals**, *Liquid Crystals*, **3**, n° 4, 507-518, 1988.
32. Prasad, S. K. and et al, **Spontaneous Polarization and Rotational Viscosity Measurements on Ferroelectric Liquid Crystals Derived from trans-p-n-alkoxycinnamic Acids**, *Mol. Cryst. Liq Cryst.*, **128B**, 313-323, 1990.
33. Zhi, Xue Jiu, Handschy, M. A., Clark, N. A., **Electro-optical Switching Properties of Uniform Layer Tilted Surface Stabilized Ferroelectric Liquid Crystals Device**, *Liquid Crystals*, **2**, 707-716, 1987.
34. Andersson, G., Dahl, I., Lagerwall, S. T., Skarp, K., **Physical Properties of the Ferroelectric Phase in Some Fast-Switching Chiral Epoxy Compounds and Lactic Ethers**, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **144**, 105-115, 1987.
35. Gruler, H., Scheffer, T. J., Meier, G., **Elastic Constant of Nematic Liquid Crystals**, *Z. Naturforsch*