
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Roberta Rarumy Ribeiro de Almeida

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DE FLUIDOS
ISOTRÓPICOS E ANISOTRÓPICOS

Maringá, Julho de 2015

Roberta Rarumy Ribeiro de Almeida

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DE FLUIDOS
ISOTRÓPICOS E ANISOTRÓPICOS

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de doutor do Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Estadual de Maringá

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista

Maringá, Julho de 2015

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

A447e Almeida, Roberta Rarumy Ribeiro de
Estudo das propriedades dielétricas de fluidos isotrópicos e anisotrópicos / Roberta Rarumy Ribeiro de Almeida. -- Maringá, 2015.
92 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2015.

1. Capacitância da dupla camada. 2. Corrente elétrica. 3. Medidas dielétricas. I. Evangelista, Luiz Roberto, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 21.ed. 530.429

MN-002065

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao meu orientador Prof. Dr. Luiz Roberto Evagelista pelo apoio e imenso conhecimento. Sua orientação e amizade me ajudaram muito em todo o período de pesquisa e escrita dessa tese. Certamente, palavras não seriam suficientes para descrever minha admiração e profunda gratidão por todos esses anos de dedicação.

Meus sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. Antal Jakli pela oportunidade de participar de seu grupo, que é um exemplo do quão maravilhoso o mundo experimental pode ser. Seu entusiasmo, imenso conhecimento e orientação me motivaram a concluir o doutorado Sanduíche.

Gostaria de agradecer, também, aos Professores Dr. Giovanni Barbero, Dr. Ervin Lenzi e Dr. Rafael Zola pelo privilégio da colaboração, conselhos e discussões ao longo do caminho percorrido para o doutoramento.

Ao programa de Pós-Graduação da Universidade Estadual de Maringá (UEM), à coordenação e aos professores, pela formação, conhecimento e incentivo à pesquisa. A Capes pelo apoio financeiro.

Ao Instituto de Cristais Líquidos (LCI) da *Kent State University*, pela infraestrutura e recursos oferecidos para a realização deste trabalho.

Aos amigos e colegas de classe que dividiram comigo essa caminhada. Em especial ao Prof. Dr. Rodolfo Teixeira, pelo incentivo e amizade. Agradeço também aos colegas de laboratório e membros do LCI pelo generoso apoio e bondade. Gostaria de mencionar em especial: Nicholas, Tracy, John, Larry, Muhammad, Sajedeh, Ali, Lynn, Anshul e Jakub.

E, por fim, sou eternamente grata a toda a minha família pelo amor.

I segni della gratuità.

Resumo

Nesta tese, discutimos sobre duas frentes de investigação teórica a resposta elétrica em sistemas confinados, os estados estacionário e não estacionário, na presença de fenômenos de adsorção e efeitos de campos externos. No caso estacionário, utilizamos a abordagem baseada na teoria de Poisson-Boltzmann para determinar as capacitâncias integral e diferencial da dupla camada em células eletrolíticas confinadas. Por meio de cálculos analíticos simples, mostramos como essas quantidades exibem as formas do tipo sino e tipo camelo em função da tensão aplicada, quando a espessura da amostra ou a carga de superfície é variada. O problema é formulado de tal forma que um comprimento Debye dependente da voltagem surge como um comprimento fundamental que rege o comportamento elétrico do sistema. Além disso, estudamos os efeitos de adsorções iônicas promovidos por interações deslocalizadas na capacitância integral da dupla camada da célula; e analisamos duas formas distintas de energia de interação com comportamentos espaciais diferentes. Também avaliamos os potenciais químico e de superfície em termos das forças de interações do tipo van der Waals, caracterizando a energia de adsorção. No caso não estacionário, o perfil da corrente elétrica dentro da amostra é determinado no contexto do modelo difusivo de Poisson-Nernst-Planck. As condições de contorno nos eletrodos incluem as situações de eletrodos bloqueantes, Chang-Jaffé generalizado e adsorção-dessorção de íons na interface, governadas pela equação cinética da aproximação de Langmuir. As características de corrente-voltagem do sistema confinado são obtidas na presença de um potencial aplicado arbitrário dependente do tempo (aproximação linear). Discutimos também os conceitos fundamentais e as ferramentas necessárias para medidas de espectroscopia dielétrica e sua interpretação em cristais líquidos nemáticos. Mostramos medidas dielétricas de uma mistura líquido-cristalina dimérica, anteriormente proposta como formando a fase nemática twist-bend (Ntb). As medidas dielétricas no intervalo de frequência de 100Hz a 10MHz revelam três processos de dispersão nas fases nemática e twist-bend. **PALAVRAS-CHAVE:** Capacitância da Dupla Camada; Corrente Elétrica; Medidas Dielétricas.

Abstract

In this thesis, we deal with two theoretical point of view, steady-state and nonsteady-state, of electrical response in confined systems including adsorption phenomena at the interfaces and effects of external fields. In the steady-state, a Poisson–Boltzmann approach is used to determine the double-layer integral and differential capacitances in a situation of finite-length electrolytic cell. By using simple analytical calculations, it is shown how a bell-like and camel-like shapes of capacitances, as a function of the applied voltage, vary depending on the thickness of the sample and the surface charge. The problem is formulated in such a way that a Debye’s screening length dependent on applied voltage arises as a fundamental length governing the electrical behavior of the system. Furthermore, we study the effects of ionic adsorption of de-localized surface interactions in the integral double-layer capacitance of the cell. Two distinct forms of the interaction energy having different spatial behavior are explicitly analyzed. The surface and chemical potentials are also evaluated in terms of the strengths of these van der Waals-like interactions characterizing adsorption energy. In the nonsteady-state, the electrical current profile in a liquid sample containing ionic impurities, submitted to a time-dependent external voltage, is determined in the framework of the Poisson–Nernst–Planck diffusional model. The boundary conditions at the electrodes include the situations of blocking electrodes, generalized Chang–Jaffé, and the adsorption–desorption of positive and negative ions at the interface, governed by a kinetic equation in the Langmuir’s approximation. The current–voltage characteristics of the confined system are obtained in the presence of an arbitrary time-dependent applied potential of small amplitude (linear approximation). We also discuss fundamental and necessary tools for dielectric spectroscopy measurements on nematic liquid crystal phases. We show dielectric measurements on a dimeric liquid crystal mixture, which previously was proposed to form the twist-bend nematic phase. Our dielectric measurements in the 100Hz to 10MHz range reveal three nearly Debye-type dispersion processes in the nematic and the twist-bend phase.

KEY WORDS: Double-Layer Capacitance; Electrical Current; Dielectric Measurements.

Sumário

Introdução	8
1 Impurezas iônicas em sistemas confinados I: caso estático	13
1.1 Potenciais Aplicados	13
1.2 Capacitância	19
1.3 Fenômenos de Adsorção	25
2 Impurezas iônicas em sistemas confinados II: caso dinâmico	34
2.1 Tensão aplicada sinusoidal	34
2.2 Potenciais elétricos: forma arbitrária	45
3 Espectroscopia Dielétrica em Cristais Líquidos	54
3.1 Introdução	54
3.1.1 Cristais Líquidos Nemáticos	57
3.1.2 Propriedades dielétricas	60
3.2 Técnica de Espectroscopia Dielétrica	67
3.2.1 Fase Nemática <i>twist-bend</i>	69
3.3 Material Ka(0.2)	72
3.4 Medidas das Propriedades dielétricas	76
Conclusões	83
Referências Bibliográficas	85

Introdução

A compreensão conceitual da capacitância da dupla camada elétrica em células eletrolíticas tem avançado nas últimas décadas. Um dos assuntos mais discutidos atualmente é a geração de energia verde e renovável, também abordado no projeto Capmix [1], no qual o desenvolvimento de uma tecnologia inovadora busca utilizar eletrodos capacitivos para converter diretamente a energia de gradientes de salinidade, água do mar e água doce em eletricidade. Outra aplicação relacionada ao conceito de capacitância da dupla camada elétrica é a desionização capacitiva [2], uma tecnologia emergente de tratamento de água que utiliza adsorção de íons nos eletrodos, na presença de potenciais elétricos pequenos, para alcançar a dessalinização da água.

Os estudos da estrutura e propriedades da dupla camada elétrica em líquidos iônicos possibilitaram diversas aplicações em interfaces de sistemas que armazenam energia e dispositivos baseados nesse princípio [3], como, por exemplo, os *electrowetting devices* e supercapacitores. Diversos trabalhos abordam as controvérsias relativas à interpretação física da capacitância experimental em líquidos iônicos. Os modelos foram motivados pelos erros substanciais encontrados na tradicional teoria de Poisson-Boltzmann para amostras semi-infinitas de Gouy e Chapman (GC) [4–7]. Esse formalismo clássico descreve bem os sistemas diluídos, também chamados de eletrólitos fracos, mas é questionável quando se refere aos eletrólitos altamente concentrados, como os líquidos iônicos [8].

A teoria GC prevê, de maneira simples e analítica, que a capacitância da dupla camada em função da voltagem possui uma forma tipo parábola: um mínimo no potencial de carga zero. Entretanto, as curvas experimentais em líquidos iônicos apresentam uma variedade de formas, muitas delas tendo um (curva tipo sino) ou dois (curva tipo camelo) máximos. Portanto, simulações e teorias de Poisson-Boltzmann modificadas tem sido propostas para tratar, de uma maneira mais adequada, das propriedades da dupla camada elétrica em líquidos iônicos e em eletrólitos fortes [3, 8–10].

O trabalho [3], por exemplo, discute os efeitos do tamanho dos íons sobre as propriedades da dupla camada difusa em soluções concentradas de líquidos iônicos em amostras semi-infinitas. Segundo o trabalho, a dependência da capacitância com o

potencial é governada por um único parâmetro γ , dado pela razão da densidade de íons no volume e a densidade máxima de íons possível na dupla camada. Entretanto, para outros autores, o comportamento também pode ser explicado como um balanço não trivial entre a espessura da dupla camada e um comprimento de correlação eletrostático que resulta em uma descrição mais detalhada da estrutura da dupla camada em líquidos iônicos [9].

Recentemente, o formalismo de Fermi-Dirac foi empregado [10] para descrever o comportamento da capacitância da dupla camada em células eletrolíticas de espessuras finitas. Uma discussão completa sobre esse modelo pode ser encontrada no trabalho de dissertação de mestrado *Efeitos das impurezas iônicas em líquidos isotrópicos e em cristais líquidos nemáticos* [11]. Essa descrição é adequada para afrontar os efeitos das impurezas iônicas na presença de campos externos, em que a capacitância diferencial em função da voltagem aplicada apresenta um perfil muito semelhante ao encontrado no caso de amostras semi-infinitas. Essa mesma abordagem pode ser útil no caso de eletrólitos fracos, como os cristais líquidos nemáticos (CLN) dopados com íons, quando o fenômeno de adsorção é considerado. Os efeitos produzidos pela adsorção seletiva de íons decorrente de forças eletroquímicas agindo sobre a superfície [12, 13] são similares aos efeitos provocados por voltagem aplicada. A dependência da capacitância diferencial da dupla camada com a energia de adsorção e com a densidade de íons no volume pode ser investigada analiticamente no regime de baixo potencial. O comportamento da capacitância em função da diferença de potencial entre o volume e a superfície está de acordo com a forma do tipo camelo tipicamente encontrada em líquidos iônicos [11].

De alguma maneira, os modelos propostos nos últimos anos consideram correções que vão além das predições clássicas para interpretar o comportamento intrigante dos dados experimentais da capacitância da dupla camada em líquidos iônicos.

No Capítulo 1, utilizamos a abordagem estática baseada na teoria de Poisson-Boltzmann para determinar as capacitâncias integral e diferencial da dupla camada em células eletrolíticas confinadas.

Discutimos sobre as primeiras contribuições da tese [14] na seção 1.2 e mostramos como a curva da capacitância (diferencial e integral) de uma amostra finita, de um meio isolante contendo íons móveis, pode ser determinada facilmente no contexto da teoria de Poisson-Boltzmann (PB), mesmo para partículas pontuais. Mostramos também como a espessura d da amostra é responsável pelo deslocamento do máximo encontrado no regime de baixa voltagem.

Destacamos que os resultados aqui obtidos, com parâmetros válidos para eletrólitos fracos, são qualitativamente similares aos resultados esperados em líquidos iônicos, mesmo o modelo empregado não seja apropriado para sistemas concentrados. Assim, o modelo PB pode ser questionável quando aplicado ao estudo da capacitância da dupla

camada em líquidos iônicos; porém, mediante determinadas condições, mostra-se útil na obtenção das soluções qualitativamente similares para eletrólitos fracos.

O ingrediente que separa o presente modelo do GC clássico é a conservação do número de partículas, imposta para fixar a densidade de íons no volume, e que, conseqüentemente, incorpora uma dependência da voltagem no comprimento de Debye λ_0 . As equações fundamentais do nosso modelo dependem apenas da razão d/λ_0 . Desta maneira, o formalismo pode ser aplicável em células electrolíticas muito estreitas, bem como para muito largas ($d/\lambda_0 \gg 1$). Sendo assim, a abordagem pode ser particularmente útil no caso de eletrólitos altamente concentrados, como líquidos iônicos.

Ainda na abordagem estática desta tese, a Sec. 1.3 trata do modelo [15], no qual os efeitos de adsorções seletiva de íon com energias de interação deslocalizadas são considerados. Os potenciais químico e de superfície são obtidos em termos de forças de interações do tipo van der Waals, que caracterizam a energia de adsorção. Analisamos duas formas de energia de interações plausíveis fisicamente, que têm comportamentos espaciais diferentes. Por fim, uma quantidade que desempenha o papel da capacitância integral da dupla camada é introduzida e o seu comportamento investigado em função dos potenciais de adsorção.

O Capítulo 2 consiste na investigação teórica do comportamento dinâmico dos íons em soluções eletrolíticas sujeitas a um potencial elétrico, mas no regime de baixa voltagem. Realizamos o estudo por meio do modelo de difusão Poisson-Nernst-Planck (PNP), na qual as equações de continuidades precisam ser resolvidas, admitindo-se que no meio há íons móveis positivos e negativos, acopladas com a equação de Poisson governando o potencial elétrico através da amostra.

O modelo PNP é usualmente empregado em análises da estrutura e formação da dupla camada elétrica na interface de células de eletrólitos fracos e líquidos iônicos em condições relevantes para aplicações típicas em engenharia [9, 16]. Geralmente, os modelos também descrevem os dados experimentais de impedância tendo como objetivo a obtenção de informações sobre a condutividade, constante dielétrica, mobilidade de partículas, coeficiente de difusão, entre outros dados essenciais na caracterização elétrica de materiais [17, 18]. Os modelos mais recentes envolvem equações de difusão fracionárias e indicam que a difusão anômala pode desempenhar um papel importante na descrição de comportamentos experimentais encontrados por meio da técnica de espectroscopia de impedância.

Muitos trabalhos buscam explicar a dependência das impurezas iônicas em respostas de impedância de células líquido-cristalinas na fase nemática [17–22]. Esses estudos são de considerável interesse, já que existe uma variedade de aplicações tecnológicas envolvendo *displays* e outros dispositivos eletrônicos cujo funcionamento depende crucialmente de suas orientações moleculares.

Um resumo introdutório do modelo PNP aplicado ao assunto de espectroscopia de impedância, no qual a forma de potencial aplicado é senoidal, é discutido na Sec. 2.1. A contribuição da parte dinâmica desta tese, publicada em [23], como uma generalização do modelo PNP, com forma de potencial arbitrária, em que as condições de contorno englobam as situações de eletrodos bloqueantes: Chang-Jaffé generalizado (adsorção específica) e adsorção-dessorção de íons na interface, governadas pela equação cinética da aproximação de Langmuir é discutida na Sec. 2.2. Tomamos o caso do perfil corrente-voltagem para potenciais aplicados na forma de onda triangular, relevante em medidas experimentais de correntes elétricas em cristais líquidos.

De fato, a permissividade dielétrica é uma quantidade macroscópica que relaciona o campo elétrico à polarização macroscópica do material. Em um líquido, dentre as diversas origens de polarização, a iônica pode se destacar. Medir a corrente elétrica na amostra, em função do potencial aplicado, também é uma maneira muito útil de se estudar as polarizações orientacionais em cristais líquidos. Cada fase polar tem uma resposta dielétrica específica, e o espectro dielétrico pode contribuir nas caracterizações de novas fases, como é o caso da nemática *twist-bend* discutida no Capítulo 3. Isso faz da espectroscopia dielétrica a técnica ideal em estudos da influência de efeitos de superfícies na sequência de fases de um material.

Nosso objetivo na seção 3.4 é apresentar os principais resultados da terceira parte desta tese, realizada no laboratório de caracterizações de materiais do Prof. Dr. Antal Jakli durante o período de doutorado sanduíche na *Kent State University*. Os resultados foram publicados em [24] e consistem nas medidas experimentais de espectroscopia dielétrica do material *twist-bend* Ka(0.2) e no estudo dielétrico que revela três processos de relaxações dielétricas distintas para dois estágios diferentes de reorganizações estruturais.

A fase discutida nesta tese foi descoberta recentemente como uma nova ordem nemática, que representa uma ligação estrutural entre a ordem nemática uniaxial (diretor sem inclinação) e o nemático quiral (helicoides com ângulo reto de inclinação) [24–26]. Para uma melhor compreensão dos resultados, uma introdução dos principais conceitos em caracterizações dielétricas de materiais (3.1 e 3.2) e uma introdução das principais características da nova fase nemática *twist-bend* abordadas recentemente na comunidade científica (3.3) são aqui resumidas.

As contribuições inéditas desta tese estão apresentadas de forma sintetizada nos trabalhos:

A Poisson-Boltzmann Description for the Double-Layer Capacitance of an Electrolytic Cell, R.R. Ribeiro de Almeida, L.R. Evangelista, and G. Barbero, *Phys Lett. A* 376, 3382 (2012) [14].

Role of Van der Waals Interaction on Selective Ion Adsorption in Liquid Crys-

tals V. Steffen, L. Cardozo-Filho, R. R. Ribeiro de Almeida, L. R. Evangelista, e G. Barbero, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 576, 118–126 (2013) [15].

Electrical current profile of a confined isotropic liquid sample: Biological systems and liquid crystals applications , R.R. Ribeiro de Almeida, F.S. Michels, V. Steffen, E.K. Lenzi, R.S. Zola, L.R. Evangelista, *Chemical Physics Letters* 588, 87–90 (2013) [23].

Nanostructure and dielectric properties of a twist-bend nematic liquid crystal mixture , R.R. Ribeiro de Almeida, C. Zhang, O. Parri, S.N. Sprunt and A. Jákli, *Liquid Crystals*, 41, 1661 (2014) [24].

Capítulo 1

Impurezas iônicas em sistemas confinados I: caso estático

O presente capítulo trata da resposta a campos elétricos de dielétricos isotrópicos contendo impurezas iônicas, na presença de fenômenos de adsorção.

1.1 Potenciais Aplicados

Quando aplicamos uma diferença de potencial aos eletrodos de uma célula eletrolítica, uma distribuição de campo elétrico com dependência espacial ao longo da amostra surge devido à separação de cargas. O efeito dessa voltagem aplicada é semelhante ao produzido pela adsorção seletiva de íons decorrente de forças eletroquímicas agindo sobre a superfície [12, 13]. Quando a resposta elétrica no centro da amostra é medida, a intensidade obtida muitas vezes não é a mesma que a aplicada nos eletrodos, isso porque as impurezas iônicas funcionam como uma blindagem para o sistema. Essa região de blindagem é determinada pela dupla camada de Debye nas vizinhanças das placas.

Existem algumas teorias sobre a organização da dupla camada [27]. Como mostra a Fig. 1.1 (a), o modelo de Helmholtz é o mais simples e é semelhante a um capacitor de placas paralelas. O modelo da camada difusa de Gouy-Chapmann, esboçado na Fig. 1.1 (b), considera a distribuição desordenada dos íons na região próxima à superfície carregada. O detalhe é que ambos os modelos são descritos pelo formalismo clássico de Poisson-Boltzmann para uma amostra semi-infinita e funcionam bem para eletrólitos fracos.

Já o modelo da camada de Stern considera o tamanho finito dos íons, assim como o espaço ocupado por eles. Como está representado na Fig. 1.1 (c), essa camada é da ordem de alguns nanômetros e pode ser entendida como o pequeno espaço que

separa a nuvem de íons próxima à superfície e as cargas ligadas ao plano da interface. Portanto, o modelo de Stern é descrito por teorias do tipo Fermi-Dirac que vão além das previsões clássicas. Voltaremos a falar sobre teorias de Poisson-Boltzmann modificadas e de Poisson-Fermi mais adiante quando discutimos sobre a capacitância elétrica em líquidos iônicos e eletrólitos fortes.

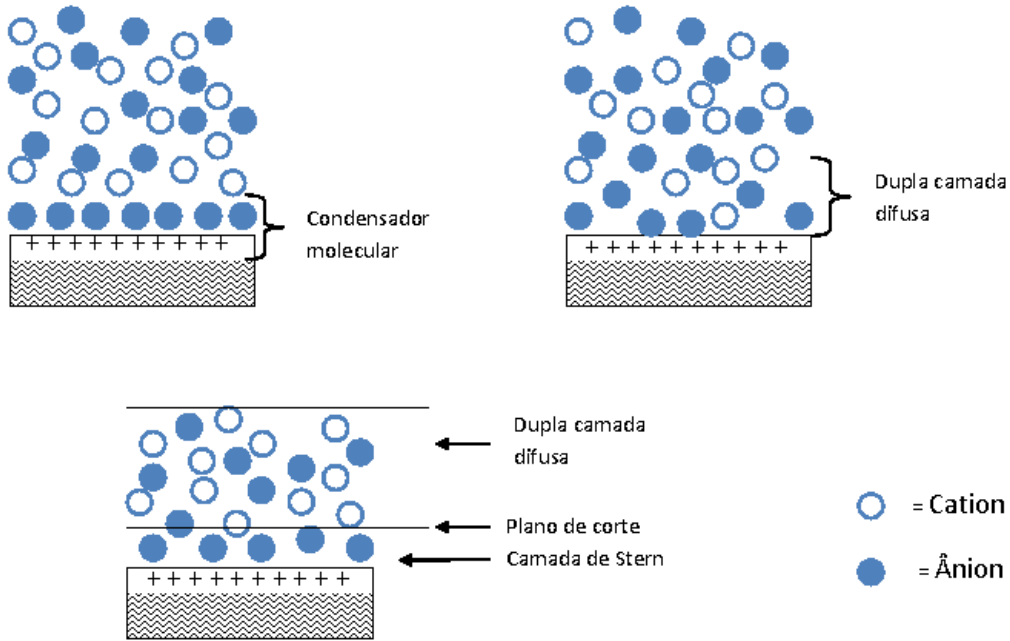


Figura 1.1: Modelos para a Dupla camada de Debye. (a) Modelo de Helmholtz, (b) Gouy-Chapman da dupla camada difusa e (c) camada de Stern [27].

Vamos definir primeiramente o comprimento de Debye e a capacitância da dupla camada no contexto clássico de soluções eletrolíticas; consideremos uma superfície plana em contato com um líquido isotrópico contendo íons negativos e positivos. Por simplicidade, escolhemos o sistema semi-infinito, globalmente neutro, em que a superfície plana está localizada em $z = 0$. O potencial dentro da amostra, $V(z)$, é dado pela equação de Poisson:

$$\frac{d^2V}{dz^2} = -\frac{\rho(z)}{\epsilon}, \quad (1.1)$$

sendo ϵ a constante dielétrica e $\rho(z)$ a densidade de cargas no volume, expressa por:

$$\rho(z) = q[n_+(z) - n_-(z)], \quad (1.2)$$

sendo q a magnitude da carga elementar. As densidades de íons positivos e negativos,

$n_+(z)$ e $n_-(z)$, são determinadas pela distribuição de Maxwell-Boltzmann, na forma

$$n_+(z) = n_0 e^{-qV(z)/k_B T} \quad \text{e} \quad n_-(z) = n_0 e^{qV(z)/k_B T}, \quad (1.3)$$

sendo n_0 a densidade de impurezas iônicas no volume de uma amostra infinita, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. Substituindo a Eq. (1.3) na Eq. (1.2), obtemos $\rho(z)$ para a Eq. (1.1), assim

$$\frac{d^2 V}{dz^2} = 2 \frac{q}{\epsilon} n_0 \sinh\left(\frac{qV(z)}{k_B T}\right), \quad (1.4)$$

que é uma equação não-linear que determina o potencial elétrico $V(z)$. Quando consideramos $qV(z)/k_B T \ll 1$ e desenvolvemos a função hiperbólica até a primeira ordem, obtemos a equação linearizada

$$\frac{d^2 V(z)}{dz^2} \approx \frac{1}{\lambda_0^2} V(z), \quad (1.5)$$

sendo

$$\lambda_0 = \left(\frac{\epsilon k_B T}{2 n_0 q^2}\right)^{1/2} \quad (1.6)$$

o comprimento de Debye que determina a região de bloqueio elétrico. Nas próximas seções, vamos introduzir um comprimento de Debye efetivo, λ , que depende do potencial aplicado e que difere do comprimento de Debye apresentado aqui. Portanto, destacamos que λ_0 é independente de campos externos e inversamente proporcional à densidade de íons no volume.

A solução da Eq. (1.5) que satisfaz a condição de contorno, $V(z \rightarrow \infty) \rightarrow 0$, tem a forma

$$V(z) = V_s e^{-z/\lambda_0}, \quad (1.7)$$

na qual a constante V_s é fixada pela conservação do número de partículas,

$$\int_0^\infty \rho(z) dz = -\sigma, \quad (1.8)$$

sendo σ a densidade de carga na superfície do substrato. Com essa aproximação, o problema está formalmente resolvido [28]. O perfil do potencial elétrico é dado por

$$V(z) = \frac{\sigma}{\epsilon} \lambda_0 e^{-z/\lambda_0} \quad (1.9)$$

e a densidade de cargas no volume é obtida pela Eq. (1.5), na forma

$$\rho(z) = -\frac{\sigma}{\lambda_0} e^{-z/\lambda_0}. \quad (1.10)$$

Dessa maneira, o excesso de carga na superfície é balanceado por uma camada de cargas que decai exponencialmente com z [28]. Essa dupla camada de cargas formada é representada pelo modelo de Helmholtz, cuja descrição é dada pelo caso linearizado da equação de Poisson-Boltzman para uma amostra semi-finita.

Para obter uma expressão simples da capacitância da dupla camada no caso linearizado, é necessário calcular a densidade de cargas na superfície, dada por $\sigma = \epsilon E(z = 0)$. Dessa maneira, sendo U o potencial aplicado nas placas, a capacitância integral da dupla camada no caso linearizado, modelo semi-infinito, é

$$C_i = \frac{\sigma}{U} = \frac{\epsilon}{\lambda_0}, \quad (1.11)$$

sendo a unidade no SI F/m^2 , equivalente a um capacitor de placas paralelas separadas pelo comprimento de Debye.

A capacidade da solução eletrolítica de ajustar a quantidade de carga armazenada como resultado de uma pequena variação no potencial eletrostático é dada pela capacitância diferencial [10]

$$C_d = \frac{d\sigma}{dU}, \quad (1.12)$$

que é uma quantidade mensurável da extensão da blindagem das cargas na superfície e, portanto, fornece informações valiosas sobre a composição da dupla camada. Quanto mais blindada é superfície de cargas, maior ela se torna [4, 29].

O modelo clássico de Gouy-Chapman consiste na solução da equação de Poisson-Boltzmann, Eq. (1.4), para a condição de contorno de uma amostra semi-infinita e sem aproximação linear. A capacitância diferencial de Gouy-Chapman em função da voltagem tem a forma de parábola e apresenta um mínimo no ponto de carga zero [4], ver Fig. (1.6).

O interessante é que as curvas experimentais da capacitância em líquidos iônicos apresentam tipicamente um (tipo sino) ou dois (tipo camelo) máximos em função da voltagem aplicada. Muito diferente do que é proposto no modelo de Gouy-Chapman. Esse comportamento variado tem sido explicado como o resultado de uma combinação entre o efeito do volume excluído e uma constante elétrica efetiva [30] ou como sendo essencialmente governada por um único parâmetro, que representa a razão da densidade de íons no volume e a densidade máxima de íons possível na dupla camada [3]. Ou seja, os modelos que explicam os diversos comportamentos da capacitância experimental da dupla camada em líquidos iônicos assumem, de alguma maneira, contextos que vão além da teoria clássica.

Neste trabalho, propomos uma abordagem no âmbito da estatística de Poisson-Boltzmann que leva ao perfil completo do comportamento da capacitância da dupla camada em células eletrolíticas de tamanho finito [14]. Mesmo o modelo sendo apro-

priado para eletrólitos fracos, as curvas são qualitativamente similares as encontradas em líquidos iônicos. Mostraremos que essas curvas típicas, sino e camelo, exibidas em função da voltagem aplicada, são provenientes de diferentes espessuras da amostra. E que o ingrediente que separa o presente modelo do GC clássico é a conservação do número de partículas imposta para fixar a densidade de íons no volume e que, conseqüentemente, incorpora uma dependência da voltagem no comprimento de Debye [14].

Consideremos, portanto, um líquido isotrópico contendo íons, com coeficiente dielétrico uniforme ϵ , confinado entre dois eletrodos bloqueantes separados por uma distância d , localizados em $z = \pm d/2$ (geometria de um capacitor). Supomos, por simplicidade, que todas as quantidades físicas que entram nos cálculos são dependentes somente de z . As equações fundamentais foram propostas em [28, 31] mas serão aqui resumidas para facilitar o entendimento.

Na ausência de campos externos, o meio é globalmente neutro tal que a densidade de íons positivos e negativos são iguais à densidade de equilíbrio, $n_{\pm}(z) = n_0$. Na presença de uma diferença de potencial U , a distribuição de carga de equilíbrio é governada pela estatística clássica,

$$n_{\pm}(z) = n e^{\mp\psi(z)}, \quad (1.13)$$

na qual $\psi(z) = qV(z)/k_B T$ é o potencial elétrico medido em unidades de $k_B T/q$. Note que, no presente formalismo n é a densidade de íons na fase líquida a ser determinada pela imposição da conservação do número de partículas. Essa aproximação equivale a trabalhar com um número de partículas no volume flutuante e um potencial químico que é formalmente determinado pela conservação do número de partículas de uma maneira auto consistente. E é justamente essa condição a responsável por incorporar a dependência da voltagem no comprimento de Debye, como mostraremos abaixo.

A dependência espacial do potencial elétrico é governada pela equação de Poisson, Eq. (1.1). Assim, usando a definição de densidade de cargas dada pela Eq. (1.2) e a Eq. (1.13), temos

$$\frac{d^2 \psi}{dz^2} = \frac{1}{\lambda^2} \sinh \psi(z), \quad \text{sendo} \quad \lambda^2 = \frac{n_0}{n} \lambda_0^2 \quad (1.14)$$

o comprimento que depende do potencial aplicado e está conectado ao comprimento de Debye $\lambda_0^2 = \epsilon k_B T / (2q^2 n_0)$. A equação não linear (1.14) deve ser resolvida com as condições de contorno $\psi(\pm d/2) = \pm u = qU / (2k_B T)$, e pode ser integrada para se obter a forma

$$\frac{d\psi}{dz} = \frac{\sqrt{2}}{\lambda} \sqrt{\cosh \psi + k}, \quad (1.15)$$

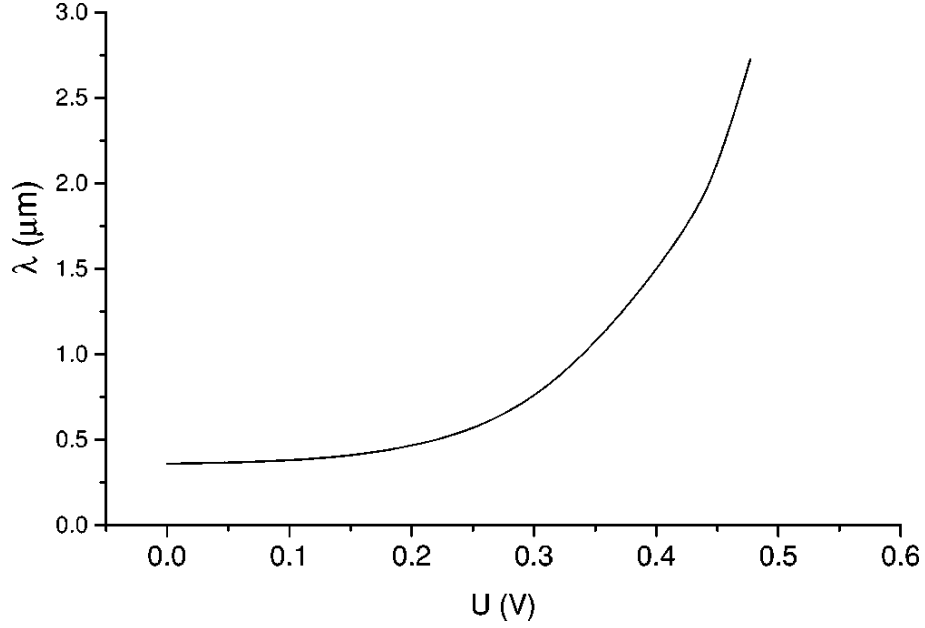


Figura 1.2: *External electric-field effect on nematic anchoring energy*, D. Olivero, L. R. Evangelista, and G. Barbero, Phys. Rev. E **65**, 031721 (2002).

sendo k uma constante de integração. A conservação do número de partículas é dada por

$$n_0 d = \int_{-d/2}^{d/2} n_+(z) dz = \frac{\lambda}{\sqrt{2}} n \int_{-u}^u \frac{e^{-\psi}}{\sqrt{\cosh \psi + k}} d\psi \quad (1.16)$$

e pode ser escrita como

$$\int_{-u}^u \frac{e^{-\psi}}{\sqrt{\cosh \psi + k}} d\psi = J(k, u) = \sqrt{2} \frac{\lambda d}{\lambda_0^2}, \quad (1.17)$$

sendo que a Eq. (1.15) fica

$$\int_{-u}^u \frac{1}{\sqrt{\cosh \psi + k}} d\psi = I(k, u) = \sqrt{2} \frac{d}{\lambda}. \quad (1.18)$$

As duas últimas expressões implicam que:

$$I(k, u)J(k, u) = 2 \left(\frac{d}{\lambda_0} \right)^2. \quad (1.19)$$

Uma vez que as equações fundamentais foram estabelecidas, $I(k, u)$ e $J(k, u)$ podem ser expressas em termos de integrais elípticas de primeira e segunda ordem. Para um dado potencial U , por meio da Eq. (1.19), obtemos $k(U)$ para uma amostra com um comprimento d e comprimento de Debye λ_0 . Uma vez que isso é feito, o comprimento de Debye efetivo (dependente da voltagem) pode ser determinado por meio da expressão (1.18), ver Fig 1.2 [?]Olivero.

Finalmente, com essas quantidades determinadas em função de U , o perfil do po-

tencial elétrico é facilmente obtido por meio da Eq. (1.15), isto é,

$$E(z) = -\frac{k_B T}{q} \frac{d\psi}{dz}.$$

1.2 Capacitância

Dessa maneira, a capacitância diferencial da dupla camada é dada por [14]

$$C_d = \frac{d\sigma}{dU} = C_0 \frac{d}{du} \left[I(k, u) \sqrt{\cosh u + k} \right], \quad (1.20)$$

na qual $C_0 = \epsilon/2d$ e as Eqs. (1.15) e (1.18) foram utilizados. Da mesma forma, a capacitância integral da dupla camada é dada por

$$C_i = \frac{\sigma}{U} = C_0 \frac{I(k, u)}{u} \sqrt{\cosh u + k}. \quad (1.21)$$

Na Fig. (1.3), mostramos a capacitância integral em função da voltagem externa. A curva tipo camelo é evidente; entretanto, ela depende fortemente da razão entre a espessura da amostra e do comprimento de Debye, λ_0 . De fato, quando, $d \simeq \lambda_0$, um máximo é encontrado para $U = 0$ (ver, por exemplo, a linha sólida mais fina). A curva tipo camelo é obtida se $d > \lambda_0$. Da mesma maneira, a capacitância diferencial exhibe um comportamento similar com a espessura.

As análises apresentadas acima são baseadas na conservação do número de partículas do capacitor, Eq. (1.16). Isso significa que, em um primeiro momento, estamos considerando um sistema fechado, em que o número de íons é fixado pelo seu volume inicial, como um capacitor selado sob o efeito de um potencial externo DC. Dessa maneira, quando aumentamos o potencial aplicado no sistema, a quantidade de cargas acumuladas em cada dupla camada irá, em algum momento, parar de crescer com a voltagem e a capacitância irá decrescer. Por essa razão, observamos que em sistemas maiores o decaimento das extremidades da curva da capacitância aparece no regime de voltagens mais elevadas.

O ponto de carga zero pode ser observado como um máximo ou um mínimo em sistemas de alta e baixa concentração, respectivamente. Os comportamentos mostrados na Fig. 1.3 são qualitativamente consistentes com os resultados em função da concentração de Henderson [8], ver Fig. 1.4, e simulações de Monte Carlo reportadas em [32]. Além disso, o comportamento tipo sino, similar ao apresentado na Fig. 1.3, tem sido observado em sistemas de altas concentrações [9,33] e o comportamento tipo camelo tem sido reportado em situações de baixas concentrações [3,30], como mostra a Fig. 1.5 de Kornyshev [3]. No modelo apresentado aqui [14], investigado em termos de parâmetros apropriados para eletrólitos comuns, ambos os comportamentos são en-

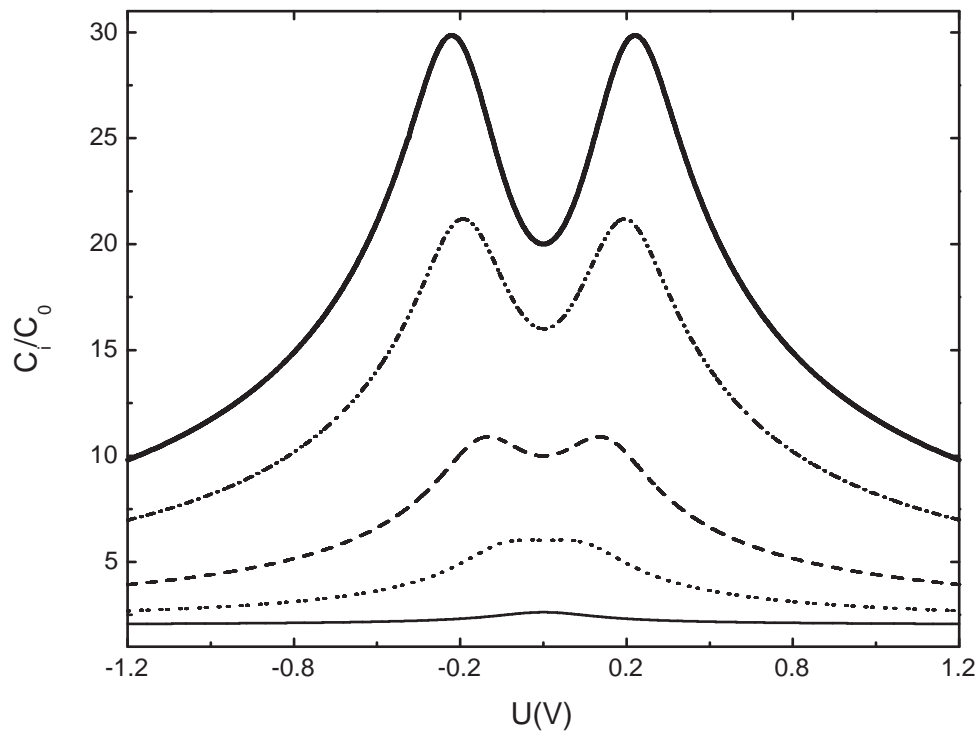


Figura 1.3: Capacitância integral da dupla camada em função da voltagem, U , para diferentes espessuras da amostra: $d = 10 \mu\text{m}$ (sólida grossa), $d = 8 \mu\text{m}$ (pontilhada-tracejada), $d = 5 \mu\text{m}$ (tracejada), $d = 3 \mu\text{m}$ (pontilhada), and $d = 1 \mu\text{m}$ (sólida fina). As curvas foram obtidas para $\lambda_0 = 0.5 \mu\text{m}$ [14].

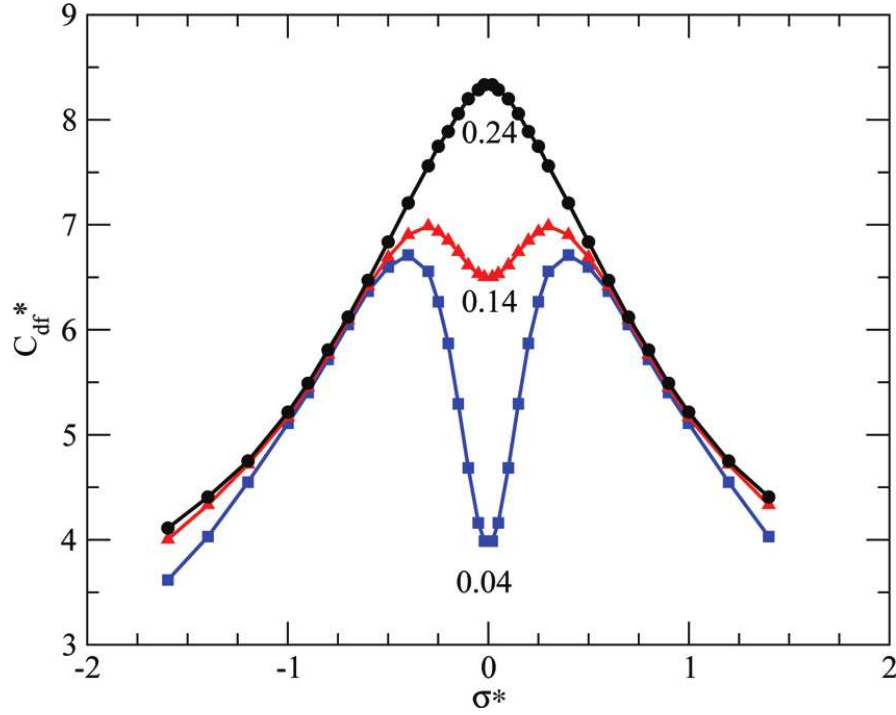


Figura 1.4: *Simple Description of the Capacitance of the Double Layer of a High Concentration Electrolyte*, D. Henderson and S. Lamperski, J. Chem. Eng. Data 56, 1204 (2011) [8].

contrados quando a razão d/λ_0 é variada. De fato, quando $d/\lambda_0 > 1$, o comportamento tipo camelo é obtido. E para $d \simeq \lambda_0$, o modelo prediz o comportamento tipo sino.

Na Fig. (1.6), a capacitância integral da dupla camada em função da voltagem externa é apresentada na situação limite de $\lambda \rightarrow \lambda_0$ e exibe o perfil clássico de Gouy-Chapman [4–7], como o esperado. Nesse caso, a dependência com a voltagem introduzida em $\lambda(U)$ por meio da condição de conservação do número de partículas é perdida, isso pode ser verificado quando comparamos os comportamentos mostrados nas Figs. (1.3) e (1.6). Na Fig. (1.3), o comprimento de Debye efetivo depende de U e podemos encontrar ambas as curvas, tipo camelo e tipo sino, conforme d/λ_0 cresce. Já na Fig. (1.6), para $\lambda = \lambda_0$, a curva apresenta o comportamento de Gouy-Chapman, isto é, um mínimo no ponto de carga zero.

No limite de alta voltagem, $u \gg 1$, é possível mostrar que o potencial elétrico através da amostra se torna [31]:

$$\psi(z) = 2u \frac{z}{d} \left[1 - \frac{1}{u^2} D^2 \right] + 2 \frac{e^{-u}}{u} D^2 \sinh \left(\frac{2uz}{d} \right),$$

em que $D = d/(2\lambda_0)$. A capacitância diferencial da dupla camada agora é dada por

$$C_d = 2C_0 \left[1 + D^2 \left(\frac{1}{u^2} - 2e^{-2u} \right) \right],$$

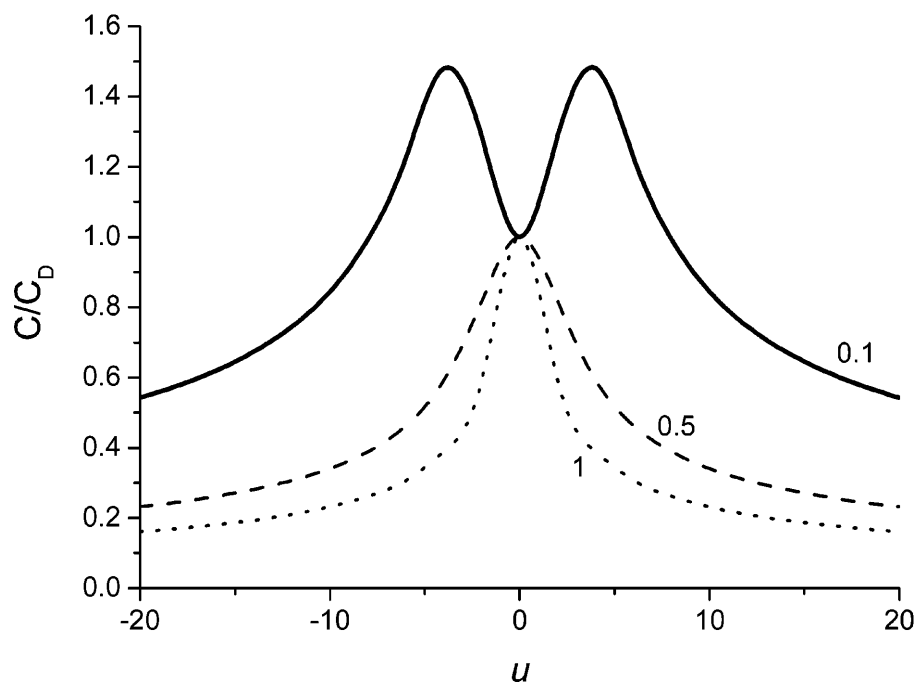


Figura 1.5: *Double-layer in ionic liquids: paradigm change?*, A. A. Kornyshev, J. Phys. Chem. B 111, 5045 (2007) [3].

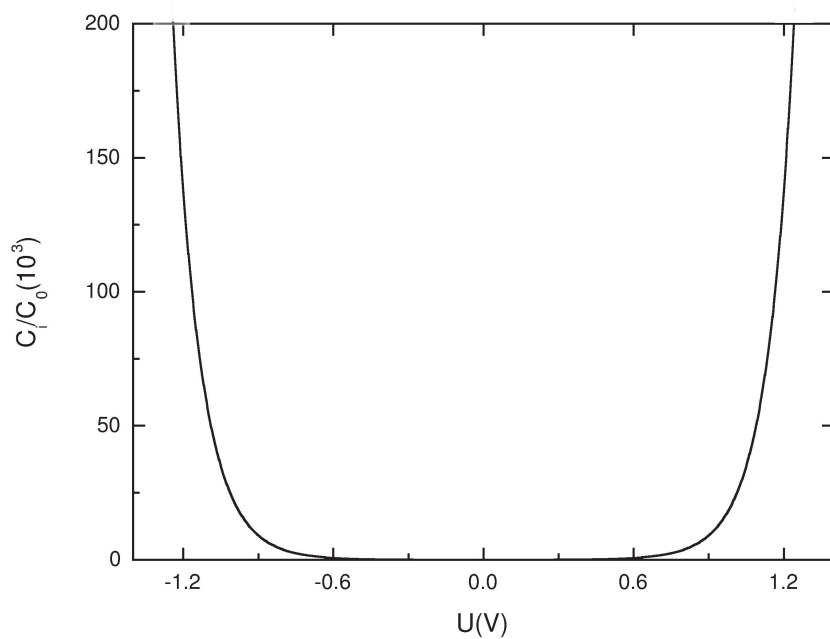


Figura 1.6: Capacitância integral da dupla camada em função da voltagem aplicada, para $d = 10 \mu\text{m}$ e $\lambda_0 = 0.5 \mu\text{m}$, quando $\lambda = \lambda_0$ [14].

enquanto que a capacitância integral fica

$$C_i = 2C_0 \left[1 + \frac{D^2}{u} \left(1 - \frac{1}{u} + e^{-2u} \right) \right].$$

Na situação limite de voltagem baixa, $u \ll 1$, o potencial elétrico pode ser aproximado como [31]:

$$\psi(z) \approx u \frac{\sinh(z/\lambda_0)}{\sinh(d/2\lambda_0)},$$

e a densidade de cargas nas superfícies é dada por $\sigma = (\epsilon/2\lambda_0) U \coth D$. Nesse caso, as capacitâncias integral e diferencial coincidem,

$$C_d = C_i = C_{GC} \coth D \approx C_{GC},$$

na qual $C_{GC} = (\epsilon/2\lambda_0)$ é a capacitância linear de Gouy-Chapman ou capacitância de “Debye” [4], como o esperado pois, tipicamente, $D \gg 1$, e $\coth D \approx 1$.

Na verdade, no limite em que a separação dos eletrodos é grande, a amostra pode ser considerada como dois semi espaços, como foi mostrado em [31], e o potencial elétrico pode ser escrito como $\psi(z) = \psi_+(z) + \psi_-(z)$, sendo

$$\psi_{\pm} = 2 \ln \left[\frac{1 \pm \gamma e^{(z \mp d/2)/\lambda_0}}{1 \mp \gamma e^{(z \mp d/2)/\lambda_0}} \right], \quad \text{com} \quad \gamma = \tanh \left(\frac{u}{4} \right). \quad (1.22)$$

Usando as Eqs. (1.20) e (1.21), essas expressões limites exatas levam às expressões

$$C_d = \frac{1}{2} C_{GC} \cosh \left(\frac{u}{2} \right) \quad \text{e} \quad C_i = \frac{1}{2} C_{GC} \frac{\sinh \left(\frac{u}{2} \right)}{u},$$

para $D \gg 1$. Assim, para uma separação muito grande entre os eletrodos, concluímos que as capacitâncias independem da separação entre os eletrodos. Além disso, para $u = 0$, ambas as capacitâncias correspondem ao caso de uma amostra semi-infinita.

Por fim, na Fig. (1.7), o perfil da capacitância diferencial da dupla camada é apresentado em função da voltagem aplicada para diferentes valores de temperatura. A capacitância diminui com o aumento da temperatura do mesmo modo que foi encontrado em outros modelos [32, 34].

A aplicação do modelo a experimentos reais, em que os eletrodos estão, na verdade, imersos em um mar de íons que podem ser sugados para dentro do volume, requer alguns cuidados. De fato, nesse caso o sistema não é mais fechado e pode trocar partículas com o reservatório. Contudo, admitimos uma aproximação em que o eletrólito está limitado por dois eletrodos planos infinitamente grandes. Isso significa que nossa amostra permite previsões teóricas que possam ser comparadas, com propósito qualitativo, com outros modelos propostos nas Refs. [3, 8, 32]. Já que esses

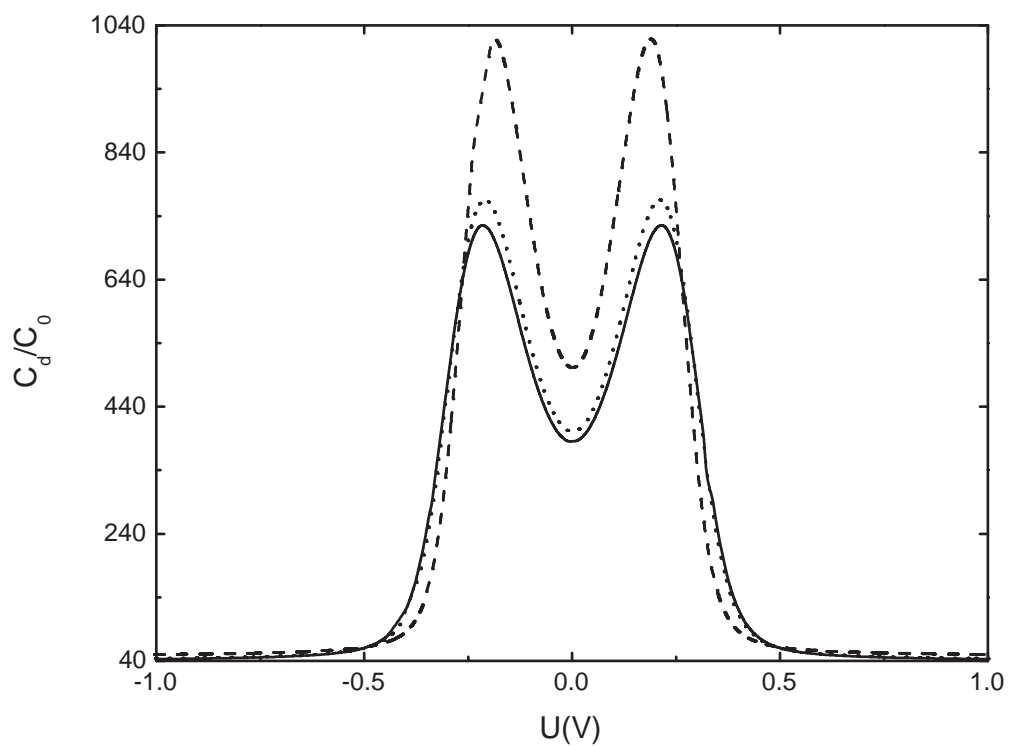


Figura 1.7: Capacitância diferencial da dupla camada em função da voltagem aplicada, para $d = 10 \mu\text{m}$ e $\lambda_0 = 0.5 \mu\text{m}$, para três temperaturas diferentes: $T = 250$ K (tracejada), $T = 290$ K (pontilhada) and $T = 298.15$ K (sólida) [14].

modelos teóricos têm sido usados para interpretar dados experimentais relevantes em sistemas abertos, em que os eletrodos podem absorver íons vindo de fora da amostra, podemos concluir o seguinte. Sistemas reais não são isolados, mas o papel dominante na resposta elétrica em células eletrolíticas é realizado pelos íons contidos no volume limitado pelos eletrodos. Se fosse o contrário, o modelo aqui proposto, assim com os outros citados, não seria aplicável e a descrição teria que incluir também correntes iônicas laterais. Contudo, devido a concordância qualitativamente boa entre as previsões teóricas e os dados experimentais, parece que o efeito relacionado a essa corrente horizontal pode ser negligenciado.

Dessa forma, obtemos um modelo simples que permite o estudo completo do perfil da capacitância da dupla camada em amostras de tamanho finito no contexto da estatística de PB. Sua determinação é fundamental na investigação da resposta elétrica de células eletrolíticas na presença de campos externos, visto que os processos químicos, como reações, são determinados por meio do perfil dos íons [35], e a capacitância é uma espécie de integral desse perfil. Além disso, o comportamento intrigante das curvas experimentais da capacitância da dupla camada e os esforços de vários autores para descrever de diferentes formas esses dados, confirmam a relevância do problema abordado.

Semelhante aos efeitos de potenciais aplicados, o fenômeno de adsorção também tem sido investigado por diversos grupos em contextos físicos e químicos [36–38] diferentes. Esse fenômeno está presente em uma ampla variedade de sistemas [29] e pode ser observado quando consideramos os efeitos de forças interatômicas agindo entre as partículas do volume e as partículas da superfície. De fato, as superfícies do sistema, mesmo quando são limpas e polidas, estão repletas de sítios adsorvedores que causam uma concentração preferencial de átomos e moléculas do sistema na interface. Assim, para uma análise mais completa da capacitância da dupla camada, abordaremos os efeitos de adsorções caracterizadas por energias de interações deslocalizadas em sistemas dielétricos confinados.

1.3 Fenômenos de Adsorção

O fenômeno de adsorção resulta em uma nuvem de contra íons na região da superfície que pode dar origem à dupla camada elétrica difusa no líquido [39] que, por sua vez, é responsável pelo aparecimento de um campo elétrico interno no sistema. A assimetria na distribuição de campo elétrico resultante da combinação de campos elétricos externos com esse campo elétrico interno, devido a adsorção na superfície, é um mecanismo importante para explicar respostas elétricas de eletrólitos.

O modelo de adsorção de íon que será abordado aqui é uma modificação do modelo

localizado proposto por Barbero [42], e generalizado por Evangelista e Barbero [40]. Esse modelo também foi empregado por [41], visando o estudo dos efeitos da interação deslocalizada entre os íons e a superfície, usando uma interação intermolecular simplificada por meio de métodos analíticos. Para um melhor entendimento, aqui discutimos sobre as principais considerações do modelo e apresentamos as equações fundamentais caracterizando suas predições (seguindo as apresentações mostradas na referência [41]).

O modelo é construído para uma célula de duas placas paralelas separadas por uma espessura d e preenchida com um material isotrópico caracterizado pela constante dielétrica ϵ (medida em unidades de ϵ_0), mas contendo impurezas que, por meio de reações químicas envolvendo a energia de ativação, E_{at} , podem ser fontes de íons. O plano cartesiano de referência utilizado aqui tem o eixo z perpendicular às superfícies da célula, que estão localizadas em $z = \pm d/2$. Devido ao fenômeno de adsorção na amostra, esperamos que a distribuição de cargas dê origem a um líquido localmente carregado eletricamente, enquanto permanece globalmente neutro. No equilíbrio, à temperatura T , as distribuições positiva e negativa de íons são dadas em termos da estatística clássica [42, 43]

$$n_{\pm}(z) = n_0 e^{[\mu - \Delta \mp \psi(z) - U_{\pm}(z)]}, \quad (1.23)$$

em que μ é o potencial químico, em unidades de $k_B T$, e $\psi(z) = qV(z)/k_B T$ é a energia eletrostática da carga q , em unidades de $k_B T$. A interação de superfície deslocalizada, $U_{\pm}(z) = U(z) = u(z)/k_B T$, é considerada a mesma para os íons positivos e negativos, sendo $u(z)$ a interação intermolecular. Indicamos n_0 como sendo a densidade de impurezas no volume de uma amostra infinita, cuja energia de ativação é também medida em unidades de $k_B T$ como $\Delta = E_{\text{at}}/k_B T$.

A densidade de cargas do sistema é dada por

$$\rho(z) = q [n_+(z) - n_-(z)] = -2q n_0 e^{\mu - \Delta - U(z)} \sinh \psi(z). \quad (1.24)$$

As distribuições de cargas e do potencial elétrico estão conectados pela equação de Poisson $d^2V/dz^2 = -\rho/\epsilon$, que pode ser escrita na forma

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} = \frac{e^{\mu - \Delta}}{L^2} e^{-U(z)} \sinh \psi(z), \quad \text{com} \quad L^2 = \frac{\epsilon k_B T}{2n_0 q^2}, \quad (1.25)$$

na qual a espessura L está conectada com o comprimento de Debye, λ_0 , por meio da relação $L = \lambda_0 e^{-\Delta/2}$ [42]. Essa equação não linear de Poisson Boltzmann (PB) deve ser resolvida com as seguintes condições de contorno do campo elétrico:

$$E(z = \mp d/2) = -\frac{k_B T}{q} \left(\frac{d\psi}{dz} \right)_{z = -d/2} = \pm \frac{q \sigma_{1,2}}{\epsilon}, \quad (1.26)$$

na qual $\sigma_i = N_i e^{\mu - \psi_i}$, para $i = 1$ ou 2 , são as densidades superficiais de cargas adsorvidas, sendo N_i o número de sítios por unidade de superfície, em cada superfície, e $\psi_1 = \psi(z = -d/2)$ e $\psi_2 = \psi(z = +d/2)$ são os valores dos potenciais de superfícies.

Além disso, a equação diferencial Eq. (1.25) deve ser resolvida de tal maneira que o valor do potencial seja mínimo no ponto de coordenada z^* dentro da amostra, isto é, $(d\psi/dz)_{z=z^*} = 0$.

A conservação do número de partículas é expressa por meio de restrições:

$$\frac{N_+ + N_-}{2} + N_B + \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} = n_0 d, \quad (1.27)$$

sendo que $N_{\pm} = \int_{-d/2}^{d/2} n_{\pm}(z) dz$ e $N_B = \int_{-d/2}^{d/2} n_0 e^{\mu} dz$ representa o número de partículas não dissociadas no volume. Levando em conta as expressões e condições acima, podemos escrever

$$e^{-\mu} = 1 + \frac{1}{2n_0 d} (N_1 e^{-\psi_1} + N_2 e^{-\psi_2}) + e^{-\Delta} \frac{1}{d} \int_{-d/2}^{d/2} e^{-U(z)} \cosh \psi(z) dz. \quad (1.28)$$

As equações fundamentais que governam o comportamento elétrico na amostra são, portanto, (1.25), (1.26), e (1.28), pois estas permitem determinar ψ^* , ψ_1 , ψ_2 , e μ . Uma vez que estas são resolvidas, é possível obter o potencial elétrico (campo) e a distribuição de cargas através da amostra.

Perfil do potencial elétrico

Para analisar o efeito de adsorções deslocalizadas, o conjunto de equações fundamentais apresentado acima é resolvido numericamente para duas energias de adsorção diferentes $U(z)$ [15]:

$$U_a(z) = U_0 \frac{\cosh(Z \frac{d}{2\lambda_s})}{\cosh(\frac{d}{2\lambda_s})}, \quad (1.29)$$

e

$$U_b(z) = \frac{B}{[Z - (1 + 2\lambda_s/d)]^3} - \frac{B}{[Z + (1 + 2\lambda_s/d)]^3}, \quad (1.30)$$

sendo

$$B = -\frac{(2\lambda_s/d)^3 [(2\lambda_s/d) + 2]^3}{2 [(2\lambda_s/d)^3 + 3(2\lambda_s/d)^2 + 6(2\lambda_s/d) + 4]} U_0.$$

Nas expressões acima, U_0 é a força de potencial de van der Waals, $-1 \leq Z = 2z/d \leq 1$, e $U_{\alpha}(Z = \pm 1) = U_0 < 0$, sendo $\alpha = a, b$. Além disso, λ_s é o comprimento típico ao longo do qual a energia de interação decai. Os dois potenciais escolhidos atingem um valor máximo no meio da amostra e são extremamente atrativos próximo

às superfícies, como mostra a Fig. 1.8.

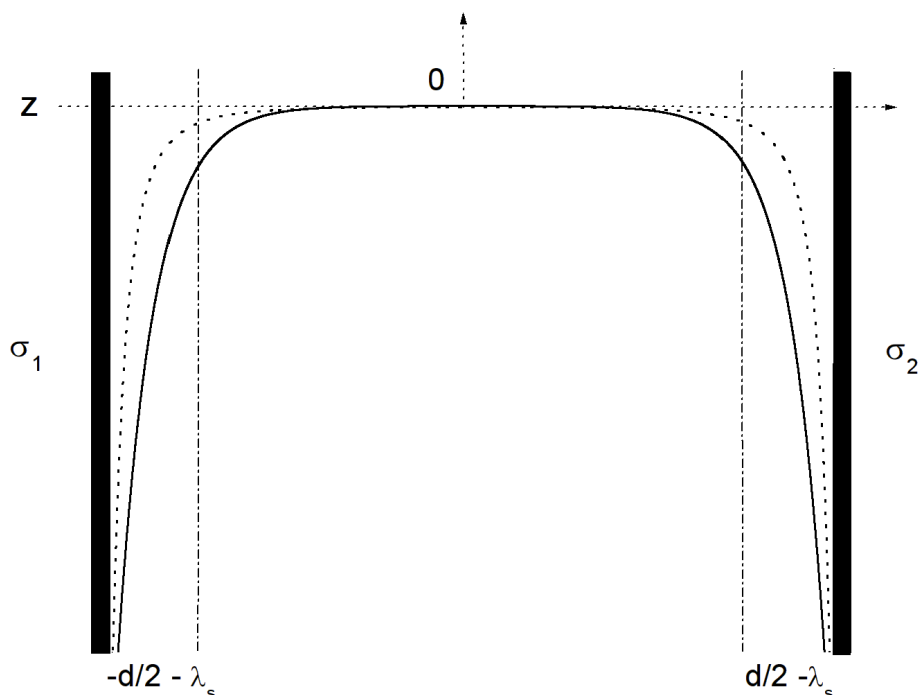


Figura 1.8: Potenciais de adsorção: $U_a(z)$ (sólido), $U_b(z)$ (pontilhado).

As soluções numéricas da Eq. (1.25) foram obtidas por meio da discretização das derivadas aplicando o método das diferenças finitas de acordo com as condições de contorno. O sistema de equações lineares relacionadas ao perfil do potencial elétrico em cada interação é um sistema tridiagonal e, portanto, pode ser resolvido com um método específico para este tipo de sistema, como descrito na Ref. [44].

As equações foram resolvidas primeiramente considerando que as duas superfícies são diferentes, para $d/2\lambda_s = 200$. Em particular, analisamos os casos em que $b_1 = N_1/2n_0L = 0.01$ e $b_2 = N_2/2n_0L = 0.03$. Essas quantidades dão a razão entre o número de sítios adsorvedores por unidade de área em cada superfície, N_i , e o número de partículas por unidade de área localizadas no volume de espessura L , próximo a superfície. Escolhendo $b_2 = 3b_1 \ll 1$, admitimos que as superfícies são diferentes e que o número de sítios por unidade de área é pequeno quando comparado com o número de partículas suscetíveis ao fenômeno de adsorção. É esperado que o efeito de blindagem apareça como uma diminuição dos potenciais de superfície conforme o aumento do valor absoluto da força de interação.

Na Fig. 1.8, notemos que próximo a superfície, na camada da superfície representada por $d/2 - \lambda_s \leq z \leq d/2$, o potencial $U_b(z)$ experimenta uma variação mais intensa do que a variação de $U_a(z)$ através de uma mesma distância. De fato, a interação $U_a(z)$,

deslocalizada sobre um comprimento da ordem de λ_s , é menos localizada do que $U_b(z)$. De qualquer maneira, ambos $U_a(z)$ e $U_b(z)$ variam fortemente até atingirem um valor máximo em $z = 0$. Isso significa que a maioria das partículas carregadas é atraída para a superfície da amostra.

Os resultados esperados são verificados para os potenciais de superfícies apresentados nas Figs. 1.9 (a) e 1.9 (b). O potencial de superfície para $U_a(z)$ decresce mais rapidamente do que para $U_b(z)$, visto que a concentração de cargas próximas à superfície é mais intensa no último caso. A ordem de magnitude dos potenciais é a mesma encontrada na Ref. [41], mas os comportamentos são diferentes para valores pequenos de $|U_0|$. Isso é devido as aproximações (como, por exemplo, a linearização da equação de PB e a forma simplificada usada para o potencial de adsorção) feitas na Ref. [41]. Assim, uma comparação direta desses dois modelos pode ser sem sentido, já que aqui a equação de PB não linear foi resolvida numericamente para duas interações contínuas de van der Waals, isto é, nenhuma aproximação foi feita e, portanto, esperamos que os resultados sejam mais próximos dos resultados exatos.

O potencial químico μ em função de $-U_0$ é apresentado na Fig.1.10, na qual a curva sólida corresponde ao caso em que a energia de adsorção é $U_a(z)$ e a pontilhada corresponde ao caso $U_b(z)$. Os valores de μ são muito similares e decaem monotonicamente em ambos os casos conforme $|U_0|$ cresce.

Vamos agora particularizar as análises para o caso em que o sistema está limitado por duas superfícies idênticas, $N_1 = N_2 = N$. Nesse caso, os potenciais de superfícies se tornam $\psi_1 = \psi_2 = \psi_s$, e o potencial elétrico é simétrico em relação ao meio da amostra, isto é, $(d\psi/dz)_{z=0} = 0$ e $\psi(z=0) = \psi_0 = \psi^*$. Assim, somente três das equações fundamentais precisam ser resolvidas para obter o perfil do campo elétrico. Resolvendo numericamente o sistema de equações fundamentais, é possível calcular ψ_s , ψ_0 e μ . Além disso, pela Eq. (1.25), é possível obter também a densidade superficial de cargas produzida pelo fenômeno de adsorção como

$$\sigma = \epsilon E(z = -d/2) = -\epsilon \frac{k_B T}{q} \left(\frac{d\psi}{dz} \right)_{z=-d/2}.$$

Tendo em vista esses resultados, podemos introduzir uma quantidade análoga à capacitância integral da dupla camada, mas aqui definida na ausência de campos externos, como foi abordado na Ref. [10]. Podemos definir a quantidade,

$$C = \frac{\sigma}{v_D} = C_l L \frac{1}{v_D} \left(\frac{d\psi}{dz} \right)_{z=-d/2}, \quad (1.31)$$

sendo que $C_l = \epsilon/L$ e $v_D = \psi_s - \psi_0$ é a queda de potencial, entre o volume de eletrólitos e superfície do eletrodo, aqui desempenhando um papel similar a queda do potencial produzida por uma fonte de voltagem externa. Essa quantidade é representada essen-

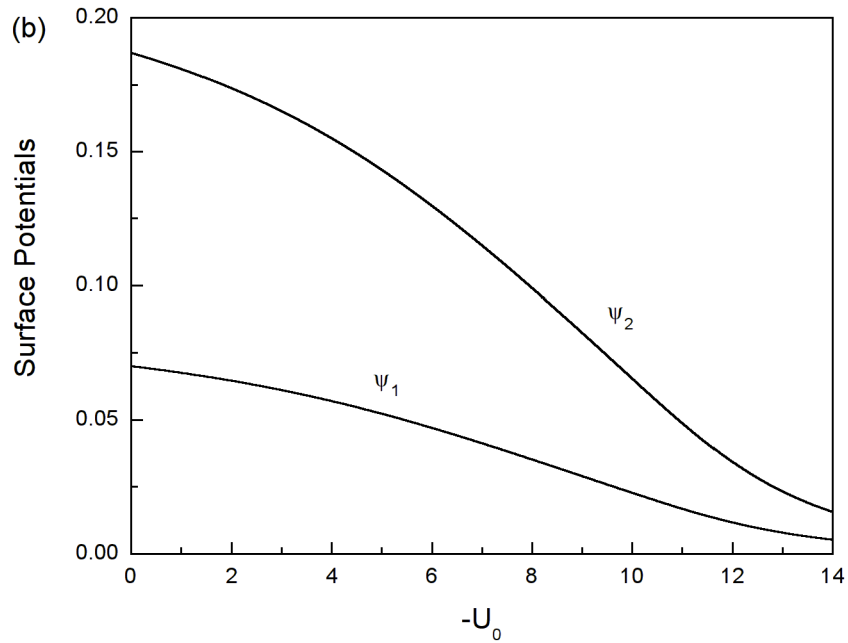
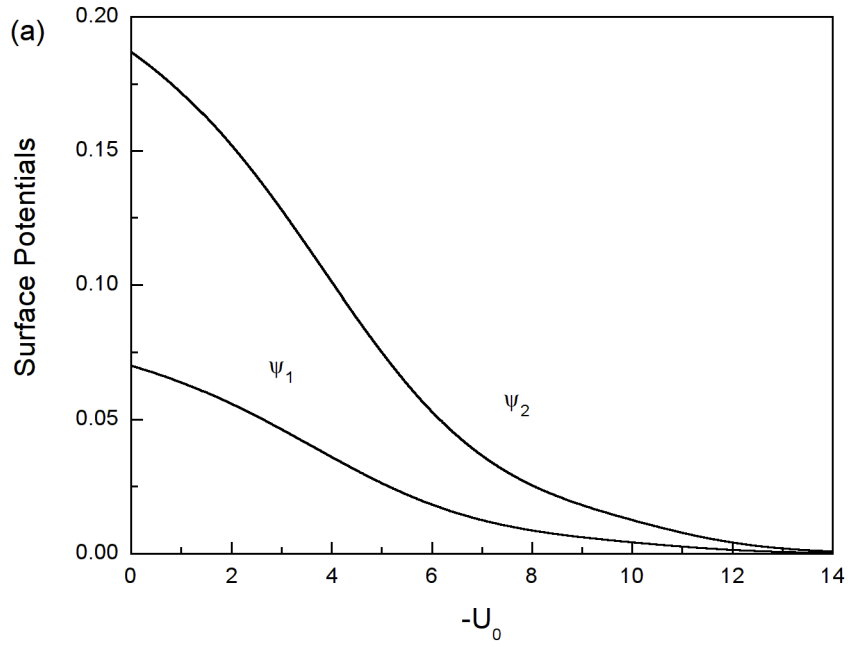


Figura 1.9: Potencial elétrico nas superfícies, ψ_1 e ψ_2 , em função de $-U_0$ para duas interações deslocalizadas: (a) $U_a(z)$ e (b) $U_b(z)$. As curvas foram obtidas para $\Delta = 4$, $d/2L = 200$, $L/\lambda_s = 1.0$, $b_1 = N_1/2n_0L = 0.01$ e $b_2 = N_2/2n_0L = 0.03$. As figuras originais podem ser encontradas na Ref. [15].

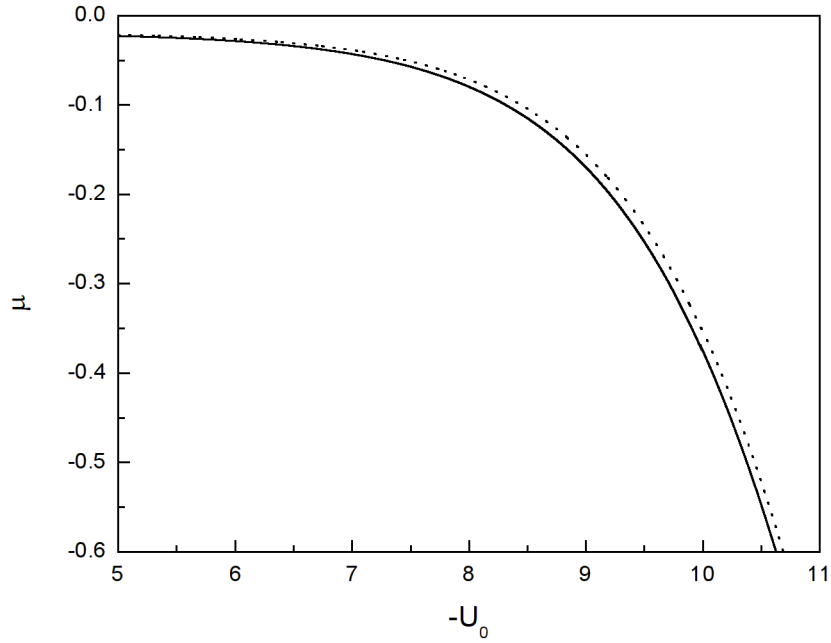


Figura 1.10: Potencial químico μ em função de $-U_0$, para potenciais de adsorção diferentes: $U_a(z)$ (sólido), $U_b(z)$ (pontilhado) [15]. Os parâmetros são os mesmos utilizados na Fig. 1.9.

cialmente por ψ_s , pois $\psi_s \gg \psi_0$, e decai conforme o valor de $|U_o|$ cresce, como pode ser observado na Fig.1.11.

Note que, embora v_D decresça em ambos os casos, seu comportamento é não monótono e mais intenso para $U_a(z)$. Esse fato tem consequências notáveis no comportamento das curvas da capacitância.

Os valores das capacitâncias obtidas para os dois potenciais de adsorção diferem consideravelmente. Isso pode ser verificado quando comparamos as curvas, Fig.1.12(a) para $U_a(z)$ e Fig.1.12(b) para $U_b(z)$. As capacitâncias decrescem e assumem comportamentos particulares mediante as inclinações diferentes das curvas de potenciais v_D mostradas na Fig.1.11. Na presente abordagem, a densidade de cargas na superfície pode ser aproximada por $\sigma \propto e^{\mu - \psi_s}$. Assim, o comportamento da capacitância é governado inicialmente por $C = \sigma/v_D \propto e^{-\psi_s}/\psi_s$ pois os valores do potencial químico para ambas as formas de $U(z)$ são muito similares mas decrescem em módulo para valores pequenos de $|U_o|$ (ver Fig. 1.10). Por outro lado, quando $|U_o|$ cresce, o potencial químico é tal que $|\mu| \gg \psi_s$ e se torna uma quantidade dominante no comportamento da capacitância, isto é, $C \propto e^{\mu - \psi_s}/\psi_s$. Essa competição entre os valores de ψ_s e μ , conforme o valor de U_0 varia, é o principal responsável pelo comportamento não monótono observado na curva da capacitância.

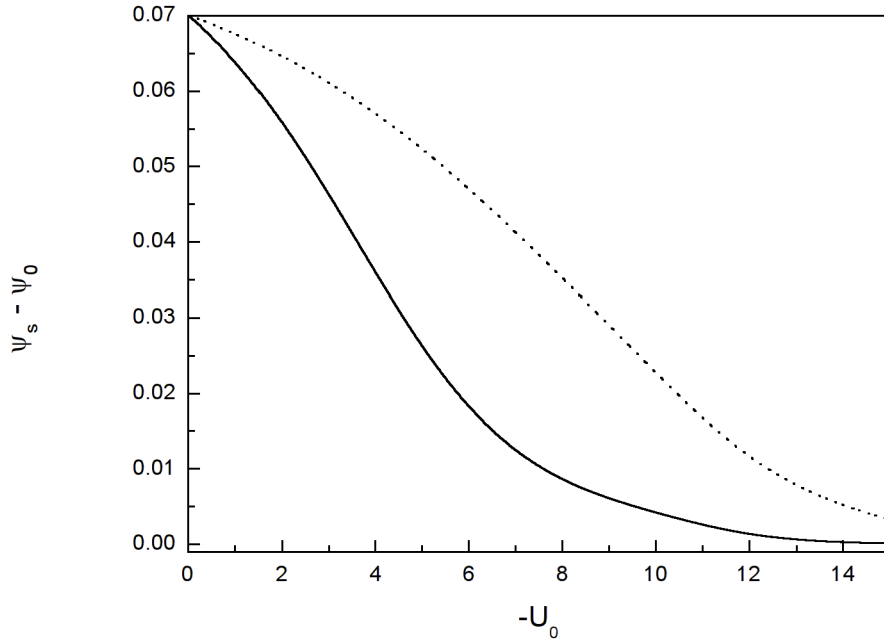


Figura 1.11: Diferença de potencial $\psi_s - \psi_0$ em função de $-U_0$, para as interações de van der Waals: $U_a(z)$ (sólida) e $U_b(z)$ (pontilhada) [15]. As curvas foram obtidas para $\Delta = 4$, $d/2L = 200$, $L/\lambda_s = 1.0$, $b = N/2n_0L = 0.01$.

Mesmo que a capacitância C não seja precisamente a capacitância da dupla camada, definida na presença de campos externos, os resultados exibem comportamentos essenciais não monótonos, como os pontos de máximos e mínimos que são característicos da capacitância da dupla camada em células eletrolíticas e em líquidos iônicos [3, 30, 45–47], quando investigados em função da voltagem externa. Além disso, os comportamentos obtidos na Fig.1.12 têm semelhanças com os resultados obtidos na Ref. [10], na qual o formalismo de Fermi-Dirac foi empregado para descrever a capacitância da dupla camada.

Embora o modelo introduzido nesse trabalho seja ilustrado para algumas situações simples, ele é capaz de incorporar também efeitos de campos externos. Isso permitiria uma análise da ação combinada de campos externos e fenômenos de adsorção deslocalizados na resposta elétrica de células contendo meios dielétricos com impurezas iônica.

Além desses efeitos que dão origem à dupla camada elétrica, as interações entre campos elétricos externos com a matéria também podem provocar no sistema diversos fenômenos ligados à transferência de elétrons nas interfaces eletrodo-eletrólito, fluxo de partículas carregadas no eletrólito (corrente variável no tempo), polarização de moléculas e orientação de dipolos. Veremos esses casos nos próximos capítulos.

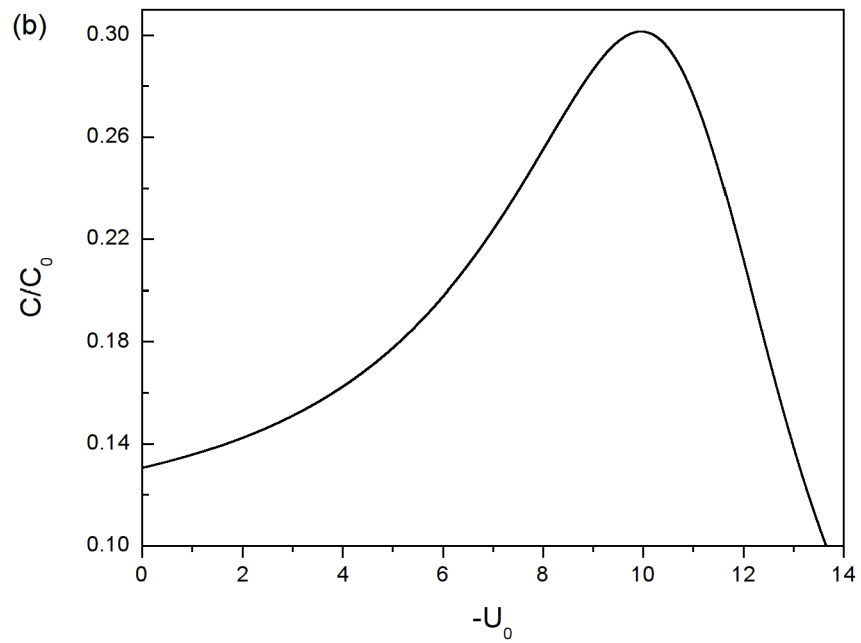
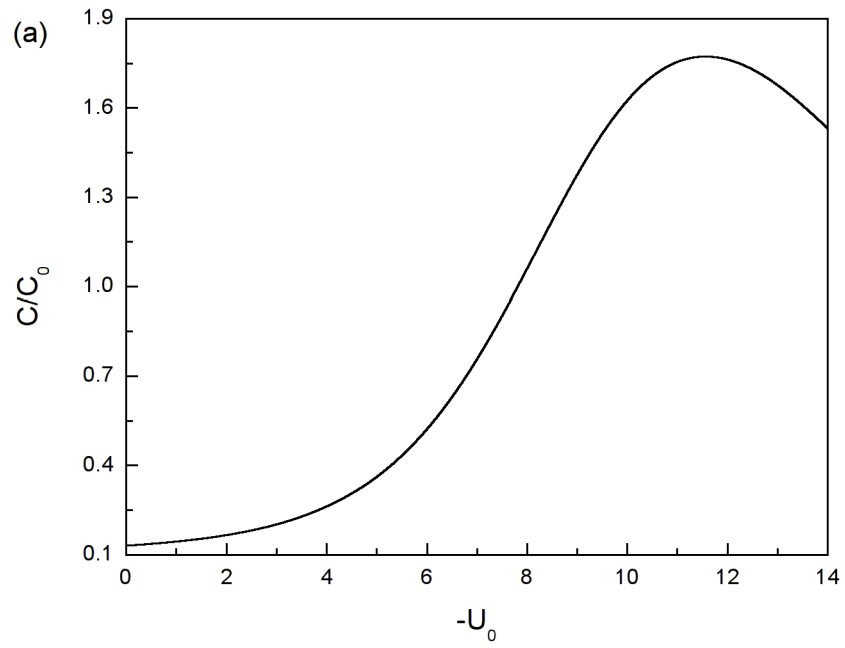


Figura 1.12: Capacitância integral vs. $-U_0$, para as seguintes interações de van der Waals: (a) $U_a(z)$ e (b) $U_b(z)$, com $\Delta = 4$, $d/2L = 200$, $L/\lambda_s = 1.0$ e $b = N/2n_0L = 0.01$ [15].

Capítulo 2

Impurezas iônicas em sistemas confinados II: caso dinâmico

No capítulo 1, as análises das respostas elétricas em células eletrolíticas na presença de campos externos e de fenômenos de adsorção estavam restritas ao estado estacionário. Nenhuma variação da densidade de partículas adsorvidas na superfície ou evolução da densidade de partículas no volume foi considerado. No presente capítulo, os processos de transporte das cargas móveis através do meio serão abordados no contexto de equações de continuidade envolvendo termos de correntes de deriva e de difusão.

A influência da camada difusa de íons em medidas de espectroscopia de impedância em meios dielétricos confinados será discutida seguindo de perto o modelo difusivo proposto na Ref. [28]. Essa análise é realizada, em primeiro lugar, admitindo-se que os íons possuem mesma mobilidade, os eletrodos são perfeitamente bloqueantes e o fenômeno de adsorção pode ser negligenciado. Para esse estudo, o potencial elétrico aplicado é de forma sinusoidal. Em seguida, um modelo mais geral será proposto para se investigar o perfil do campo elétrico na amostra quando o potencial aplicado é uma função qualquer do tempo.

2.1 Tensão aplicada sinusoidal

A espectroscopia de impedância é uma técnica experimental que permite investigar as propriedades elétricas e a dinâmica de ligação de cargas nas regiões interfaciais de sistemas compostos por eletrodos condutores e cargas móveis no volume de qualquer tipo de material sólido ou líquido: iônico, semicondutor, misturas iônicas-eletrônicas e até mesmo isolantes (dielétricos como os cristais líquidos). Esse método tem sido estabelecido ao longo dos últimos 100 anos e possui uma grande aplicabilidade na

investigação de mecanismos como os de reações eletroquímicas, biosensores, inibidores de corrosão e de transporte em materiais [48, 49]. As medidas experimentais de impedância são usadas também em caracterizações dielétrica nas quais os perfis da permissividade dielétrica real e imaginária em função da frequência são estudados com o intuito de identificar os modos de relaxações dielétricas e as energias de ativações de cada processo dielétrico. Caracterizações desse tipo serão discutidas com detalhes no capítulo 3 para resultados experimentais em cristais líquidos nemáticos.

Durante as medidas de espectroscopia de impedância, basicamente são obtidas as magnitudes e as fases da corrente fluindo através da célula contendo o material dielétrico quando uma voltagem sinusoidal $V_0 e^{i\omega t}$ é aplicada. As medidas das correntes determinam a impedância Z da amostra como [50]:

$$\frac{1}{Z} = \frac{I_0 e^{i(\omega t + \xi)}}{V_0 e^{i\omega t}} = \frac{I_0 e^{i\xi}}{V_0}, \quad (2.1)$$

em que ω é a frequência do potencial aplicado e ξ é a diferença de fase. De acordo com a técnica, as medidas devem ser realizadas no limite de baixa amplitude V_0 de potencial aplicado, de tal maneira que a resposta da amostra seja linear.

Muitas vezes os resultados de impedância são aproximados usando métodos de circuitos equivalentes. Esses circuitos, em situações mais simples, são compostos geralmente por elementos passivos, como resistores, capacitores e indutores. Dessa forma, a impedância pode ser entendida como sendo uma medida de oposição a um sinal de corrente alternada; uma ação conjunta de resistências e reatâncias, em que a reatância é a resistência que os capacitores e indutores oferecem à passagem de uma corrente elétrica variável no tempo.

A impedância é, portanto, composta por uma parte real, que corresponde à resistência \mathcal{R} , e uma imaginária, associada à reatância \mathcal{I} capacitiva e indutiva do circuito, cuja representação gráfica corresponde ao chamado espectro de impedância. Dentre os gráficos mais comuns estão os diagramas de Nyquist (ou de Argand) e de Bode. O diagrama de Nyquist é mais utilizado na literatura eletroquímica, em que a parte imaginária da impedância é representada em função da parte real, para diversos valores da frequência ω . E os diagramas de Bode são utilizados principalmente na análise de circuitos para representar o módulo da impedância e o ângulo de fase ξ em função do logaritmo da frequência angular ω [48, 49].

Um mesmo sistema pode ser representado por mais de um circuito equivalente. A configuração mais simples é a de eletrodos bloqueantes, em que não existem transferências de cargas entre a solução e as placas dos eletrodos. O conjunto eletrodo-solução comporta-se, portanto, de maneira análoga a uma combinação em série de um capacitor e um resistor, que normalmente representa a resistência do eletrólito.

Entretanto, em sistemas reais, é comum a associação de mais elementos. A capacitância da dupla camada C_{DL} em dielétricos com um número considerável de impurezas, por exemplo, representa processos que ocorrem na interface. Além disso, certas respostas de impedância geralmente exibem algum tipo de resposta distribuída. Isso ocorre quando os resultados obtidos não conseguem ser expressos apenas pela combinação de um número finito de elementos ideais do circuito. Nesse caso, surge o elemento de fase constante, mencionado pela primeira vez por Cole e Cole, que representa a impedância dos elementos distribuídos de um dado sistema. Esse tipo de elemento não será discutido aqui em termos de circuitos elétricos. O modelo de Cole-Cole será abordado novamente na forma de permissividades dielétricas na seção (3.1.2) para análises experimentais de sistemas líquido-cristalinos reais.

Apesar de o método de circuitos equivalentes ser muito utilizado em análises de respostas de impedância, outros métodos alternativos também têm demonstrado grande importância. Os modelos difusivos, por exemplo, levam em conta os efeitos dos íons na resposta de impedância e fornecem informações essenciais na caracterização elétrica de materiais dielétricos, como a mobilidade de partículas, coeficiente de difusão, entre outros dados que não são geralmente abordados em circuitos equivalentes.

De fato, no limite de baixa frequência, os íons presentes em líquidos isotrópicos contribuem na corrente elétrica e, conseqüentemente, na resposta de impedância. Nesta seção, vamos seguir de perto o modelo difusivo no qual a influência dos íons em espectroscopia de impedância é estudada no caso mais simples em que os eletrodos são perfeitamente bloqueantes e nenhuma adsorção seletiva é considerada nas superfícies.

Modelo difusivo

Do mesmo modo que foi considerado nos capítulos anteriores, a célula é composta por duas placas paralelas de espessura d preenchidas com um líquido isotrópico de constante dielétrica ϵ ; formato de célula usualmente utilizado em medidas de impedância. No equilíbrio termodinâmico, o líquido tem uma densidade, N , de íons positivos e negativos. Nessa situação, o sistema está globalmente e localmente neutro. Em seguida, a amostra é submetida a uma voltagem sinusoidal externa de amplitude V_0 e frequência $f = \omega/(2\pi)$, que produz uma perturbação na distribuição de íons, no sentido de que o sistema permanece globalmente neutro, mas agora está localmente carregado. Indicando n_p e n_m como sendo a densidade de íons positivos e negativos, respectivamente, tem-se $n_p(z, t) = n_m(z, t) = N$, para $V_0 = 0$, e $n_p(z, t) \neq n_m(z, t)$, para $V_0 \neq 0$.

Quando se consideram eletrodos perfeitamente bloqueantes na ausência de recom-

binações, a conservação do número de partículas tem a forma:

$$\int_{-d/2}^{d/2} n_p(z, t) dz = \int_{-d/2}^{d/2} n_m(z, t) dz = Nd. \quad (2.2)$$

As equações fundamentais do problema englobam a equação de continuidade, governando a densidade de íons positivos e negativos, dada por

$$\frac{\partial n_\alpha}{\partial t} = -\frac{\partial j_\alpha}{\partial z}, \quad (2.3)$$

e a equação de Poisson, (2.4), que aqui assume a forma:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\frac{q}{\epsilon}(n_p - n_m). \quad (2.4)$$

Para estudar a influência da dupla camada difusa na resposta de espectroscopia de impedância é preciso determinar primeiramente a corrente elétrica total que leva em conta a densidade de corrente dos íons positivos e negativos, j_α , expressa como

$$j_\alpha = -\left(D_\alpha \frac{\partial n_\alpha}{\partial z} \pm \mu_\alpha q n_\alpha \frac{\partial V}{\partial z}\right), \quad (2.5)$$

com o sinal + para $\alpha = p$, e - para $\alpha = m$. O primeiro termo na expressão (2.5) corresponde à corrente de difusão da lei de Fick, dependendo apenas da presença de um gradiente de concentração, na qual D_α é o coeficiente de difusão intrínseco da propriedade do meio. O segundo termo aparece como consequência do gradiente de potencial elétrico V e representa a corrente de deriva que flui através da amostra. A mobilidade de cargas μ_α está conectada ao coeficiente de difusão pela relação de Einstein, $D_\alpha = K_B T \mu_\alpha / q$.

Como os eletrodos são considerados como sendo perfeitamente bloqueantes, a condição de contorno para j_α requer que

$$j_\alpha(\pm d/2, t) = 0. \quad (2.6)$$

Outra condição de contorno do problema está conectada à diferença de potencial imposta:

$$V(\pm d/2, t) = \pm(V_0/2) \exp(i\omega t). \quad (2.7)$$

Lembrando que o sistema deve ser linear, admitimos que a amplitude V_0 da voltagem externa influencia o sistema, de forma que a densidade de íons resultante difere muito pouco de N [13]:

$$n_\alpha = N + \delta n_\alpha(z, t), \quad (2.8)$$

com $\delta n_\alpha(z, t) \ll N$. Quando aplicamos a relação (2.8) nas equações fundamentais do modelo, dentro das condições de $D_p = D_m = D$ e $\mu_p = \mu_m = \mu$, ou seja, $n_p(z, t) = n_m(-z, t)$, obtemos

$$\frac{\partial(\delta n_\alpha)}{\partial t} = D \left\{ \frac{\partial^2(\delta n_\alpha)}{\partial z^2} \pm \frac{Nq}{k_B T} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right\} \quad (2.9)$$

e

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\frac{q}{\epsilon}(\delta n_p - \delta n_m). \quad (2.10)$$

A condição de conservação do número de partículas é, agora, escrita na forma:

$$\int_{-d/2}^{d/2} \delta n_p(z, t) dz = \int_{-d/2}^{d/2} \delta n_m(z, t) dz = 0. \quad (2.11)$$

Tendo em vista as condições de contorno impostas, veremos que as soluções das equações (2.9) e (2.10) são do tipo

$$\delta n_\alpha(z, t) = \eta_\alpha(z) \exp(i\omega t) \quad (2.12)$$

e

$$V(z, t) = \phi(z) \exp(i\omega t), \quad (2.13)$$

em que $\eta_\alpha(z)$ e $\phi(z)$ devem ser determinados para o caso particular,

$$\phi(\pm d/2) = \pm V_o/2. \quad (2.14)$$

Uma vez que isso é feito, o cálculo da impedância do sistema pode ser feito de acordo com os seguintes passos. O campo elétrico na célula pode ser facilmente calculado por meio da expressão

$$E(z, t) = -\frac{\partial V(z, t)}{\partial z} = -\phi' \exp(i\omega t), \quad (2.15)$$

em que ' indica derivada em relação à coordenada z . Pelo teorema de Coulomb, $E(d/2, t) = -\Sigma(t)/\epsilon$, em que $\Sigma(t)$ é a densidade de cargas elétricas em $z = d/2$. A carga elétrica total em $z = d/2$ é

$$Q(t) = \Sigma(t)A = \epsilon\phi'(d/2)A \exp(i\omega t), \quad (2.16)$$

em que A é a área de superfície do eletrodo. Assim, a corrente elétrica do sistema é

$$I(t) = \frac{dQ}{dt} = i\omega\phi'(d/2)A \exp(i\omega t), \quad (2.17)$$

e a impedância da célula é dada por

$$Z = \frac{V_0 \exp(i\omega t)}{I(t)} = \frac{V_0}{i\omega \phi'(d/2)A}. \quad (2.18)$$

Agora, voltando para o cálculo de $\eta_\alpha(z)$ e $\phi(z)$, partimos das soluções estacionárias e reescrevemos a Eq.(2.10) na forma:

$$\phi''(z) = -\frac{q}{\epsilon}[\eta_p(z) - \eta_m(z)]. \quad (2.19)$$

Do mesmo modo, $\eta_\alpha(z)$ são soluções das equações diferenciais

$$\eta_{p,m}''(z) - \frac{1}{l^2}\eta_{p,m}(z) + \frac{1}{2\lambda_0^2}\eta_{m,p}(z) = 0, \quad (2.20)$$

obtidas por meio da Eq.(2.9), em que $\lambda_0 = \sqrt{\epsilon k_B T / (2Nq^2)}$ é o comprimento de Debye, definido em (1.1), e

$$l^2 = \frac{2\lambda_0^2}{1 + 2i(\omega/D)\lambda_0^2}. \quad (2.21)$$

Buscamos soluções do tipo $\eta_\alpha(z) = C_\alpha \exp(\nu z)$. Nesse caso, estas devem satisfazer a Eq.(2.20) na forma:

$$\left(\nu^2 - \frac{1}{l^2}\right)C_p + \frac{1}{2\lambda_0^2}C_m = 0 \quad \text{e} \quad \left(\nu^2 - \frac{1}{l^2}\right)C_m + \frac{1}{2\lambda_0^2}C_p = 0. \quad (2.22)$$

As equações acima admitem soluções diferentes de $C_p = C_m = 0$ somente se

$$\left(\nu^2 - \frac{1}{l^2}\right) = \frac{1}{4\lambda_0^4} \quad (2.23)$$

Com a substituição da definição de l na equação (2.23) é possível obter os expoentes característicos do problema: $\nu_{1,2} = \beta$ e $\nu_{3,4} = \pm\gamma$, em que

$$\beta = \frac{1}{\lambda_0} \sqrt{1 + i\frac{\omega}{D}\lambda_0^2}, \quad \text{com} \quad \gamma = \sqrt{i\frac{\omega}{D}}. \quad (2.24)$$

Pela Eq.(2.22) obtemos também

$$\frac{C_m}{C_p} = -2\lambda_0^2 \left(\nu^2 - \frac{1}{l^2}\right), \quad (2.25)$$

da qual, substituindo $\nu_{1,2}$ e $\nu_{3,4}$, vêm as relações

$$\frac{C_m^1}{C_p^1} = \frac{C_m^2}{C_p^2} = -1 \quad \text{e} \quad \frac{C_m^3}{C_p^3} = \frac{C_m^4}{C_p^4} = 1. \quad (2.26)$$

Assim, as soluções podem ser escritas como combinações lineares dos coeficientes:

$$n_p(z) = C_p^1 \exp(\beta z) + C_p^2 \exp(-\beta z) + C_p^3 \exp(\gamma z) + C_p^4 \exp(-\gamma z), \quad (2.27)$$

$$n_m(z) = -C_p^1 \exp(\beta z) - C_p^2 \exp(-\beta z) + C_p^3 \exp(\gamma z) + C_p^4 \exp(-\gamma z). \quad (2.28)$$

A condição de mobilidades iguais, $n_p(z, t) = n_m(-z, t)$, traz um sistema de equações cuja solução é $C_p^1 + C_p^2 = 0$ e $C_p^3 + C_p^4 = 0$. Logo, $C_p^1 = -C_p^2 = p_o/2$ e $C_p^3 = C_p^4 = m_o/2$ podem ser identificados e a solução do problema escrita na forma:

$$\eta_\alpha(z) = m_o \cosh(\gamma z) \pm p_o \sinh(\beta z). \quad (2.29)$$

Entretanto, a condição de conservação do número de partículas, Eq. (2.11), implica que $m_o = 0$. Dessa forma, $\eta_\alpha(z) = \pm p_o \sinh(\beta z)$, sendo p_o uma constante de integração. Do mesmo modo, a substituição de $\eta_\alpha(z)$ na Eq. (2.10) leva à seguinte equação diferencial

$$\phi''(z) = -2 \frac{q}{\epsilon} p_o \sinh(\beta z), \quad (2.30)$$

cuja solução é

$$\phi(z) = -2 \frac{q}{\epsilon \beta^2} p_o \sinh(\beta z) + cz, \quad (2.31)$$

quando a relação $\phi(z) = -\phi(-z)$ é levada em conta. As constantes de integração p_o e c devem ser obtidas por meio das condições de contorno. Para isso, as densidades de correntes, dadas em (2.9), tomam a forma

$$j_\alpha = \mp D \left[i \frac{\omega}{D\beta} p_o \cosh(\beta z) + \frac{Nq}{k_B T} c \right] \exp(i\omega t) \quad (2.32)$$

e são acopladas às condições (2.6) e (2.14). Como resultado temos

$$p_o = -\frac{Nq\beta}{2k_B T} \frac{1}{(1/\lambda_0^2 \beta) \sinh(\beta d/2) + i(\omega d/2D) \cosh(\beta d/2)} V_0 \quad (2.33)$$

e

$$c = i \frac{\omega}{2D} \frac{\cosh(\beta d/2)}{(1/\lambda_0^2 \beta) \sinh(\beta d/2) + i(\omega d/2D) \cosh(\beta d/2)} V_0. \quad (2.34)$$

Finalmente, a solução do potencial elétrico está completa e pode ser usada na determinação da impedância do sistema, Eq.(2.18), para se obter a seguinte expressão analítica

$$Z = -i \frac{2}{\omega \epsilon \beta^2 S} \left\{ \frac{1}{\lambda_0^2 \beta} \tanh\left(\beta \frac{d}{2}\right) + i \frac{\omega d}{2D} \right\}. \quad (2.35)$$

Os dados de impedância são investigados por meio da dependência das partes real

e imaginária da impedância com a frequência. Portanto, o resultado de impedância é separado em expressões explícitas real \mathcal{R} e imaginária \mathcal{I} escrevendo $\beta = \beta_r + i\beta_i$, com

$$\beta_r = \frac{1}{\lambda_0} \sqrt{\frac{M+1}{2}} \quad \text{e} \quad \beta_i = \frac{1}{\lambda_0} \sqrt{\frac{M-1}{2}}, \quad (2.36)$$

em que a quantidade introduzida M é dada por

$$M = \sqrt{1 + \left(\frac{\omega\lambda_0^2}{D}\right)^2}. \quad (2.37)$$

Com as mudanças de variáveis $a = \tanh(\beta_r d/2)$, $b = \tanh(\beta_i d/2)$, $m = a(1+b^2)/[1+(ab)^2]$ e $n = b(1-a^2)/[1+(ab)^2]$, a parte real e a parte imaginária da impedância podem ser expressas respectivamente, como

$$\mathcal{R} = \frac{2\lambda_0^2}{\omega\epsilon M^2 S} \left\{ \left(\frac{n\beta_r - m\beta_i}{M} + \frac{\omega d}{2D} \right) - \frac{\omega\lambda_0^2}{D} \frac{m\beta_r + n\beta_i}{M} \right\}, \quad (2.38)$$

$$\mathcal{I} = -\frac{2\lambda_0^2}{\omega\epsilon M^2 S} \left\{ \frac{m\beta_r + n\beta_i}{M} + \frac{\omega\lambda_0^2}{D} \left(\frac{n\beta_r - m\beta_i}{M} + \frac{\omega d}{2D} \right) \right\}. \quad (2.39)$$

A quantidade M introduzida acima é tal que para $\omega \ll \omega_r = D/\lambda_0^2$, $M \rightarrow 1$, e para $\omega \gg \omega_r$, $M \rightarrow \omega/\omega_r \gg 1$. Ou seja, uma mudança no comportamento de \mathcal{R} e \mathcal{I} é esperada quando $\omega \sim \omega_r$.

Se usarmos parâmetros de um cristal líquido nemático 5CB como exemplo, teremos para a configuração planar $\epsilon = \epsilon_{\perp} = 6.7\epsilon_0$, com ϵ_0 sendo a permissividade dielétrica no vácuo. Amostras com espessuras de $d_1 = 25\mu\text{m}$ e $d_2 = 50\mu\text{m}$, admitindo que $N \sim 4.2 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ e $D \sim 8.2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ [28], levam aos valores de $\lambda_0 \sim 10^{-7} \text{ m}$ e $\omega_r \sim 740 \text{ rad/s}$. A Fig. 2.1 mostra a parte real \mathcal{R} da impedância, a qual assume um valor constante quando $\omega \rightarrow 0$ e zero quando $\omega \rightarrow \infty$. Também é importante pontuar um platô que vai até ω_r .

O comportamento típico de \mathcal{I} está esboçado na Fig. 2.2. Entre os limites de $-\infty$ para $\omega \rightarrow 0$ e 0 para $\omega \rightarrow \infty$, existe um máximo e logo em seguida um mínimo quando $\omega \sim \omega_r$. Os pontos de máximos e mínimos, assim como os platôs, estão ligados às frequências características do material em que ocorrem relaxações e, conseqüentemente, dissipações de energias. Esses processos são usualmente descritos por meio da introdução da constante dielétrica complexa $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$. Detalhes da técnica de espectroscopia dielétrica aplicada em cristais líquidos serão discutidos no próximo capítulo. Aqui, adiantaremos algumas relações mais gerais envolvendo resposta de impedância e constante dielétrica complexa.

Se um dielétrico perfeito for considerado, $N = 0$ e portanto $\lambda_0 \rightarrow \infty$. Nesse caso,

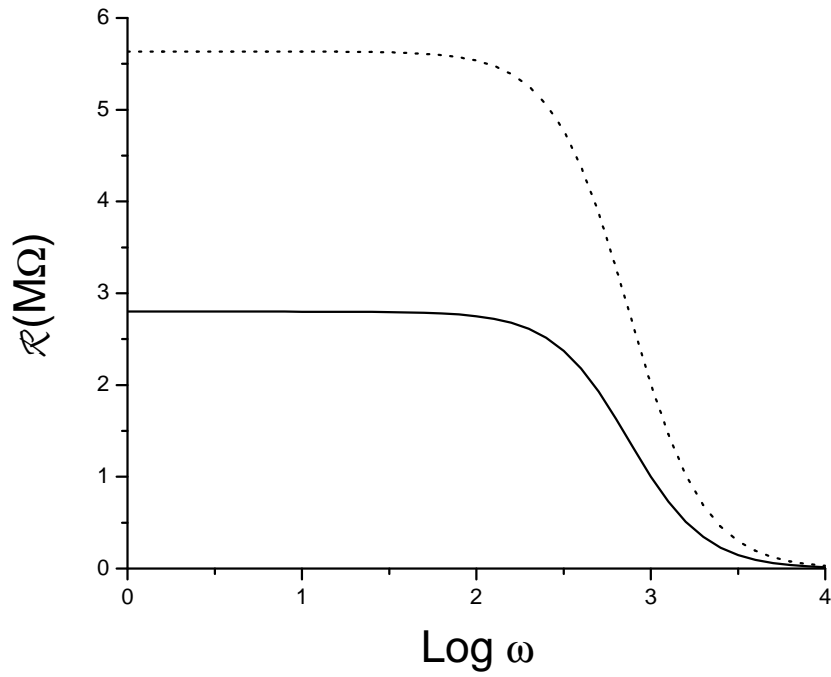


Figura 2.1: Parte real da impedância da célula, \mathcal{R} vs. ω . Linha pontilhada $d_1 = 50\mu m$ e linha sólida $d_2 = 25\mu m$ [28].

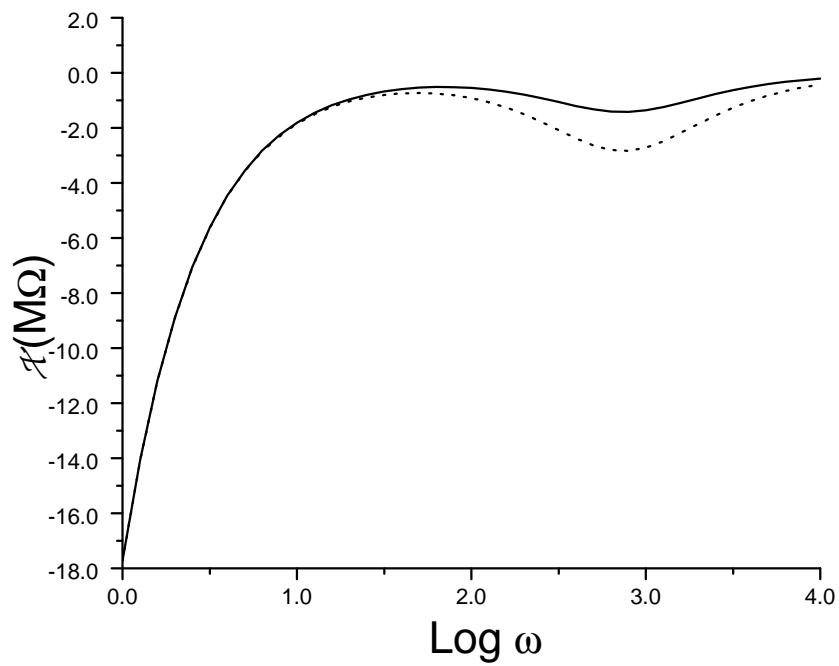


Figura 2.2: Parte imaginária da impedância da célula, \mathcal{I} vs. ω . Linha pontilhada $d_1 = 50\mu m$ e linha sólida $d_2 = 25\mu m$ ($\mathcal{X} = \mathcal{I}$ na figura original [28]).

a Eq.(2.35) traz

$$Z = \frac{d}{i\omega \epsilon^*(\omega) A}, \quad (2.40)$$

como esperado. Assim, a equação anterior pode ser separada em parte real \mathcal{R} e imaginária \mathcal{I} ,

$$\mathcal{R} = \frac{\epsilon''}{\omega(\epsilon'^2 + \epsilon''^2)} \frac{d}{A} \quad \text{e} \quad \mathcal{I} = -\frac{\epsilon'}{\omega(\epsilon'^2 + \epsilon''^2)} \frac{d}{A}. \quad (2.41)$$

Os parâmetros fenomenológicos que caracterizam as propriedades físicas da célula são conhecidos como potencial químico equivalente, σ_Z , e constante dielétrica equivalente, ϵ_Z , definidos como [28]

$$\sigma_Z = \frac{1}{\mathcal{R}} \frac{\epsilon_0}{C_0} \quad \text{e} \quad \epsilon_Z = -\frac{1}{\omega \mathcal{I}} \frac{\epsilon_0}{C_0}. \quad (2.42)$$

Se considerarmos essas relações nas equações (2.41) obtemos,

$$\epsilon'(\omega) = \frac{\epsilon'(\omega)}{\epsilon_0} = -\frac{1}{\omega C_0} \frac{\mathcal{I}}{(\mathcal{I}^2 + \mathcal{R}^2)} \quad \text{e} \quad \epsilon''(\omega) = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon_0} = \frac{1}{\omega C_0} \frac{\mathcal{R}}{(\mathcal{I}^2 + \mathcal{R}^2)}, \quad (2.43)$$

que pode corresponder ao caso de um circuito equivalente composto por um capacitor e um resistor em paralelo, Eq.(3.23) e Eq.(3.24), o qual discutiremos mais adiante. Por ora, vamos nos preocupar em apresentar o perfil dielétrico correspondente da impedância, Figs. 2.1 e 2.2, quando o processo de relaxação é dado por $\tau_z = \epsilon_Z(\omega)/\sigma_Z(\omega)$.

A Fig. 2.1 mostra o comportamento de $\log(\epsilon'/\epsilon_0)$ e $\log(\epsilon''/\epsilon_0)$ por $\log(\omega)$. Partindo das equações gerais de impedância, Eq. (2.38) e Eq. (2.39), é possível estudar os casos limites de $\omega \rightarrow 0$ e de $\omega \rightarrow \infty$, supondo $u = d/\lambda_0 \gg 1$ ($\tanh u \sim 1$). No limite de $\omega \rightarrow 0$, tem-se

$$\mathcal{R}(\omega \rightarrow 0) = \frac{\lambda_0^2 d}{D \epsilon A} \left(1 - \frac{\lambda_0^4}{D^2} \omega^2 \right), \quad (2.44)$$

$$\mathcal{I}(\omega \rightarrow 0) = -2 \frac{\lambda_0}{\omega \epsilon A} \left(1 + \frac{\lambda_0^3 d}{2 D^2} \omega^2 \right), \quad (2.45)$$

que permite obter também o limite de baixa frequência para as componentes da constante dielétrica complexa $\epsilon^*(\omega)$ (ver Eq.(2.43)):

$$\epsilon'(\omega) = \frac{1}{2} \epsilon \frac{d}{\lambda_0} \left(1 - \frac{1}{4} \frac{d^2 \lambda_0^2}{D^2} \omega \right) \quad \text{e} \quad \epsilon''(\omega) = \frac{1}{4} \epsilon \frac{d^2}{D} \omega \left(1 - \frac{1}{4} \frac{d^2 \lambda_0^2}{D^2} \omega \right). \quad (2.46)$$

A relação para $\epsilon''(\omega \rightarrow 0)$ mostra que existe um máximo quando $\omega_M \sim D/(\lambda_0 d)$. Mostra também que o limite de corrente contínua DC implica um tempo de relaxação $\tau(0) = d\lambda_0/(2D)$. Por outro lado, no regime de alta frequência, $\omega \rightarrow \infty$, obtemos:

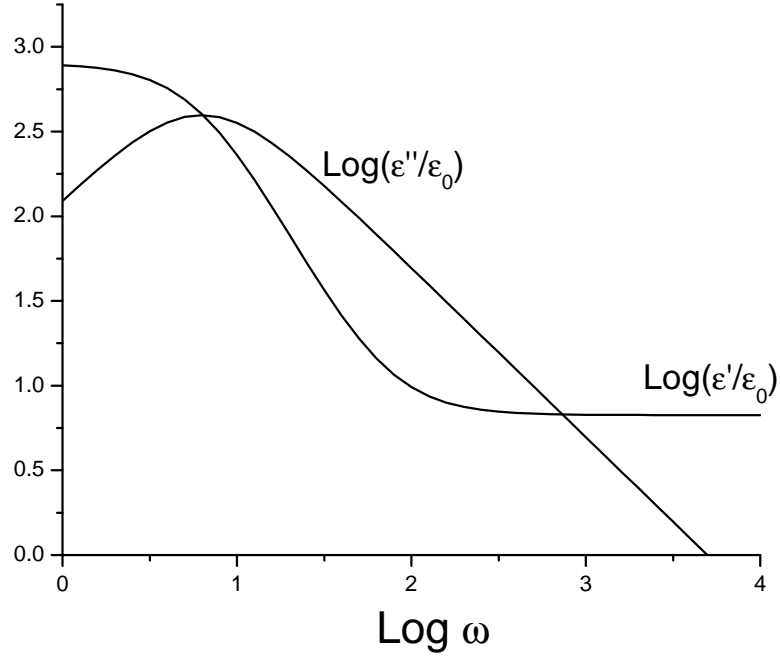


Figura 2.3: Partes real ϵ'/ϵ_0 e imaginária ϵ''/ϵ_0 da permissividade dielétrica complexa para uma célula de espessura $d = 25\mu m$ [28].

$$\mathcal{R}(\omega \rightarrow \infty) = \frac{Dd}{\omega^2 \lambda_0^2 \epsilon A} \left(1 - \frac{1}{d} \sqrt{\frac{2D}{\omega}} \right), \quad (2.47)$$

$$\mathcal{I}(\omega \rightarrow \infty) = -\frac{d}{\omega \epsilon A} \left(1 - \frac{D}{\lambda_0^2 d \omega} \sqrt{\frac{2D}{\omega}} \right), \quad (2.48)$$

e as relações dielétricas correspondentes

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon \left(1 + \frac{D}{\lambda_0^2 d \omega} \sqrt{\frac{2D}{\omega}} \right) \quad \text{e} \quad \epsilon''(\omega) = \frac{D}{\omega \lambda_0^2} \epsilon, \quad (2.49)$$

em que $\epsilon'_{\infty} = \epsilon$.

Esses efeitos das impurezas iônicas contribuem efetivamente na resposta dielétrica somente no regime de baixa voltagem, em que modos de relaxações de cargas não-ligadas podem chegar até frequências em mHz [52]. Como as medidas experimentais de espectroscopia dielétrica discutidas nesta tese foram realizadas no regime de frequência 200 Hz- 4MHz, não será possível visualizar experimentalmente o pico iônico completo, somente um pedaço do final da curva. Veremos na seção (3.1.2) que essa contribuição de condutividade aparece na forma de um crescimento da componente imaginária da permissividade.

Outras formas de potenciais aplicados também são importantes em medidas experimentais tanto no âmbito de respostas eletro-ópticas e estudos de polarizações espontâneas em cristais líquidos quanto para sistemas biológicos [53]. Os sinais de tensão aplicados podem assumir diferentes formas (senoidal, quadrada e triangular), sendo a condutividade da amostra muitas vezes considerada independente do campo elétrico aplicado. Nesse sentido, o modelo difusivo aqui proposto introduz uma forma de potencial arbitrária [23].

2.2 Potenciais elétricos: forma arbitrária

Tomaremos como foco a determinação das correntes elétricas através de amostras confinadas, cujas superfícies de limitação estão na presença de uma fonte de tensão aplicada externa dependente do tempo. Para isso, o problema será desenvolvido no contexto do modelo difusivo PNP com uma forma de potencial geral e então será resolvido para algumas situações práticas pertinentes [23].

Por simplicidade, as condições de contorno são escritas de uma maneira que permite englobar três situações físicas relevantes em uma única expressão. Essas situações representam as situações de eletrodos bloqueantes, adsorção seletiva e o processo adsorção-dessorção. No último caso, a equação cinética na superfície limitante para dois tipos de íons envolve dois parâmetros fenomenológicos diferentes, e a variação da densidade de partículas adsorvidas depende da densidade de partículas imediatamente próximas às superfícies e da densidade de partículas já adsorvidas. Essa condição é conhecida como aproximação de Langmuir [27].

Os eletrodos da célula estão separados pela distância d e se encontram no sistema cartesiano em $z = \pm d/2$, com o eixo z perpendicular às superfícies da célula. Veremos no capítulo 3 que essa geometria é especialmente importante para cristais líquidos.

O sistema inicialmente está no estado de equilíbrio, no qual o número de cargas móveis positivas e negativas por unidade de volume é igual, dado por N . Na presença de potenciais elétricos aplicados, os processos de transporte das cargas móveis através do meio obedecem a equação de continuidade envolvendo termos de correntes de deriva e de difusão. De tal forma que, as densidades de íons positivos e negativos do sistema, $n_{\pm}(z, t)$, são governadas pelas seguintes equações de difusão:

$$\frac{\partial}{\partial t} n_{\pm}(z, t) = D_{\pm} \frac{\partial^2}{\partial z^2} n_{\pm}(z, t) \pm \mu_{\pm} \frac{\partial}{\partial z} \left[n_{\pm}(z, t) \frac{\partial}{\partial z} V(z, t) \right], \quad (2.50)$$

em que $\mu_{\pm} = qD_{\pm}/(k_B T)$ são as mobilidades, D_{\pm} são os coeficientes de difusão para ambas as espécies de íons monovalentes de cargas q , K_B é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura absoluta. Essas equações estão acopladas pelo potencial elétrico

resultante $V(z, t)$ e devem ser determinadas simultaneamente por meio da equação de Poisson

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} V(z, t) = -\frac{q}{\epsilon} [n_+(z, t) - n_-(z, t)], \quad (2.51)$$

sendo ϵ o coeficiente dielétrico do meio.

O conjunto de Eqs. (2.50) e (2.51) são as equações fundamentais do modelo PNP. Aqui, as análises são estabelecidas considerando condições de contorno relativamente gerais para o estudo de processos dinâmicos. Para manter o problema matemático tratável analiticamente, promoveremos a aproximação linear (isto é, voltagem aplicada de amplitude pequena) para determinar a evolução temporal da distribuição de cargas e do campo elétrico interno.

O problema matemático consiste na determinação de soluções do sistema de Eqs. (2.50) e (2.51). As soluções têm comportamento dinâmico e obedecem às seguintes condições de contorno compactas para as correntes $j_{\pm}(z, t)$, soma das correntes de difusão e deriva, nas superfícies:

$$\begin{aligned} j_{\pm} \left(\pm \frac{d}{2}, t \right) &= -D_{\pm} \left[\frac{\partial n_{\pm}}{\partial z} \pm \frac{q}{k_B T} n_{\pm} \frac{\partial V}{\partial z} \right]_{z=\pm d/2} \\ &= \frac{d\sigma_{\pm}(t)}{dt} = \pm \frac{d}{dt} \int_0^t dt' \kappa(t-t') n_{\pm}(\pm d/2, t'), \end{aligned} \quad (2.52)$$

em que a integral do lado direito representa a densidade de cargas nas superfícies do eletrodo, $\sigma_{\pm}(t)$, dada em termos de um *kernel* temporal $\kappa(t-t')$ introduzido aqui somente para englobar de maneira compacta três condições de contorno diferentes em um único tratamento analítico, como será mostrado abaixo. Em conexão com a Eq. (2.52), para um sistema confinado formado por duas superfícies idênticas, temos que considerar a seguinte condição de contorno para a conservação do número de partículas

$$2\sigma_{\pm}(t) + \int_{-d/2}^{d/2} n_{\pm}(z, t) dz = Nd. \quad (2.53)$$

A aproximação linear [37, 54] permite escrever $n_+ = N + \delta n_+$ e $n_- = N + \delta n_-$, com $qD_{\pm} < k_B T$, pois a amplitude do potencial aplicado é admitida como sendo bem pequena, o suficiente para garantir que $|\delta n_{\pm}| \ll N$, isto é, que as densidades diferem muito pouco das densidades a campo nulo. E para os potenciais, consideramos que $V(\pm d/2, t) = \pm \Phi(t)$, isso implica em $V(z, t) = -V(-z, t)$, em que $\Phi(t)$ é uma função

dependente do tempo arbitrária a ser estabelecida por condições experimentais do sistema. Depois de alguns cálculos, usando as relações $\psi_{\pm}(z, t) = \delta n_{\pm}(z, t) \pm \delta n_{\mp}(z, t)$, é possível mostrar que as densidades de íons satisfazem as seguintes equações [17]

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi_{-}(z, t) = D \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi_{-}(z, t) - \frac{2Dq^2}{\epsilon K_B T} N \psi_{-}(z, t), \quad (2.54)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi_{+}(z, t) = D \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi_{+}(z, t), \quad (2.55)$$

e estão sujeitas às condições de contorno

$$\begin{aligned} -D \frac{\partial}{\partial z} \psi_{-}(z, t) - \frac{2qD}{k_B T} N \frac{\partial}{\partial z} V(z, t) \Big|_{z=\pm d/2} &= \pm \frac{d}{dt} \int_0^t dt' \kappa(t-t') \psi_{-}(\pm d/2, t') \\ -D \frac{\partial}{\partial z} \psi_{+}(z, t) \Big|_{z=\pm d/2} &= \pm \frac{d}{dt} \int_0^t dt' \kappa(t-t') \psi_{+}(\pm d/2, t'). \end{aligned} \quad (2.56)$$

Vamos focar agora a atenção na Eq. (2.54), que determina o potencial elétrico da amostra. Usando a transformada de Laplace nesta expressão, obtemos as soluções

$$\psi_{-}(z, s) = c_1 \sinh(\alpha z) + c_2 \cosh(\alpha z), \quad (2.57)$$

com $\alpha^2 = 1/\lambda^2 + s/D$, em que $\lambda = \sqrt{\epsilon K_B T / 2Nq^2}$ é o comprimento de Debye. Substituindo a Eq. (2.57) na equação de Poisson e integrando duas vezes, temos que

$$V(z, s) = -\frac{q}{\epsilon \alpha^2} \psi_{-}(z, s) + c_3 z + c_4.$$

As quantidades c_1 , c_2 , c_3 , e c_4 são determinadas pelas condições de contorno. Uma dessas condições exige que $V(z, s) = -V(-z, s)$, e implica que $c_2 = c_4 = 0$ e, consequentemente, $\psi_{-}(z, s) = c_1 \sinh(\alpha z)$. Assim,

$$V(z, s) = -\frac{q}{\epsilon \alpha^2} c_1 \sinh(\alpha z) + c_3 z. \quad (2.58)$$

Inserindo a Eq. (2.58) na Eq. (2.52) e usando a condição de que $V(\pm d/2, s) = \pm \Phi(s)$ nas superfícies dos eletrodos, obtemos

$$\begin{aligned} c_1 &= -\frac{\epsilon}{q} \Phi(s) \left\{ \frac{s\lambda^2 d}{2\alpha D} \cosh\left(\alpha \frac{d}{2}\right) + \left[\frac{1}{\alpha^2} + \frac{\lambda^2 d}{2D} s\kappa(s) \right] \sinh\left(\alpha \frac{d}{2}\right) \right\}^{-1}, \\ c_3 &= -\frac{\lambda^2 q}{\epsilon D} \left[\frac{s}{\alpha} \cosh\left(\alpha \frac{d}{2}\right) + s\kappa(s) \sinh\left(\alpha \frac{d}{2}\right) \right] c_1. \end{aligned}$$

Com a obtenção de c_1 e c_3 , é possível mostrar que, no espaço de Laplace,

$$V(z, s) = \Phi(s)\mathcal{G}(z, s), \quad (2.59)$$

com

$$\mathcal{G}(z, s) = \frac{\tanh(\alpha z)/\alpha^2 + (\lambda^2 z/D) s\kappa(s) \tanh(\alpha d/2) + s\lambda^2/(\alpha D) z}{s\lambda^2 d/(2\alpha D) + [1/\alpha^2 + \lambda^2 d/(2D) s\kappa(s)] \tanh(\alpha d/2)}, \quad (2.60)$$

sendo que a função $\kappa(s)$ será escolhida de acordo com as condições de contorno. O problema de determinar o potencial elétrico dependente do tempo é agora reduzido a quadraturas, pois

$$V(z, t) = \int_0^t \bar{\Phi}(\bar{t}) \mathcal{G}(z, t - \bar{t}) d\bar{t} \quad (2.61)$$

fornece o perfil de $V(z, t)$ para um potencial aplicado arbitrário, $\Phi(t)$, de amplitude pequena. Assim, a corrente elétrica dependente do tempo através da amostra, para um potencial aplicado $\Phi(t)$, pode ser facilmente obtida e o problema está formalmente resolvido [23].

Para que as predições teóricas estejam mais próximas da realidade experimental, vamos considerar uma forma de potencial comumente utilizada em caracterizações eletro-ópticas de materiais. Tomaremos como exemplo, bem como por comparação, estudos realizados em amostras líquido-cristalinas, cujas caracterizações dielétricas foram obtidas por meio de medidas de correntes elétricas. Usaremos aqui o tipo mais empregado em medidas experimentais [55], o sinal triangular do caso concreto representado pelo seguinte potencial elétrico [56, 57]

$$\begin{aligned} \Phi(t) &= Kt[H(t) - H(t - T)] + K(2T - t)[H(t - T) - H(t - 3T)] \\ &+ K(t - 4T)H(t - 3T), \end{aligned} \quad (2.62)$$

em que $H(t)$ é a função de *Heaviside*: $H[t] = 0$, para $t < 0$, e $H(t) = 1$, para $t > 0$, com $K = V_0/T$.

Nesse contexto, podemos considerar casos particulares da solução geral envolvendo a função de Green (2.60) [23]. O primeiro consiste na situação de eletrodos bloqueantes, isto é, $j_{\pm}(\pm d/2, t) = 0$, que corresponde a $\kappa(t) = 0$ ou, no espaço de s , $\kappa(s) = 0$. O

segundo caso se refere à adsorção específica. Ele pode ser tratado no contexto das condições de contorno generalizadas de Chang-Jaffé [58–62], em termos de um único parâmetro κ_c , considerando a seguinte forma no domínio do tempo [18]:

$$(j_+ - j_-)_{z=\pm d/2} = \pm \kappa_c (n_+ - n_-)_{z=\pm d/2}, \quad (2.63)$$

obtido por meio das condições de contorno (2.52) se $\kappa(t) = \kappa_c$ ou, alternativamente no espaço de Laplace, como $\kappa(s) = \kappa_c/s$.

O último caso é o do fenômeno de adsorção-dessorção nas superfícies limitantes. Talvez, a maneira mais simples de descrever as contribuições desse tipo de fenômeno no comportamento dinâmico do sistema seja expressar as condições de contorno em termos da equação cinética, na forma

$$j_{\pm}(\pm d/2, t) = \frac{d\sigma_{\pm}}{dt} = \kappa_a n_{\pm}(\pm d/2, t) - \frac{1}{\tau} \sigma_{\pm}(\pm d/2, t), \quad (2.64)$$

na qual κ_a e τ são parâmetros fenomenológicos, de tal forma que a espessura $\kappa_a \tau$ representa uma espécie de comprimento característico do processo de adsorção. Para lidarmos com esse caso na Eq. (2.52), temos que escrever $\kappa(t) = \kappa_a e^{-t/\tau}$ que, no espaço de Laplace, corresponde à expressão $\kappa(s) = \kappa_a \tau / (1 + s\tau)$.

Uma análise simples da transformada de Laplace dessas condições de contorno revela uma conexão entre os dois últimos casos, como foi apontado recentemente em [18]. De fato, foi mostrado que, no caso simples em que os íons dissolvidos em um líquido isolante são idênticos em todos os aspectos, exceto pelo sinal da carga, os dois últimos modelos são equivalentes somente se o parâmetro fenomenológico que entra nas condições de contorno do modelo Chang-Jaffé, κ_c , for dependente da frequência, e estiver relacionado com o coeficiente de adsorção, κ_a , na forma:

$$\kappa_c = \frac{i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} \kappa_a,$$

em que $\omega = 2\pi/T$ é a frequência do potencial aplicado. Assim, é conveniente admitir que os parâmetros do modelo Chang-Jaffé, estendido para adsorção-dessorção, englobam apropriadamente a dependência com a frequência, que é uma consequência direta da aproximação de Langmuir usada na equação de energia cinética quando escrita no domínio do tempo. Por essa razão, a partir de agora, determinaremos o comportamento temporal da corrente elétrica somente para os casos de eletrodos bloqueantes e de adsorção-dessorção na aproximação de Langmuir.

Para isso, relembremos que a densidade de cargas superficiais do eletrodo, em $z = d/2$, é

$$\Sigma(t) = q(\sigma_+ - \sigma_-) - \epsilon \frac{\partial V}{\partial z} \Big|_{z=d/2}.$$

E a corrente assume, então, a forma

$$I = A \frac{d\Sigma(t)}{dt} = \left[qA(j_+ - j_-) + A \epsilon \frac{d}{dt} E \right]_{z=d/2}, \quad (2.65)$$

em que A é a área do eletrodo e $E(z, t) = -\partial V(z, t)/\partial z$, ou seja, o campo elétrico fica determinado, uma vez que $V(z, t)$ é conhecido.

Na Fig. 2.4a, mostramos o comportamento temporal da corrente elétrica para o caso de eletrodos bloqueantes. Como esperado, a corrente responde linearmente ao potencial periódico aplicado. Um mesmo tipo de resposta foi encontrado para o caso de adsorção-dessorção, como mostra a Fig. 2.4b, mas a ordem de magnitude das correntes é muito maior do que aquela encontrada para eletrodos bloqueantes, indicando que a contribuição do primeiro termo da Eq. (2.65) é notável, assim como a acumulação de cargas nas superfícies do eletrodo. Os comportamentos das correntes em ambos os casos são qualitativamente muito similares aos resultados experimentais reportados em Ref. [56] em células líquido-cristalinas nemáticas orientadas por superfícies revestidas com material polimérico.

Na Fig. 2.5, as características voltagem-corrente são mostradas para as situações de eletrodos bloqueantes (Fig. 2.5a) e adsorção-dessorção (Fig. 2.5b). Esses comportamentos podem estar conectados ao ciclo de dissipação de energia na célula e são qualitativamente consistentes com as previsões teóricas e os dados experimentais encontrados em [56] para cristais líquidos nemáticos, ver Fig. 2.6. Além disso, existe uma concordância qualitativa com as previsões teóricas reportadas em [57], em que o mesmo sistema é abordado por meio de um modelo do tipo circuito equivalente, mas focando também no papel de resistências externas [57].

As comparações qualitativas apresentadas acima estão fundamentadas e condicionadas às seguintes considerações. Os cristais líquidos nemáticos são meios anisotrópicos, nos quais os parâmetros físicos são tensores de segunda ordem e dependem da orientação média das moléculas, dada pelo vetor diretor \mathbf{n} (ver capítulo 3). Nesse contexto, quantidades como a constante dielétrica, difusão e mobilidades dependem da orientação do vetor diretor e, portanto, demandam uma descrição matemática do sistema, rigorosamente falando, mais apropriada. Note, contudo, que nossas análises foram realizadas no regime de baixo potencial, abaixo do campo crítico de Fréedericksz. Dessa forma, em uma primeira aproximação, nossos resultados são válidos também para meios anisotrópicos se eles estiverem uniformemente orientados, já que a anisotropia do sistema está diretamente relacionada às deformações do diretor. Além disso, usualmente os valores dos parâmetros ao longo e normal ao diretor são da mesma ordem de magnitude, o que significa que o método apresentado aqui daria uma ordem de magnitude correta mesmo se o sistema estivesse de alguma maneira distorcido [28, 63].

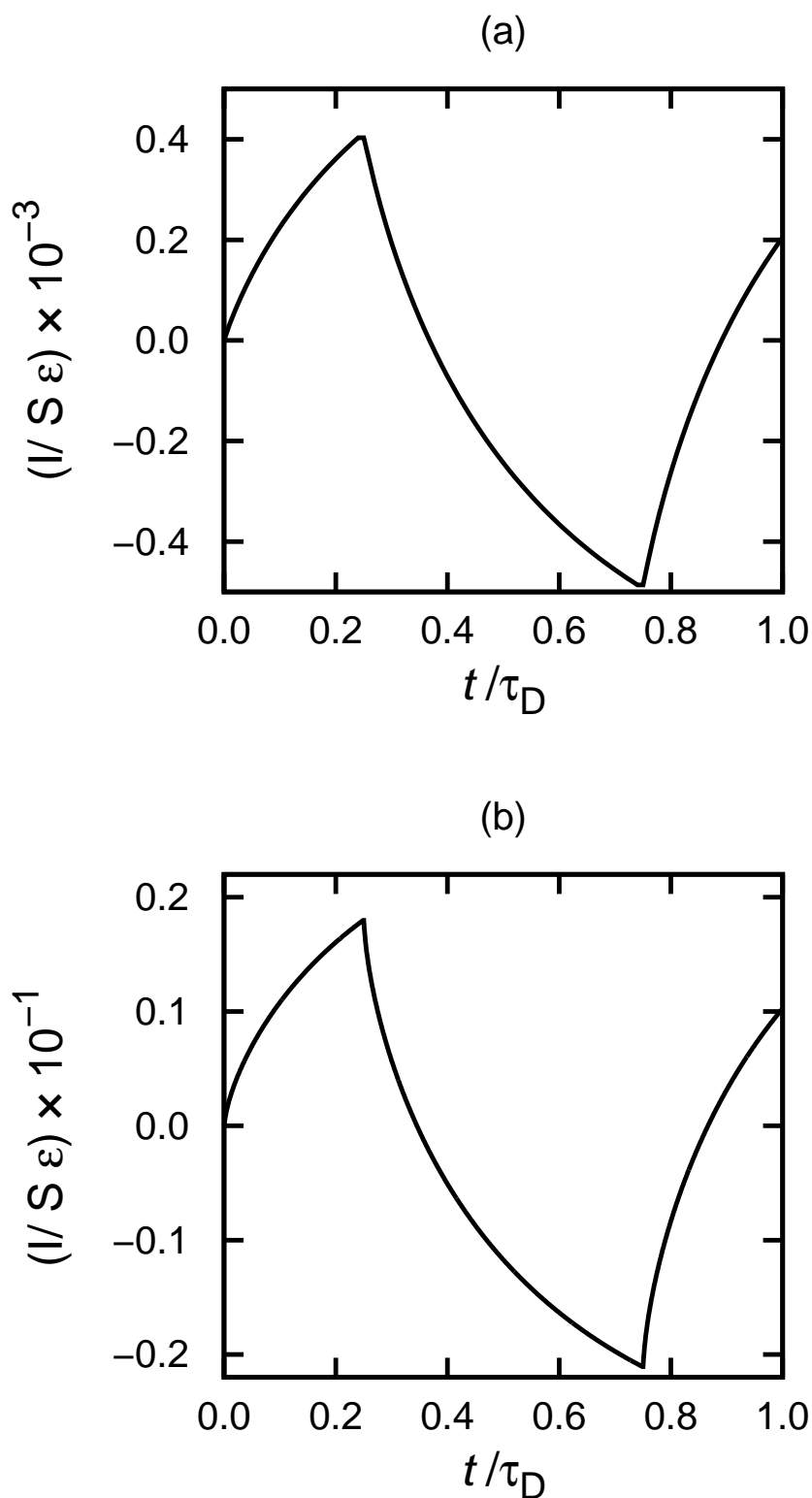


Figura 2.4: Perfis das correntes elétricas, quando o potencial aplicado $\Phi(t)$ varia de acordo com a Eq. (2.62), construídos para as condições de contorno (a) eletrodos bloqueantes e (b) adsorção-dessorção. As curvas foram obtidas para $V_0 = 0.01$ V, $T = 0.25$, s $d = 3 \mu\text{m}$, $\kappa_a = 0.1 \mu\text{m/s}$, $\tau = 0.1$ s, $\lambda_0 = 0.3 \mu\text{m}$, e o tempo de difusão, $\tau_D = d^2/D = 0.2$ s [23].

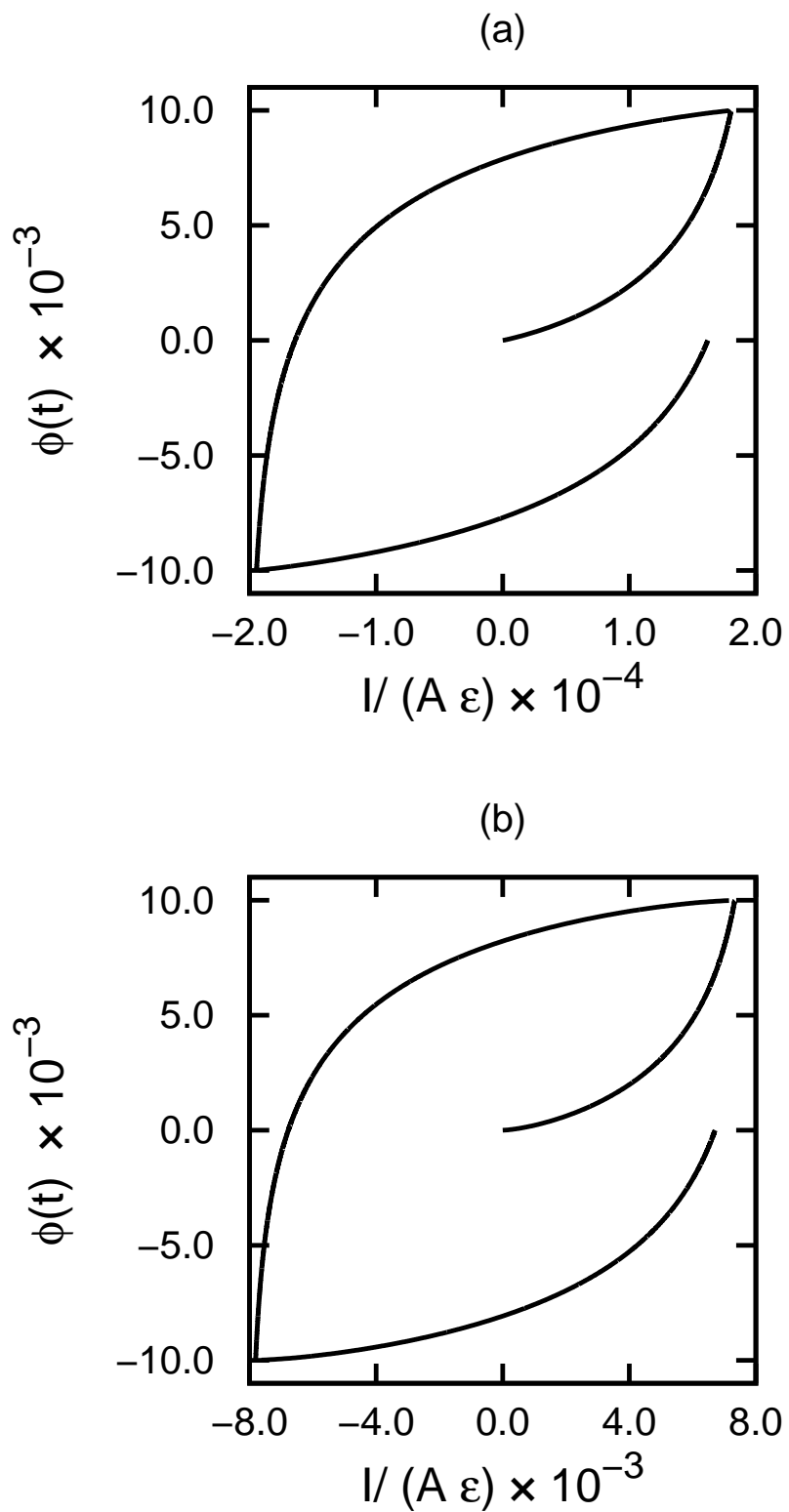


Figura 2.5: Potencial aplicado $\phi(t)$ versus corrente elétrica para $T = 1$ s. As curvas foram obtidas para as condições de contorno (a) eletrodos bloqueantes e (b) adsorção-desorção [23]. Os outros parâmetros são os mesmo usados na Fig. 2.4.

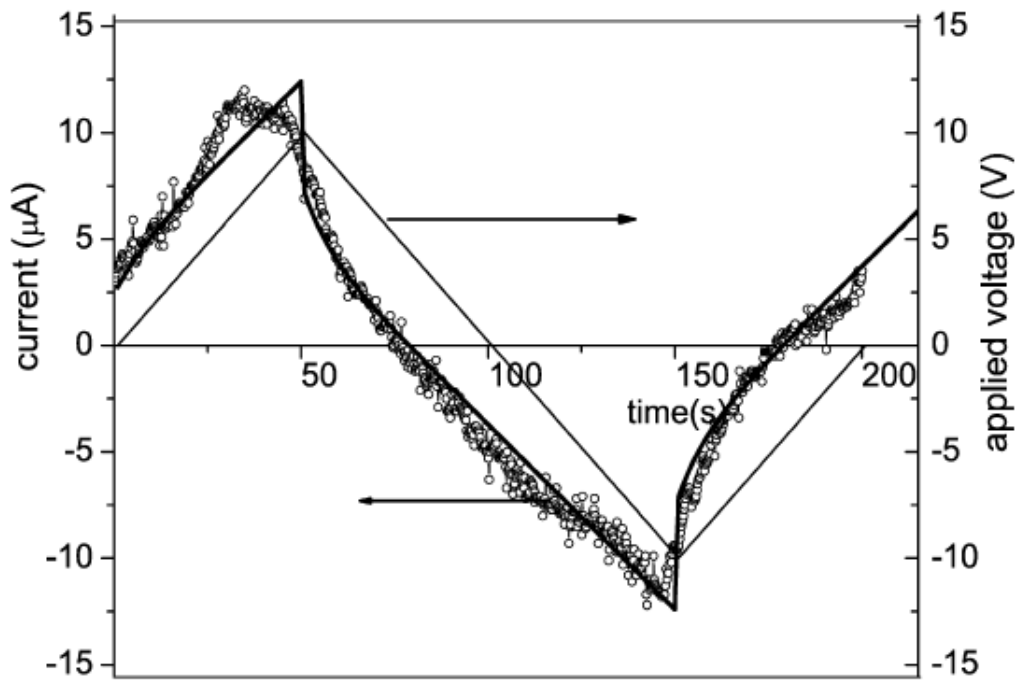


Figura 2.6: *Current-voltage characteristics of a nematic cell oriented by a doped polypyrrole surface layer*, N. Eseanu, C. Dascalu, R. Atasiei, M Raicopol, Phys. Lett. A 372, 24594 (2008) [56].

Portanto, o presente modelo Ref. [23] pode ser útil na caracterização dielétrica de sistemas líquido-cristalinos confinados, visto que as medidas de corrente elétrica são a base para a técnica de espectroscopia dielétrica, como veremos mais adiante.

Capítulo 3

Espectroscopia Dielétrica em Cristais Líquidos

3.1 Introdução

O termo cristal líquido se aplica a um estado da matéria intermediário entre o sólido e o líquido. Suas moléculas, diferentemente dos líquidos comuns, apresentam anisotropia (suas propriedades variam com a direção) e dispõem-se de forma ordenada, como no estado sólido, mas essa ordem molecular não é tão perfeita quanto aquela encontrada nos sólidos cristalinos. A principal propriedade que os cristais líquidos dividem com os líquidos comuns, e que os diferencia dos sólidos, é a capacidade de fluir.

As moléculas que formam essas fases líquido-cristalinas são tipicamente orgânicas com algum tipo de formato anisotrópico, como é o caso das estruturas moleculares do tipo calamítica (bastões) ou tipo discótica (discos). Embora existam outras formas, a estrutura do calamítico é a mais conhecida na literatura e, portanto, será utilizada como exemplo inicial.

Basicamente, a molécula calamítica é composta por um núcleo rígido e uma cauda flexível. Esse tipo de combinação molecular favorece transições de fases intermediárias, denominadas mesofases ou fases mesomórficas. Se a molécula fosse completamente flexível, não seria possível uma ordem orientacional, e se fosse completamente rígida, existiria uma transformação direta entre as fases líquida isotrópica e sólida cristalina. Assim, as mesofases podem ser entendidas como fases em que o grau de ordenamento das moléculas permanece entre aquele de um sólido cristalino e aquele de um líquido isotrópico [64].

Existem diversas fases líquido-cristalinas com estruturas e propriedades diferentes. E as transições entre elas podem ocorrer por meio de variações na temperatura. Algumas dessas fases líquido-cristalinas estão representadas na Fig.3.1.

Considerando o caso mais simples e o menos ordenado, temos a fase nemática que

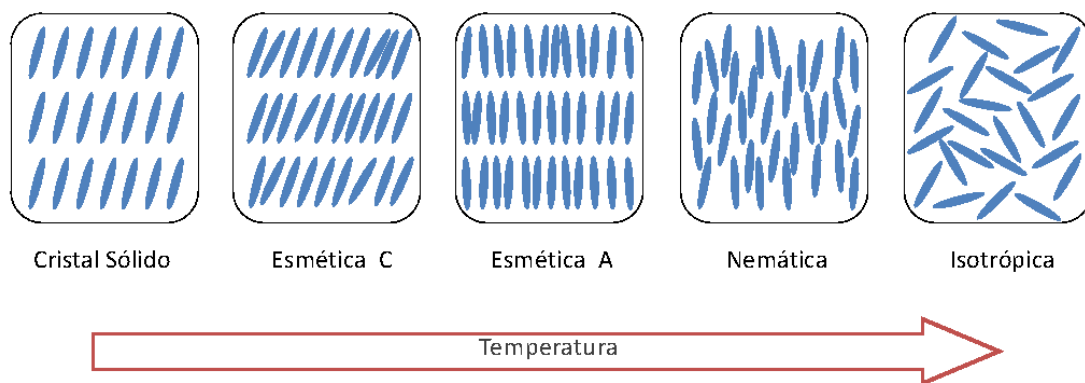


Figura 3.1: Estruturas de diferentes fases: (a) sólido, (b) esmética-C, (c) esmética-A, (d) nemática e (e) isotrópica, de acordo com o aumento da temperatura. As elipses simbolizam moléculas alongadas individuais.

tem os centros de massa das moléculas dispostos aleatoriamente, com a ordem posicional variando no tempo. Embora essas moléculas não possuam ordem translacional, a direção média dos eixos longos das moléculas é bem definida e é dada pelo vetor diretor \mathbf{n} .

Conforme a temperatura é diminuída, o sistema pode apresentar também a fase esmética. Essa fase é caracterizada por moléculas dispostas em camadas com a ordem orientacional similar aos nemáticos, mas com flutuações menores. Suas moléculas podem estar orientadas com o eixo de simetria normal ou inclinado ao plano das camadas, no caso das fases esmética-A (SmA) e esmética-C (SmC), respectivamente. Além disso, a fase SmC pode ter duas subdivisões. As camadas podem estar inclinadas todas em uma direção (chamada de *synclinic*) ou podem alternar direções de uma camada para outra (chamada *antclinic*). Nestas fases esméticas, as moléculas estão livres para difundir no plano de camada.

Novas fases surgem quando as moléculas são quirais e, usualmente, esses efeitos de quiralidade aparecem na forma de estruturas helicoidais. Em uma definição bem simples, as moléculas quirais são caracterizadas por não se sobreporem às suas imagens especulares, independentemente de rotações ou translações [65]. Por exemplo, as moléculas quirais preferem deformações *twist* uma em relação a outra, forçando o vetor diretor a seguir uma estrutura helicoidal de ângulo reto, no sentido horário ou anti-horário, conhecida como fase nemática quiral, N^* , ou colestérica. A hélice no sentido horário é a imagem de espelho da hélice no sentido anti-horário, ou seja, as duas estruturas não podem se sobrepor.

De igual forma, moléculas quirais também podem formar fases esméticas, como a esmética quiral A (SmA^*), que apresenta uma competição entre a estrutura em camadas e a tendência do diretor em rotacionar [50]. E a fase SmC^* , na qual a direção de inclinação é modificada de uma camada para outra com o diretor seguindo

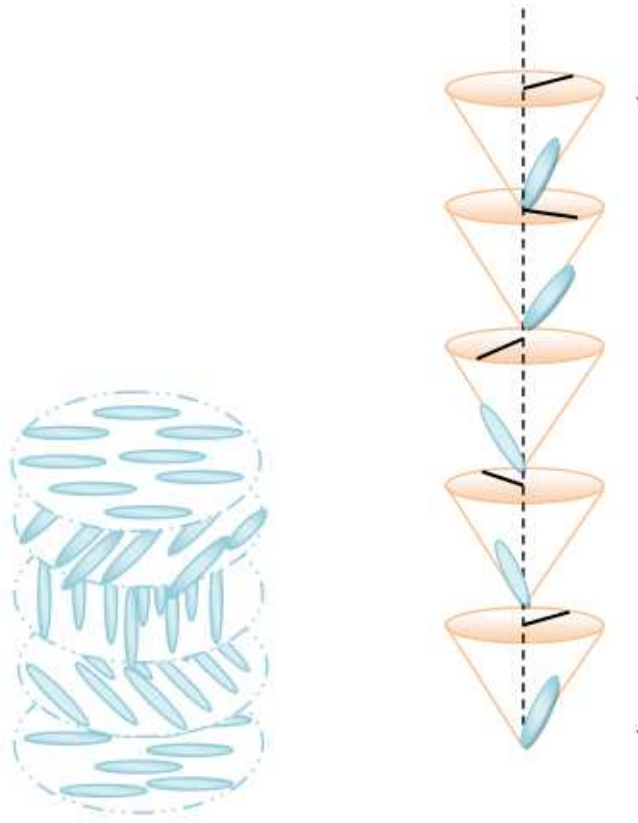


Figura 3.2: Desenho das estruturas das fases nemática quiral (N^*) e esmétrico quiral inclinado (SmC^*). O passo é o comprimento quando o diretor da fase N^* ou a projeção do diretor na fase SmC^* realiza uma volta completa [50].

uma estrutura helicoidal. Essa combinação de quiralidade e inclinações espontâneas permite a existência de polarização macroscópica em cada camada normal a direção de inclinação [50]. As estruturas quirais N^* e SmC^* estão ilustradas na Fig. 3.2.

Além desses casos, como foi citado anteriormente, existem outras formas moleculares menos convencionais, como por exemplo o formato molecular “banana”, também chamado de “centro-dobrado”. Sua simetria molecular pouco convencional permite formações de fases encontradas apenas nestes materiais [50, 66], muitas delas com estruturas cujos detalhes ainda estão sendo investigados.

Na verdade, fases líquido-cristalinas de moléculas bananas foram propostas por Vorlander em 1929. Entretanto, as primeiras impressões desse formato se limitaram a um cenário pouco provável para formações de fases líquido-cristalinas, justamente por causa da sua simetria reduzida, o que seria incompatível com os requerimentos de fases nemáticas [50, 67]. Por esta razão, essa forma molecular começou a ser estudada amplamente apenas 60 anos depois, com os trabalhos de Matsunaga [68, 69]. Assim, o campo de estudo de cristais líquidos feitos com moléculas de formato centro-dobrado começou a se difundir, atingindo o ápice quando a formação de fases polares foi descoberta [50, 70].

Foram descobertos novos fenômenos físicos nunca antes observados em cristais líquidos convencionais, como a formação de fases quirais, ordem polar antiferroelétrica ou ferroelétrica, com moléculas aquirais. As estruturas esmétricas de moléculas bananas polares e inclinadas são as mais comuns, devido ao empacotamento compacto preferencial das moléculas [50].

Entretanto, esse tipo de formato também é capaz de formar fases nemática, sendo que a principal distinção entre a fase nemática formada por moléculas bastões e “bananas” é a presença de aglomerados do tipo esmétrico em sua estrutura composta por moléculas não convencionais [71, 72]. Esses aglomerados têm sido observados durante todo o intervalo da fase nemática e, em alguns casos, podem permanecer até à fase isotrópica. Além disso, seu formato acaba restringindo os movimentos moleculares na dinâmica do sistema, como valores de viscosidades tipicamente duas ordens de magnitudes maiores que os nemáticos calamíticos usuais [73].

3.1.1 Cristais Líquidos Nemáticos

Os nemáticos são caracterizados pela ordem orientacional de longo alcance e ordem posicional de curto alcance. A ordem orientacional causa anisotropia nas propriedades físicas, como a constante dielétrica e a birrefringência óptica que são propriedades importantes para as indústrias de mostradores. Suas propriedades físicas dependem da distribuição espacial representada pelo diretor \mathbf{n} e, muitas vezes, são comprometidas por variações na energia livre.

As moléculas na fase nemática tendem a se alinhar umas com as outras de tal forma que o sistema fique o mais ordenado possível. Entretanto, na presença de interações com as paredes que confinam a amostra ou outras forças externas, o diretor acaba sofrendo algumas deformações.

O trabalho necessário para desorientar essas moléculas é chamado de energia livre de Frank e está relacionado com as interações molécula-molécula intrínsecas do cristal líquido nemático. A energia elástica do sistema, assim como a mola do oscilador harmônico, sempre busca a posição inicial de mínima energia. Se o diretor \mathbf{n} independe da posição, significa que a fase nemática não possui distorções e a densidade de energia elástica está minimizada. A energia que reflete essa situação é identificada pela quantidade f_0 . No caso em que o campo vetorial varia de uma região para outra, $\mathbf{n} = \mathbf{n}(\mathbf{r})$, temos distorção no meio e a densidade de energia elástica pode ser representada por f . Então, suas primeiras derivadas espaciais, $n_{i,j} = \partial n_i / \partial x_j$, são diferentes de zero. Admitimos que as primeiras derivadas de \mathbf{n} são suficientes para descrever o estado de distorção; portanto,

$$f = f(n_{i,j}), \quad (3.1)$$

sendo $n_{i,j}$ o tensor de deformação. Considerando que as variações do diretor \mathbf{n} são suaves e pequenas, ou seja, as primeiras derivadas de \mathbf{n} são quantidades pequenas, $|n_{i,j}| \ll 1$, podemos desenvolver f em séries de potências de $n_{i,j}$. Da Eq. (3.1), temos

$$f = f_0 + \left(\frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \right)_0 n_{i,j} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} \right)_0 n_{i,j} n_{k,l} + \mathcal{O}(n_{i,j} n_{k,l} n_{p,q}). \quad (3.2)$$

Definindo os tensores L_{ij} e $K_{ijkl} = K_{klij}$ como

$$L_{ij} = \left(\frac{\partial f}{\partial n_{i,j}} \right)_0 \quad e \quad K_{ijkl} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial n_{i,j} \partial n_{k,l}} \right)_0, \quad (3.3)$$

sendo que os subscritos 0 indicam que as derivadas são calculadas em relação ao estado não distorcido, temos

$$f = f_0 + L_{i,j} n_{i,j} + \frac{1}{2} K_{ijkl} n_{i,j} n_{k,l} \geq f_0. \quad (3.4)$$

Nas expressões acima usamos a convenção de soma proposta por Einstein, a qual omite o símbolo de somatória quando num mesmo termo encontramos índices repetidos.

Os tensores L_{ij} e K_{ijkl} podem ser decompostos em termos da delta de Kronecker, δ_{ij} , do tensor antisimétrico, ϵ_{ijk} , e dos produtos das componentes do vetor diretor [74]. Como no cristal líquido \mathbf{n} e $-\mathbf{n}$ representam estados equivalentes, cada termo da Eq. (3.4) deve ser par em \mathbf{n} . Por causa dessa restrição, alguns termos dos tensores são eliminados. Não mostraremos todos os passos que levam à densidade de energia elástica; no entanto, uma abordagem mais detalhada pode ser encontrada nas Refs. [75–77]. Aqui, vamos nos concentrar somente na forma da energia que, após algumas considerações, pode ser escrita como [28]

$$f = f_0 - L(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n}) + f_{\text{Frank}}, \quad (3.5)$$

em que

$$\begin{aligned} f_{\text{Frank}} &= \frac{1}{2} K_{11} (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} (\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_{33} (\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \\ &- (K_{22} + K_{24}) \nabla \cdot (\mathbf{n} \nabla \cdot \mathbf{n} + \mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n}). \end{aligned} \quad (3.6)$$

Na Eq. (3.6), o teorema de Gauss garante que o último termo fornece apenas contribuições de superfícies, dessa forma, a conhecida densidade de energia livre de Frank [28] depende somente de três constantes positivas. Em analogia com a constante de mola da lei de Hooke, as constantes são chamadas de constantes elásticas e são identificadas de acordo com as formas de deformações. No caso, K_{11} é chamada de *splay*, que indica divergência, K_{22} é *twist*, de torção, e K_{33} é *bend*, de flexão. O termo envolvendo L , na

equação (3.5), é diferente de zero somente na fase colestérica, por causa da presença de deformações espontâneas, e será eliminado da energia visto que estamos considerando o cristal líquido na fase nemática. Finalmente, a densidade de energia elástica pode ser expressa por:

$$f = f_0 + \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2. \quad (3.7)$$

Muitas vezes as amostras líquido-cristalinas precisam estar alinhadas uniformemente e livres de defeitos. Especialmente em estudos de caracterizações e aplicações em que o material é confinado entre duas placas de vidro paralelas formando uma espécie de célula. Para que isso aconteça, geralmente são utilizados tratamentos de superfícies que impõem uma direção preferencial conhecida como direção de ancoramento (ou direção fácil); na ausência de torques externos, essa é a direção de orientação do vetor diretor nas vizinhanças das superfícies. O fenômeno é conhecido como energia de ancoramento e pode ser definido como o trabalho necessário para rodar o vetor diretor orientado na direção preferencial imposta pelas paredes limitantes.

O ancoramento pode ser do tipo homeotrópico, no qual as moléculas estão perpendiculares às paredes, ou planar, quando o alinhamento é paralelo ao plano da interface. Existem também casos de ângulos intermediários entre os outros dois alinhamentos, sendo que cada tipo de orientação surge de tratamentos adequados nas superfícies. A orientação planar e a inclinada normalmente são obtidas por métodos mecânicos, como por exemplo as ranhuras provocadas por algodão (ou outro material macio) friccionado nas placas de vidro. O alinhamento homeotrópico é obtido em geral por métodos químicos que têm como base deposições de surfactantes sobre substratos.

O efeito no volume depende do nível do ancoramento. Um ancoramento é dito forte quando sua energia é muito maior do que a energia de volume. Nesse caso, a ordem imposta pela superfície percorre o volume, afetando o comportamento das moléculas. Se a energia livre tivesse contribuições de campos externos, seria preciso uma intensidade de campo infinita para que a orientação das moléculas ancoradas fortemente fosse perturbada. No entanto, quando a energia de ancoramento é comparável com a energia de volume, os efeitos no interior da amostra podem afetar o comportamento do diretor ancorado na superfície, assim como a energia na parede pode perturbar as moléculas no volume.

Além dos efeitos de superfícies, existem também transições induzidas por campos aplicados. Trata-se de uma transição, a temperatura constante, na presença de um campo externo (elétrico ou magnético) que induz uma alteração na configuração do sistema, fazendo a fase passar, eventualmente, de uma configuração uniforme para uma configuração distorcida. O mecanismo básico da transição é, assim, facilmente compreendido. As superfícies que limitam a amostra tendem a impor uma orientação

pré-estabelecida a toda a fase. O campo, aplicado numa direção apropriada, tende a induzir uma distorção nesta orientação uniforme. Ora, dessa competição, pode surgir uma fase distorcida com energia elástica (energia de deformação) menor do que a da fase uniforme. Nesse caso, ocorreu uma transição de ordem no sistema. No lugar de uma temperatura crítica, essa passagem é assinalada por um valor determinado do campo crítico, o chamado campo de Fréedericksz. Abaixo do campo crítico, a fase é a uniforme, de partida; acima, é uma fase distorcida. Esse é o mecanismo básico para a indução de mudanças de orientação em *displays* e outros dispositivos baseados em cristais líquidos.

3.1.2 Propriedades dielétricas

Os cristais líquidos são materiais dielétricos, isolantes elétricos, que estão suscetíveis à polarização na presença de um campo elétrico. Essa polarização macroscópica é resultado de diferentes mecanismos microscópicos (modos) que surgem do alinhamento de momentos de dipolo atômicos ou moleculares, permanentes ou induzidos, com campos externos. Ou seja, os três tipos ou fontes de polarização no sistema têm origem orientacional, eletrônica ou iônica.

No caso das polarizações induzidas em materiais constituídos por moléculas não polares, as polarizações podem ser divididas em duas contribuições: as iônicas, que ocorrem somente nos materiais iônicos e têm origem no deslocamento relativo dos íons constituintes, e as eletrônicas, que são dadas pelos momentos de dipolos induzidos por distorções nas distribuições da densidade de elétrons dos átomos que constituem as moléculas. Tipicamente, o momento de dipolo induzido é aproximadamente proporcional ao campo externo aplicado. E a magnitude desses efeitos, que dão origem à polarização, é caracterizada pela polarizabilidade α .

O terceiro tipo, a polarização de orientação, é encontrado em substâncias que possuem momentos de dipolo μ permanentes. Esses momentos de dipolos fixados nas moléculas só contribuem para a polarização macroscópica quando são orientados por campos elétricos externos, já que, na ausência de campos externos, o movimento térmico faz com que os momentos de dipolo fiquem distribuídos aleatoriamente no meio.

Os materiais dielétricos exibem geralmente pelo menos um desses tipos de polarização, dependendo do material e também da maneira segundo a qual o campo externo é aplicado. Sendo assim, podemos dizer que a polarização, P , está relacionada às acumulações de cargas ligadas, $\rho_l = -\nabla \cdot \mathbf{P}$, presentes em moléculas e átomos específicos do meio dielétrico. Além dessas contribuições, o campo elétrico total de um material dielétrico pode estar associado a outros fatores, que não resultam da polarização, mas que desempenham um papel importante na resposta elétrica do sistema, tais como

íons suspensos no material dielétrico, ρ_f . Portanto, a densidade de cargas total pode ser escrita como $\rho = \rho_l + \rho_f$.

Pela lei de Gauss, temos que

$$\varepsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{E} = \rho_l + \rho_f = -\nabla \cdot \mathbf{P} + \rho_f, \quad (3.8)$$

ou, em termos do deslocamento elétrico \mathbf{D} ,

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_f, \quad \mathbf{D} = \mathbf{P} + \varepsilon_0 \mathbf{E}. \quad (3.9)$$

Em meios lineares e no regime de baixo campo elétrico, a polarização é proporcional ao campo elétrico \mathbf{E} e segue a forma

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}, \quad (3.10)$$

sendo $\varepsilon_0 = 8.8510^{-12} \text{C}^2/\text{Nm}^2$ a permissividade no vácuo e χ a susceptibilidade elétrica do meio. O valor de χ depende da estrutura microscópica do material em questão e de condições externas, como a temperatura. A unidade da polarização é C/m^2 e o sinal é definido como $\mathbf{P} > 0$ se o diretor aponta na direção das cargas negativas para as positivas. Portanto, o campo elétrico em meios isotrópicos está relacionado à polarização por meio da permissividade dielétrica ε . De tal forma que o vetor deslocamento elétrico obedece a seguinte expressão

$$\mathbf{D} = \mathbf{P} + \varepsilon_0 \mathbf{E} = \varepsilon_0 (1 + \chi) \mathbf{E} = \epsilon \mathbf{E}, \quad (3.11)$$

sendo a quantidade adimensional $\varepsilon = \epsilon/\varepsilon_0$ a permissividade relativa, ou constante dielétrica, do material. Destacamos que todos os mecanismos de polarização podem contribuir na resposta dielétrica quando o material é submetido a campos elétricos contínuos (DC). Por outro lado, campos elétricos alternados (AC) fazem com que cada contribuição específica desapareça, conforme a frequência é aumentada [52]. Isso ocorre pois existe um tempo mínimo necessário para o movimento das cargas ou a rotação dos dipolos, diretamente relacionado à facilidade com que cada polarização acompanha a troca de direção do campo aplicado. Surge, portanto, o conceito de frequência de relaxação.

Os mecanismos de polarização contribuem na resposta dielétrica somente quando a frequência do potencial aplicado é mais baixa do que as frequências características do material [64]. Quando uma dessas frequências características é excedida, um mecanismo de polarização cessa e não contribui mais na resposta dielétrica [65]. Isso resulta em uma queda brusca da parte real da constante dielétrica, como mostra a Fig. (3.3).

As contribuições do tipo orientacional no espectro dielétrico se tornam interessantes

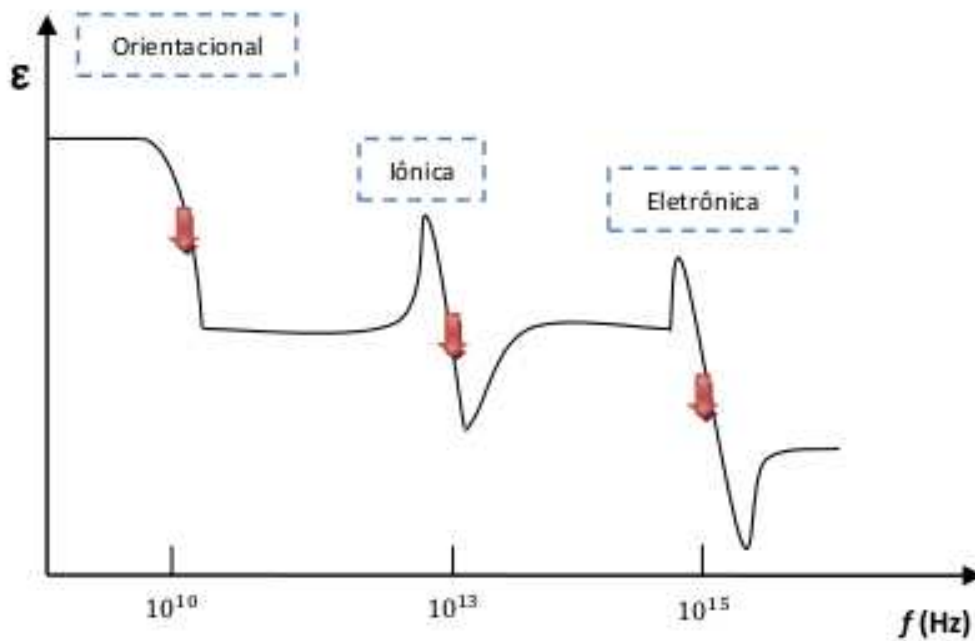


Figura 3.3: Ilustração do efeito sobre o comportamento de cada mecanismo de polarização e constante dielétrica quando a frequência varia.

quando as rotações das moléculas para se ajustarem às oscilações de potenciais já não são mais possíveis [64], isto é, nas vizinhanças das frequências de relaxações. O método de estudo é a espectroscopia dielétrica (que será essencialmente o método utilizado nas próximas seções), limitado aproximadamente no intervalo de frequência de 1 Hz -1 GHz.

Já o movimento de cargas é bem rápido na presença de campos alternados; a polarização eletrônica pode contribuir até frequências no ultravioleta (10^{15}) e a polarização iônica pode chegar até frequências no infravermelho (10^{13}). Ambos os mecanismos são muitas vezes comparados ao movimento oscilatório do tipo massa e mola, sendo dependentes das frequências governadas pelo fenômeno de ressonância. Portanto, o método de estudo mais adequado nesse intervalo de frequência seria a espectroscopia de absorção.

As respostas de polarização têm sido mais comumente ilustradas para o caso de materiais isotrópicos. Em cristais líquidos isso precisa ser revisto. Nos nemáticos, por causa da anisotropia direcional, existem dois modos de polarização orientacional que precisam ser distinguidos entre as componentes normal ϵ_{\perp} e paralela ϵ_{\parallel} ao diretor. Sendo assim, a permissividade dielétrica pode ser definida como um tensor na forma de uma matriz simétrica de traço zero, dada por

$$\hat{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{\parallel} \end{pmatrix}.$$

A permissividade dielétrica também pode ser descrita em termos de parâmetros microscópicos, como polarizabilidades moleculares α , momento de dipolo μ e densidade de empacotamento molecular N . É importante lembrar que, em baixa frequência, a polarização orientacional em moléculas polares desempenha um papel dominante. Assim, para caracterizar o grau de desordenamento das moléculas é introduzido o conceito de parâmetro de ordem S .

Existem basicamente dois modelos mais conhecidos na descrição do parâmetro de ordem. O primeiro modelo é o de Onsager, no qual a distribuição orientacional é calculada por meio do volume excluído de um cilindro rígido para outro, considerando interações de curto alcance. A segunda teoria foi desenvolvida por W. Maier e A. Saupe, na qual são consideradas interações atrativas de dispersões de longo alcance [50], com S assumindo o valor nulo na fase isotrópica (mais simétrica) e não-nulo na fase nemática (mais ordenada). Sendo assim, a anisotropia dielétrica em cristais líquidos pode ser expressa em função do parâmetro de ordem S e do ângulo β entre o momento de dipolo permanente μ e o eixo longo molecular.

Os primeiros valores das constantes dielétricas ε_{\parallel} e ε_{\perp} foram encontrados por Maier e Meier [51]:

$$\Delta\varepsilon = \frac{NhFS}{\varepsilon_0} \left\{ \Delta\alpha + \frac{F\mu^2}{2k_B T} (3 \cos^2 \beta - 1) \right\}, \quad (3.12)$$

sendo $\Delta\alpha$ a anisotropia das polarizabilidades moleculares iônicas-eletrônicas. h e F são determinados pela relação de Onsager, válida para dielétricos isotrópicos. As definições da Eq. (3.12) não serão discutidas aqui, mas podem ser encontradas na Ref. [64]. De acordo com a relação acima, as moléculas com um momento de dipolo permanente grande e com ângulo β grande possuem $\Delta\varepsilon$ negativo em baixas frequências. Para moléculas com momento de dipolo permanente grande e um valor intermediário para β , $\Delta\varepsilon$ é positivo em baixa frequência e passa a ser negativo quando a frequência é aumentada acima da frequência de corte. Ou seja, essa frequência de corte é a frequência quando $\Delta\varepsilon = 0$, que vai de 1kHz a 10kHz, e depende da composição e estrutura molecular de cada material. Em frequências maiores que o infravermelho, a polarização dipolar não contribui mais e $\Delta\varepsilon$ possui valores sempre positivos [64].

Dando continuidade ao estudo de propriedades elétricas, entraremos agora no formalismo voltado diretamente para as análises de espectroscopia dielétrica. Tendo em

vista as informações já apresentadas, os processos de relaxações dielétricas estão ligados aos movimentos dos momentos de dipolos e cargas elétricas em meios dielétricos. Devido à interação dos momentos de dipolos permanentes, o campo elétrico rotaciona as moléculas, ou ao menos parte delas. Essa polarização induzida requer um tempo de resposta finito τ . Com base no princípio da termodinâmica, após ser perturbado, o sistema tende a atingir novamente o estado de equilíbrio. Portanto, a razão com que a polarização varia é proporcional ao quanto o sistema é desviado do estado de equilíbrio. Para entendermos melhor, seguiremos a dependência temporal da polarização induzida após um campo elétrico estático ser aplicado através do material [50].

Após um tempo muito longo, a polarização irá atingir um valor máximo $P_m = \chi(0)\varepsilon_0 E$, para $\chi(0)$ definido como susceptibilidade no ponto de frequência 0. Assim, temos que

$$\dot{P} = \frac{P_m - P}{\tau}, \quad (3.13)$$

sendo que τ^{-1} não é simplesmente a velocidade angular de rotação de um único dipolo, mas sim, a frequência de relaxação macroscópica que está relacionada com a viscosidade do fluido.

Se um campo elétrico periódico, $E = E_0 e^{i\omega t}$, for aplicado em um material dielétrico com um tempo de relaxação τ , a resposta do meio é descrita pela susceptibilidade dependente da frequência $\chi(\omega)$, sendo $\omega = 2\pi f$. Assim, P pode ser escrito como:

$$P = \chi(\omega)\varepsilon_0 E_0 e^{i\omega t}. \quad (3.14)$$

Admitindo que a polarização induzida varia com a mesma frequência que o campo elétrico externo ($P(t) = P e^{i\omega t}$) e que a Eq. (3.13) é válida em qualquer instante, temos que:

$$i\omega\tau\chi(\omega) = \chi(0) - \chi(\omega) \quad (3.15)$$

ou

$$\chi(\omega) = \frac{\chi(0)}{1 + i\omega\tau}. \quad (3.16)$$

Se subtrairmos a equação anterior por $\chi(\infty)$ em ambos os lados, obtemos o mecanismo de relaxação do tipo Debye, proposto por Peter Debye em 1927 [78], em termos da permissividade:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon'(0) - \varepsilon'(\infty)}{1 + i\omega\tau}, \quad (3.17)$$

com $\varepsilon'(0) - \varepsilon'(\infty) = N\mu^2/3\varepsilon_0 k_B T$ sendo a susceptibilidade de um dado modo de relaxação dipolar, com N sendo o número da densidade de dipolos com momento de dipolo μ [50]. A notação complexa, geralmente utilizada em fenômenos periódicos, é uma maneira conveniente de se caracterizar o espectro dielétrico dependente da

frequência:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (3.18)$$

sendo $\varepsilon'(\omega)$ a permissividade dielétrica dependente da frequência e $\varepsilon''(\omega)$ a perda dielétrica do sistema.

Cada processo de relaxação distinto pode vir a ser descrito pelo mecanismo de Debye. Mas quando consideramos dados experimentais reais, o movimento de dipolos internos ou movimento coletivo de dipolos em sistemas compostos por moléculas flexíveis, por exemplo, pode induzir uma distribuição de tempos de relaxações. Nesse caso, o modelo geralmente usado para ajustes de curvas é o de K.S Cole e R. H. Cole [79], que é uma descrição estendida do modelo de Debye que considera m relaxações com diferentes $\Delta\varepsilon_j$ e frequências de relaxações f_{R_j} ,

$$\varepsilon^*(f) = \varepsilon(\infty) + \sum_j^m \frac{\Delta\varepsilon_j}{1 + i\left(\frac{f}{f_{R_j}}\right)^{1-\alpha_j}} - i\frac{\sigma}{\varepsilon_0 2\pi f}. \quad (3.19)$$

Nesta expressão, $\varepsilon(\infty)$ é a permissividade extrapolada para frequências altas, f_{R_j} são as frequências de máxima perda dielétrica e σ é a condutividade DC. O termo $\Delta\varepsilon_j$ é conhecido como susceptibilidade (ou força do modo j), o que faz sentido, visto que cada mecanismo de polarização está suscetível em um certo grau a campos externos. Os parâmetros de distribuição $\alpha_j < 1$ descrevem a forma do espectro de relaxação: $\alpha = 0$ corresponde à relaxação simples do tipo Debye e $\alpha \neq 0$ representa a relaxação do tipo Cole-Cole. Separando a expressão anterior nas componentes real e imaginária da permissividade complexa, temos respectivamente que:

$$\varepsilon'(f) = \varepsilon(\infty) + \sum_j^m \Delta\varepsilon_j \frac{1 + \left(\frac{f}{f_{R_j}}\right)^{1-\alpha_j} \sin\left(\frac{\alpha_j\pi}{2}\right)}{1 + 2\left(\frac{f}{f_{R_j}}\right)^{1-\alpha_j} \sin\left(\frac{\alpha_j\pi}{2}\right) + \left(\frac{f}{f_{R_j}}\right)^{2(1-\alpha_j)}}, \quad (3.20)$$

e

$$\varepsilon''(f) = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 2\pi f} + \sum_j^m \Delta\varepsilon_j \frac{\left(\frac{f}{f_{R_j}}\right)^{1-\alpha_j} \cos\left(\frac{\alpha_j\pi}{2}\right)}{1 + 2\left(\frac{f}{f_{R_j}}\right)^{1-\alpha_j} \sin\left(\frac{\alpha_j\pi}{2}\right) + \left(\frac{f}{f_{R_j}}\right)^{2(1-\alpha_j)}}. \quad (3.21)$$

Uma representação do espectro dielétrico dado pela Eq. (3.19) está ilustrada na Fig. (3.4), para os parâmetros $\varepsilon(\infty) = 3$, $j = 2$, $\Delta\varepsilon_1 = 2$, $\Delta\varepsilon_2 = 2$, $f_{R_1} = 500$ kHz, $f_{R_2} = 500$ MHz, $\alpha_1 = 0$, $\alpha_2 = 0.3$ e $\sigma = 1 \times 10^{-8} \Omega^{-1}/\text{m}$. Inicialmente, no caso estático, a polarização e a constante dielétrica são máximos (P_m e $\varepsilon(0)$). Quando a frequência se aproxima da frequência de relaxação, f_R , ε' decresce, pois existe menos tempo para que os momentos de dipolos se alinhem e, portanto, a contribuição na polarização será menor. Enquanto que ε'' cresce e atinge um máximo na frequência de relaxação, em que ocorre o máximo de absorção. Ou seja, para $\alpha = 0$ a polarização induzida na frequência de relaxação decresce metade do seu valor máximo e a energia elétrica

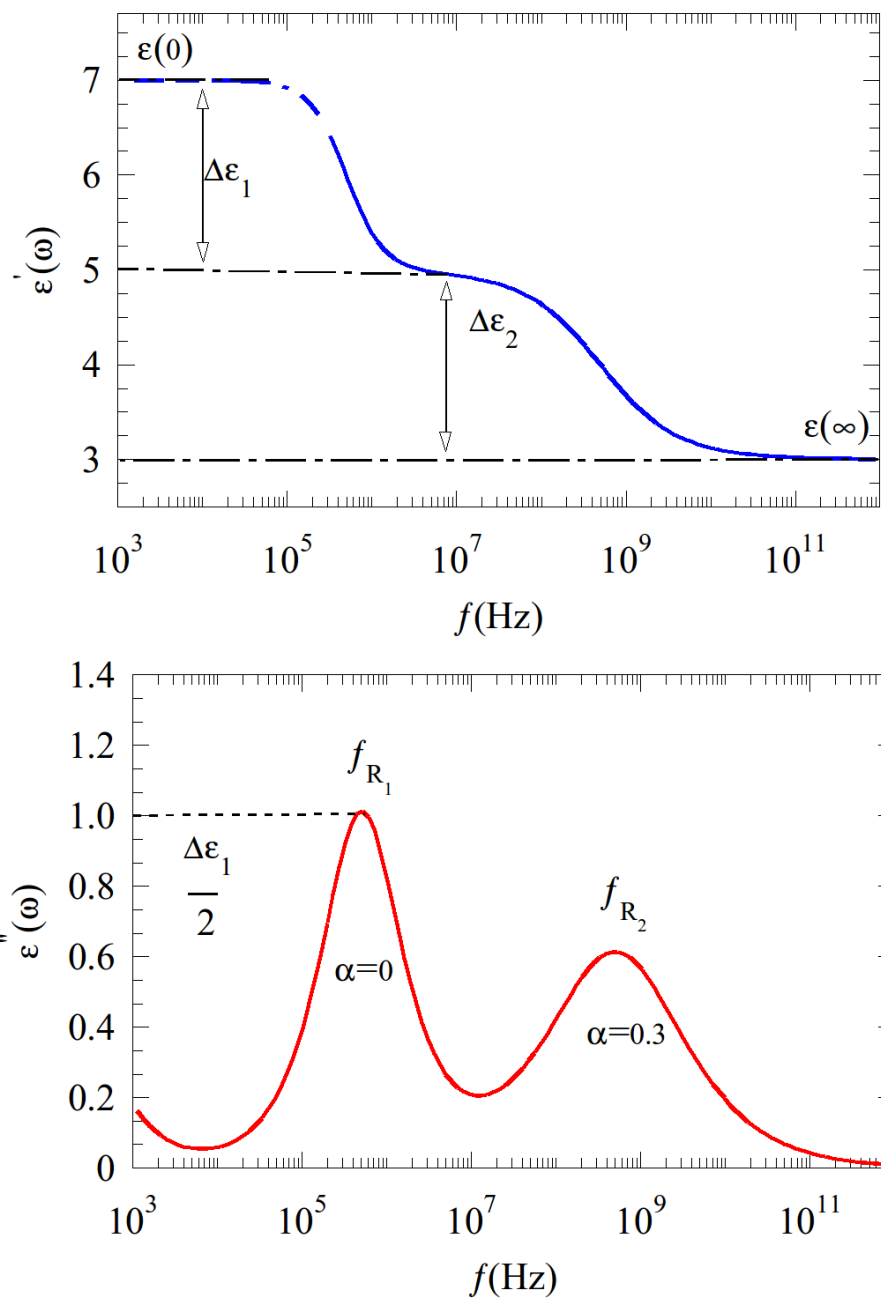


Figura 3.4: Esboço do espectro dielétrico com duas relaxações e condutividade DC não nula.

é absorvida e transformada em calor. Quando a frequência atinge valores maiores, ambas as componentes decrescem até valores constantes $\varepsilon'(\infty)$ e $\varepsilon'' = 0$. Esse efeito é o mesmo usado em fornos micro-ondas, em que a frequência que o micro-ondas opera é a frequência de relaxação da água.

O perfil da frequência de relaxação em função da temperatura também é comum nesse tipo de análise. Essa dependência segue a lei de Arrhenius:

$$f_R(T) = f_0 \exp \left[-\frac{E_a}{k_B T} \right]. \quad (3.22)$$

O perfil de f_R em função de $1/T$ é composto por linhas retas com diferentes inclinações em cada fase, como mostra a Fig. (3.12). Esse tipo de análise facilita a visualização dos modos de relaxações e permite estimar a energia de ativação E_a em cada transição. Os valores de E_a são definidos pelo parâmetro de ordem orientacional e, portanto, dependem da estrutura molecular dos componentes das misturas líquido-cristalinas [51]. Veremos mais adiante as análises do comportamento de Arrhenius para um material específico, seção (3.3).

3.2 Técnica de Espectroscopia Dielétrica

As componentes imaginária e real da permissividade dielétrica complexa em função da frequência são obtidas por meio da técnica de espectroscopia dielétrica. Antes desse formalismo dielétrico ser empregado, é preciso obter experimentalmente os dados de impedância do material. Eles são medidos em geral por meio de analisadores de impedância que estão limitados aproximadamente ao intervalo de frequência 1Hz - 1GHz.

As células mais simples em estudos de cristais líquidos são compostas por uma camada fina do material entre dois substratos transparentes. Sendo que espessura entre os dois substratos pode variar de acordo com o tipo de análise e quais propriedades precisam ser estudadas. Além disso, camadas de alinhamento, que impõem condições de contorno ao diretor, e camadas de condutividade elétrica, que permitem que campos elétricos periódicos sejam aplicados à amostra, são comumente aplicadas nas paredes internas da célula.

Como vimos na seção (2.1), a impedância do sistema pode ser representada por circuitos equivalentes. Admitimos, portanto, o caso mais simples em que a impedância é dada pelo circuito em paralelo composto pela capacitância C e a resistência R do material. Assim, a constante dielétrica complexa, $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$, tem como

componentes as seguintes expressões:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{C(\omega)}{C_0}, \quad (3.23)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{\omega R(\omega) C_0}, \quad (3.24)$$

sendo que a geometria da célula é dada pelo capacitor de placas paralelas com capacitância, $C_0 = \varepsilon_0 A/d$, determinada pela área A e a espessura d da célula. É importante notar que, em baixa frequência, podem existir contribuições na perda dielétrica que são atribuídas à condutividade elétrica do material, σ , e que essa contribuição decai com o inverso da frequência.

Mais estritamente, o circuito equivalente teria que considerar também as contribuições dos materiais utilizados nos eletrodos e nas camadas de alinhamento, embora, muitas vezes, a resistência e a capacitância do polímero possam ser desconsideradas se essas contribuições forem muito menores do que a contribuição do material dielétrico. Do mesmo modo, em baixa frequência, a resistência do material condutivo pode ser pequena comparada com a impedância do cristal líquido.

Um material comumente utilizado na fabricação dos eletrodos é o óxido de índio (In) e estanho (Sn), (ITO). Uma das vantagens da utilização desse material, além da condutividade, é a transparência à luz visível, que possibilita observações ópticas simultâneas ao alinhamento do material. No entanto, camadas finas de ITO podem provocar um efeito parasita na impedância, pois o material possui absorção no intervalo de frequência 1Hz – 10MHz, que decresce com a diminuição da espessura. Apesar de existirem métodos para compensar esses efeitos, a melhor solução seria a utilização de eletrodos com alta condutividade, como eletrodos feitos de ouro (Au) ou níquel (Ni).

Em espectroscopia dielétrica, o campo elétrico é aplicado perpendicularmente ao plano da amostra; ao longo do ou perpendicularmente ao diretor nas configurações de alinhamento homeotrópico e planar, respectivamente. A direção do momento de dipolo depende da conformação molecular e pode ter componentes longitudinal e transversal ao eixo longo da molécula. Como a constante dielétrica é calculada a partir da polarização induzida ao longo do campo aplicado, as constantes dielétricas efetivas se tonam ε_{\perp} e ε_{\parallel} nas configurações de alinhamento planar e homeotrópico, respectivamente.

É preciso ter em mente que um alinhamento ruim das moléculas pode levar a uma mistura efetiva das orientações das componentes dielétricas através da célula. Sendo assim, é prudente observar a combinação de ε_{\perp} e ε_{\parallel} em uma mesma análise [51].

Tipicamente, os nemáticos calamíticos possuem três relaxações dielétricas distintas observadas experimentalmente. Duas delas são observadas na componente paralela

da permissividade: uma do tipo Debye ($\alpha = 0$), no intervalo de 10 kHz – 10 MHz, e outra do tipo Cole-Cole ($\alpha > 0$), observada na região de 100 MHz – 1 GHz. A primeira está associada ao movimento de rotação do momento de dipolo ao redor do eixo molecular curto (*flip-flop*) e a segunda associada ao movimento de rotação do momento de dipolo ao redor do eixo molecular longo. Os modos se tornam mais intensos conforme o aumento do ângulo β entre o momento de dipolo resultante e o eixo molecular longo. Já na componente perpendicular da permissividade, somente uma dispersão do tipo Cole-Cole ($\alpha > 0$) é observada. A região de dispersão se encontra aproximadamente entre 10 MHz – 1 GHz e está relacionada à superposições de movimentos de rotação. A tabela (3.6) exhibe um resumo dos modos de relaxações em nemáticos calamíticos [50, 80].

A Fig. (3.5) apresenta uma ilustração simples dos intervalos de frequências em que cada mecanismo de polarização contribui na resposta dielétrica. A frequência de absorção para rotações em torno do eixo curto se encontra normalmente no intervalo de kHz a MHz, enquanto que a reorientação ao redor do eixo longo é usualmente encontrada no regime de GHz. O primeiro modo é praticamente um mecanismo do tipo Debye ($\alpha \approx 0$) e o segundo normalmente é identificado como uma distribuição de tempos de relaxações ($\alpha \neq 0$). Isso significa que segmentos de moléculas podem rotacionar ao redor do eixo longo quase que um independente do outro, ou seja, modos não coletivos [51, 52]. Os modos moleculares coletivos são mais lentos que os discutidos acima, devido ao movimento sincronizado de um número muito grande de moléculas. Eles são observados somente em materiais com momentos de dipolo permanentes alinhados (polarização espontânea), como os esméticos quirais, no intervalo de frequência fora do que será analisado nesta tese. A dinâmica em regiões de baixas frequências foram tratadas no Cap. 2 que fala sobre os efeitos de impurezas iônicas nas interfaces das células.

Os resultados experimentais das propriedades dielétricas apresentadas neste capítulo, como objetivo central, são do material Ka(0.2). Ele apresenta uma nova fase nemática que tem estrutura helicoidal cônica - conhecida como Nemática *twist-bend* (Ntb). Algumas de suas principais propriedades serão resumidas na próxima seção e em seguida voltaremos ao assunto espectroscopia dielétrica.

3.2.1 Fase Nemática *twist-bend*

As estruturas helicoidais têm sido observadas em diversas fases, sendo que as mais conhecidas são formadas por moléculas quirais nas formas de bastões. No caso da fase nemática *twist-bend*, as moléculas podem ser do tipo não quirais curvadas e sua estrutura segue a forma helicoidal oblíqua, com o diretor mantendo um ângulo oblíquo

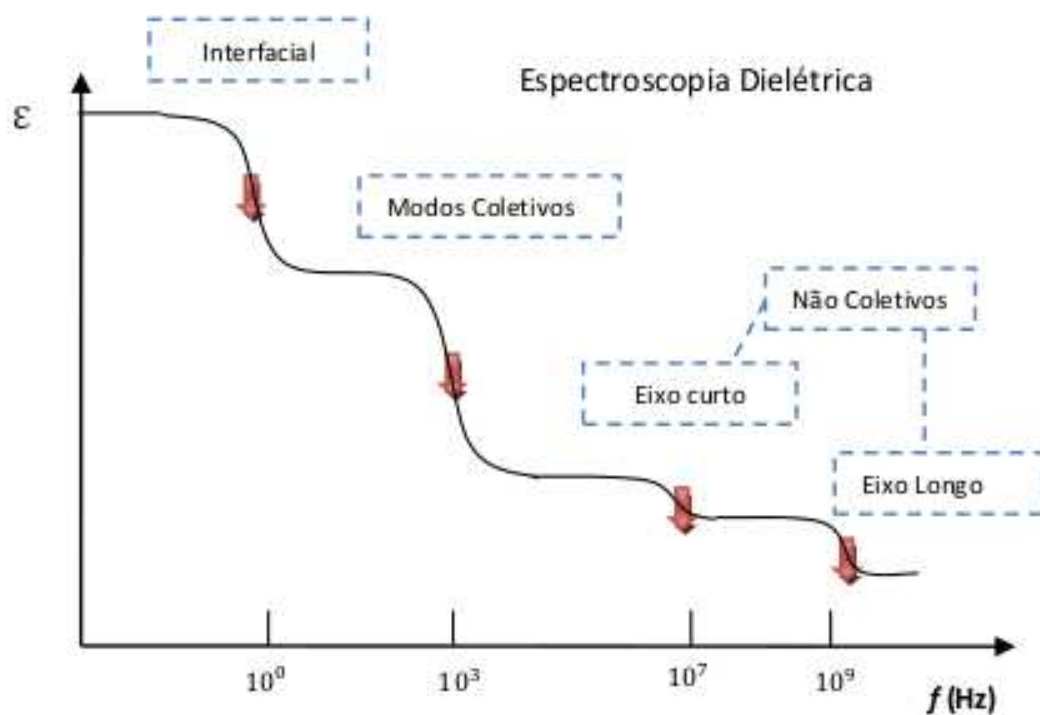


Figura 3.5: Ilustração do intervalo de frequência de cada mecanismo de polarização dentro do limite de espectroscopia dielétrica.

Geometria	Mecanismo	Range da Relaxação	α
Planar	Superposição de diferentes rotações	100 M Hz - 1 G Hz	>0
Homeotropica	Reorientações ao redor do eixo longo	10 M Hz - 1 GHz	>0
Homeotropica	Reorientação ao redor do eixo curto	10 K Hz - 10 M Hz	0

Figura 3.6: Modos não coletivos de relaxações em nemáticos calamáticos [50,80].

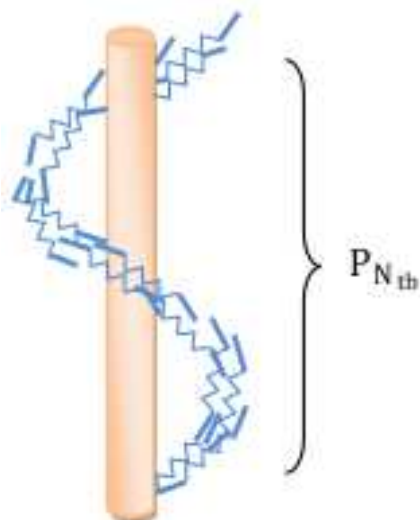


Figura 3.7: Ilustração da estrutura helicoidal oblíqua da fase nemática *twist-bend* (N_{tb})

constante com o eixo da hélice e experimentando deformações *twist* e *bend*, como mostra a Fig. 3.7.

Antes de ser observada experimentalmente, essa estrutura já havia sido predita teoricamente por Meyer [81] há 40 anos e descrita por Dozov [82] como uma fase de constante elástica *bend* negativa, que seria estabilizada por moléculas rígidas de centro-dobrado. Mas as primeiras simulações dessa estrutura foram realizadas por Memmer [83] e apesar dos avanços durante os últimos anos, diversas questões ainda precisam ser solucionadas.

As observações experimentais da nova fase são recentes e foram verificadas primeiramente em sistemas diméricos formados por dois centros rígidos ligados por uma cadeia flexível com número ímpar de átomos de carbono [81, 84–87]. Ainda mais recente, estudos experimentais verificaram a nova fase também em sistemas de moléculas bananas rígidas [88]. O que finalmente comprova as previsões iniciais de Dozov e motiva novas investigações de uma ampla classe de possíveis materiais *twist-bend* de moléculas rígidas que antes não foram identificadas.

Uma das características não usuais, que chamou a atenção de diversos grupos de pesquisas, é a formação de estrutura quiral com moléculas não quirais, tal como é observado em fases esmétricas de moléculas bananas polares e inclinadas [53]. Além disso, as texturas listradas birrefringentes com periodicidade na ordem de micrometro são muito similares às texturas encontradas em fases esmétricas lamelares [88]. Essas semelhanças fizeram com que o estado fosse originalmente identificado como sendo

uma das fases esméticas. No entanto, medidas de difração de raio-X não encontraram variações periódicas na densidade eletrônica. Assim, os centros de massa das moléculas estariam, na verdade, distribuídos aleatoriamente no espaço e, portanto, indicando uma fase nemática [25].

A periodicidade da hélice *twist-bend* foi estimada como sendo da ordem de 10 nm [81] e diretamente observada no material CB7CB, e em outros dímeros, usando a técnica de *freeze-fracture* microscopia eletrônica de transmissão (FF-MET) [24, 25, 88]. Essa técnica permite uma direta visualização da microestrutura dos cristais líquidos em escala nanométrica. Os experimentos mostraram imagens de listras quase periódicas e modulações que verificam deformações do tipo *twist-bend* do diretor molecular, dependendo do plano de fratura da réplica do material. Em contraste com as imagens típicas de amostras esméticas, é difícil encontrar camadas de superfícies na fase nemática *twist-bend*, pois as moléculas não estão dispostas em camadas de interfaces distintas, como nos esméticos, e as deformações do diretor possuem as mesmas magnitudes e sinais em todos os lugares.

Teorias e metodologias para a determinação da constante elástica K_{33} muito menor do que a K_{22} ainda estão em aberto e precisam ser desenvolvidas para abordar de forma completa as características não usuais dessa nova fase nemática. Especialmente no âmbito teórico, que atualmente conta com poucos modelos [89–91].

3.3 Material Ka(0.2)

O formato banana é importante na formação da estrutura *twist-bend* em cristais líquidos e é encontrado em compostos diméricos formados por dois núcleos rígidos tipo bastões conectados por uma cadeia flexível com um número ímpar de carbonos. Os dímeros com espaçadores pares, não são favoráveis pois possuem estruturas organizadas em zig-zag com ordenamento antiparalelo. Esse comportamento ímpar dos cristais líquidos diméricos depende fortemente da ligação que conecta os grupos mesogênicos e os espaçadores flexíveis. Assim, para aumentar esse efeito par-ímpar em dímeros, e favorecer quimicamente a fase *twist-bend*, ligações metil CH₃ têm sido usadas como ligantes ao invés de ligações éter O – CH₂ [65].

O material Ka(0.2) é composto por uma mistura líquido-cristalina dimérica Ka contendo 0.2 de fração molar do material CBF9CBF. Sua estrutura química pode ser encontrada no trabalho de Adlem [86], onde a mistura base Ka é composta por cinco cristais líquidos diméricos com espaçadores ímpares conectados com ligações éter, aos quais foram adicionados 20 % do dímero ímpar com ligações metil, 1'', 9 – *bis*(4 – *ciano* – 2' – *fluorobi* – *phenyl* – 4' – *yl*)*nonane*-(CBF9CBF). Como resultado temos conformações moleculares curvadas, compostas por dois centros rígidos conectados por

uma cadeia flexível.

A sequência de fases observada segue a ordem: fase isotrópica (Iso), nemática uniaxial (N), no intervalo de temperaturas 74.8°C e 37°C, e nemática *twist-bend* (N_{tb}), que vai de 37°C até a temperatura ambiente, quando o material se torna cristalino.

As medidas ópticas apresentadas em [86] são para uma célula de espessura 5.6 μm , cotada com alinhamento planar, e com o polarizador e o analisador formando um ângulo de $\pm 20^\circ$. No intervalo de temperatura de 30°C – 35°C, as texturas foram encontradas como sendo do tipo listradas, com as listras paralelas à direção das ranhuras de alinhamento, o que indica a presença da nova ordem nemática. Além dessas análises, os resultados dos estudos de espalhamento de raio-X revelaram correlações de curto alcance, em ambas as fases N e N_{tb} , com periodicidades de 4.4 Å e 14.9 Å, correspondentes à distância lado a lado das moléculas e aproximadamente metade do comprimento molecular, respectivamente. Essas observações são consistentes com a ordem nemática em ambas as fases.

De acordo com os autores, a adição do dímero CBF9CBF provoca uma redução da constante elástica *splay* em média de aproximadamente 1.2 pN, enquanto que a constante elástica *bend* apresenta uma redução ainda mais significativa, pois K_{33} já tinha um valor bem pequeno antes da adição. As medidas das constantes elásticas foram realizadas na fase nemática, próxima à transição N_{tb} . E os resultados experimentais, da transição de Frederiks e de espalhamento dinâmico de luz, mostram que a relação $K_{11} > 2K_{22}$ é satisfeita e está em concordância com a teoria de Dozov.

No entanto, a constante elástica *bend*, apesar de decrescer com a temperatura e assumir valores bem pequenos, apresenta um pequeno crescimento um pouco antes da transição N – N_{tb} ; fato que é inesperado do ponto de vista da teoria de Dozov [82]. K_{33} passa por um ponto de mínimo de aproximadamente 0.3 pN a uma temperatura 2°C acima da transição para a fase *twist-bend*. Portanto, não seria possível uma extrapolação dos resultados de K_{33} que levaria aos valores negativos requeridos pela teoria de Dozov. Esse crescimento pré-transicional ainda precisa ser investigado e explicado. Pode ser que o valor negativo para K_{33} não seja um fator essencial para formação da fase N_{tb} e que, na verdade, seriam os valores pequenos o ponto crucial para essa condição.

A existência da estrutura nemática *twist-bend* no material Ka(0.2) foi comprovada diretamente por meio da técnica de *freeze-fracture* microscopia eletrônica de transmissão (FF-MET), na qual o material é aquecido até a fase isotrópica e então resfriado até a fase nemática *twist-bend*. Após a temperatura entrar em equilíbrio, a amostra é resfriada rapidamente em nitrogênio líquido. A amostra congelada é fraturada com um aparato especial (*freeze- fracture machine*) e revestida com um camada de platina e carbono para que se obtenha uma réplica, que é utilizada para análise de imagem

MET [53]. Os resultados de FF-MET do material KA(0.2) congelados a temperatura de 33°C estão discutidos detalhadamente na Ref. [53].

Basicamente, as texturas FF-MET em colestéricos exibem arcos Bouligand tipicamente simétricos e totalmente desenvolvidos. Já em materiais oblíquos helicoidais são observados três tipos diferentes de arcos periódicos (ver Ref. [25]). Esses arcos Bouligand dependem do ângulo ψ entre o plano de fratura e o ângulo do cone do helicóide θ_0 , que no caso do material Ka(0.2) é de $\theta_0 \sim 15 - 25^\circ$. Os arcos encontrados no material Ka(0.2) são do tipo $\psi < \theta_0$, no qual a estrutura é composta por arcos finos e largos, alternados, e o do tipo $\psi > \theta_0$, que possui estrutura na forma ondulada. O terceiro caso, em que $\psi = \theta_0$, é raro e não foi verificado nesse material. Além dessas verificações, as modulações da réplica também revelam estruturas em camadas com periodicidade de 10.5 nm, cujo valor é similar ao observado em outros materiais N_{tb} [25, 88].

Assim, os resultados provam que a nova fase é uma ordem nemática e que a formação de listras opticamente visíveis é, na verdade, devida ao decrescimento do passo da hélice em escala nanométrica. Esse mecanismo é consistente com ondulações do tipo Helfrich-Hurault [25, 50, 51, 64], que ocorre normalmente em estruturas de camadas e pseudocamadas de cristais líquidos esméticos e colestérico.

A partir das respostas eletro-ópticas obtidas, para uma célula de $5\mu\text{m}$ com ancoramento planar e eletrodos transversais, foi verificado que a aplicação de campos elétricos de baixa frequência ($8\text{V}/\mu\text{m}$) implica o desaparecimento das texturas de listras ópticas, sendo que campos elétricos maiores ($> 16\text{V}/\mu\text{m}$) realinham gradativamente o eixo helicoidal ao longo do campo elétrico. Esses efeitos estão apresentados na Fig. 3.8, na qual a temperatura foi mantida a 33°C, após o resfriamento a partir da fase N uniaxial. Embora exista esse alinhamento, o sistema tende a relaxar quando o campo é removido.

O material na fase N_{tb} apresenta padrões listrados de periodicidade de $8\mu\text{m}$ que aparecem com as listras paralelas à direção das ranhuras de alinhamento, ver Figura 3.8 (a). Conforme o campo aplicado atinge $16\text{V}/\mu\text{m}$, a textura se torna instável com relação ao alinhamento planar e gradativamente passa para a configuração homeotrópica; os domínios de realinhamento crescem perpendicularmente à configuração inicial (planar) do eixo helicoidal, Figuras 3.8 (c-e). Com a remoção do campo aplicado, o material relaxa gradualmente (em algumas horas) até atingir o estado planar, Figuras 3.8 (g-j), mas as listras originais não aparecem novamente se a temperatura for mantida constante.

Esse alinhamento gradual da configuração planar para a homeotrópica por meio de nucleações é similar ao realinhamento das fases SmA e SmC* [50, 64], indicando que as pseudocamadas rotacionam ao longo do eixo perpendicular ao campo elétrico e ao

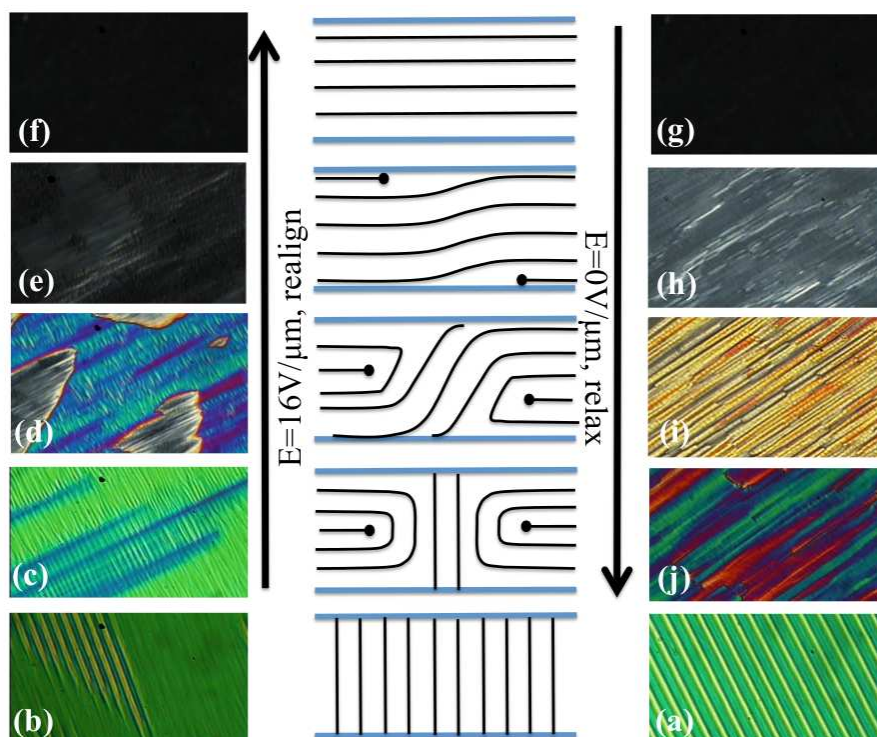


Figura 3.8: Resumo das observações de microscopia óptica de luz polarizada com a temperatura fixada em 33°C na presença de diferentes campos eletromagnéticos. (a) textura listrada típica do material quando $E = 0\text{V}/\mu\text{m}$, (b) deformações das listras quando $E = 4\text{V}/\mu\text{m}$ e (c) desaparecimento gradual das listras quando $E = 8\text{V}/\mu\text{m}$. (d-f) ilustra o realinhamento do eixo helicoidal do estado planar para o homeotrópico quando $E = 16\text{V}/\mu\text{m}$ em 0.5 min, 1 min e 1.5 min após o campo ser aplicado. (g-f) mostra o alinhamento do eixo helicoidal quando $E = 0\text{V}/\mu\text{m}$ em 0 min, 1 min, 1 hr e 1 dia após o campo ser desligado. Os polarizadores cruzados estão em paralelo com as laterais das figuras. As figuras originais podem ser encontradas em C. Zhang, *Nanostructures of Bent-Core Liquid Crystals - Transmission Electron Microscopy, X-Ray and Polarizing Microscopy Studies*, PhD. thesis, Kent State University (2013) [24, 53].

eixo da hélice. No entanto, em contraste com a relaxação na fase N_{tb} , as camadas em cristais líquidos esméticos normalmente não relaxam para a configuração original.

O desaparecimento das listras ópticas foi observado também na presença de campos magnéticos aplicados ao longo do eixo helicoidal [88]. Na mesma temperatura de 33°C , um campo magnético de 8 T causa o desaparecimento das listras ópticas. Esse efeito pode ser comparado ao campo elétrico $E = 8\text{V}/\mu\text{m}$ necessário para destruir as listras, ver Fig. 3.8(b). Assim, os estudos revelam que campos magnéticos de 4 – 10 T podem variar a temperatura da transição de fase N_{tb} e, conseqüentemente, inibir persistentemente as texturas de listras ópticas [92]. A razão da indução magnética e o campo elétrico que provoca a mesma densidade de energia é

$$B/E = \frac{1}{c} \sqrt{\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta\chi}},$$

sendo c a velocidade da luz no vácuo, $\Delta\varepsilon$ e $\Delta\chi$ as anisotropias dielétrica e diamagnética, respectivamente. Com a medida de $\Delta\varepsilon \sim 0.1$ abaixo de 1 kHz and $\Delta\chi \sim 10^{-6}$, temos que $B/E = 10^{-6}$, em concordância com os valores experimentais de B e E [88].

3.4 Medidas das Propriedades dielétricas

As medidas das propriedades dielétricas do material Ka(0.2) foram realizadas no laboratório de caracterizações de materiais do Prof. Dr. Antal Jakli, no *Liquid Crystal Institute (LCI), Kent State University*. A técnica empregada foi a de espectroscopia dielétrica e os equipamentos utilizados incluem um analisador de impedância Schlumberger 1260, eletroímã com capacidade de 1 T e um controlador de temperatura com precisão de 0.1^oC, ver Fig. 3.9. Os equipamentos foram conectados a um computador que automatizava as medidas de impedância variando a frequência, no intervalo de 200 Hz – 4 MHz, a temperatura constante. De conformidade com o regime linear, no que o campo aplicado não provoca reorientações observáveis no cristal líquido, o valor máximo da voltagem aplicada foi de 0.1V.

Células com eletrodos de níquel foram fabricadas na sala limpa do LCI. No primeiro passo do processo de fabricação [93] as placas de vidro são revestidas com uma camada de níquel. Após serem limpas, as placas seguem para o processo de molde dos eletrodos.

Essa etapa é conhecida como fotolitografia, onde uma camada de material foto-resistente (*Microposit S1818*) é depositada na superfície do vidro. Em seguida, uma máscara com o molde dos eletrodos impressos com tinta que bloqueia UV em uma folha transparente é colocada sobre a placa. Assim, o vidro é exposto à luz UV e depois mergulhado em um recipiente com uma solução ácida. Somente as regiões onde o foto-resistor foi alterado pela luz UV são removidas da placa. Por último, o foto-resistor sobre os eletrodos pode ser removido usando uma solução de hidróxido de potássio.

Sendo assim, o substrato está pronto para o processo de montagem, no qual uma placa de vidro é colocada sobre o topo da outra, bem em cima do molde de formação correta dos eletrodos. Para isso são utilizados cola e espaçadores que determinam a espessura entre as placas. Após os ajustes das posições, as placas são expostas novamente à luz UV para que a cola complete seu processo de ativação. Cada vidro acoplado contém mais ou menos 20 células individuais que podem ser destacadas, manualmente, seguindo marcações feitas com equipamento de corte.

A célula de níquel utilizada aqui tem espessura de 40 μm com a área do eletrodo de $5 \times 5 \text{ mm}^2$. Nenhuma camada de polímero foi depositada para alinhamento. Ao

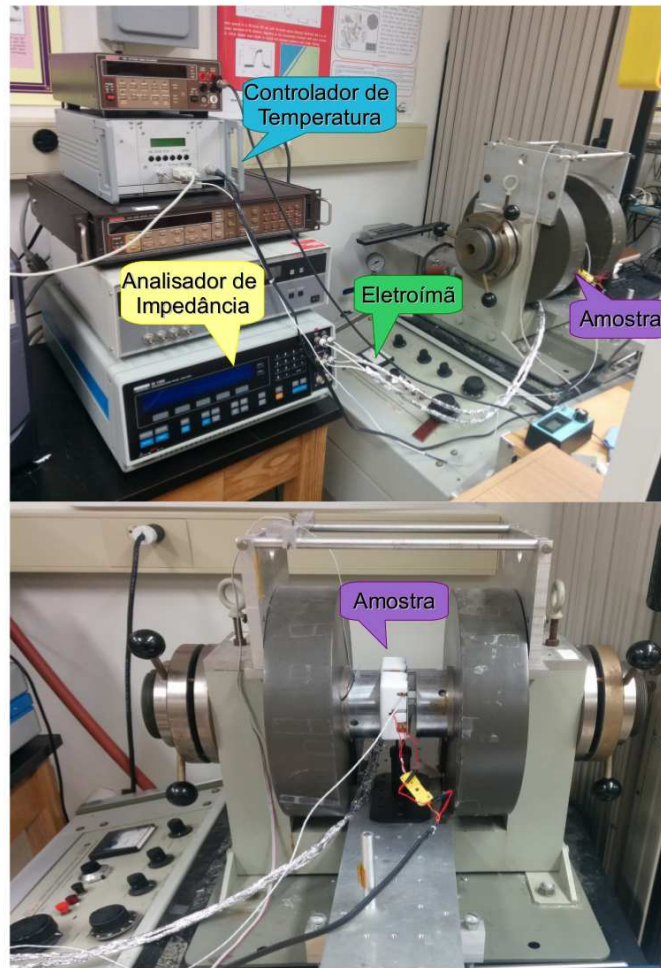


Figura 3.9: Montagem real do experimento de espectroscopia dielétrica.

invés disso, a direção de alinhamento foi induzida com campos magnéticos de 0.75 T e 0.45 T nas configurações homeotrópica e planar, respectivamente. Para isso, o suporte da amostra foi rotacionado nas posições apropriadas entre os polos do eletroímã, lembrando que o material possui susceptibilidade diamagnética positiva.

As componentes real e imaginária da permissividade dielétrica complexa podem ser simplesmente calculadas com as Eqs. (3.23), (3.24), usando as medidas de C e R . Os resultados de ε'' e ε' em função da frequência estão representados na Fig. 3.10 (a) e (b), respectivamente.

Essas curvas foram ajustadas com a Eq. (3.19), muito usada em análise de relaxações dielétricas simétricas [79], sendo que os parâmetros ajustados ($\varepsilon(\infty)$, $\Delta\varepsilon_j$, f_{R_j} , $\alpha_{j=1,2}$, σ) foram obtidos por meio do método de mínimos quadrados não lineares implementado no software *MATLAB*. Os detalhes desse método podem ser encontrado na referência [80]. Na configuração de alinhamento planar, obtemos $\alpha_1 \sim 0.14 - 0.16$ e $\alpha_2 \sim 0.09 - 0.1$ na fase N_{tb} e $\alpha_1 \sim 0.09 - 0.21$ na fase N . Na configuração de

alinhamento homeotrópico, temos $\alpha_1 \sim 0.14 - 0.16$ e $\alpha_2 \sim 0$ na fase N_{tb} e $\alpha_1 \sim 0$ e $\alpha_2 \sim 0 - 0.14$ na fase N.

Na configuração paralela (homeotrópica), Fig. 3.10 (a), a fase N possui uma relaxação m_{\parallel} observada com uma forte dependência com a temperatura no intervalo de frequência $f_{m_{\parallel}} \sim (5 \times 10^5 - 3 \times 10^6)\text{Hz}$ e um modo muito mais fraco l_{\parallel} em uma frequência uma ordem de magnitude menor. Na fase N_{tb} , existem também duas dispersões: um modo mais fraco (m_{\parallel}) no intervalo de mega-hertz, e um mais forte no intervalo de 100 kHz, que parece ser a continuação do modo m_{\parallel} da fase N.

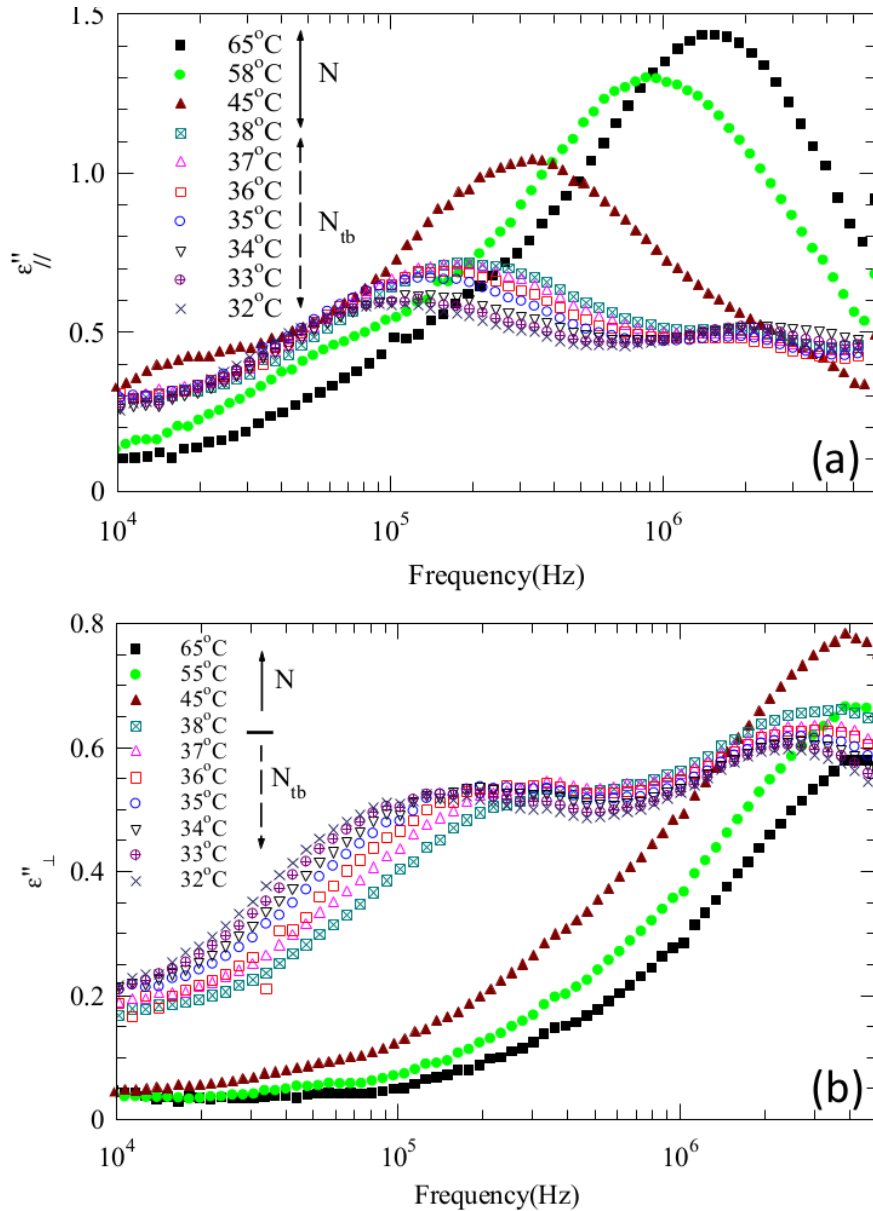


Figura 3.10: Dependência das componentes paralela e perpendicular da parte imaginária da permissividade dielétrica, ϵ''_{\parallel} e ϵ''_{\perp} , com a frequência [24].

Na configuração perpendicular (planar), Fig. 3.10(b), a fase N possui uma relaxação

h_{\perp} em $f_{h_{\perp}} \sim 5$ MHz, que é observada com uma fraca dependência com a temperatura. Na fase N_{tb} , existem duas dispersões: uma (h_{\perp}) no intervalo de mega-hertz e outra no intervalo de 100 kHz, que novamente aparece como sendo a continuação do modo m_{\parallel} da fase N com $f_{m_{\perp}} \approx f_{m_{\parallel}}$. Embora, não tenha sido possível testar o alinhamento durante as medidas dielétricas, sabemos que na fase N os alinhamentos planar e homeotrópico foram de boa qualidade, pois os modos \perp e \parallel não se misturaram entre si. A misturas dos modos dielétricos na fase *twist-bend* se deu provavelmente devido à combinação dos efeitos do diretor inclinado e alinhamentos não homogêneos, como iremos discutir mais para frente.

Mostramos a típica dependência de ε' com a frequência nas fases N e N_{tb} na Fig. 3.11 (a). Além dos modos evidentes nas curvas de ε'' , vemos que na fase N_{tb} existe também um modo fraco de baixa frequência l_{\parallel} que aparece no intervalo de $f_{l_{\parallel}} < 10$ kHz. Apesar da fraqueza, esse modo parece ser importante na resposta eletro-óptica, pois resulta em uma anisotropia dielétrica positiva abaixo de $f_{l_{\parallel}}$. Outro fato importante é a anisotropia dielétrica bem pequena ($-0.3 < \Delta\varepsilon < 0.1$) da fase N_{tb} em todo o intervalo de frequência, especialmente na frequência de inversão abaixo de 10 kHz. Novamente, isso poderia estar relacionado ao alinhamento não homogêneo na fase N_{tb} , ou a um ângulo grande de inclinação do cone.

Na Fig. 3.11 (b) estão apresentados pontos importantes de ε' e ε'' em função da temperatura e frequência constante de 10 kHz. As constantes dielétricas decrescem monotonicamente no processo de resfriamento nas três fases (Iso, N e N_{tb}). Esse decrescimento nas fases N e N_{tb} tem sido observado também no material *twist-bend* 1'', 7'' - bis(4 - cyanobiphenyl - 4' - yl)heptane (CB7CB), embora exista um decrescimento da constante dielétrica na fase isotrópica [87].

Outro fato interessante está na dependência de $\bar{\varepsilon} = (2\varepsilon_{\perp} + \varepsilon_{\parallel})/3$ com a temperatura. Ao invés de seguir o comportamento da fase N_{tb} , a constante dielétrica média na fase N apresenta valores bem menores, pois existe um decrescimento rápido de ε_{\perp} na transição Iso - N. Isso indica uma mudança na conformação molecular, que não influencia a componente paralela do dipolo e que suprime a componente perpendicular. Provavelmente, esse comportamento se deve à torção de uma parte extrema do dímero comparada à outra, já que esse tipo de movimento decresceria a componente perpendicular do dipolo molecular sem influenciar a componente paralela.

Também foram analisados, de acordo com a Fig 3.10, os modos de frequências de relaxações do sistema em função do inverso da temperatura. Os resultados estão esboçados na Fig 3.12 (a), em escala logarítmica, e seguem o comportamento de Arrhenius, $f \propto \exp(-E_a/K_B T)$, no qual a energia de ativação, E_a , de cada modo foi calculada por meio da inclinação de $\log(f_R)$ por $1/T$ e esboçada sobre sua respectiva curva, em unidades de (eV). Os números em itálico representam a força dielétrica dos

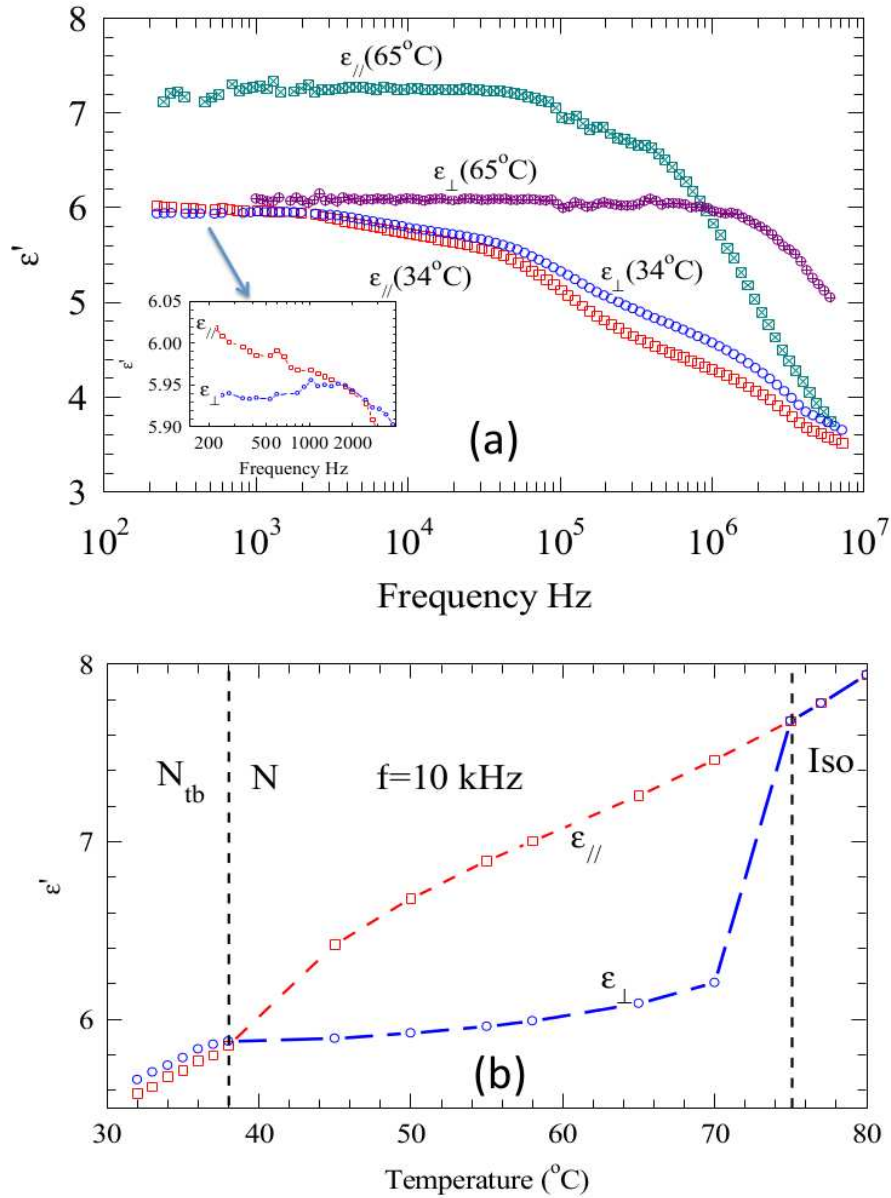


Figura 3.11: Parte real da permissividade dielétrica, ϵ' . (a) Dependência de $\epsilon'_{//}$ e ϵ'_{\perp} com a frequência à 65°C (fase N) e 34°C (fase N_{tb}); (b) Dependência de $\epsilon'_{//}$ e ϵ'_{\perp} com a temperatura à 10kHz [24].

modos em temperaturas mais elevadas e mais baixas, e estão localizados nas extremidades correspondentes de cada modo da fase N e no topo de cada modo da fase N_{tb} , cujos valores foram encontrados como sendo praticamente constantes.

O modo h_{\perp} tem a menor energia de ativação (0.003 eV) na fase N e a força dielétrica desse modo cresce de 1.3 para 2.4 com o resfriamento. Em seguida, na fase N_{tb} , esse modo fica ainda mais energético (0.13 eV), com força de 1.2 e 0.7 nas configurações planar e homeotrópica, respectivamente. Isso indica que o movimento associado entra em conflito com a periodicidade de escala nanométrica. Baseado nesses resultados

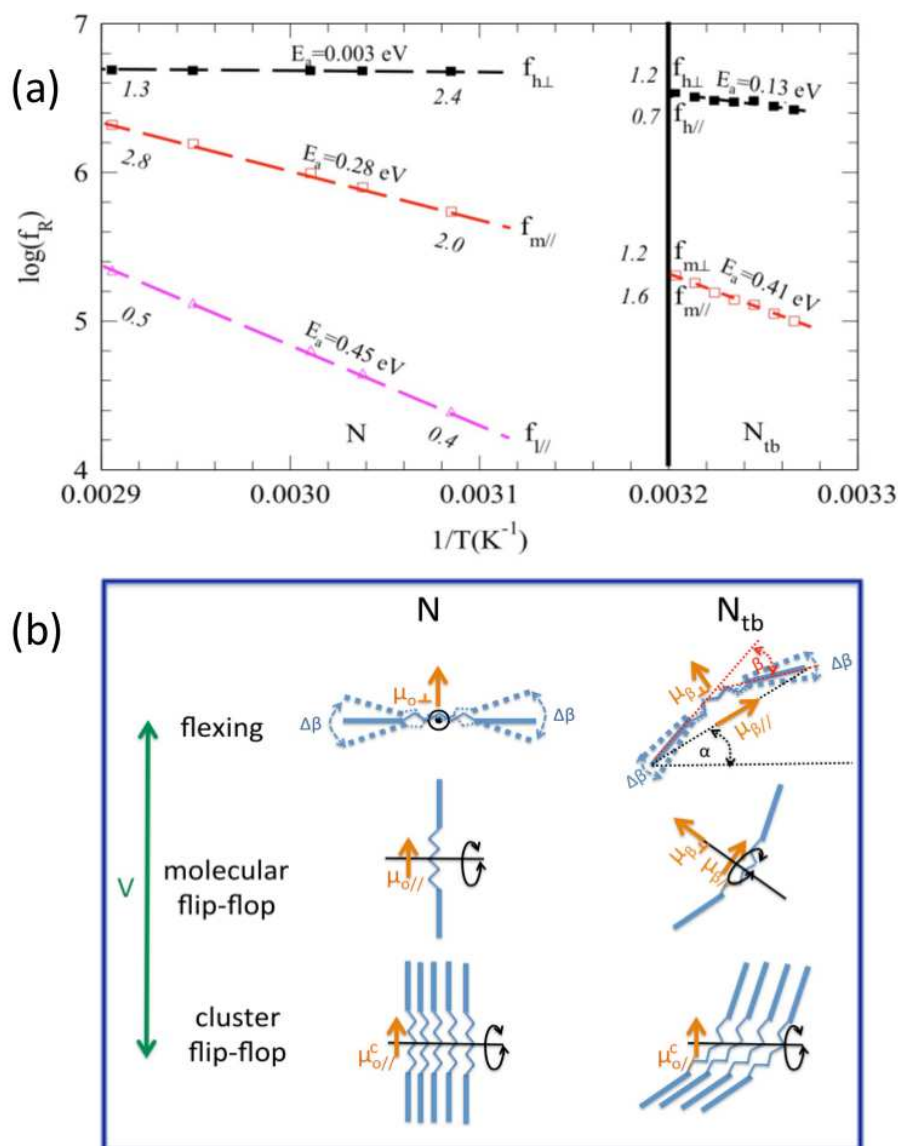


Figura 3.12: Modos de relaxações dielétricas e seus respectivos modelos propostos. (a) Relaxações dielétricas, em escala logarítmica, variando com o inverso da temperatura, $1/T$. Os números próximos às linhas mostram a força das relaxações dielétricas correspondentes; (b) Ilustração dos modelos de rotação molecular de acordo com os modos de relaxações [24].

experimentais, o movimento proposto para o modo h_{\perp} está relacionado à flexão dos dímeros em torno das partes flexíveis da molécula e/ou pequenas vibrações do eixo molecular ao redor do eixo perpendicular do diretor, ver Fig 3.12 (b). Já que na fase N esse tipo de rotação não requer muita energia e fica ainda mais intenso através da fase N_{tb} , onde as moléculas se tornam espontaneamente curvadas ou inclinadas. O acoplamento do modo h_{\perp} com a periodicidade helicoidal da fase N_{tb} explica essa energia muito maior (0.13 eV ~ 12 kJ/mol).

O modo de relaxação m_{\parallel} tem energia de ativação de 0.28 eV (27 kJ/mol) e sua força decresce de 2.8 para 2.0 com o resfriamento de 70°C para 45°C. Associamos esse modo ao movimento *flip-flop* dos grupos dipolares paralelos ao diretor. Na fase N_{tb} , esse modo não coletivo se torna ainda mais energético ($E_a = 0.41 \text{ eV} \sim 40 \text{ kJ/mol}$), conforme ele é acoplado com a estrutura helicoidal de escala nanométrica. Devido à inclinação do diretor, esse modo pode ser observado não somente no alinhamento homeotrópico, com força de 1.6, mas também na configuração planar, com susceptibilidade de 1.2.

O modo de frequência mais baixa l_{\parallel} , observado acima de 10 kHz na fase N, tem a maior energia de ativação ($E_a = 0.45 \text{ eV} \sim 44 \text{ kJ/mol}$). Propomos que este modo está relacionado ao movimento *flip-flop* dos grupos *cybotactic*, aglomerados esméticos na fase nemática, observados em medidas de Espalhamento de raio-X a baixo ângulo (SAXS) [50]. Esse tipo de modo tem sido observado também em moléculas de centro-dobrado rígidas no intervalo de kHz [94–96]. E se torna ainda mais lento ($\sim 1 \text{ kHz}$) e fraco na fase N_{tb} , como pode ser verificado na Fig.3.11(a).

As relaxações do tipo não Debye podem estar relacionadas aos processos difusivos não usuais governados por equações cinéticas que incorporam efeitos de memória. Assim, uma maneira alternativa de interpretar os resultados de espectroscopia de impedância se dá por meio de modelos que consideram equações de difusão de ordem distribuída para íons móveis no volume, nos quais as condições de contorno são estabelecidas por expressões íntegro-diferenciais. Essas equações mais gerais levam em conta a geração-recombinação de íons e efeitos de superfícies, como adsorção-dessorção de íons e rugosidades de superfícies [17,18]. Essa é uma vertente investigativa que pode ser explorada no futuro, para uma análise mais detalhada da resposta de espectroscopia de impedância nesses materiais.

Conclusões

Nesta tese, apresentamos um modelo simples que permite o estudo completo do perfil da capacitância da dupla camada em amostras de tamanho finito no contexto da estatística de Poisson Boltzmann. Para explicar a transição dos comportamentos tipo sino e camelo, julgamos crucial determinar corretamente como a concentração de partículas no volume varia na presença de voltagens aplicadas. Dessa forma, consideramos uma densidade de íons no volume flutuante que é fixada por meio de uma imposição da conservação do número de partículas. Mesmo trabalhando com eletrodos bloqueantes, o formalismo permite tratar as cargas acumuladas nos eletrodos como se pertencessem à superfície do sistema, ao invés de pertencerem ao volume. Como consequência, aparece no sistema uma constante de Debye dependente da voltagem, cuja quantidade é igual ao comprimento de Debye usual somente na ausência de campos externos.

Portanto, o problema considera o papel de dois comprimentos importantes na caracterização do sistema: a espessura que define a geometria da célula e o comprimento elétrico efetivo conectado com o comprimento de Debye clássico. Dessa maneira, para $d \simeq \lambda_0$, o sistema apresenta um comportamento tipo sino (máximo no ponto de carga zero). Conforme d aumenta, um mínimo raso surge no ponto de carga zero e dois máximos simétricos aparecem na região de baixa voltagem (curva do tipo camelo). Esse mínimo raso se torna um mínimo intenso quando $d \gg \lambda_0$. Como observação final, é importante pontuar que os modelos mais sofisticados propostos nos últimos anos para afrontar o problema da capacitância da dupla camada em líquidos iônicos muito contribuíram na compreensão do problema e novos esforços têm sido realizados para aumentar esse entendimento. Contudo, para eletrólitos fracos, uma compreensão completa do comportamento elétrico da amostra que considera a integral dos perfis dos íons pode ser facilmente obtida por meio de aproximações de PB simples, como a que mostramos aqui neste trabalho.

O modelo de Poisson Boltzmann também foi considerado para abordar o efeito do fenômeno de adsorção na capacitância e potencial elétrico de uma amostra eletrolítica típica na ausência de campos externos. A principal característica do modelo proposto

é a incorporação de uma energia de adsorção representada por uma interação do tipo van der Waals, isto é, uma energia de interação do tipo deslocalizada entre as cargas móveis do fluido e o substrato. Para analisar o papel do potencial de adsorção deslocalizado, as equações fundamentais do modelo foram resolvidas para dois casos. As análises revelam que o nível de deslocalização da adsorção iônica pode alterar significativamente o comportamento dos potenciais elétricos. Em conjunto com o papel do potencial químico no sistema, a curva da capacitância também pode apresentar perfis diferentes dependendo do tipo e intensidade da interação. Além disso, quando a energia de interação é fortemente localizada, as previsões dos modelos localizados propostos anteriormente são recuperadas.

O caso dinâmico foi analisado em termos das equações básicas do modelo PNP de difusão resolvidas analiticamente levando em conta três aplicações importantes. O foco das análises desenvolvidas foi o comportamento temporal da corrente elétrica, quando um potencial dependente do tempo é aplicado em uma amostra de tamanho finito. Um tratamento unificado foi considerado para essas condições de contorno de tal maneira que estas ficassem incorporadas em um único *kernel* em convolução com a densidade de partículas no volume calculada nas superfícies dos eletrodos.

O objetivo deste trabalho foi propor uma análise das características voltagem-corrente de uma dada amostra, considerando as potenciais aplicações em sistemas de fluidos complexos, como os cristais líquidos. Nesse sentido, ao invés de usar circuitos equivalentes para descrever comportamentos eletroquímicos de íons presentes em sistemas confinados, o ponto de vista aqui proposto apresenta uma estratégia alternativa, que permite lidar com soluções analíticas das equações de difusão, obedecendo à equação de Poisson, e satisfazendo as condições de contorno apropriadas quando o sistema está sujeito a uma classe grande de potenciais aplicados dependentes do tempo relevantes experimentalmente. Esse formalismo simples, e por outro lado geral, pode ser útil no esclarecimento do papel da concentração efetiva dos íons em sistemas líquido-cristalinos confinados.

No âmbito experimental, usamos os dados de impedância do material Ka(0.2) na caracterização dielétrica da nova fase nemática *twist-bend*. Para isso, estudamos os comportamentos da permissividade dielétrica real e imaginária em função da frequência com o intuito de identificar os modos de relaxações. Do mesmo modo, analisamos a dependência com a temperatura no comportamento de Arrhenius para obtenção das energias de ativações de cada processo dielétrico.

As medidas dielétricas indicam uma torção das extremidades das moléculas na fase N e uma deformação *bend* espontânea na fase N_{tb} , sugerindo que a estrutura *twist-bend* de escala 10 nm está relacionada à configuração *twist-bend* de moléculas individuais. O espectro dielétrico no intervalo de 200Hz a 6MHz revela três processos de dispersões

próximos ao tipo Debye, ambos na fase N e N_{tb} . A relaxação no regime de alta frequência, observada na configuração planar na fase N e em ambas as configurações na fase N_{tb} , é atribuída ao modo flexão das moléculas diméricas flexíveis. Os outros dois modos podem ser atribuídos ao movimento *flip-flop* de moléculas individuais e de grupos de moléculas conhecidos como *cybotactic clusters*, respectivamente. Esses resultados estão de acordo com os outros métodos utilizados na caracterização do material e confirmam que a obtenção do espectro dielétrico é uma excelente maneira de identificar fases, já que alguns mecanismos estão ativos somente em certas estruturas.

Estudos futuros sobre a possível existência da fase N_{tb} em todos os dímeros líquido-cristalinos (Ka) e sua estabilização quando adicionadas pequenas quantidades de dopante quiral (1–5 %ZLI811) estão em andamento. O trabalho envolvendo o modelo de difusão PNP na descrição da resposta de espectroscopia de impedância nesses materiais também está em progresso. A caracterização completa desses materiais depende ainda de novas teorias e métodos que possibilitem o cálculo das constantes elásticas da estrutura *twist-bend*.

Da mesma forma, as aplicações tecnológicas de materiais *twist-bend* ainda precisam ser desenvolvidas. Dispositivos eletro-ópticos já têm sido visados em estudos de materiais *twist-bend* com dopantes quirais, porém essas análises não foram feitas efetivamente na fase *twist-bend* [25]. Além disso, com a recente descoberta da nova fase em materiais de moléculas bananas, muitos materiais voltaram a ser investigados com a expectativa de se observar estruturas helicoidais oblíquas com passo nanométrico que antes não foram caracterizadas.

Referências Bibliográficas

- [1] M.F.M. Bijmansa, O.S. Burheima, M. Bryjakc, A. Delgadod, P. Hacke, F. Mantegazza, S. Tenissong, H.V.M. Hamelersa, *CAPMIX - Deploying Capacitors for Salt Gradient Power Extraction*, Energy Procedia, 20, 108 (2012).
- [2] R. A. Rica, R. Ziano, D. Salerno, F. Mantegazza, and D. Brogioli, *Thermodynamic Relation between Voltage-Concentration Dependence and Salt Adsorption in Electrochemical Cells*, Phys. Rev. Lett., 109, 156103 (2012).
- [3] A. A. Kornyshev, *Double-layer in ionic liquids: paradigm change?* J. Phys. Chem. B 111, 5045 (2007).
- [4] W. Schmickler, *Interfacial Electrochemistry* (Oxford University Press, Oxford, 1996).
- [5] J. O'M. Bocrkis and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry* (Plenum/Rosetta, NRossew York, 1977), 2nd edition, Vol. 2.
- [6] G. Gouy, J. Phys. 29, 145 (1903).
- [7] D. L. Chapman, *A contribution to the theory of electrocapillarity*, Phil. Mag. 25, 475 (1913).
- [8] D. Henderson and S. Lamperski, *Simple Description of the Capacitance of the Double Layer of a High Concentration Electrolyte*, J. Chem. Eng. Data 56, 1204 (2011).
- [9] M. Z. Bazant, B. D. Storey and A.A. Kornyshev, *Double Layer in Ionic Liquids: Overscreening versus Crowding*, Phys. Rev. Lett. 106, 046102 (2011).
- [10] R.R. Ribeiro de Almeida, H. A. Pereira, and L. R. Evangelista, *Ion adsorption and external electric field effects on isotropic liquids using a Fermi-like distribution*, Colsua 388, 77 (2011).
- [11] R.R. Ribeiro de Almeida, *Efeitos das impurezas iônicas em líquidos isotrópicos e em cristais líquidos nemáticos*, Dissertação de Mestrado, DFI/UEM (2012).

- [12] G. Barbero and G. Durand, *Ion adsorption and equilibrium distribution of charges in a cell of finite thickness*, J. Phys. 51, 281 (1990).
- [13] A. Alexe-Ionescu, G. Barbero, and A. G. Petrov, *Gradient flexoelectric effect and thickness dependence of anchoring energy*, Phys. Rev. E48, R1631 (1993).
- [14] R.R. Ribeiro de Almeida, L.R. Evangelista, and G. Barbero, *A Poisson-Boltzmann Description for the Double-Layer Capacitance of an Electrolytic Cell*, Phys Lett. A **376**, 3382 (2012).
- [15] V. Steffen, L. Cardozo-Filho, R. R. Ribeiro de Almeida, L. R. Evangelista, e G. Barbero, *Role of Van der Waals Interaction on Selective Ion Adsorption in Liquid Crystals*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 576, 118–126 (2013).
- [16] A. Golovnev, S. Trimper, *Analytical solution of the PNP equations at AC applied voltage*, Phys. Lett. A 376, 1391 (2012).
- [17] P. A. Santoro, J. L. de Paula, E. K. Lenzi, L. R. Evangelista, *Anomalous diffusion governed by a fractional diffusion equation and the electrical response of an electrolytic cell*, J. Chem. Phys. 135, 114704 (2011).
- [18] L. R. Evangelista, E. K. Lenzi, G. Barbero, J. R. Macdonald, *On the equivalence between specific adsorption and kinetic equation descriptions of the admittance response in electrolytic cells*, J. Chem. Phys. 138, 114702 (2013).
- [19] F. Ciuchi, A. Mazzulla, N. Scaramuzza, E. K. Lenzi, and L. R. Evangelista, *Fractional Diffusion Equation and the Electrical Impedance: Experimental Evidence in Liquid-Crystalline Cells*, J. Phys. Chem. C, vol. 116, no. 15, 8773 (2012).
- [20] V. G. Nazarenko and O. D. Lavrentovich, *Anchoring transition in a nematic liquid crystal composed of centrosymmetric molecules*, Phys. Rev. E 49, R990 (1994).
- [21] O. A. Gomes, R. C. Falcão and O. N. Mesquita., *Anomalous Capillary Length in Cellular Nematic-Isotropic Interfaces*, Phys. Rev. Lett. 86, 2577 (2001).
- [22] V. S. U. Fazio and L. Komitov, *Alignment transition in a nematic liquid crystal due to field-induced breaking of anchoring*, Europhys. Lett. 46, 38 (1999).
- [23] R.R. Ribeiro de Almeida, F.S. Michels, V. Steffen, E.K. Lenzi, R.S. Zola, L.R. Evangelista, *Electrical current profile of a confined isotropic liquid sample: Biological systems and liquid crystals applications*, Chem. Phys. Lett. 588, 87 (2013).
- [24] R.R. Ribeiro de Almeida, C. Zhang, O. Parri, S.N. Sprunt and A. Jákli, *Nanostructure and dielectric properties of a twist-bend nematic liquid crystal mixture*, Liquid Crystals, 41, 1661 (2014).

- [25] Borshch V, Kim Y-K, Xiang J, Gao M, Jákli A, Panov VP, Vij JK, Imrie CT, Tamba MG, GH Mehl, Lavrentovich OD, *Nematic twist-bend phase with nanoscale modulation of molecular orientation*, Nat. Commun. 4:2635, 1–8 (2013).
- [26] D. Chen, M. Nakata, R. Shao, M. R. Tuchband, M. Shuai, U. Baumeister, W. Weissflog, D. Walba, M. A. Glaser, J. E. Maclennan, and N. A. Clark, *Twist-bend heliconical chiral nematic liquid crystal phase of an achiral rigid bent-core mesogen*, Phys. Rev. E 89, 022506 (2014).
- [27] M. Drew, *Surfaces, Interfaces, and Colloids* (John Wiley & Sons, 1999).
- [28] G. Barbero and L. R. Evangelista, *Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals*, (Taylor & Francis, London, 2006).
- [29] J. Lyklema, *Fundamentals of Interface and Colloid Science* (Elsevier Academic Press, 2005).
- [30] Y. Lauw, M. D. Horne, T. Rodopoulos, and F. A. M. Leermakers, *Room-Temperature Ionic Liquids: Excluded Volume and Ion Polarizability Effects in the Electrical Double-Layer Structure and Capacitance*, Phys. Rev. Lett. 103, 117801 (2009).
- [31] D. Olivero, L. R. Evangelista, and G. Barbero, *External electric-field effect on nematic anchoring energy*, Phys. Rev. E **65**, 031721 (2002).
- [32] L. Lamperski, W. C. Outhwaite, and L. B. Bhuiyam, *The Electric Double-Layer Differential Capacitance at and near Zero Surface Charge for a Restricted Primitive Model Electrolyte*, J. Phys. Chem. B 113, 8925 (2008).
- [33] M. V. Fedorov, N. Georgi, and A. A. Kornyshev, *Double layer in ionic liquids: The nature of the camel shape of capacitance*, Electrochem. Commun. 12, 296 (2010).
- [34] S. Lamperski and J. Klos, *Grand canonical Monte Carlo investigations of electrical double layer in molten salts*, J. Chem. Phys. 129 (2008) 164503.
- [35] D. Henderson and D. Boda, *Insights from theory and simulation on the electrical double layer*, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 3822.
- [36] Y. Huang, A. Bhowmik, and P. J. Bos, *The effect of salt on ion adsorption on a SiO_x alignment film and reduced conductivity of a liquid crystal host*, J. Appl. Phys. 111, 024501 (2012).
- [37] G. Derfel and M. Buczkowska, *Ion adsorption and its influence on direct current electric field induced deformations of flexoelectric nematic layers.*, J. Chem. Phys. 135, 014903 (2011).

- [38] J. P. Badiali, L. Blum, M. L. Rosinberg, *Localized adsorption at solid-liquid interfaces : the sticky site-hard wall model*, Chem. Phys. Letters 2 129 (1986).
- [39] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, (Academic Press, London, 1998).
- [40] L. R. Evangelista and G. Barbero, *Adsorption phenomenon and external field effect on an isotropic liquid containing impurities*, Phys. Rev. E64, 021101 (2001).
- [41] R. N. Igarashi, H. A. Pereira, E. K. Lenzi, and L. R. Evangelista, *A Model for Selective Ion Adsorption Including van der Waals Interaction*, J. Phys. Chem. B112, 1693 (2008).
- [42] G. Barbero, A. K. Zvezdin, and L. R. Evangelista, *Ionic adsorption and equilibrium distribution of charges in a nematic cell*, Phys. Rev. E 59, 1846 (1999).
- [43] M. Boström, D. R. M. Williams, and B. W. Ninham, *Specific Ion Effects: Why DLVO Theory Fails for Biology and Colloid Systems*, Phys. Rev. Lett. 87, 168103 (2001).
- [44] V. Steffen, *Determinação das Isotermas de Sorção de Íons usando a Equação de Poisson-Boltzmann*, Tese de Doutorado, departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, UEM, Brasil.
- [45] M. M. Hatlo, R. van Roij, and L. Lue, *The electric double layer at high surface potentials: The influence of excess ion polarizability*, Europhys. Lett. 97, 28010 (2012).
- [46] F. Ziebert and D. Lacoste, *A Poisson–Boltzmann approach for a lipid membrane in an electric field*, New J. Phys. 12, 095002 (2010).
- [47] W. R. Fawcett, P. J. Ryan, and T. G. Smagala, *Properties of the diffuse double layer at high electrolyte concentrations*, J. Phys. Chem. B 113, 14310 (2009).
- [48] P. A. Santoro, *Uma análise de espectros de impedância utilizando o modelo de Poisson-Nernst-Planck com difusão anômala*, Tese de Doutorado, DFI/UEM (2014).
- [49] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, Annals of Biomedical Engineering, vol. 20, 289 (1992).
- [50] A. Jàkli and A. Saupe, *One- and Twodimensional Fluids*, (Taylor & Francis, New York, 2006).

- [51] L. M. Blinov, M. I. Barnik, M. Ozaki, N. M. Shtykov, and K. Yoshino, *Surface and flexoelectric polarization in a nematic liquid crystal directly measured by a pyroelectric technique*, Phys. Rev. E 62, 8091 (2000).
- [52] J.P.F. Lagerwall, *Phase Characterization of Polar Liquid Crystals Using Dielectric Spectroscopy*, Ph.D. thesis, Goteborg, Sweden (2000).
- [53] C. Zhang, *Nanostructures of Bent-Core Liquid Crystals - Transmission Electron Microscopy, X-Ray and Polarizing Microscopy Studies*, Ph.D. thesis, Kent State University (2013).
- [54] G. Barbero, *Influence of adsorption phenomenon on the impedance spectroscopy of a cell of liquid*, Phys. Rev. E 71, 062201 (2005).
- [55] O. G. Martins, G. Barbero, A. M. Pedreira, A. Jákli, H. Sawade, A. M. Figueiredo Neto, *Electric field dependence of the electric conductivity in liquid crystals made of bent-core molecules*, Appl. Phys. Lett. 88, 212904 (2006).
- [56] N. Eseauu, C. Dascalu, R. Atasiei, M Raicopol, *Current-voltage characteristics of a nematic cell oriented by a doped polypyrrole surface layer*, Phys. Lett. A 372, (2008) 2459.
- [57] R. Atasiei, A.L. Alexe-Ionescu, J.C. Dias, L.R. Evangelista, G. Barbero, *Current measurements across a nematic cell submitted to an external voltage and its equivalent electrical circuit*, Chem. Phys. Lett. 461, 164 (2008).
- [58] R. J. Friauf, *Polarization Effects in the Ionic Conductivity of Silver Bromide*, J. Chem. Phys. 22 1329 (1954).
- [59] J. R. Macdonald, D. R. Franceschetti, *Theory of Small-Signal A-C Response of Solids and Liquids with Recombining Mobile Charge*, J. Chem. Phys. 68, 1614 (1978).
- [60] G. Barbero, M. Scalerandi, *Similarities and differences among the models proposed for real electrodes in the Poisson-Nernst-Planck theory*, J. Chem. Phys. 136, 084705 (2012).
- [61] J. R. Macdonald, *Effects of various boundary conditions on the response of Poisson-Nernst-Planck impedance spectroscopy analysis models and comparison with a continuous-time random-walk model*, J. Chem. Phys. 115, 13370 (2011).
- [62] J. R. Macdonald, *Three to six ambiguities in immittance spectroscopy data fitting*, J. Phys. Condens. Matter 24, 175004 (2012).

- [63] R. N. Thurston, J. Cheng, R. B. Meyer, G. D. Boyd, *Physical mechanisms of DC switching in a liquid crystal bistable boundary layer display*, J. Appl. Phys. 56, 264 (1984).
- [64] D.-K. Yang and S.-T. Wu, *Fundamentals of Liquid Crystal Devices* (John Wiley Sons Ltd, West Sussex, 2006).
- [65] W.D. Callister, *Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada* (2. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2011).
- [66] D.R. Link, G. Natale, R. Shao, J.E Maclellan, N.A. Clark, E. Körblova, D.M Walba, *Spontaneous Formation of Macroscopic Chiral Domains in a Fluid Smectic Phase of Achiral Molecules* , Science, 278, 1924 (1997).
- [67] H. Takezoe and Y. Takanishi, Bent-Core Liquid Crystals: Their Mysterious and Attractive World, *Japn. J. Appl. Phys*, 45, 597 (2006).
- [68] M. Kuboshita, Y. Matsunaga and H. Matsuzaki, *Mesomorphic Behavior of 1,2-Phenylene Bis[4-(4-alkoxybenzylideneamino)benzoates*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 199, 319 (1991).
- [69] T. Matsuda and Y. Matsunaga, *Mesomorphic Properties of 4-[3,4-Bis(4- alkoxybenzoyloxy)benzylideneamino]azobenzenes and Related Compounds*, Bull. Chem. Soc. Jpn. 64, 2192 (1991).
- [70] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa and H. Takezoe, *Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules*, J. Mater. Chem. 6, 1231 (1996).
- [71] S. Stojadinovic, A. Adorjan, S. N. Sprunt, H. Sawade, and A. Jákli, *Dynamics of the nematic phase of a bent-core liquid crystal*, Physical Review E, 66, 060701 (2002).
- [72] V. Domenici, *Dynamics in the isotropic and nematic phases of bent-core liquid crystals: NMR perspectives*, Soft Matter, 7, 1589 (2011).
- [73] G. Liao, I. Smalyukh, J. Kelly, O. Lavrentovich, and A. Jákli, *Electrorotation of colloidal particles in liquid crystals* , Physical Review E, 72, 031704 (2005).
- [74] I. M. Gelfand and S. V. Fomim, *Calculus of Variations* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1963).
- [75] R. T. de Souza, *Reorientação Molecular, Corrente Elétrica e Energia de Ancoramento em Nemáticos*, Dissertação de Mestrado, DFI/UEM (2009).

- [76] G. Barbero and L. R. Evangelista, *An Elementary Course on the Continuum Theory for Nematic Liquid Crystal* (World Scientific, Singapore, 2001).
- [77] G. Barbero and G. B. Barberi, *The Physics of Liquid Crystalline Materials* (Editado por J. C. Khoo e F. Simoni, Gordon e Breach, 1988).
- [78] P. Debye, *Polar Molecules*, Chemical Catalogue Co., New York (1927), also available as a Dover Reprint, New York (1945).
- [79] K.S. Cole, R.H. Cole., *Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics*, J Chem Phys., 9, 341 (1941).
- [80] P. Salamon, *Extraordinary properties of bent-core and rod-like nematic liquid crystals*, PhD thesis, Budapest: Eotvos University (2013).
- [81] R.B. Meyer, *Structural Problems in Liquid Crystal Physics*, in Molecular Fluids. Les Houches Lectures, 1973, edited by R. Balian and G. Weill (Gordon and Breach, Les Houches 1976).
- [82] I. Dozov, *On the spontaneous symmetry breaking in the mesophases of achiral banana-shaped molecules*, Europhysics Letters 56, 247 (2001).
- [83] R. Memmer, *Liquid crystal phases of achiral banana-shaped molecules: a computer simulation study*, Liq Cryst.29, 483 (2002).
- [84] V. P. Panov, M. Nagaraj, J. K. Vij, Yu. P. Panarin, A. Kohlmeier, M. G. Tamba, R. A. Lewis, and G. H. Mehl, *Spontaneous Periodic Deformations in Nonchiral Planar-Aligned Bimesogens with a Nematic-Nematic Transition and a Negative Elastic Constant*, Phys. Rev. Lett. 105, 167801 (2010).
- [85] L. Beguin et al., *The chirality of a twist-bend nematic phase identified by NMR spectroscopy*, J. Phys. Chem. B 116, 7940–7951 (2012).
- [86] K. Adlem, M. Čopič, G.R. Luckhurst, A. Mertelj, O. Parri, R.M. Richardson, B.D. Snow, B.A. Timimi, R.P. Tuffin, D. Wilkes, *Chemically induced twist-bend nematic liquid crystals, liquid crystal dimers, and negative elastic constants*, Phys Rev E, 88, 022503 (2013).
- [87] M. Cestari et al., *Phase behavior and properties of the liquid-crystal dimer 1,7-bis(4-cyanobiphenyl-4-yl) heptane: A twist-bend nematic liquid crystal*, Phys. Rev. E 84, 031704 (2011).
- [88] D. Chen, JH. Porada, J.B. Hooper, A. Klittnick, Y. Shen, M.R. Tuchband, E. Korblova, D. Bedrov, D.M. Walba, M.A. Glaser, J.E. Maclennan, N.A. Clark,

Chiral heliconical ground state of nanoscale pitch in a nematic liquid crystal of achiral molecular dimers, Proc Natl Acad Sci USA, 110, 15931 (2013).

- [89] G. Barbero, L.R. Evangelista, M. P. Rosseto, R. S. Zola, I. Lelidis, *Elastic continuum theory: Fully understanding of the twist-bend nematic phases*, Phys. Rev. E, 92, 030501 (2015).
- [90] S.M Shamid, S. Dhakal, J.V. Selinger, *Statistical Mechanics of Bend Flexoelectricity and the Twist-Bend Phase in Bent-Core Liquid Crystals*, Phys. Rev. E 87, 052503 (2013)
- [91] EG. Virga, *Double-well elastic theory for twist-bend nematic phases*, Phys Rev E 89, 052502 (2014).
- [92] P.K. Challa, V. Borshch, O. Parri, C.T. Imrie, S.N. Sprunt SN, J.T. Gleeson, O.D. Lavrentovich, A. Jákli, *Twist-bend nematic liquid crystals in high magnetic fields*, Phys Rev E. 89, 060501 (2014).
- [93] N. Diorio, *From Synthesis to Piezoelectric Studies of Central-Ring-Substituted Bent-Core Liquid Crystals and their composites*, PhD. thesis, Kent State University (2013).
- [94] P. Salamon, N. Éber, Á Buka, J.T. Gleeson, S. Sprunt, A. Jákli, *Dielectric properties of mixtures of a bent-core and a calamitic liquid crystal*, Phys. Rev. E 81, 031711 (2010).
- [95] Y. Jang, V. Panov, A. Kocot, A. Lehmann, C. Tschierske, J. Vij, *Short-range correlations seen in the nematic phase of bent-core liquid crystals by dielectric and electro-optic studies*, Phys. Rev. E 84, 060701 (2011).
- [96] P. Tadapatri, K. Krishnamurthy, W. Weissflog, *Multiple electroconvection scenarios in a bent-core nematic liquid crystal*, Phys. Rev. E, 82, 031706 (2010).