

UEM - UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CCE – CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

DFI – DEPARTAMENTO DE FÍSICA

MFI – MESTRADO EM FÍSICA

**“CARACTERIZAÇÃO ELETRÔ – ÓPTICA DE CRISTAIS LÍQUIDOS
DISPERSOS EM MATRIZ POLIMÉRICA”**

Manoel Messias Alvino de Jesus.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Ricardo Garcia Fernandes

Co-Orientadora: Profa. Dra. Hatsumi Mukai

**Dissertação de Mestrado
apresentado ao Departamento de Física
da Universidade Estadual de Maringá**

Maringá, maio de 2005

*Às razões de minha vida: minha mãe, Nivalda e minha esposa Dorotéia,
que me apoiaram nessa caminhada, dedico este trabalho.*

Agradecimentos

Agradeço, em primeiro lugar a **Deus**, por me permitir chegar até aqui me fortalecendo a cada obstáculo dessa caminhada.

Ao Professor **Paulo Ricardo**, pelo empenho e profissionalismo no qual me orientou nesse período de aprendizado e pelas inesquecíveis lições de vida.

À Professora **Hatsumi**, pelo apoio, suporte teórico e amizade.

Ao meu grande amigo **Ivan**, por toda ajuda em meu aprendizado experimental e, sobretudo, pela amizade sincera.

À minha amada amiga **Fran Sato**, pela companhia em dias felizes e melancólicos.

Às amadas amigas **Kelly** e **Gisele** pelo apoio e o carinho de sua amizade.

À minha amiga **Lessa**, pela fé em meu potencial e pelo amor fraterno que nos une.

Ao Grupo de Fluidos Complexos do Departamento de Física, em especial ao amigo **Ricardo Jaguará**, e os Professores **Perseu Santoro** e **Antonio Palangana**.

Meus irmãos: **Maury, Marcio, Mario**; e minha irmã **Maria**.

Aos amigos: **Daniel Missão, Paulo Missão, João Missão, Angélica Sossai Missão, Carlos Missão, Glória, Maria Aparecida, Fátima, Simone, Cido, Marcio, Welinton, Viviane, Prof. Marcos César Danhoni Neves, César Augusto**, pelo apoio.

A minha “step mother” **Maria P. Missão**.

Aos sobrinhos : **Ana Maria, Mariana, Victor Hugo, Juliana, André, Marcelo, Andréia, Michel, Vanessa, Priscila**,

Aos amigos do MFI, pelos momentos juntos.

À minha Mãe pelo exemplo de dedicação e vida.

À **Dorô**, pelo simples fato de existir no mesmo mundo que eu.

À **CAPES** pelo suporte financeiro.

Agradecimentos especiais.

À Professora **Alaíde Pelegrine Mamanna**, pela contribuição fundamental em espectroscopia dielétrica e pelas lições técnico-científico e moral.

Ao amigo **Marcos Mamoru**, pelo suporte científico, apoio experimental e, sobretudo pelas lições técnicas.

Ao **CenPRA** (Centro de Pesquisas Renato Archer) pelo suporte técnico-experimental e aos amigos que lá conheci.

Ao **Professor João Campos**, pelo carinho da amizade e por fazer-me enxergar que pobreza não é pré-requisito para felicidade.

Ao grande amigo **Jorge Sato**, pela amizade paterna, e sua esposa **Shirley Sato**, pelo carinho materno.

A Akiko Nisida

Aos amigos **Antonio Recco** e **Mirian Recco**, por toda a ajuda que me deram ao longo de minha vida

À meus camaradinhas **Leonardo Guido** e **Lucas de Jesus**.

À meus queridos sobrinhos, **João Victor Missão, Gabriele Guido, Daniele Sossai Missão**, minha fé e esperança em seus crescimentos abençoado e guiado por Deus.

**“Aquele que habita, no esconderijo do altíssimo
à sombra do onipotente descansará” Sal.91**

RESUMO

Ao longo de décadas, os cristais líquidos vêm sendo utilizados quase que exclusivamente em dispositivos eletro-ópticos tais como mostradores de informações (displays) e sensores. A caracterização de tais dispositivos torna-se possível, sobretudo em função de suas propriedades físicas anisotrópicas. Embora pesquisas em cristais líquidos liotrópicos (CLL) apresentem peculiaridades intrigantes do ponto de vista científico, o interesse nessa classe de cristais líquidos é bastante focado para o estudo de sistemas biológicos, tendo em vista o fato de que apresentam estruturas semelhantes a muitos componentes orgânicos como o sangue, membranas celulares e mitocôndrias.

Porém, a aplicação de CLL em mostradores não constitui, necessariamente, uma barreira intransponível e sim um gratificante desafio para os pesquisadores da área, levando-se em consideração, sobretudo, o fato de que CLL possuem um custo muito inferior a cristais líquidos termotrópicos (CLT) com caracterização e produção relativamente simples.

Os CLL são formados pela dispersão de moléculas anfifílicas em água, dando origem a agregados, com anisotropia de forma, denominados “micela”. Nas mesofases líquido cristalina, exibem uma ordem orientacional de longo alcance, podendo ser uniaxial ou biaxial, ao passo que CLT são formados por moléculas “rígidas” com anisotropia de forma.

Na segunda metade da década de 80 foi desenvolvido um novo material à base de CL (cristal líquido) e polímero, tal material foi denominado PDLC (Polímer Dispersed Liquid Crystal – cristal líquido disperso em polímero). Nesses elementos, o cristal líquido encontra-se confinado em uma matriz polimérica em pequenas cavidades esféricas (ou próximas de esféricas), de tamanho variável de acordo com a concentração da mistura CL – Polímero.

O objetivo deste trabalho é estudar as propriedades eletro – ópticas tais como permissividade elétrica e transmitância de CLs e PDLCs.

A permissividade elétrica desses materiais (em função da frequência) é determinada através de uma técnica de espectroscopia dielétrica, em que o material a ser analisado é colocado entre as placas de um capacitor. A resposta dinâmica do material deve-se basicamente a mecanismos de relaxação dielétrica, ou seja, orientação de dipolos permanentes ou indução de dipolos.

Nas medidas realizadas, utilizamos CLT (E7), CLL, PDLC (CLL + NOA65 e CLT + NOA65).

Produzimos os PDLCs basicamente com um único polímero fotossensível, o NOA 65 (Norland Optical Adhesive 65). Foram caracterizadas células com diferentes concentrações de CL e diferentes espessuras.

Observamos que as medidas de permissividade elétrica dos meios caracterizados dependem fortemente da geometria e da área do capacitor e nossos resultados mostram que a melhor geometria para caracterização dielétrica é a geometria circular, com área relativamente grande.

As investigações das propriedades eletro-ópticas se deram basicamente através de três técnicas: espectroscopia dielétrica, refratometria óptica, e transmitância óptica, além de microscopia óptica de luz polarizada. Determinamos a permissividade elétrica em função da frequência e amplitude do campo elétrico aplicado. Através dessas técnicas podemos observar o processo de relaxação de meios dielétricos tais como PDLC, formados por CLT e CLL, e a partir de então verificar as alterações sofridas em função do confinamento e da geometria do sistema.

Provamos ainda que os resultados de espectroscopia dielétrica obtidos com um Lock-In, são equivalentes aos resultados obtidos com uma ponte de impedância comercial (Solartron 1260)

ABSTRACT

Throughout decades, liquid crystals come almost being used exclusively in electro-optic devices such as displays of information and sensors. The characterization of such devices becomes possible, over all in function of its anisotropic physical properties. Although research in lyotropics liquid crystals (LLC) presents intriguing peculiarities of the scientific point of view, the interest in this liquid crystal class has a focus in the study of biological systems, in view of the fact of they present similar structure to many organic components as the blood, cellular membranes and mitochondria.

The application of LLC in devices does not constitute, necessarily, an insurmountable barrier but a rewarding challenge for the researchers of the area, taking in consideration, over all, the fact of that LLCs possess an very inferior cost and characterization and production relatively simple if compare to TLC (thermotropic liquid crystals).

The CLL are formed by amphiphilic molecules dispersed in water forming aggregates called "micelles", with an anisotropy of form. In liquid crystalline mesophases, show a long-range orientational order, being uniaxial or biaxial, to the step that TLC are formed by "rigid" molecules with anisotropy of form.

In the second half of the decade of eighty was developed a new material to the based on LC (liquid crystal) and polymer; this material was called PDLC (Polymer-Dispersed Liquid Crystal). In these systems, the liquid crystal is confined in a polymeric matrix in small spherical (or curvilinear) drops. The size changes in accordance with the concentration of mixture LC- Polymer.

The objective of this work is to study the electro – optic properties such as electric permittivity and transmittance of LCs and PDLCs.

The electric permittivity of these materials (in function of the frequency) is determined through the technique of dielectric spectroscopy, where the material is placed enters the plates of a capacitor. The dynamic answer of the material must be basically mechanisms of dielectric relaxation, or either, orientation of permanent dipoles or induction of dipoles. In the measures carried out, we use CLT (E7), CLL, PDLC (CLL + NOA65 and CLT + NOA65).

We basically produce PDLC with only one photo sensible polymer, the NOA65 (Norland Optical Adhesive 65). Different concentrations of LC have been used and cells with different thickness had been characterized.

We observe that the measures of electric permittivity of the sample depend strongly on geometry and area of the capacitor. Our results show that best geometry for dielectric characterization is circular geometry, with relatively great area.

The investigation of the electro-optical properties is was made basically through three techniques: dielectric spectroscopy, optic refractometry, and optic transmittance; we use also optical microscopy with polarized light. We determined the electric permittivity in function of the frequency and amplitude of the applied electric field. Through these techniques we can observe the process of the dielectric relaxation of PDLC, formed from TLC and LLC, and verify the changes suffered in function of the confinement and the geometry of the system.

We prove also that the results of dielectric spectroscopy obtained with a Lock-In are the same that the results obtained using a commercial impedance bridge (Solartron 1260)

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	II
RESUMO.....	IV
ABSTRACT.....	VII
Glossário de alguns símbolos utilizados.....	XII
1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – Cristais Líquidos.....	1
1.1.1 – História dos Cristais Líquidos.....	1
1.1.2 – Classificação dos Cristais Líquidos.....	2
1.1.3 – Quanto à Estrutura.....	3
1.1.4 - Quanto à Ordem.....	4
1.1.5 – Misturas e Compostos.....	6
1.2 – Cristais Líquidos Dispersos em Polímeros; Propriedades eletro- Ópticas.....	8
1.3 – Objetivos e Motivação.....	12
2 – O MODELO TEÓRICO.....	14
2.1 – Propriedades Dielétricas dos Materiais.....	14
2.1.1 – Introdução.....	14
2.1.2 – Introdução à Teoria Microscópica dos Dielétricos.....	15
2.1.2.1 – Campo Molecular em um Dielétrico.....	15
2.1.2.2 – Polarizabilidade Elétrica.....	19
2.1.2.3 – Moléculas Polares – Equação de Langevin-Debye.....	20
2.1.3 – Relaxação Dielétrica.....	23
2.1.3.1 – Equações de Debye.....	23

2.1.3.2 – Diagrama de Cole-Cole.....	30
2.1.3.3 – Descrição Empírica da Relaxação Dielétrica.....	32
2.1.3.4 – Modelos Empíricos de Cole-Cole, Cole-Davidson e Havriliak Negami.....	34
2.1.3.4.1 – Modelos Empíricos de Cole-Cole.....	35
2.1.3.4.2 – Modelos Empíricos de Cole-Davidson.....	35
2.1.3.4.3 – Modelos Empíricos de Havriliak-Negami.....	37
2.1.3.4.4 - A Descrição de Fuoss-Kirkwood.....	38
2.1.3.4.5 - A Descrição de Jonscher.....	39
2.1.3.5 – Função de Distribuição para Vários Tempos de relaxação.....	39
2.2 – Teoria Elástica Contínua para Cristais Líquidos Confinados.....	42
3 – DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL.....	47
3.1 – Preparação e Caracterização das Amostras.....	47
3.1.1 – Cristais líquidos Termotrópicos.....	47
3.1.2 – Cristais Líquidos Liotrópicos.....	48
3.1.3 – Cristais líquidos dispersos em polímero - PDLC.....	49
3.2 – Arranjo Experimental.....	51
3.2.1 – Câmara de Polimerização UV.....	51
3.2.2 –Arranjo Experimental para as Medidas do Índice de Refração (n) Versus Temperatura (T).....	52
3.2.3 – Aparato experimental para medidas de transmitância óptica...53	
3.2.4 – Porta Amostra para a Medidas de Permissividade Elétrica.....54	
3.2.5 – Circuito Elétrico para Medidas de Espectroscopia Dielétrica...57	
3.2.6 – Set-Up para Espectroscopia Dielétrica Utilizando Ponte de Impedância Solartron SI1260.....	61

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	63
4.1-Morfologia.....	63
4.1.1 - PDLC com CLT.....	63
4.1.2 –CLL utilizados.....	68
4.1.3 - PDLLC (Polimer-Dispersed Lyotropic Liquid Crystal - Cristal líquido Liotrópico Disperso em Polímero).....	70
4.2 Medidas do Índice de Refração.....	72
4.3 – Medidas de Transmissão Óptica.....	76
4.4 – Tempo de Acionamento e Relaxação.....	80
4.5 – Espectroscopia Dielétrica.....	85
4.5.1 – Dependência da Permissividade Elétrica Complexa do PDLC em Função do Campo Aplicado.....	85
4.5.2 - Medidas Realizadas no Capacitor A1 – Amostra de PDLC.....	88
4.4.3 - Medidas Realizadas no Capacitor A1 – Amostra de CLT E7.....	91
4.6 - Medidas com a Ponte Solartron SI1260.....	94
4.6.1 - Medidas em PDLC.....	94
4.6.2 - Medidas no polímero NOA 65.....	101
4.6.3 - Medidas no CLT E7.....	107
4.7 - Comparação das medidas do PDLC, do NOA 65 e do CLT E7.....	110
4.8 - Comparação Entre Medidas com o Lock-In e com a Ponte Solartron...118	118
4.8.1 - Medidas em PDLC.....	118
4.8.2 - Medidas no polímero NOA 65.....	122
4.8.3 - Medidas no CLT E7.....	123
4.8.2 - PDLC, NOA 65 e CLT E7.....	125

5- CONCLUSÕES E PERSPECTIVA.....	128
5.1 – Conclusões.....	128
5.2 – Perspectivas.....	131
Referências.....	132
Apêndice I-Programa de Automatização do Lok-In.....	134
Apêndice II - Comportamento Dielétrico de um Capacitor Comercial Associado em Série a um Resistor comercial.....	143
Apêndice III - Litografias.....	145

Glossário de alguns símbolos utilizados

CL	Cristais Líquidos
CLN	Cristais Líquidos Nemáticos
CLL	Cristais Líquidos Liotrópicos
CLT	Cristais Líquidos Termotrópicos
CLP	Cristais Líquidos Poliméricos
c_i	Fração Molar da Mistura Eutética
\vec{D}	Deslocamento Elétrico
\vec{E}	Campo Elétrico Aplicado
\vec{E}_x	Campo Elétrico Devido as Cargas nas Placas do Capacitor
\vec{E}_d	Campo Despolarizante Resultante das Cargas Superficiais de Polarização nas Superfícies do Dielétrico
\vec{E}_s	Campo Devido às Cargas de Polarização na superfície da cavidade S
\vec{E}'	Campo Devido a Todos os Dipolos no Interior de S
\vec{E}_m	Campo Elétrico Molecular
E_k	Energia Cinética
E	Energia
e	Carga Elétrica Elementar
F	Função Densidade de Energia Livre
$G(\tau)$	Função de Distribuição dos Tempos de Relaxação
ITO	Indium Tin Oxide
I_0	Intensidade de Luz Incidente
I_t	Intensidade de Luz Transmitida
K_{11}	Constante Elástica associada a Deformação do Tipo “Splay”
K_{22}	Constante Elástica associada a Deformação do Tipo “Twist”
K_{33}	Constante Elástica Associada a Deformação do Tipo “Bend”
K	Constante Dielétrica
$K(E^*)$	Função de Distribuição da Energia de Ativação
LCI	Crystal Liquid Institut
\vec{n}	Diretor (vetor unitário que da a orientação média das moléculas ou da micela)
\vec{n}_s	Índice de Refração do Polímero
\vec{n}_e	Índice de Refração Extra-Ordinário do CL
\vec{n}_o	Índice de Refração Ordinário do CL
N_d	Fase Nemática Uniaxial Discótica
N_c	Fase Nemática Uniaxial Calamítica
N_{BX}	Fase Nemática Biaxial
NOA 65	Norland Optical Adhesive 65
PDLC	Cristal Líquido Disperso em Polímero (polymer-dispersed liquid crystal)

PIPS	Separação de Fases Induzida por Polimerização
\vec{P}	Polarização
\vec{p}_m	Momento de Dipolo Molecular
\vec{p}_0	Momento de Dipolo Efetivo
\vec{P}_s	Polarização de Saturação
R_0	Raio Atômico
SIPS	Separação de Fases Induzida por Solventes
Ti	Temperatura de Transição Nemático – Isotrópico
Tn	Temperatura de Transição Sólido – Nemático
Tim	Temperatura de Transição Nemático – Isotrópico de uma Mistura Eutética
Tnm	Temperatura de Transição Sólido – Nemático de uma Mistura Eutética
T	Temperatura
TIPS	Separação de Fases Induzida por Temperatura
U	Energia Potencial
UV	Ultra Violeta
Z	Número Atômico
Z''	Componente Imaginária da Impedância complexa
Z'	Componente Real da Impedância Complexa
α	Polarizabilidade
$\alpha(t)$	Função de Decaimento
$\beta=1/kT$	
ϵ^*	Permissividade Elétrica Complexa
ϵ'	Componente Real da Permissividade Elétrica Complexa
ϵ''	Componente Imaginária da Permissividade Elétrica Complexa
\mathcal{E}_s	Permissividade Elétrica Estática.
ϵ_∞	Permissividade Elétrica em Altas Frequências
ϵ_r	Permissividade Elétrica Relativa
\mathcal{E}_0	Permissividade Elétrica no Vácuo
η'^2	Variância de $K(E^*)$
σ	Densidade Superficial de Carga
ρ	Densidade Volumétrica de Carga
ζ_m	Parâmetro Físico Qualquer da Mistura Eutética
ζ_i	Parâmetro Físico Qualquer de um Dado Elemento da Mistura Eutética
θ	Representa a Defasagem Entre o Estimulo Elétrico e a Resposta do Material
χ	Susceptibilidade Elétrica

1 – INTRODUÇÃO

1.1 – Cristais Líquidos

1.1.1 - História dos Cristais Líquidos

Historicamente^[1], a descoberta do primeiro cristal líquido ocorreu em 1888, pelo botânico austríaco **Friedrich Reinitzer**, que ao realizar investigações no benzoato de colesterilo, observou a existência de dois pontos de fusão no mesmo, quando estudava a função do colesterol nas plantas.



Figura 1.1-Transição observada por Friedrich Reinitzer no benzoato de colesterilo ^[1]

O físico alemão **Otto Lehmann** estudou algumas amostras posteriormente enviadas por Reinitzer utilizando para isso um microscópio equipado com um sistema de aquecimento e um sistema de polarização, e para tal, utilizou o aparato experimental abaixo descrito (**Figura 1.2**).

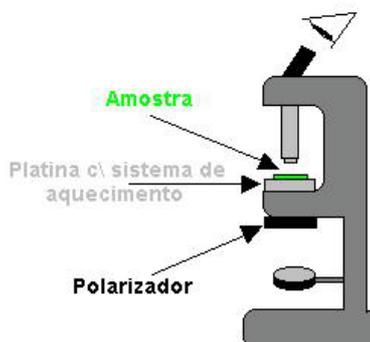


Figura 1.2-Esquema do aparato experimental utilizado por Otto Lehmann^[1]

Lehmann observou, que o líquido na fase turva, mesmo homogêneo, apresentava características semelhantes a um cristal sólido quando era observado com luz polarizada. Daí veio o nome de cristal líquido. Além disso, Lehmann observou o efeito de orientação provocado pelas superfícies fronteiras, o que conhecemos hoje, como efeitos de parede.

Em seguida, um químico de origem alemã, **Daniel Vorlander**, através de uma série de estudos, conseguiu identificar um grande número de estruturas moleculares com a capacidade de originar cristais líquidos. A conclusão mais importante do seu trabalho foi a tendência de moléculas de forma linear alongada, em formar fases líquido cristalina.

As descrições, das diferentes fases de um cristal líquido, foram publicadas pela primeira vez em 1922, por **George Friedel**. Foi nesse trabalho que surgiram as primeiras classificações do CL como: *nemáticos*, *esméticos* ou *colestéricos*. **Friedel** explicou também a razão da existência de linhas, em observações em microscopia óptica de luz polarizada, e atribuiu a existência das mesmas, a variações bruscas da orientação das

moléculas nesses limites. Pôde concluir ainda, pela observação das linhas, que os cristais líquidos poderiam se organizar em uma estrutura de camadas, denominando então de esméticos. Foi observada pela primeira vez a orientação provocada pela presença de um campo elétrico.

Entre as décadas de 20 e 50, encabeçadas por **Carl Oseen** e **F. C. Frank**, surgiu a denominada “teoria contínua”, e trata-se de um estudo teórico a cerca das propriedades elásticas nos cristais líquidos.

Em 1942, **V. Tsevtkov** introduziu o parâmetro de ordem $S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$.

Em 1957, o químico americano **Glenn Brown**, publica um trabalho de revisão sobre as fases líquido cristalina, e é o responsável também, pela organização da primeira conferência internacional de CL e pela fundação do LCI (Liquid Crystal Institut) na Universidade de Kent, nos Estados Unidos.

Em 1961, os físicos alemães **Wilhelm Maier** e **Alfred Saupe**, formularam pela primeira vez, uma teoria microscópica que relaciona as características moleculares com as fases líquido-cristalinas.

Em 1962, **George Gray** publica um tratado completo sobre CL, e apresenta grandes contribuições no estudo de CL macromoleculares, ou CLP (**cristais líquidos poliméricos**).

1.1.2 - Classificação dos CL

De acordo com a estrutura

Nós podemos classificar os CL de acordo com a estrutura em três classes distintas: *Liotrópico*, *polimérico* e *termotrópico*.

Esses materiais exibem propriedades líquido cristalina em função de diferentes parâmetros ^[2] (pressão, temperatura, concentração).

Neste trabalho, utilizamos apenas duas classes: CLT e CLL.

De acordo com a ordem

Classificam-se basicamente em três tipos: *nemáticos*, *esméticos* e *colestéricos*.

Vejamos então cada uma dessas classificações, mais detalhadamente:

1.1.3 – Quanto a Estrutura

Cristais Líquidos Termotrópicos (CLT):

Como vimos, o cristal líquido é um material que apresenta uma fase intermediária entre um líquido isotrópico e um sólido cristalino. Na **Figura 1.3** apresentamos uma aproximação microscópica de um sólido cristalino, um CL e um líquido isotrópico.

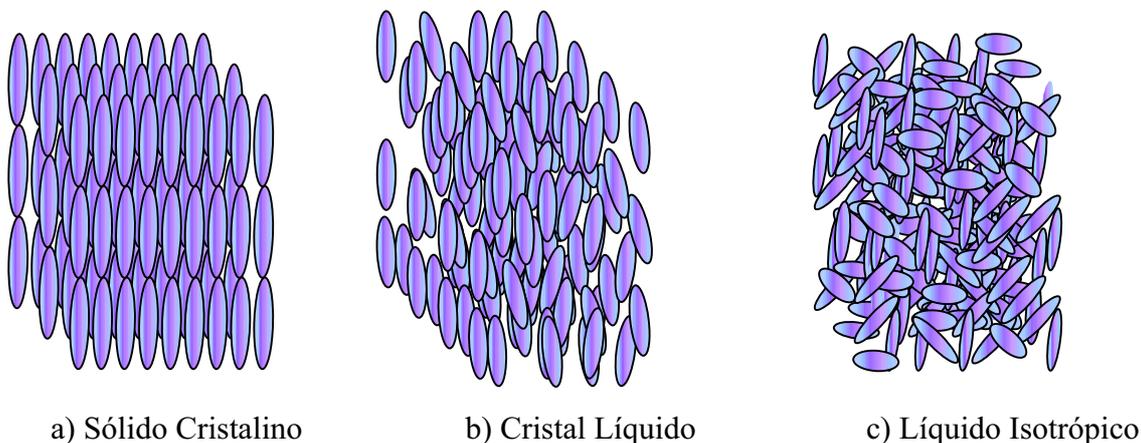


Figura 1.3 - Aproximação microscópica das estruturas: (a) sólido cristalino, (b) cristal líquido, (c) líquido isotrópico.

Os CLTs são compostos por moléculas orgânicas e apresentam fase líquido cristalina em certos intervalos de temperatura. As moléculas são constituídas por anéis aromáticos ligados a grupos funcionais podendo apresentar-se com a forma alongada, (como um cilindro), ou discóptica. As transições de fase ocorrem em função da variação da temperatura ou da pressão^[3].

A estabilidade química dos CLTs lhes dá uma gama de aplicabilidade tecnológica bastante extensas. Podemos citar como exemplo a utilização em diversos tipos de mostradores (displays) e sensores de temperatura.

A figura 1.4 e 1.5 mostra uma textura e uma aplicação de CLT, respectivamente.

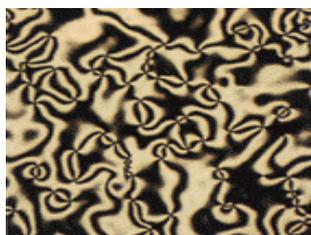


Figura 1.4- CLT, fase nemática – cortesia da E. Merck Company.^[4]



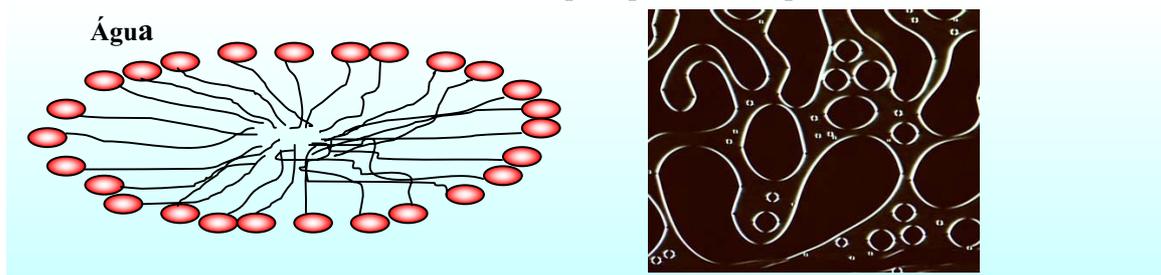
Fig.1.5- Laptop com um mostrador de CLT.^[5]

Cristais Líquidos Liotrópicos (CLL):

Os CLL são obtidos quando uma concentração apropriada de um material é dissolvida em algum solvente. Os sistemas mais comuns são aqueles formados por água e moléculas anfifílicas (moléculas que possuem uma parte hidrofílica – polar - que interage fortemente com a água, e uma parte hidrofóbica, que é insolúvel em água) tais como, sabão detergente e lipídios. Nestes CLs a concentração do solvente é muito importante na determinação da fase.

Um grande número de fases pode ser observado de acordo com a concentração, água - sistema anfifílicos, e a variação da temperatura; algumas se apresentam como micelas esféricas, outras possuem estrutura ordenada com ordem uni-, bi-, ou tri-dimensional (ordem posicional)^[2]. Os CLL são de grande interesse em estudos de sistemas biológicos.

A **Figura 1.6** mostra a representação da estrutura de um corte de uma micela e a textura de um CLL observado em microscopia óptica de luz polarizada



***Figura 1.6-** Agregado de moléculas anfifílicas; a parte polar localiza-se na superfície da micela, com as cadeias carbônicas voltadas para o interior (esquerda). Textura observada em microscopia óptica de luz polarizada (direita).*

1.1.4 – Quanto à Ordem

As mesofases poderão ser obtidas de duas formas diferentes:

- Sem ordem posicional;
- Com ordem posicional em uma ou duas direções.

O primeiro caso se refere aos nemáticos, que são constituídos de um fluido ordenado em que a ordem se dá em torno de uma direção privilegiada representada pelo vetor diretor \vec{n} [6] (Figura 1.7).

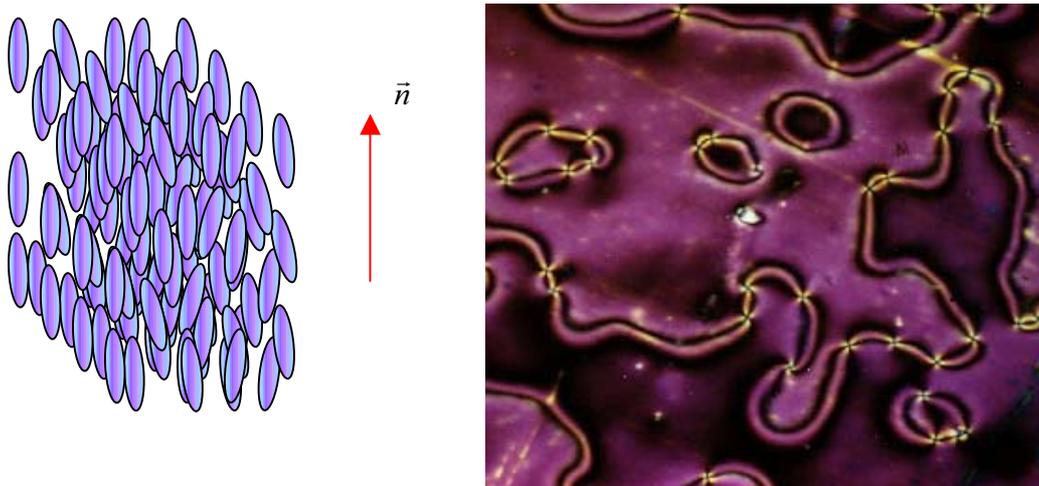


Figura 1.7-Representação e textura de um cristal líquido nemático (CLN) observada em microscopia óptica de luz polarizada.

O segundo caso, é quando se tem uma ordem posicional unidimensional (ordem líquida no plano), o que caracteriza uma fase esmética.

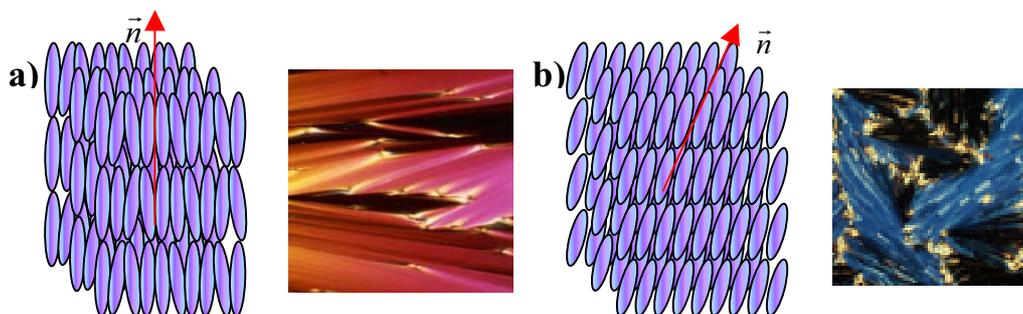


Figura 1.8-Representação e textura observada em microscópio de luz polarizada de um CL esmético: (a) esmético A; (b) esmético C.

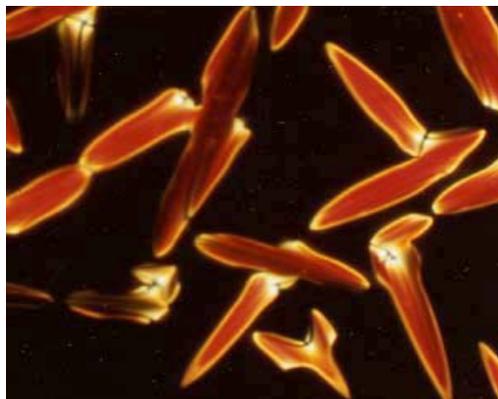
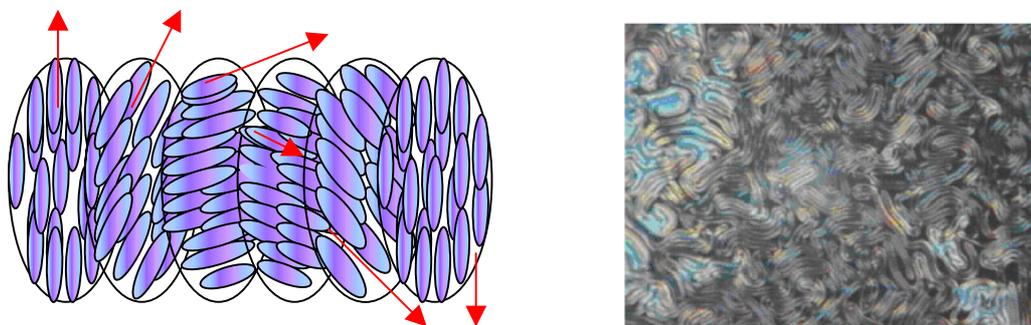


Figura 1.9-Bastonetes de um CL esmétrico A - foto de cortesia do Dr. Mary E. Neubert^[7].

Nos CLLs, as fases semelhantes as esmétricas, são conhecidas como lamelares. A fase lamelar é constituída por uma bicamada anfifílica separada por água, e é comum na natureza estando presente na membrana celular e no interior da célula^[8].

Pode haver ainda fases colunares, onde há ordem posicional em duas dimensões e fases colestéricas, que se apresenta em forma helicoidal (**Figura 1.10**).



O símbolo  representa a direção do diretor \vec{n} em cada ponto do CL

Fig.1.10-Representação e textura observada em microscopia óptica de luz polarizada para um CL colestérico.

1.1.5 - Misturas e Compostos

Em geral, a faixa de variação da temperatura das várias mesofases de um cristal líquido puro (faixa de temperatura onde se obtém determinada fase líquido cristalina), é bastante limitada. Essas e outras limitações físicas impõem algumas dificuldades no uso prático desses materiais. É claro que muitas pesquisas básicas são feitas com CL puro, porém, aplicações industriais empregam misturas, compostos ou CLs especialmente dopados para possuírem propriedades físicas e ópticas previamente definidas. Existem muitas maneiras de modificar as propriedades físicas e ópticas de um CL. A forma usual é

mudar a posição de um grupo químico ou substituir átomos em um grupo particular de CL. Um bom exemplo são os homólogos do **cianobifenil** da série **nCB** ($n = 1, 2, 3, \dots$). Com o aumento de n , aumenta também o tamanho molecular, a viscosidade, a anisotropia, entre outros. Muitas dessas propriedades físicas também podem ser modificadas por substituição. Por exemplo, o hidrogênio nas posições 2,3 ou 4 em um anel **fenil** pode ser substituído por algum grupo **flúor (F)** ou **cloro(Cl)**.

A grande maioria de CLT em uso são **misturas eutéicas** (misturas com temperatura de fusão constante) de duas ou mais substâncias mesogênicas. Um bom exemplo é o CL **E7** (EM chemicals) que é uma mistura de quatro CLs (**5CB**, **7CB**, **8OCB**, e o **5CT**). As propriedades ópticas, anisotropia dielétrica e viscosidade do **E7** são muito diferentes daquelas de cada constituinte individual da mistura^[2].

O diagrama de fases abaixo mostra uma forma de se produzir corretamente uma mistura eutéica com dois CLT de diferentes pontos de transição (nemático - isotrópico). Ambas as substâncias têm um pequeno intervalo nemático ($T_i - T_n$ e $T_i' - T_n'$). Quando misturados na concentração certa, o intervalo nemático ($T_i^m - T_n^m$) da mistura pode sofrer um aumento bem considerável.

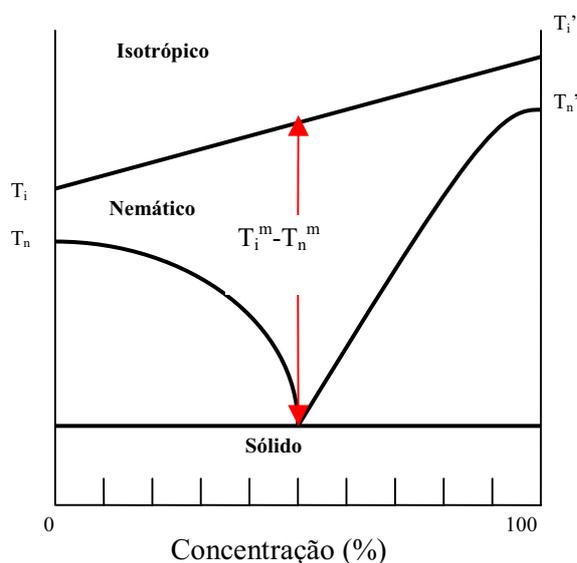


Figura 1.11- Diagrama de fase de uma mistura de dois CL ^[2].

Se os compostos da mistura não reagem quimicamente um com o outro, o conjunto de propriedades físicas, tais como constante dielétrica, viscosidade e anisotropia, são a soma das respostas individuais de cada composto; assim, um parâmetro qualquer, ζ_m , da mistura das substâncias individuais, ζ_i , é dado por:

$$\zeta_m = \sum c_i \zeta_i, \quad (1.1)$$

onde c_i é a fração molar correspondente^[2].

Ao observarmos o diagrama de fase (**Figura 1.11**), podemos concluir que pequenas variações na concentração das substâncias podem resultar em propriedades físicas totalmente diferentes. Assim, para um mesmo conjunto de CLs, é possível obter uma mistura resultante com propriedades físicas e ópticas singulares, para cada proporção das substâncias.

Na figura a seguir, comparamos o diagrama de fase de: (a) uma substância pura, (b) uma mistura simples e (c) uma mistura eutética.

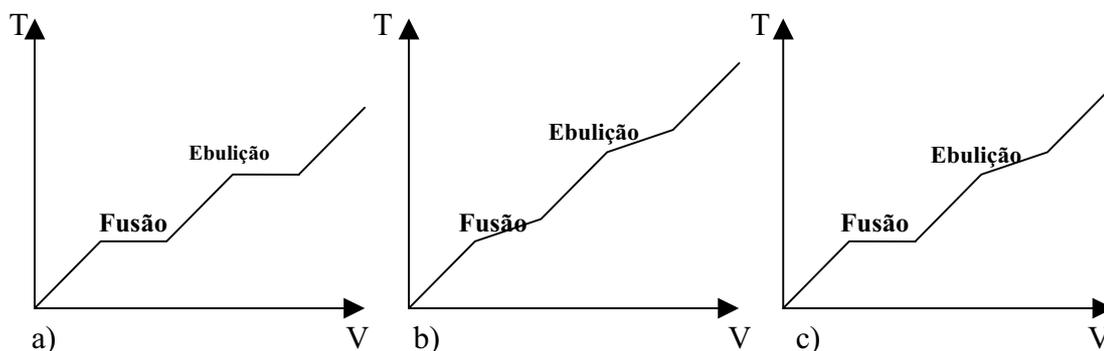


Figura 1.12- Diagrama de fases ($V \times T$) de: a) uma substância pura b) uma mistura simples e c) uma mistura eutética.

No caso de uma mistura eutética de CL, podemos dizer que a transição nemático-isotrópico ocorre à temperatura constante.

1.2 – Cristais Líquidos Dispersos em Polímeros (PDLC): Propriedades Eletro – Ópticas

Os **PDLCs** (Cristais Líquidos Dispersos em Polímeros) são formados por micro gotas de CL em uma matriz polimérica^[2].

Alguns dos efeitos que foram observados em função do confinamento do CL, são as alterações da natureza da transição nemático-isotrópico e o ancoramento das moléculas na superfície das cavidades. A configuração do diretor \vec{n} é rígida pelas condições de contorno da cavidade em que o CL está confinado, sendo em alguns casos o efeito de superfície mais importante que as interações moleculares (se as dimensões forem suficientemente pequenas).

As alterações na configuração do diretor podem ocorrer por variação de temperatura ou na presença de campos externos (elétrico ou magnético), o que acarreta mudanças nas propriedades físicas macroscópicas, tais como birrefringência e transparência. Nas figuras a seguir, podemos observar uma representação esquemática da distribuição das gotas de CL em uma matriz polimérica.

Um dos motivos para o bom funcionamento desses dispositivos reside no fato de que, no interior das micro gotas, o vetor diretor \vec{n} , para certos polímeros e certos cristais líquidos, apresentam configurações bem definidas, normalmente em uma estrutura bipolar (**Figura 1.16.c**).

O mostrador consiste numa película muito fina, com algumas dezenas de micrometros de espessura de PDLC, entre duas camadas de um material transparente, cujas faces contém um filme metálico transparente, podendo ser ITO (Indium-Tin-Oxide) ou SnO₂ (dióxido de estanho), (**Figuras 1.13(c) e 1.13(d)**).

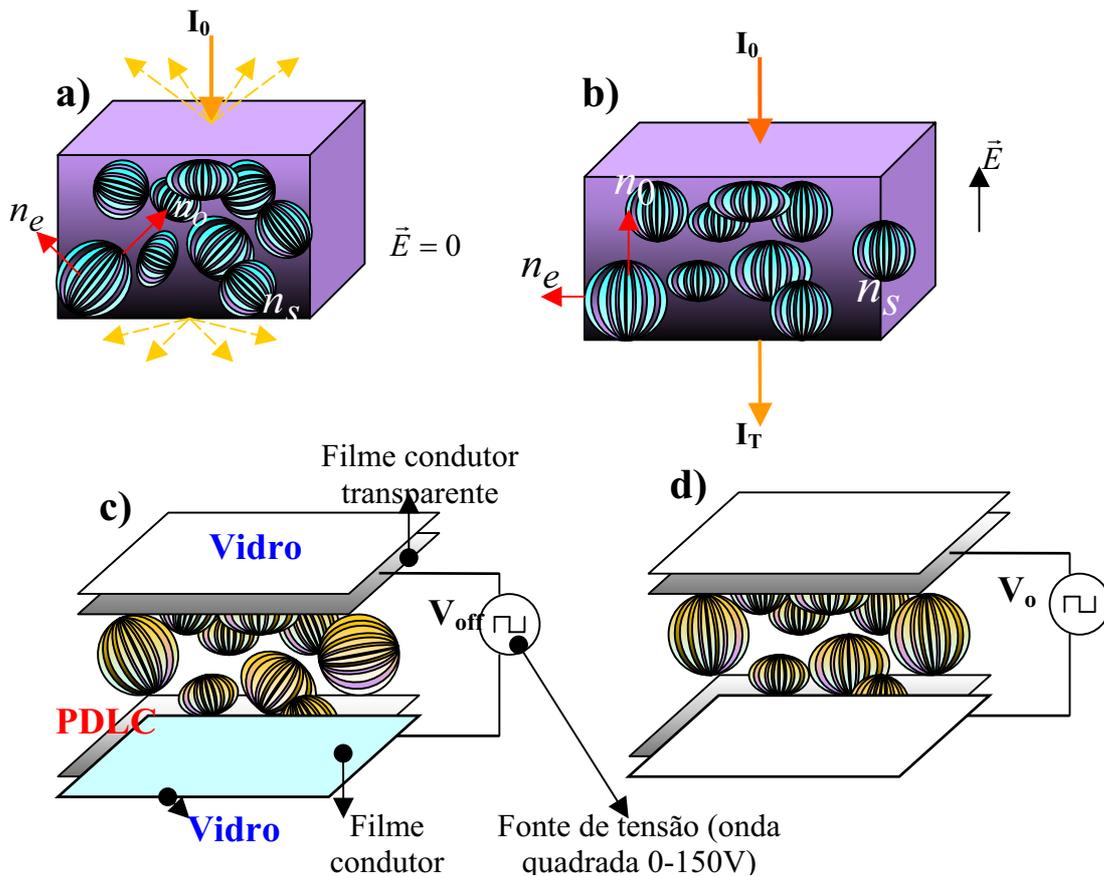


Figura 1.13- Representação esquemática da distribuição de gotas de um CL nemático em um meio polimérico

Na **Figura 1.13**, n_s é o índice de refração do polímero; n_e e n_o são os índices de refração ordinário e extraordinário, respectivamente, do CL

Existem dois modos de funcionamento do PDLC. No estado normal, estado “off” (desligado) (**Figura 1.13.(a)**), não é aplicada nenhuma tensão aos eletrodos, o mostrador tem um aspecto translúcido, ou seja, deixa passar alguma luz, mas não permite ver através dele. Isso porque a luz é dispersa pelas gotas de cristal líquido nemático. Nesse caso, cada gota tem seu eixo óptico, numa direção aleatória, isso graças às diferentes condições de ancoramento de cada gota e devido à forma como é produzido o PDLC.

No caso de aplicar uma tensão aos eletrodos, estado “on” (ligado) (**Figura 1.13.(b)**), as moléculas de cristal líquido são “forçadas” a alinhar-se na direção do campo elétrico, de modo que a luz atravesse as gotas, na direção do eixo óptico do CLN, sofrendo ação exclusiva do índice de refração ordinário (n_o).

Esses mostradores são preparados de forma que índice de refração do polímero (n_s), isotrópico, seja igual, ou o mais próximo possível do índice de refração ordinário do CL.

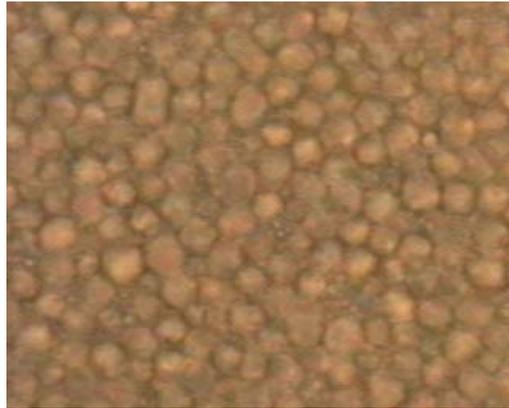


Figura 1.14 - Textura obtida com microscopia de luz polarizada (aumento=200x) - PDLC produzido com NOA65 e CLT E7 no laboratório do grupo de fluidos complexos – DFI/UEM.

Mostradores de PDLC podem ser aplicados em substituição aos atuais mostradores de CL, em algumas situações, dispensando, por exemplo, o uso de polarizadores. Outro exemplo de aplicação são as chamadas “cortinas eletrônicas” (**Figura 1.15**), onde o vidro passa de aparência leitosa para aparência transparente, quando se aplica um campo elétrico.



Cortinas eletrônicas

Aparato para projeções

Figura 1.15 - Exemplos de aplicação de PDLC^[9].

Vejamos agora como se comportam algumas configurações de ancoramento, mediante a aplicação de um campo elétrico.

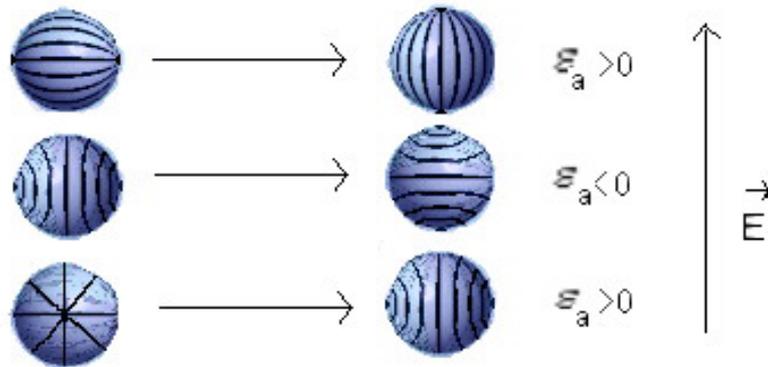


Figura 1.17 - Possíveis mudança das configurações pela aplicação de um campo^[9].

No primeiro caso, temos uma configuração bipolar que orienta-se na direção do campo \vec{E} , perpendicular à superfície do mostrador, no caso em que $\epsilon_a > 0$.

No segundo caso, temos a reorientação de uma estrutura axial, no caso em que $\epsilon_a < 0$. Este caso é conhecido como modo de funcionamento invertido, isto é as moléculas se orientam perpendicularmente ao campo elétrico quando este é aplicado, assim, o mostrador estará opaco no estado *on*, e transparente no estado *off*. Para este caso funcionar bem, é necessário uma orientação prévia das moléculas quando se prepara o PDLC, por exemplo, por tratamento químico.

No último caso, temos uma transição descontínua de uma estrutura radial para uma axial, com $\epsilon_a > 0$. ϵ_a é um parâmetro físico relacionado a energia de ancoramento das moléculas de CL em um regime de confinamento, melhor estudado no capítulo 2.

Preparação de PDLC

Existem essencialmente duas formas de preparação de PDLC, por **encapsulamento** e por **separação de fases**, e dentro deste último existem ainda três técnicas diferentes. Cada método induz propriedades e características diferentes, um do outro e através destes métodos pode-se influenciar o tamanho e a morfologia das gotas.

Encapsulamento: Foi o método utilizado quando surgiram os primeiros mostradores de PDLC. O método consiste em misturar cristal líquido com um polímero dissolvido em água. Quando a água é evaporada, o cristal líquido é rodeado pelo polímero, ficando assim, pequenas gotas distribuídas por todo o polímero. *As gotas produzidas por este método tendem a ser não uniforme em tamanho e podem até interagir umas com as outras devido à fraca ordenação e controle do processo.*

Separação de fases: é um método que consiste basicamente em fazer uma mistura homogênea de cristal líquido e polímero. Após a polimerização obtém-se aglomerados de gotas de cristal líquido dispersos na matriz polimérica. Este método pode ser feito de três maneiras diferentes:

- *Separção de fases induzida por polimerização (PIPS).*
- *Separção de fase induzida por temperatura (TIPS).*
- *Separção de fase induzida por solvente(SIPS).*

Em nosso trabalho, utilizamos apenas o PIPS (Separação de fases induzida por polimerização).

Separação de Fases Induzida por Polimerização (PIPS)

Este método consiste na mistura de uma solução polimérica que ainda não está polimerizada, com um cristal líquido, formando uma solução homogênea. É comum se misturar o cristal líquido com o primeiro componente de certas resinas “epóxi”, e logo a seguir, com o segundo componente.

Após o início da polimerização, o cristal líquido torna-se insolúvel e por isso começa a agrupar-se em pequenas gotas que surgem dispersas no polímero. Com a solidificação, as gotas deixam de se mover no polímero, ficando “aprisionadas”, formando assim o PDLC.

Neste caso, dois fatores são importantes para a formação do composto: A temperatura, que afeta a velocidade de polimerização e por isso a taxa de dispersão e solubilidade do cristal líquido no polímero; e as proporções do material utilizado (quantidade de polímero e CL utilizado na mistura) que influenciam diretamente, da mesma forma que a temperatura, no tamanho das gotas de cristal líquido disperso. Em nosso caso, a polimerização se deu em função da exposição de um polímero foto-sensível à radiação UV, sendo uma das formas de se obter separação de fases por polimerização.

1.3 – Objetivos e Motivação

O objetivo deste trabalho é estudar as propriedades eletro – ópticas tais como permissividade elétrica e transmitância de CLs e PDLCs.

Objetivamos ainda obter e caracterizar materiais compostos por CLL e CLT, dispersos em uma matriz polimérica isotrópica. Levando-se em consideração o fato de que existem poucos trabalhos na literatura relacionados à caracterização de PDLC com CLL.

Mostraremos que técnicas de espectroscopia dielétrica utilizando um Lock-In é equivalente a técnica utilizando uma ponte de impedância, dentro dos limites de operação de um Lock-In.

No capítulo 1 apresentamos uma breve introdução descrevendo os cristais líquidos quanto a sua estrutura e ordem. Além disso, fazemos uma descrição dos cristais líquidos dispersos em polímeros

Abordaremos no capítulo 2 a seguir, teorias envolvendo dielétricos, dando uma atenção especial ao modelo de relaxação dielétrica de **Debye** e outros modelos empíricos dele derivados (modelos de **Cole-Cole**, **Cole-Davidson** e **Havriliak-Negami**), onde são introduzidos parâmetros capazes de reproduzir o comportamento da permissividade elétrica complexa de diferentes materiais.

O modelo de Debye procura descrever as propriedades macroscópicas (polarização) a partir de modelos microscópicos.

Ainda no capítulo 2, apresentaremos um tópico sobre teoria elástica contínua para CL confinados, onde se incluem os **PDLCs**.

No capítulo 3, descrevemos os procedimentos experimentais na preparação e observação das amostras, além dos aparatos experimentais utilizados nas medidas de transmitância, permissividade elétrica, e índice de refração.

Seguimos, no capítulo 4, com a apresentação dos resultados obtidos para diferentes tipos de amostras e posterior discussão desses resultados. Ressaltamos o fato de que não há na literatura muitas referências envolvendo CLL na confecção de PDLC.

Em estudos da física de cristais líquidos também é necessário o conhecimento de eletrodinâmica e eletrostática a fim de solucionar alguns problemas de geometria simples, e levar em consideração que o meio material neste caso não é isotrópico e nem homogêneo do ponto de vista eletro-óptico. Tal fato constitui um conjunto de problemas reais encontrados em engenharia, pesquisa aplicada e pesquisa básica que poderiam ser melhor compreendidos à partir da interpretação de dados experimentais

Devemos considerar as possíveis aplicabilidades de sistemas eletro-ópticos à base de cristais líquidos liotrópicos, e sob o ponto de vista de pesquisa básica estudar o comportamento de CLT e CLL em geometria confinada.

Produzimos PDLC basicamente com um único Polímero foto sensível, o NOA 65 (Norland Optical Adhesive 65). Foram caracterizadas células com diferentes concentrações de CL e diferentes espessuras.

As investigações das propriedades eletro-ópticas se deram basicamente através de três técnicas: espectroscopia dielétrica, refratometria óptica, e transmitância óptica, além de microscopia óptica de luz polarizada. Determinamos a permissividade elétrica em função da frequência e amplitude do campo elétrico aplicado. Através dessas técnicas podemos observar o processo de relaxação de meios dielétricos tais como PDLC, formados por CLT e CLL, e a partir de então verificar as alterações sofridas em função do confinamento e da geometria do sistema.

No capítulo 5 apresentamos nossas conclusões e perspectivas para futuras investigações.

2 – O MODELO TEÓRICO

2.1- Propriedades Dielétricas de Materiais

2.1.1- Introdução

A espectroscopia dielétrica é uma técnica relativamente nova e tem sido bastante útil na caracterização das propriedades elétricas de materiais e nas interfaces, com eletrodos condutores. Essa técnica permite investigar o comportamento dinâmico de cargas ligadas ou cargas móveis, no volume e na interface de materiais sólidos ou líquidos, com diferentes características iônicas, semicondutoras, condutoras ou isolantes.

A técnica é bastante simples, e consiste em analisar o comportamento do material entre os eletrodos, aplicando-se um campo elétrico conhecido e observar como o material responde a esse estímulo. Tal resposta depende ainda de outros fatores controláveis, tais como temperatura, pressão ou campo estático aplicado, sendo que o primeiro parâmetro citado tem sido o mais descrito na literatura^[10].

A interação do campo elétrico com a matéria provoca uma variedade de processos microscópicos que podem determinar a resposta do material em nível macroscópico. Podemos citar como exemplo dessa interação: transporte de cargas no material, polarização das moléculas, orientação dos dipolos e ainda o transporte de cargas a partir de espécies atômicas, carregadas ou não que se formam no material ou a sua volta, através de processos químicos de oxi-redução. A taxa na qual ocorre o transporte de cargas depende da resistência ôhmica dos eletrodos, da natureza do material e da taxa de reação na interface.

Nesse trabalho, trataremos os eletrodos como se fossem perfeitamente lisos, apesar das possíveis irregularidades topográficas que podem provocar distorções locais no campo aplicado. Tal aproximação tem como base, sobretudo o fato dos eletrodos serem formados por um filme condutor da ordem de $100nm$, espessura suficiente para que defeitos topológicos sejam, em princípio, desprezados. Desprezaremos também as impurezas introduzidas no eletrodo e na amostra a partir de sua produção.

Uma das formas de realizar a espectroscopia dielétrica é medir a impedância do material e a defasagem da resposta em relação ao sinal em função da frequência do campo elétrico aplicado. Existem aparelhos no mercado que permitem esse tipo de medida em uma gama de frequência considerável ($1\mu Hz$ a $32MHz$). Se conhecermos a impedância de um sistema, podemos então determinar suas componentes real e imaginária, Z' e Z'' , respectivamente, como é mostrado na **figura 2.1**. De posse dos valores da impedância podemos determinar o valor da permissividade elétrica complexa, que é dada por:

$$\epsilon^* = \epsilon' + j\epsilon'' \quad ,$$

que está relacionado às propriedades elétricas do material e à sua estrutura microscópica.

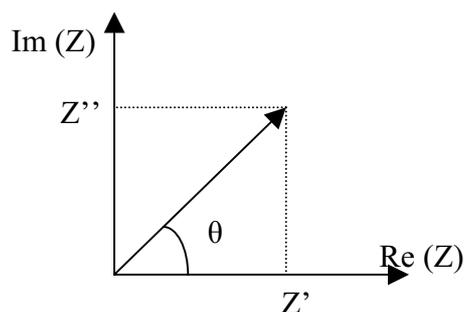


Figura 2.1- Impedância complexa $Z = Z' + jZ''$; θ representa a defasagem entre o estímulo elétrico e a resposta do material.

Para explicar os processos que ocorrem quando um campo elétrico interage com um determinado meio, precisamos recorrer a algumas aproximações. Uma das considerações a ser feita, implica em uma resposta linear do material analisado, partindo do pressuposto que o estímulo elétrico é suficientemente pequeno, embora nossos resultados nos levam a acreditar que a amplitude do estímulo não deveria provocar alterações consideráveis no comportamento elétrico do meio em questão. Tal aproximação não seria válida, por exemplo, para meios eletroquímicos, que podem ter uma resposta não linear para campos elétricos muito intensos, o que resultaria na geração de harmônicos. Consideraremos neste trabalho somente contribuições de volume na resposta do material analisado, tendo em vista o fato de que os efeitos de superfície exigiriam um estudo bem mais detalhado e complexo, lembrando que a resposta da camada na interface difere da resposta do material no volume, desprezando as contribuições de polarização interfacial dos eletrodos.

Consideramos também, o capacitor, como ideal e o campo em seu interior, constante. Porém observamos que uma simples variação na geometria das placas provoca diferenças consideráveis nas medidas de permissividade elétrica. Trataremos desse assunto com mais detalhes nos capítulos conclusivos.

Discutiremos primeiro, o modelo mais simples para descrever a relaxação dielétrica conhecido como “Modelo de Debye”. Posteriormente discutiremos algumas correções para este modelo, através de modelos empíricos, que ajudam a explicar os comportamentos observados para uma variedade de materiais.

2.1.2 – Introdução à Teoria Microscópica dos Dielétricos

2.1.2.1 – Campo Molecular em um Dielétrico

O campo elétrico responsável pela polarização de uma molécula do dielétrico é denominado “campo molecular”, \vec{E}_m . Este é o campo elétrico em uma posição molecular do dielétrico e é produzido por todas as fontes externas e por todas as moléculas polarizadas com a exceção de uma molécula no ponto considerado^[11].

Para determinarmos o campo molecular, devemos tomar um pequeno pedaço do dielétrico, deixando uma pequena cavidade esférica circundando o ponto onde o campo molecular deverá ser determinado. Todo o restante do meio dielétrico será então tratado sob o ponto de vista macroscópico, ou seja, contínuo. Coloquemos, o dielétrico retirado de volta à cavidade, molécula por molécula, exceto a molécula do centro da cavidade onde desejamos determinar o campo elétrico. Agora, as moléculas colocadas, dentro da

cavidade, não serão mais tratadas como contínuas, e sim como dipolos individuais. Tal procedimento só se justifica se o resultado dos cálculos for independente das dimensões da cavidade, assim, devemos considerar a cavidade como um ponto material; em certas condições é o que realmente acontece.

Ao ser colocada em um campo elétrico uniforme, a amostra delgada de dielétrico se polariza como podemos observar na **Figura 2.2(a)**. Admitiremos que a polarização seja uniforme em uma escala macroscópica ($\vec{\nabla} \cdot \vec{P} = 0$), e \vec{P} é paralelo ao campo que o produz. A parte do dielétrico fora da cavidade pode ser substituída por um conjunto de cargas de polarização, mostrado na **Figura 2.2(b)**.

Em decorrência disso, o campo elétrico no interior da cavidade poderá ser escrito como

$$\vec{E}_m = \vec{E}_x + \vec{E}_d + \vec{E}_s + \vec{E}' \quad , \quad (2.1)$$

onde:

\vec{E}_x , é o campo resultante das placas do capacitor;

\vec{E}_d , é o campo despolarizante resultante das cargas superficiais de polarização nas superfícies do dielétrico.

\vec{E}_s , é o campo devido às cargas de polarização na superfície da cavidade S.

\vec{E}' , é o campo devido a todos os dipolos no interior de S;

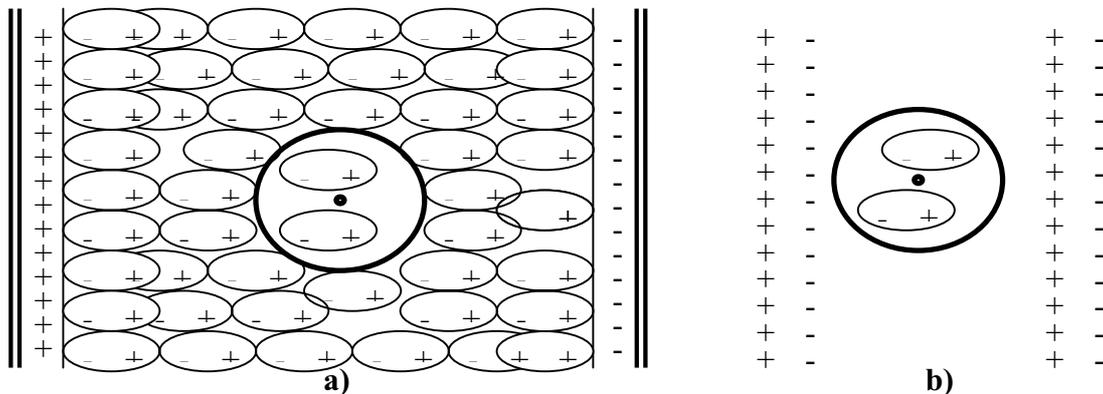


Figura 2.2 - Substituição de dielétrico fora da “cavidade” por um sistema de cargas de polarização.

Se as dimensões das placas forem suficientemente grande se comparada com a distância que as separam, então o campo E_x será dado por

$$E_x = -\frac{1}{\epsilon_0} \sigma \quad ,$$

onde σ é a densidade superficial de carga. O campo despolarizante \vec{E}_d é dado por

$$\vec{E}_d = -\frac{1}{\epsilon_0} \vec{P} \quad , \quad (2.2)$$

sendo ele produzido por dois planos paralelos com densidade de carga $\sigma_p = P_n = \pm P$.

Vamos denotar o campo elétrico macroscópico dentro do dielétrico sem índice ou seja, apenas \vec{E} . Uma vez que a componente normal do deslocamento elétrico \vec{D} é contínua, através da interface vácuo dielétrico e $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}_x$ no vácuo, fora do material dielétrico temos

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P},$$

dessa forma

$$\epsilon_0 \vec{E}_x = \vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}. \quad (2.3)$$

Se combinarmos (2.1), (2.2) e (2.3) temos:

$$\vec{E}_m = \vec{E} + \vec{E}_s + \vec{E}'. \quad (2.4)$$

Que é uma equação que relaciona o campo molecular com o campo elétrico macroscópico no meio dielétrico. Este resultado é geral e não está restrito à geometria da **Figura 2.2**.

O campo \vec{E}_s provém da densidade de carga de polarização, $\sigma_p = P_n$, sobre a superfície **S**. Usando coordenadas esféricas e tomando a direção polar ao longo da direção de \vec{P} como na **figura 2.3**, obtemos :

$$d\vec{E}_s = \frac{(-P \cos \theta)}{4\pi\epsilon_0 r^3} \hat{r} da \quad (2.5)$$

\hat{r} é o vetor que vai da superfície ao centro da esfera.

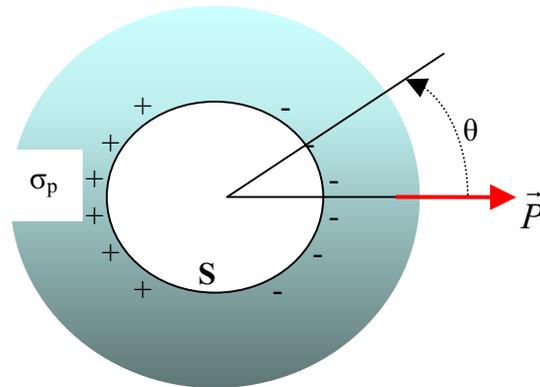


Figura 2.3 – Modelo assumido para determinação da contribuição superficial da cavidade para o campo molecular.

Pela simetria é claro que apenas a componente de $d\vec{E}_s$ ao longo da direção de \vec{P} contribuirá para a integral da equação 2.5 sobre a superfície completa, com

$$da = r^2 \sin \theta d\theta d\phi.$$

Assim,

$$\vec{E}_s = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \vec{P} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \quad (2.6)$$

por fim, temos

$$\vec{E}_s = \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P} , \quad (2.7)$$

o último termo da Equação 2.4 é resultado dos dipolos elétricos no interior de S. Há muitos casos importantes em que esse termo se anula. Se houver muitos dipolos na cavidade orientados paralelamente mas distribuídos ao acaso, quanto a posição, e se não houver correlação entre as posições dos dipolos, $\vec{E}' = \vec{0}$. Essa situação pode prevalecer em um gás ou em um líquido. De maneira semelhante, se os dipolos na cavidade estiverem localizados nas posições atômicas regulares de um cristal cúbico (cristais de maior simetria), novamente $\vec{E}' = \vec{0}$.

No caso geral $\vec{E}' \neq 0$ e se o material tiver diversas espécies de moléculas poderá diferir nas várias posições moleculares. É esse termo que dá lugar ao comportamento anisotrópico da calcita, por exemplo. Como estamos observando o comportamento dielétrico de uma forma geral (mesmo sabendo que CL são substâncias anisotrópicas) assumiremos que $\vec{E}' = \vec{0}$ o que ocorre em uma ampla classe de materiais. Dessa maneira a equação 2.4 se reduz a

$$\vec{E}_m = \vec{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P} \quad (2.8)$$

o momento de dipolo de uma molécula por unidade de campo polarizante é chamado sua *polarizabilidade* α . Dessa maneira

$$\vec{p}_m = \alpha \vec{E}_m . \quad (2.9)$$

Se houver N moléculas por unidade de volume, a polarização será

$$\vec{P} = N \vec{p}_m . \quad (2.10)$$

Combinando as equações (2.8), (2.9) e (2.10) , obtemos

$$\vec{P} = N \alpha \left(\vec{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P} \right) . \quad (2.11)$$

Escrevendo 2.11 em termos da constante dielétrica K , com $\vec{P} = (K - 1)\epsilon_0 \vec{E}$, temos

$$\alpha = \frac{3\epsilon_0 (K - 1)}{N (K + 2)} . \quad (2.12)$$

Esta equação é conhecida como equação de Clausius – Massotti. Dessa forma a Equação 2.12 define uma propriedade molecular em termos de quantidades que podem ser determinadas em uma base macroscópica.

2.1.2.2 – Polarizabilidade Elétrica

A aplicação de um campo elétrico em um material apolar produz um deslocamento relativo das cargas positivas e negativas nas moléculas. Os dipolos moleculares assim criados são denominados dipolos induzidos. O tipo mais simples de molécula que pode ser visualizado é formado por um só átomo neutro; lembrando que moléculas polares são aquelas que possuem um momento de dipolo permanente, mesmo na ausência de um campo polarizante.

Para um átomo neutro, podemos usar um modelo que considera uma probabilidade finita de encontrar um elétron em qualquer parte do átomo, dessa maneira, podemos considerar o átomo como uma carga pontual positiva Ze^+ , rodeado por uma nuvem esfericamente simétrica de carga negativa em que a densidade é uniforme até o raio atômico R_0 e nula em raios maiores. A densidade volumétrica de carga do átomo será

$$\rho = -\frac{3Ze}{4\pi R_0^3} . \quad (2.13)$$

Se adicionarmos um campo polarizante, o campo elétrico será dado pela Lei de Gauss

$$E_a = \frac{\rho}{3\epsilon_0} x = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{x}{R_0^3} , \quad (2.14)$$

onde x é o deslocamento do núcleo do átomo em relação ao centro da nuvem de carga quando colocado em um campo polarizante (nesse caso, o campo molecular) \vec{E}_m . Nesse ponto há equilíbrio entre as forças que atuam sobre o átomo devido a força produzida originada pela nuvem eletrônica \vec{E}_a e o campo molecular \vec{E}_m .

Igualando os campos temos em módulo, $E_m = E_a$:

$$E_m 4\pi\epsilon_0 R_0^3 = (Ze)x . \quad (2.15)$$

O momento de dipolo atômico criado nesse processo é

$$p_m = (Ze)x \quad (2.16)$$

se comparada com a equação (2.15), temos

$$\alpha E_m = (Ze)x$$

e α será então chamado polarizabilidade elétrica do átomo

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 R_0^3 . \quad (2.17)$$

A equação (2.17), pode ser combinada com a equação de Clausius-Massoti (equação 2.12) para eliminar α . A equação resultante prediz o raio atômico R_0 em termos de quantidades determinadas experimentalmente^[11]. A polarizabilidade produzida pela

equação (2.17) é independente do campo polarizante, devendo portanto conduzir a um valor de constante \mathbf{K} , e o dielétrico assim descrito, é linear.

2.1.2.3 – Moléculas Polares – Equação de Langevin-Debye

Uma molécula polar possui um momento de dipolo permanente, e é constituída de pelo menos, duas espécies de átomos; durante a formação da molécula alguns elétrons podem ser completamente ou parcialmente transferidos de uma espécie atômica à outra, sendo o arranjo resultante tal que os centros das cargas positivas e negativas não coincidem na molécula. Na ausência do campo elétrico, um material polar não se polariza, uma vez que os dipolos individuais estão aleatoriamente orientados.

A polarização é definida como:

$$\vec{P} = \frac{1}{\Delta V} \sum \vec{p}_m \quad ,$$

onde o somatório se estende sobre todas as moléculas do elemento de volume ΔV . Se os \vec{p}_m estiverem orientados aleatoriamente, a soma se anula. Porém, se o material dielétrico estiver sujeito à ação de um campo elétrico, haverá um torque individual em cada dipolo, orientando assim, todos, na mesma direção do campo elétrico, de forma que se o campo for suficientemente alto, os dipolos poderão ser completamente alinhados fazendo com que a polarização atinja um valor de saturação

$$\vec{P}_s = N \vec{p}_m \quad , \quad (2.18)$$

onde N é o número de moléculas por unidade de volume. Esse efeito de orientação ocorre além dos efeitos dipolares induzidos, que geralmente estão também presentes. Desprezaremos a contribuição dipolar induzida.

Para as intensidades de campo normalmente encontradas, a polarização de um dielétrico polar está geralmente longe de seu valor de saturação e, se a temperatura da amostra é aumentada, a polarização torna-se ainda menor. A ausência de um alinhamento dipolar completo se deve a energia térmica das moléculas que tende a produzir orientações dipolares aleatórias. O momento dipolar médio dos dipolos pode ser determinado por meio de um princípio da mecânica estatística que estabelece que a probabilidade de se encontrar uma energia molécula particular E , a uma temperatura absoluta T , é proporcional a

$$e^{-\frac{E}{kT}} \quad ,$$

onde k é a constante de Boltzmann.

Sabemos que a energia de um dipolo sob a ação de um campo externo é dada por:

$$\begin{aligned} U &= -\vec{p}_m \cdot \vec{E} \\ U &= -pE \cos \theta \end{aligned} \quad (2.19)$$

A probabilidade de se encontrar um dipolo com energia E é

$$P(E) = A e^{-\beta E} \quad ,$$

com $\beta=1/kT$.

Temos então que: $P(U) = Ae^{\beta pE \cos \theta}$.

O valor médio de uma grandeza é escrito como:

$$\langle x \rangle = \frac{\int x(\xi)P(\xi)d\xi}{\int P(\xi)d\xi}$$

em coordenadas esféricas

$$\langle p \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} p \cos \theta e^{\beta pE \cos \theta} \sin \theta d\theta d\phi}{\int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{\beta pE \cos \theta} \sin \theta d\theta d\phi} ,$$

Resolvendo a equação acima, encontraremos

$$\langle p \cos \theta \rangle = p \left[\coth(y) - \frac{1}{y} \right] .$$

$$y = \beta p E .$$

Portanto:

$$\langle p_0 \cos \theta \rangle = p_0 \left[\coth(y) - \frac{1}{y} \right] , \tag{2.20}$$

$$y = \beta p_0 E .$$

A equação (2.20) é conhecida como Equação de Langevin^[11]. Um gráfico dessa função é apresentado na **Figura 2.4**.

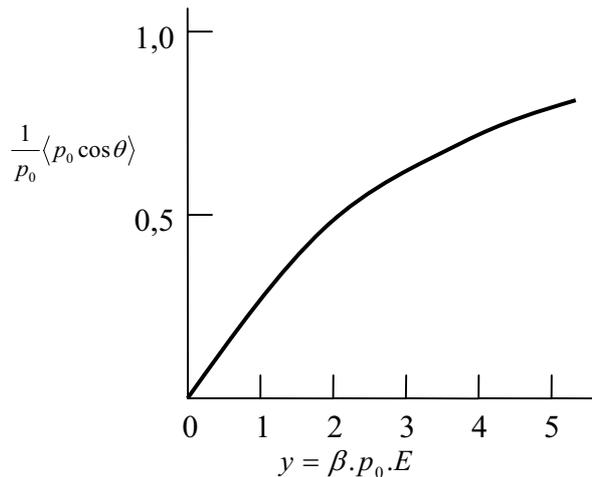


Figura 2.4 - Gráfico da função de Langevin. O valor assintótico quando $y \rightarrow \infty$ é 1.

Podemos observar no gráfico que quando, $y \rightarrow \infty, \frac{\langle p_0 \cos \theta \rangle}{p_0} \rightarrow 1$ ou seja, quando a energia potencial for muito maior que a energia térmica, todos os dipolos se orientarão paralelos ao campo elétrico molecular \vec{E}_m .

O momento de dipolo p_0 da maioria dos materiais polares é tal que $y \ll 1$ para um intervalo completo de intensidades de campo, mesmo para as que se aproximam da rigidez dielétrica do material, enquanto a temperatura estiver acima de 250 K . Assim, um material dielétrico que contém moléculas polares é, em geral, *linear*.

Se o importante é a região linear da equação (2.20), devemos expandir $\coth(y)$ em uma série de potências e conservar somente os termos principais. Resulta então que

$$\langle p_0 \cos \theta \rangle \cong \frac{p_0}{3} y = \frac{p_0^2 E_m}{3kT}, \quad (2.21)$$

o termo $\langle p_0 \cos \theta \rangle$ é o momento de dipolo efetivo médio; a polarização será dada por $P = N \langle p_0 \cos \theta \rangle$ e tem o mesmo sentido de \vec{E}_m . Assim, a equação (2.20) poderá ser escrita como

$$\frac{1}{N} \vec{P} = \frac{p_0^2}{3kT} \vec{E}_m \quad (2.22)$$

comparando a equação (2.22) com a equação (2.9) e usando a equação (2.10), podemos provar que a polarizabilidade α (isto é, o momento de dipolo molecular por unidade de campo polarizante) é

$$\alpha = \frac{p_0^2}{3kT}, \quad (2.23)$$

o resultado acima é obtido desprezando-se os momentos de dipolo induzido e poderia ser denominado de *polarizabilidade orientacional*. Os efeitos dipolares induzidos dão origem a chamada polarizabilidade de deformação, α_0 . Assim, em um caso geral, a polarizabilidade molecular total é dada por

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{p_0^2}{3kT}, \quad (2.24)$$

expressão conhecida como equação de Langevin–Debye, meta deste tópico.

2.1.3 – Relaxação Dielétrica

2.1.3.1 – Equações de Debye

Apresentaremos agora um estudo relativo a dependência da constante dielétrica complexa $\epsilon^*(\omega)$ com a frequência, que poderia ser utilizado em casos de soluções de dipolos diluídos em líquidos ou sólidos, e alguns outros casos. Para uma escala de tempo maior que $1\mu\text{s}$ é possível distinguir dois processos de interação do campo elétrico com a matéria. O primeiro resulta de uma reorientação dos dipolos e o segundo resulta de movimento de translação das cargas livres. O primeiro processo resulta de uma corrente de

deslocamento que é proporcional a $\frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$, onde \vec{D} é o vetor deslocamento elétrico, que varia em função do tempo. \vec{D} está definido pela densidade superficial de cargas livres no eletrodo. O segundo processo resulta em uma corrente de condução, proporcional ao campo elétrico aplicado, $i = \sigma E$, onde σ é a condutividade do material. Sabemos que^[12]

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \quad (2.25)$$

onde \vec{P} é a polarização do material e ε_0 é a permissividade elétrica no vácuo.

Quando um campo elétrico \vec{E} é aplicado a um material dielétrico, a polarização resultante \vec{P} se divide em duas partes, com tempos de respostas diferentes. A primeira está relacionada à polarização induzida no átomo, devido ao deslocamento da nuvem eletrônica. O tempo de resposta desse processo é da ordem de 10^{-16} s e está na faixa UV do espectro eletromagnético. As vibrações elétricas também têm uma constante de tempo que corresponde à região do infravermelho do mesmo espectro. A polarização induzida \vec{P}_∞ define a permissividade elétrica para altas frequências, denominada ε_∞ , que está relacionado ao índice de refração. A segunda contribuição para a polarização que chamaremos de $\vec{P}'(t)$ deve-se à orientação dos dipolos ao longo da direção de \vec{E} . O tempo característico desse processo^[11] é da ordem de 10^{-6} a 10^{-3} s. Para frequência na faixa de microondas, a orientação dos dipolos não pode acompanhar o campo aplicado.

Se o campo permanecer aplicado por um tempo muito longo, a polarização atinge um valor de saturação \vec{P}_s , que define o valor da permissividade elétrica estática, ε_s . Assim, a polarização de saturação será dada pela função

$$\vec{P}_s = \vec{P}_\infty + \vec{P}'(t \rightarrow \infty). \quad (2.26)$$

Vamos considerar, em primeira aproximação, que o processo de orientação dos dipolos é um processo com um único tempo de resposta τ , ou seja, $\vec{P}'(t)$ é governado por um processo cinético de primeira ordem. Isso significa que a medida que a polarização \vec{P} se aproxima do valor de saturação, \vec{P}_s , a taxa de variação de \vec{P} depende da diferença $\vec{P} - \vec{P}_s$.

Assim, temos que:

$$\frac{d\vec{P}'(t)}{dt} = \frac{\vec{P}_s - \vec{P}}{\tau}. \quad (2.27)$$

Esse comportamento está representado na **Figura 2.5**.

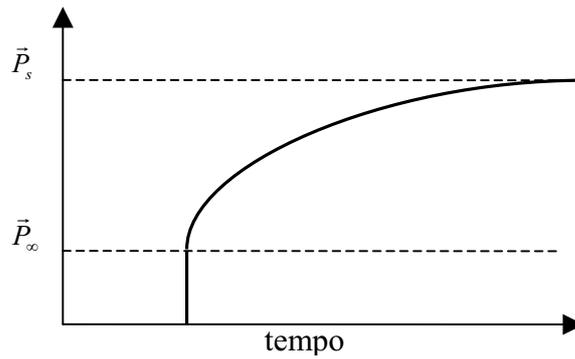


Figura 2.5 - Dependência do tempo da polarização \vec{P} quando um campo elétrico constante é subitamente aplicado a ele^[11].

Assumiremos, que em um campo elétrico constante, o equilíbrio é obtido exponencialmente com o tempo.

Assumiremos, para a função, decaimento $\alpha(t)$ que:

$$\alpha(t) \propto e^{-\frac{t}{\tau}},$$

onde τ é independente do tempo mas pode depender da temperatura^[13].

Nesse caso, a relação entre o deslocamento elétrico \vec{D} e o campo elétrico \vec{E} é não linear, e será dado por:

$$\vec{D}(t) = \epsilon_{\infty} \vec{E}(t) + \int_{-\infty}^t \vec{E}(u) \alpha(t-u) du . \quad (2.28)$$

Essa equação integral pode ser transformada em uma equação diferencial, com as seguintes observações:

- O termo $\epsilon_{\infty} \vec{E}(t)$ corresponde a uma resposta imediata do deslocamento elétrico \vec{D} ao campo elétrico \vec{E} , o que ocorre nas regiões da alta frequência.
- O termo $\int_{-\infty}^t \vec{E}(u) \alpha(t-u) du$ expressa uma resposta mais lenta do deslocamento elétrico \vec{D} ao campo elétrico \vec{E} , persistindo por um tempo $t > u + du$.

Assim ao derivarmos a equação (2.28) em relação a t , multiplicando por τ , e assumirmos que:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -\frac{1}{\tau} \alpha(t) ,$$

temos

$$\tau \frac{d\vec{D}(t)}{dt} = \varepsilon_\infty \tau \frac{d\vec{E}(t)}{dt} + \tau \alpha(0) \vec{E}(t) - \int_{-\infty}^t \vec{E}(u) \alpha(t-u) du . \quad (2.29)$$

Somando as equações (2.28) e (2.29), temos:

$$\tau \frac{d}{dt} (\vec{D} - \varepsilon_\infty \vec{E}) + (\vec{D} - \varepsilon_\infty \vec{E}) = \tau \alpha(0) \vec{E} . \quad (2.30)$$

Para determinarmos a constante $\alpha(0)$ consideraremos o caso especial de equilíbrio à campo constante. Isso nos leva a

$$\frac{d}{dt} (\vec{D} - \varepsilon_\infty \vec{E}) = 0$$

e

$$\vec{D} = \varepsilon_s \vec{E} ,$$

onde ε_s é a permissividade elétrica de saturação. Assim, da equação (2.30), obtemos que

$$\tau \alpha(0) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) . \quad (2.31)$$

Assumiremos agora que a função $\alpha(t)$ é dada por

$$\alpha(t) = \alpha(0) e^{-\frac{t}{\tau}} .$$

Portanto, usando o resultado de $\alpha(0)$ encontrado na equação (2.31)

$$\alpha(t) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} .$$

Vamos usar a equação (2.30) para a investigação de uma situação próxima do equilíbrio, de um capacitor. Consideremos dois casos:

i) Para cargas constantes nas placas do capacitor:

$$\frac{d\vec{D}}{dt} = 0, \quad \vec{D} = \vec{D}_0 .$$

A equação (2.30) torna-se:

$$\tau \frac{d\vec{E}}{dt} + \vec{E} = \frac{\vec{D}_0}{\varepsilon_s} , \quad \text{ou seja,}$$

$$\vec{D}_0 - \varepsilon_s \vec{E} \propto e^{-\frac{t}{\tau'}}, \quad (2.32)$$

onde $\tau' = \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s} \tau$.

ii) Consideraremos agora uma tensão constante nas placas do capacitor;

$$\frac{d\vec{E}}{dt} = 0, \quad \vec{E} = \vec{E}_0.$$

A equação (2.30) torna-se:

$$\tau \frac{d\vec{D}}{dt} + \vec{D} = \varepsilon_s \vec{E}_0$$

assim:

$$\vec{D} - \varepsilon_s \vec{E} \propto e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (2.33).$$

Ambos os casos levam a uma situação na qual o equilíbrio se dá de forma exponencial.

Se assumirmos agora um campo periódico da forma

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-j\omega t}.$$

Introduzindo a constante dielétrica complexa $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + j\varepsilon''(\omega)$

$$\frac{d\vec{E}}{dt} = -j\omega \vec{E}$$

com: $\vec{D} = \varepsilon^*(\omega) \vec{E}$, temos também $\frac{d\vec{D}}{dt} = -j\omega \varepsilon^*(\omega) \vec{D}$, substituindo os resultados anteriores na equação (2.30), temos

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} + j \frac{\omega\tau(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + (\omega\tau)^2}. \quad (2.34)$$

Obtemos dessa forma,

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \text{e} \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{\omega\tau(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (2.35)$$

onde $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$ são as permissividades elétricas real e imaginária, respectivamente.

Uma maneira alternativa de se obter as permissividades reais e complexas nessa situação, é admitir a função^[13]

$$\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1}{\tau} \int_0^\infty e^{j\omega x - \frac{x}{\tau}} dx \quad .$$

O ângulo entre as permissividades elétricas real e complexa poderá ser assim determinado

$$\begin{aligned} \phi &= \tan^{-1} \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \\ \phi &= \tan^{-1} \left[\frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty (\omega \tau)^2} \right] . \end{aligned} \quad (2.36)$$

As equações (2.35) são as chamadas *equações de Debye*, onde τ é o tempo de relaxação. As equações de Debye descrevem as propriedades de uma substância dielétrica em campos alternados.

Deve-se ressaltar o fato de que a permissividade elétrica, segundo essas preposições, dependem basicamente de dois parâmetros relevantes, a temperatura T e a frequência angular ω . A dependência angular está explícita nas funções anteriores, ao passo que a dependência com a temperatura, está implícita nos parâmetros $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ e τ , ambos, usualmente depende^[13] de T . Podem depender, é claro, de outros parâmetros que não consideraremos nesse trabalho.

Vamos assumir agora que ε_s e ε_∞ são funções conhecidas e dependentes da temperatura T . Se τ for também relacionada a uma nova variável z da seguinte maneira

$$z = \log \omega \tau = \log \omega + \log \tau .$$

Substituindo z nas equações (2.35), ficamos com

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + e^{2z}} \quad , \quad (2.37)$$

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{e^{-z}}{e^z + e^{-z}}$$

e

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{e^z + e^{-z}} \quad . \quad (2.38)$$

A **figura 2.6** mostra um gráfico dessas funções.

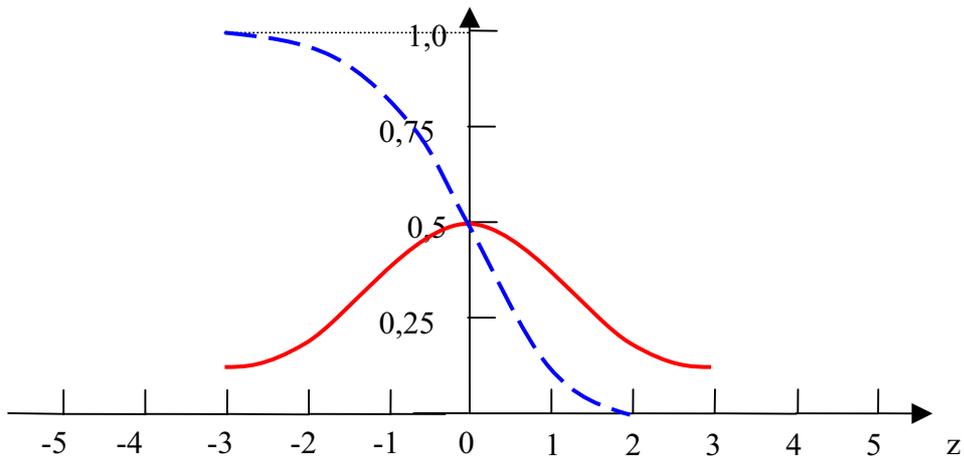


Figura 2.6 - As funções de Debye. $[\varepsilon''/(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)]$ (linha cheia - componente imaginária da permissividade complexa), e $[(\varepsilon' - \varepsilon)/(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)]$ (linha tracejada - componente real da permissividade complexa) ^[13].

Atualmente, τ não pode ser conhecido ^[13] mas pode ser determinado, medindo-se as permissividades real e imaginária em várias frequências e temperaturas.

Assumindo que as equações de Debye são contínuas, podemos facilmente encontrar τ , para isso basta encontrarmos o máximo da função que determina a permissividade elétrica imaginária

$$\frac{\partial \varepsilon''}{\partial \omega} = 0, \text{ se } \omega = \omega_{\max.}, \quad \text{e} \quad T = cte \quad . \quad (2.39)$$

Usando ε'' definido na equação (2.38)

$$\omega_{\max.}(T) = \frac{1}{\tau(T)} \quad . \quad (2.40)$$

Dessa forma, podemos determinar τ para uma dada temperatura T .

Podemos também determinar a diferença $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$, quando ω for máximo. Pois, substituindo a equação (2.40) nas equações (2.35) temos

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{1}{2}(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty) \quad \text{e} \quad \varepsilon'' = \frac{1}{2}(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \quad (2.41)$$

para $\omega = \omega_{\max.}$.

Para determinar o ângulo em que ε'' é máximo assumimos

$$\frac{\partial \tan \phi}{\partial \omega} = 0, \quad \text{se} \quad \omega = \omega_\phi, \quad \text{e} \quad T = cte \quad . \quad (2.42)$$

Da equação (2.36) temos: $\phi = \tan^{-1} \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$, $\phi = \tan^{-1} \left[\frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty(\omega\tau)^2} \right]$.

Denotando

$$\tan \phi = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.43)$$

ou

$$\tan \phi = \left[\frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty(\omega\tau)^2} \right]. \quad (2.44)$$

Usando as equações (2.43) e (2.44) na equação (2.42)

$$\omega_\phi = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}}. \quad (2.45)$$

Substituindo a equação (2.45) nas equações (2.35)

$$\varepsilon'(\omega) = 2 \frac{\varepsilon_s \varepsilon_\infty}{(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)} \quad \text{e} \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)} \sqrt{\varepsilon_s \varepsilon_\infty} \quad (2.46)$$

enfim

$$\tan g\phi = \left[\frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{2\sqrt{\varepsilon_s \varepsilon_\infty}} \right] \quad (2.47)$$

para $\omega_\phi = \omega$.

É importante notar que nas situações de extremo acima citadas, ε' e ε'' são independentes das frequências máximas e do tempo de relaxação, e são denotadas apenas pelas constantes dielétricas estática (ou de saturação) ε_s , e constante dielétrica a alta frequência ε_∞ .

De acordo com as equações de Debye, ε' decresce de ε_s até ε_∞ na região de frequência em que ε'' assume maiores valores. Assim, ε_∞ assume o valor de ε' para frequências suficientemente altas tal que ε'' , a partir de ω_{\max} assume um valor mínimo. Esse valor, precisa coincidir com a constante dielétrica óptica^[13]. Se $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ for muito pequeno, $\varepsilon_s \cong \varepsilon_\infty \cong \varepsilon'(\omega)$.

São necessárias medidas muito precisas para que se obtenha $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$. Essa quantidade, no entanto, pode ser obtida com a ajuda de uma relação fenomenológica levando^[11] a $\varepsilon''(\omega) \cong \varepsilon_1 \tan g\phi \cong \varepsilon_s \tan g\phi$.

Sistemas desordenados, tais como filmes finos amorfos e vidro, em geral apresentam o pico de ε'' mais largo. Na abordagem teórica de sistema, um material cuja relaxação dielétrica pode ser descrita pelas equações de Debye pode ser representado por um circuito equivalente (**Figura 2.7**).

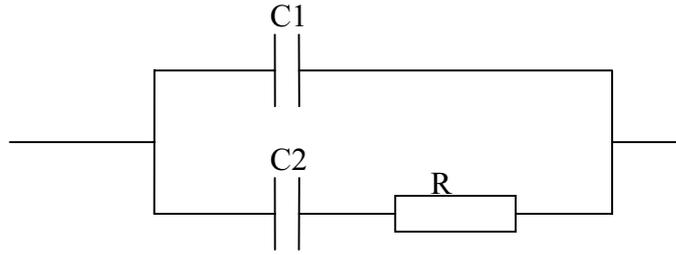


Figura 2.7- Circuito de Debye equivalente^[14].

2.1.3.2 – Diagrama de Cole-Cole

O diagrama de Cole–Cole, consiste em representar a parte imaginária em função da parte real, da permissividade elétrica complexa. Se o comportamento da permissividade elétrica segue as equações de Debye, na representação de Cole–Cole, obtém-se um semicírculo como mostrado na **figura 2.8**, cuja equação é dada por^[14]

$$(\varepsilon''(\omega))^2 = [\varepsilon_s - \varepsilon'(\omega)][\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty] . \quad (2.48)$$

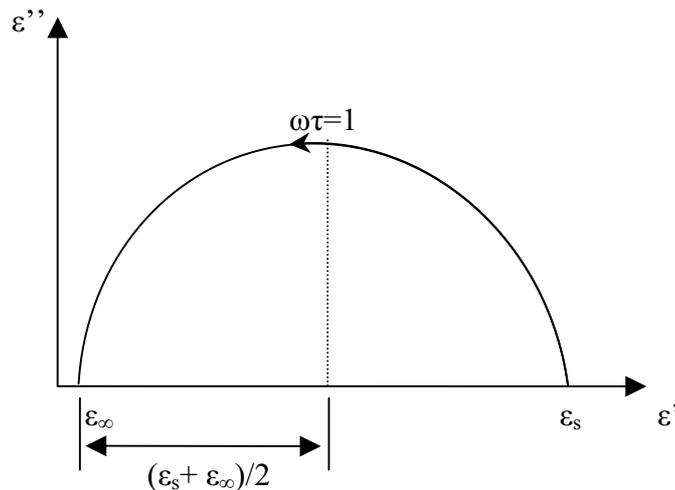


Figura 2.8- Diagrama de Cole – Cole para ε no plano complexo para um único tempo de relaxação^[14].

O diagrama de Cole–Cole permite uma análise relativamente rápida das propriedades elétricas do material. Nos pontos onde o arco cruza o eixo de ε' , obtemos os valores de ε_∞ e ε_s . O ponto de máximo corresponde ao ponto onde $\omega\tau=1$.

Alguns efeitos podem alterar o formato do diagrama de Cole–Cole, resultando em arcos circulares com o centro localizado abaixo do eixo horizontal ou arcos distorcidos.

Algumas propriedades elétricas do material estão relacionadas com o diagrama de Cole–Cole da seguinte maneira:

- a) Se o arco não passa pela origem, isso pode ser porque existe uma superposição de outros arcos ou porque $\varepsilon_\infty > 0$.
- b) O deslocamento do centro do arco para baixo do eixo real está associado a uma distribuição discreta ou contínua de diferentes tempos de relaxação em torno de um valor médio $\tau_0=1/\omega_0$. $\alpha\pi/2$, é o ângulo entre a abscissa e o deslocamento do centro

médio em relação ao eixo real e α está relacionado a largura de distribuição dos tempos de relaxação^[14] (**Figura 2.9.(a)**). Arcos distorcidos, com queda mais abrupta em frequências baixas, são também chamados de diagrama de Cole–Davidson (**Figura 2.9.(b)**). Essa forma é muito comum quando há mecanismos de relaxação com constantes de tempo que podem diferir em até duas ordens de magnitude. Geralmente a distribuição de tempos de relaxação é uma distribuição não simétrica.

Quando existe corrente de condução (DC) através do material esse efeito aparece como uma calda no arco, que será tanto mais acentuada quanto maior for a condutividade do material (**Figura 2.9.(c)**).

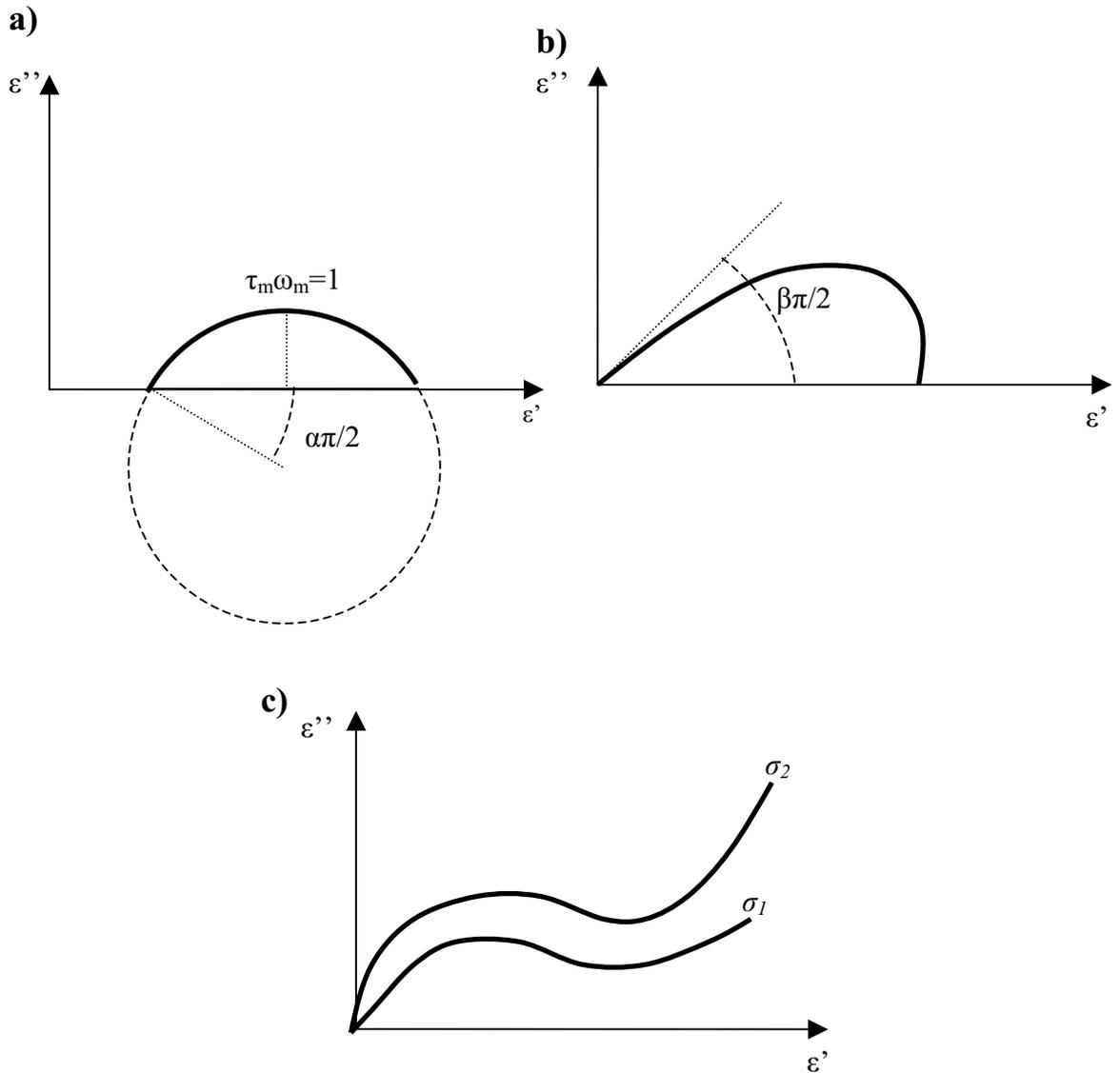


Figura 2.9- Diagramas de Cole – Cole observados usualmente. a) Cole – Cole com uma distribuição de tempos de relaxação em torno de um valor médio τ_m . b) Cole – Davidson, associado a uma distribuição de tempos de relaxação que podem diferir por duas ordens de grandeza. c) efeito de uma corrente contínua no diagrama de Cole - Cole para diferentes condutividades ($\sigma_1 < \sigma_2$).

2.1.3.3 – Descrição Empírica da Relaxação Dielétrica

As equações de Debye descrevem um processo de relaxação com uma única constante de tempo e o comportamento de ε'' corresponde a um pico simétrico em torno da frequência natural ω_0 . Na prática observa-se que muitas vezes o pico é menos acentuado e a função $\varepsilon''(\omega)$ tem uma largura maior do que previsto pelo modelo de Debye. Algumas tentativas têm sido feitas para incluir nesse modelo uma distribuição de tempos de relaxação (o ideal seria um modelo que previsse qualquer distribuição). Muitas dessas tentativas são empíricas, e são capazes de descreverem satisfatoriamente algumas classes de materiais. Discutiremos logo mais, alguns desses modelos empíricos.

Para uma distribuição contínua de tempos de relaxação a equação de Debye pode ser generalizada da seguinte forma^[15]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{G(\ln \tau) d\tau}{1 + i\omega\tau} \quad (2.49)$$

onde a função $G(\ln \tau)$ deve satisfazer a seguinte condição de normalização

$$\int_0^\infty G(\ln \tau) d \ln \tau = 1 \quad (2.50)$$

Se a função de distribuição $G \ln(\tau)$ é uma função delta, a equação (2.49) se reduz à equação de Debye. Se a função $\varepsilon^*(\omega)$ for uma função fechada, é possível obter uma expressão fechada para a função distribuição à partir das singularidades^[16] de

$$G(\ln \tau) = \frac{1}{2\pi(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)} \lim_{\omega \rightarrow 0} \{ \text{Im}[\varepsilon^*(-\omega + \frac{j}{\tau})] - \text{Im}[\varepsilon^*(\omega + \frac{j}{\tau})] \} \quad (2.51)$$

as expressões correspondentes para as funções de resposta são

$$\alpha(t) = \int_0^\infty G(\ln \tau) \exp(-t/\tau) d \ln \tau \quad (2.52)$$

e

$$\phi(t) = \int_0^\infty G(\ln \tau) \left(\frac{\exp(-t/\tau)}{\tau} \right) d \ln \tau \quad (2.53)$$

onde $\phi(t)$ representa a função pulso de resposta, da qual se obtém também a equação de Debye: $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \mathcal{L}[\phi_p^{or}]$ (quando $G \ln(\tau)$ for uma função delta)

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1}{\tau} \mathcal{L}[e^{-t/\tau}] = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad ,$$

$\mathcal{L}[e^{-t/\tau}]$ é a transformada de Laplace do pulso de resposta $e^{-t/\tau}$.

Uma prática bastante comum para se ajustar as equações de relaxação é escolher um ε^* de forma tal que os valores experimentais se ajustem com as funções ε' e ε'' . Em seguida tenta-se obter a equação de distribuição partindo da equação (2.48).

Muito se tem feito objetivando-se encontrar a função de distribuição à partir de modelos microscópicos.

O parâmetro τ pode ser avaliado mais facilmente para certos materiais polares *sólidos* em que os dipolos são constituídos de pares móveis de íons positivos e negativos de carga e , separados por uma distância a . Os íons possuem certas posições de equilíbrio fixas no sólido, porém pode realizar saltos para outras posições vizinhas permitidas. Por meio desses saltos, o dipolo pode girar até se alinhar com o campo aplicado ou retornar a uma posição aleatória quando o campo é removido. O tempo τ é, portanto, o tempo médio para um salto. Isto é dado por:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{\Delta U}{k_B T}} \quad (2.54)$$

O fator $\frac{1}{\tau_0}$ é aproximadamente a frequência vibracional do íon em torno de sua posição de equilíbrio e $e^{-\frac{\Delta U}{k_B T}}$ é o fator estatístico de Boltzmann^[11]. Um salto é tentado a cada vibração, porém, apenas uma fração tem sucesso, dependendo da energia ΔU necessária para empurrar o íon através da barreira até a posição de equilíbrio vizinha. $\frac{1}{\tau_0}$ é

a frequência vibracional iônica ω_0 e é da ordem de $10^{13} s^{-1}$. A barreira de energia, ΔU , deve ser apreciável para que o modelo acima seja totalmente válido, pois a existência de posições de equilíbrio, entre as quais os saltos ocorrem, depende das barreiras. Dessa forma, $\frac{1}{\tau} \leq 10^{11} s^{-1}$, e $\frac{1}{\tau}$ será muito menor que isso em temperaturas abaixo da temperatura de fusão o que caracteriza uma distribuição de tempos de relaxação relacionados a processos termicamente ativados.

A determinação de τ , para meios líquido é ainda mais difícil e nesse caso, o *tempo de relaxação de Debye* é dado por:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_B T}{4\pi\eta R_0^3} \quad (2.55)$$

onde η é a viscosidade e R_0 é o raio da molécula. Isso concorda razoavelmente com valores experimentais de η e prevê uma frequência nas regiões das micro-ondas para a maioria dos líquidos polares à temperatura ambiente, uma vez que os dipolos num líquido giram mais livremente do que num sólido. A viscosidade η depende da temperatura, porém a equação (2.55) depende menos intensamente da temperatura do que a equação (2.54).

A equação (2.54), é reescrita da seguinte forma

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{E^*}{k_B T}}, \quad (2.56)$$

onde E^* é definido como a energia de ativação.

A distribuição da energia de ativação é definida por uma função $K(E^*)$ de forma que

$$K(E^*)dE^* = G(\tau)d\tau . \quad (2.57)$$

Mesmo se $K(E^*)$ for independente da temperatura, pode haver uma dependência térmica em $G(\tau)$, já que o valor da constante de tempo vibracional iônica (τ_0) e a largura da distribuição de $K(E^*)$ variam com a temperatura. Um dos modelos propostos de interação dipolo-dipolo prevê uma distribuição gaussiana para a energia de ativação dada por

$$K(E^*) = \frac{1}{\eta' \sqrt{2\pi}} e^{\left[-\frac{(E^* - E_0^*)^2}{2\eta'^2} \right]}, \quad (2.58)$$

onde η'^2 é a variância de $K(E^*)$. Tal função tem como resultado uma distribuição conhecida como “distribuição de Wagner”^[17] com:

$$G(\tau) = \frac{b}{\tau \sqrt{\pi}} e^{\left[-b^2 \left(\ln \frac{\tau}{\tau_0} \right)^2 \right]} \quad (2.59)$$

em que $b = k_B T / \eta' \sqrt{2}$, governa a densidade de distribuição dos tempos de relaxação^[13].

2.1.3.4 – Modelos Empíricos de Cole-Cole, Cole-Davidson e Havriliak-Negami

A descrição mais simples da dinâmica de relaxação em materiais ferroelétricos deve ser obtida por meio de um único processo de Debye com um único tempo de relaxação, ou pela superposição de diversos tempos de relaxação.

Processos de relaxação de comportamento exponencial em um domínio temporal, ou da forma clássica de Debye, em um domínio de frequências, ocorrem em muitos sistemas físicos, tais como: dielétricos, líquidos supercoloidais, sólidos visco-elásticos, polímeros derretidos e em solução e em meios porosos. Eles são descritos usualmente por sofisticadas funções matemáticas, por exemplo, a equação de Cole–Cole, a equação de Cole–Davidson, a função de Havriliak–Negami e outras poderosas funções matemáticas^[18]. A profunda compreensão desses processos dielétricos e a prova dos primeiros princípios dessas funções de relaxação empíricas são tópicos importantes.

Os modelos empíricos citados são variações do modelo de Debye e a partir deles é possível descrever diferentes diagramas de Cole–Cole.

Quando o centro do círculo está abaixo do eixo real (**Figura 2.9(a)**) a equação de Cole–Cole é adequada para descrever esse comportamento, ao passo que a equação de Cole–Davidson é capaz de reproduzir arcos distorcidos (**Figura 2.9(b)**), é muito comum quando há mecanismos de relaxação com constantes de tempo que podem diferir em até duas ordens de magnitude. A função de Havriliak–Negami generaliza as funções de Cole–Cole e Cole–Davidson. Apresentaremos, a seguir, cada um desses modelos.

2.1.3.4.1 – Modelos Empíricos de Cole-Cole

A primeira expressão empírica para $\varepsilon^*(\omega)$ foi dada por K.S. Cole e R.H. Cole em 1941 e é descrita pela equação:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}}, \quad (2.60)$$

onde $\alpha\pi/2$, é o ângulo entre a abscissa e o deslocamento do centro médio em relação ao eixo real; α está relacionado a largura de distribuição dos tempos de relaxação (**Figura 2.9.(a)**) e pode ser obtido do diagrama de Cole-Cole^[13]. Quando $\alpha=0$, retornamos para o caso de um tempo de relaxação simples, e $\varepsilon^*(\omega)$, será novamente representado pela equação de Debye.

Quando $\varepsilon^*(\omega)$ é separado em partes real e imaginária, obtemos as seguintes funções para $\varepsilon'(\omega)$ e $\varepsilon''(\omega)$:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1 + (\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2} \alpha\pi}{1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2} \alpha\pi + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)}} \quad (2.61)$$

e

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \cos \frac{1}{2} \alpha\pi}{1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2} \alpha\pi + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)}}, \quad (2.62)$$

que retorna as equações de Debye, para $\alpha=0$.

Se usarmos a equação (2.51), poderemos encontrar a função distribuição dos tempos de relaxação

$$G(\ln \tau) = \frac{1}{\pi} \frac{\text{sen } \pi\alpha (\tau_0 / \tau)^{1-\alpha}}{\left[1 - (\tau_0 / \tau)^{1-\alpha} \cos \pi\alpha\right]^2 + (\tau_0 / \tau)^{2(1-\alpha)} \text{sen}^2 \pi\alpha}. \quad (2.63)$$

A função de distribuição $G(\ln \tau)$ corresponde a uma distribuição simétrica em torno de τ_0 e a largura da distribuição é tanto maior quanto maior for o valor de α .

2.1.3.4.1 – Modelos Empíricos de Cole-Davidson

Em 1950, Davidson e Cole encontraram uma outra expressão para definir $\varepsilon^*(\omega)$, também empírica, dada por

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{(1 + i\omega\tau_0)^\beta}. \quad (2.64)$$

A equação (2.64) se reduz à equação de Debye, quando $\beta=1$, desde que

$$1 + i\omega\tau_0 = e^{i\varphi} \sqrt{1 + \omega^2\tau^2} = e^{i\varphi} / \cos\varphi \quad (2.65)$$

onde $\varphi = \arctg(\omega\tau_0)$.

Separando-se as partes real e imaginária da equação (2.64), obtemos:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos\varphi^\beta \cos\beta\varphi, \quad (2.66)$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos\varphi^\beta \sin\beta\varphi. \quad (2.67)$$

O diagrama de Cole–Cole resultante será um arco distorcido como observado na **Figura 2.9(b)** e na **Figura 2.10**, podendo ser obtido experimentalmente a partir da inclinação da reta tangente ao arco nas regiões de altas frequências. O ângulo de inclinação obtido será igual a $\beta\pi/2$.

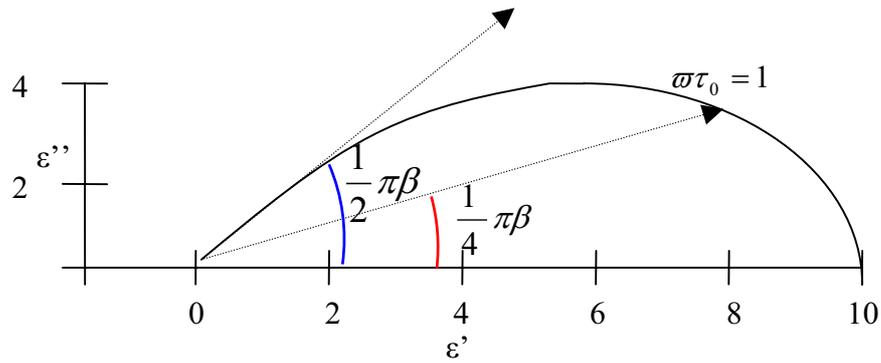


Figura 2.10 - Diagramas de Cole–Cole para a equação de Cole–Davidson.

Usando a equação (2.51), encontramos a função distribuição dos tempos de relaxação, que será dada por:

$$G(\ln \tau) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\tau}{\tau_0 - \tau} \right)^\beta \text{sen}\pi\beta. \quad (2.68)$$

A distribuição representada pela equação (2.64) tem como resultado uma distribuição de tempos de relaxação assintótica não simétrica. Podemos observar claramente que se, $\tau \rightarrow \tau_0$, $G(\ln \tau) \rightarrow \infty$. Porém, a área sob a curva da função permanece finita.

Na **Figura 2.11** temos um exemplo de distribuição de tempos de relaxação para a equação de Cole-Davidson.

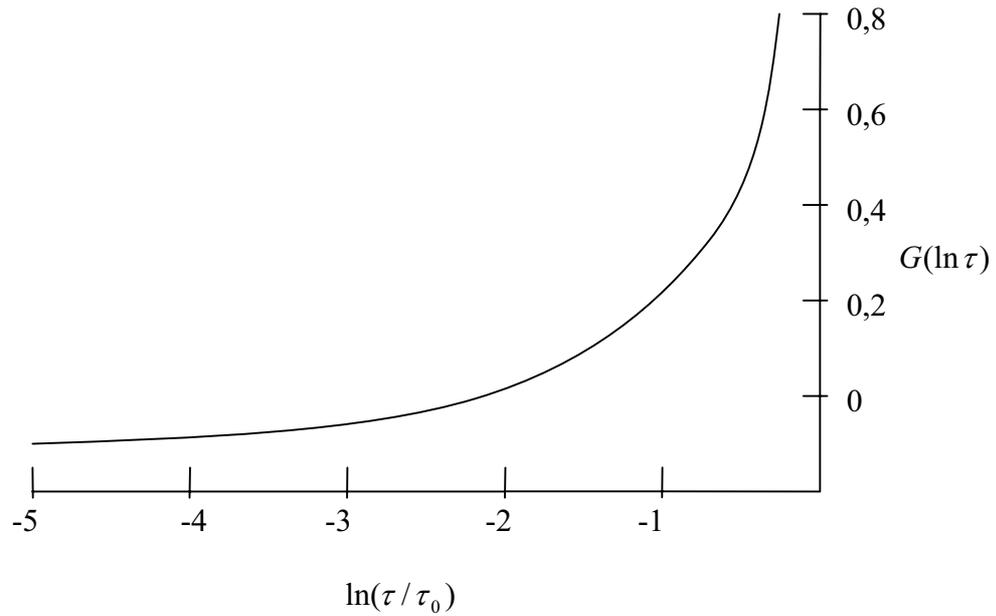


Figura 2.11 -Exemplo de distribuição de tempos de relaxação para a equação de Cole-Davidson.

2.1.3.4.3 – Modelos empíricos de Havriliak–Negami

Havriliak e Negami propuseram o seguinte modelo para a permissividade elétrica complexa^[19]

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\left\{ (1 + i\omega\tau_0)^{1-\alpha} \right\}^\beta} \quad (2.69)$$

O modelo proposto pela equação (2.69) é claramente uma generalização dos modelos de Cole–Cole e Cole–Davidson, quando $\beta=1$ e $\alpha=0$, respectivamente.

Os diagramas de Cole–Cole para a equação (2.69) resultam em diagramas cujos arcos apresentam formas distorcidas, como no modelo de Cole–Davidson (equação (2.65)), além de estarem deslocados com relação ao eixo real, como no modelo de Cole–Cole (equação (2.60)).

Se separarmos as partes real e complexa da equação (2.65), teremos:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{\cos \beta\varphi}{\left\{ 1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2} \alpha\pi + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)} \right\}^{\beta/2}} \quad (2.70)$$

e

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{\sin \beta\varphi}{\left\{ 1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2} \alpha\pi + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)} \right\}^{\beta/2}} \quad (2.71)$$

onde

$$\varphi = \frac{\arctg[(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \cos \frac{1}{2}\pi\alpha]}{1 + (\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2}\pi\alpha} . \quad (2.72)$$

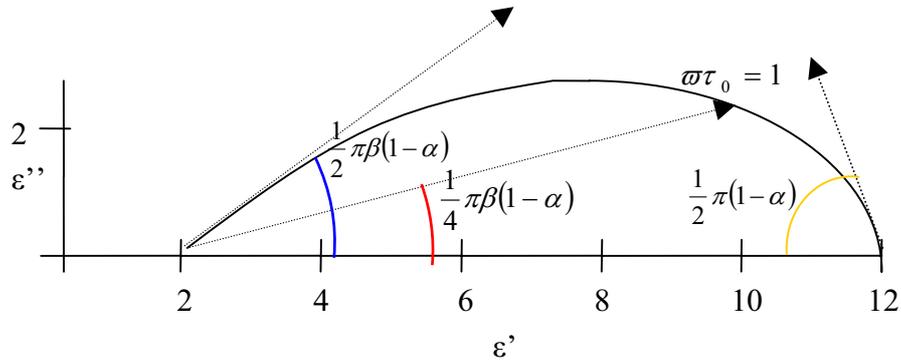


Figura 2.12- Diagramas de Cole–Cole para a equação de Havriliak–Negami.

2.1.3.4.4 - A Descrição de Fuoss-Kirkwood

Fuoss e Kirkwood observaram que para o caso de um tempo de relaxação simples, o fator de perda $\varepsilon''(\omega)$ pode ser escrito como

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau_0}{1 + \omega^2\tau_0^2} = \varepsilon_m'' \operatorname{sech}(\ln\omega\tau_0) , \quad (2.73)$$

onde ε_m'' é o valor máximo de $\varepsilon''(\omega)$, que neste caso

$$\varepsilon_m'' = \frac{1}{2}(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) . \quad (2.74)$$

Assim, a equação (2.73) pode ser generalizada da seguinte forma:

$$\varepsilon'' = \varepsilon_m'' \operatorname{sech}(\alpha \ln \omega\tau_0) , \quad (2.75)$$

α é um parâmetro cujos valores estão compreendidos no intervalo $0 < \alpha \leq 1$. Neste caso, ε_m'' agora é diferente de $\varepsilon_m'' = \frac{1}{2}(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)$, e dado por:

$$\varepsilon_m'' = \frac{1}{2}\alpha(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) . \quad (2.76)$$

Devemos distinguir o parâmetro α introduzido na equação (2.75), do parâmetro α na equação de Cole-Cole.

2.1.3.4.5 - A Descrição de Jonscher

A equação de Fuoss-Kirkwood também pode ser assim descrita:

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon_m''}{(\omega/\omega_0)^{-\alpha} + (\omega/\omega_0)^\alpha} . \quad (2.77)$$

Jonscher sugeriu uma expressão para $\varepsilon''(\omega)$ que é uma generalização da equação (2.77)

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\varepsilon_m''}{(\omega/\omega_1)^{-m} + (\omega/\omega_2)^{1-n}} , \quad (2.78)$$

com $0 < m \leq 1$ e $0 \leq n < 1$. A frequência de perda máxima será então

$$\omega_m = \left[\frac{m}{1-n} \omega_1^m \omega_2^{1-n} \right]^{1/(m-n+1)} . \quad (2.79)$$

As quantidades ω_1 , m , ω_2 e n , respectivamente, determinam o comportamento em baixa frequência e alta frequência e podem ser obtidos do gráfico de $\ln \varepsilon''(\omega)$ versus $\ln \omega$.

2.1.3.5 – Função de Distribuição para Mais de um Tempo de Relaxação

O modelo de Debye e os modelos empíricos descritos nas seções 2.1.3.2, 2.1.3.3 e 2.1.3.4 consideram um único tempo de relaxação ou uma distribuição de tempos em torno de um valor médio τ . Dessa maneira, a função de distribuição é representada por uma função com um único máximo, sendo ela simétrica ou assimétrica. Essa descrição é adequada para um grande número de sistemas condensados. Isso, porém, não é verdadeiro para uma outra infinidade de materiais, cujos tempos de relaxação podem ser descritos por uma superposição de distribuições de tempo de relaxação, que ocorreria em sistemas que se observam mais que um pico de relaxação. Se a função de polarização e orientação, $\alpha_p^{or}(t)$, de um sistema com um único tempo de relaxação é dada por $\alpha_p^{or}(t) = e^{-t/\tau}$, nesses casos, temos:

$$\alpha_p^{or}(t) = \sum_k g_k \exp(-t/\tau_k) . \quad (2.80)$$

supondo então um número infinito de tempos de relaxação τ_k , e que a distribuição dos tempos de relaxação $G(\tau)$ sejam uma função delta para cada um dos tempos τ_k , obtemos que:

$$G(\ln \tau) = \sum_k g_k \delta(\ln \tau - \ln \tau_k) . \quad (2.81)$$

Assim, a permissividade elétrica complexa será representada por

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \sum_k \frac{g_k}{1 + i\omega\tau_k}, \quad (2.82)$$

lembrando que se a função de distribuição $G \ln(\tau)$ é uma função delta. A equação(2.50) se reduz à equação de Debye, dessa maneira, temos aqui uma soma de infinitas equações de Debye.

As constantes g_k devem seguir a seguinte relação

$$\sum_k g_k = 1. \quad (2.83)$$

Supondo uma distribuição contínua temos

$$\alpha_p^{or}(t) = \int_0^\infty g(\tau) \exp(-t/\tau) d\tau \quad (2.84)$$

e

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{g(\tau) d\tau}{1 + i\omega\tau} \quad (2.85)$$

com a condição

$$\int_0^\infty g(\tau) d\tau = 1. \quad (2.86)$$

A opção por um ajuste com diferentes tempos de relaxação como nas equações (2.82) e (2.85) deve vir acompanhada de alguma razão física, como por exemplo, a observação de mais que um pico de relaxação nas curvas de permissividade elétrica.

Existem várias referências na literatura, que levariam a acreditar que para cristais líquidos termotrópicos tais como 5CB, 7CB e 8CB, existem mais de um tempo de relaxação associados às relaxações dipolares. Bose e co-autores^[10], por exemplo, descrevem que para o CLT 7CB, que embora apresente um mecanismo de relaxação dominante em frequências da ordem de 39MHz, apresenta também mais dois mecanismos em frequências mais altas (da ordem de 225MHz e 550MHz, respectivamente), além disso, é relatado o fato de que em alinhamentos homeotrópicos (moléculas de CL alinhadas perpendicularmente às paredes de confinamento) tanto a componente real como a componente imaginária da permissividade complexa $\varepsilon^*(\omega)$ são maiores que em alinhamentos homogêneo (moléculas de CL alinhadas paralelamente às paredes de confinamento); fato este que concorda com dados obtidos em espectroscopia dielétrica do CLT E7 (que tem entre seus quatro compostos a presença do 7CB – 25%)^[20]. A existência de mais de um processo de relaxação leva a aplicação do modelo empírico de Havriliak-Negami na análise das medidas de permissividade elétrica, que também seria justificado observando-se os diagramas de Cole–Cole para o CLT 7CB isotrópico e com alinhamento homogêneo. O mesmo não ocorre para os alinhamentos homeotrópicos que poderiam ser analisados de forma satisfatória com o modelo de Debye^[10] satisfatoriamente.

Dados obtidos por Costa^[20] indicam que para o CLT E7, o modelo de Cole–Cole descreveria de forma razoável os dados obtidos para o alinhamento homogêneo. O mesmo já não ocorreria para alinhamentos homeotrópicos em uma faixa de 10mHz a 10MHz, Costa, também não relata, nessa faixa de frequência, a observação de mais que um

mecanismo de relaxação, mesmo porque, não é feita uma varredura tão grande como no relato de Bose e co-autores^[10] (100KHz a 10GHz).

Dados obtidos por Bose e co-autores, provavelmente ignoram mecanismos de relaxação que poderiam estar compreendidos entre 100mHz e 200KHz, observados no CLT E7.

Os dados obtidos por Bose e co-autores estão de acordo com dados obtidos por M.R. Bengoechea e co-autores^[21] para o CLT 8CB, ao passo que Bengoechea estudou ainda o comportamento do cristal líquido 8CB confinado em poros cilíndricos de 200nm em duas configurações diferentes, orientação radial e orientação axial. As frequências de relaxação encontradas estavam na ordem de 1Hz e 100Hz para as orientações radiais e axiais, não sendo relatado mais que uma dinâmica de relaxação em uma faixa de 3mHz a 10MHz. Em baixa frequência ($f < 0.1\text{Hz}$), relata ainda uma forte dependência da permissividade complexa ϵ'' com a frequência nos dois tipos de orientação experimentados.

Dados obtidos por Sinhá e Aliev^[22] (que estudou o comportamento dielétrico dos CLT 5CB e 8CB confinados em matrizes porosas conectadas aleatoriamente em duas dimensões de poros, 100Å e 1000 Å, em uma faixa de frequência de 1mHz a 1,5MHz) mostram processos de relaxação nas faixas entre 1Hz e 10Hz, 100KHz e 1MHz, 1MHz e 10MHz e 1GHz, estando o processo mais claro entre 1MHz e 10MHz; tempos característicos menores que os observados por M.R. Bengoechea.

Mecanismos de relaxação no volume devem estar associados à rotação das moléculas em torno de seu eixo de simetria e as flutuações de orientação em torno da direção média de orientação molecular (ou em torno do diretor \vec{n}).

O comportamento da permissividade elétrica do cristal líquido 8CB confinado em poros cilíndricos de 200nm é descrito satisfatoriamente pela equação de Havriliak-Negami^[21] e o mesmo pode ser dito a respeito 8CB confinados em matrizes porosas conectadas aleatoriamente em duas dimensões de poros (100Å e 1000 Å)^[22], embora não se tenha demonstrado a existência de mais de um processo de relaxação nos estudos da permissividade elétrica do cristal líquido 8CB confinado em poros cilíndricos de 200nm realizados por M.R. Bengoechea e co-autores. Em ambos os casos, os parâmetros de ajuste α , β e τ_0 (equação (2.65)) são obtidos dos dados experimentais.

Sinhá e Aliev sugerem que o mecanismo de relaxação observado em baixa frequência (entre 1Hz e 10Hz) deve-se a polarização na interface do CL com as paredes da matriz porosa, já que nas interfaces o ordenamento molecular é diferente que o ordenamento molecular no volume, podendo resultar em uma camada polar em função da adsorção de íons na superfície ou a orientação de dipolos permanentes pela interação com a superfície. Em geometrias confinadas, as interações superficiais associadas ao ancoramento das moléculas de CL podem ser maiores que as interações no volume, o que resultaria em uma ordem dominante, de origem superficial.

2.2 – Teoria Elástica Contínua para Cristais Líquidos Confinados

Na teoria elástica contínua, introduzida e refinada ao longo de muitas décadas, por muitos pesquisadores, os nemáticos são vistos basicamente como na forma cristalina^[2]. Uma amostra alinhada pode ser considerada como um cristal simples, em que as moléculas são, na média, alinhadas ao longo da direção definida pelo eixo diretor \vec{n} . O cristal é uniaxial e caracterizado pelo tensor parâmetro de ordem

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left\langle 3(\hat{n} \cdot \hat{i})(\hat{n} \cdot \hat{j}) - 1 \right\rangle . \quad (2.87)$$

Como um resultado de um campo externo aplicado, ou por efeitos de superfície, o eixo diretor será “distorcido” e da mesma forma o parâmetro de ordem também irá variar espacialmente. O comprimento no qual variações significantes no parâmetro de ordem ocorrerão, na maioria dos casos, é muito maior que o tamanho molecular. Tipicamente para distorções do tipo “*Twist*”, “*Splay*” ou “*Bend*”, o comprimento característico é da ordem de $1\mu m$, sendo a dimensão das moléculas da ordem de algumas dezenas de angstroms. Sob essas circunstâncias, assim como em sistemas e meios similares (ex. ferromagnetos), a teoria contínua é válida.

Portanto o primeiro princípio da teoria contínua é ignorar detalhes da estrutura molecular. Consideraremos então, moléculas de cristal líquido, como hastes rígidas (**Figura 1.3.(b)**); o comportamento coletivo, como um todo, será tratado em termos do eixo diretor $\vec{n}(\mathbf{r})$, nesse caso, um campo vetorial.

A figura abaixo mostra as deformações “*Twist*”, “*Splay*” e “*Bend*” em um cristal líquido nemático:

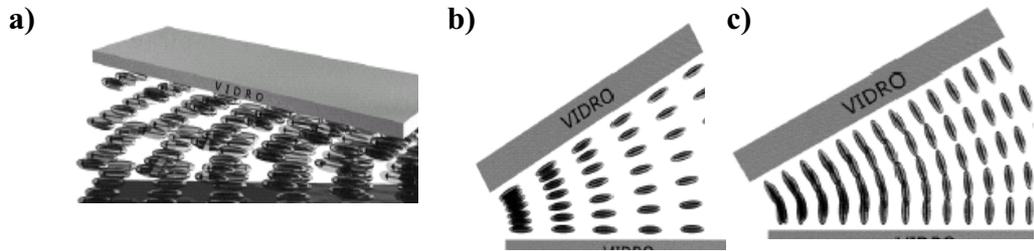


Figura 2.13 - Deformação em cristal líquido nemático, tipos: (a) *Twist*; (b) *Splay*; (c) *Bend*.

Em um sistema cartesiana, as três componentes diagonais do tensor parâmetro de ordem será dado por:

$$\left\{ \begin{array}{l} S_{ii} = \frac{1}{2} \left\langle 3 \sin^2 \theta \cos^2 \phi - 1 \right\rangle \\ S_{jj} = \frac{1}{2} \left\langle 3 \sin^2 \theta \sin^2 \phi - 1 \right\rangle \\ S_{kk} = \frac{1}{2} \left\langle 3 \sin^2 \theta - 1 \right\rangle \end{array} \right\} . \quad (2.88)$$

Em um cristal líquido nemático espacialmente torcido, as propriedades físicas locais, ainda são aquelas, pertencentes a um cristal uniaxial. Ou seja, apenas a orientação de \vec{n} varia espacialmente.

Em Cristais Líquidos, \vec{n} e $-\vec{n}$ são indistinguíveis. Assim, sempre que uma molécula individual possui dipolo permanente, todas as outras moléculas são, coletivamente, arranjadas de tal forma que o momento de dipolo da rede mostra-se pequeno.

Seguindo o formalismo teórico desenvolvido por Frank, as densidades de energia livres (em unidades de energia por volume) associadas às deformações elásticas são dadas por:

$$\textit{Splay:} \quad F_{11} = \frac{1}{2} K_{11} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 \quad ; \quad (2.89)$$

$$\textit{Twist:} \quad F_{22} = \frac{1}{2} K_{22} (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 \quad ; \quad (2.90)$$

$$\textit{Bend:} \quad F_{33} = \frac{1}{2} K_{33} [\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 \quad . \quad (2.91)$$

Onde K_{11} , K_{22} e K_{33} são constantes elásticas de Frank de “*Splay*”, “*Twist*” e “*Bend*” respectivamente.

Geralmente, as constantes elásticas possuem diferentes magnitudes. Na maior parte dos CL's, K_{33} é maior que K_{11} e K_{22} justificado pela forma de bastão que as moléculas possuem.

Em geral, existem mais que uma deformação induzida por um campo externo aplicado e se as três formas de deformação estiverem presentes no CL, a distorção total da densidade de energia livre será dado por:

$$F_d = F_{11} + F_{22} + F_{33}$$

$$F_d = \frac{1}{2} K_{11} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{33} [\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})]^2 \quad . \quad (2.92)$$

considerando a aproximação $K = K_{11} = K_{22} = K_{33}$; a equação (2.92) torna-se:

$$F_d = \frac{1}{2} K [(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + (\vec{\nabla} \times \vec{n})^2] \quad . \quad (2.93)$$

As equações (2.92) e (2.93) descreve a deformação do eixo diretor $\vec{n}(r)$ em um volume de CLN (cristal líquido nemático), sendo que uma descrição completa deve incluir as contribuições superficiais da densidade de energia livre, então, a densidade de energia total deverá ser

$$F'_d = F_d + F_{\text{superfície}} \quad , \quad (2.94)$$

onde o termo da energia superficial, depende do tratamento da superfície.

Assim a configuração de equilíbrio de um CLN é obtida pela minimização da energia livre total do sistema^[2]:

$$F_{total} = \int F'_d dv . \quad (2.95)$$

Na presença de um campo externo aplicado, termos correspondentes serão adicionados à expressão da energia livre total.

Na condição de paredes rígidas (“*hard-boundary*”) em que as moléculas de CL estão fortemente ancoradas na superfície e não respondem a perturbação de campos aplicados, como na **Figura 2.14**. A energia superficial deve então ser considerada como uma constante, dessa maneira, as interações superficiais não entram nas equações dinâmicas que descrevem o efeito de um campo induzido em um CLN.

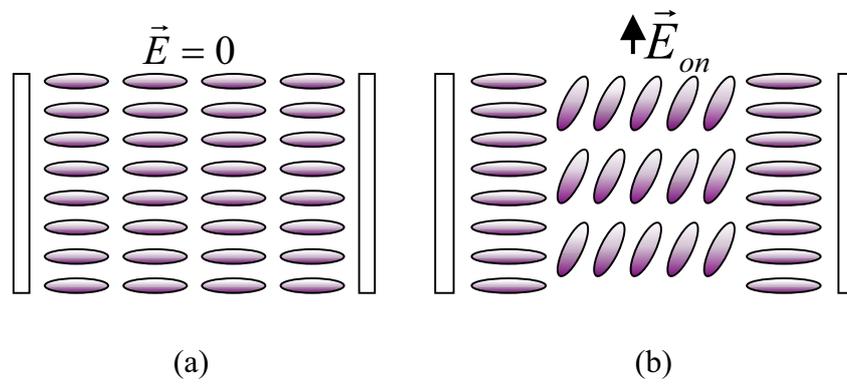


Figura 2.14-CLN homeotrópico com forte ancoramento superficial; (a) campo externo desligado; (b) campo externo ligado – apenas o eixo diretor do volume é deformado.

Se as moléculas não estão fortemente ancoradas na superfície (**Figura 2.15**), na chamada condição de paredes flexíveis (“*soft-boundary*”), um campo aplicado deverá perturbar a orientação das moléculas nas superfícies da célula.

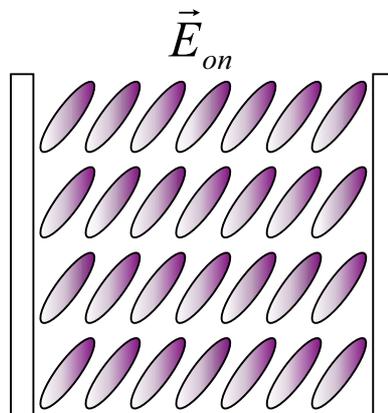


Figura 2.15- Condição “*Soft-Boundary*”. Sob a ação de um campo aplicado, tanto o eixo diretor, \vec{n} das superfícies quanto o eixo diretor do volume são distorcidos.

Quando um CLN é confinado em uma pequena cavidade esférica, surge uma variedade de efeitos como resultado da interação entre as interações de ordem nas superfícies das paredes da cavidade, e as energias de deformação elástica do cristal líquido dentro da cavidade^[23]. As mudanças mais observáveis estão ligadas à natureza das transições nemático–isotrópico, a configuração do diretor dentro da cavidade e à variação do ângulo no qual as moléculas estão ancoradas nas paredes das cavidades.

A equação (2.88), que define a energia livre para CLN em geometrias confinadas (casos nos quais os PDLs são incluídos) pode ser assim reescrita^[23]

$$F = \frac{1}{2} \int \left[K_{11} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + K_{22} (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + K_{33} (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 \right] dV - \frac{1}{2} \int \varepsilon_0 \Delta \varepsilon (\vec{E}' \cdot \vec{n})^2 dV + \frac{1}{2} \int W_0 \sin^2(\theta - \theta_0) dA \quad (2.96)$$

Os primeiros termos são a contribuição usual, já vista anteriormente, das deformações “*splay*”, “*twist*” e “*bend*” à energia livre, e K_{ii} são as constantes elásticas apropriadas, proporcionais a S^2 . O quarto termo está presente quando existe um campo elétrico aplicado, $\vec{E} = \vec{E}'$ é o campo local no interior da gota e $\Delta \varepsilon$ é a anisotropia da constante dielétrica. O termo final está relacionado à contribuição superficial no qual W_0 é a intensidade de ancoramento superficial; θ e θ_0 são os ângulos de ancoramento atuais e preferenciais, respectivamente.

Outras contribuições para a energia livre, tais como os termos “*sandle-splay*” (K_{22} e K_{24}) e o termo “*splay-bend*” (K_{13}), podem ser reduzidos a termos de superfície e negligenciados^[23].

Para casos em que as moléculas “preferem” estarem ancoradas perpendicularmente à superfície e na ausência de um campo aplicado, a minimização da equação (2.96) define a energia livre total de uma gota da ordem de^[23] $8\pi K_{11} R$, onde R é o raio da cavidade. Se as moléculas estiverem orientação normal em todos os pontos da superfície, as forças de ancoramento não aparecerão na equação (2.96). Uma estrutura alternativa para o ancoramento perpendicular é a configuração axial, mostrada na figura 1.15(a). A energia livre para essa estrutura, contém termos elásticos e termos de superfície, sendo definida em função da razão: R/d_e , em que $d_e = K/W_0$ é o comprimento de extrapolação superficial e a constante $K = (K_{11} + K_{33})/2$ é a constante elástica média para a estrutura axial. Nesse caso, a minimização da equação (2.96) é realizado numericamente, resultando em linhas de defeito equatorial que torna a estrutura axial instável em ancoramentos fortes (o que não ocorre em ancoramentos fracos), onde a diminuição da razão R/d_e torna a estrutura mais e mais alinhada. A transição de uma configuração para a outra pode ser induzida por um campo elétrico ou por variações na temperatura.

A configuração axial torna-se mais estável quando^[23] $R/d_e < 18,2$, como mostrado na **Figura 2.16**. A **Figura 2.17** mostra regiões de estabilidade para as configurações radial e axial, determinadas a partir da minimização da energia livre na presença de campo elétrico.

Se um campo elétrico for aplicado, as energias livres podem ser novamente calculadas para as duas configurações nemáticas do diretor. O tipo de configuração é governada pelo raio, R , da gota, o comprimento de extrapolação superficial d_e , os efeitos do campo elétrico \vec{E} e o comprimento de coerência elétrica ξ , onde $\xi = (K/\Delta \varepsilon \varepsilon_0)^{1/2} / E'$.

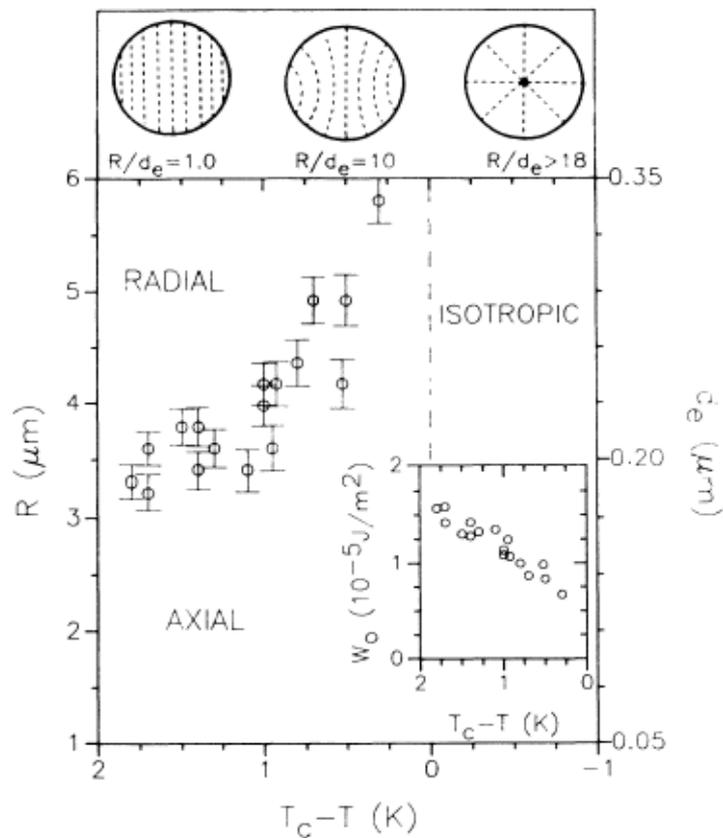


Figura 2.16-Transição das configurações de radial para axial, em função da temperatura para gotas de CLT E7 dispersas em uma matriz de poliuretano TU50A. O comprimento de extrapolação, d_e , é calculado, assumindo que a transição ocorra em $R/d_e = 18,2$. Em menor escala, a determinação das forças de ancoramento, W_0 , em função da temperatura^[23].

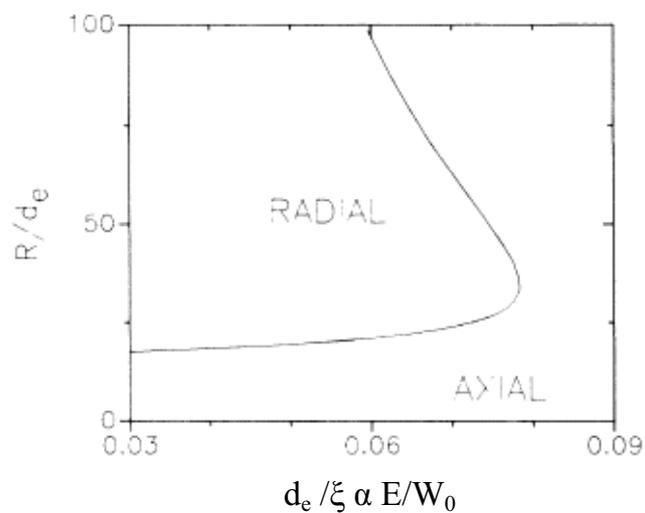


Figura 2.18 - Regiões de estabilidades determinadas a partir da minimização das energias livres para as configurações radial e axial.

3 – DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

3.1 – Preparação e Caracterização das Amostras

3.1.1 – Cristais Líquidos Termotrópicos (CLT)

Utilizamos em nossos experimentos, o CLT (cristal líquido termotrópico) E7 (Merck), que se apresenta na fase nemática calamítica em temperatura ambiente e é constituído por uma mistura eutética (transição nemático-isotrópico ocorre a temperatura constante) composta basicamente por quatro tipos de cristal líquido, cujas formulações moleculares e concentrações encontram-se apresentadas na **Figura 3.1** ^[2].

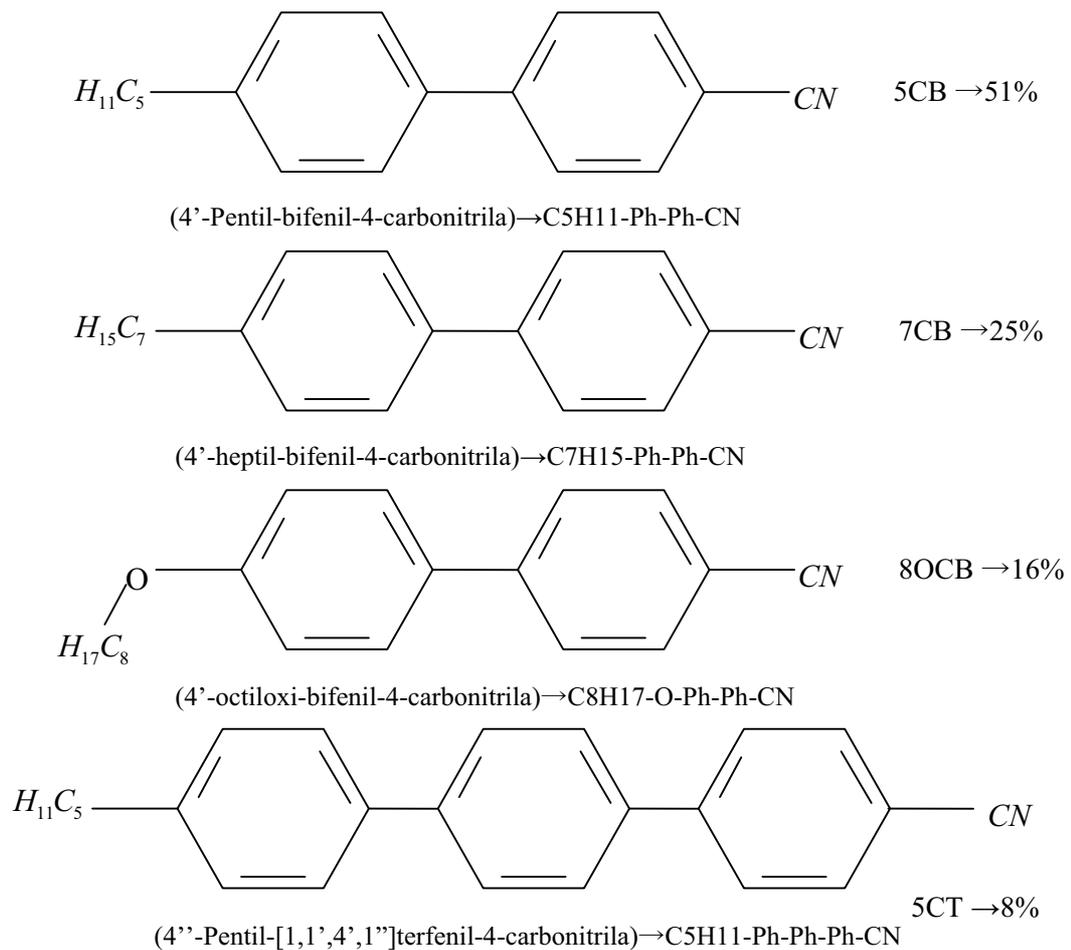


Figura 3.1-Moléculas que compõem o CLN E7 – pode-se observar suas característica fortemente polar, conferidas pelo grupo CN.

Algumas propriedades físicas do CLT E7:

Ponto de transição nemático-isotrópico: 58°C

Anisotropia óptica Δn (20°C e 589,3nm):0,2255

n_e (20°C e 589,3nm):1,7472

n_o (20°C e 589,3nm):1,5217

3. 1.2 – Cristais Líquidos Liotrópicos (CLL)

Foram utilizados cristais líquidos liotrópicos à base de Laurato de Potássio (KL), decanol (DeOH) e Água, em concentrações específicas a fim de obter-se cristal líquido liotrópico em duas fases pré-determinadas: N_c (nemático calamítico) e ISO (isotrópico).

Para cada fase, foram usadas as seguintes concentrações em peso:

- *ISO*

Laurato de Potássio (KL): 27,39%

Decanol (DeOH): 6,27%

Água destilada e deionizada (H_2O): 66,34%

- *N_c*

Laurato de Potássio (KL): 29,40%

Decanol (DeOH): 6,627%

Água destilada e deionizada (H_2O): 64%

Foi utilizado também, um CLL à base de Laurato de Potássio (KL), Cloreto de Decil Amônia (DaCl) e água com a seguinte concentração em peso:

- *N_c*

Laurato de Potássio (KL): 35,3%

Cloreto de decil-amônia (DaCl): 4%

Água destilada e deionizada (H_2O): 60,7%

O diagrama de fases de CLL (KL+ H_2O +DeOH) utilizado é mostrado na **Figura 3.2**^[24].

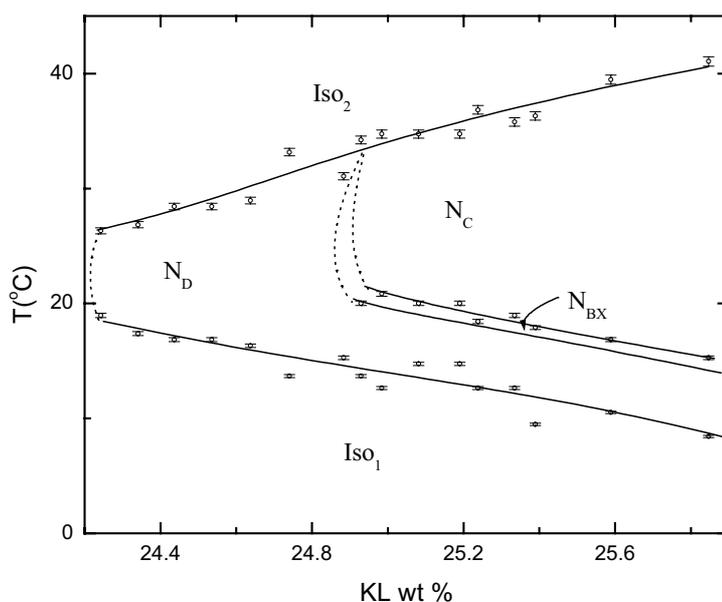


Figura 3.2- Diagrama de fases do CLL a base de KL/DeOH/ H_2O .

3.1.3 – Cristal Líquido Disperso em Polímero (PDLC)

Para obtermos PDLC, utilizamos apenas o polímero foto-sensível NOA65 (polímero de cura ultra violeta a base de Mercapto-Ester e monômeros de acrilato), tanto para CLT quanto para CLL.

Para cristais líquidos termotrópicos, utilizamos concentrações diferentes na mistura CLT-polímero, com a finalidade de se obter uma concentração ideal para minimizar o potencial de acionamento e os níveis de transparência e translucidez e, além disso, obtermos uma relação entre a forma das gotas e a concentração dos componentes do PDLC baseando-se na hipótese de que quanto maior a proporção de CL, maior o tamanho das gotas no interior da matriz polimérica, para uma temperatura constante ^[25]. A preparação de PDLC se deu da seguinte maneira:

1. Medimos a massa do polímero e em uma balança de precisão;
2. Adicionamos cuidadosamente CL no recipiente (tubo de ensaio) contendo o polímero até obter a massa de CL desejada.
3. Agitamos a mistura em um agitador automático por quarenta minutos (em intervalos de cinco minutos para não gerar stress mecânico no agitador), tempo necessário para se obter uma mistura bastante homogênea.

Observamos que, embora a mistura estivesse homogênea, a agitação provocava a formação de várias bolhas de ar, o que seria indesejável, para se realizar medidas de transmitância e espectroscopia dielétrica. A solução encontrada foi manter a amostra em repouso por um determinado tempo (aproximadamente oito horas) e, além disso, abaixamos a temperatura (colocamos a amostra em uma geladeira) para que se houvesse uma “pré” separação de fases, supondo que as gotas de CL seguiriam uma tendência de se agruparem mesmo antes de submeter os monômeros à polimerização.

Colocar a amostra em um ambiente de temperatura baixa, além de funcional, nos levou a concluir que uma mistura CLT-polímero poderia ser produzida e armazenada em um local refrigerado e ser polimerizado em até 30 dias depois e mesmo assim o PDLC seria formado.

Após deixarmos em repouso, introduzimos a mistura entre duas placas de vidro recobertas com um filme de material condutor e transparente (SnO_2 dopado com Flúor FTO - Fluorine Tin Oxide) para experimentos de transmitância e introduzimos entre lamínulas de microscópio para microscopia óptica (as lâminas utilizadas para transmitância óptica eram muito espessa, maiores que o limite de distancia focal das lentes do telescópio, dificultando a visualização das gotas de CL aprisionadas na matriz polimérica).

Utilizamos então, para produzir filmes de PDLC, o método de “Separação de fases induzida por foto – polimerização (PIPS)”.

Este método consiste na produção de uma solução que ainda não está polimerizada e cuja polimerização é foto-ativada (por UV, por exemplo), com um cristal líquido, formando uma solução homogênea.

Após o início da polimerização, o cristal líquido torna-se insolúvel e por isso começa a agrupar-se em pequenas gotas que surgem dispersas no polímero. Com a solidificação, as gotas deixam de se mover no polímero, ficando assim “aprisionadas”, formando o PDLC.

Neste caso, dois fatores são importantes para a formação do composto, a temperatura, que afeta a velocidade de polimerização e por isso a taxa de dispersão e solubilidade do cristal líquido no polímero; e as proporções do material utilizado que influenciam diretamente, da mesma forma que a temperatura, no tamanho das gotas de

cristal líquido disperso^[25]. Colocamos as amostras, já entre duas lâminas de vidro planas e paralelas, em uma câmara UV (esquemáticamente descrita na próxima seção) mantendo-as em média quinze minutos para que se houvesse polimerização. A câmara UV foi construída utilizando-se quatro lâmpadas fluorescentes do tipo “luz negra” de 20W de potência cada, colocadas em uma caixa de madeira e protegidas por uma placa de vidro de 5mm de espessura. Durante as polimerizações, foi necessário retirar a placa de vidro, pois a mesma estava dificultando a polimerização, provavelmente, por absorver grande parte da radiação UV emitida pela lâmpada.

A maior parte das amostras polimerizadas apresentou algumas bolhas de ar em seu interior, o que constitui um problema de engenharia, já o método de preenchimento das células não é muito bom (uma quantidade da mistura é colocada em uma lâmina e outra lâmina é colocada em cima). Inicialmente, tentamos usar como espaçadores filmes adesivos do tipo “contact” (utilizados para encapar livros, por exemplo) e a espessura do filme eram obtidos medindo-se, com um micrometro, a espessura de cada lâmina e a espessura das duas lâminas separadas pelo filme de PDLC, a diferença deveria ser então a espessura do filme. Usamos também simplesmente o próprio filme de PDLC como espaçador, sem medidas prévias de suas dimensões, o que constitui um problema dado o fato de não podermos controlar a espessura do filme. Utilizamos ainda, como espaçadores, micro esferas de vidro, com diâmetro médio de 200 μ m, porem com muitas variações dimensionais. Outro problema está relacionado ao controle da área do filme de PDLC.

A amostra na qual se realizou a maior parte das medidas de transmitância e espectroscopia dielétrica foi construída no Centro de Pesquisas Renato Archer – CenPRA, durante o trabalho de pós doutoramento do professor Paulo Ricardo^[26]. Nessa amostra, a área, a espessura e a preparação do PDLC foram sistematicamente controladas por métodos industriais desenvolvidos pelo CenPRA. A amostra foi preparada em uma “sala limpa” para que não houvesse contaminação da mesma. A espessura foi determinada utilizando-se duas técnicas básicas, interferometria e microscopia óptica sendo controlada por espaçadores utilizados na confecção de mostradores (displays) de cristal líquido (LCD). A amostra foi colocada entre duas lâminas de vidro recobertas com SnO₂, nas quais foram gravadas por litografia, capacitores com placas de diferentes dimensões e geometria (três dimensões diferentes e duas geometrias diferentes - circulares e quadradas). A proporção CL – polímero nessa amostra foi de 50%-50%.

Na **Figura 3.3** é mostrado a fotografia de um mostrador de PDLC em três estados diferentes: (a) on; (b) off e (c) estado intermediário (transição on-off)

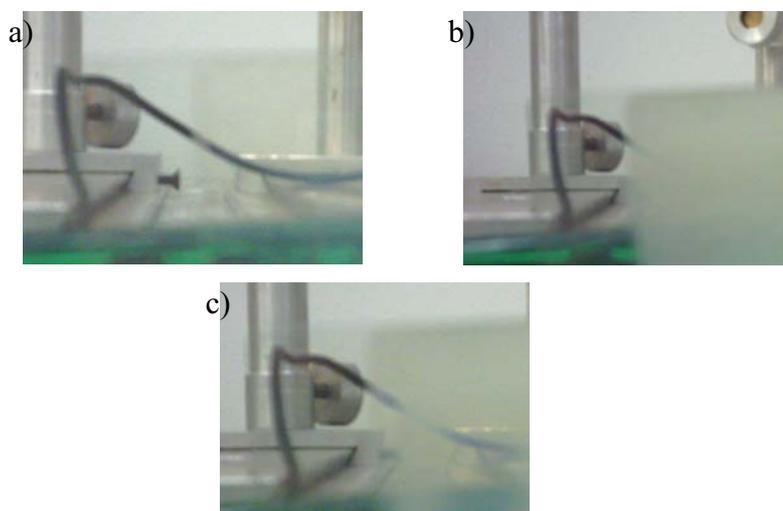


Figura 3.3 - PDLC nos estados: (a) on; (b) off e (c) estado intermediário

3.2 – Arranjos Experimentais

3.2.1 – Câmara de Polimerização UV

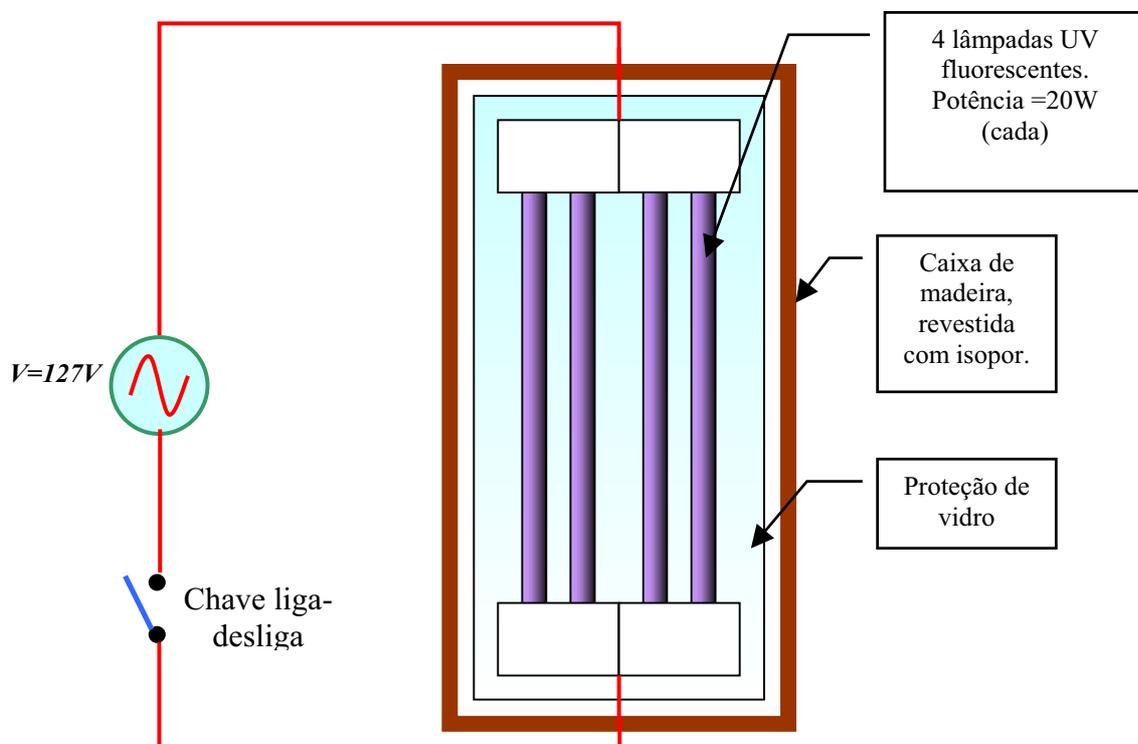


Figura 3.4–Câmara de polimerização UV desenvolvida no laboratório de CL doDFI/UEM para a produção de filmes de PDLC.

Na **Figura 3.4** temos a representação esquemática da câmara de cura ultravioleta desenvolvida para a polimerização dos filmes de PDLC. O maior problema apresentado foi um aquecimento interno, provocado pelos reatores e pelas próprias lâmpadas, a solução para diminuir o aquecimento que poderia provocar má formação das gotas de CL na matriz polimérica, foi canalizar vapor de nitrogênio líquido de forma a resfriar a câmara.

Outro inconveniente encontrado foi o fato de que a proteção de vidro absorvia uma grande quantidade de UV, resultando em um tempo de exposição maior. A solução foi a retirada da proteção de vidro na hora de fazer a polimerização do filme de PDLC.

3.2.2 – Arranjo Experimental para as Medidas do Índice de Refração (n) versus Temperatura (T)

As medidas do índice de refração (n) em função da temperatura foram feitas utilizando-se um “refratômetro de Abbe” cujo esquema é mostrado na figura abaixo.

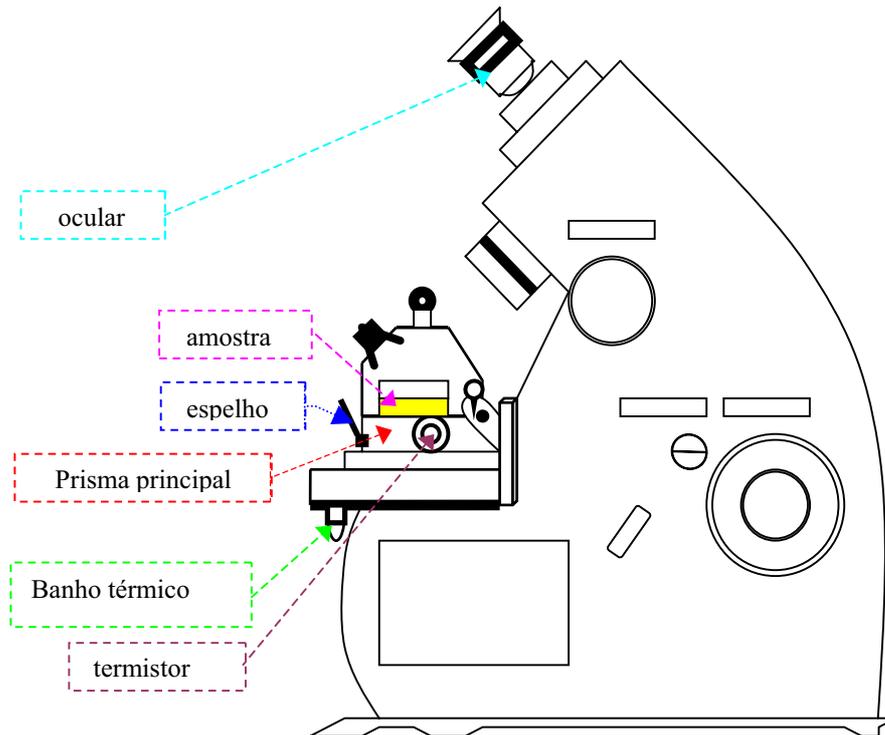


Figura 3.5-Refratômetro de Abbe utilizado para medir o índice de refração “n” em função da temperatura em um intervalo de 20 a 50°C.

3.2.3 – Aparato Experimental para a Medida de Transmitância Óptica

Para as medidas de transmitância óptica utilizamos um aparato experimental constituído por: laser de He-Ne ($\lambda=633\text{nm}$), gerador de pulsos, amplificador de onda quadrada (0V a 150V), osciloscópio digital, um polarizador (utilizado como redutor de intensidade), um colimador e um foto-diodo de resposta rápida (nano segundos).

O esquema do aparato experimental é ilustrado na **Figura 3.6**, e para melhor ilustração apresentamos a **Figura 3.7**.

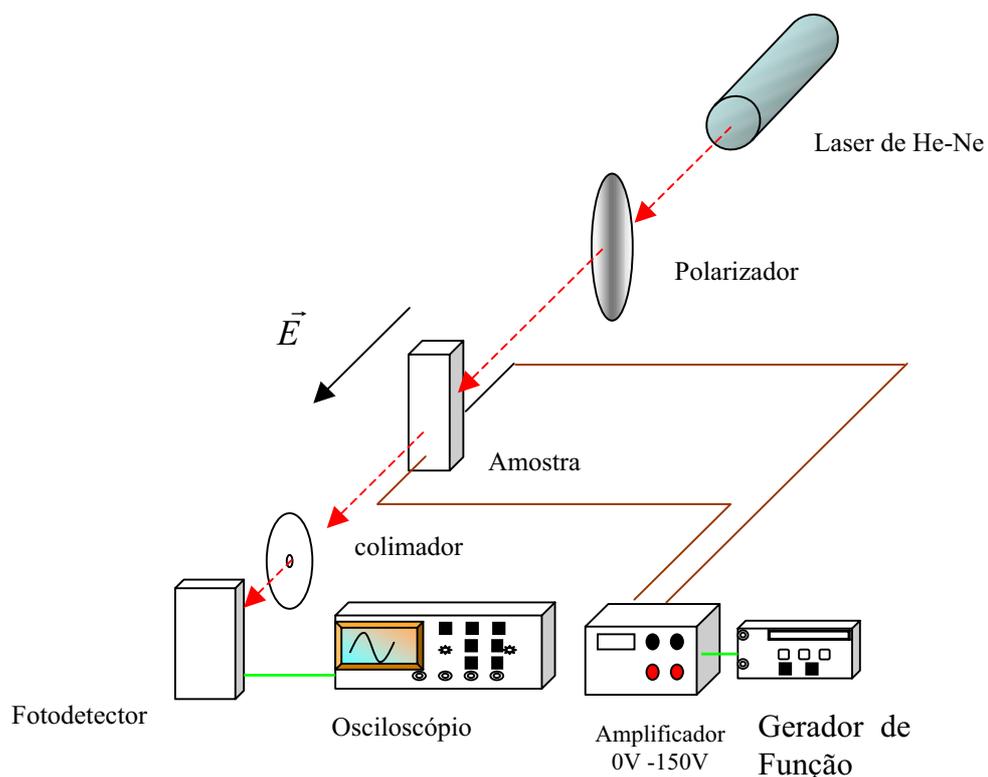


Figura 3.6-Aparato experimental utilizado para medidas de transmitância óptica.

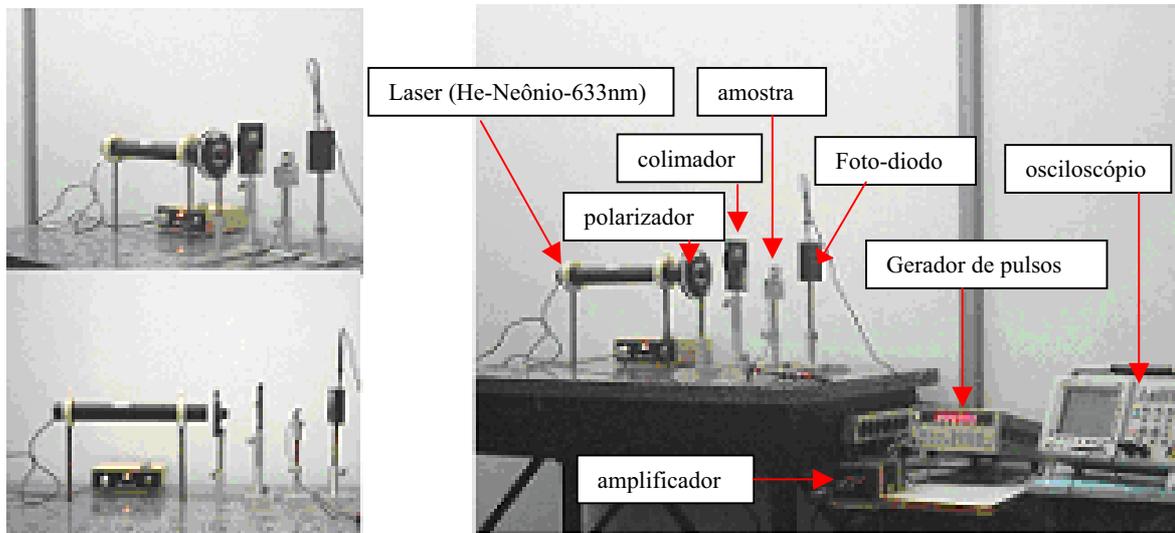
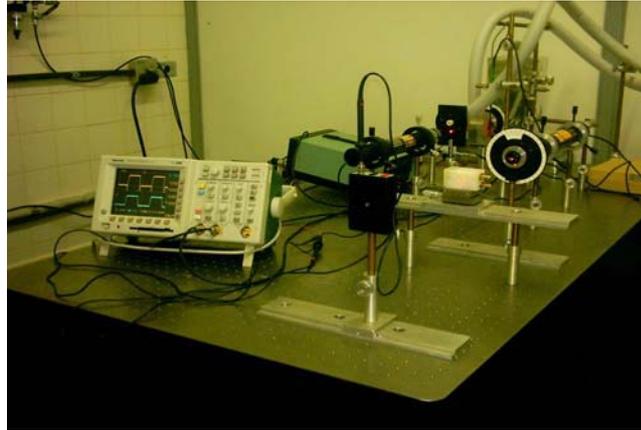


Figura 3.7 -Fotografias do aparato experimental utilizado para medidas de transmitância óptica.

3.2.4 – Porta Amostra para Medidas de Permissividade Elétrica.

Foram construídos capacitores constituídos de dois substratos de vidro recobertos com filme de SnO_2 com espessura de aproximadamente 200nm . O SnO_2 é depositado sobre os substratos de vidro pela técnica de decomposição de vapores. Em um dos substratos foram gravados, através do processo de fotolitografia, capacitores com áreas controladas em duas geometrias diferentes: retangular e circular. As áreas para as duas geometrias foram (**figuras 3.8, 3.9 e 3.10**):

$$A1=A4=43,59\text{mm}^2$$

$$A2=A5=29,06\text{mm}^2$$

$$A3=A6=14,53\text{mm}^2$$

As **Figuras 3.8 e 3.9** mostram uma representação esquemática do fotolito e da máscara utilizada para gravação no vidro. A **Figura 3.8** mostra um desenho esquemático^[26] do capacitor utilizado nas medidas de impedância e permissividade elétrica.

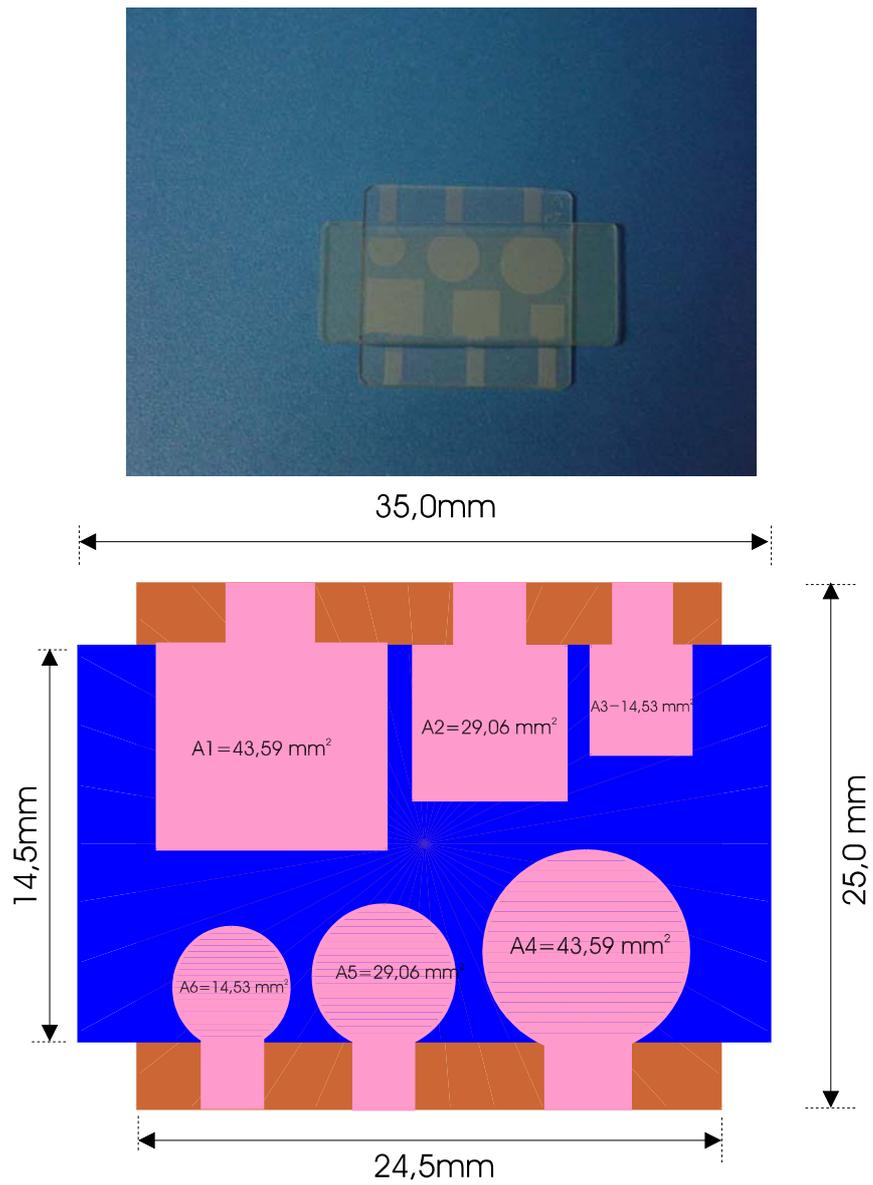


Figura 3.8-Representação esquemática dos fotolitos dos capacitores^[26]; áreas no sentido horário: $A1=A4=43,59\text{mm}^2$, $A2=A5=29,06\text{mm}^2$, $A3=A6=14,53\text{mm}^2$.

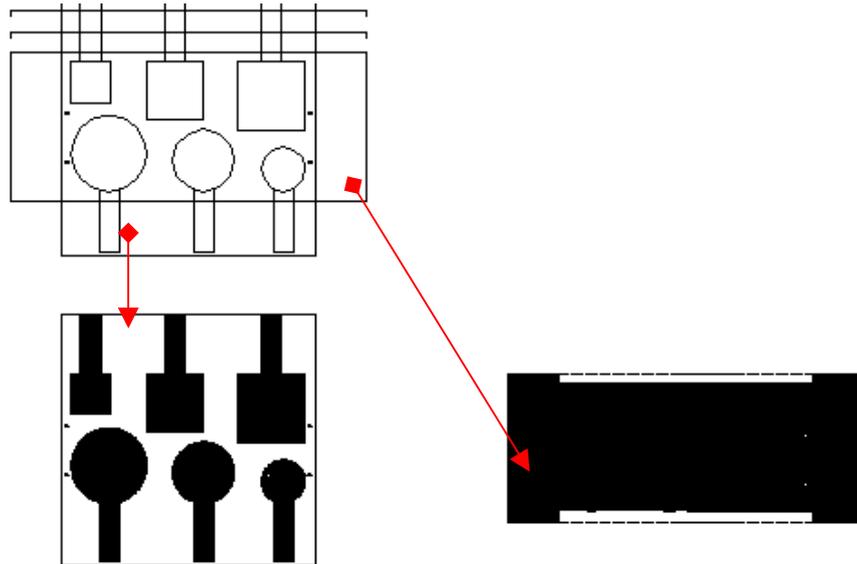


Figura 3.9 - Máscara dos capacitores^[26]; áreas no sentido horário: $A_1=A_4=43,59\text{mm}^2$, $A_2=A_5=29,06\text{mm}^2$, $A_3=A_6=14,53\text{mm}^2$.

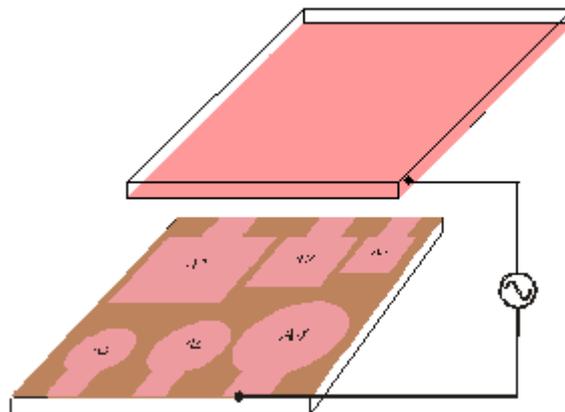


Figura 3.10 - Representação esquemática dos capacitores utilizados para medida de impedância e permissividade elétrica^[26]; áreas no sentido horário: $A_1=A_4=43,59\text{mm}^2$, $A_2=A_5=29,06\text{mm}^2$, $A_3=A_6=14,53\text{mm}^2$.

3.2.5 – Circuito Elétrico para Medidas de Espectroscopia Dielétrica

Os capacitores foram ligados em série com um resistor comercial de $1000\ \Omega$ cuja tolerância era de 2%, através de conectores de display. Ao circuito RC foram aplicadas tensões entre 20mV e 5V , e a resposta no capacitor foi detectada utilizando-se um *Lock-in*. A **Figura 3.11** mostra a representação do circuito elétrico utilizado para as medidas de espectroscopia dielétrica utilizando o *Lock-in*.

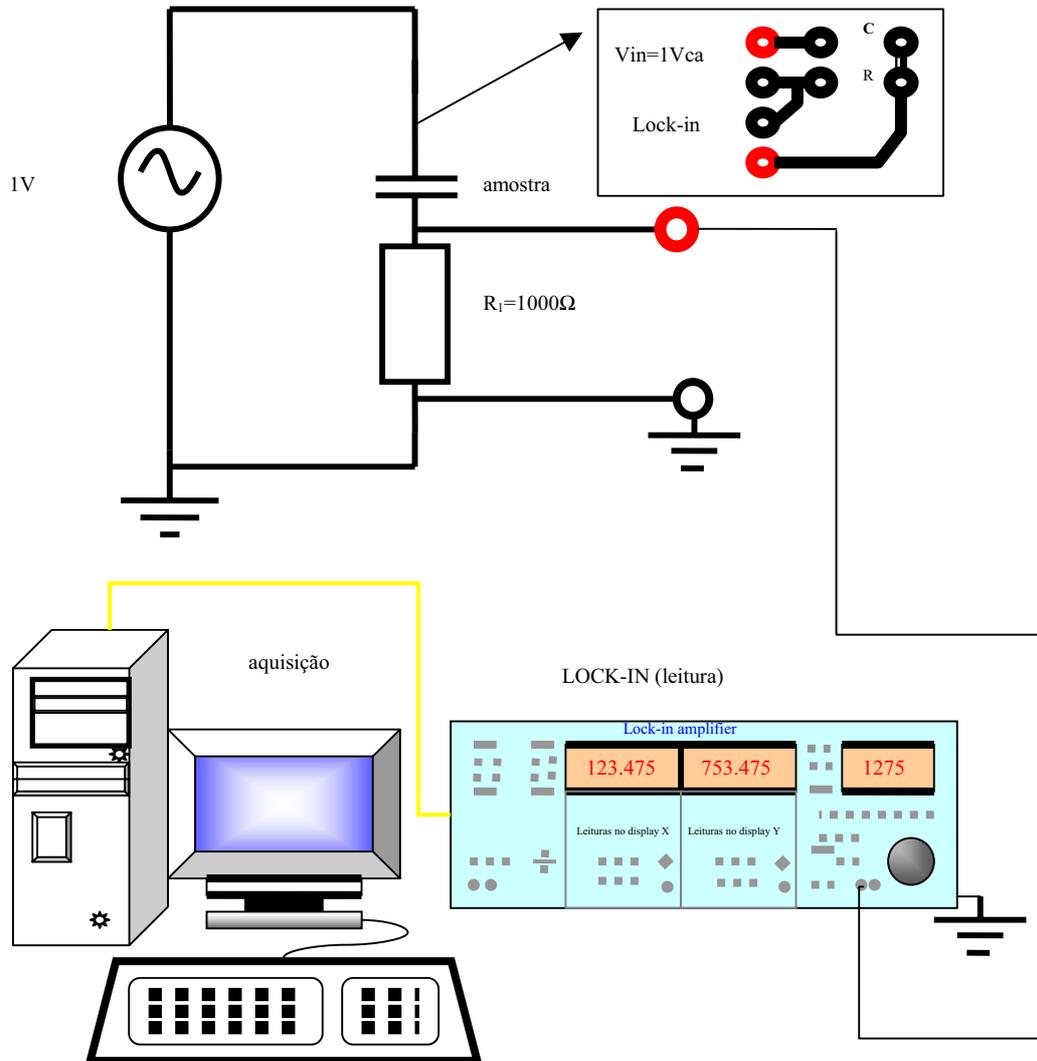


Figura 3.11 -Circuito para medidas de espectroscopia dielétrica e sistema de aquisição com o amplificador Lock-in.

Para que fosse realizada a aquisição de dados, foi desenvolvido um programa (Apêndice I) em linguagem “Pascal”(delphi) cuja tela de aquisição é mostrada na **Figura 3.12**.



Figura 3.12-Programa de aquisição de dados desenvolvido para o amplificador Lock-in.

A tensão aplicada $V = V_0 \text{ sen } \omega t$ é a soma das tensões V_1 , no capacitor, e V_2 no resistor, assim

$$V = V_0 \text{ sen } \omega t = V_1 + V_2 . \quad (3.1)$$

Num circuito RC em série, a corrente no capacitor e no resistor deve ser a mesma, logo

$$C \frac{dV_1}{dt} + \frac{V_1}{R_0} = \frac{V_2}{R} , \text{ com } R=R_1 \quad (3.2)$$

onde C é a capacitância e R_0 é a resistência elétrica associada ao dielétrico.

Combinando as equações (3.1) e (3.2), podemos obter a seguinte equação diferencial em função de V_2 e R :

$$\frac{dV_2}{dt} = -\frac{(R + R_0)V_2}{R_0 RC} + V_0 \omega \cos(\omega t) + \frac{V_0}{R_0 C} \text{ sen}(\omega t) . \quad (3.3)$$

Com o auxílio de um programa (“*Mathematica*”, por exemplo), essa equação diferencial pode ser facilmente resolvida.

Resolvendo a equação diferencial acima encontramos que:

$$V_2(t) = \frac{C R V_0 \omega R_0^2}{(R + R_0)^2 + (R R_0 \omega C)^2} \cos(\omega t) + \frac{V_0 R [(R_0 \omega C)^2 + 2R + R_0]}{(R + R_0)^2 + (R R_0 \omega C)^2} \text{ sen}(\omega t) . \quad (3.4)$$

As leituras realizadas no *Lock-in*, são referentes ao valor da tensão eficaz medida no resistor (termo que aparece multiplicando por $\cos(\omega t)$ na equação (3.4)) enquanto o termo que multiplica $\text{sen}(\omega t)$ está associado a corrente de deslocamento.

Assim, poderemos encontrar os valores de $R_0(\omega)$ e $C(\omega)$ variando-se a frequência.

De acordo com o manual de operações do *Lock-in*, as amplitudes do sinal serão dadas por^[27]

$$Y = V_{\text{sinal}} \text{sen}(\omega t) \quad (3.5)$$

e

$$X = V_{\text{sinal}} \cos(\omega t) , \quad (3.6)$$

onde Y e X são as leituras dos mostradores do *Lock-in*.

Se compararmos equações (3.5) e (3.6) com a equação (3.4) (fazendo $V_{\text{lock-in}} = X + Y$) temos, por comparação que

$$X = \frac{V_0 R [R(\omega R_0 C)^2 + 2R + R_0]}{(R + R_0)^2 + (\omega R_0 C R)^2} \quad (3.7)$$

e

$$Y = \frac{V_0 R \omega R_0^2 C}{(R + R_0)^2 + (\omega R_0 C R)^2} . \quad (3.8)$$

Tal que, os valores de R_0 e C poderão ser obtidas resolvendo-se um sistema dado pelas equações (3.7) e (3.8). Temos então que

$$C = \frac{V_0 Y}{R \omega (V_0^2 - 2V_0 X + X^2 + Y^2)} \quad \text{e}$$

$$R_0 = \frac{R(V_0^2 - 2V_0 X + X^2 + Y^2)}{V_0 X - X^2 - Y^2} . \quad (3.9)$$

Sendo assim, com esta técnica obtemos os valores da permissividade elétrica complexa de forma indireta, aplicando as equações 3.11 e 3.13.

A capacitância será dada por

$$C = \frac{\varepsilon_0 K' A}{d} , \quad (3.10)$$

onde $\varepsilon_0 K'$ será a permissividade elétrica real do dielétrico medido, sendo então descrita por ε' . A constante K' , também é conhecida como permissividade elétrica real relativa, ε_r' . “ d ” é a distância que separa as placas e “ A ” é a área das placas.

Portanto,

$$\varepsilon' = \frac{dC}{A} . \quad (3.11)$$

A componente imaginária da permissividade elétrica relativa, também conhecida como fator de perda dielétrica poderá ser determinado se^[11]

$$g_r = \varepsilon_0 \omega K'' \quad (3.12)$$

onde g_r é a condutividade real e efetiva do material e K'' é a constante dielétrica imaginária do material. Como g_r é a condutividade, a resistividade do material será dada por:

$$g_r = \frac{1}{\rho} \quad e \quad K'' \varepsilon_0 = \frac{1}{\omega \rho} .$$

Considerando $K'' \varepsilon_0 = \varepsilon''$, temos $\varepsilon'' = \frac{1}{\omega \rho}$. Usando a Segunda Lei de Ohm, temos:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad e \quad \rho = \frac{RA}{l} .$$

Como estamos tratando do material dielétrico no interior do capacitor, diremos então que “ l ” é a distância “ d ” entre as placas, ρ é a resistividade do meio (note que estamos fazendo uma aproximação tal que o material obedeça a Segunda Lei de Ohm, o que não é necessariamente verdadeiro, levando-se em consideração o comportamento não linear e dependente do campo elétrico, assumido pelas gotas de CL aprisionadas na matriz polimérica). “ A ” será a área do capacitor e “ R ” a resistência R_0 do meio. Temos por fim que:

$$\varepsilon'' = \frac{d}{AR_0 \omega} . \quad (3.13)$$

A faixa de frequência em que obtivemos medidas com o Lock-in foi de 100mHz até 100KHz, porém, só obtivemos medidas confiáveis para frequência acima 1Hz.

As primeiras medidas apresentaram ruídos muito intensos em 60Hz (frequência da rede) e 120Hz (frequência do reator das lâmpadas fluorescentes do laboratório). Para que se resolvesse o problema, os dados foram coletados com a luz apagada, e uma Gaiola de Faraday foi construída utilizando-se papel alumínio. O problema em 120Hz foi resolvido, porém em 60Hz persistiram os ruídos, com intensidade bastante reduzida, o que nos levou a acreditar que os ruídos provenientes de interferência externa foram sanados. Deve-se ressaltar que os equipamentos utilizados (Lock-in e computador de aquisição) trabalham em uma frequência de 60Hz, sendo assim, tais ruídos foram associados ao equipamento utilizado.

3.2.6 – Montagem Experimental para Espectroscopia Dielétrica Utilizando Ponte de Impedância Solartron SI1260

Para determinarmos se a técnica de espectroscopia dielétrica com o uso do Lock-In era mesmo funcional, decidimos realizá-la utilizando outro método, porém agora, com o uso de um equipamento construído com essa finalidade (o que não é o caso do Lock-in). Veremos no capítulo 4, que os dados obtidos com o uso do Lock-in são bastante coerentes com os dados obtidos com a ponte “Solartron 1260”, o que realmente comprovou que as

medidas realizadas com o Lock-in são confiáveis, tendo como inconveniente o fato de que a faixa de frequências permitidas pelo Lock-in é restrita de 10mHz a 100KHz , ao passo que a ponte *Solartron* realiza medidas em uma faixa de alguns micros hertz, até 32MHz , sendo bastante funcional para determinar os tempos de relaxação de substâncias que apresentam relaxação dipolar nesse intervalo de frequência. É válido ressaltar que ambas as técnicas são muito boas, cada qual em seu intervalo de frequência. A **Figura 3.13** mostra o aparato experimental utilizado para medidas de espectroscopia dielétrica utilizando a ponte **Solartron 1260**.

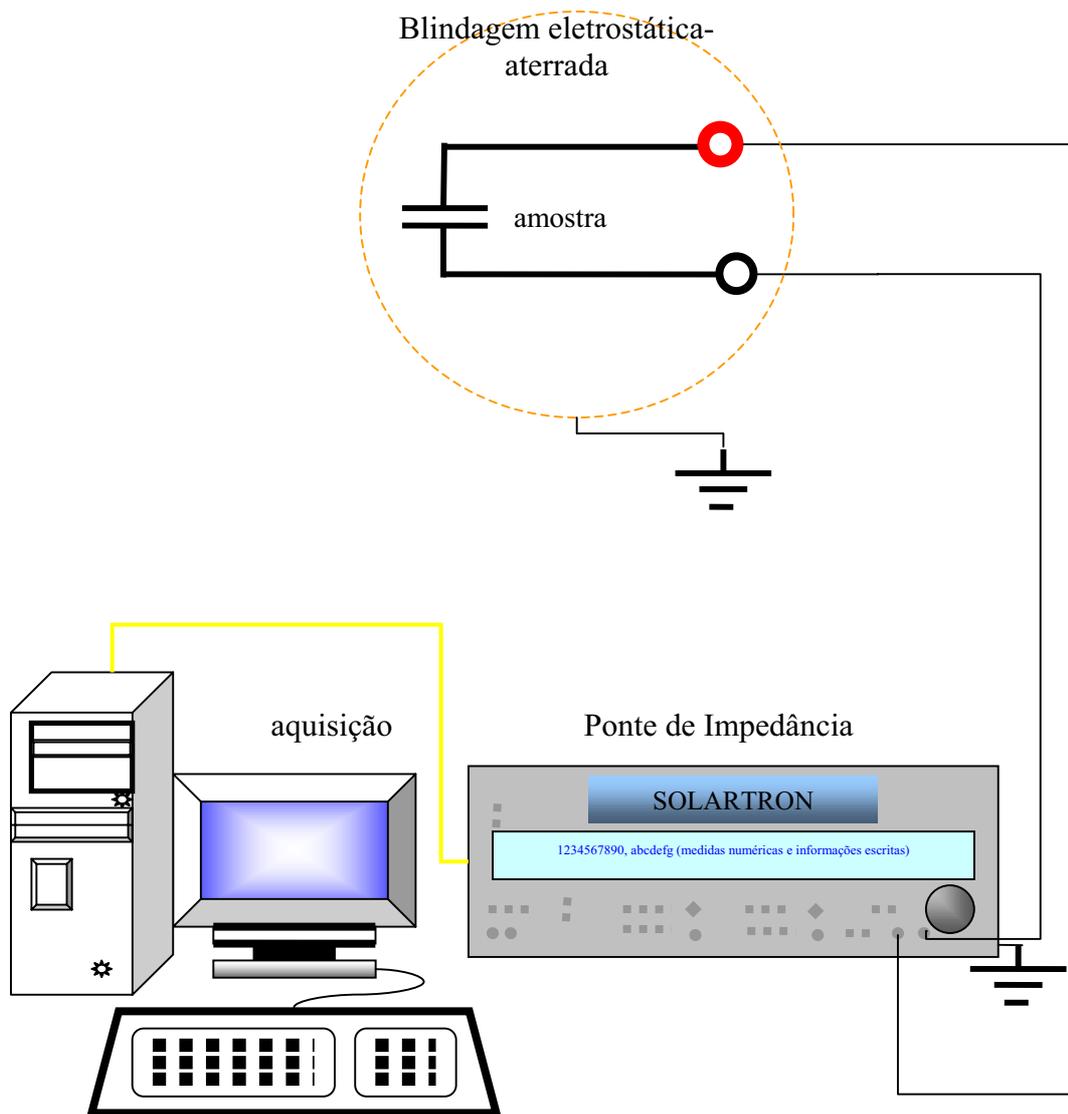


Figura 3.13 - Medidas de espectroscopia dielétrica e sistema de aquisição com Ponte Solartron.

As medidas com a ponte *Solartron* foram realizadas no “Centro de Pesquisas Renato Archer – CenPRA”, em Campinas, sob a supervisão da Professora Dra. Alaide Pellegrini Mammana e do engenheiro especialista em micro eletrônica Msc. Marcos Mamoru Hamanaka.

Com a finalidade de se obter um modelo elétrico, que pudesse ser aplicado a filmes de PDLCS, realizamos várias medidas em circuitos RC com capacitores e resistores

comerciais ligados em série e em paralelo, antes de realizarmos as medidas nos PDLC, CL e polímero.

Para que pudéssemos comparar as duas técnicas, o modelo elétrico escolhido para as medidas de impedância foi o mesmo modelo adotado com o lock-in (**Figura 3.10**), nesse caso, a resistência em série, será representada pela resistência do filme de SnO₂ depositado no substrato de vidro. A Técnica é bastante funcional e poderia se determinar inclusive o valor da resistência série do filme de SnO₂. Poderia determinar também o valor da resistência do eletrodo se o mesmo fosse constituído de outro.

O modelo elétrico adotado para medidas com a ponte de impedância foi o representado na **Figura 3.14** (mesmo modelo adotado para medidas com o Lock-In).

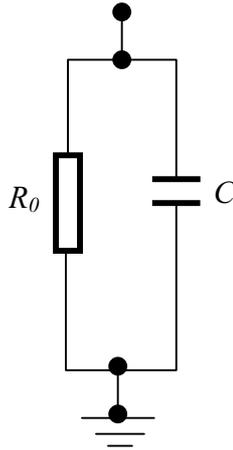


Figura 3.14 - Circuito elétrico equivalente (modelo aplicado para medidas com o Lock-in e a ponte de impedância).

A admitância complexa do circuito representado pela **Figura 3.14** será dada por:

$$Y = \frac{1}{R_0(\omega)} + i\omega C(\omega) . \quad (3.14)$$

A permissividade complexa poderá ser obtida assumindo que^[20]

$$Y = (\varepsilon''(\omega) + i\varepsilon'(\omega))\omega C_0 . \quad (3.15)$$

Logo, se associarmos as equações (3.14) e (3.15), teremos que:

$$\varepsilon^* = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega) = \frac{C(\omega)}{C_0} + i \frac{1}{\omega C_0 R_0(\omega)} . \quad (3.16)$$

Temos então da equação (3.16)

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{C(\omega)}{C_0} \quad \text{e} \quad \varepsilon''(\omega) = \frac{1}{\omega C_0 R_0(\omega)} . \quad (3.17)$$

Os valores de $C(\omega)$ e $R_0(\omega)$ são obtidos de forma direta pela ponte *Solartron*, sendo assim, as permissividades real e imaginária são determinadas indiretamente, como nas medidas utilizando o Lock-in.

4- RESULTADOS e DISCUSSÕES

4.1-Morfologia

Construímos amostras com diferentes concentrações CL/Polímero, a fim de observarmos a dependência da forma das gotas em função da concentração.

4.1.1 - PDLC com CLT

A **Tabela 4.1** mostra as concentrações (em peso) utilizada nas amostras analisadas.

Amostra (PIPS)	NOA 65 (% wt)	E7 (% wt)
Amostras 1, 2, 3 e 4	18,15	81,85
Amostra 6	21,15	79,85
Amostras 7, 8 e 9	27,15	72,85
Amostras 10, 11,12,13 e 15	21,06	78,94
Amostras 16,17 e 18	60	40
Amostra feita no CenPRA	50	50

Tabela 4.1 – Concentração de CL e polímero nas amostras analisadas.

Nas **figuras 4.1 a)** e **4.1 b)** pode-se observar a textura de uma amostra de PDLC produzida com a mesma concentração, porém com filmes de espessura diferentes, sendo a espessura de b) maior que a de a).

Em **a)** fica claro o aprisionamento de gotas de CL na matriz polimérica (pontos claros).

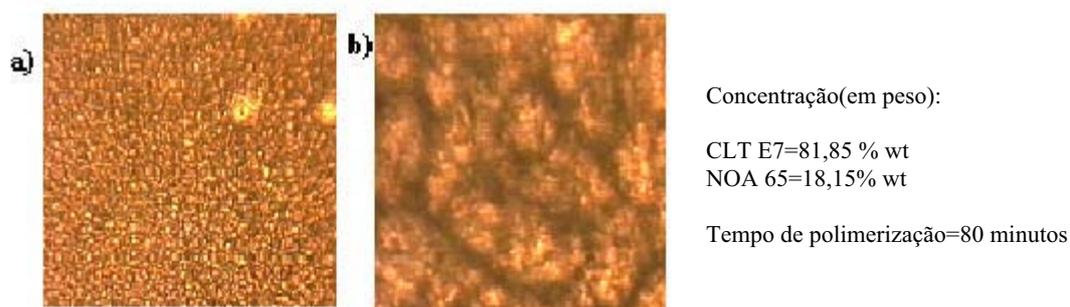
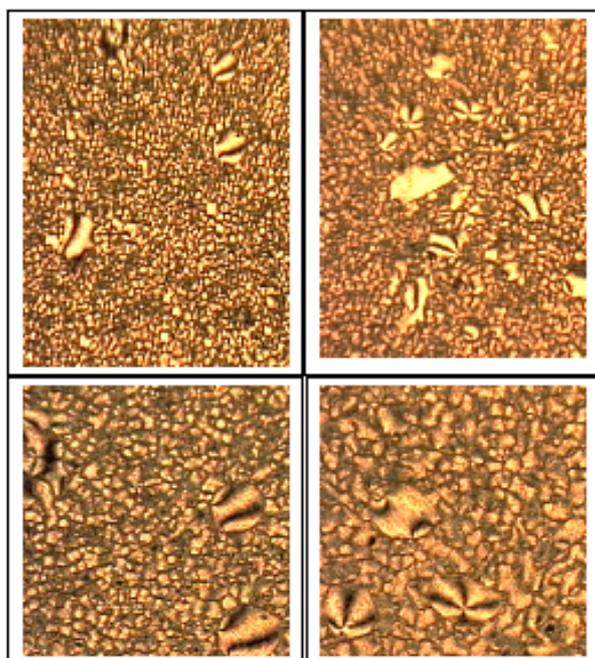


Figura 4.1 – Textura de PDLCs com CLT (E7+NOA 65);
microscopia óptica de luz polarizada($T=25^{\circ}$; ampliação=100x).
a) amostra 1; b) amostra 2.

A **figura 4.2** mostra um filme de PDLC, onde se pode observar gotas de CL relativamente grandes, ficando claro em algumas regiões que a configuração das moléculas de CL assumem uma configuração bipolar e em outras regiões, uma configuração de transição (prevista por [23] mostradas na figura 2.17, no capítulo 2). Nota-se, porém, na **Figura 4.3** que as gotas de CL aprisionadas não apresentam formas esférica (para essa concentração), evidenciado na amostra 4.



Concentração(em peso):

CLT E7=81,85 % wt

NOA 65=18,15% wt

Tempo de polimerização=80 minutos

Figura 4.2 – Textura de PDLCs com CLT (E7+NOA 65); microscopia óptica de luz polarizada ($T=25^{\circ}$; ampliação=100x-fotografias acima e 200x-fotografias abaixo). Amostra 3, em regiões diferentes.

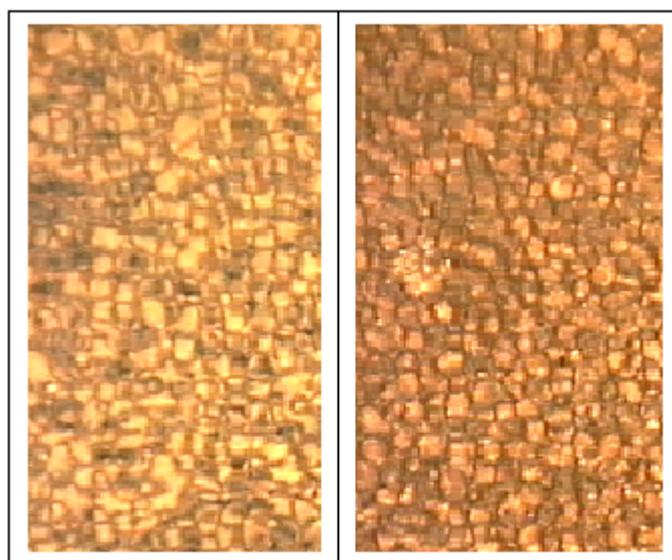


Figura 4.3 – Textura de PDLCs com CLT (E7+NOA 65); microscopia óptica de luz polarizada($T=25^{\circ}$; ampliação=500x). Amostra 4.

O aumento da concentração de polímero na mistura, faz com que as gotas formadas tenham uma tendência maior a ser esféricas como mostrado na **Figura 4.4**.

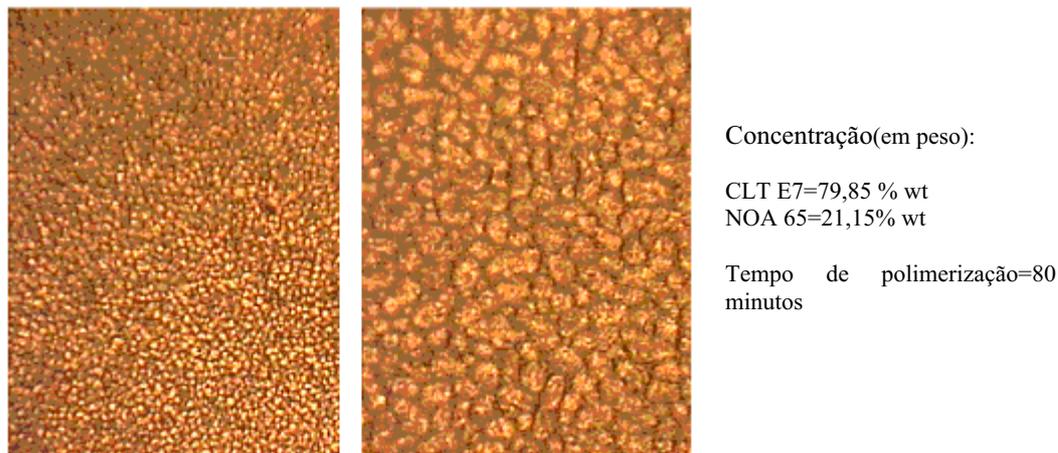


Figura 4.4 – Textura de PDLCs com CLT (E7+NOA 65); microscopia óptica de luz polarizada ($T=25^{\circ}$; ampliação=200x-esquerda e 100x-direita). Amostra 6.

Na **figura 4.5**, observamos que mesmo com regiões em que existe má formação de PDLC (regiões em que se observa mais uma vez que com a diminuição do raio das gotas, a configuração da mesma tende a ser axial), verifica-se que o tamanho das gotas diminui de forma sensivelmente, no entanto as gotas tendem a assumir uma forma mais esférica. Tal fato pode ser observado em fotografias ampliadas das amostras 8 e 9 (**Figura 4.6**), que foram caracterizadas com as mesmas concentrações da amostra 7.

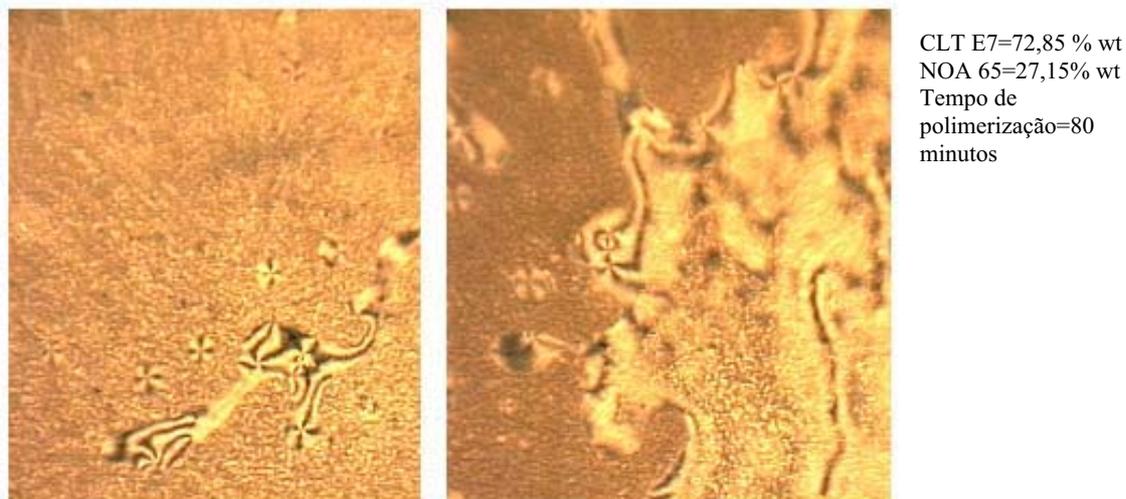


Figura 4.5 – Textura de PDLCs com CLT (E7+NOA 65); microscopia óptica de luz polarizada ($T=25^{\circ}$; ampliação=50x). Amostra 7.

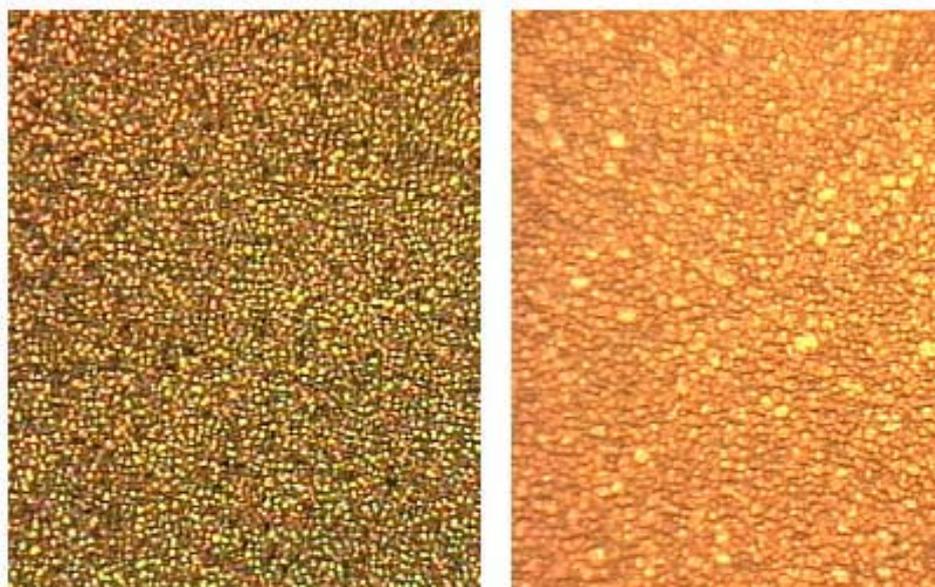
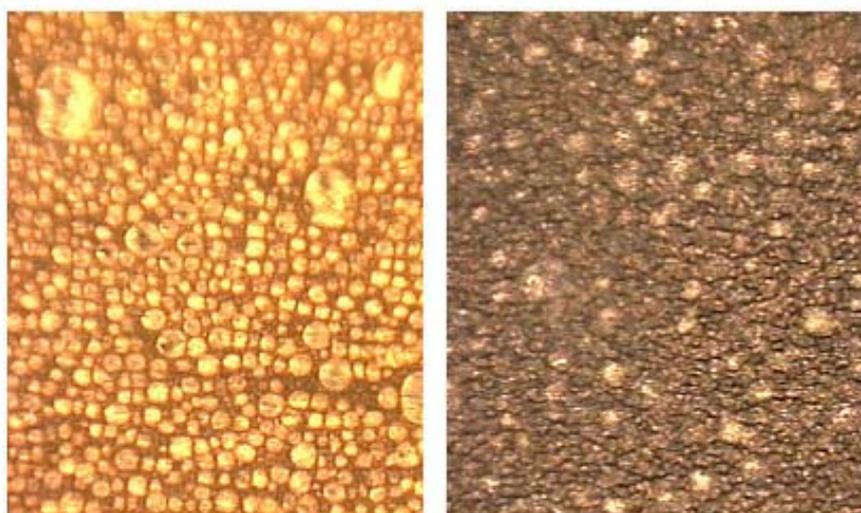


Figura 4.6 – Textura de PDLCs com CLT (E7+NOA 65); microscopia óptica de luz polarizada ($T=25^{\circ}$; ampliação=200x). Amostra 8 (esquerda) e amostra 9 (direita).

Um fato interessante, é que a amostra 9, embora tivesse as mesmas concentrações que as amostras 7 e 8, foi polimerizada apenas 10 dias depois, sendo que nesse período foi mantida em baixa temperatura (0°C), o que nos faz crer que a amostra poderia ser guardada em uma geladeira por vários dias sem precisar polimerizar, resultando na possibilidade de produção em larga escala sem a necessidade de se utilizar toda a mistura no mesmo dia.

As amostras 10 e 11 (**Figura 4.7**) foram caracterizadas com mesma concentração. Nota-se que o tamanho médio das gotas de CL é maior que o das amostras 8 e 9 nos leva a concluir que a dimensão das gotas dependem da concentração de polímero e CL na amostra.



CLT E7=78,94 % wt
NOA 65=21,06% wt

Figura 4.7 – Textura de PDLCs com CLT (E7+NOA 65); microscopia óptica de luz polarizada. Amostra 10 (esquerda) e amostra 11 (direita).

A **Figura 4.8**, mostra a textura de duas amostras de PDLC com a mesma concentração, polimerizadas em diferentes intervalos de tempo. (180 min. para a amostra 12 e 90 min. para a amostra 13). No caso da amostra 12, um tempo de polimerização longo aqueceu a amostra o que resultou em uma má formação na estrutura do PDLC.

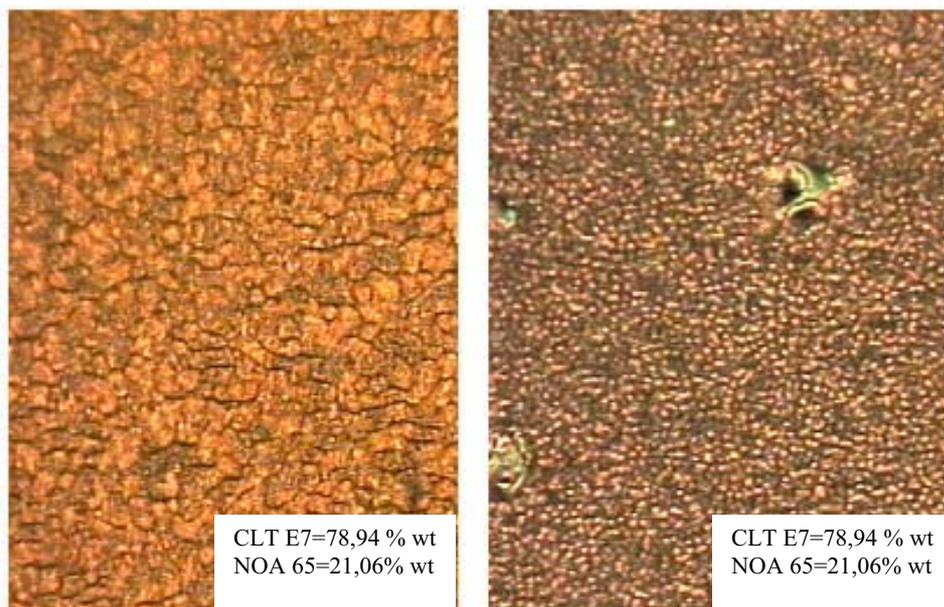


Figura 4.8 – Textura de PDLCs com CLT (E7+NOA 65); microscopia óptica de luz polarizada ($T=25^{\circ}$; ampliação=200x). Amostra 12 (esquerda) e amostra 13 (direita).

A mostra 15 (**Figura 4.9** - direita) foi produzida com a mesma concentração das amostras 10, 11 e 12, porem foi mantida em baixa temperatura por 30 dias, e não foi misturada novamente, antes da polimerização. Na amostra 16 (**Figura 4.9** - esquerda) fica bastante difícil identificar gotas de CL, utilizando microscopia óptica de luz polarizada.

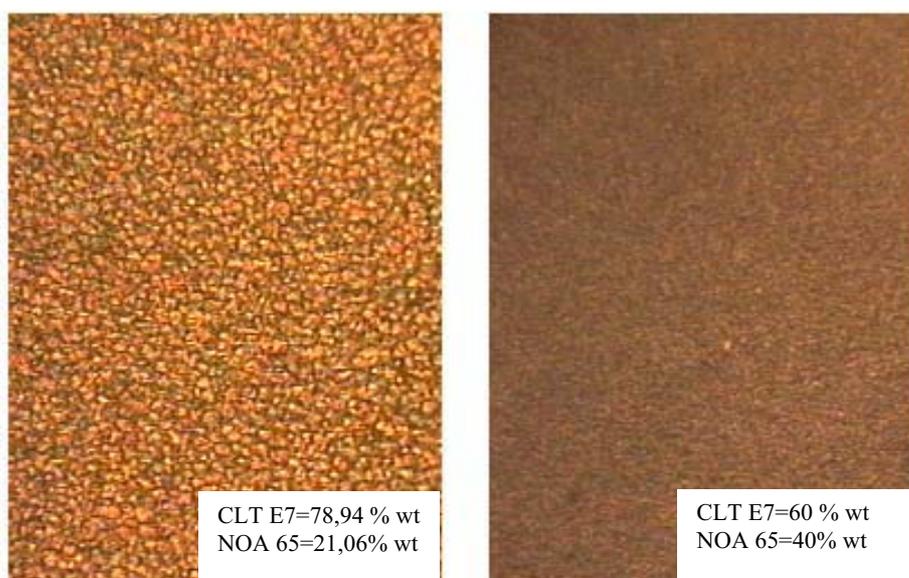


Figura 4.9 – Textura de PDLCs com CLT (E7+NOA 65); microscopia óptica de luz polarizada ($T=25^{\circ}$; ampliação=200x). Amostra 15 (esquerda) e amostra 16 (direita).

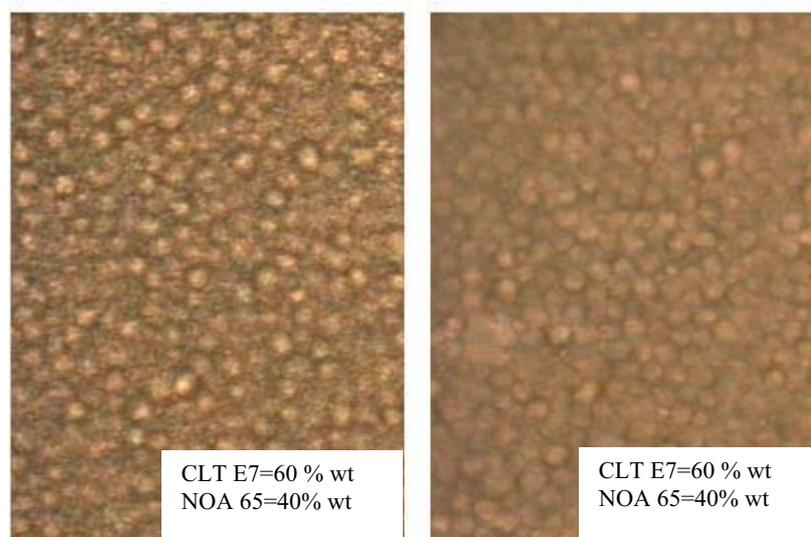


Figura 4.10 – Textura de PDLCs com CLT (E7+NOA 65); microscopia óptica de luz polarizada. Amostra ($T=25^{\circ}$; ampliação=500x) 17 (esquerda) e amostra 18 (direita).

O fato de mantermos as amostras em repouso e refrigerada surgiu da idéia que deveria haver uma pré-separação de fases da mistura CL-polímero, antes da polimerização. De fato a idéia foi funcional, pois a amostra 15 ficou mais homogênea (do ponto de vista visual) que as amostras 10 11 e 12, inclusive, sem a formação de bolhas de ar no interior do filme.

As amostras 16 e 17 e 18 (**Figura 4.9 e 4.10**) foram produzidas com uma proporção de polímero NOA 65 bem maior que nos casos anteriores (40% de CL e 60% de NOA 65), porem resultou em amostras mais homogêneas, mas com uma necessidade de maior potencial elétrico de resposta ao campo.

Sabendo que as propriedades eletro-ópticas de um PDLC são fortemente afetadas por sua morfologia^[25], torna-se então necessário um estudo da formação de PDLC em função de alguns parâmetros físicos. Nessa seção consideramos a forma das gotas de PDLC basicamente em função da concentração, analisando em alguns casos a dependência da morfologia em função do tempo de polimerização. Nossos resultados coincidem em parte com resultados obtidos por Carter e co-autores^[25], no entanto, Carter faz uma análise um pouco mais completa, incluindo a dependência da forma em função da potência da radiação de cura UV, além de utilizar outro polímero foto sensível ((Merck PN 393) e diferente CL ((Merck TL 213). Em nossos experimentos, mantemos a temperatura fixa e a potência de cura constante (determinada pela taxa de emissão das lâmpadas utilizadas)

4.1.2 – CLL utilizados

Foram produzidos cristais líquidos liotrópicos cujas composições foram citadas no capítulo 3.

A **Figura 4.11** mostra texturas do cristal líquido liotrópico, a base de água, Laurato de Potássio e decanol (64%, 29,4% e 6,6%, respectivamente - em peso) utilizado na tentativa de obtenção de PDLC utilizando CLL. A textura observada é típica da fase Nc. A confirmação da fase (Nc) foi obtida alinhando-se a amostra em um campo magnético e observando-se em microscopia óptica de luz polarizada.

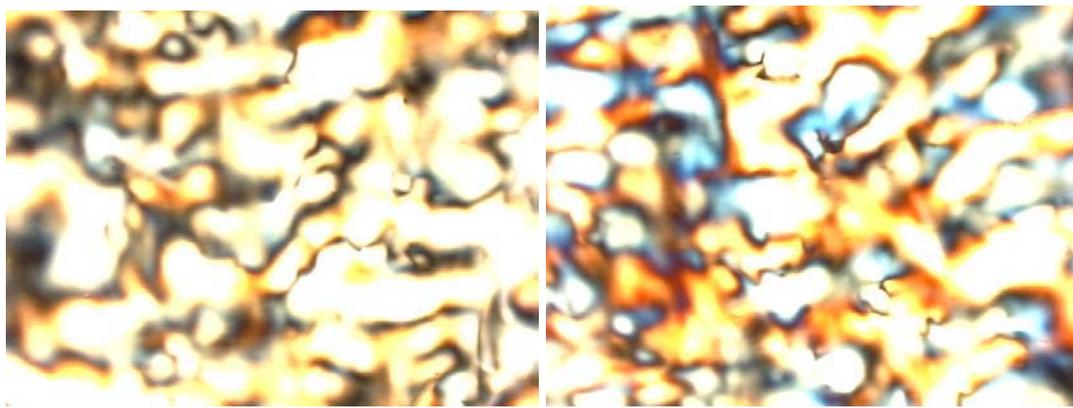


Figura 4.11 – *Textura de CLL (KL+DeOH+H₂O); microscopia óptica de luz polarizada.*

Na **Figura 4.12** têm-se texturas do cristal líquido liotrópico, a base de água, Laurato de Potássio e cloreto de decil amônia (60,7%, 35,3% e 4%, respectivamente - em peso). Neste caso, não alinhamos o CLL em campo magnético e aparentemente textura observada trata-se de uma mesofase intermediária (região de co-existência) entre N_c e N_d.

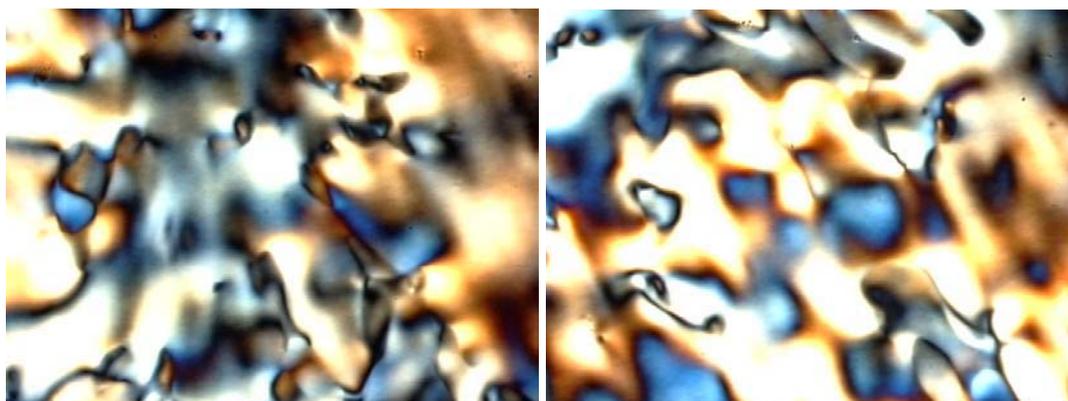


Figura 4.12 – *Textura de CLL (KL+DaCl+H₂O); microscopia óptica de luz polarizada.*

4.1.3 - PDLLC (Polimer-Dispersed Lyotropic Liquid Crystal - Cristal líquido Liotrópico Disperso em Polímero)

A **Figura 4.13** mostra o resultado da tentativa de se obter PDLC usando CLL utilizando (KL+DeOH+H₂O). Nota-se claramente que os domínios do polímero (parte escura) não conseguem envolver o CLL (parte clara) de maneira tal que não é possível o aprisionamento de cotas de CLL em um dado volume.

Provavelmente o fracasso dessa tentativa se deu em função de uma possível reação química entre o acrilato (contido no polímero NOA 65) e o álcool (DeOH) utilizado na composição do CLL. Outras tentativas utilizando esse mesmo cristal líquido ainda foram feitas e, da mesma maneira não houve êxito.

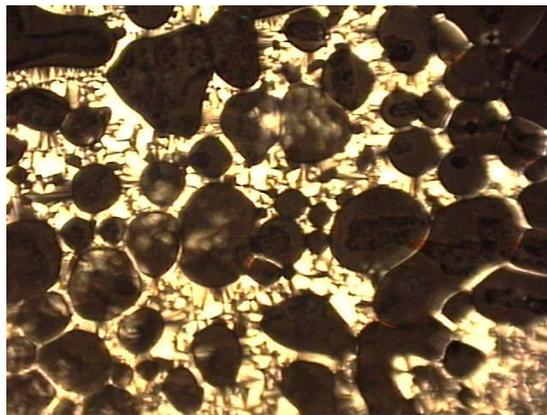


Figura 4.13 – *Textura de PDLLC (KL+DeOH+H₂O + NOA65); microscopia óptica de luz polarizada*

Resolvemos então utilizar um CLL cuja produção independe da presença de álcool, utilizamos então o CLL a base de cloreto de decil amônia, no lugar de DeOH (KL+DaCl+H₂O), fato relatado na literatura como sucesso^[28] na obtenção de PDLC.

As figuras (4.14, 4.15 e 4.16) mostram que efetivamente é possível se obter o aprisionamento de CLL em uma matriz polimérica, contudo, a distribuição das gotas não ocorre uniformemente, e não há formação de gotas de CLL ao longo de toda a matriz polimérica, resultando em regiões onde só existe CLL e outras onde só existe polímero; existem regiões em que ocorre o mesmo problema encontrado com o CLL a base de DeOH, descritos anteriormente.



Figura 4.14 – *Textura de PDLLC (KL+DaCl+H₂O + NOA65); microscopia óptica de luz polarizada*

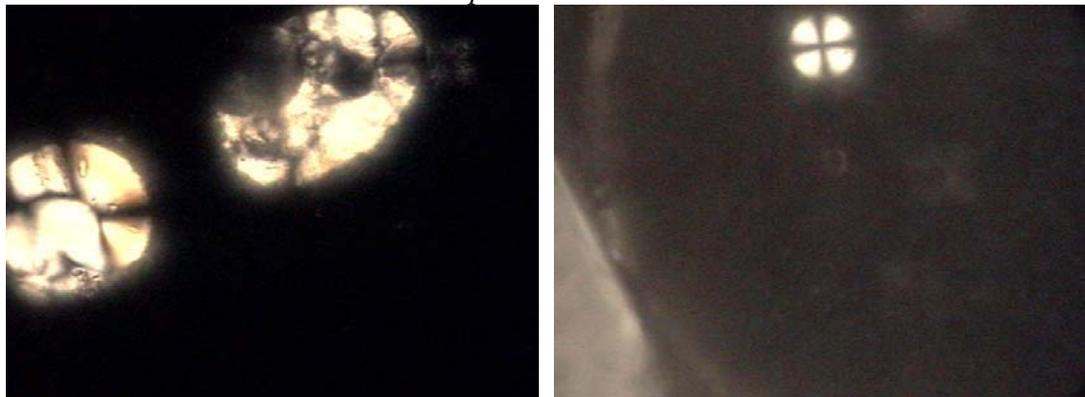


Figura 4.15 – *Textura de PDLLC (KL+DaCl+H₂O + NOA65); microscopia óptica de luz polarizada.*



Figura 4.16 – *Textura de PDLLC (KL+DaCl+H₂O + NOA65); microscopia óptica de luz polarizada.*

A confirmação de que o material aprisionado na matriz polimérica era mesmo CLL se deu em função da observação em vários ângulos do polarizador utilizado no

microscópio. Ficaram claras as diferenças de textura em função do ângulo do polarizador. Se observarmos a **Figura 4.15** (fotografia a esquerda) podemos ainda ver a presença de cotas na qual o CLL assume a configuração radial, já observada em CLT anteriormente.

Em função da não homogeneidade das gotas de CLL obtidas e má formação de domínios de CLL dentro da matriz polimérica, concluímos que não é possível a obtenção de PDLLC (cristal líquido liotrópico disperso em polímero), com CLL a base de decanol, e concluímos também, que não é viável a produção de PDLLC com CLL a base de cloreto de decil amônia sobretudo em função das poucas gotas de CLL aprisionada (utilizando o polímero NOA 65).

4.2 Medidas do Índice de Refração

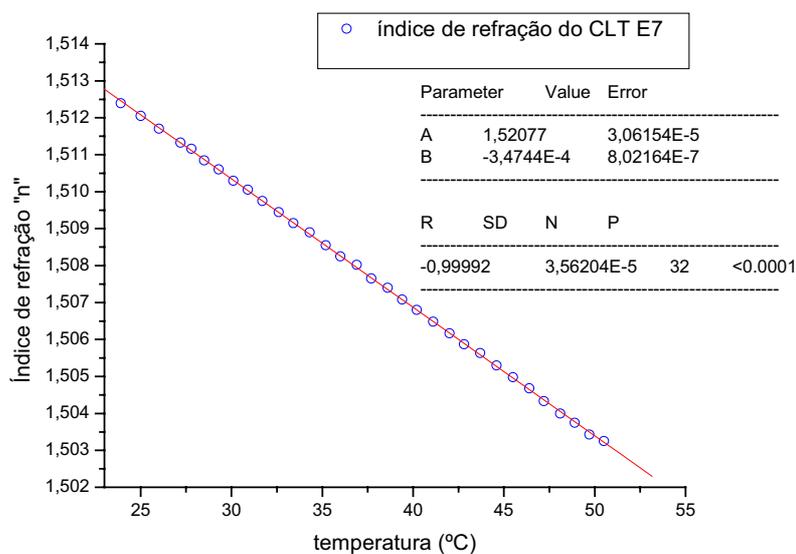


Figura 4.17 – Índice de refração - CLT E7.

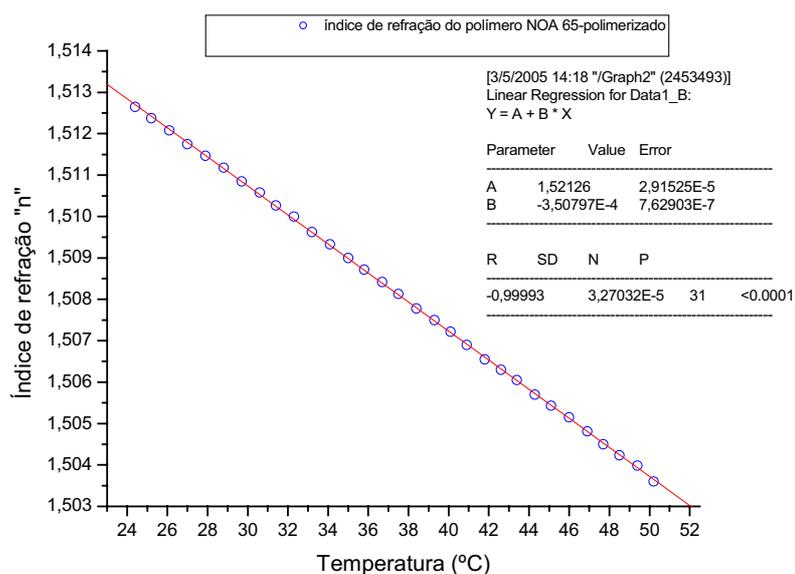


Figura 4.18 – Índice de refração - NOA 65.

Uma observação importante que deve ser feita para se produzir PDLCs é que o índice de refração do polímero escolhido deve ser o mais próximo possível do índice de refração ordinário do CL. Em nosso trabalho, acrescentamos o fato de que o comportamento do índice de refração (em função da temperatura) também deve ser o mais próximo possível.

A **Figura 4.17** mostra o índice de refração médio ($\langle n \rangle$), ou seja, CL não alinhado, do CLT E7. A **Figura 4.18** mostra o índice de refração do polímero NOA 65 (polimerizado), ambos em função da temperatura. Note que ambos decrescem linearmente com a temperatura no intervalo medido. As inclinações das duas retas possuem coeficientes angulares bastante semelhantes ($-3,47$ para o CLT E7 e $-3,50$ para o NOA 65 polimerizado). Além dessa semelhança no comportamento do índice de refração em função da temperatura, observa-se também, que os índices de refração do NOA 65 e do CLT E7, tem valores bastante próximos para a mesma temperatura ($\langle n \rangle_{\text{CLT E7}}=1,51275$ e $n_{\text{NOA 65}}=1,5132$, ambos em 20°C).

O índice de refração do compósito formado por CL e polímero (**Figura 4.19**) apresenta um comportamento semelhante a cada um de sus componentes (CL e polímero) isoladamente. Nesse caso, o índice de refração decai linearmente com a temperatura com um coeficiente angular igual a $-3,45$.

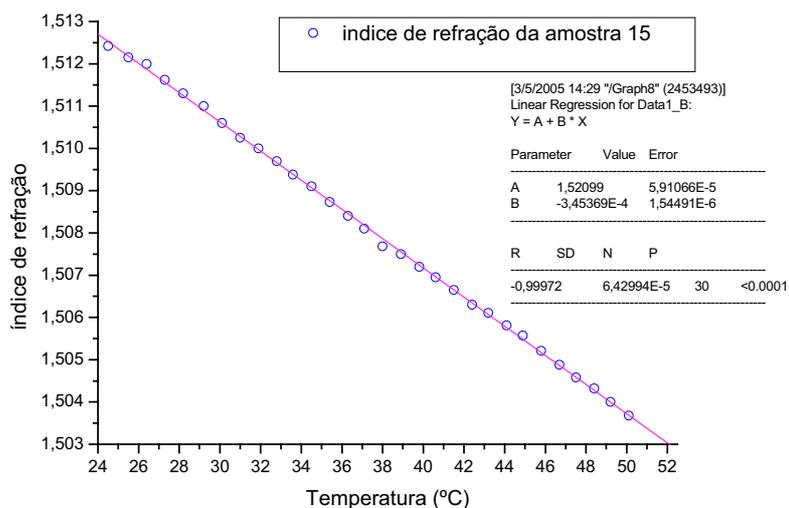


Figura 4.19 – Índice de refração - PDLC amostra 15.

A **Figura 4.20** mostra o comportamento de amostras de PDLC com diferentes concentrações em função da temperatura. As concentrações estão indicadas na Tabela 4.1. São mostrados ainda na **Figura 4.20** os índices de refração do CLT E7 e do NOA 65 (líquido e polimerizado).

Note que a mistura de monômeros (NOA 65 líquido) embora apresente um comportamento de queda linear, com o aumento da temperatura, possui índice de refração drasticamente diferente de todos os outros elementos analisados, concluído então que a polimerização leva a uma mudança drástica do índice de refração da mistura de monômeros.

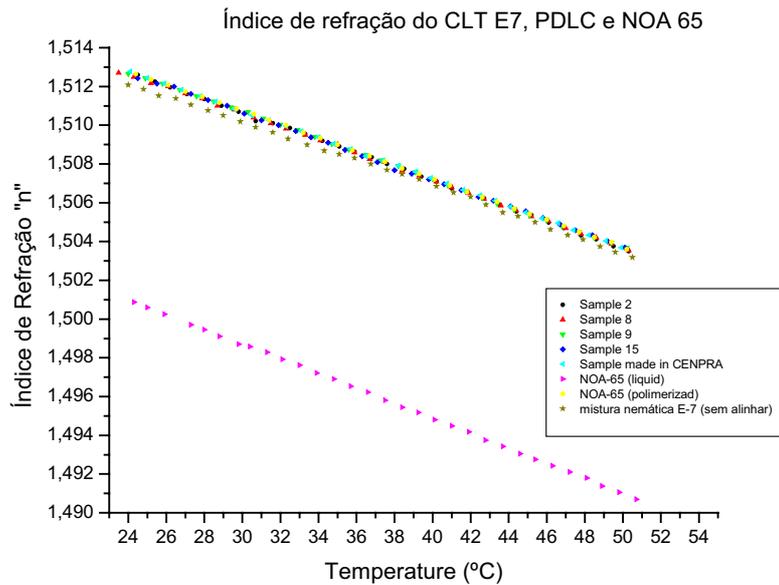


Figura 4.20 – Comparação entre os índices de refração do CLT E7, do polímero NOA 65 (mistura de monômeros e polimerizado) e de amostras de PDLC em diferentes concentrações.

A **Figura 4.21** mostra o comportamento dos índices de refração do CLT E7, do polímero NOA 65 e de quatro amostras de PDLC com diferentes concentrações. O comportamento do índice de refração do polímero e do PDLC, tem basicamente o mesmo comportamento em função da temperatura. A análise da **Figura 4.21**, leva a concluir que o índice de refração do compósito resultante da mistura CL+polímero tende a ter o mesmo índice de refração que o polímero utilizado (para o CLT E7 e NOA 65); para descobrir se tal fato corresponde a lei fundamental, seria necessário a caracterização de PDLCs com diferentes polímeros e CLT. Em princípio, podemos concluir que a formação de um bom filme de PDLC se deve, sobretudo em função da escolha dos elementos a serem utilizados.

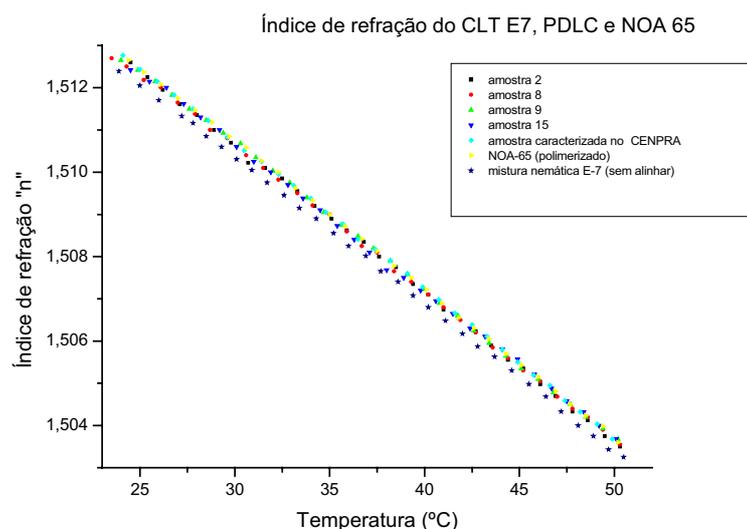


Figura 4.21 – Comparação entre os índices de refração de amostras de PDLC em diferentes concentrações, o índice de refração do CLT E7 e o índice de refração do polímero NOA 65 em função da temperatura num intervalo de 20°C a 50°C.

Na **Figura 4.22**, fica claro que o comportamento dos índices de refração das amostras de PDLCs, independente da concentração de CL, decrescem linearmente com a temperatura no intervalo de 20°C a 50°C, seguindo basicamente o mesmo comportamento que o polímero utilizado. A concentração das amostras citadas é descrita na **Tabela 4.1**, lembrando que o índice de refração medido é equivalente ao índice de refração em altas frequências (frequência da luz visível) tal coincidência será confirmada logo mais, com as análises do comportamento da permissividade elétrica em função da frequência

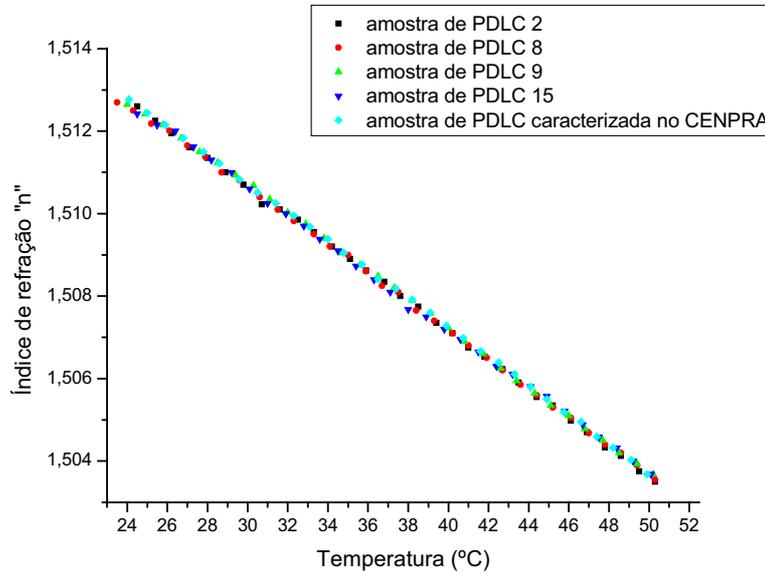


Figura 4.22 – Índice de refração de amostras de PDLC em diferentes concentrações e índice de refração do polímero NOA 65 em função da temperatura. (20°C a 50°C).

4.3 – Medidas de Transmitância Óptica

A **Figura 4.23** mostra a intensidade de luz transmitida em função da tensão aplicada aos terminais do capacitor preenchido com PDLC (50% CLT E7 + 50% NOA 65). A tensão de acionamento – também chamada “tensão de threshold” (V_{Th}) - é aproximadamente 3V, o que é razoável para um mostrador; mas, a tensão de saturação ($V_{sat.}$) que é a tensão a partir da qual se obtém transmitância máxima (tensão de operação) é de aproximadamente 24,86V, que não é exatamente uma tensão de operação baixa, tendo em vista o fato de que a área de PDLC acionada nessa amostra é de 43,59mm² (A1). As medidas foram obtidas utilizando-se um osciloscópio digital, e a intensidade transmitida relatada trata-se do pico máximo de intensidade de luz transmitida.

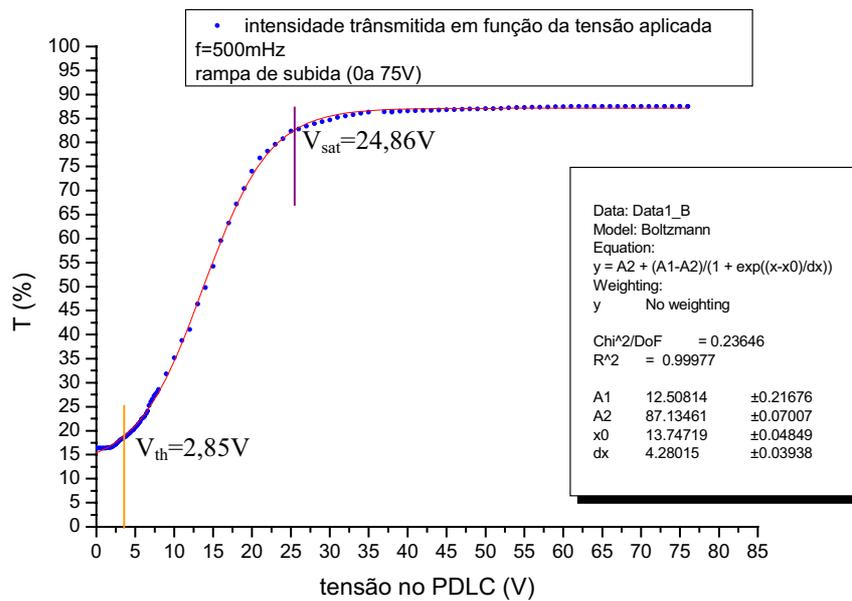


Figura 4.23 – Transmitância óptica do PDLC em função da em função da tensão aplicada no PDLC (50% CLT E7 + 50% NOA 65).

A **Figura 4.23** mostra que um possível ajuste da transmitância óptica em função da frequência pode ser dado pela chamada “**Função de Boltzmann**”, e é assim descrita:

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x-x_0)/dx}} + A_2 \quad (4.1)$$

Onde A_1 e A_2 são as transmitâncias, inicial (sem aplicação de tensão na amostra) e de saturação, respectivamente. x_0 é a tensão média entre A_1 e A_2 e dx é o coeficiente angular da reta tangente ao ponto médio x_0 .

A **Equação 4.1** descreve outros comportamentos da matéria, como por exemplo, o tempo de relaxação de partículas ferromagnéticas em fluidos isotrópicos e anisotrópicos submetidos a um campo magnético, sendo uma solução da equação diferencial de Bernoulli^[29].

A **Figura 4.24** descreve cada elemento da função de Boltzmann.

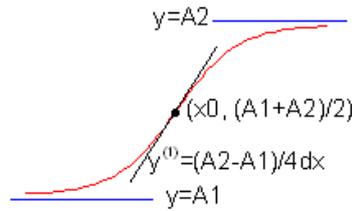


Figura 4.24 – Modelo de curva descrita pela função de Boltzmann.

Podemos observar na **Figura 4.25**, a curva de histerese de uma amostra de PDLC; a linha preta representa a curva de transmitância na rampa de subida (tensão aumentando) e a linha vermelha representa a rampa de descida (tensão diminuindo). Quando, exatamente após a rampa de descida, fizemos a rampa de subida, reproduzimos a curva da rampa de descida, fato que implica em uma “memória” dielétrica. No entanto, não foram feitas medidas algum tempo depois com a finalidade de se obter o tempo de memória.

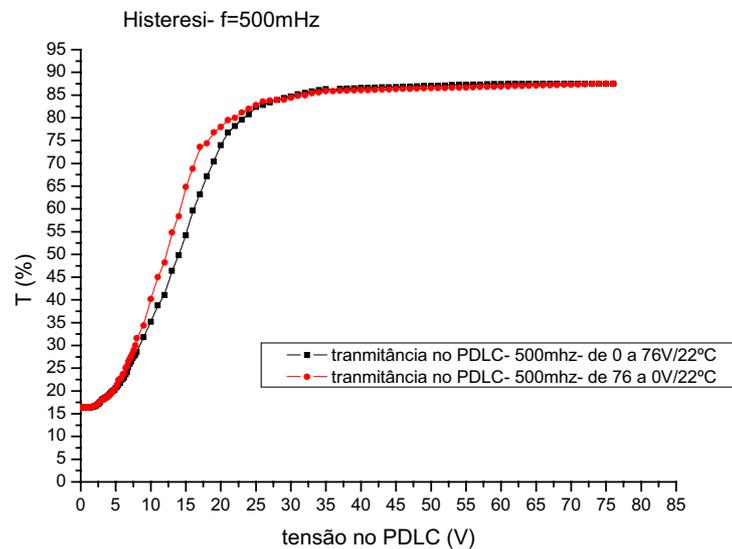


Figura 4.25 – Histerese observada na curva de transmitância óptica de um filme de PDLC (50% CLT E7 + 50% NOA 65).

A **Figura 4.26** mostra a curva de transmitância da amostra 15 (PDLC). Note que a tensão de saturação é sensivelmente menor que a da amostra caracterizada no CenPRA. Isso ocorre porque a quantidade de CLT na amostra 15 é maior que na amostra caracterizada no CenPRA (veja **Tabela 4.1**); nota-se também que a intensidade máxima transmitida é menor isso se deve ao fato de que nessa amostra utilizamos vidros recobertos com um filme de SnO₂ dopado com flúor, o que dá um tom mais escuro ao vidro. Embora melhore a condutividade do filme.

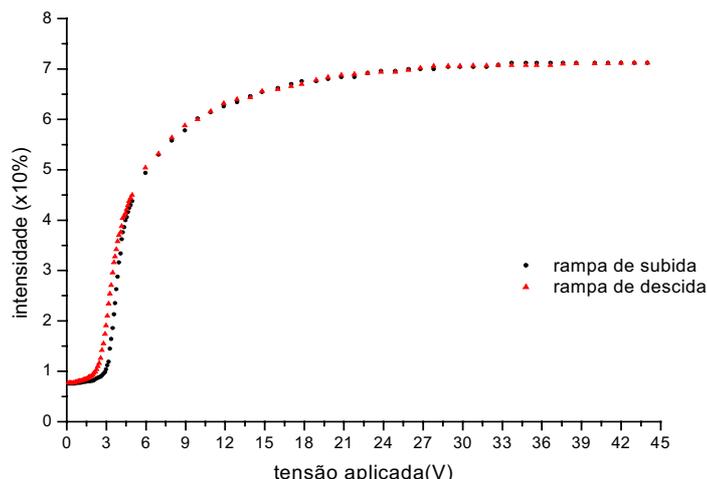


Figura 4.26 – Histerese observada na curva de transmitância óptica de um filme de PDLC (78,9% CLT E7 + 29,1% NOA 65).

As **Figura 4.27** e **4.28** descrevem o comportamento das curvas de transmitância de um filme de PDLC (50% CLT E7 + 50% NOA 65) em função da tensão e da frequência para as rampas de subida e descida respectivamente. O que se observa na **Figura 4.27** é que o coeficiente angular dx da **função de Boltzmann** aumenta com o aumento da frequência. O mesmo também se observa na **Figura 4.28** (rampa de descida). Em ambos os casos, nota-se que a intensidade máxima transmitida é maior para frequências de 1Hz, mas nada se pode afirmar para as outras frequências descritas.

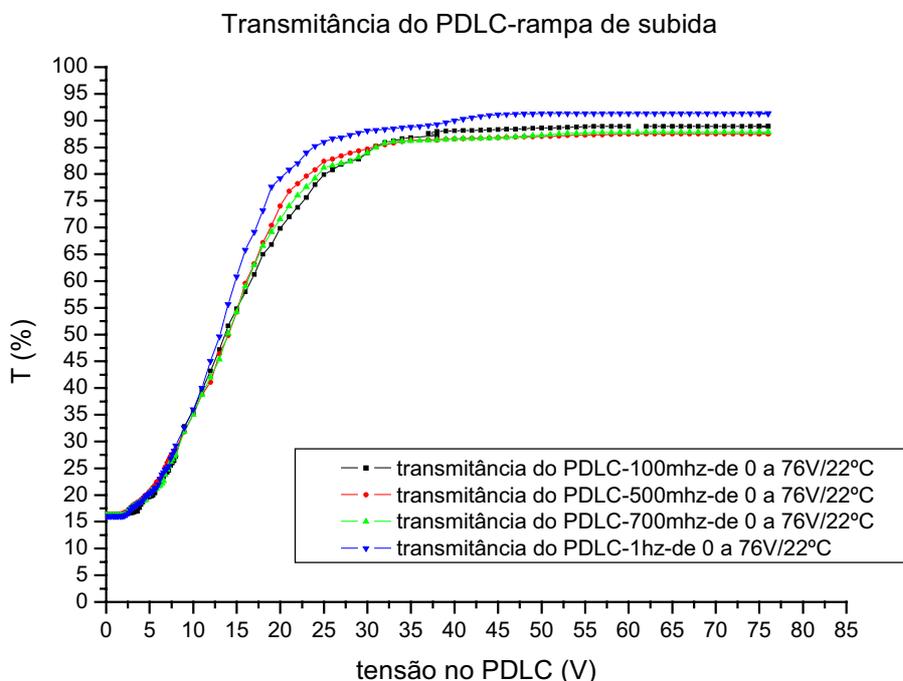


Figura 4.27 – Transmitância óptica do PDLC em função da tensão - rampa de subida(50% CLT E7 + 50% NOA 65).

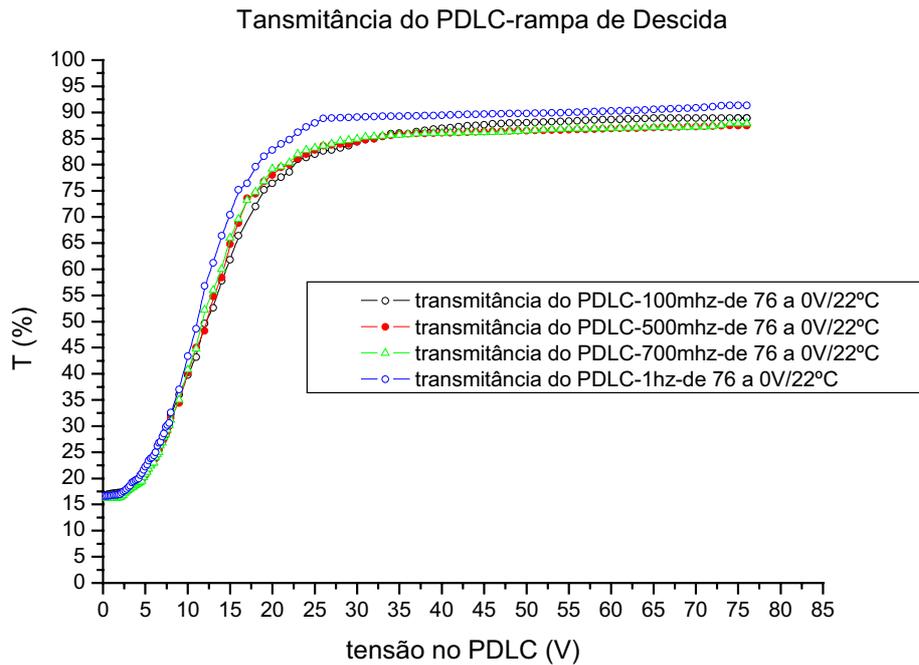


Figura 4.28 – Transmitância óptica do PDLC em função da tensão - rampa de descida da temperatura (50% CLT E7 + 50% NOA 65).

A **Figura 4.29** mostra o comportamento da intensidade máxima transmitida em função da frequência aplicada para uma amostra de PDLC (50% CLT E7 + 50% NOA 65). Não foi possível observar um comportamento padrão da transmitância em função da frequência no intervalo de frequência analisado.

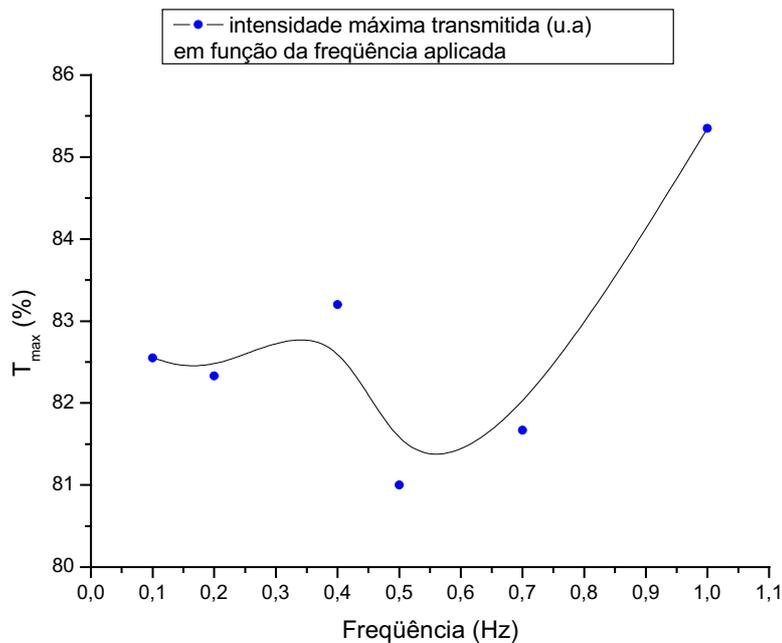


Figura 4.29 – Transmitância máxima do PDLC em função da frequência.

4.4 – Tempo de acionamento e relaxação

Uma análise da resposta óptica do PDLC (amostra 15) em função da tensão aplicada (**Figura 4.30**), mostra claramente que a tensão de saturação da amostra 15 está compreendida entre 14 e 20 V, sendo, portanto menor que a observada em amostras com quantidades menores de CL (como por exemplo, para uma concentração de 50% de CL, mostrado na **Figura 4.23**).

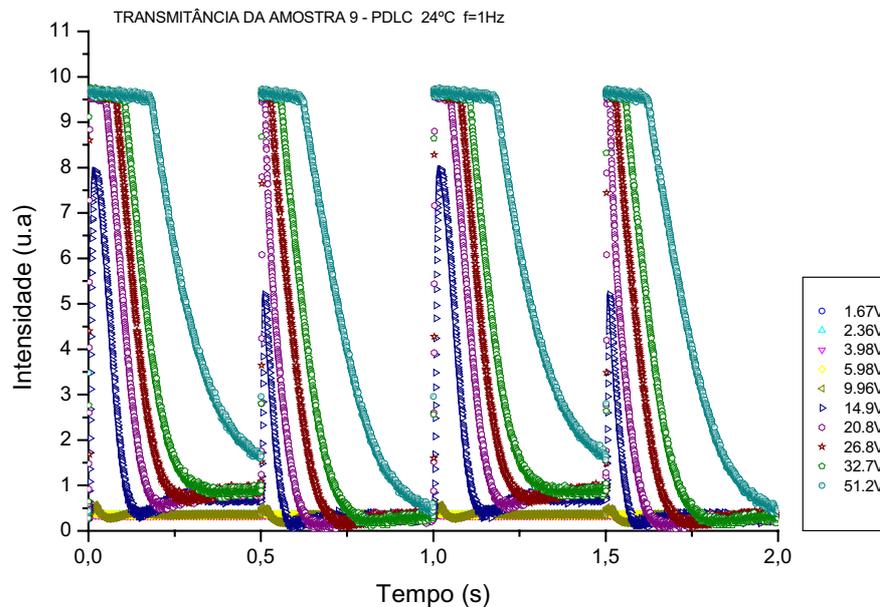


Figura 4.30 – Transmitância óptica do PDLC em função da tensão aplicada.

A **Figura 4.31** mostra a resposta óptica da amostra 15 junto à forma de onda aplicada (em nossos experimentos utilizamos apenas onda quadrada).

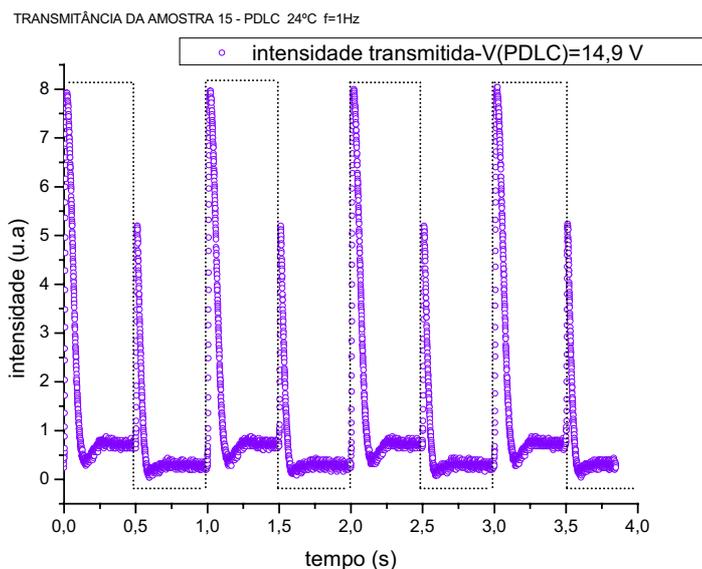


Figura 4.31 – Resposta óptica do PDLC submetido a uma forma de onda quadrada.

Note, que de acordo com as representações esquemáticas mostradas no **Capítulo 1 (Figura 1.13)**, a transmitância óptica deveria ocorrer enquanto há um sinal aplicado aos eletrodos nos quais o filme de PDLC está colocado.

Porque isso não ocorre? De fato isso ocorreria se a concentração de CL no compósito fosse suficientemente grande para que as gotas de CL formadas adquirissem dimensões suficientes tal que os efeitos de superfície não fosse dominantes na orientação das moléculas de CL, o que não ocorreu em nossas amostras. Poderia ocorrer também se a força de orientação devido ao campo elétrico fosse muito mais intensa que a força elástica de ancoramento. Assim, se aplicássemos um campo suficientemente alto, poderíamos obter uma resposta óptica bem semelhante ao sinal aplicado, mas correríamos o risco de rompermos o dielétrico do capacitor (como efetivamente ocorreu em alguns casos) perdendo-se assim o capacitor.

Uma prova de que as forças elásticas são dominantes em nossas amostras esta representada na **Figura 4.34** note que na borda de subida do sinal, existe um pico de transmitância óptica que decai de forma similar a um oscilador harmônico amortecido, como mostrado pelo ajuste.

O fato de surgir um novo pico de transmitância na borda de descida, sugere que a gota de CL aprisionada assuma uma outra posição de equilíbrio regida pelos efeitos de superfícies e reforçadas pela presença do campo elétrico. Cessando o campo, a gota deve então assumir sua posição de equilíbrio original e tal fato resulta em um pico de transmitância em função da velocidade pela qual a gota se reorienta, sendo que tal velocidade deve estar relacionada à viscosidade do CL na interface CL-Polímero.

As curvas de transmitância ópticas nos levam a acreditar no seguinte esquema de alinhamento das moléculas de CL no interior da gota:

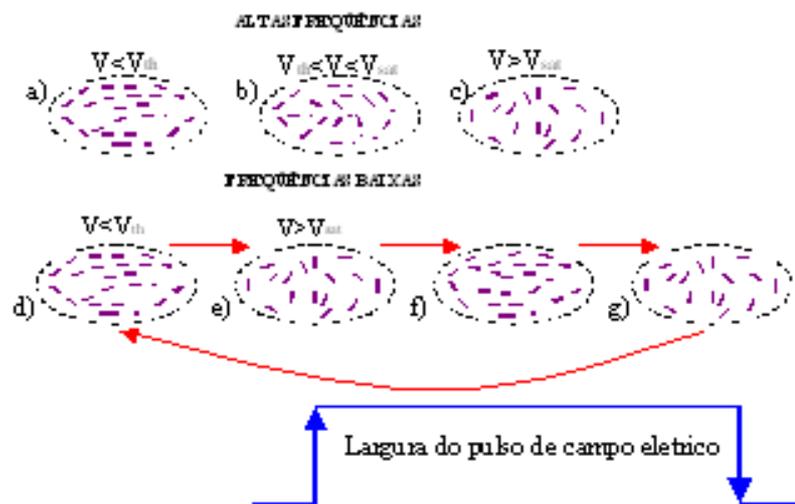


Figura 4.32 – Resposta óptica do PDLC submetido a uma forma de onda quadrada.

Supomos então, de acordo com a **Figura 4.33** que:

Quando se aplica frequência relativamente alta (60 hz, por exemplo):

a) tensão aplicada nos eletrodos menor que a tensão de acionamento V_{th} – não existe alinhamento dos dipolos do CL – força de ancoramento \gg força elétrica; b) $V_{th} < V < V_{sat}$ – existe o alinhamento de alguns dipolos no interior da gota, não o suficiente para que todas as gotas assumam uma direção preferencial de orientação; c) $V > V_{sat}$ – a

grande maioria das moléculas no interior da gota se alinha na direção do campo elétrico aplicado, o material apresenta-se transparente, nesse caso a força elétrica é maior que a força de ancoramento.

Quando se aplica frequência relativamente baixa (1hz, por exemplo):

d) tensão aplicada nos eletrodos menor que a tensão de acionamento V_{th} – não existe alinhamento dos dipolos do CL – força de ancoramento >> força elétrica; e) borda de subida do pulso elétrico com $V > V_{sat}$ – a grande maioria das moléculas no interior da gota se alinha na direção do campo elétrico aplicado, esse alinhamento não persiste e as moléculas de CL assumem uma outra posição de equilíbrio determinada pelas condições de parede adicionadas a ação do campo elétrico aplicado, a mostra fica transparente por um instante (quando se registra o pico de transmissão), voltando a ficar opaca (**Figura 4.32 f**) pois cada gota ficará sujeita a ação de diferentes condições de parede, o que implica em uma não homogeneidade na orientação do diretor no interior das gotas causando um maior espalhamento. E por fim, na situação representada na **Figura 4.32 g** quando o campo elétrico é retirado, a gota de CL tende a retornar para sua situação inicial de equilíbrio, existe novamente um alinhamento momentâneo das moléculas, que agora retornam para sua configuração inicial no interior da gota.

Podemos dizer então que o primeiro processo de relaxamento observado na **Figura 4.31** pode ser descrito por uma função do tipo oscilador harmônico amortecido (as moléculas ficam sob ação do campo elétrico em uma direção preferencial e sob a ação das forças de parede, cuja direção é determinada pelas condições e dimensões da gota onde o CL é aprisionado). Ao passo que no processo de relaxação observado na borda de descida do campo elétrico o processo parece obedecer a uma função exponencial do tipo $e^{-\psi}$, onde o parâmetro ψ deve estar relacionado a viscosidade do material no interior da gota (velocidade na qual a gota retorna a sua situação de ancoramento original).

Tempo de acionamento (borda de subida)

O tempo de acionamento na borda de subida (**Figura 4.33**) foi da ordem de 16ms.

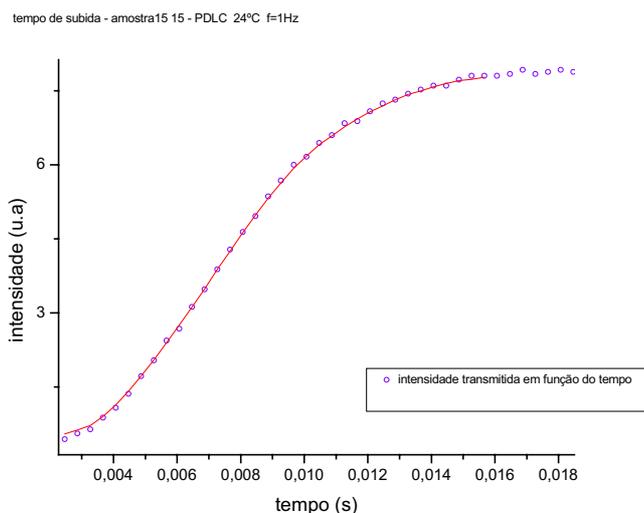


Figura 4.33 – Tempo de acionamento do mostrador de PDLC (amostra 15), observado na borda de subida do campo elétrico, o tempo em que a amostra atinge valor máximo de transmitância é aproximadamente igual a 16ms.

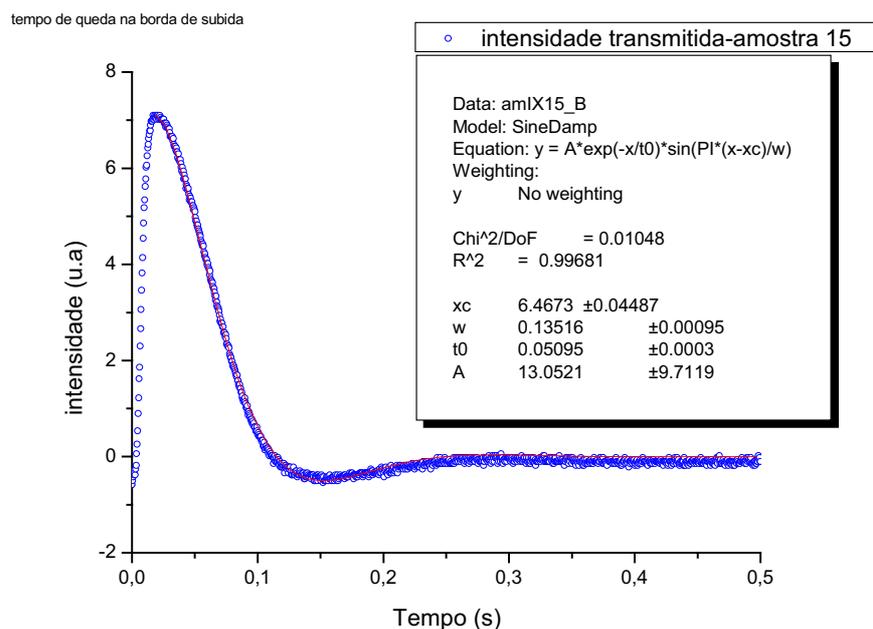


Figura 4.34 – Processo de relaxação observado na borda de subida do campo (mesmo com o campo elétrico acionado, a transmitância cai, sugerindo um comportamento de oscilador harmônico amortecido).

A **Figura 4.35** mostra que mesmo com o campo elétrico aplicado, a transmitância óptica cai, sendo o tempo de relaxação da ordem de 120ms.

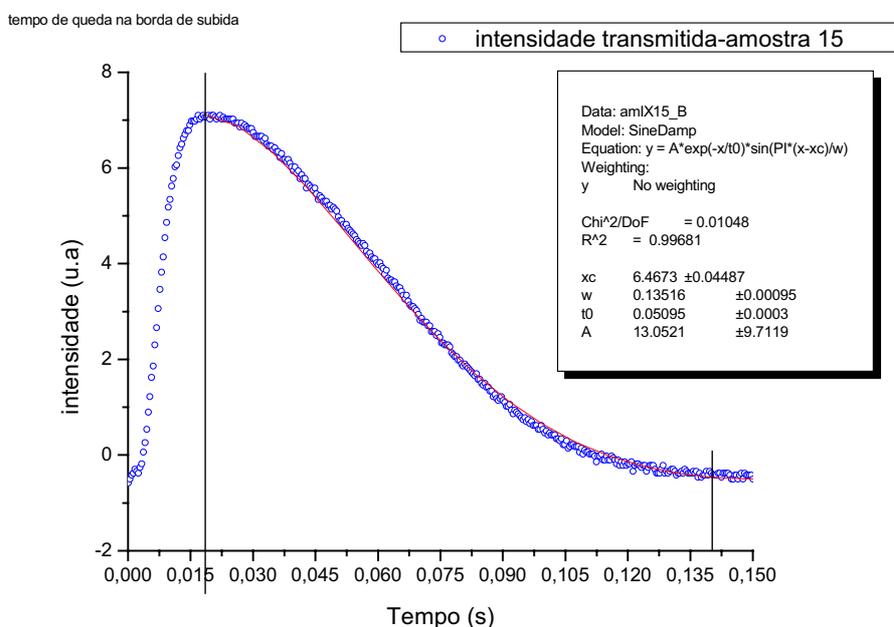


Figura 4.35 – Tempo de relaxação do mostrador de PDLC (amostra 15), observado na borda de subida do campo elétrico, o tempo em que a amostra atinge valor mínimo de transmitância é aproximadamente igual a 120 ms.

Tempo de acionamento (borda de descida)

Na borda de descida do campo aplicado, observa-se novamente um pico de transmitância no qual valor máximo é obtido em um tempo da ordem de 8ms (**Figura 4.36**), ou seja, menor que o tempo de acionamento observado na borda de subida.

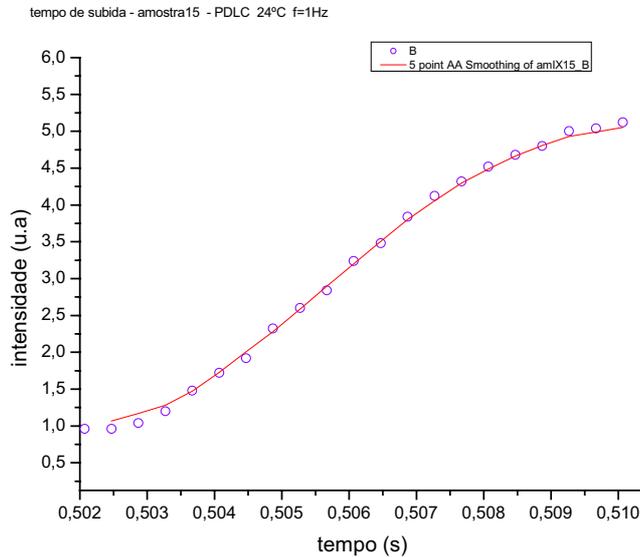


Figura 4.36 – – Tempo de acionamento do mostrador de PDLC (amostra 15), observado na borda de descida do campo elétrico, o tempo em que a amostra atinge valor Máximo de transmitância é aproximadamente igual a 8 ms, sendo esse processo mais rápido que o observado na borda de subida, e a intensidade transmitida também é menor.

Na **Figura 4.37** vemos que o tempo em que a amostra atinge valor mínimo de transmitância é aproximadamente igual a 70 ms (menor que na borda de subida), e sugere um comportamento de queda exponencial. Porem poderia ser descrito também pela equação de um oscilador harmônico amortecido.

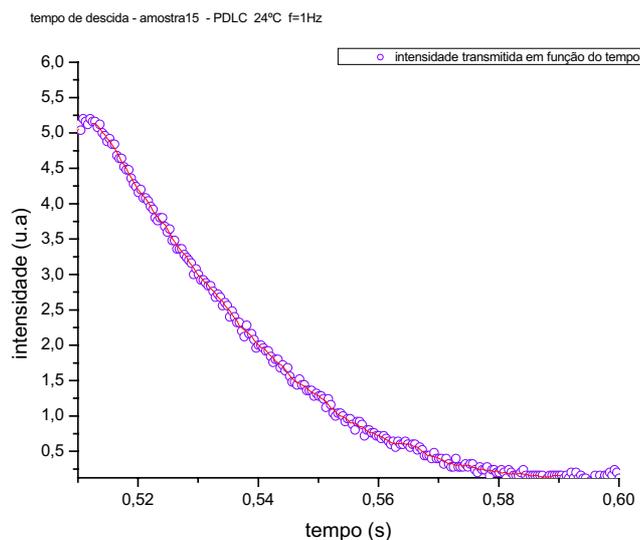


Figura 4.37 – – Tempo de relaxação do mostrador de PDLC (amostra 15), observado na borda de subida do campo elétrico.

4.5 – Espectroscopia Dielétrica

4.5.1 – Dependência da Permissividade Elétrica Complexa do PDLC em Função do Campo Aplicado

Resultados Obtidos em A1 (capacitor quadrangular, com área de 43,59mm²)

A **Figura 4.38** mostra o comportamento da componente real da permissividade elétrica relativa ($\epsilon'_r = \epsilon'/\epsilon_0$) em função da frequência e do campo elétrico aplicado entre as placas do capacitor (V/d).

Ao que tudo indica, o comportamento da permissividade elétrica dos PDLCs a base de CLT podem ser obtidos independente das tensões aplicadas nas placas do capacitor (isto é, independente do campo elétrico) em nossos casos para tensões de até 1V.

Observando as curvas de ϵ'_r , podemos notar que obedecem quase que rigorosamente as mesmas propriedades. Com exceção da curva traçada ao se aplicar um potencial de 5 V (observe que esse potencial é maior que o potencial de acionamento “Vth”, citado anteriormente), nesse caso, parece haver um sensível deslocamento da curva se comparado com as curvas onde se aplicou 1V, 500mV, 100mV e 20mV.

Componente real da permissividade elétrica em função da frequência e Tensão-PDLC

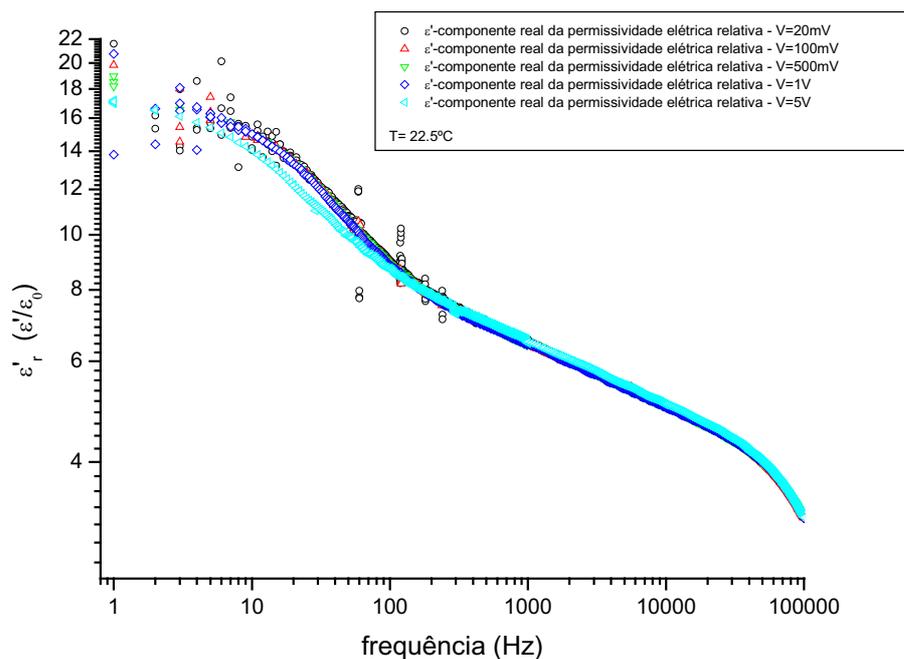


Figura 4.38 – Componente real da permissividade elétrica relativa em função da frequência e do campo elétrico aplicado.

As medidas foram realizadas utilizando-se o aparato experimental representado pela **Figura 3.12** em temperatura ambiente (22°C), em um intervalo de 0.02Hz a 100KHz.

Os resultados mostrados nas: **Figuras 4.39, 4.40, e 4.41**, também concordam com os resultados obtidos na **Figura 4.39**, ou seja, as medidas podem ser raizadas sob qualquer tensão aplicada nos eletrodos do capacitor, desde que essas tensões sejam menores, que a tensão de acionamento Vth.

Isso é bastante razoável, tendo em vista o fato de que ao se aplicar uma tensão maior que a tensão de acionamento, existe a orientação das moléculas de CL no interior da gota, modificando assim as características dielétricas naquela direção do campo aplicado.

Medidas realizadas com a aplicação de 20mV não se mostraram satisfatórias por apresentar altos índices de ruídos em quase toda o processo de aquisição. Decidimos então, realizar todas as medidas aplicando uma tensão de 1V entre as placas do capacitor, já que todas as curvas obtidas em outras tensões coincidiram com as curvas obtidas em 1V.

Independente das tensões aplicadas, todas as medidas apresentaram, inicialmente, um nível de ruídos bastante intensos nas vizinhanças de 60Hz e 120 Hz. Resolvemos então blindar o experimento construindo uma gaiola de Faraday utilizando papel alumínio. O resultado foi excelente, pois embora não tenha acabado com os ruídos na faixa de frequência próxima de 60Hz, reduziu em muito sua amplitude e sanou ruídos nas vizinhanças de 120Hz (provavelmente oriundos de reatores de lâmpadas fluorescentes).

O fato de que o ruído em 60Hz, insistia em aparecer em nossas medidas nos levou a concluir que a origem desse ruído era o próprio equipamento de medida, já que o mesmo também opera com frequências de 60Hz. A hipótese ficou comprovada, quando realizamos medidas de espectroscopia dielétrica utilizando outro equipamento e em outra localidade (utilizamos a Ponte de Impedância Solartron 1260, no Centro de Pesquisas Renato Archer), e mesmo assim o ruído em 60Hz, se manteve, embora não tenha prejudicado no resultado final dos dados obtidos.

Componente imaginária da permissividade elétrica em função da frequência e Tensão-PDLC

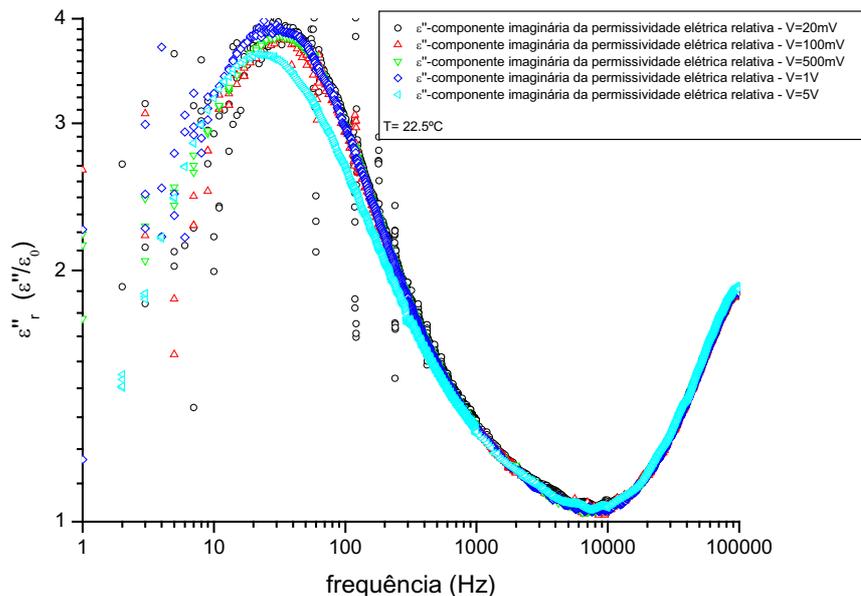


Figura 4.39 – Componente imaginária da permissividade elétrica relativa em função da frequência e do campo elétrico aplicado.

Podemos concluir então que para tensões inferiores a V_{th} , a intensidade do campo elétrico aplicado não influencia nos resultados de medida de permissividade elétrica do PDLC. Isso pode ser explicado pelo fato de que para tensões acima desse valor mudariam a distribuição das moléculas de CL no interior das gotas, modificando também suas propriedades elétricas nessa nova configuração, graças a anisotropia dielétrica das moléculas de CL.

Componentes real e imaginária da permissividade elétrica em função da frequência e Tensão-PDLC

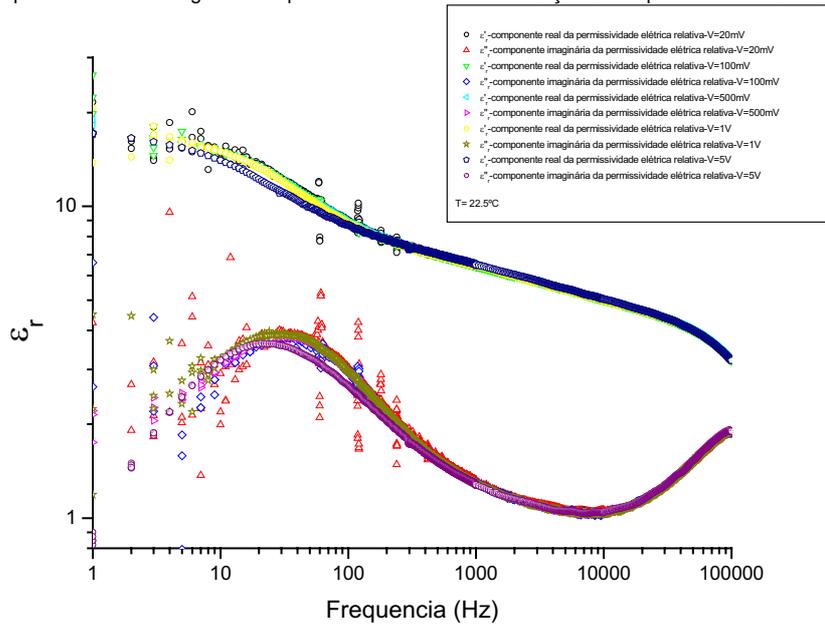


Figura 4.40– Componentes, real e imaginária da permissividade elétrica relativa em função da frequência e do campo elétrico aplicado.

diagrama de Cole-Cole

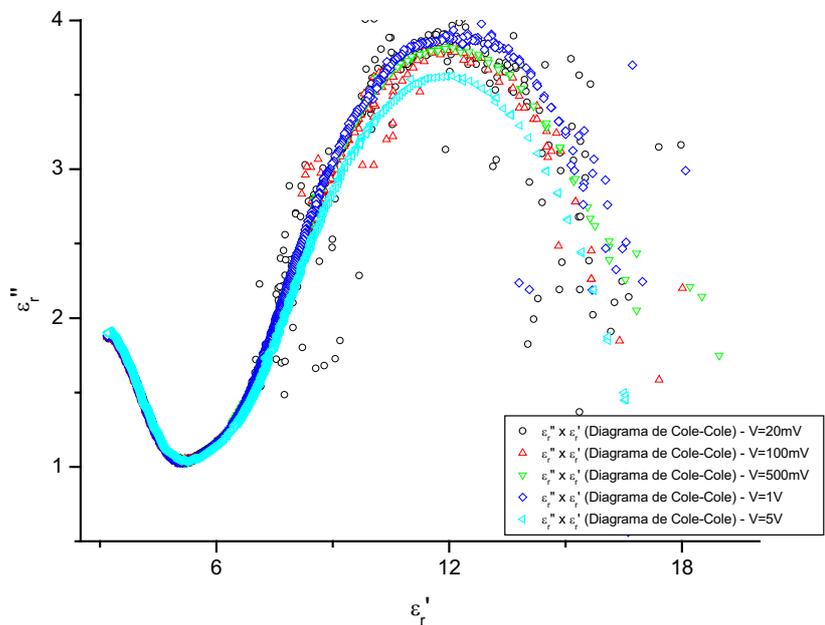


Figura 4.41 – Diagrama de Cole-Cole em função do campo elétrico aplicado no capacitor A1.

4.5.2 - Medidas realizadas no capacitor A1 – amostra de PDLC

A **Figura 4.42** indica que existem pelo menos dois processos de perdas dielétricas envolvidos na faixa de frequência até então analisadas (100mHz a 100KHz).

Note que há uma queda substancial no valor da componente real da permissividade elétrica relativa (pontos azuis) e a existência de um pico de perda dielétrica, também presente na curva da componente imaginária da permissividade elétrica relativa (pontos vermelhos), quando $f=30\text{Hz}$. A figura mostra ainda uma perda dielétrica drástica nas vizinhanças de $f=100\text{KHz}$, contudo não podemos atribuir essa frequência como frequência de relaxação dielétrica, tendo em vista o fato de que o pico de perda dielétrica não se mostra completo.

A região dentro do círculo, descreve a região de incerteza experimental (limite de detecção) imposta pelo Lock-in.

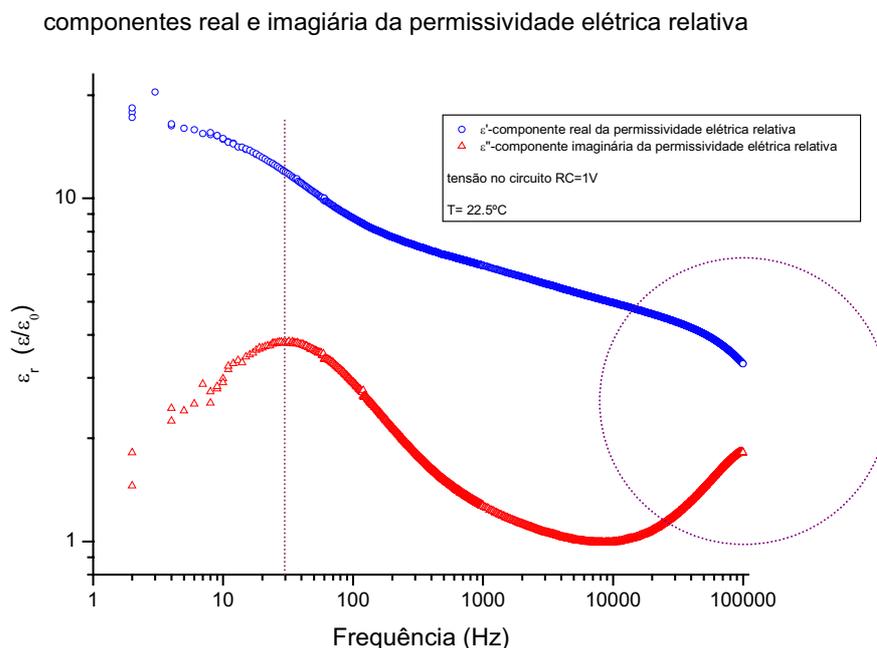


Figura 4.42 – Componentes, real e imaginária da permissividade elétrica relativa em função da frequência aplicada. Capacitor A1 preenchido com PDLC (50% CLTE7 + 50% NOA 65).

A existência de no mínimo dois processos de relaxação ainda pode ser confirmada se olharmos o diagrama de Cole – Cole (**Figura 4.43**), no qual está claro a existência de no mínimo dois semicírculos, o que indicaria dois tempos de relaxação distintos. Note que para campos estáticos (baixa frequência) o valor assumido pela componente real da permissividade elétrica relativa (ϵ_{s1}) é da ordem de 19 ($19 \times \epsilon_0$). Esse valor cai com a frequência ao longo de todo o intervalo analisado. O termo ϵ_{s2} esta relacionado a permissividade elétrica estática que ocorre em um processo de relaxação dipolar.

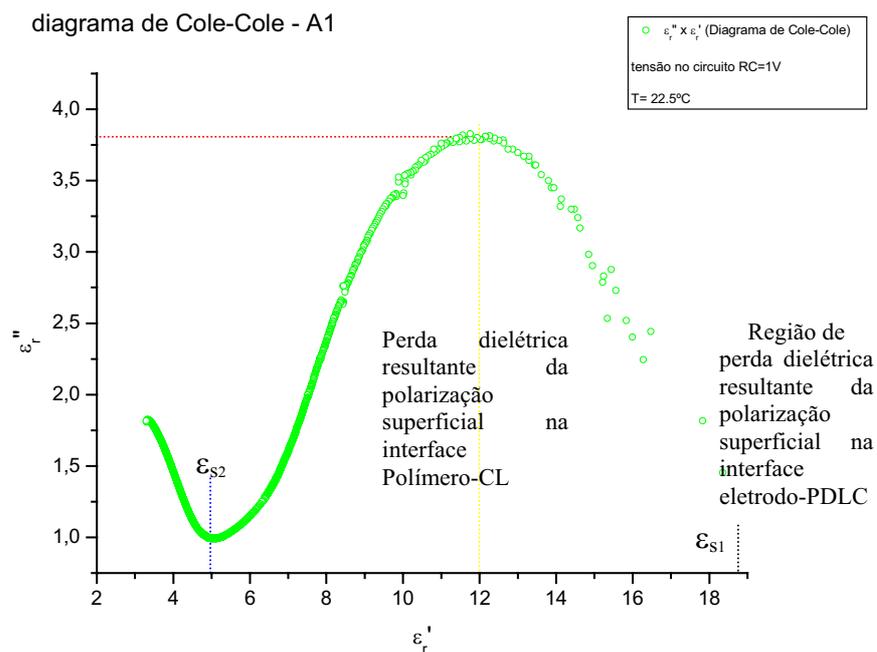


Figura 4.43 – Diagrama de Cole-Cole - A1 preenchido com PDLC (50% CLT E7 + 50% NOA 65).

Dependência com a geometria do capacitor – amostra de PDLC

Podem ser observados pelo menos três processos distintos de perda dielétrica no capacitor A4, preenchido com PDLC: em 0,3Hz, em 49 Hz e nas vizinhanças de 100KHz (**Figura 4.44**). Observa-se também que a componente imaginária da permissividade elétrica relativa (ε_r'') da amostra do capacitor A4 é sensivelmente maior que a da amostra A1. Ora, se ambas as amostras são constituídas pelo mesmo material, somos levados a crer que existe uma dependência da constante dielétrica em função da geometria das placas do capacitor paralelo e, a princípio, a geometria circular parece proporcionar uma medida mais completa das propriedades dielétricas de um dado material.

Podemos observar ainda na **Figura 4.44**, que o segundo pico de perda dielétrica do capacitor A4, está apenas levemente deslocado do primeiro pico de perda dielétrica do capacitor A1, sugerindo que efetivamente exista naquela vizinhança um processo de relaxação dielétrica, seja ela de ordem de interação superficial, seja de interação dipolar.

Os picos de perda dielétricas associadas a polarização interfacial ocorrem em frequências diferentes nos capacitores A1 e A4. Observe que enquanto A1 apresenta um pico em frequências próximas de 30Hz, A4 apresenta este pico em 49Hz. Porém, em ambos os casos, o processo de relaxação dipolar ocorre na mesma frequência.

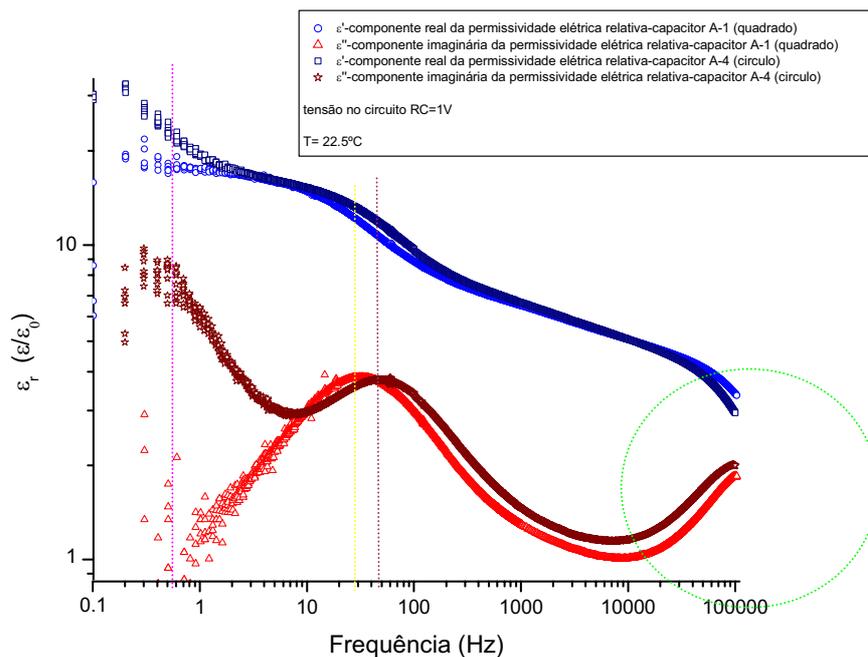


Figura 4.44– Componentes real e imaginária da permissividade elétrica relativa em função da geometria do capacitor e frequência aplicada. Capacitores A1 e A4 preenchido com PDLC (50% CLT E7 + 50% NOA 65).

Na **Figura 4.45**, comparamos o diagrama de Cole-Cole de ambos os capacitores. A existência de pelo menos 3 semicírculos presentes no Capacitor A4, nos leva a concluir que existe pelo menos três processos de relaxação distintos, estando presentes em $f=0,3\text{Hz}$ (polarização superficial das placas do capacitor); $f=30\text{Hz}$ (polarização na interface CL-polímero) e nas vizinhanças de $f=100\text{KHz}$ (relaxação dipolar).

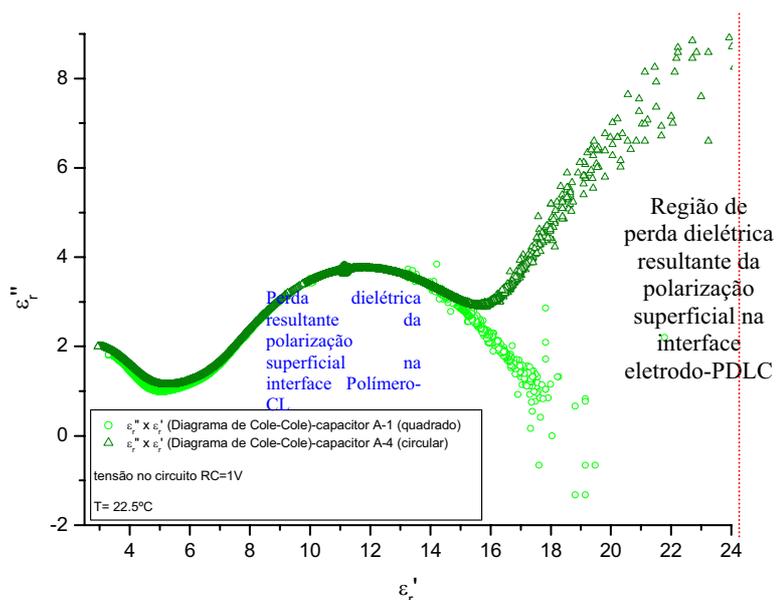


Figura 4.45 – Diagrama de Cole-Cole - A1 e A4 preenchidos com PDLC (50% CLT E7 + 50% NOA 65).

4.4.3 - Medidas Realizadas no Capacitor A1 – Amostra de CLT E7

O comportamento das componentes real e imaginária da permissividade elétrica relativa do CLT E7 em um intervalo de 0.1Hz a 100KHz é mostrado pela **Figura 4.46**. O processo de relaxação dipolar inicia-se em frequências maiores que 10KHz. A princípio, não se pode extrair o tempo de relaxação dielétrica (τ). Observamos mais tarde, utilizando a ponte Solartron que o pico de relaxação dipolar ocorre em frequências acima de 100KHz.

componentes real e imaginária da permissividade elétrica relativa - capacitor A1-CLT E7

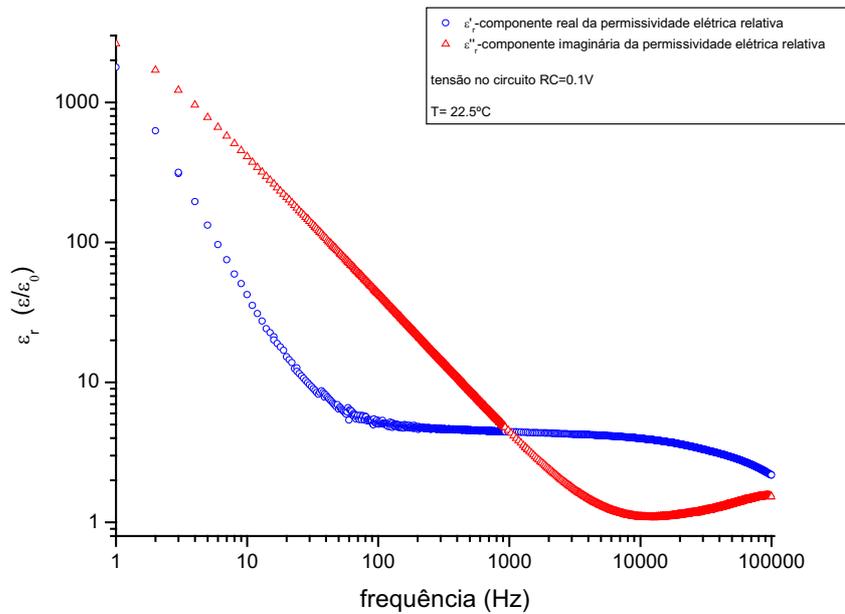


Figura 4.46 – Componentes real e imaginária da permissividade elétrica relativa em função da frequência aplicada. Capacitor A1 preenchido com CLT E7.

As **Figuras 4.47** e **4.48** mostram o diagrama de Cole-Cole para o CLT E7 em um intervalo de frequência de 0.1Hz até 100KHz no capacitor A1. Uma análise errada poderia levar a crer que todo o processo de relaxação está explícito na **Figura 4.47**. O que ocorre de fato é que só podemos tratar desse processo se analisarmos a **Figura 4.48**, (região de altas frequências) onde são válidos os modelos empíricos tratados no **capítulo 2**. Temos então que para o CLT E7, ϵ_s é da ordem de 3,85.

diagrama de Cole-Cole - Capacitor A1

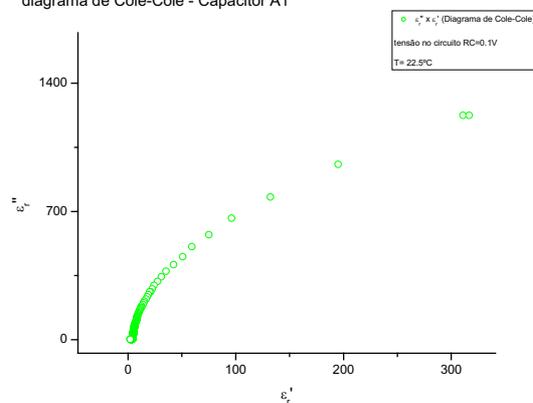


Figura 4.47 – Diagrama de Cole-Cole – A1 preenchido com CLT E7.

diagrama de Cole-Cole (comportamento em alta frequência)- Capacitor A1

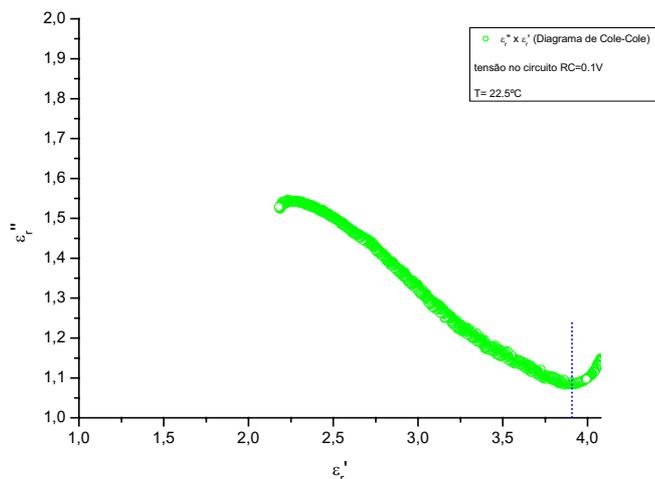


Figura 4.48 – Diagrama de Cole-Cole – A1 preenchido com CLT E7- frequências altas

Medidas realizadas no capacitor A4 – amostra de CLT E7

A **Figura 4.49** mostra o comportamento das componentes real e imaginária da permissividade elétrica relativa em função da frequência, obtidos no capacitor A4 preenchido com PDLC.

Componentes imaginária e real da permissividade elétrica relativa - capacitor A4 - CLT E7

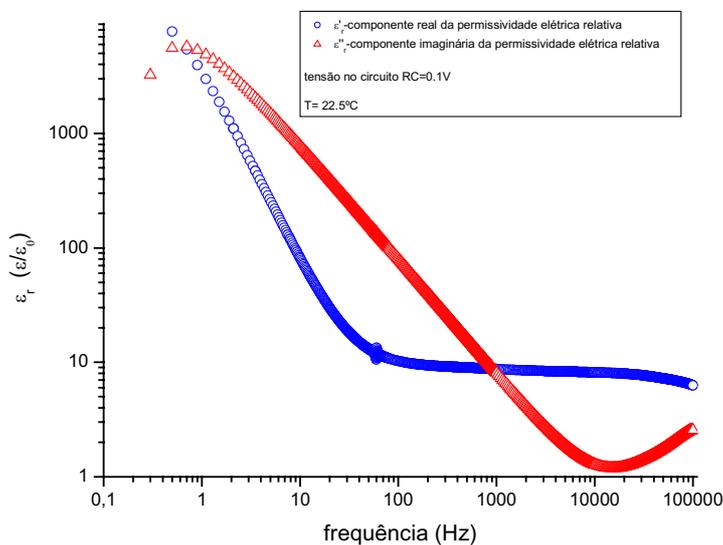


Figura 4.49 – Componentes real e imaginária da permissividade elétrica relativa em função da frequência aplicada. Capacitor A4 preenchido com CLT E7.

As **Figuras 4.50 e 4.51** mostram o diagrama de Cole-Cole para o CLT E7 em um intervalo de frequência de 0.1Hz até 100KHz no capacitor A4. Como dito anteriormente uma análise errada poderia levar a crer que o processo de relaxação dipolar está explícito na **Figura 4.50**, porém só podemos tratar desse processo se analisarmos a **Figura 4.51**, onde são válidos os modelos empíricos tratados no **capítulo 2**. Temos então que para o CLT E7, ϵ_s é da ordem de 8,15, diferente do valor obtido em A1, tal diferença pode estar associada a efeitos de pontas existentes em geometrias quadrangulares.

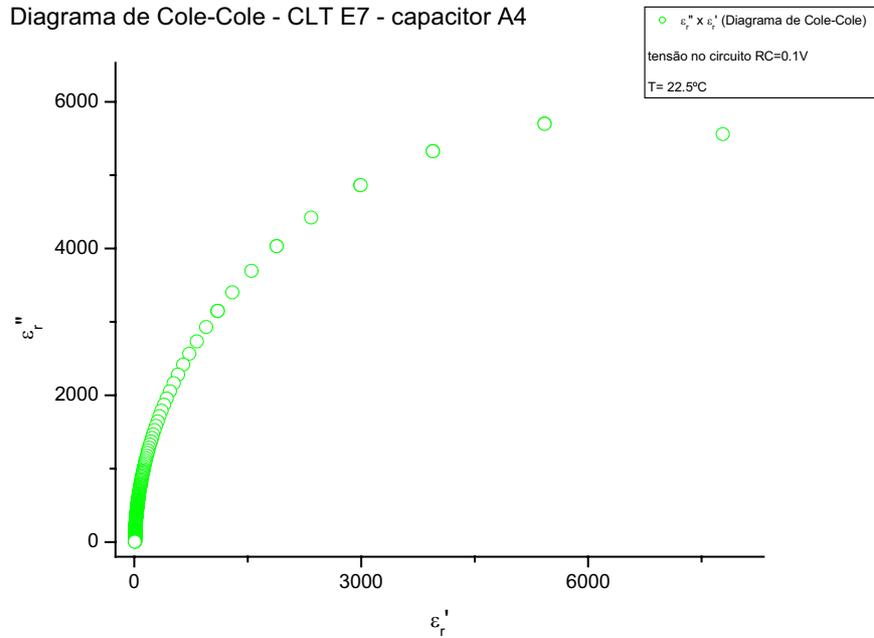


Figura 4.50 – Diagrama de Cole-Cole – A4 preenchido com CLT E7.

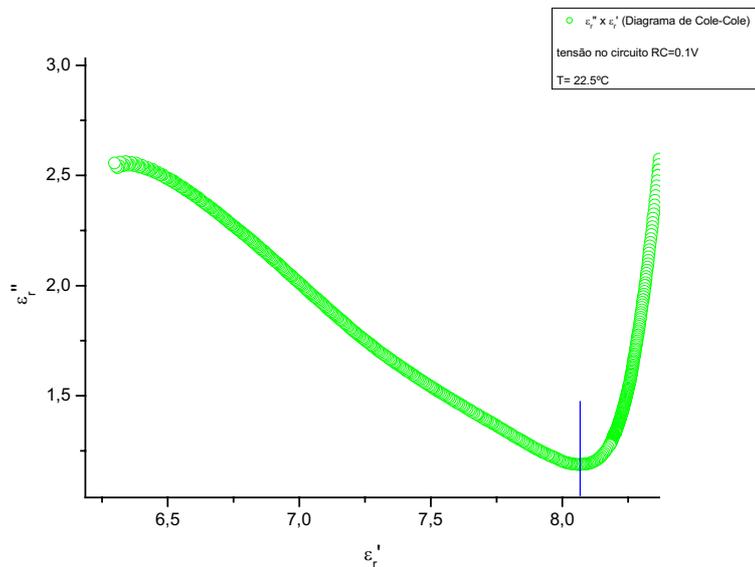


Figura 4.51 – Diagrama de Cole-Cole – A4 preenchido com CLT E7-região de frequências altas.

4.6 - Medidas com a Ponte Solartron SI1260

4.6.1 - Medidas em PDLC

O comportamento das componentes real e imaginária da permissividade elétrica relativa do capacitor A1, medido com a Ponte de Impedância modelo Solartron SI1260 é representado na **Figura 4.52**. As medidas em A1 mostraram que existe também três processos de perda dielétrica distintas observadas a partir das figuras 4.52 e 4.53. A presença de três semicírculos no diagrama de Cole - Cole, confirma a presença de três tempos de relaxação, porém apenas o pico nas vizinhanças de $f=180,196\text{KHz}$ pode ser

atribuído a relaxação dipolar com tempo de relaxação $\tau \cong \frac{1}{f} = 5,549 \mu s$ (caracterizando, portanto um processo de relaxação de dipolos permanentes), os outros dois processos observados deve estar relacionados a polarização interfacial, primeiro na interface PDLC/eletrodo e depois nas interfaces polímero/CL, existentes em cada gota de CL.

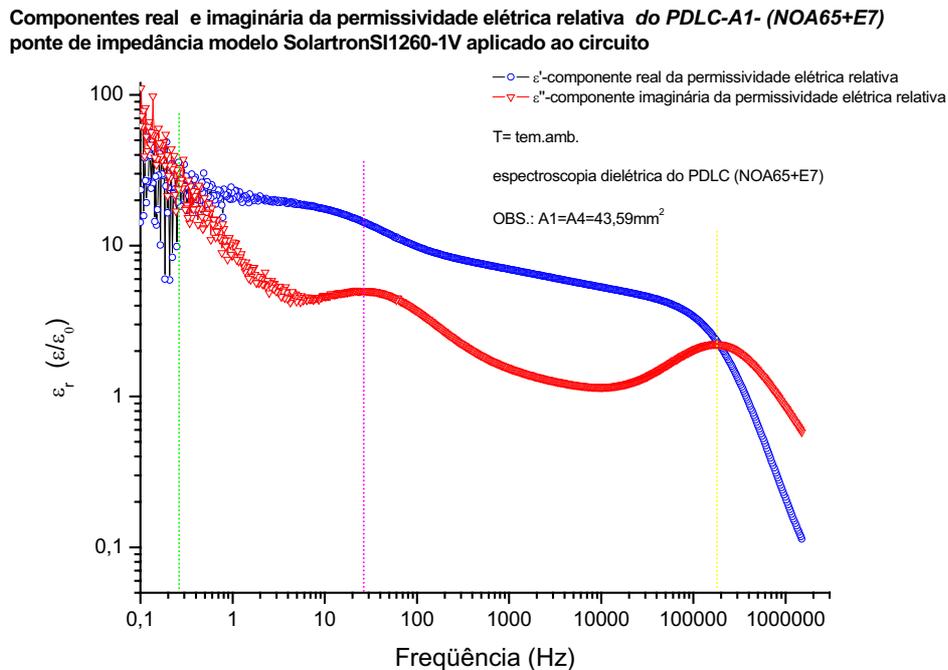


Figura 4.52 – Componentes real e imaginária da permissividade elétrica relativa em função da frequência aplicada. Capacitor A1 preenchido com PDLC (50% CLT E7 + 50% NOA 65).

Diagrama de Cole - Cole do PDLC-A1- (NOA65+E7)
 ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado ao circuito

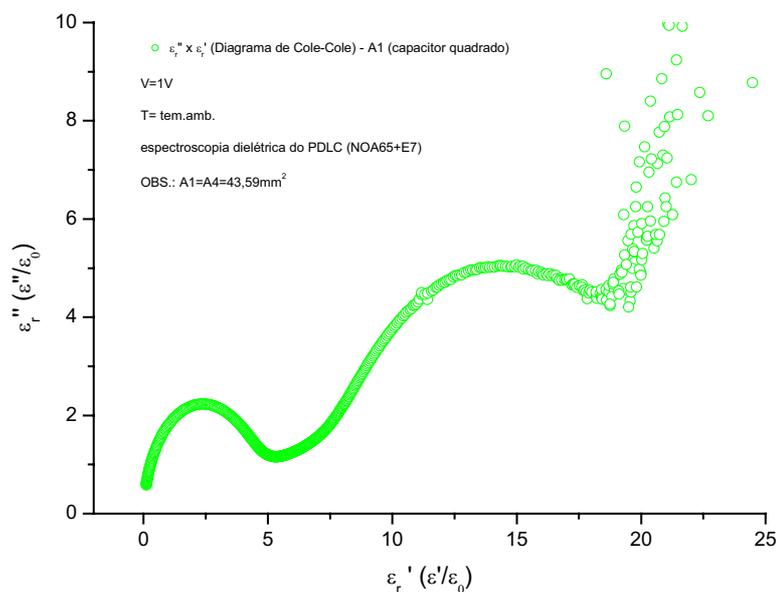


Figura 4.53 – Diagrama de Cole-Cole – A1 preenchido com PDLC.

capacitância medida em um PDLC-ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado

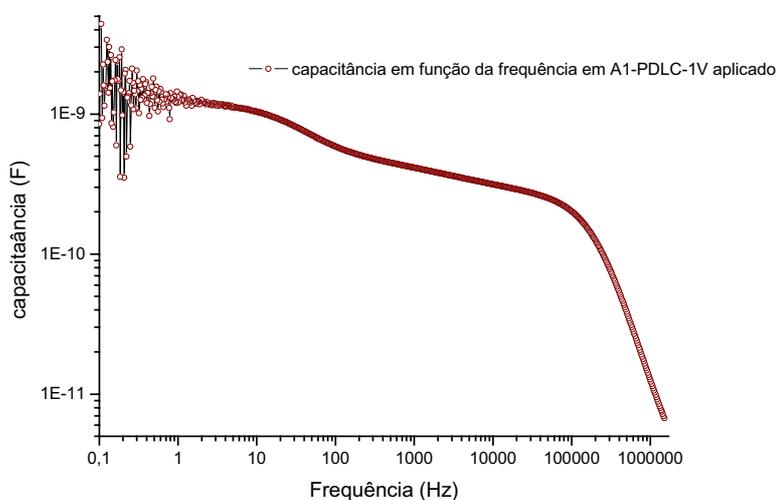


Figura 4.54 – Capacitância – A1 preenchido com PDLC.

De fato, se na **Figura 4.52**, são observados ao menos três processos de perda dielétrica, é óbvio que a capacitância também deve ter seus valores reduzidos nessas regiões onde ocorrem as perdas, já que a capacitância é diretamente proporcional a constante dielétrica (permissividade elétrica relativa), como mostrado na **Figura 4.54**.

O módulo da impedância do capacitor A1 preenchido com PDLC apresenta um comportamento bastante semelhante ao comportamento de um circuito RC série (veja apêndice II). Em altas frequências, o módulo da impedância tende ao valor da resistência série (neste caso o eletrodo dos capacitores). Para frequências elevadas. Neste caso, as resistências dos eletrodos apresentam-se na ordem de 3KΩ (**Figura 4.55**).

impedância medida em um PDLC-ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado

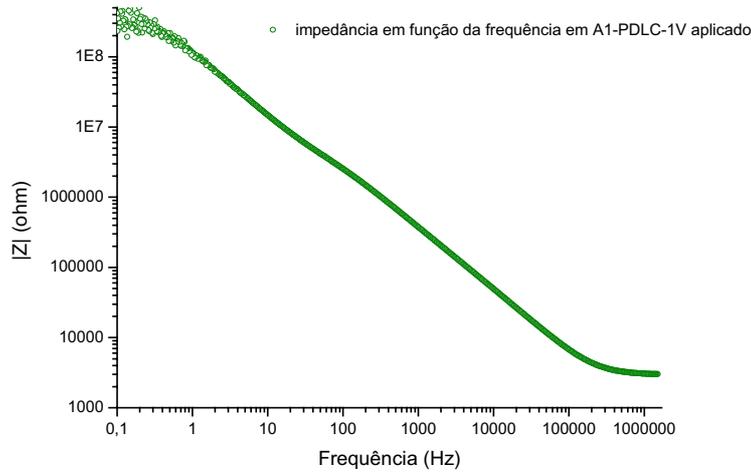


Figura 4.55 – Módulo da impedância. A1 preenchido com PDLC..

Na **Figura 4.56**, é mostrado o comportamento da resistência elétrica do filme de PDLC em função da frequência aplicada. Note que não existe um só intervalo no qual a resistência permanece constante, ao contrário, decresce com a frequência em todo intervalo analisado, hora mais acentuado, hora menos acentuado. Concluindo-se então não tratar-se de um comportamento ôhmico, no qual a resistência deve ser constante independente da frequência (para certos intervalos, em casos reais).

Dessa forma, apenas um circuito RC série, não é o suficiente para descrever o comportamento elétrico do filme de PDLC.

resistência medida em um PDLC-ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado

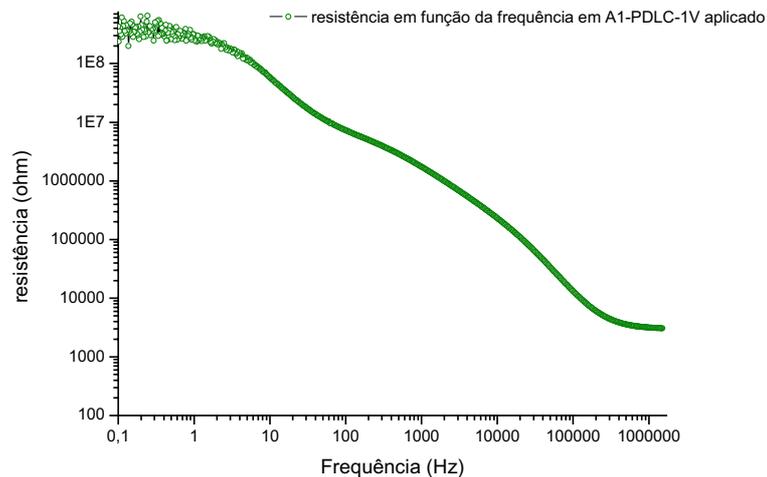


Figura 4.56 – Resistência elétrica em função da frequência – A1 preenchido com PDLC.

Note na **Figura 4.57**, que as curvas de permissividade elétrica (componente real) nos capacitores A1 e A4, são basicamente iguais, com diferença visível em frequências maiores que 1MHz ao passo que as componentes reais da permissividade elétrica relativa dos capacitores A2 e A5, que possuem a mesma área, mas com geometrias diferentes, embora apresente mesmas inclinações, não apresentam valores coincidentes. A permissividade elétrica medida por A2 é ligeiramente maior que a medida em A5, contudo a permissividade medida em A5 é basicamente a mesma medida em A1 e A4 em um intervalo de 0 a 100kHz. O mesmo ocorre com A6.

Componente real da permissividade elétrica relativa do PDLC-A1,A2, A3, A4, A5 e A6 ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado ao circuito

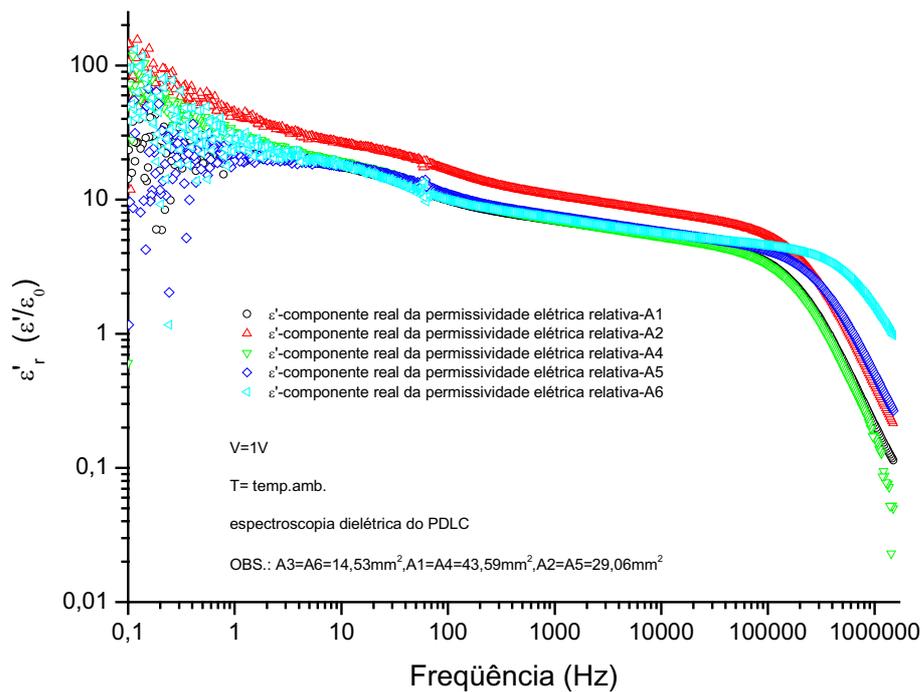


Figura 4.57 – Componente real da permissividade elétrica relativa em função da frequência, da área e da geometria das placas do capacitor - preenchido com PDLC.

Ora, se estamos falando do mesmo material não seria justo que os valores das componentes real da permissividade elétrica relativa fosse o mesmo em qualquer situação?

Isso é uma suposição bem plausível, mas não leva em consideração as distorções sofridas pelo campo elétrico em regiões de ponta (presentes em capacitores quadrados). Esses efeitos de distorção resultam em medidas, que embora apresentem o mesmo comportamento ao longo de toda a faixa de frequência analisada, não apresentam mesmos valores medidos (mas não muito diferentes entre si). Assim, a melhor solução para essas medidas seria a utilização de capacitores de placas circulares, e com área relativamente grande.

A **Figura 4.58** mostra o comportamento das permissividades elétricas relativas (componente imaginária) em função da frequência. Agora as coincidências de A1 e A4, só vão até frequências nas vizinhanças de 10KHZ. Note que todos os picos de perda dielétrica associadas a relaxação dipolar estão deslocados um com relação ao outro. Mesmo assim, o pico de perda dielétrica em baixa frequência (aproximadamente 40hz) não apresenta-se

deslocado. A esse pico, estamos atribuindo uma relaxação devido a polarização superficial na interface polímero-CL.

Note mais uma vez, que a curva obtida em A2 não coincide em valores com as curvas obtidas em outras áreas. Associado a essa distorção, estamos atribuindo efeitos de ponta presentes na geometria quadrangular.

Observa-se também que as curvas de A4 e A5 (geometrias circulares) apresentam um pico de perda dielétrica em baixa frequência bem mais definido que nos outros capacitores. Concluímos assim, mais uma vez, que a melhor geometria deveria ser a circular.

É claro que todas as curvas deveriam coincidir. Fato que não ocorre provavelmente em função de distorções do campo elétrico em geometrias quadradas e em pequenas áreas circulares (lembre-se que não são exatamente duas placas circulares paralelas, e sim uma placa circular apenas e a outra uma placa inteira. Assim, quanto menor a área, maior as distorções no campo elétrico, isso é ainda mais agravado em casos de geometria quadrangular em função dos efeitos de ponta).

Na **Figura 4.59** o diagrama de Cole-Cole obtido para a amostra de PDLC em diferentes áreas e geometrias, também mostra que o capacitor A2 embora apresente mesmo comportamento que os outros capacitores, possui valores diferentes. Ainda assim, todas as curvas parecem convergir para o mesmo valor em regiões de alta frequência.

Componente imaginária da permissividade elétrica relativa do PDLC-A1, A2, A3, A4, A5, e A6
ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado ao circuito

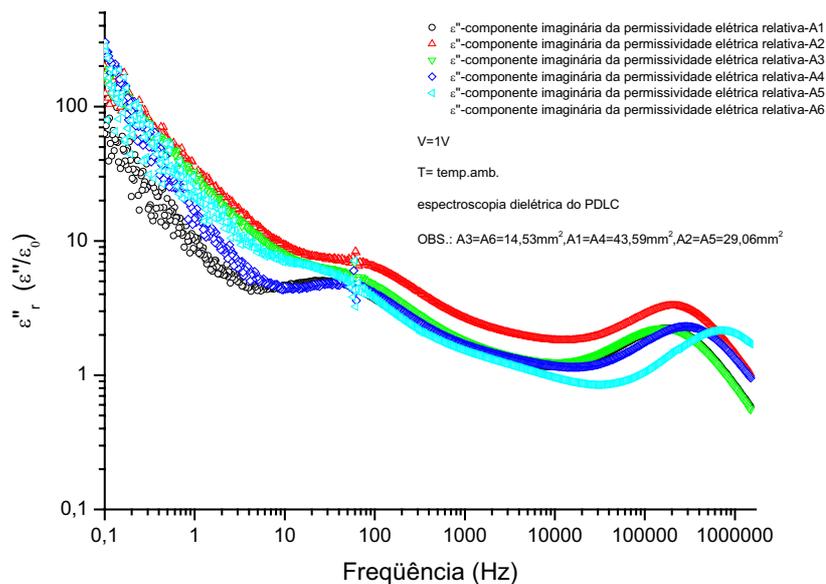


Figura 4.58 – Componente imaginária da permissividade elétrica relativa em função da frequência, da área e da geometria das placas do capacitor - preenchido com PDLC.

Diagrama de Cole - Cole do PDLC-A1, A2, A3, A4, A5 e A6
 ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado ao circuito

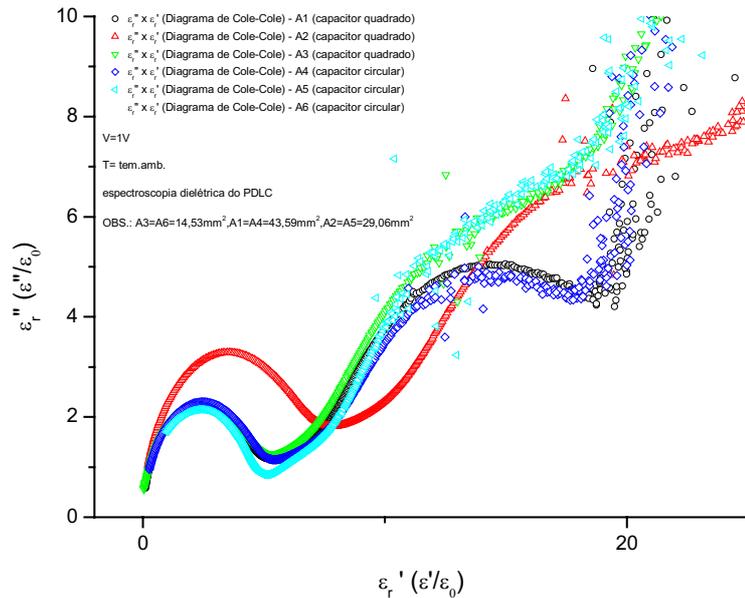


Figura 4.59 – Diagrama de Cole-Cole em função da frequência, da área e da geometria das placas do capacitor - preenchido com PDLC.

A **Figura 4.60** mostra o comportamento da capacitância em função da frequência e das áreas do capacitor, em um intervalo de 0,1Hz a 1,5MHz. Observa-se que os capacitores A1 e A4 apresentam o mesmo comportamento ao longo de todo o intervalo medido, o que era de se esperar, levando em conta o fato de que ambos possuem a mesma área. A diferença está nas medidas em baixa frequência onde A1 apresenta uma capacitância da ordem de 2nF e A4 da ordem de 4nF.

Capacitância-A1, A2, A4, A5 e A6-PDLC-ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado

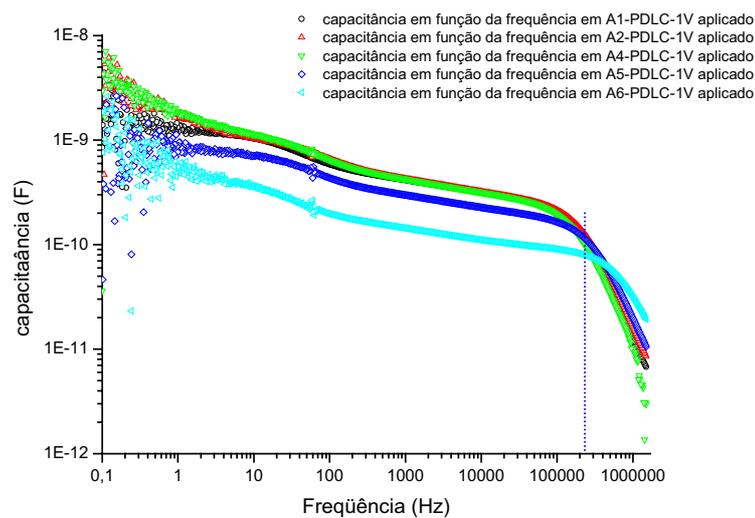


Figura 4.60 – Capacitância em função frequência, da área e da geometria das placas do capacitor - preenchido com PDLC

As capacitâncias em A5 e A6 são menores que em A1, A2 e A4 em um intervalo de 0,1Hz a ~250KHz. Os comportamentos de A5 e A6 eram esperados, todavia, A2 deveria apresentar mesma capacitância de A5 ao longo desse intervalo, tendo em vista o fato de ambos possuem mesma área.

A dependência da impedância em função da área e da frequência nos capacitores preenchidos com PDLC é descrita pela **Figura 4.61**. Como nas medidas de capacitância, a impedância dos capacitores A5 e A6 é maior que em A1 e A4 ao longo de toda a faixa de frequência analisada, porém, A2 apresenta mesma impedância que A1 e A4 ao longo de toda a faixa estudada, o que nos leva a acreditar, que o capacitor A2 pode não estar dentro das medidas de espessura média citadas anteriormente. Em altas frequências, tanto o módulo da impedância, quanto o valor da resistência tende a valores de ordem de $2,8K\Omega$, devendo ser esse o valor da resistência série atribuída aos eletrodos.

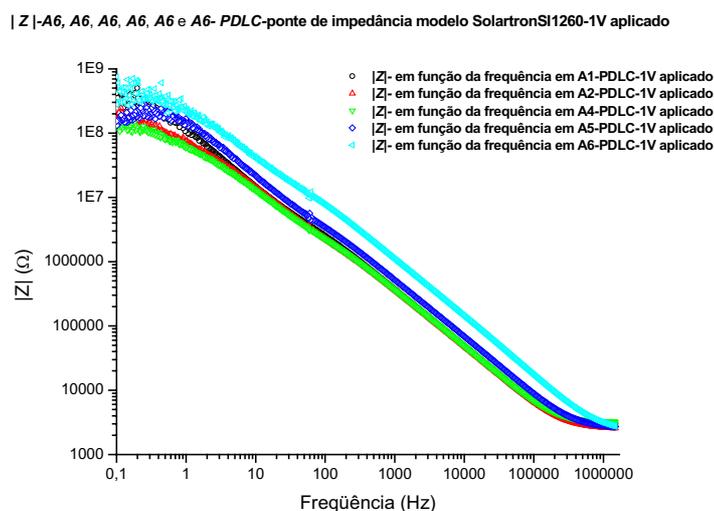


Figura 4.61 – Módulo da impedância em função da frequência, área e da geometria das placas do capacitor - preenchido com PDLC.

PDLCs apresenta uma resistência elétrica fortemente dependente da frequência (**Figura 4.62**), o que o impediria de ser utilizado como material resistivo ômico.

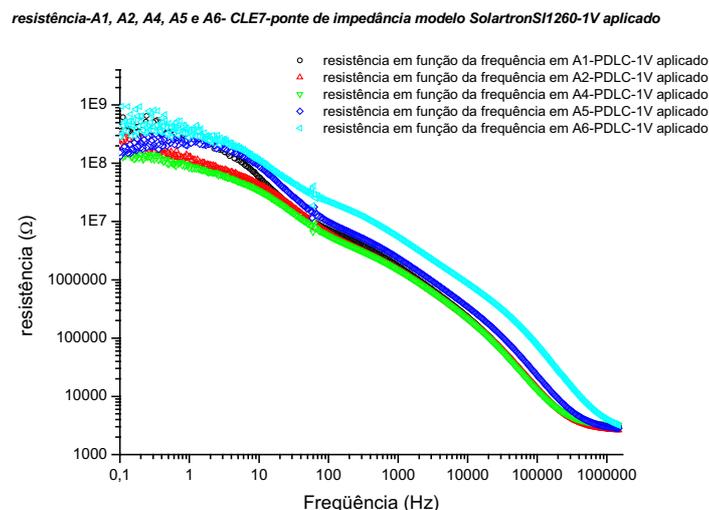


Figura 4.62 – Resistência elétrica em função da frequência, área e da geometria das placas do capacitor - preenchido com PDLC.

4.6.2 - Medidas no polímero NOA 65

O polímero NOA 65 apresentou um pico de perda dielétrica em $f \sim 216,184 \text{ KHz}$ (**Figura 4.63**), logo, o tempo de relaxação dipolar característico τ deve ser da ordem de $4,625 \mu\text{s}$, tempo característico razoavelmente próximo do tempo característico do PDLC ($5,549 \mu\text{s}$), além disso, apresenta uma permissividade estática relativa (ϵ_s) da ordem de 5,18 e a observação do formato do semicírculo (**Figura 4.64**), leva a crer que o tipo de relaxação dipolar deve obedecer o modelo de Debye.

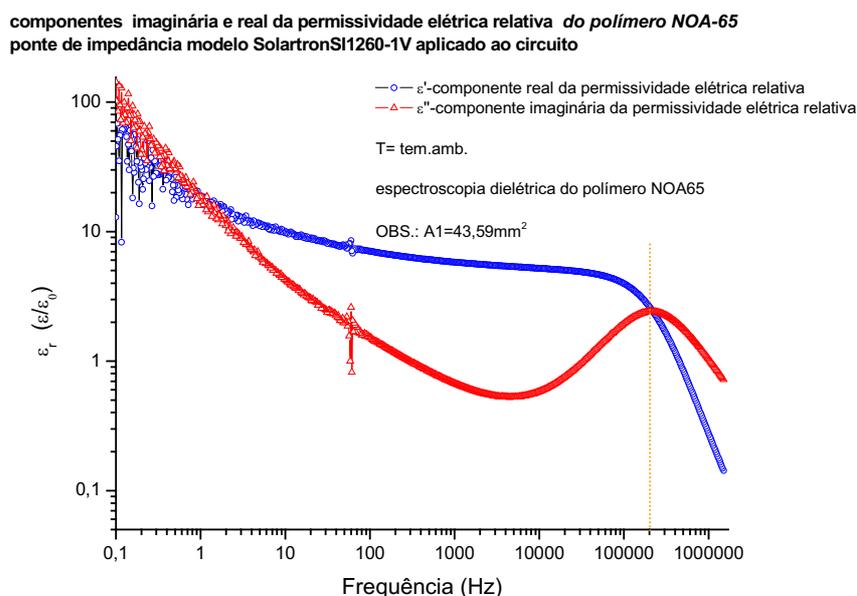


Figura 4.63 – Componentes real e imaginária da permissividade elétrica relativa em função da frequência aplicada. Capacitor A1 preenchido com NOA 65.

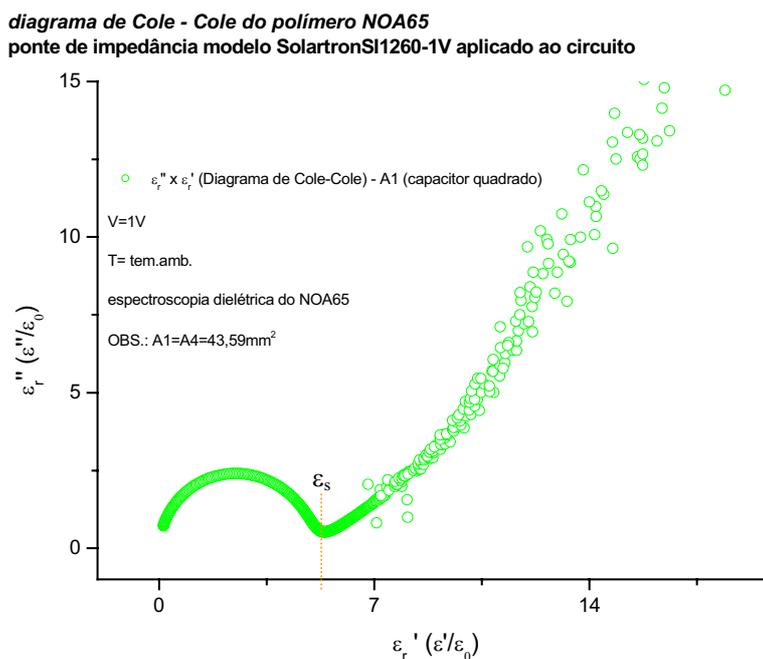


Figura 4.64 – Diagrama de Cole-Cole – A1 preenchido com NOA 65.

As componentes, real e imaginária da permissividade elétrica relativa do polímero NOA 65 apresentam basicamente o mesmo valor (90) quando $f=0,1\text{Hz}$. O processo de relaxação deve ser regido pelas equações de Debye ou pelas equações de Cole-Cole, discutidas no **capítulo 2**. Note que não há deformação no semicírculo (**Figura 6.65**).

Observamos ainda, que a capacitância em campo estático para o capacitor A1 é da ordem de 3nF , caindo para 8pF para frequência próximas de $1,5\text{MHz}$ (**Figura 6.66**).

A resistência elétrica apresentada pelo polímero cai em função da frequência aplicada, indo de $30\text{M}\Omega$ em $f=0,1\text{Hz}$ até $2,8\text{K}\Omega$ em $f=1,5\text{MHz}$ (**Figura 6.67**). Assim não seria viável o uso do polímero NOA 65 como elemento resistivo.

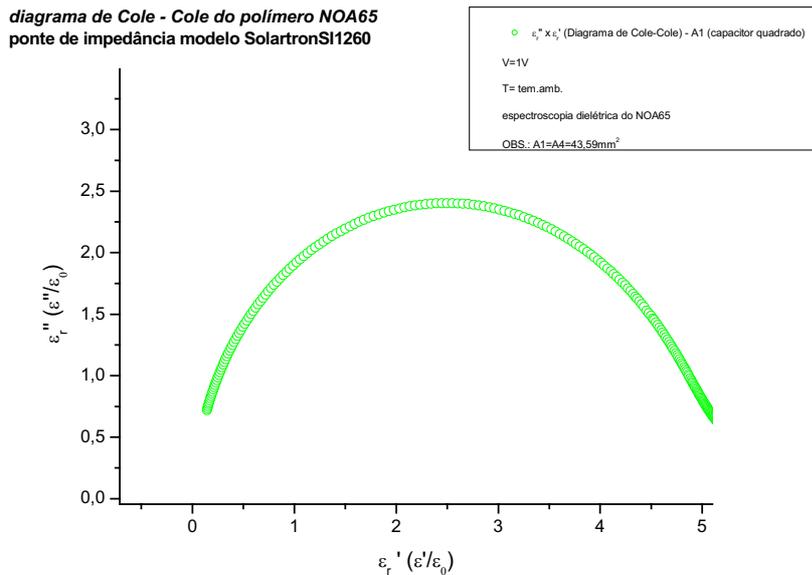


Figura 4.65 – Diagrama de Cole-Cole – A1 preenchido com NOA 65.

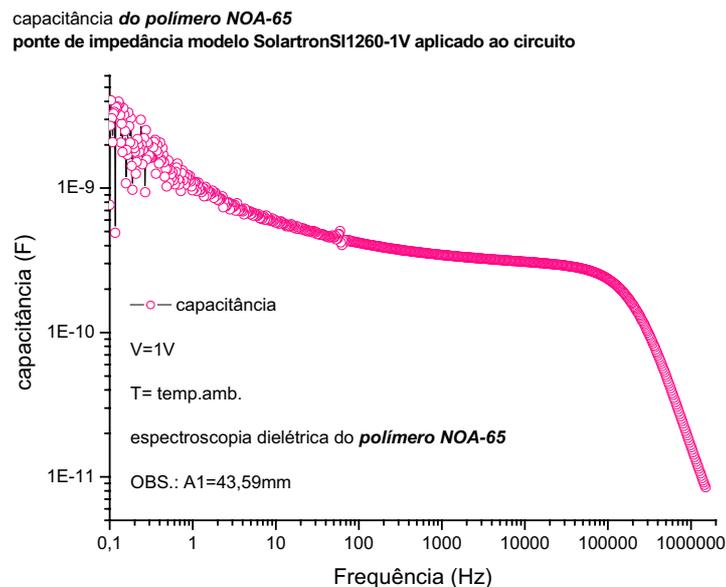


Figura 4.66 – Capacitância – A1 preenchido com NOA 65.

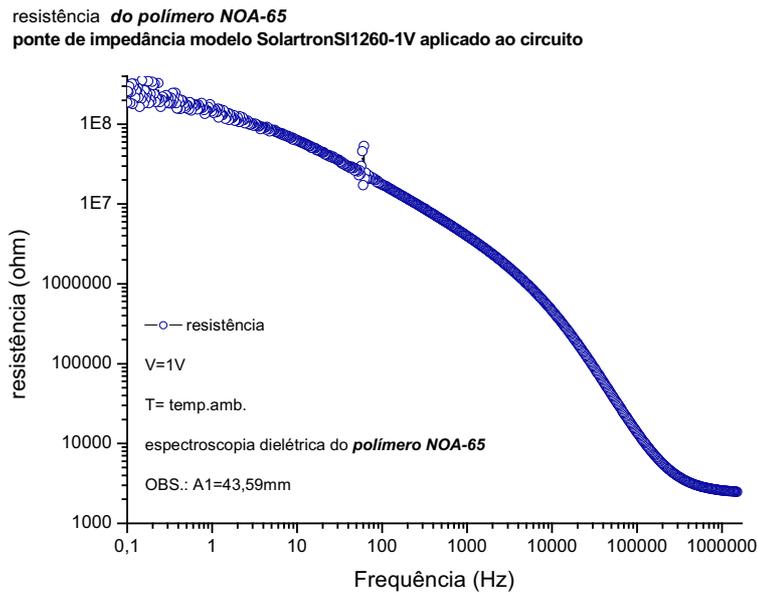


Figura 4.67 – Resistência elétrica em função da frequência – A1 preenchido com NOA 65.

Embora todos os capacitores medidos apresentassem um ϵ_s da ordem de $30\epsilon_0$, as curvas da componente real da permissividade elétrica não são exatamente as mesmas, sendo que só há coincidências em A2 e A5, mas na média, todos apresentam o mesmo comportamento (**Figura 6.68**).

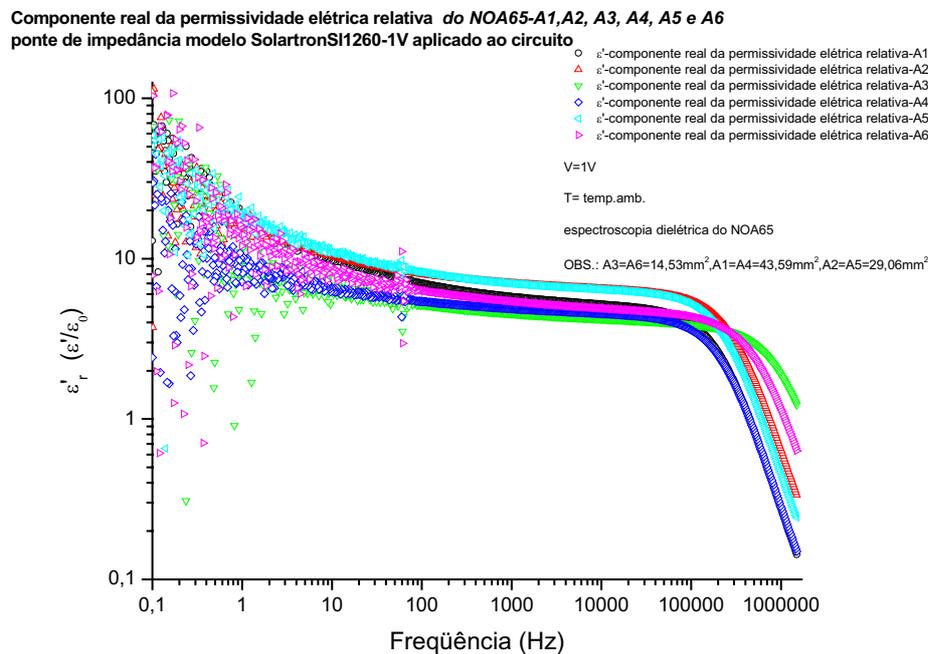


Figura 4.68 – Componente real da permissividade elétrica relativa em função da frequência, da área e da geometria das placas do capacitor - preenchido com NOA 65.

As **Figura 4.69** e **4.70** mostram o comportamento da componente imaginária da permissividade elétrica relativa (em função da área, geometria e da frequência) e o

diagrama de Cole - Cole em função da área e da geometria, respectivamente para o NOA 65.

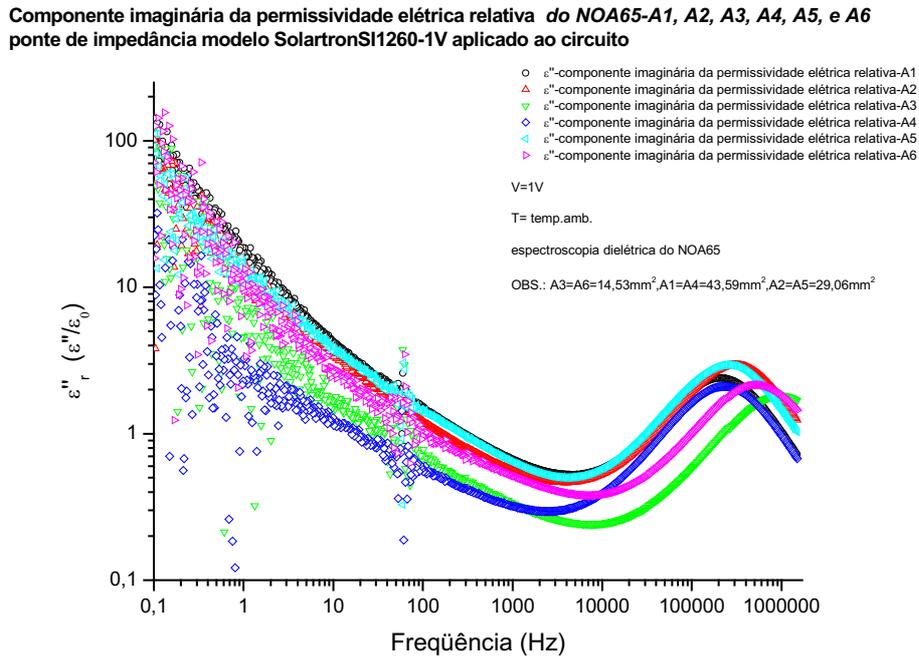


Figura 4.69 – Componente imaginária da permissividade elétrica relativa em função da frequência, da área e da geometria das placas do capacitor - preenchido com NOA 65.

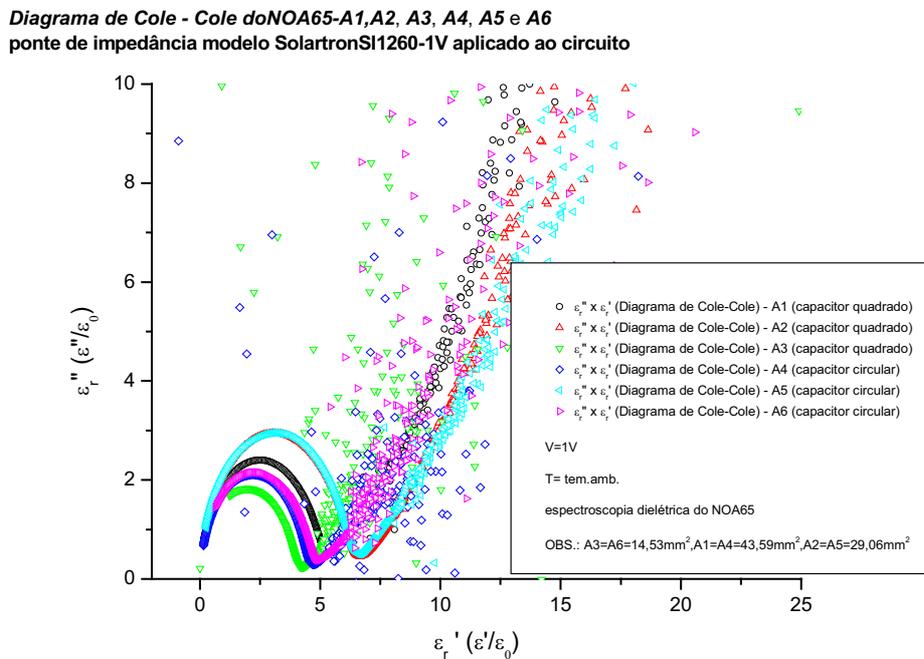


Figura 4.70 – Diagrama de Cole-Cole em função da frequência, da área e da geometria das placas do capacitor - preenchido com NOA 65.

As medidas de capacitância (**Figura 6.71**) mostraram-se satisfatórias, pois com exceção da capacitância em A4 que deveria coincidir com A1 ao longo da medida, as outras curvas de capacitância coincidiram em média obedecendo o fato de que a menor área deveria apresentar menor capacitância. As medidas de impedância também apresentaram resultados esperados (**Figura 6.72**).

Capacitância-A1, A2, A3, A4, A5 e A6-NOA65-ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado

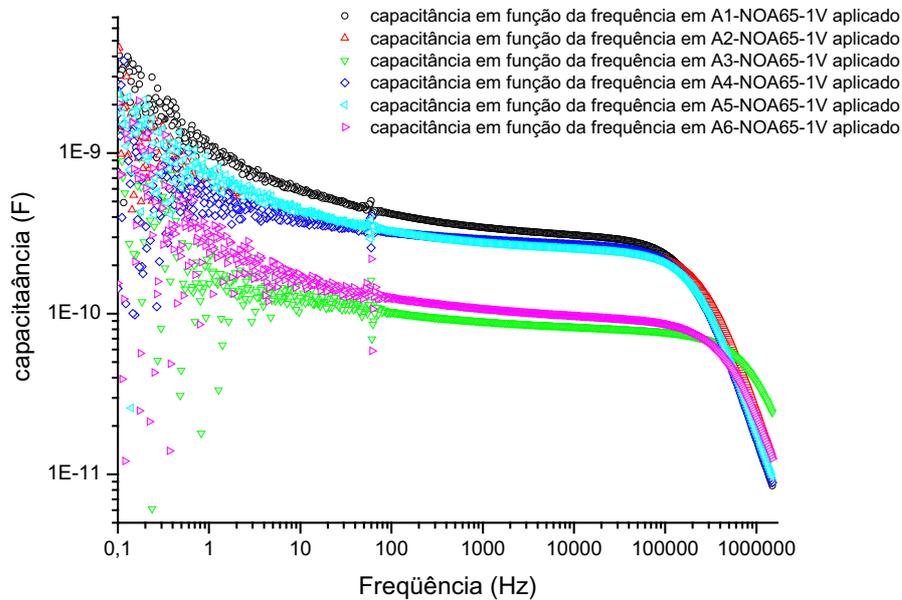


Figura 4.71 – Capacitância em função frequência, da área e da geometria das placas do capacitor - preenchido com NOA 65.

|Z|-A6, A6, A6, A6, A6 e A6- NOA65-ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado

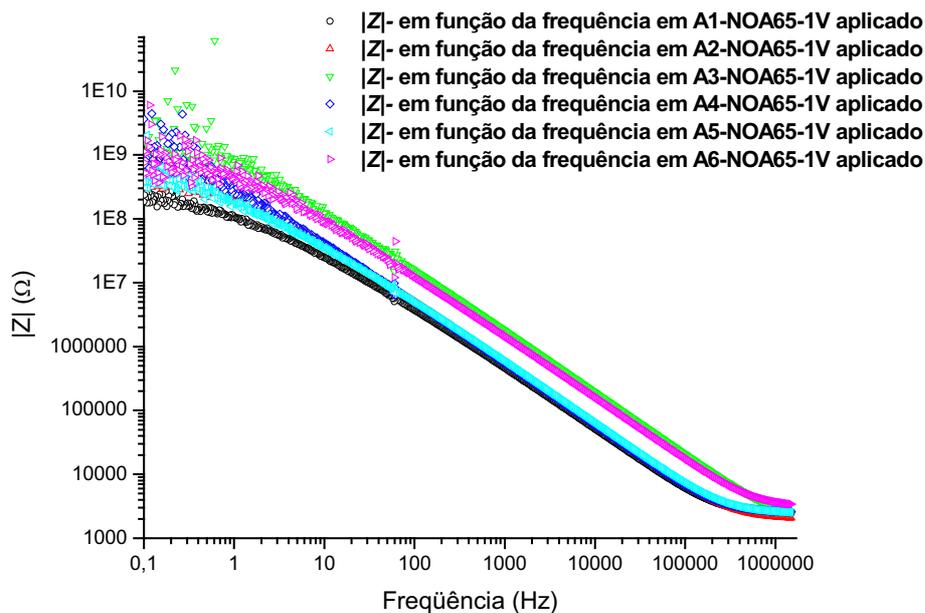


Figura 4.72 – Módulo da impedância em função da frequência, área e da geometria das placas do capacitor - preenchido com NOA 65.

A **Figura 4.73** mostra o comportamento da resistência elétrica (em função da área, geometria e da frequência) do polímero NOA 65.

resistência-A1, A2, A3, A4, A5 e A6- NOA65-ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado

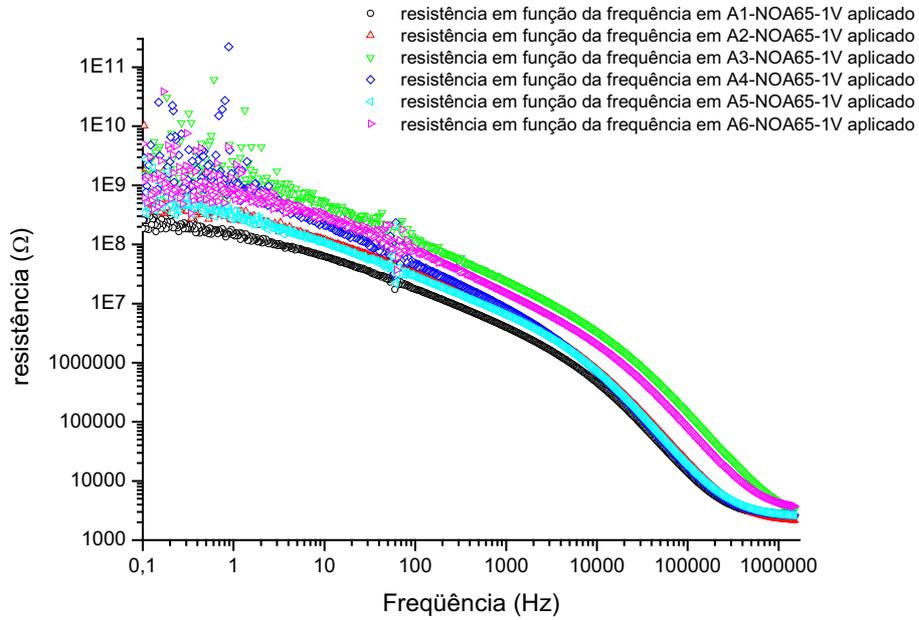


Figura 4.73 – Resistência elétrica em função da frequência, área e da geometria das placas do capacitor - preenchido com NOA 65.

4.6.3 - Medidas no CLT E7

A frequência que determina o tempo de relaxação dipolar do CLT E7 é da ordem de 143,751 KHz (**Figura 6.74**), com um tempo de relaxação $\tau=6,956\mu s$, sendo maior que no PDLC e que no polímero NOA 65.

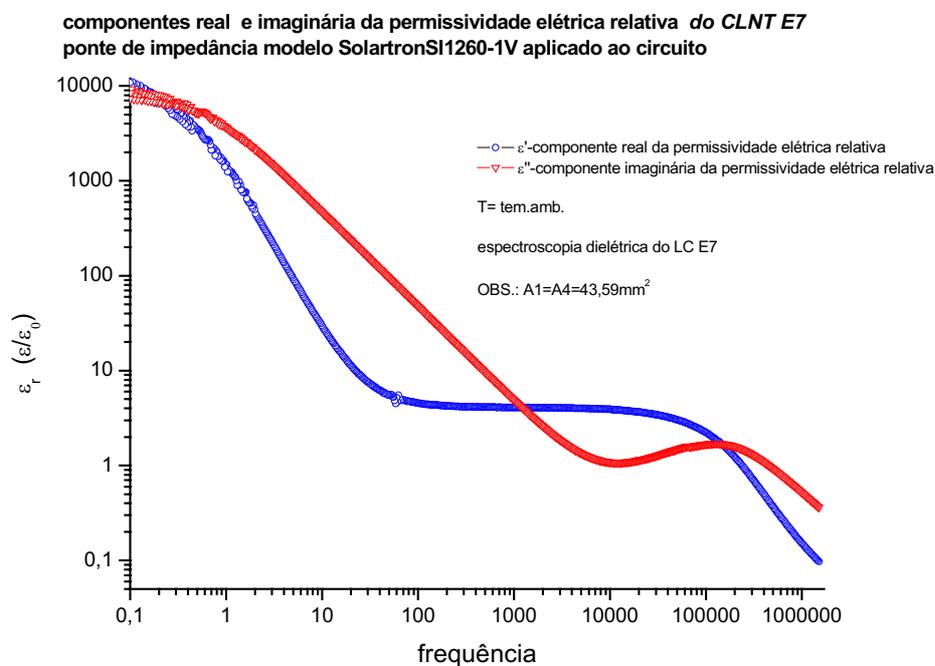


Figura 4.74 – Componentes real e imaginária da permissividade elétrica relativa em função da frequência aplicada. Capacitor A1 preenchido com CLT E7.

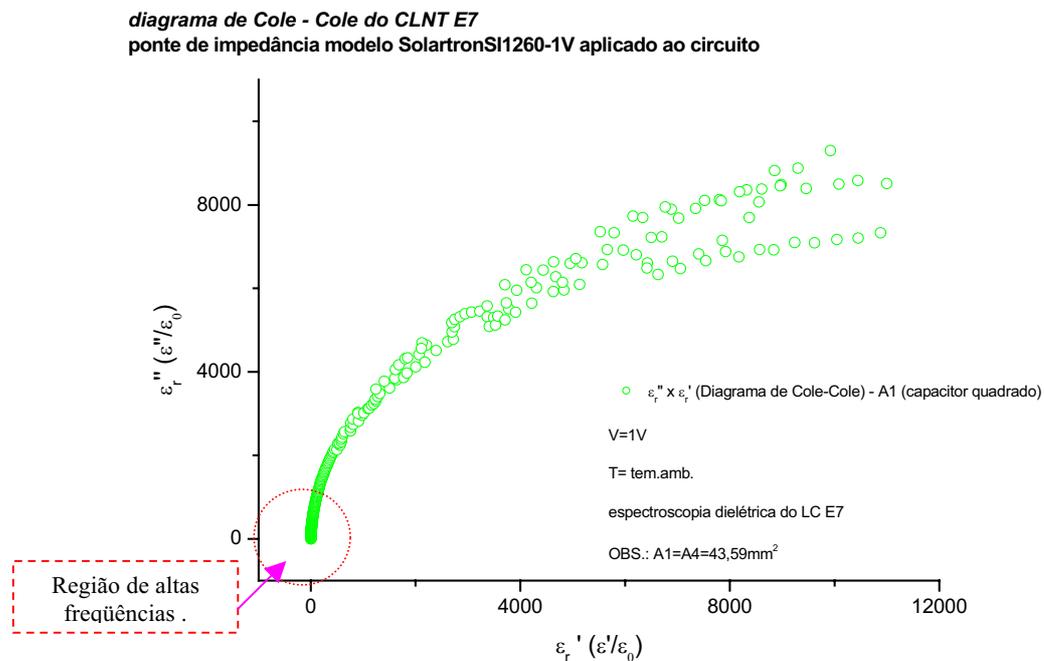


Figura 4.75 – Diagrama de Cole-Cole – A1 preenchido com CLT E7.

Observe ainda que todos os tempos de relaxação encontrados estão bem próximos em valores e com mesma ordem de grandeza (e se enquadram dentro do modelo de relaxação dipolar previstos por Debye, pois todos apresentam tempo de relaxação da ordem de $1\mu s$). A permissividade estática encontrada é de 3,86.

As figura 4.75 e 4.76 mostram o diagrama de Cole-Cole para o CLT E7.

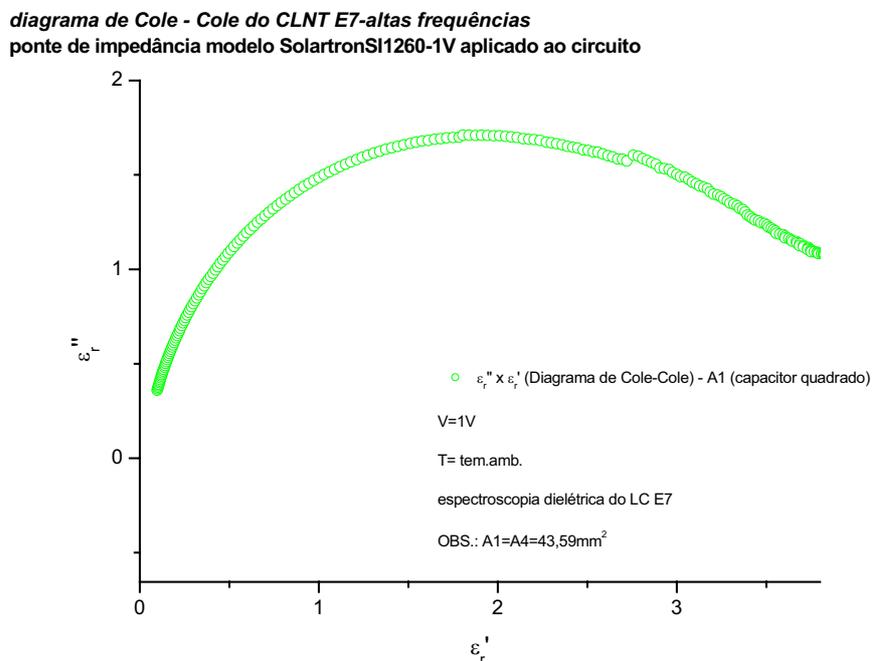


Figura 4.76 – Diagrama de Cole-Cole – região de frequências altas – A1 preenchido com CLT E7.

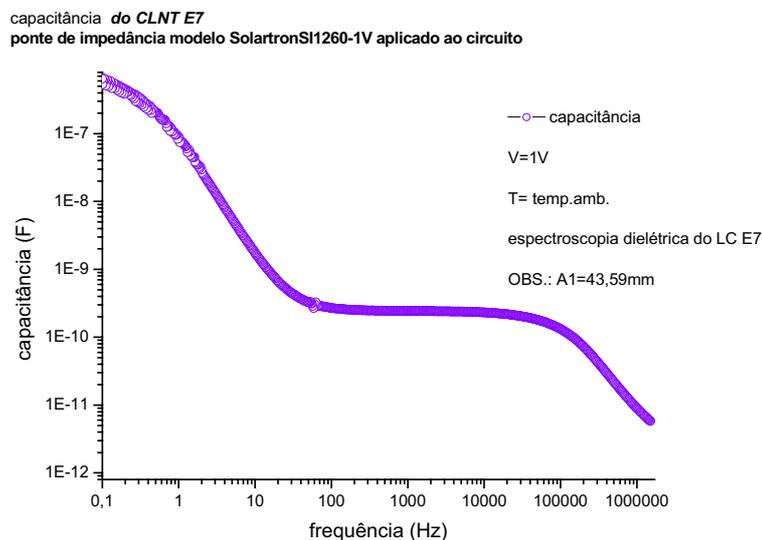


Figura 4.77 – Capacitância – A1 preenchido com CLT E7.

A capacitância em campo estático é da ordem de 600nF, para o capacitor A1 preenchido com CLT E7, e em um intervalo de 100Hz até aproximadamente 10KHz, a capacitância permanece praticamente constante em 0,2nF, caindo a 5pF em $f=1,5Mhz$ (Figura 6.77).

A **Figura 4.78** mostra o comportamento do módulo da impedância do capacitor A1, preenchido com CLT E7, em função da frequência.

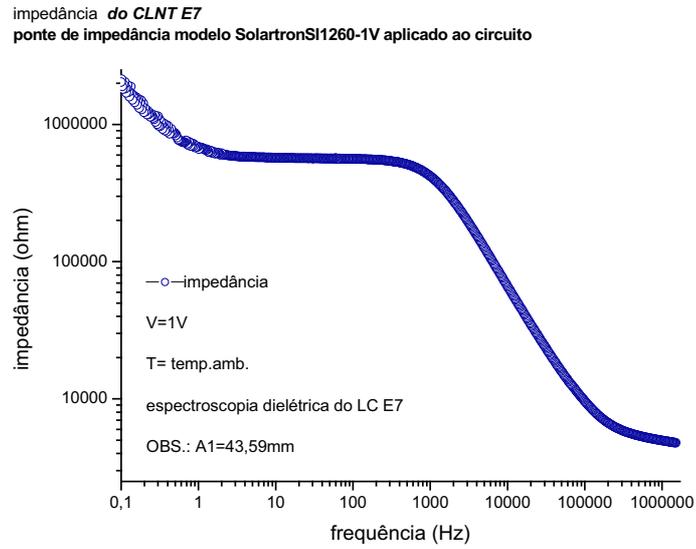


Figura 4.78– Módulo da impedância em função da frequência – A1 preenchido com CLT E7.

De 5Hz a 600Hz, a resistência do mantém-se praticamente constante, bem diferente do comportamento do PDLC e do polímero NOA 65 (**Figura 6.79**)..

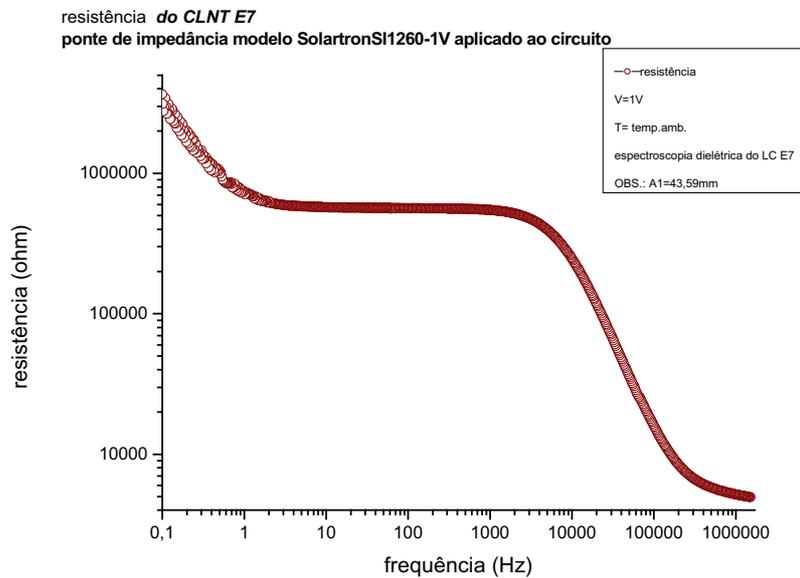


Figura 4.79 – Resistência elétrica em função da frequência – A1 preenchido com CLT E7.

4.7 – Comparação das medidas do PDLC, do NOA 65 e do CLT E7

Na **Figura 4.80** fica evidenciado que o índice de refração (que está diretamente associado à constante dielétrica) das amostras de PDLC e NOA 65 apresentam comportamentos muito semelhantes em regiões de alta frequência, ao passo que o índice de refração associado ao CLT E7 aparece sensivelmente deslocado, nessa região, confirmando assim as medidas obtidas com o refratômetro, apresentadas anteriormente.

O fato da componente imaginária da permissividade elétrica relativa do PDLC apresentar um pico máximo de perda dielétrica em uma frequência tão próxima ao pico apresentado pelo NOA 65 (**Figura 4.81**) confirma mais uma vez a “quase” igualdade dos índices de refração do PDLC e do NOA 65, observados na **Figura 4.21**. Ainda se observa um pico de perda, em baixa frequência no capacitor preenchido com PDLC, tal perda dielétrica pode ser atribuída a polarização superficial existente na interface CL-Polímero.

O diagrama de Cole-Cole representado na **Figura 4.82** não deixa claro que em regiões de baixa frequência existam relações entre os diagramas de Cole-Cole para as amostras de NOA 65 e PDLC. Poderíamos ser então levados a acreditar que de fato não exista coincidências, todavia, se ampliarmos a escala e observarmos em regiões de altas frequências veremos que as amostras de PDLC, CLT E7 e NOA 65 apresentam propriedades dielétricas distintas, fica evidenciado que a permissividade elétrica relativa ϵ_s (permissividade elétrica relativa estática) apresenta, para as amostras de PDLC e NOA 65, praticamente os mesmos valores. Destaca-se ainda a confirmação da existência de pelo menos dois tempos de relaxação distintos no processo de relaxação do PDLC, sendo comprovados pela existência de dois picos no diagrama de Cole-Cole. Devemos ressaltar o fato de as componentes ϵ_∞ (permissividade elétrica relativa em altas frequências), apresentam basicamente o mesmo valor para essa escala, pra o PDLC, polímero e CLT E7 (**Figura 4.83**).

Componente real da permissividade elétrica relativa do: PDLC, NOA65 e CLE7-A1
ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado ao circuito

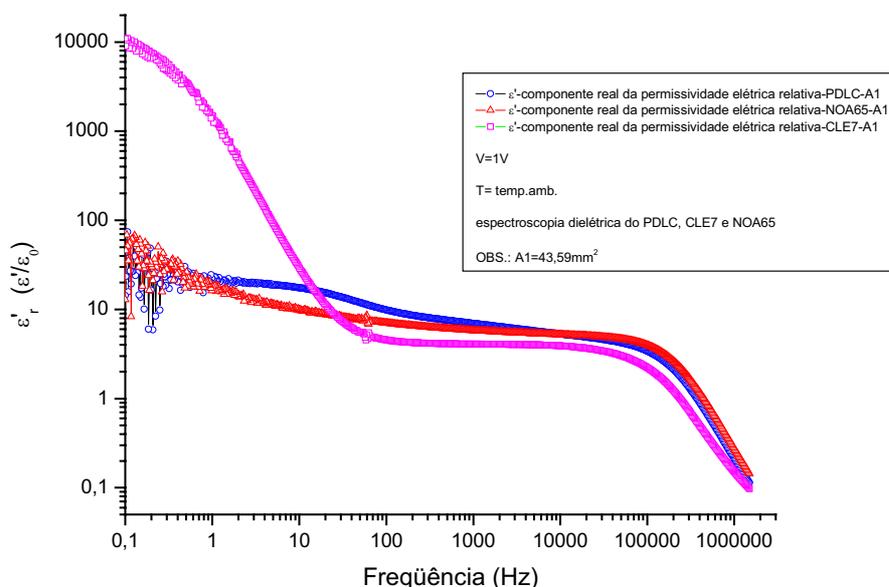


Figura 4.80 – Componente real da permissividade elétrica relativa em função da frequência – A1 preenchido com PDLC, NOA 65 e CLT E7.

Componente imaginária da permissividade elétrica relativa do: PDLC, NOA65 e CLE7-A1
 ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado ao circuito

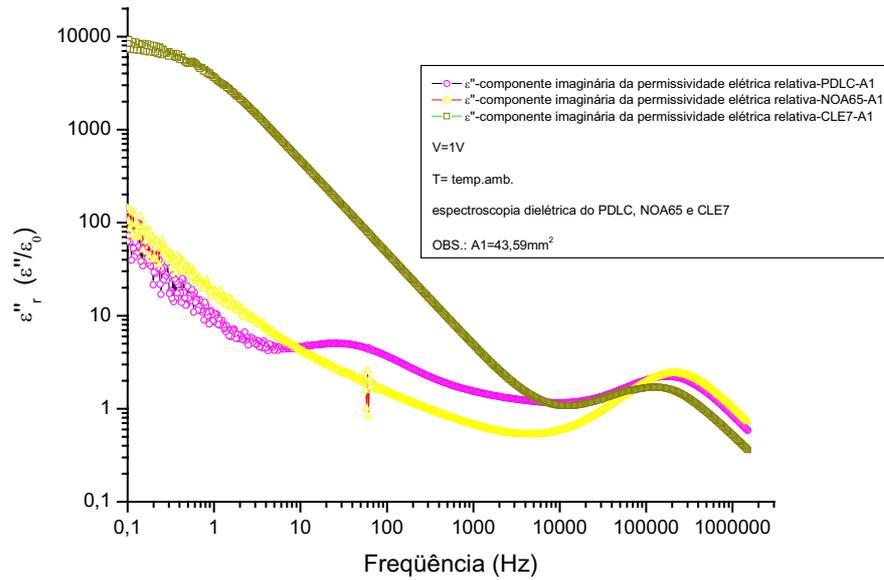


Figura 4.81 – Componente imaginária da permissividade elétrica relativa em função da frequência – A1 preenchido com PDLC, NOA 65 e CLT E7.

Diagrama de Cole - Cole do:PDLC,NOA65 e CLE7 - A1
 ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado ao circuito

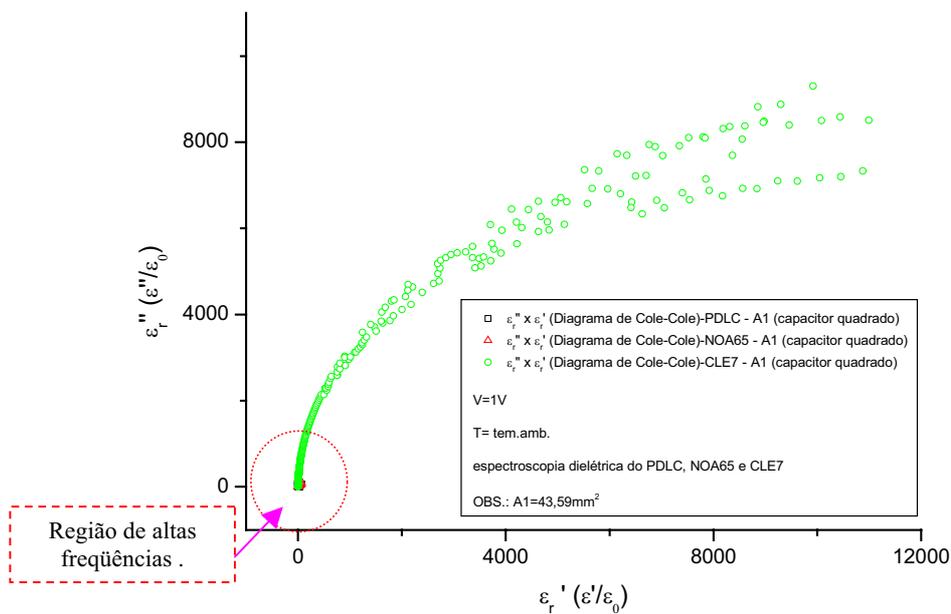


Figura 4.82 – Diagrama de Cole-Cole – A1 preenchido com PDLC, NOA 65 e CLT E7.

Diagrama de Cole - Cole do:PDLC,NOA65 e CLE7 - A1
 ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado ao circuito

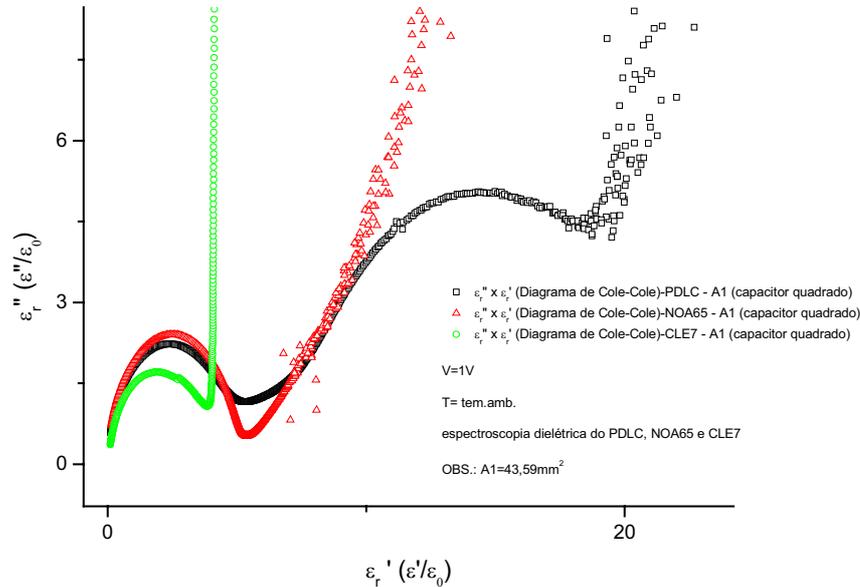


Figura 4.83 – Diagrama de Cole-Cole – região de frequências altas – A1 preenchido com PDLC, NOA 65 e CLT E7.

Na **Figura 4.84**, podemos observar que os picos de perda dielétrica (que ocorrem no tempo de relaxação característica τ) ocorrem basicamente nas mesmas vizinhanças tanto para o PDLC quanto para o polímero e o CLT E7, fato que já discutimos separadamente.

Componente imaginária da permissividade elétrica relativa do: PDLC, NOA65 e CLE7-A1, A2, A3, A4, A5, e A6
 ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado ao circuito

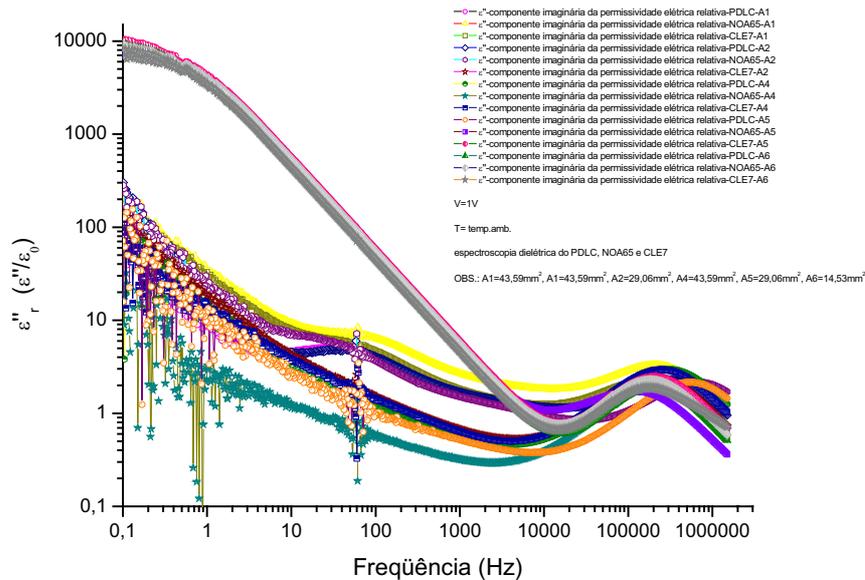


Figura 4.84 – Componente imaginária da permissividade elétrica relativa em função da frequência, da área e da geometria das placas do capacitor - preenchido com PDLC, NAO65 e CLT E7.

A **Figura 4.85** mostra o comportamento da componente real da permissividade elétrica relativa, em função da frequência, da área e da geometria.

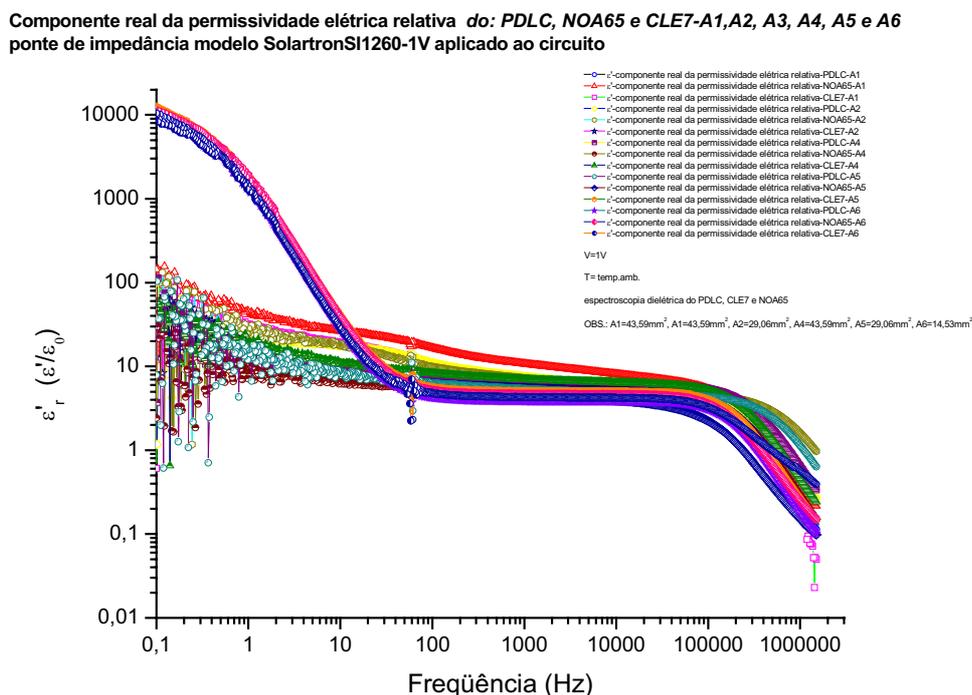


Figura 4.85 – Componente real da permissividade elétrica relativa em função da frequência, da área e da geometria das placas do capacitor - preenchido com PDLC, NOA65 e CLT E7.

Ao longo da faixa de frequência analisada o módulo da impedância do PDLC apresenta comportamento semelhante ao do NOA 65 (**Figura 4.86**).

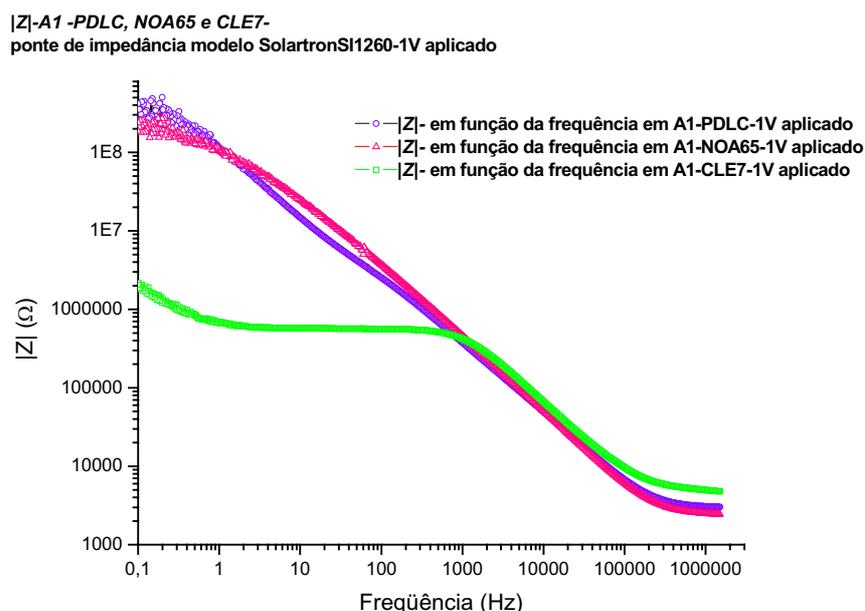


Figura 4.86 – Módulo da impedância em função da frequência – A1 preenchido com PDLC, NOA 65 CLT E7.

Em uma análise da **Figura 4.86** fica claro que o valor da resistência série (soma das resistências dos eletrodos) associada aos capacitores tende a valores da ordem de 2800Ω ; também é notória a semelhança das curvas de impedância do PDLC e do NOA65, sobretudo em regiões de alta frequência.

Comparando a dependência da resistência elétrica com a frequência para as amostras de PDLC, NOA 65 e CLT E7 (**Figura 4.87**), podemos observar, que para $f > 100\text{kHz}$, a resistência elétrica do PDLC tem o mesmo comportamento que a resistência elétrica do NOA 65. nota-se também, que a resistência apresentada pelo CLT E7, mantém-se praticamente constante em um intervalo de frequência de 4Hz a 1kHz.

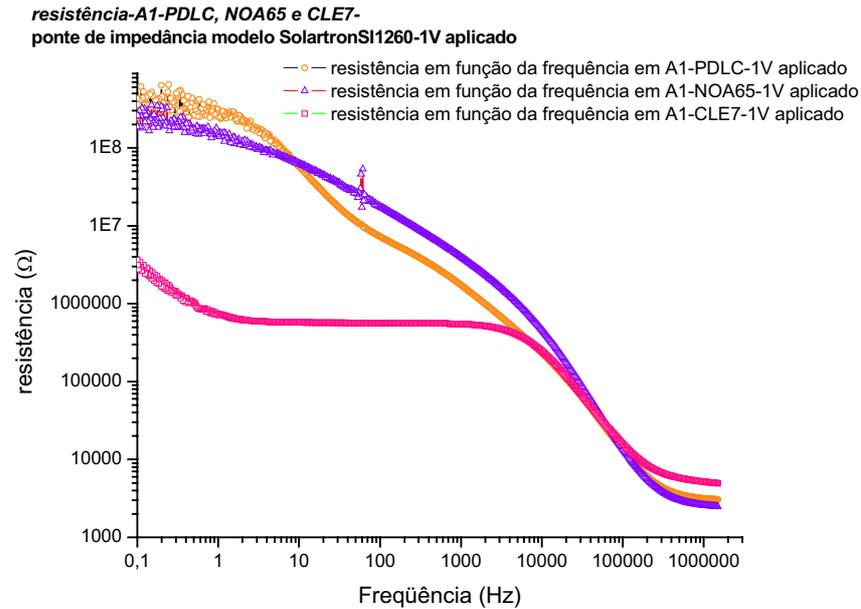


Figura 4.87 – Resistência elétrica em função da frequência – A1 preenchido com PDLC, NOA 65 e CLT E7.

As **Figura 4.88**, **4.89** e **4.90**, mostram as comparações entre os comportamentos dos diagramas de Cole-Cole (em função da área e da geometria) para amostras de PDLC, NOA 65 e CLT E7 em diferentes escalas.

Diagrama de Cole - Cole do:PDLC,NOA65 e CLE7-A1,A2, A3, A4, A5 e A6
 ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado ao circuito

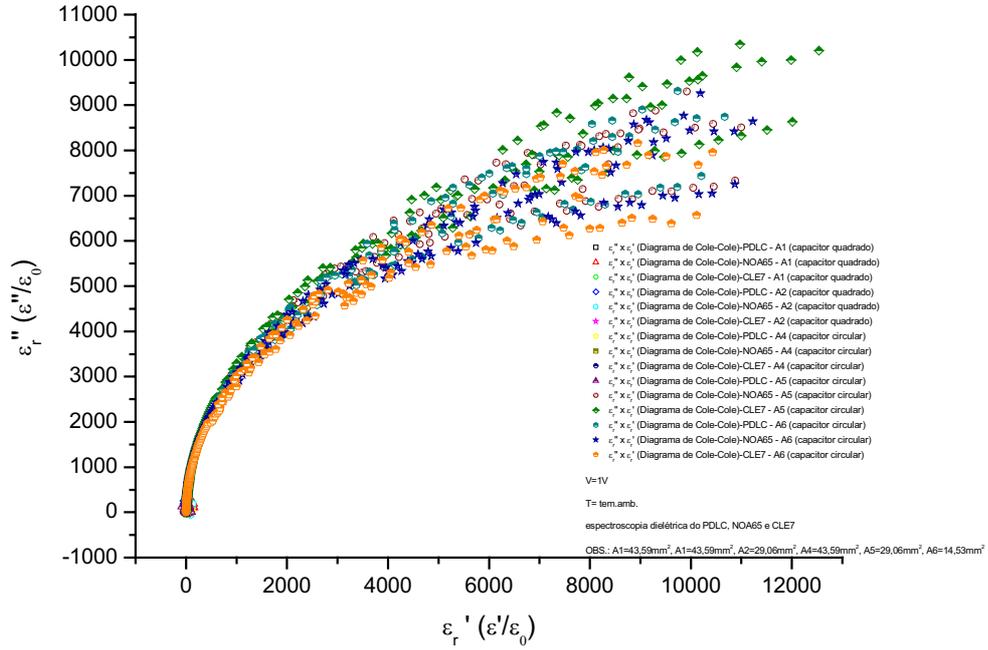


Figura 4.88 – Diagrama de Cole-Cole em função da frequência, da área e da geometria das placas do capacitor - preenchido com PDLC, NOA 65 e CLT E7.

Diagrama de Cole - Cole do:PDLC,NOA65 e CLE7-A1,A2, A3, A4, A5 e A6
 ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado ao circuito

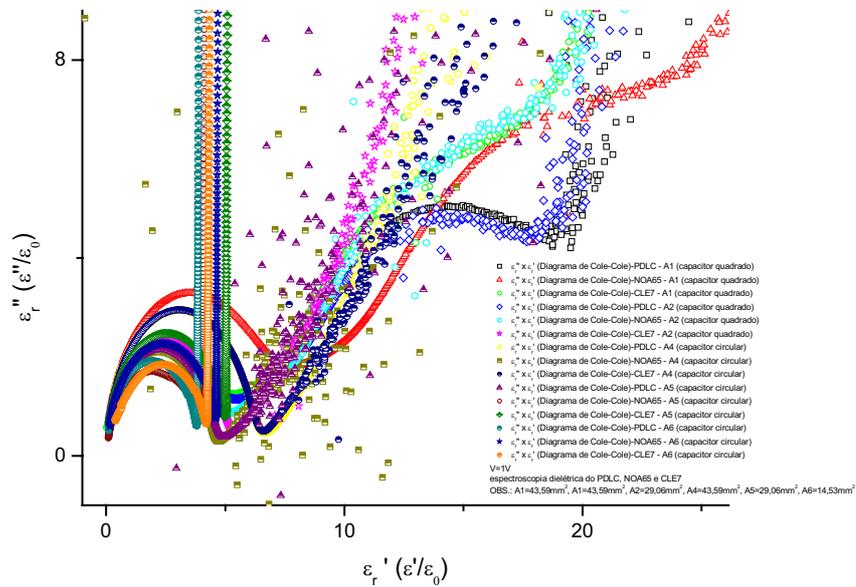


Figura 4.89 – Diagrama de Cole-Cole em função da frequência, da área e da geometria das placas do capacitor - preenchido com PDLC, NOA 65 e CLT E7.

**Diagrama de Cole - Cole do:PDLC,NOA65 e CLE7-A1,A2, A3, A4, A5 e A6
ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado ao circuito**

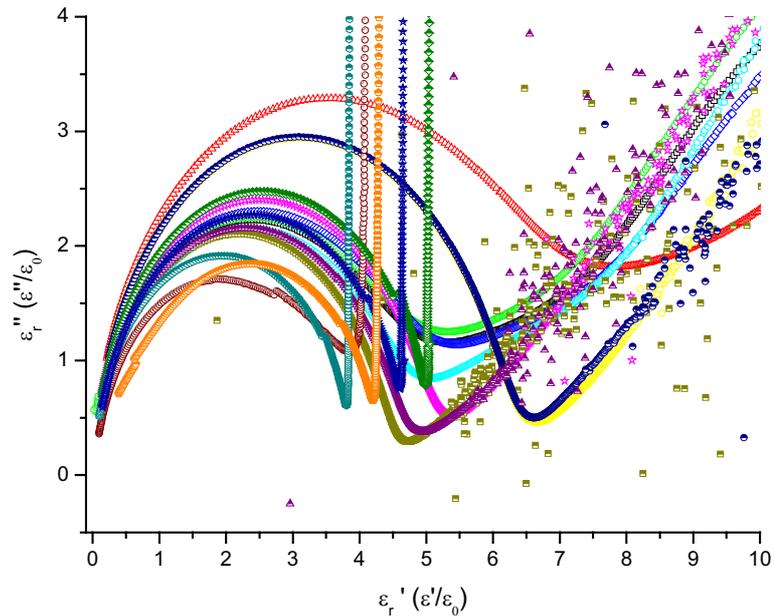


Figura 4.90 – Diagrama de Cole-Cole em função da frequência, da área e da geometria das placas do capacitor - preenchido com PDLC, NOA 65 e CLT E7.

Na **Figura 4.91**, comparamos os valores da capacitância do PDLC, Noa 65 e do CLT em diferentes áreas e geometrias.

**Capacitância-A1, A2, A3, A4, A5 e A6- PDLC, NOA65 e CLE7-
ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado**

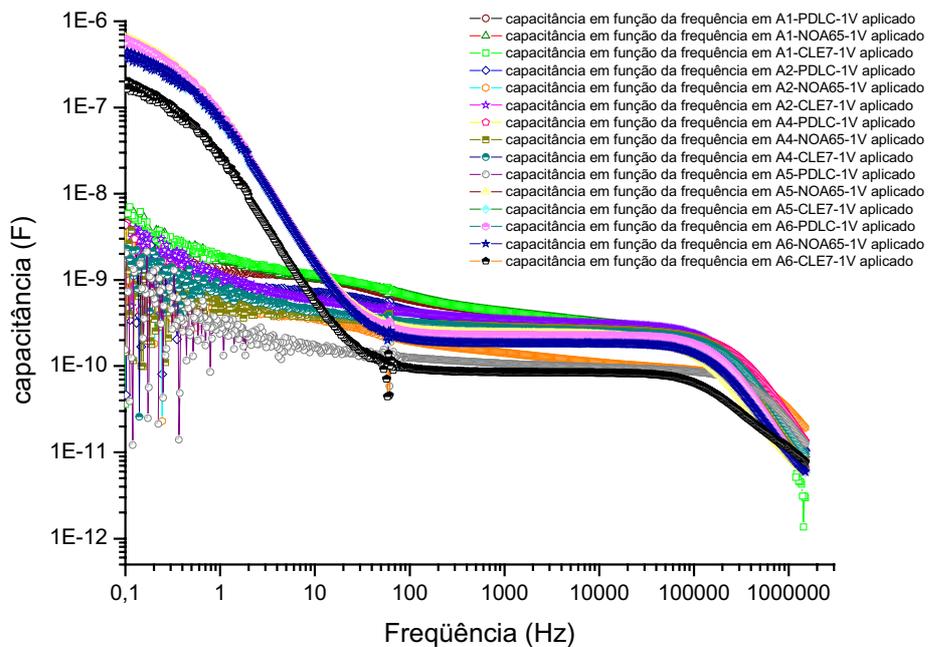


Figura 4.91 – Capacitância em função frequência, da área e da geometria das placas do capacitor - preenchido com PDLC, NOA 65 e CLT E7.

Aqui, fica mais uma vez evidenciado (**Figura 4.92**), que o índice de refração (que está diretamente associado à constante dielétrica e conseqüentemente a capacitância) das amostras de PDLC e NOA 65, apresentam comportamentos semelhantes em regiões de alta frequência, ao passo que o índice de refração associado ao CLT E7, aparece sensivelmente deslocado, nessa região, confirmando assim as medidas obtidas com o refratômetro.

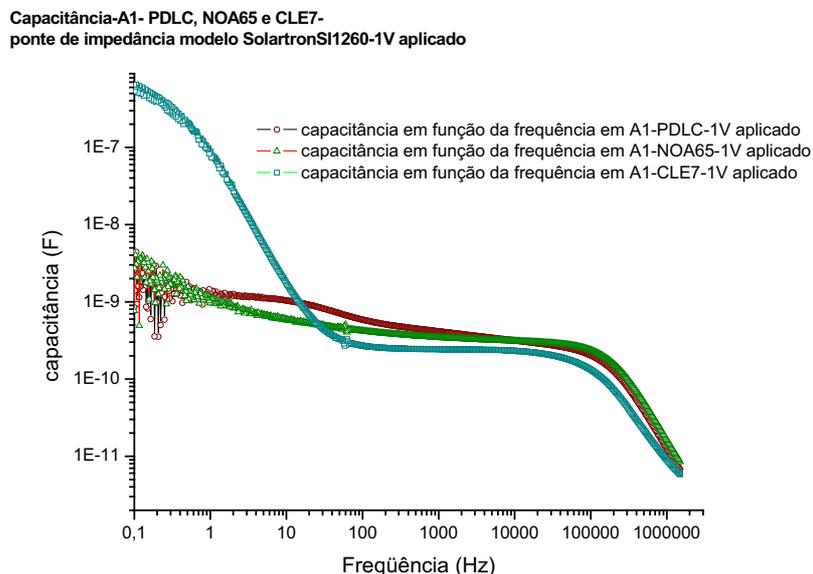


Figura 4.92 – Capacitância – A1 preenchido com PDLC, NOA 65 e CLT E7

As **Figuras 4.93** e **4.94**, mostram o comportamento da resistência e do módulo da impedância, respectivamente, em diferentes áreas e geometrias para o PDLC, NOA 65 e CLT E7.

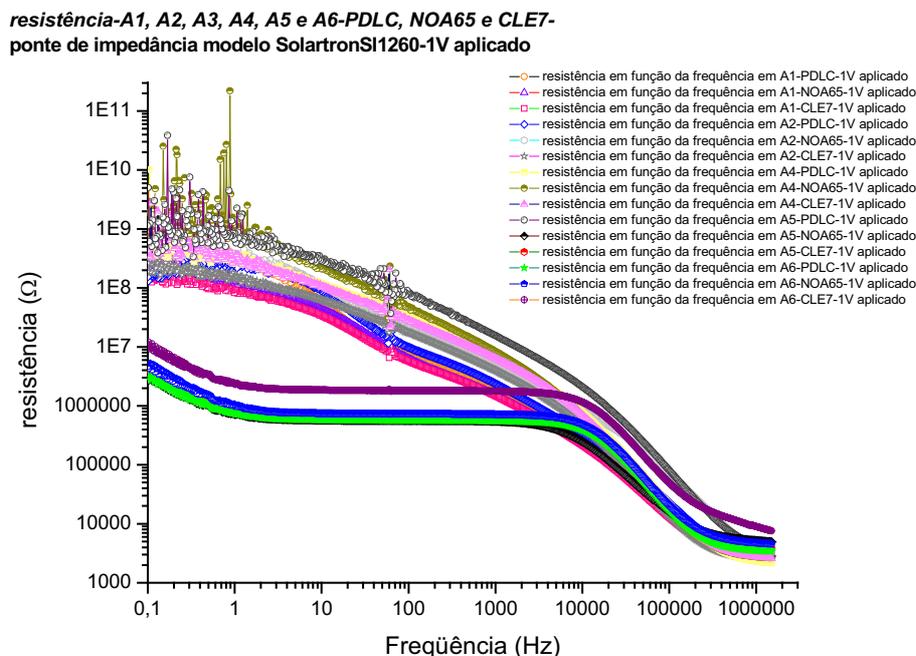


Figura 4.93 – Resistência elétrica em função frequência, da área e da geometria das placas do capacitor - preenchido com PDLC, NOA 65 e CLT E7.

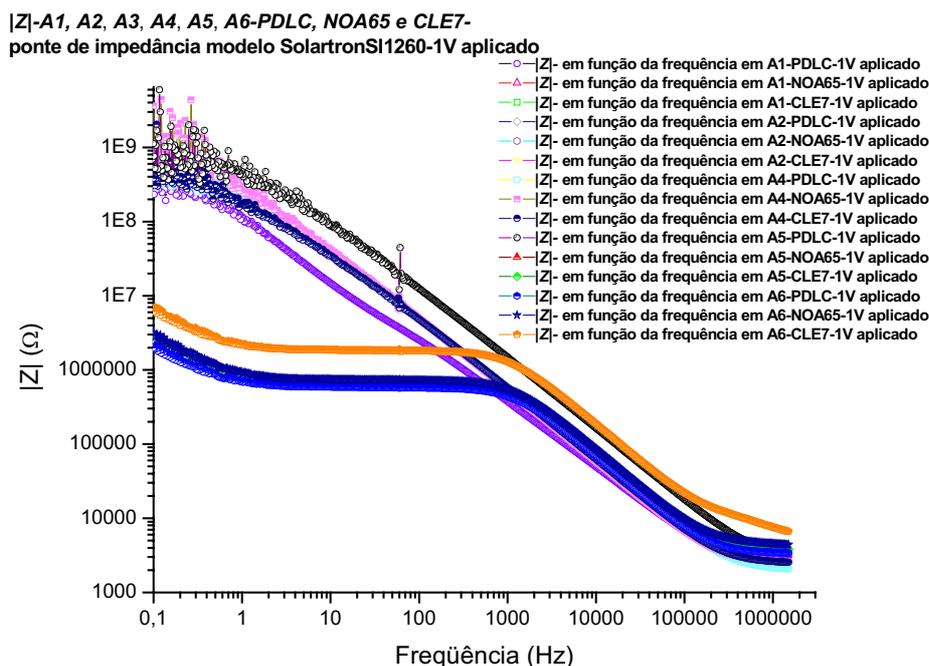


Figura 4.94 – Módulo da impedância em função frequência, da área e da geometria das placas do capacitor - preenchido com PDLC, NOA 65 e CLT E7.

4.8 - Comparação entre Medidas com o Lock-In e com a Ponte Solartron

As figuras 4.95 a 4.110, mostram que medidas feitas com a ponte de impedância Solartron 1260 equivalem a medidas realizadas com o Lock-In, se considerarmos os limites de frequência do Lock-in (até 100KHz).

4.8.1 - Medidas em PDLC

A Figura 4.95 deixa claro o fato de que o Lock-in poderia ser utilizado para medidas de espectroscopia dielétrica, em um intervalo de 0,1Hz a 100KHz.

Embora apresente discrepâncias em intervalos de frequência de 0,1 ate 10Hz, as curvas da componente imaginária da permissividade elétrica relativa, apresentam basicamente, a mesma forma (Figura 4.96). A Figura 4.97 mostra os diagramas de Cole-Cole, obtidos para o PDLC utilizando as duas técnicas (ponte de impedância e Lock-In). Foram feitas ainda comparações (Figura 4.98) entre as componentes real e imaginária da permissividade relativa e os diagramas de Cole-Cole (Figura 4.99) para amostra de PDLC em diferentes áreas e diferentes geometrias utilizando também as duas técnicas. Obtivemos em todas as comparações, resultados equivalentes para medidas feitas com o Lock-In e com a ponte Solartron 1260, dentro dos limites de leitura do Lock-In.

Componente real da permissividade elétrica relativa do PDLC-A1
 Lock-in e ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado ao circuito

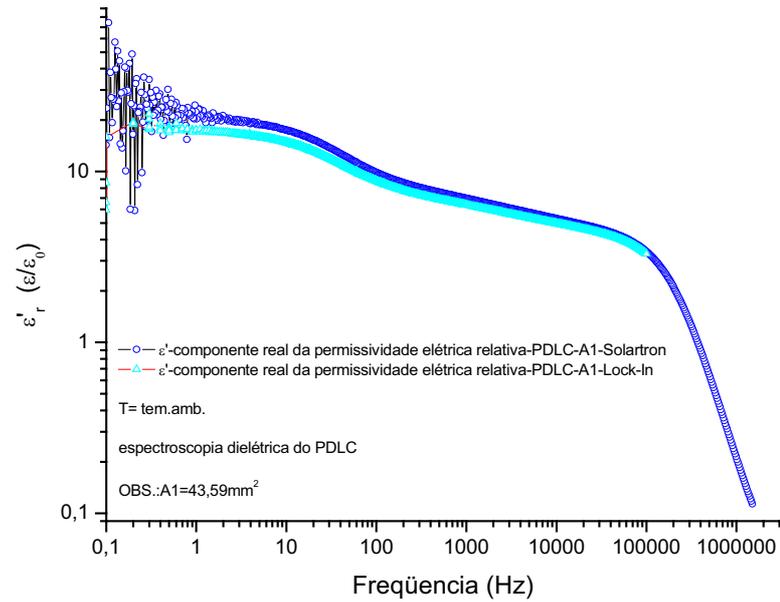


Figura 4.95 – Componente real da permissividade elétrica relativa em função da frequência – A1 preenchido com PDLC.

Componente imaginária da permissividade elétrica relativa do PDLC-A1
 Lock-in e ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado ao circuito

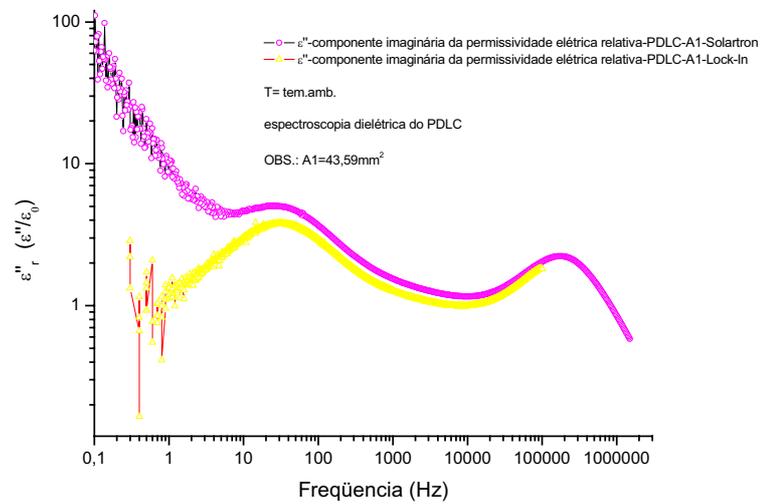


Figura 4.96 – Componente real da permissividade elétrica relativa em função da frequência – A1 preenchido com PDLC.

Diagrama de Cole - Cole do PDLC-A1

Lock-in e ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado ao circuito

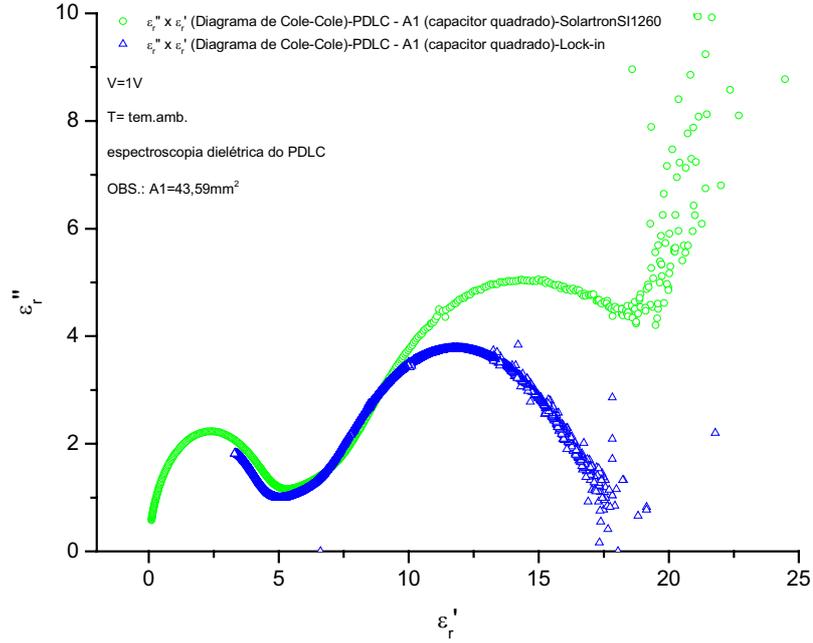


Figura 4.97 – Diagrama de Cole-Cole – A1 preenchido com CLT E7.

Componentes real e imaginária da permissividade elétrica relativa do PDLC-A1 e A4

Lock-in e ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado ao circuito

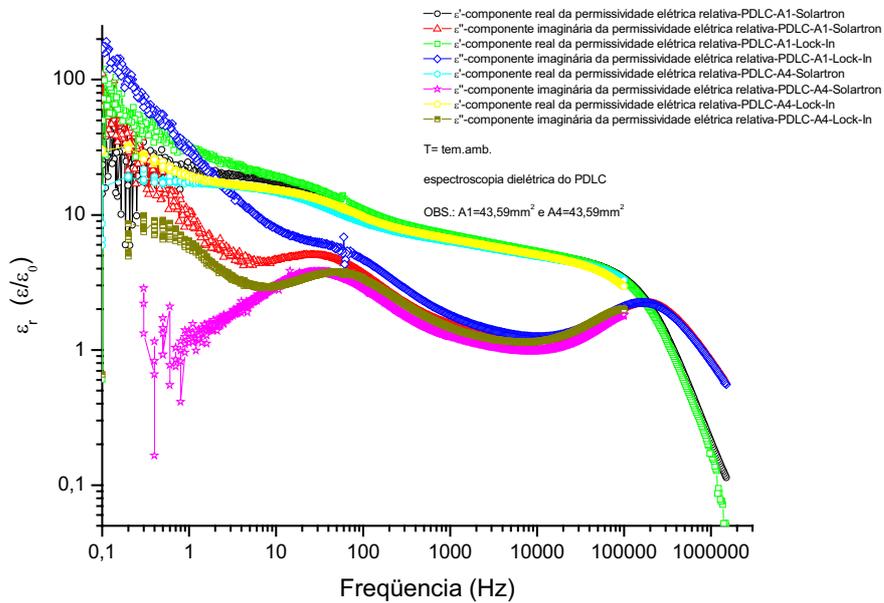


Figura 4.98 – Componentes real e imaginária da permissividade elétrica relativa em função da frequência, da área e da geometria das placas do capacitor - preenchido com PDLC.

Diagrama de Cole - Cole do PDLC-A1 e A4

Lock-in e ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado ao circuito

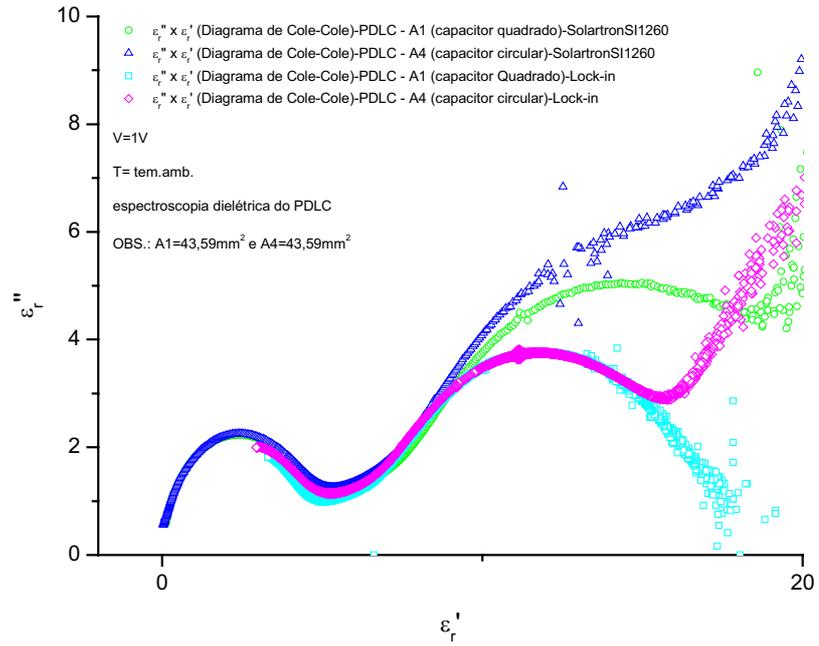


Figura 4.99 – Diagrama de Cole-Cole em função da frequência, da área e da geometria das placas do capacitor - preenchido com PDLC.

4.8.2 - Medidas no polímero NOA 65

As Figuras 4.100, 4.101 e 4.102 (componente real da permissividade elétrica relativa, componente imaginária da permissividade elétrica relativa e diagrama de Cole-Cole, respectivamente) mostram que dados obtido para o NOA 65, com o Lock-in são equivalentes aos obtidos co a ponte Solartron 1260 dentro dos limites de operação do Lock-In.

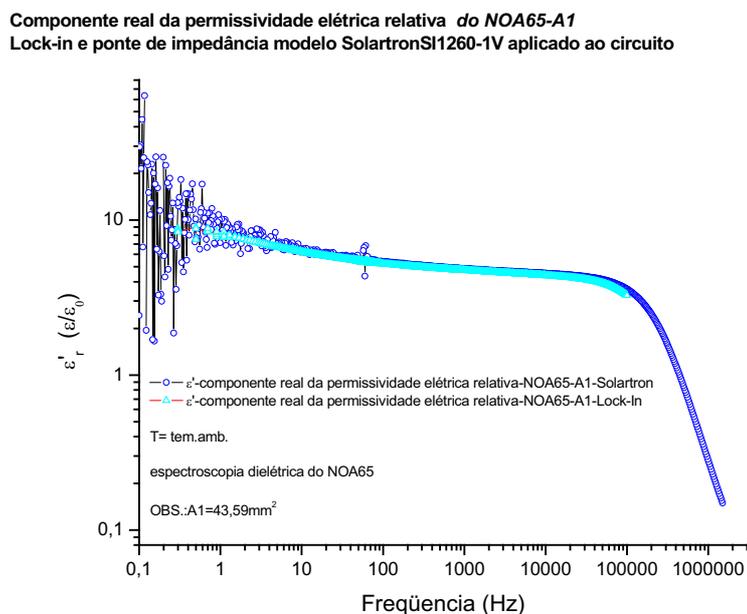


Figura 4.100 – Componente real da permissividade elétrica relativa em função da frequência – A1 preenchido com NOA 65.

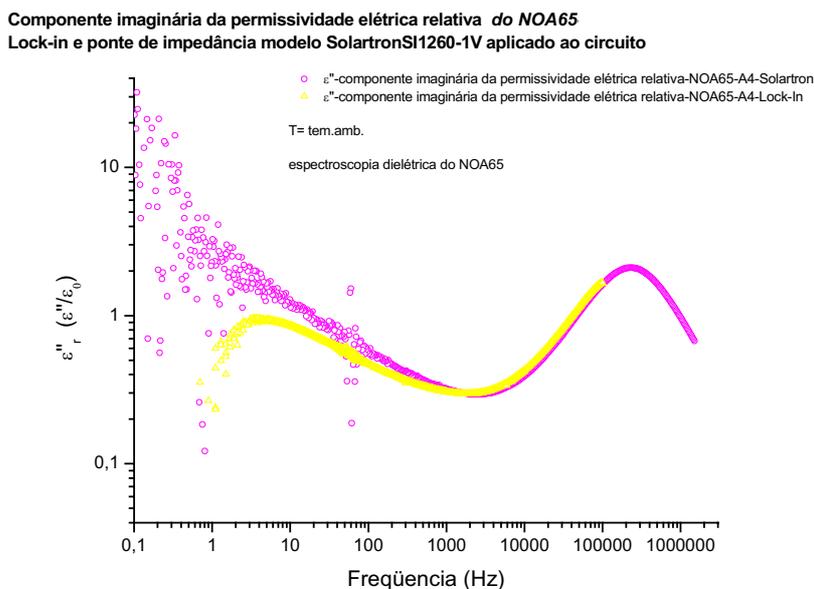


Figura 4.101 – Componente imaginária da permissividade elétrica relativa em função da frequência – A1 preenchido com NOA 65.

Diagrama de Cole - Cole do: NOA65-A1

Lock-in e ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado ao circuito

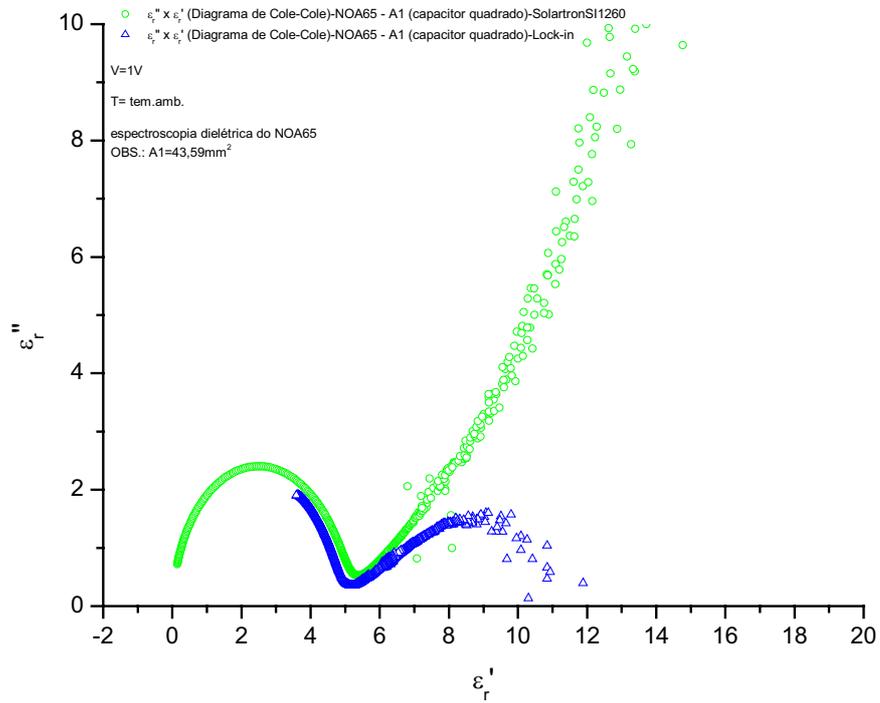


Figura 4.102 – Diagrama de Cole-Cole – A1 preenchido com NOA 65.

4.8.3 - Medidas no CLT E7

Componente real da permissividade elétrica relativa do CLE7-A1

Lock-in e ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado ao circuito

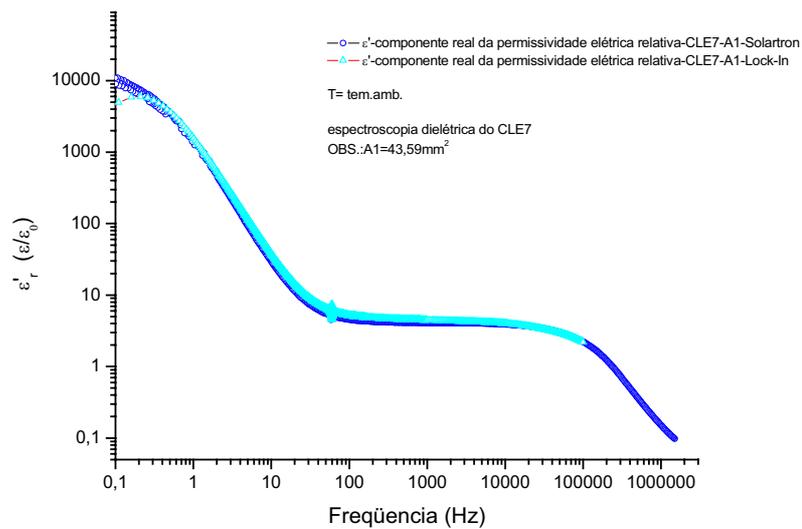


Figura 4.103 – Componente real da permissividade elétrica relativa em função da frequência – A1 preenchido com CLT E7.

As **Figuras 4.103, 4.104, 4.105 e 4.106** (componente real da permissividade elétrica relativa, componente imaginária da permissividade elétrica relativa e diagramas de Cole-Cole em diferentes escalas, respectivamente) mostram que os resultados obtido para o CLT E7, com o Lock-in são equivalentes aos obtidos com a ponte Solartron 1260 dentro dos limites de operação do Lock-In.

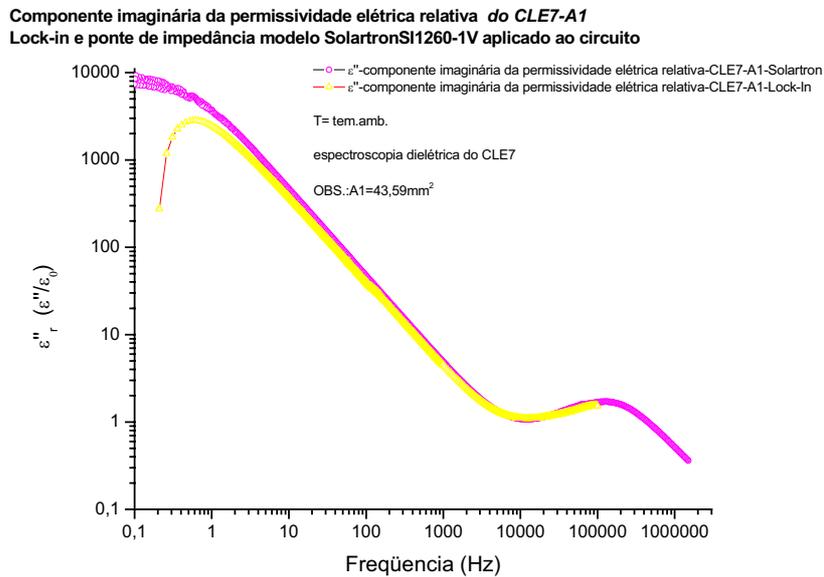


Figura 4.104 – Componentes real e imaginária da permissividade elétrica relativa em função da frequência – A1 preenchido com CLT E7.

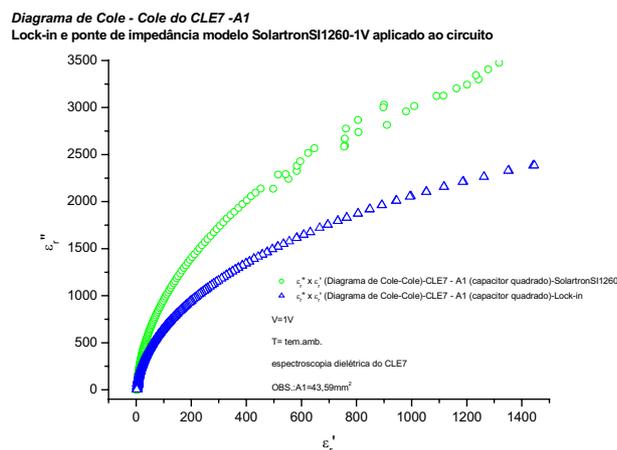


Figura 4.105 – Diagrama de Cole-Cole – A1 preenchido com CLT E7.

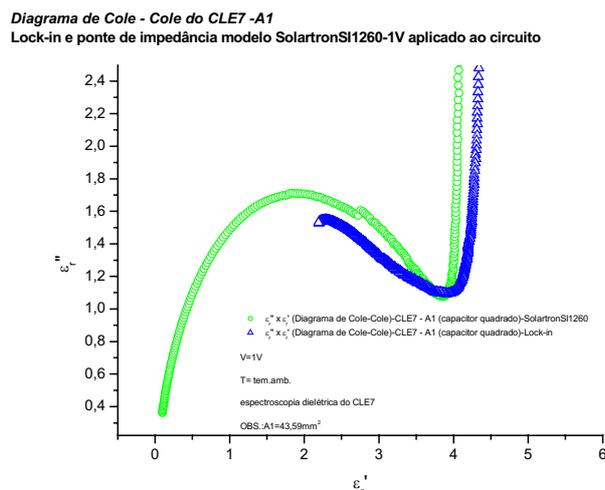


Figura 4.106 – Diagrama de Cole-Cole – altas frequências - A1 preenchido com CLT E7.

4.8.2 - PDLC, NOA 65 e CLT E7

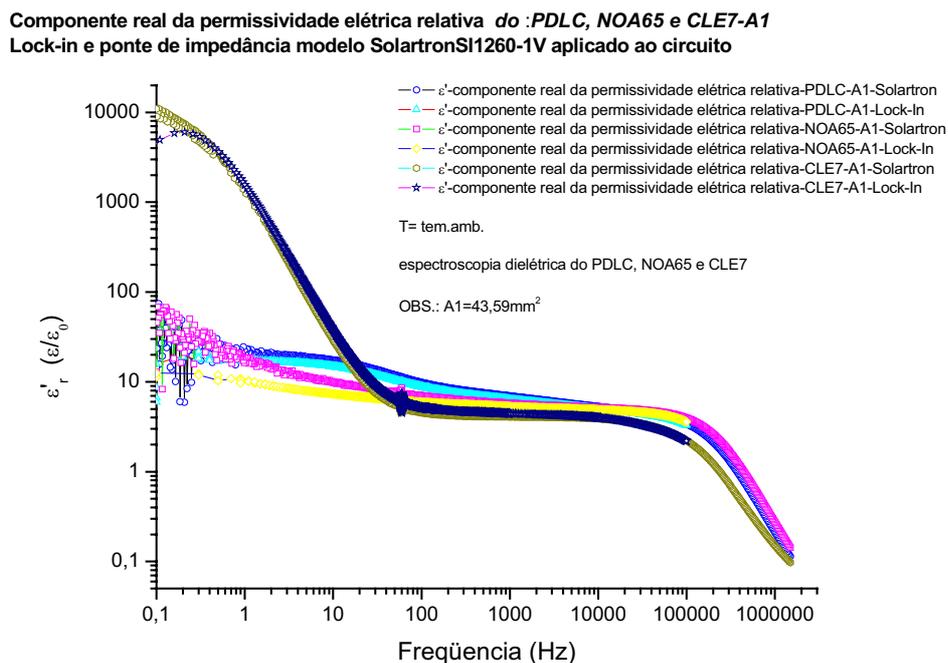


Figura 4.107 – Componente real da permissividade elétrica relativa em função da frequência – A1 preenchido com PDLC, NOA 65 e CLT E7.

As **Figuras 4.107, 4.108, 4.109, e 4.110** (componente real da permissividade elétrica relativa, componente imaginária da permissividade elétrica relativa e diagramas de Cole-Cole em diferentes escalas, respectivamente) mostram que dados obtido para o PDLC, NOA 65 e CLT E7, com o Lock-in são equivalentes aos obtidos com a ponte Solartron 1260 dentro dos limites de operação do Lock-In.

Componente imaginária da permissividade elétrica relativa do :PDLC, NOA65 e CLE7-A1 Lock-in e ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado ao circuito

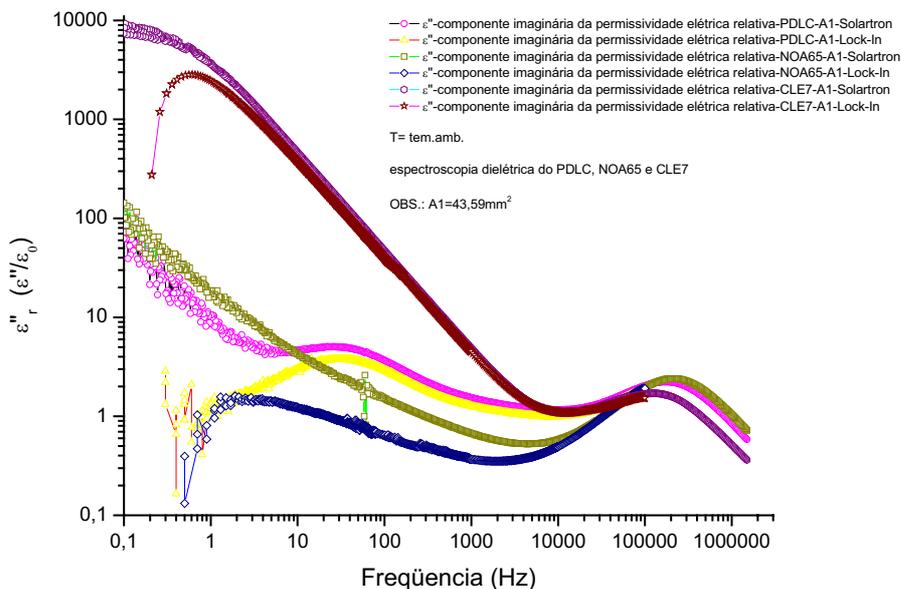


Figura 4.108 – Componente real da permissividade elétrica relativa em função da frequência – A1 preenchido com PDLC, NOA 65 e CLT E7.

Diagrama de Cole - Cole do:PDLC,NOA65 e CLE7 - A1 Lock-in e ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado ao circuito

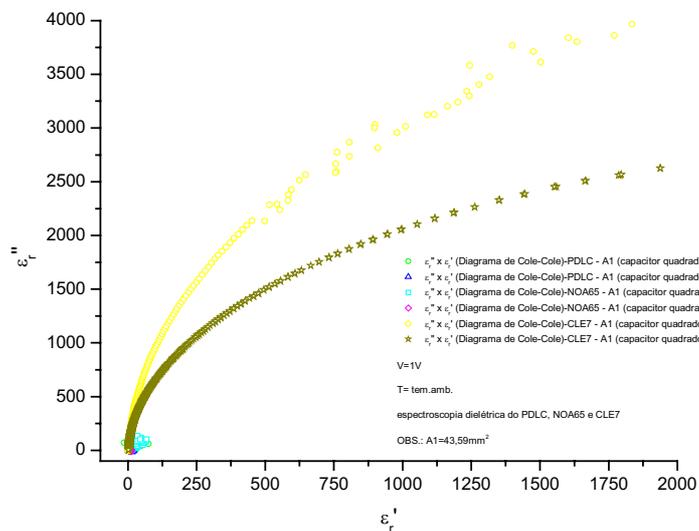


Figura 4.109 – Diagrama de Cole-Cole – A1 preenchido com PDLC, NOA 65 e CLT E7.

Diagrama de Cole - Cole do:PDLC,NOA65 e CLE7 - A1
Lock-in e ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado ao circuito

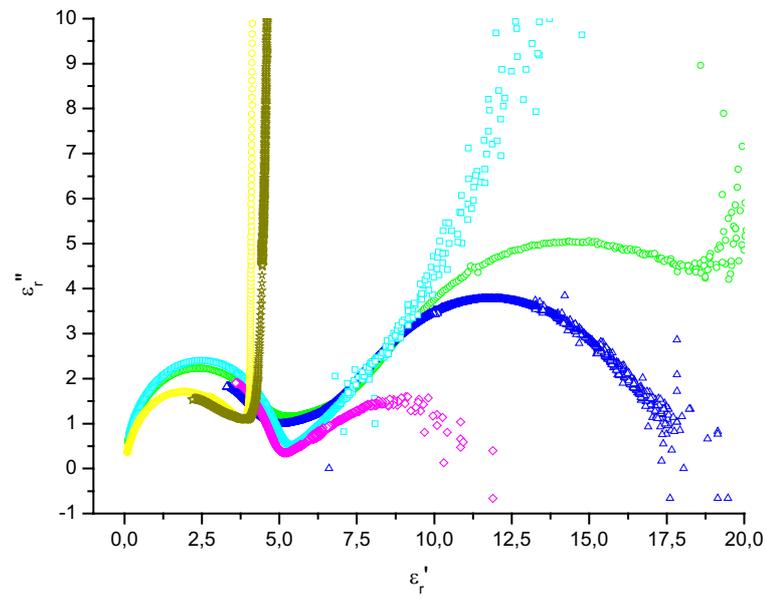


Figura 4.110 – Diagrama de Cole-Cole – altas frequências - A1 preenchido com PDLC, NOA 65 e CLT E7.

5- CONCLUSÕES E PERSPECTIVA

5.1 - Conclusões

Após o processo de separação de fases induzido por polimerização (foto polimerização), os filmes de PDLC apresentam-se branco-leitoso, pelo efeito de múltiplo espalhamento de luz proporcionado pelas gotículas de CL.

Uma análise nos resultados do estudo de morfologia nos leva a conclusão que em misturas onde a concentração de polímero é igual ou maior que a concentração de CL, as amostras apresentam-se mais leitosas, em função da existência de mais centros espalhadores, além disso, apresentam melhor definição depois de acionada, com o único inconveniente de exigir uma maior tensão de operação. A necessidade de aplicação de um campo elétrico relativamente alto, não constitui um problema, já que a corrente de acionamento é bastante baixa.

O estudo das estruturas de PDLCs caracterizados nos levam a concluir que o tamanho e a forma das gotas de CL aprisionadas na matriz polimérica dependem fortemente da relação CL/Polímero e embora amostras que contenham grande concentração de CL (>75% de CL) apresentem tensões de acionamento (V_{th}) relativamente pequena, a transmitância óptica não apresenta a mesma qualidade que PDLCs caracterizados com menor concentração.

A análise das estruturas em microscopia óptica de luz polarizada prova a existência de configurações bipolares - axial, previstas por Heinz S. Ktzerow^[30]. Nota-se claramente que quanto menores as proporções de CL na mistura, mais esféricas são as gotas aprisionadas e maior o espalhamento provocado pela amostra de PDLC, dando à amostra um aspecto mais translúcido (leitoso). Assim, uma vantagem em se utilizar baixas concentrações de CL seria a obtenção de uma amostra mais leitosa, podendo ser utilizado na confecção de mostradores com uma boa definição, a desvantagem, é que é necessária uma tensão de acionamento V_{th} um pouco maior e uma tensão de operação bastante alta.

Concluimos que manter a mistura CL-mistura de monômeros em repouso em ambiente refrigerado, antes de polimerizar têm como resultado amostras de PDLC mais homogênea, com gotas mais uniformes e melhor distribuídas.

Observamos também que o tempo de polimerização afeta o tamanho das gotas de CL aprisionadas, assim, quanto maior o tempo mais esféricas são as gotas, contudo a exposição a luz UV em câmaras com temperatura não controlada aumenta a temperatura de polimerização o que resulta em má formação das gotas para tempos muito elevados.

As tensões de acionamento, V_{th} , são relativamente baixas e da ordem de 3V, sendo um pouco abaixo (~2,3V) para proporções de CL maiores que 75%, nesses casos, a tensão de saturação é da ordem de 18V. Para concentrações de CL entre 40% e 60 %, as tensões de saturação V_{sat} estão entre 20 e 30 V concordando com resultados obtidos por Heinz S. Ktzerow^[30].

A transmitância óptica de filmes de PDLC colocados entre substratos de vidro com filme de SnO₂ dopados com Flúor é menor que em substratos contendo apenas SnO₂, pois as amostras dopadas com flúor, embora tenha melhor condutividade apresentam um aspecto “fume”, prejudicando a transmitância óptica.

Não foi possível obter PDLCs utilizando CLL à base de água, decanol e laurato de potássio, possivelmente em função da combinação do acrilato contido no polímero NOA 65 com o decanol.

É possível se obter o aprisionamento de CLL a base de H₂O, DaCl e KI em uma matriz polimérica, mas a distribuição das gotas não ocorrem uniformemente, e não há formação de gotas de CLL ao longo de toda a matriz polimérica, resultando em regiões

onde só existe CLL e outras onde só existe polímero, em outras regiões ocorre o mesmo problema encontrado com o CLL a base de DeOH, descrito anteriormente.

A confirmação de que o material aprisionado na matriz polimérica era mesmo CLL se deu em função da observação com luz polarizada em vários ângulos de incidência. Ficaram claras as diferenças de textura em função da polarização da luz incidente. Se observarmos a **Figura 4.15** (fotografia a esquerda) podemos ainda ver a presença de gotas na qual o CLL assume a configuração radial, já observada em CLT anteriormente.

Em função da não homogeneidade das gotas de CLL obtidas e má formação de domínios de CLL dentro da matriz polimérica, concluímos que não é possível a obtenção de PDLLC (cristais líquidos liotrópicos dispersos em polímero), com CLL a base de decanol, e concluímos ainda, que não é viável a produção de PDLLC com CLL a base de cloreto de decil amônia sobretudo em função das poucas gotas de CLL aprisionada (utilizando o polímero NOA 65).

Foram estudados o índice de refração óptico de PDLCs e de cada um de seus constituintes isoladamente com o uso de um Refratômetro de Abbe. As medidas do índice de refração óptico foram realizadas em um intervalo de 20°C a 50 °C, com variações de 1°C. Os resultados obtidos mostram que o índice de refração das amostras de PDLC independe da quantidade de polímero ou CL adicionado à mistura, para as concentrações apresentadas na **Tabela 4.1**.

Observamos também que o índice de refração das amostras de PDLC é basicamente o mesmo que o índice de refração do polímero ao longo de todo o intervalo de temperatura estudado, e é sensivelmente maior que o índice de refração do CL.

Todos os índices de refração estudados caem linearmente com a temperatura, sendo que o índice de refração do CL medido é o índice de refração médio, a amostra não estava alinhada. Os gráficos que definem os índices de refração (figuras 4.17 a 4.22) mostram que os coeficientes angulares das retas que descrevem os índices de refração são muito próximos ($\alpha_{CL}=-3,47$; $\alpha_{NOA\ 65}=-3,49$ e $\alpha_{PDLC}=-3,45$). O fato de que os índices de refração ordinário do CL e o índice de refração do polímero apresentarem valores muito próximos a temperatura ambiente (e dentro de toda faixa de temperatura analisada), é o casamento necessário para que se haja a formação de uma boa amostra de PDLC que responde bem ao campo elétrico resultando em uma boa transmitância.

A coincidência dos índices de refração das amostras de PDLC e do polímero NOA 65, nos leva a acreditar que os mecanismos ópticos dominantes da mistura CL-polímero estão ligados ao polímero, ou seja, as características ópticas do PDLC devem estar associadas às características ópticas do polímero. Tal coincidência foi comprovada posteriormente quando se realizaram medidas de espectroscopia dielétrica; nesses casos, as curvas de permissividade elétrica (que estão diretamente associadas ao índice de refração) em altas frequências, do polímero NOA 65 e do PDLC, são basicamente as mesmas curvas, lembrando que o Refratômetro de Abbe mede o índice de refração óptico, para frequências do espectro visível.

Outras provas da igualdade do índice de refração do polímero e do PDLC foram obtidas com curvas de capacitância e impedância, pois é claro que se existem coincidências na permissividade elétrica deve haver também coincidências para a capacitância e impedância se considerarmos medidas em capacitores de mesma área, geometria e distância entre as placas.

Os tempos de acionamento para PDLCs, foram da ordem de 16ms e os tempos de queda da ordem de 120ms, sendo assim, PDLCs podem ser utilizados como chave óptica e outros dispositivos eletro-ópticos com essas limitações do tempo de resposta.

O processo de relaxação da gota de CL no interior da matriz polimérica obedece a uma equação de oscilador harmônico amortecido, onde o termo da parte exponencial deve estar associado à viscosidade do CL.

No que diz respeito a espectroscopia dielétrica, observamos para as amostras de PDLC dois processos de relaxação, um em baixa frequência (~40Hz) e outro em frequências maiores (~180Khz), sendo que o primeiro processo observado está associado a polarização interfacial na interface CL-polímero, podendo estar relacionada ainda a movimentação de cargas iônicas na interface^[26] CL-polímero. O segundo processo observado está relacionado à relaxação dipolar (como vimos no capítulo 2, o tempo de relaxação nesse processo é da ordem de 1 μ s, fato comprovado em nossos resultados experimentais, seja para o PDLC, para o polímero ou para o CLT). Dizer que houve relaxação dipolar implica em afirmar que para frequências maiores que a frequência de relaxação não existe resposta dinâmica dos dipolos permanentes do polímero e do CL. A análise dos resultados mostra, então, que o polímero NOA 65 também apresenta dipolos permanentes.

O diagrama de Cole-cole mostra dois semicírculos, sendo um relacionado a polarização interfacial e o outro a relaxação dipolar. O processo de relaxação dipolar obedece as equações de Debye com tempo de relaxação característico (τ) é da ordem de 5,55 μ s. Não observamos outros processos de relaxação envolvidos.

Para o polímero NOA 65, o tempo de relaxação característico (τ) encontrado foi de 4,625 μ s, (note que esse tempo característico é relativamente próximo do tempo de relaxação dipolar observado no PDLC).

O CLT E7, apresentou um tempo de relaxação dipolar característico (τ) da ordem de 6,956 μ s, sendo maior que a do NOA 65 e menor que a do PDLC.

Ora, podemos concluir então que o tempo de relaxação dipolar característico de um PDLC deve estar em uma região intermediária entre o tempo característico do polímero e o tempo característico do CL utilizado.

Não foram identificados processos de relaxação associados à ordem de flutuação nemática das moléculas de CL.

Para tensões abaixo da tensão de acionamento V_{th} , as componentes real e imaginária independem da tensão aplicada no PDLC.

A geometria dos eletrodos (porta amostra) afeta a medida da permissividade elétrica, sendo que a melhor geometria foi a circular, onde apesar dos efeitos de bordas, não há efeitos de ponta. A área das placas dos eletrodos exerce influência na medida de permissividade elétrica, sendo que quanto menor a área, maior é o efeito de borda nas placas dos capacitores, ocasionando distorções nas leituras de ϵ , como aqueles que ocorrem em geometria retangular.

Acreditamos que o bom funcionamento de mostradores de PDLC utilizando CLT E7 e o polímero NOA 65 está justamente nas coincidências ópticas relacionadas a esses dois elementos, tais como tempo de relaxação dipolar e índice de refração. Os diagramas de Cole-Cole para o NOA 65 e o CLT E7 mostram semicírculos não distorcidos e não deslocados, estando então relacionados ao modelo de relaxação dipolar de Debye.

A literatura descreve que o tempo de relaxação do CLT 7CB (um dos componentes do E7) apresenta relaxações dipolares em frequências da ordem de 10^6 Hz e descreve pelo menos três processos de relaxação em uma faixa de frequência de 1MHz a 1GHz, o mesmo ocorre para o CL 5CB, que é o maior constituinte da mistura do CLT E7. Assim, para a faixa de frequência analisada em nossos experimentos (0,1Hz a 1,5MHz) nossos resultados estão de acordo com a literatura^[22].

Por fim, concluímos que medidas de espectroscopia dielétrica realizadas com um Lock-In são equivalentes às medidas utilizando uma ponte de impedância, dentro dos limites de frequência do Lock-In (0,01Hz a 100KHz).

Isso faz da espectroscopia dielétrica via Lock-In uma técnica alternativa no estudo de comportamento elétrico de materiais no intervalo de frequência desse equipamento. Para laboratórios de pesquisas sem recursos suficientes para adquirir uma ponte de impedância (Solartron 1260, por exemplo), capaz de analisar o comportamento dielétrico de materiais entre 1 μ Hz e 32 MHz, esse trabalho é de grande e valiosa contribuição.

5.2 – Perspectivas

Estudar propriedades elétricas e ópticas de CLT e CLL em geometrias de confinamento e propriedades elétricas de elastômeros. Nesses estudos utilizaremos elastômeros preenchidos com CLT e CLL além de preencher vidros porosos com dimensões e topologia conhecidos. Utilizaremos então técnicas de espectroscopia dielétrica para determinar a permissividade elétrica complexa desses materiais, identificando os possíveis mecanismos de relaxação em baixa frequência e alta frequência e saber como esses processos são afetados em função do confinamento.

Pretendemos estudar ainda o comportamento da permissividade elétrica complexa em função da temperatura e realizar análises de transição de fase em CLT e CLL utilizando espectroscopia dielétrica, determinando assim a permissividade elétrica complexa de CL em diferentes configurações (nemática calamítica, nemática disco, nemática biaxial, isotrópica, etc).

Do ponto de vista de aplicação, podemos utilizar a técnica de espectroscopia dielétrica com a finalidade de identificar alterações em combustíveis, absorção de substâncias químicas pela pele (remédios), e caracterização de outros fluidos orgânicos e inorgânicos. Além disso, como perspectiva, pretendemos desenvolver métodos de produção de PDLC mais funcionais, utilizando outros tipos de CLT e outros tipos de polímeros.

Referências

- [1] <http://lince.cii.fc.ul.pt/~pedros/fcl/>;
- [2] I. C. Khoo, “*Liquid Crystals - Physical Properties and Non Linear Optical Phenomena*”, (Wiley & Sons, inc.. New York, 1995);
- [3] P. G. de Gennes, “*The Physics of Liquid Crystals*”, (Clarendon press, Oxford, 1974);
- [4] www.merck.com.de/;
- [5] <http://plc.cwru.edu/>;
- [6] P. R. G. Fernandes, “*Notas de Aula - Tópicos Especiais: Física de Cristais Líquidos*”, DFI/Universidade Estadual de Maringá, Maringá-PR, Brasil (2004);
- [7] <http://www.lci.kent.edu/batonnets.htm/> ;
- [8] G. H. Brown e J. J. Wolken, “*Liquid Crystals and Biological Structures*”, (Academic Press, New York, 1979);
- [9] <http://lince.cii.fc.ul.pt/~pedros/fcl/Galvao/pdln.html/> ;
- [10] T. K. Bose, B. Campbell, S. Yagihara, and J. Thoen, *Phys. Rev. A*, **36**, 5767 (1994);
- [11] J. R. Reitz e F. J. Milford, “*Fundamentos da Teoria Eletromagnética*”, (Ed. CAMPUS, Rio de Janeiro, 1982);
- [12] R. P. Feynman, “*The Feynman Lectures on Physics - Volume II: electromagnetismo y materia*”, (Addison-Wesley Iberoamericana S.A., Delaware USA, 1987);
- [13] H. Frohlich, “*Theory of Dielectrics – Dielectric Constant and Dielectric Loss*”, (Oxford University press, Oxford, second edition, 1958);
- [14] A.V. Hippel, “*Dielectrics and Waves*”, (Artech House, Boston-London, 1954);
- [15] http://www.cs.huji.ac.il/apd/feldman/Diel_Lecture7.ppt;
- [16] C. F. J. Böttcher and P. Bordewijk, “*Theory of Electrical Polarization*”, (Elsevier, Amsterdam, Volume 1, 1978);
- [17] W. A. Yager, *J. Appl. Phys. Physics*, **7**, 434 (1936).
- [18] A. Leyderman and Shi-Xian Qu, *Phys. Rev. E*, **62**, 3293 (2000);
- [19] R. Ongaro and M. Garoum, *J. Phys III, (France)*, **4**, 1035 (1994);
- [20] M. R. Costa, *Tese de doutorado*, Escola de Engenharia de São Carlos/ Instituto de Física de São Carlos/ Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo-2000;
- [21] M. R. Bengoechea, S. Basu, and F. M. Aliev, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, **421**, 187 (2004);
- [22] G. P. Sinhá and F. M. Aliev, *Phys. Rev. E*, **58**, 2001 (1998);
- [23] J. H. Erdmann, S. Zumer and J. W. Doane, *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 1907 (1990);
- [24] A. M. Figueiredo Neto, L. Liébert and Y. Galerne, *J. Phys. Chem.*, **89**, 3737 (1985);
- [25] S. A. Carter et. Al., *J. Appl. Phys*, **81**, 5992 (1997);
- [26] P. R. G. Fernandes, *Relatório final de Pós-doutoramento*, Campinas-SP, Brasil (2002);
- [27] “*Operation Manual*”, Lock-In Amplifier model SR830, (Stanford Incorporation Systems, California, 1995);
- [28] V. M. Alves, *Dissertação de Mestrado*, IFUSP, São Paulo-SP, Brasil (1999);
- [29] P. R. G. Fernandes, H. Mukai and I. M. Laczowski, *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, **289**, 115 (2005);
- [30] H. S. Ktzerow, *Liquid Crystal - Invited article*, (1993).

Apêndice I-programa de automatização do Lok-In

Código fonte (delphi)

Temos abaixo as linhas de programação utilizadas pra o programa de automatização do Lock-In:

```
unit Unit1;

interface

uses
  Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs,
  StdCtrls, CPort, ExtCtrls, ComCtrls, Buttons;

type
  TForm1 = class(TForm)
    Edit1: TEdit;
    Button2: TButton;
    ComPort1: TComPort;
    Button5: TButton;
    Edit2: TEdit;
    Label1: TLabel;
    Button8: TButton;
    Timer1: TTimer;
    Edit3: TEdit;
    Label2: TLabel;
    Button11: TButton;
    Panel1: TPanel;
    Panel2: TPanel;
    Label3: TLabel;
    Button9: TButton;
    Button10: TButton;
    Panel3: TPanel;
    GroupBox1: TGroupBox;
    Edit12: TEdit;
    Edit10: TEdit;
    Edit11: TEdit;
    Edit8: TEdit;
    Edit9: TEdit;
    Label8: TLabel;
    Label9: TLabel;
    Label11: TLabel;
    Label12: TLabel;
    Label10: TLabel;
    Panel4: TPanel;
    Label5: TLabel;
    Panel5: TPanel;
    Button1: TButton;
    Button3: TButton;
    Button4: TButton;
    Button7: TButton;
    Button13: TButton;
    Button14: TButton;
    Panel6: TPanel;
    Label4: TLabel;
    Edit5: TEdit;
    GroupBox2: TGroupBox;
```

```

Edit7: TEdit;
UpDown2: TUpDown;
Label7: TLabel;
UpDown1: TUpDown;
Edit6: TEdit;
Label6: TLabel;
Edit14: TEdit;
Label14: TLabel;
UpDown3: TUpDown;
Panel7: TPanel;
Button6: TButton;
Button12: TButton;
Panel8: TPanel;
GroupBox3: TGroupBox;
Label15: TLabel;
Label16: TLabel;
Label17: TLabel;
Label18: TLabel;
Label19: TLabel;
Label20: TLabel;
Label21: TLabel;
Label22: TLabel;
Label13: TLabel;
Label23: TLabel;
Label24: TLabel;
Label25: TLabel;
BitBtn1: TBitBtn;
BitBtn2: TBitBtn;
procedure FormCreate(Sender: TObject);
procedure Button1Click(Sender: TObject);
procedure Button2Click(Sender: TObject);
procedure Button3Click(Sender: TObject);
procedure Button4Click(Sender: TObject);
procedure Button5Click(Sender: TObject);
procedure Button6Click(Sender: TObject);
procedure ComPort1RxChar(Sender: TObject; Count: Integer);
procedure Button7Click(Sender: TObject);
procedure Button8Click(Sender: TObject);
procedure Button9Click(Sender: TObject);
procedure Button10Click(Sender: TObject);
procedure Timer1Timer(Sender: TObject);
procedure Button14Click(Sender: TObject);
procedure Button13Click(Sender: TObject);
procedure Button11Click(Sender: TObject);
procedure UpDown1Click(Sender: TObject; Button: TUDBtnType);
procedure UpDown2Click(Sender: TObject; Button: TUDBtnType);
procedure Button12Click(Sender: TObject);
procedure Edit1Change(Sender: TObject);
procedure UpDown3Click(Sender: TObject; Button: TUDBtnType);
procedure BitBtn2Click(Sender: TObject);
procedure BitBtn1Click(Sender: TObject);
procedure Edit1KeyPress(Sender: TObject; var Key: Char);
procedure Edit3KeyPress(Sender: TObject; var Key: Char);
procedure Edit9KeyPress(Sender: TObject; var Key: Char);
procedure Edit10KeyPress(Sender: TObject; var Key: Char);
procedure Edit12KeyPress(Sender: TObject; var Key: Char);
procedure Edit11KeyPress(Sender: TObject; var Key: Char);
procedure Edit8KeyPress(Sender: TObject; var Key: Char);
procedure GroupBox1DbClick(Sender: TObject);

```

```

private
  { Private declarations }
  Str: String;
  ArqDados: TextFile;

  public
  { Public declarations }
  procedure Enrrola(espera: TDateTime);
end;

var
  Form1: TForm1;
  StartTime, StopTime: TDateTime;
  TInicial, Tfinal: TDateTime;
  FreqAtual: Real = 0;
  Incremento: Real = 0;
  Manoel: Real = 0;

implementation
//***** Enrrola
procedure TForm1.Enrrola(espera: TDateTime);
var
  TmpInicial, TmpFinal, TmpEspera: TDateTime;
  FreqInicial, FreqFinal: Real;
begin
  Timer1.Enabled := False;
  TmpInicial := Now;
  //inicia incrementar a frecuencia

  Manoel := Manoel + 1;
  FreqInicial := StrToFloat(Edit8.Text);
  FreqFinal := StrToFloat(Edit9.Text);
  Incremento := StrToFloat(Edit10.Text);
  FreqAtual := FreqInicial + Manoel*Incremento;
  if FreqAtual > FreqFinal then
    begin
      Timer1.Enabled := False;
      Button9.Enabled := True;
      Button10.Enabled := False;
      BitBtn2.Enabled := True;
      CloseFile(ArqDados);
      ShowMessage('TERMINEI O FOLGADO !!!');
      Exit;
    end
  else
    Comport1.WriteStr('Freq'+ FloatToStr(FreqAtual) + #13#10);

  //finaliza incremento de frecuencia

repeat
  begin
    TmpFinal := Now;
    TmpEspera := TmpFinal - TmpInicial;
    Application.ProcessMessages;
    if Button10.Enabled = False then Exit;
    Label23.Caption := TimeToStr(TmpEspera);
  end
until TmpEspera >= espera;
StopTime := Now;

```

```

StartTime := Now;
Timer1.Enabled := True;
end;

{$R *.DFM}
//*****
procedure TForm1.FormCreate(Sender: TObject);
begin
    Edit6.Text := '1 V';
    Edit7.Text := '100 ms';
    Edit14.Text := '12 dB';
end;

procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject);
begin
    //Abrir a porta
    if Comport1.Connected then Comport1.Close
    Else Comport1.Open;
    // Fim da abertura de porta
    Button1.Enabled := False;
end;

procedure TForm1.Button2Click(Sender: TObject);
begin
    //Escolhada frequencia
    if Edit1.Text = " then
        begin
            ShowMessage('Qual a Frequência ?');
            Edit1.SetFocus;
            Exit;
        end
    Else Comport1.WriteString('Freq'+Edit1.Text+#13#10);
    //Fim da Escolha da frequencia
end;

procedure TForm1.Button3Click(Sender: TObject);
begin
    Comport1.WriteString('Outx 0'+#13#10);
end;

procedure TForm1.Button4Click(Sender: TObject);
begin
    Comport1.WriteString('*rst'+#13#10);
end;

procedure TForm1.Button5Click(Sender: TObject);
begin
    Comport1.WriteString('Snap? 9, 1, 2'+ #13#10);
end;

procedure TForm1.Button6Click(Sender: TObject);
begin
    if Comport1.Connected then Comport1.Close;
    Close;
end;

procedure TForm1.ComPort1RxChar(Sender: TObject; Count: Integer);
//var
// Str: String;

```

```

begin
  ComPort1.ReadStr(Str, Count);
  Edit2.Text := Edit2.Text + Str;
end;

procedure TForm1.Button7Click(Sender: TObject);
begin
  ComPort1.ShowSetupDialog;
end;

procedure TForm1.Button8Click(Sender: TObject);
begin
  Edit2.Text := "";
end;

procedure TForm1.Button9Click(Sender: TObject);
begin
  AssignFile(ArqDados, Edit5.Text);
  Rewrite(ArqDados);
  Timer1.Enabled := True;
  Button10.Enabled := True;
  BitBtn1.Enabled := False;
  StartTime := Now;
  Tinicial := Now;
  Button9.Enabled := False;
end;

procedure TForm1.Button10Click(Sender: TObject);
begin
  Timer1.Enabled := False;
  CloseFile(ArqDados);
  Button9.Enabled := True;
  FreqAtual := 0;
  BitBtn1.Enabled := True;
  BitBtn2.Enabled := True;
  Button10.Enabled := False;
end;

procedure TForm1.Timer1Timer(Sender: TObject);
var
  delta: TDateTime;

begin
  if BitBtn2.Enabled = False then //inicio de modo automatico
  begin
    try
      Comport1.WriteStr('Snap? 9, 1, 2'+ #13#10);
    begin
      Writeln(ArqDados, Edit2.Text);
    end;
  finally
    Edit2.Text := "";
    StopTime := Now;
    delta := (StopTime - StartTime);
    Label13.Caption := TimeToStr(delta);
    Tfinal := Now;
    Label25.Caption := TimeToStr(Tfinal - Tinicial);
    if delta >= StrToTime(Edit12.Text) then
      Enrolla(StrToTime(Edit11.Text));
  end;
end;

```

```

end
//*****
else // inicio de modo manual
begin
try
Comport1.WriteStr('Snap? 9, 1, 2'+ #13#10);
begin
Writeln(ArqDados, Edit2.Text);
end;
finally
Edit2.Text := '';
StopTime := Now;
delta := (StopTime - StartTime);
Label13.Caption := TimeToStr(delta);
Tfinal := Now;
Label25.Caption := TimeToStr(Tfinal - Tinicial);
end;
end;
//***** Fim do modo manual
end;

procedure TForm1.Button14Click(Sender: TObject);
begin
if Button14.Caption = 'Sync < 200 Hz ON' then
begin
Comport1.WriteStr('Sync 0'+#13#10);
Button14.Caption := 'Sync < 200 Hz OFF';
end
else
begin
Comport1.WriteStr('Sync 1'+#13#10);
Button14.Caption := 'Sync < 200 Hz ON';
end;
end;

procedure TForm1.Button13Click(Sender: TObject);
begin
Comport1.WriteStr('Agan'+#13#10);
end;

procedure TForm1.Button11Click(Sender: TObject);
begin
//Escolhada Amplitude
if Edit3.Text = '' then
begin
ShowMessage('Qual a Amplitude seu Besta');
Edit3.SetFocus;
Exit;
end
Else Comport1.WriteStr('Slv'+Edit3.Text+#13#10);
//Fim da Escolha da Amplitude
end;

procedure TForm1.UpDown1Click(Sender: TObject; Button: TUDBtnType);
var
Escala: array [0..26] of String;

begin
Escala[0] := '2 nV';
Escala[1] := '5 nV';

```

```

Escala[2] := '10 nV';
Escala[3] := '20 nV';
Escala[4] := '50 nV';
Escala[5] := '100 nV';
Escala[6] := '200 nV';
Escala[7] := '500 nV';
Escala[8] := '1 uV';
Escala[9] := '2 uV';
Escala[10] := '5 uV';
Escala[11] := '10 uV';
Escala[12] := '20 uV';
Escala[13] := '50 uV';
Escala[14] := '100 uV';
Escala[15] := '200 uV';
Escala[16] := '500 uV';
Escala[17] := '1 mV';
Escala[18] := '2 mV';
Escala[19] := '5 mV';
Escala[20] := '10 mV';
Escala[21] := '20 mV';
Escala[22] := '50 mV';
Escala[23] := '100 mV';
Escala[24] := '200 mV';
Escala[25] := '500 mV';
Escala[26] := '1 V';
Edit6.Text := Escala[UpDown1.Position];
Comport1.WriteStr('Sens'+IntToStr(UpDown1.Position) + #13#10);
end;

procedure TForm1.UpDown2Click(Sender: TObject; Button: TUDBtnType);
var
  Escala: array [0..19] of String;
begin
  Escala[0] := '10 us';
  Escala[1] := '30 us';
  Escala[2] := '100 us';
  Escala[3] := '300 us';
  Escala[4] := '1 ms';
  Escala[5] := '3 ms';
  Escala[6] := '10 ms';
  Escala[7] := '30 ms';
  Escala[8] := '100 ms';
  Escala[9] := '300 ms';
  Escala[10] := '1 s';
  Escala[11] := '3 s';
  Escala[12] := '10 s';
  Escala[13] := '30 s';
  Escala[14] := '100 s';
  Escala[15] := '300 s';
  Escala[16] := '1 Ks';
  Escala[17] := '3 Ks';
  Escala[18] := '10 Ks';
  Escala[19] := '30 Ks';
  Edit7.Text := Escala[UpDown2.Position];
  Comport1.WriteStr('Oflt'+IntToStr(UpDown2.Position) + #13#10);
end;

procedure TForm1.Button12Click(Sender: TObject);
begin
  Panel8.Visible := not Panel8.Visible;

```

```

if Button12.Caption = 'Sobre' then
  Button12.Caption := 'Fechar'
else Button12.Caption := 'Sobre';
end;

procedure TForm1.Edit1Change(Sender: TObject);
begin
  Edit8.Text := Edit1.Text;
end;

procedure TForm1.UpDown3Click(Sender: TObject; Button: TUDBtnType);
var
  Escala: array [0..3] of String;
begin
  Escala[0] := '6 dB';
  Escala[1] := '12 dB';
  Escala[2] := '18 dB';
  Escala[3] := '24 dB';
  Edit14.Text := Escala[UpDown3.Position];
  Comport1.WriteStr('Ofs!' + IntToStr(UpDown3.Position) + '#13#10');
end;

procedure TForm1.BitBtn2Click(Sender: TObject);
begin
  FreqAtual := 0;
  Manoel := 0;
  if BitBtn2.Caption = 'Modificar' then
    begin
      BitBtn2.Caption := 'Aplicar';
      Edit9.ReadOnly := False;
      Edit10.ReadOnly := False;
      Edit12.ReadOnly := False;
      Edit11.ReadOnly := False;
      Edit5.ReadOnly := False;
    end
  else
    begin
      BitBtn2.Caption := 'Modificar';
      Edit9.ReadOnly := True;
      Edit10.ReadOnly := True;
      Edit12.ReadOnly := True;
      Edit11.ReadOnly := True;
      Edit5.ReadOnly := True;
    end;
  BitBtn2.Enabled := False;
end;

procedure TForm1.BitBtn1Click(Sender: TObject);
begin
  AssignFile(ArqDados, Edit5.Text);
  Append(ArqDados);
  Timer1.Enabled := True;
  Button10.Enabled := True;
  StartTime := Now;
  Tinicial := Now;
  Button9.Enabled := False;
  BitBtn1.Enabled := False;
end;

```

```

procedure TForm1.Edit1KeyPress(Sender: TObject; var Key: Char);
begin
  if not (Key in ['0'..'9', '!']) then Abort;
end;

procedure TForm1.Edit3KeyPress(Sender: TObject; var Key: Char);
begin
  if not (Key in ['0'..'9', '!']) then Abort;
end;

procedure TForm1.Edit9KeyPress(Sender: TObject; var Key: Char);
begin
  if not (Key in ['0'..'9', '!']) then Abort;
end;

procedure TForm1.Edit10KeyPress(Sender: TObject; var Key: Char);
begin
  if not (Key in ['0'..'9', '!']) then Abort;
end;

procedure TForm1.Edit12KeyPress(Sender: TObject; var Key: Char);
begin
  if not (Key in ['0'..'9', '!']) then Abort;
end;

procedure TForm1.Edit11KeyPress(Sender: TObject; var Key: Char);
begin
  if not (Key in ['0'..'9', '!']) then Abort;
end;

procedure TForm1.Edit8KeyPress(Sender: TObject; var Key: Char);
begin
  if not (Key in ['0'..'9', '!']) then Abort;
end;

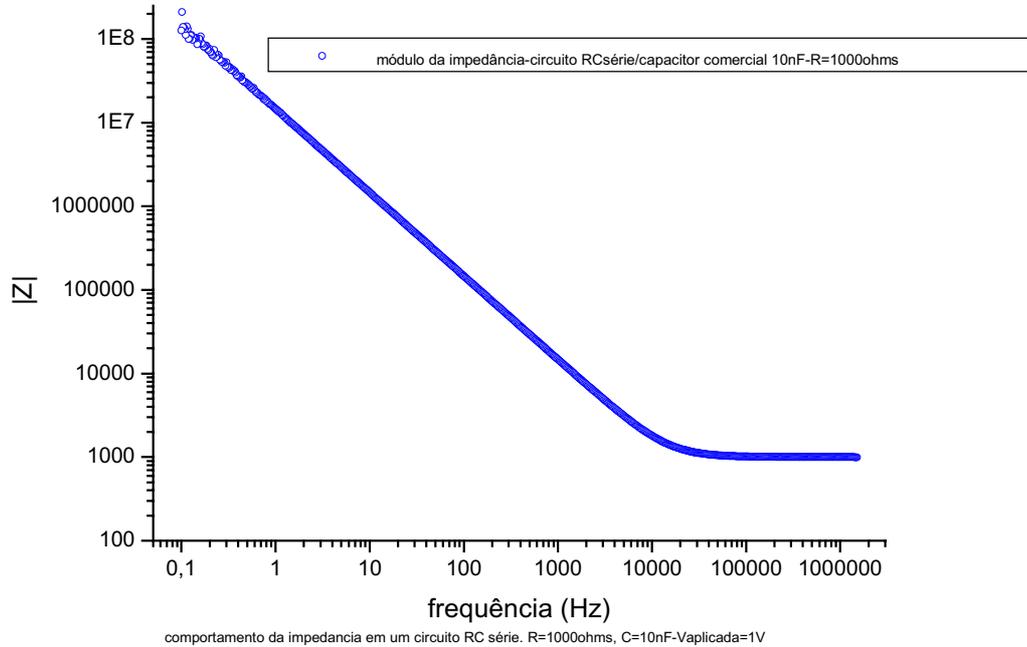
procedure TForm1.GroupBox1DbClick(Sender: TObject);
begin
  BitBtn2.Enabled := True;
end;

end

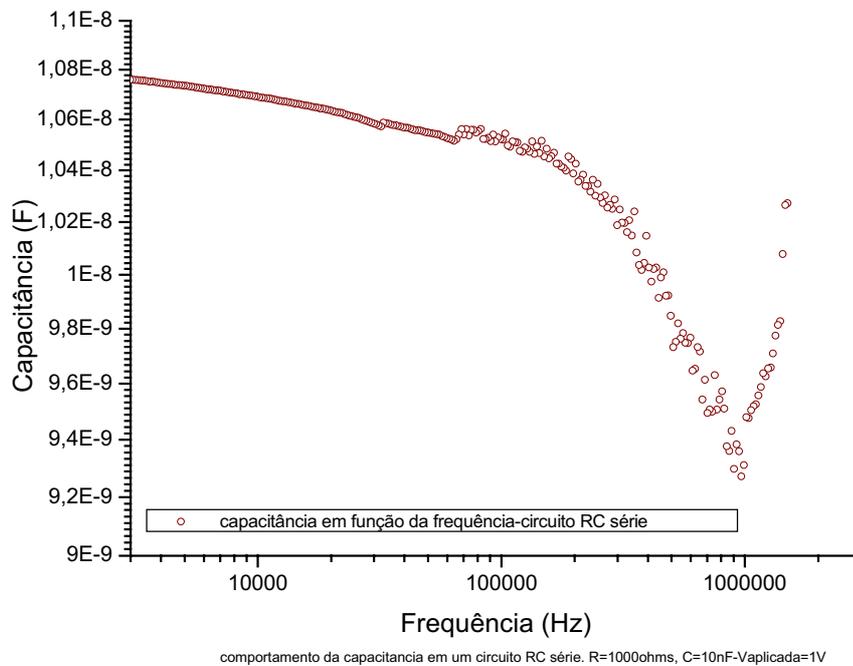
```

Apêndice II- Comportamento dielétrico de um capacitor comercial associado em série à um resistor comercial

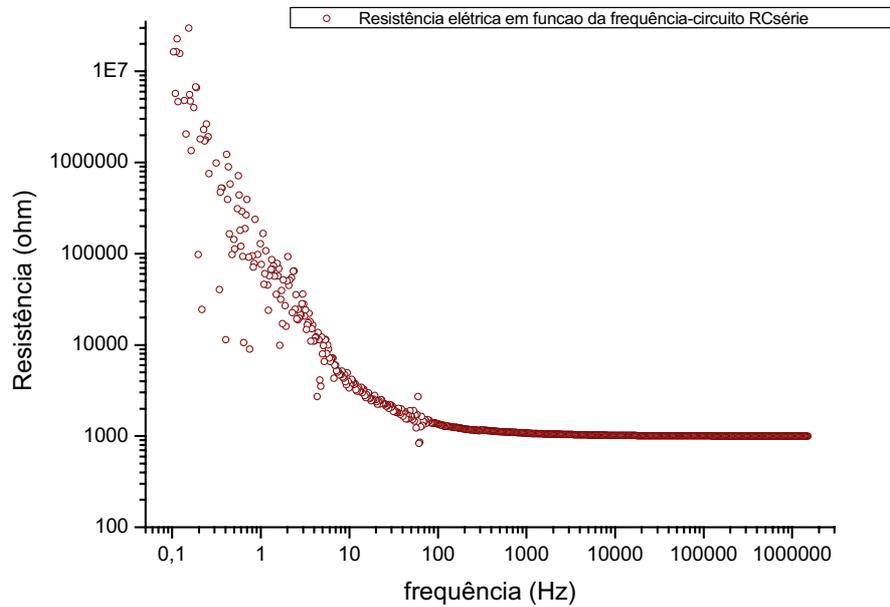
módulo da impedância medida em um capacitor comercial de 10nF em série com um resistor de 1000ohm ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado ao circuito



capacitância medida em um capacitor comercial de 10nF em paralelo com um resistor de 1000ohm ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado ao circuito



**resistência medida em um capacitor comercial de 10nF em série com um resistor de 1000ohm
ponte de impedância modelo SolartronSI1260-1V aplicado ao circuito**



comportamento da resistencia eletrica em um circuito RC série. R=1000ohms, C=10nF-Vaplicada=1V

Apêndice III- litografias

Desenvolvemos capacitores em substratos contendo filmes de FTO (FSnO_2), nesses casos, a litografia foi feita no laboratório de fluidos complexos do Departamento de Física/UEM.

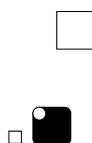
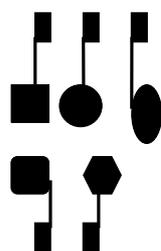
A técnica consiste basicamente em desenhar as figuras em um programa que permita controlar a área a ser impressa (figura feitas no Microsoft Word), imprimir as figuras em um papel especial do tipo utilizado em “transfer” utilizando impressora laser. A figura é fixada aquecendo-a durante aproximadamente cinco minutos em contato com o substrato (utilizamos um condutor de calor construído de silicone comercial utilizado para vedar e colar, e como aquecedor a prancha de um ferro elétrico doméstico de 2000 W de potência).

Após fixar a figura no substrato, cobrimos com pó de zinco e adicionamos ácido clorídrico para que a corrosão fosse realizada. Uma das dificuldades que ocorreram no resultado deste processo foi a corrosão de partes das figuras ou das trilhas.

Acreditamos que a grande culpa da falha no processo de litografia foi decorrente da falta de contato prévio com a técnica utilizada, e que tais falhas poderiam ser evitadas se a concentração do ácido clorídrico fosse um pouco menor (utilizamos uma concentração de $0,6\text{ mol}$) e se a impressão preenchesse toda a figura sem falhas (que poderia ser obtido com uma impressora mais moderna). Mesmo com esses inconvenientes, ainda conseguimos a litografia de algumas áreas, porém a técnica deve ser melhor desenvolvida para que se consiga realizar este processo de litografia de figuras em série e sem falhas.

A **Figura III.1** mostra a máscara dos capacitores litografados no laboratório de fluidos complexos – DFI/UEM. Devemos ressaltar que a técnica é um pouco perigosa, dado o fato de envolver produtos tóxicos. A corrosão deve ser feita utilizando máscara e óculos de proteção em função da liberação de gás clorídrico.

A limpeza das lâminas foi efetuada com a imersão das mesmas em uma solução de água deionizada, peróxido de hidrogênio (água oxigenada e amônia em uma proporção 3:1:1, como sugere o fabricante (Flexitec – eletrônica orgânica)).



A área do círculo inscrito dentro da figura quadrada com as pontas arredondadas vale $2.2698 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$, a área do quadrado menor vale $2.89 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$, logo a área total da figura deverá ser: $\{2.5 \times 10^{-1} \text{ cm}^2 + (2.89 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 + 2.2698 \times 10^{-2} \text{ cm}^2)\}$
 $A = 2.437985 \times 10^{-1} \text{ cm}^2$

A área de uma elipse é: $A = \pi ab$

$$a = 0.2 \text{ cm}$$

$$b = 0.38 \text{ cm}$$

$$A = 0.24504 \text{ cm}^2$$

A área de um quadrado é: $A = L^2$

$$L = 0.5 \text{ cm}$$

$$A = 0.25 \text{ cm}^2$$

A área de um hexágono é: $A = [3L^2(3)^{1/2}]/2$

$$L = 0.25 \text{ cm}$$

$$A = 0.162379763 \text{ cm}^2$$

Figura III.1 - Máscara dos capacitores confeccionados no GFC - DFI/UEM.

Na **Figura III.1** são representados os capacitores confeccionados no laboratório de fluidos complexos da DFI/UEM. Confeccionamos em diferentes geometrias com a finalidade de analisarmos que geometria seria mais funcional para realizarmos medidas, porém, só utilizamos a geometria circular e a quadrangular em função da dificuldade em litografar as outras geometrias descritas.

Displays de sete segmentos também foram litografados, mas não foram impressos. A **Figura III.2** mostra a máscara dos mostradores (*displays*) de sete segmentos desenvolvidos.

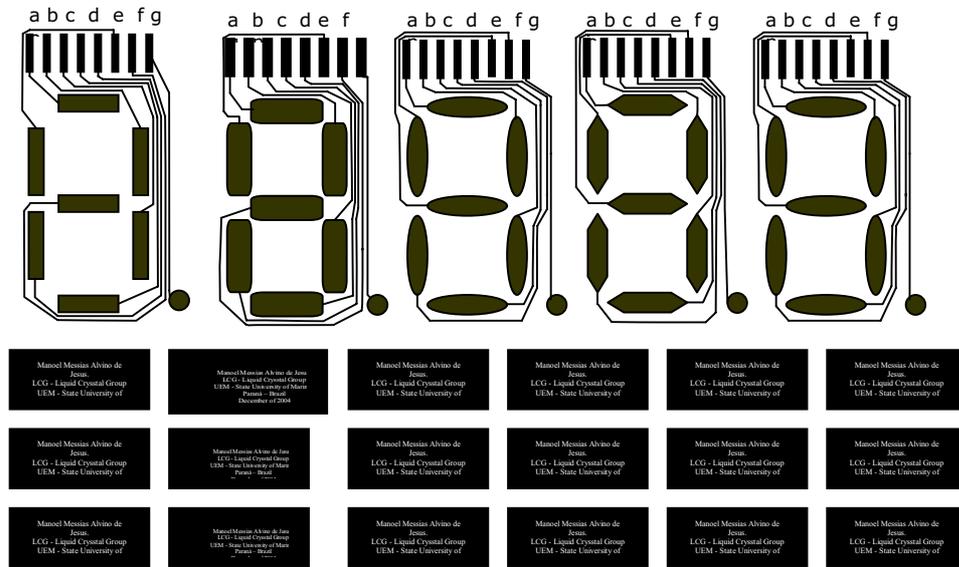


Figura III.2 -Máscara dos mostradores confeccionados no GFC/DFI/UEM.