



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

Programa de Pós – Graduação em Física

DAVI ANTUNES DE OLIVEIRA

MICROSCOPIA ÓPTICA E PARÂMETRO DE ORDEM EM FASES NEMÁTICAS

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Palangana

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antonio José Palangana – Presidente

Prof. Dr. Cesar Augusto Refosco Yednak – UTFPR - PB

Prof. Dr. José Roberto Dias Pereira – UEM

Prof. Dr. Newller Marcelo Kimura – UEM

Profa. Dra. Sandra Mara Domiciano – UTFPR – CP

Maringá

2011

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DAVI ANTUNES DE OLIVEIRA

MICROSCOPIA ÓPTICA E PARÂMETRO DE ORDEM EM FASES NEMÁTICAS

MARINGÁ

2011

DAVI ANTUNES DE OLIVEIRA

MICROSCOPIA ÓPTICA E PARÂMETRO DE ORDEM EM FASES NEMÁTICAS

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

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Palangana

Agradeço a Deus, por ser um alicerce em minha vida, que me transmite segurança e conforto. Ao Senhor, que sempre iluminou meu caminho e me trouxe até aqui; a quem, sobretudo e todos, é Senhor.

Desejo expressar minha profunda gratidão a todos os que colaboraram e incentivaram o desenvolvimento deste trabalho, em especial:

À minha esposa Roselene, por sua presença sempre, tanto em momentos tranquilos como nos mais complicados;

Às minhas filhinhas, Bruna e Camila, por existirem;

Aos meus pais, Moacir e Olivia, pelo incentivo naturalmente transmitido;

Ao Prof. Dr. Antonio José palangana: pela confiança e oportunidade que me concedeu, pela maneira competente e dedicada, pela eficácia e robusta orientação, por importantes ensinamentos durante a execução deste trabalho e principalmente pela paciência de todos estes anos;

Ao grupo de pesquisadores em Fluídos Complexos do DFI/UEM e em específico do Laboratório de Cristais Líquidos pela amizade, cooperação e auxílio sempre presentes;

Ao Prof. Msc. Perseu Angelo Santoro, por sempre ajudar, sem medir esforços;

Ao Prof. Dr. Newller Marcelo Kimura, pela colaboração no decorrer deste trabalho;

À Profa. Dra. Lia Queiroz do Amaral, pelo trabalho em colaboração realizado nas medidas de índices de refração;

A todos os companheiros do Laboratório de Cristais Líquidos e aos funcionários e professores do Departamento de Física, que deram suporte para a realização deste trabalho;

Aos técnicos das oficinas mecânica e eletrônica, Jurandir, Marcio e Sérgio, que deram suporte para a realização deste trabalho na confecção de peças e similares;

Aos colegas do Departamento de Química, Andre e Augusto, e em especial ao Prof. Dr. Noboru Hioka, que gentilmente me receberam em seu laboratório, dando início a esse trabalho;

Aos professores da UTFPR-CM, em especial aos professores de Física, que me apoiaram no momento mais necessário;

À UTFPR, por conceder disponibilidade para a realização deste trabalho;

À minha esposa Roselene e minhas filhinhas
Bruna e Camila, pelo carinho, paciência e
incentivo durante todo este tempo de doutorado.

Aos meus pais, Moacir e Olivia.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	9
1.1 CRISTAIS LÍQUIDOS.....	9
1.2 OBJETIVOS	18
CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTOS.....	20
2.1 ABSORÇÃO	20
2.2 PARÂMETRO DE ORDEM	23
CAPÍTULO 3 – EXPERIMENTAL.....	35
3.1 MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA	35
3.2 PROCESSAMENTO DIGITAL DE TEXTURAS.....	37
3.3 REFRACTOMETRIA.....	39
3.4 ESPECTROFOTOMETRIA	43
3.5 ESPECTROFOTOMETRIA COM LUZ POLARIZADA	46
3.6 AMOSTRAS LÍQUIDO CRISTALINAS	49
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA	54
4.1.1 Sistema Dodecil Sulfato de Sódio (<i>SDSDeOHD20</i>).....	55
4.1.2 Sistema Laurato de Potássio (<i>KLDeOHD20</i>).....	62
4.2 FASES NEMÁTICAS BIAXIAIS POSITIVA E NEGATIVA	68
4.3 PROCESSAMENTO DIGITAL DE TEXTURAS.....	71
4.4 ÍNDICES DE REFRAÇÃO	77
4.5 COEFICIENTES DE ABSORÇÃO.....	87
4.6 RAZÃO DICRÓICA DA FASE NEMÁTICA CALAMÍTICA	91
4.7 PARÂMETRO DE ORDEM DA FASE NEMÁTICA CALAMÍTICA	94
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	101
REFERÊNCIAS	105
APÊNDICE	110
Artigos publicados e submetido.....	110
ANEXOS	111

RESUMO

No decorrer deste trabalho, encontra-se uma investigação sobre índices de refração em três sequências de fases apresentadas pela mistura SDS/D_eOH/D₂O. Para a mistura KL/D_eOH/D₂O, foi realizado um estudo para identificação do ponto de transição entre a fase nemática calamítica e a fase biaxial. A fase nemática calamítica (N_C) foi objeto de estudos da anisotropia da absorção (Dicroísmo Linear) e do parâmetro de ordem. As medidas foram realizadas na região do visível, sendo determinados os coeficientes de absorção paralelo (k_{\parallel}) e perpendicular (k_{\perp}) em função da temperatura e do comprimento de onda para as duas misturas liotrópicas. A ordem de grandeza encontrada para os coeficientes de absorção paralelo e perpendicular foi de 10^{-6} . O comprimento de onda de máxima absorção para o sistema KL é em 550 nm e para o sistema SDS é 589 nm. Com os dados dos coeficientes de absorção, foi determinado o parâmetro de ordem escalar da fase nemática calamítica e sua dependência com a temperatura. O valor máximo para o parâmetro de ordem encontrado foi 0,46 para o sistema KL, e 0,54 para o sistema SDS.

Palavras-chave: Nemática Calamítica. Coeficiente de Absorção. Dicroísmo Linear. Parâmetro de Ordem.

ABSTRACT

An investigation on refractive indices was undertaken throughout this work in three sequences of phases observed in the mixture SDS/D_eOH/D₂O. A study was carried out for the mixture KL/D_eOH/D₂O in order to identify the point of transition between the calamitic nematic and biaxial phases. The calamitic nematic phase (N_C) was the object of study of the absorption anisotropy (Linear Dichroism) and of the order parameter. Measurements were taken in the visible region and the parallel (k_{\parallel}) and perpendicular (k_{\perp}) absorption coefficients were determined according to temperature and wavelength for both lyotropic mixtures. The order of magnitude found for the parallel and perpendicular absorption coefficients was 10^{-6} . The wavelength of maximum absorption for the KL system is at 550 nm and for the SDS system is at 589 nm. With the absorption coefficients data, it was determined the scale order parameter of the calamitic nematic phase and its dependence on temperature. The maximum value found for the order parameter was 0.46 for the KL system and 0.54 for the SDS.

Keywords: Calamitic nematic; Absorption Coefficient; Linear Dichroism; Order parameter

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 CRISTAIS LÍQUIDOS

Pesquisas dentro do contexto dos fluídos complexos têm revelado muitas observações interessantes, não somente do ponto de vista teórico experimental, mas também referentes a aplicações na ciência e tecnologia. Muitas investigações na área de fluídos complexos são direcionadas para diferentes aspectos, tanto científicos como uma simples tentativa de encontrar uma aplicação prática de determinados elementos já conhecidos e bem divulgados na literatura. Há ainda fluidos complexos de interesse da medicina e biomedicina que não foram totalmente discutidos pela comunidade acadêmica. Além disso, na área de pesquisa aplicada fez-se muito pouco.

O estudo das propriedades fundamentais de fluidos não convencionais que integram o domínio da "matéria mole" está sendo muito relevante para as atividades de pesquisa, conduzindo a informações valiosas de caráter básico e aplicado sobre um enorme conjunto de novos materiais, entre eles os cristais líquidos e misturas surfactantes, citando ainda os colóides e sistemas similares [1]. O estudo desses sistemas, apoiado em conhecimentos interdisciplinares e técnicas experimentais, juntamente com desenvolvimentos recentes da Física Estatística e em métodos e recursos computacionais, tem possibilitado uma compreensão mais aprofundada dos mecanismos das interações envolvidas nessa questão, viabilizando a confecção de dispositivos e de novas investigações. Para um tipo desses materiais específico, os cristais líquidos, estudos já consolidados na literatura e outros recentes demonstram curiosidades que vão desde pesquisas de fundamentos básicos até grandes inovações tecnológicas, como é o que acontece na indústria de mostradores. Outra aplicação dos cristais líquidos é em fotônica [2-4]. Um desses exemplos provoca tanto impacto na vida cotidiana de uma pessoa comum quanto pelas questões de verdadeiras e

inovadoras revoluções na indústria de determinado segmento, como é o caso dos mostradores de cristais líquidos [4-6].

No foco da ciência básica, esses materiais colocam questões essenciais que nos auxiliam a compreender em mais detalhes a estrutura da matéria. Na área de fundamentos, uma questão muito estudada é o grau de ordem molecular apresentado por esses materiais, despertando grande interesse pela comunidade acadêmica e também em pesquisa aplicada, a fim de caracterizar esse relevante parâmetro físico [1,7]. A ordem orientacional dos constituintes da matéria traz informações e novas possibilidades de organização molecular em diferentes escalas de comprimento. É a exploração desse conceito que permitirá entender os diferentes estados em que a matéria pode se apresentar na natureza, além do sólido cristalino e do líquido isotrópico [7,8].

Outro aspecto a ser mencionado é que a interação entre luz polarizada e um sistema ordenado pode ser usada para determinar o grau de ordenamento desse sistema. Isto é possível quando o meio em questão apresenta uma anisotropia da absorção (dicroísmo linear) [8-11]. O dicroísmo linear é a absorção preferencial da luz linearmente polarizada em uma particular direção. Nesse caso, a ordem de um sistema pode ser caracterizada através de medidas ópticas [12,13], portanto, estudos das propriedades ópticas dos cristais líquidos voltados para esse fim são de grande contribuição para o domínio de novas fronteiras das principais linhas da atividade de pesquisa em cristais líquidos e misturas surfactantes [6].

Este trabalho de pesquisa será direcionado especificamente para os cristais líquidos liotrópicos. Esses cristais líquidos, de um modo geral, trazem consigo motivações para investigações de suas propriedades fundamentais.

Os cristais líquidos são os estados intermediários da matéria entre os sólidos cristalinos e os líquidos isotrópicos. Sólidos cristalinos, em geral, possuem tanto ordem posicional como orientacional, o que significa que os centros de massa das moléculas ocupam locais específicos e os eixos moleculares direções determinadas. No estado líquido isotrópico não há nenhuma ordem posicional ou orientacional. Em uma fase líquido cristalina (também chamada de mesofase), as unidades que os compõem apresentam uma ordem orientacional, sem ordem posicional ou parcial [7,14,15]. O estado líquido cristalino apresenta uma

anisotropia em suas propriedades ópticas e eletromagnéticas semelhantes às de um sólido cristalino anisotrópico e propriedades mecânicas, fluidez, por exemplo, semelhantes aos líquidos isotrópicos [14,15]. Ou seja, apresenta a fluidez típica dos líquidos, mas mantém certa ordem estrutural, característica dos sólidos. Como a mesofase não possui uma orientação fixa de longo alcance, a ordem é descrita por uma média, em que as moléculas movem-se com tendência a uma direção preferencial (macroscópica) do arranjo. Essa tendência apresentará propriedades distintas por ser uma direção privilegiada, caracterizando a orientação média do eixo preferencial da molécula ou de um aglomerado de moléculas (micelas), isto é, da unidade básica do cristal líquido. Essa direção é denominada diretor da mesofase, que é caracterizado por \vec{n} . Por isso, as moléculas são mais ordenadas do que no estado líquido, porém menos ordenadas do que nos cristais sólidos. As fases com um ordenamento orientacional de longo alcance ou posicional de curto alcance em uma ou duas dimensões são denominadas mesofases. A Figura 1.1 representa esquematicamente o estado sólido de uma substância (a), na qual se observa o completo ordenamento posicional e orientacional do composto cristalino, o estado líquido isotrópico (b), em que é perdida toda e qualquer forma de ordenamento, e o estado líquido cristalino (c), conservando apenas o ordenamento orientacional [15].

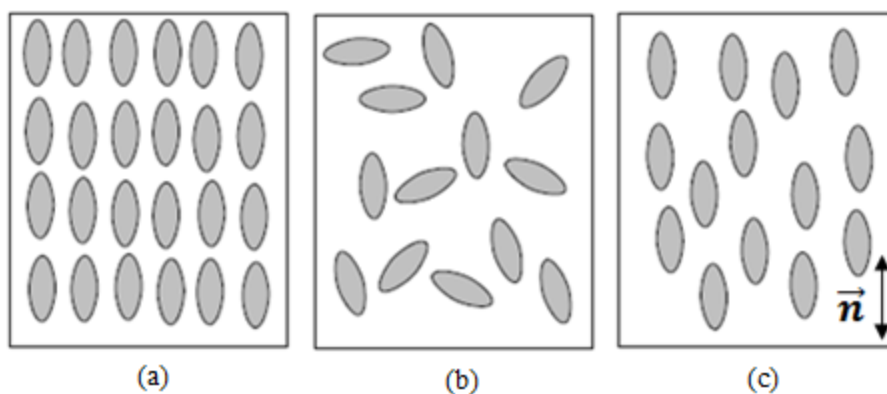


Figura 1.1- Representação esquemática do arranjo molecular no estado sólido (a), líquido isotrópico (b) e estado líquido cristalino (c).

Os cristais líquidos, na verdade, são caracterizados por possuírem um grau de ordem molecular intermediário, entre a ordem orientacional e a posicional de longo alcance dos sólidos cristalinos, e a desordem de longo alcance dos líquidos

isotrópicos e gases [14]. Portanto, as mesofases líquido cristalinas são caracterizadas pelos graus de liberdade que as moléculas de cristais líquidos apresentam através das simetrias de translação e rotação. Nesse sentido, as transições de fases ocorrem pela quebra na ordem posicional ou orientacional das moléculas, alterando em maior ou menor os seus graus de liberdade.

Os materiais que apresentam mesofases líquido cristalinas se dividem em duas classes principais, de acordo com os parâmetros mais relevantes nas transições de fase: os termotrópicos e os liotrópicos, que se distinguem pelos mecanismos que conduzem a sua auto-organização [15].

Os cristais líquidos termotrópicos são induzidos principalmente pela mudança de temperatura, enquanto os cristais líquidos liotrópicos, além da temperatura, são induzidos pela mudança da concentração de um soluto em um apropriado solvente [16,17].

Os cristais líquidos termotrópicos são sistemas orgânicos, compostos por moléculas anisométricas (moléculas alongadas ou em forma de disco), em que a mesofase líquido cristalina pode existir em um determinado intervalo de temperatura. Quando submetida ao aquecimento, a substância mudará de ordenamento e acabará por se transformar em um líquido convencional, estado caracterizado por moléculas aleatórias e isotrópicas. Quando submetida ao resfriamento, o ordenamento molecular será novamente reconstruído [15,17].

Os cristais líquidos termotrópicos podem ser classificados conforme o tipo de ordenação do sistema ou estrutura, tais como nemáticos, esméticos e colestéricos.

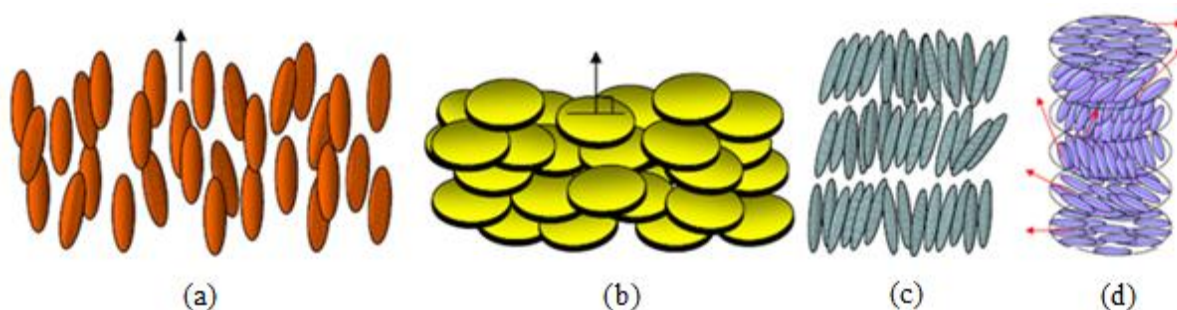


Figura 2.1 - Representação esquemática de moléculas das fases termotrópicas. (a) em forma de bastonetes e (b) de discos (ambas numa fase nemática), (c) fase esmética (d) fase colestérica.

Os nemáticos têm um arranjo das unidades constituintes cuja direção mais alongada se dispõe paralelamente a uma dada direção. Essa direção privilegiada é denominada direção do diretor da mesofase e é expressa por \vec{n} , em que $|\vec{n}|^2 = 1$. Esse tipo de material possui ordem posicional de curto alcance e ordem orientacional de longo alcance [14,15], ou seja, pode se difundir com facilidade. O mais simples é a fase nemática uniaxial que compõe a maioria dos cristais líquidos nemáticos, seguidos dos cristais líquidos biaxiais.

Os colestéricos são compostos quirais com capacidade de girar uma componente da luz circularmente polarizada, que geram um arranjo estrutural em forma de hélice.

Os esméticos são formados por camadas; assim, se os nemáticos são similares a líquidos unidimensionais, os esméticos são líquidos bidimensionais. As moléculas estão espontaneamente orientadas em uma direção e não possuem um alto grau de ordem posicional de longo alcance dentro das camadas. O espaçamento entre as camadas é bem definido e é claramente mais ordenado que a fase nemática, sendo que normalmente ela ocorre a temperaturas abaixo do domínio nemático.

Os cristais líquidos liotrópicos são sistemas compostos por dois ou mais constituintes. Eles são formados pela dissolução de um material sob a ação de um solvente adequado, geralmente água, em que as moléculas tendem a formar agregados chamados de micelas. Essas micelas são agregados moleculares que espontaneamente formam-se em solução aquosa a partir de uma determinada concentração micelar crítica (CMC) [18-20]. Quando está abaixo da CMC, o surfactante permanece individualmente em solução, na forma de monômeros. Se a concentração está acima da CMC, há um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas. Um esboço desse equilíbrio pode ser visto a partir da Figura 3.1.

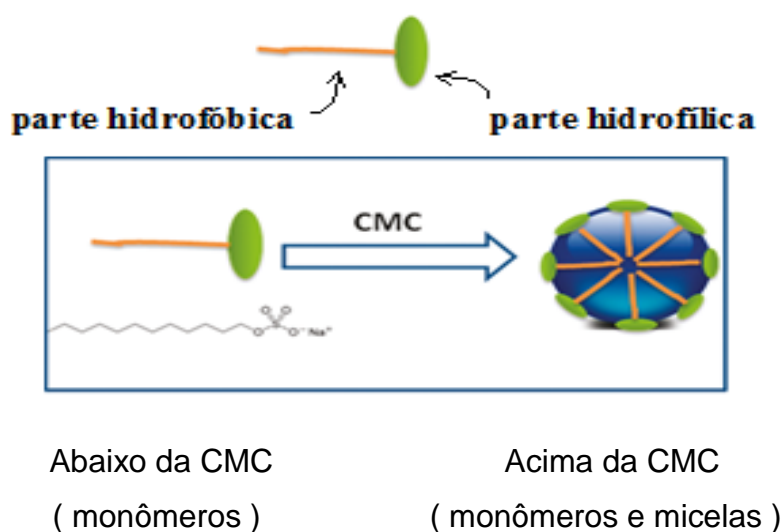


Figura 3.1 - Representação das moléculas anfifílicas e formação de agregado micelar.

A concentração micelar crítica depende da estrutura do surfactante (tamanho da cadeia do hidrocarboneto e da cabeça polar) e de outros fatores. As micelas são termodinamicamente estáveis e facilmente reproduzíveis, sendo destituídas pela diluição com água quando a concentração do surfactante fica abaixo da concentração micelar crítica [20]. O processo de formação desses agregados micelares pode ser detectado pela variação brusca produzida em determinadas propriedades, tais como; tensão superficial, pressão osmótica e condutividade [18,20].

Cada micela é composta por um grupo de moléculas de surfactante, denominado número de agregação, que geralmente indica o seu tamanho e a sua geometria [21]. A estrutura da micela formada indica que o grupo cabeça hidrofílico está direcionado para o contato com a solução aquosa, formando uma superfície polar separando as cadeias (cauda) da água [18-23]. A formação de agregados micelares pode também ocorrer em diversos solventes não polares, nesse caso, os agregados dos surfactantes são denominados micelas invertidas [23,24,25].

Os cristais líquidos liotrópicos são compostos anfifílicos, caracterizados por possuírem na mesma molécula dois grupos que diferem grandemente em suas propriedades de solubilidade. As micelas possuem um núcleo hidrofóbico, formado por cadeias parafínicas e uma parte polar na superfície, altamente

solúveis em hidrocarbonetos ou solventes não polares. Um exemplo conhecido desse sistema é o (SDS ou Lauril) dodecil sulfato de sódio. Quando dissolvido em água, a cabeça hidrofílica é atraída para água, e a cauda hidrofóbica é repelida pela água. As moléculas dos surfactantes tendem a se organizar de modo que as cabeças polares estão em contato com um solvente polar e as caudas não polares estão em contato com um solvente não polar. Com o aumento da concentração do surfactante, várias fases micelares podem ser observadas, tais como isotrópica, nemática, colunar, lamelar e a fase invertida.

Em uma concentração muito baixa, as moléculas dos surfactantes são distribuídas aleatoriamente em toda a água, sem qualquer ordenação. Para a concentração acima da concentração micelar crítica, as moléculas começam a organizar-se em agregados micelares. A configuração mais simples seria uma micela esférica (Fig.4.1(a)), cujo tamanho em escala com o tamanho das moléculas são geralmente entre 2 nm e 5 nm [1].



Figura - 4.1. Organização estrutural das moléculas do surfactante em água. (a) micela esférica, (b) micela cilíndrica, (c) fase colunar hexagonal formada por micelas cilíndricas, e (d) membrana de bicamada.

Nas superfícies de uma micela de um liotrópico, as cabeças polares estão em contato permanente com água, enquanto a parte interna é composta de caudas hidrofóbicas e são mantidas no interior das micelas sem contatos com o solvente, e mesmo após o aparecimento de micelas, continuam havendo moléculas anfífilicas dispersas na solução. Uma micela de cristal líquido liotrópico não é constituída por um número fixo de moléculas; elas podem ser consideradas como em equilíbrio com as moléculas anfífilicas ao redor, e flutuando constantemente em tamanho e forma em resposta a variações de temperatura. O tempo de vida médio de uma molécula anfífilica em uma micela é da ordem de 10^{-5} a 10^{-3} s [20].

Em sistemas ternários, constituídos por anfifílico e álcool de cadeia longa, na presença de grande concentração de anfifílico e solvente orgânico, é possível notar a formação de micelas invertidas ou reversas [23-25]. Nesse caso, os grupos hidrofílicos ficam no interior da micela e as cadeias hidrocarbônicas se dispõem em volta dessa região polar, formando um anel lipofílico.

Com o aumento da concentração dos surfactantes, as moléculas podem se organizar em forma de micelas cilíndricas (Fig. 4.1(b)). As caudas hidrofóbicas estão localizadas no interior da micela. As unidades cilíndricas estão dispostas paralelas entre si em uma matriz hexagonal (Fig. 4.1(c)), e as distâncias de unidades intercilíndricas não são regulares. Em concentrações mais elevadas, as moléculas anfifílicas podem se organizar em bicamadas e formar uma fase lamelar (Fig. 4.1(d)).

Na fase nemática, em relação à estrutura molecular, os agregados colunares alinham-se paralelos uns aos outros, em que as moléculas se orientam em média paralelas entre si, apresentando uma ordem orientacional de longo alcance, mas não mostram correlação de ordem posicional de longo alcance.

As mesofases nemáticas uniaxiais, para uma dada composição, podem aparecer dependendo da concentração ou temperatura. Para uma alteração qualquer na composição dos componentes e ou temperatura, induz-se uma alteração nas estruturas dos agregados micelares, levando a uma mudança de forma e conseqüentemente a uma formação das mais variadas mesofases, incluindo as mesofases nemáticas cilíndricas e discóticas (N_C e N_D), respectivamente. Essas mesofases são caracterizadas por micelas com uma geometria relativamente pequena quando comparadas com as fases hexagonais e lamelares [19].

Uma adição, mesmo em pequenas quantidades de álcool de cadeia longa, por exemplo, decanol, pode trazer uma mudança na estrutura e na organização das micelas. Sendo assim, pode-se dizer que há um equilíbrio entre as forças intermoleculares que determinam a forma das micelas [20].

As fases nemáticas uniaxiais são definidas por um único eixo, ao qual se dá o alinhamento preferencial das micelas, sendo os dois outros eixos equivalentes. No entanto, é possível definir, em um caso mais geral, a chamada fase nemática biaxial (N_B). Nesse caso, as micelas, além de se orientarem

segundo o seu eixo maior ou principal, também podem fazer adicionalmente em relação a um eixo secundário, o que não acontece para os nemáticos uniaxiais, conforme ilustra a figura abaixo.

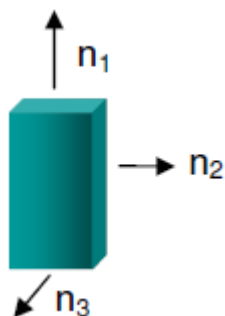


Figura 5.1- Ilustração de uma micela biaxial e os respectivos directores principal (n_1) e secundários (n_2 e n_3).

Um meio biaxial continua sendo homogêneo no espaço, no entanto, apresenta três eixos ópticos distintos, ao contrário de uma fase uniaxial que só apresenta um eixo preferencial, em torno do qual o sistema é simétrico para rotações a um eixo ortogonal a este, desfavorável à propagação de luz.

A biaxialidade presente em uma fase nemática biaxial pode ser discutida em função da estrutura dos compostos e da estrutura local da fase nemática resultante. A ordem biaxial pode ser descrita com base na matriz de ordem [26-30].

1.2 OBJETIVOS

A motivação para um estudo em cristais líquidos liotrópicos deve-se ao fato de que, apesar de ser um tema bastante discutido na literatura, ainda há questões e muitas lacunas a serem investigadas, tanto em termos de pesquisa básica quanto aplicada, além da deficiência da total compreensão de algumas questões apresentadas e não finalizadas.

Uma questão que chamou a atenção diz respeito à fase biaxial em sistemas liotrópicos, e em particular do sistema Laurato de Potássio (KL). Nesse sistema, a fase nemática biaxial (N_B) aparece como uma fase intermediária entre as duas fases nemáticas uniaxiais. Essa fase biaxial intermediária entre as fases nemática discótica (N_D) e calamítica (N_C) foi sistematicamente estudada por várias técnicas no início dos anos 1980 por Yu e Saupe [28] e ainda é objeto de estudos. Para condições de determinada temperatura e concentração desse sistema liotrópico encontra-se uma sequência de transições de fases: isotrópica reentrante (I_{RE}), nemática discótica (N_D), nemática biaxial (N_B), nemática calamítica (N_C) e isotrópica (I).

O ponto exato de transição da fase nemática biaxial para a fase nemática calamítica ($N_B \rightarrow N_C$) não é simples de identificar, e somente com observações microscópicas, como ocorre para a transição da fase nemática discótica para a fase nemática biaxial ($N_D \rightarrow N_B$). Um dos objetivos do trabalho foi, portanto, encontrar esse ponto de transição de fase através da técnica de microscopia óptica e uma câmera CCD, em uma amostra nemática uniformemente alinhada por campo magnético e diferenciar as texturas através das tonalidades de cores, com o uso da técnica de processamento digital de imagem. Ademais, há evidências de que essa fase biaxial seja, na verdade, duas fases, uma nemática biaxial positiva (N_B^+) e outra nemática biaxial negativa (N_B^-), em analogia aos cristais biaxiais.

Entre as questões que envolvem os cristais líquidos liotrópicos, e que ainda não foram investigadas, há uma interessante ideia de estudar a anisotropia da absorção (dicroísmo linear) e avaliar os coeficientes de absorção, paralelo e perpendicular ao diretor da fase nemática entre duas fases isotrópicas, constituída

da mistura Laurato de Potássio, Decanol e água deuterada KL/D_eOH/D₂O na região do visível. Uma importante informação obtida através de medidas da anisotropia da absorção é o parâmetro de ordem microscópico. Analisando essas questões, surgiu o interesse em fazer um estudo experimental do comportamento dos coeficientes de absorção e do parâmetro de ordem orientacional da fase nemática calamítica (N_C).

Outra questão é apresentada por Quist [31] em uma série de amostras composta por Dodecil Sulfato de Sódio, Decanol e água deuterada (SDS/D_eOH/D₂O), em que são feitas medidas por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) para caracterizar mesofases uniaxiais e biaxiais. No diagrama de fases desse sistema liotrópico há duas fases uniaxiais em coexistência entre duas fases também uniaxiais, uma discótica e outra calamítica. Nesse mesmo diagrama de fases existe uma região não menos importante, que apresenta uma coexistência de fases uniaxiais entre fases biaxiais e uniaxiais. Com a finalidade em obter mais informações a respeito dessas regiões de fases, verificou-se que através de medidas de índices de refração em função da temperatura poderia chegar-se a uma resposta acerca dessas dúvidas.

CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTOS

2.1 ABSORÇÃO

A absorção de radiação eletromagnética por uma molécula envolve uma modificação em sua energia interna, que por sua vez é ditada pela estrutura molecular. Com isso, o entendimento das propriedades espectroscópicas de qualquer molécula deve ser precedido de considerações sobre sua natureza, bem como sobre sua interação com a luz [3,10,11].

A absorção de luz por uma molécula ocorre somente se a energia de um quantum (fóton) da radiação for igual à diferença de energia entre dois estados estacionários da mesma [9-11].

Quando um elétron muda de um orbital de uma molécula no estado fundamental para um orbital não ocupado pela absorção de um fóton, ocorre uma transição eletrônica, ficando assim a molécula em um estado excitado. A absorção de um fóton de energia apropriada pode promover um elétron de um orbital ligante π para um orbital antiligante π^* . A transição $\pi \rightarrow \pi^*$ é de menor energia do que as transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ou $\sigma \rightarrow \pi^*$ [9,32,33,34], em que σ^* também é um orbital antiligante. A promoção de um elétron isolado (não ligado) para um orbital antiligante é possível e denotada por $n \rightarrow \pi^*$. A energia das transições eletrônicas é geralmente na seguinte ordem: $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$. A Figura 1.2 mostra esses níveis de energia e as transições possíveis. Na absorção e fluorescência espectroscópica, dois tipos importantes de orbitais são considerados: orbital molecular mais alto ocupado – HOMO – (Highest Occupied Molecular Orbital) e o orbital de mais baixa energia não ocupado – LUMO – (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) [10,32,33].

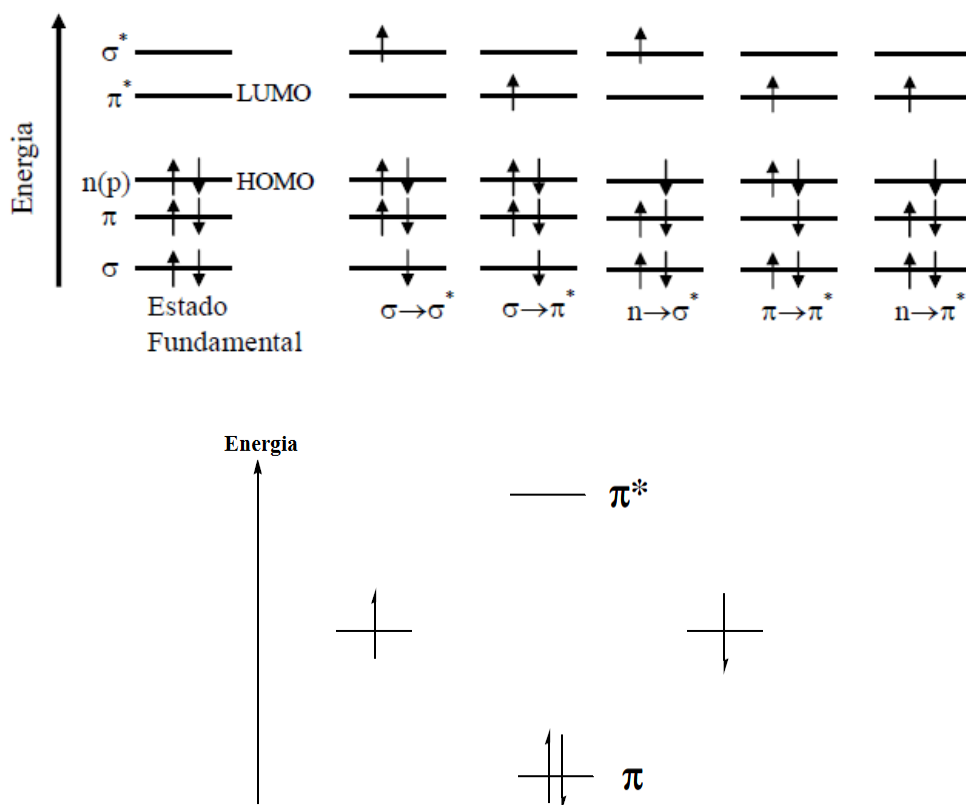


Figura 1.2 - (a) Representação esquemática do diagrama de energia dos orbitais moleculares e as transições eletrônicas possíveis. (b) Transição $\pi \rightarrow \pi^*$.

As transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ são transições importantes exibindo momentos de transição não nulos na região do visível e ultravioleta. A transição $\pi \rightarrow \pi^*$ surge da promoção de um elétron em um orbital π de um sistema, para um orbital antiligante π^* com maior energia.

A atenuação da intensidade de um feixe de luz de comprimento de onda, λ ao passar através de um meio absorvedor, é caracterizado, experimentalmente, pela medida do coeficiente de absorção, que é a parte imaginária do índice de refração. A medida mais comum é a absorvância óptica $A(\lambda)$, que relaciona a intensidade de luz incidente $I_0(\lambda)$ e a intensidade da luz transmitida $I(\lambda)$, e é definida por [8,9,32]:

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \quad (1)$$

ou o coeficiente de absorção molar ϵ , que é definido em termos da lei de Beer - Lambert como[19,20]:

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \epsilon l c \quad (2)$$

Em que c é a concentração em moles por m^3 , l é o comprimento do caminho óptico da amostra, e $I_0(\lambda)/I(\lambda)$ é a razão entre a intensidade incidente $I_0(\lambda)$ e a intensidade transmitida $I(\lambda)$.

As equações (1) e (2) são aplicáveis aos meios isotrópicos. Em um material orientado, o coeficiente de absorção se torna dependente do ângulo entre o eixo de alinhamento e a direção de polarização da luz incidente e tem as características de um tensor de segunda ordem. Em um nível microscópico, a absorção óptica depende do ângulo entre o momento de dipolo de transição molecular $\vec{\mu}$ para uma banda particular de absorção e o campo elétrico da onda da luz [8,9,11].

A área sob a banda da transição eletrônica considerada está associada à intensidade de uma transição eletrônica [8,9,11,32]. A absorção de luz por uma molécula pode ser explicada como uma interação entre o campo elétrico oscilante da radiação com os seus elétrons. No momento da colisão, os elétrons passam a oscilar com a mesma frequência da luz e, estando o sistema na condição de ressonância, isto é, $\Delta E = h\nu$, ocorre transferência de energia do campo para a molécula. Em suma, a absorção de energia depende da interação do campo elétrico da luz com o momento de dipolo elétrico da molécula $\vec{\mu}$.

No instante em que se processa uma transição, existe um deslocamento de cargas eletrônicas sobre a molécula, causando uma modificação no seu momento dipolo [9,11]. Essa quantidade representa a migração de carga durante uma transição do estado fundamental para o estado excitado das moléculas [9,32].

O momento de dipolo é uma grandeza vetorial que apresenta intensidade, direção e sentido dentro da estrutura molecular e a absorção de luz depende da sua interação com o campo da molécula. Consequentemente, existe uma forte dependência angular entre a direção de polarização de luz incidente e a direção dos momentos de dipolo no instante em que a luz e a matéria interagem. Essa dependência angular se traduz na contribuição do momento de dipolo elétrico à probabilidade de uma transição ocorrer. Tal contribuição é proporcional ao quadrado da projeção do vetor momento de dipolo $\vec{\mu}$ sobre a direção do campo

elétrico da luz polarizada [9,10,33,34]. Luz polarizada com um ângulo θ na direção do momento terá uma probabilidade de excitação proporcional a $\cos^2 \theta$.

2.2 PARÂMETRO DE ORDEM

Uma das principais características da fase nemática é a sua ordem orientacional de longo alcance, que é a tendência das moléculas serem correlacionadas orientacionalmente, mesmo quando separadas por grandes distâncias. A ordem orientacional da fase de cristal líquido é primariamente responsável por muitas das suas propriedades anisotrópicas [8,12]. O conhecimento da ordem orientacional é, então, importante não só para aplicações práticas, mas também porque constitui uma busca de teorias estruturais de cristais líquidos. No entanto, é preciso primeiro definir o que se entende por ordem orientacional de cristais líquidos e, em seguida, encontrar formas que podem ser medidas para sistemas reais.

Para caracterizar a orientação molecular em meios nemáticos, é conveniente considerar um modelo de simetria e de comportamento para as moléculas. Deste modo, devem-se levar em consideração as possíveis simetrias da fase. Uma aproximação da fase nemática é considerar as moléculas como bastões rígidos, isto é, uma simetria cilíndrica, em que os centros de massa das moléculas estão dispostos aleatoriamente, mas com uma preferência orientacional bem determinada [12]. Assim, existe um único eixo no qual as propriedades da fase apresentam um conjunto de valores, enquanto outro conjunto é apresentado em todas as direções perpendiculares a esse eixo, que é o diretor da fase. O diretor apenas especifica a direção da orientação média das moléculas, mas não o grau de ordem orientacional [7,12,35].

Para uma única molécula de cristal líquido, pode-se prever como uma propriedade mensurável da fase de cristal líquido é afetada pela anisotropia da

molécula. Isso fornece uma maneira de, empiricamente, investigar o modo como as moléculas são ordenadas.

Por causa da anisotropia exibida pelos cristais líquidos, grandezas físicas como a susceptibilidade diamagnética e o índice de refração, dentre outras, são grandezas tensoriais [7]. Isto significa que tais grandezas assumem valores diferentes dependendo da direção em que é realizada a medida.

Pode-se definir o parâmetro de ordem de um cristal líquido e obter uma equação que permite encontrar o parâmetro de ordem com medidas ópticas [8,12,13].

Suponha que seja escolhido um sistema de coordenadas com base em uma molécula, como mostrado na Figura 2.2. Seja \mathbf{T} uma grandeza tensorial, considere ainda qualquer propriedade desse tensor.

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} T_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & T_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & T_{zz} \end{bmatrix} \quad (3)$$

Em que assume-se que o tensor é diagonal porque está na origem do sistema de coordenadas da molécula. Além disso, para um sistema uniaxial \mathbf{T} , pode ser escrito na forma diagonal. T_{xx} e T_{yy} são perpendiculares à direção do eixo de simetria do sistema e T_{zz} é paralelo a esse eixo. Nota-se que o traço é $Tr(\mathbf{T}) = T_{xx} + T_{yy} + T_{zz}$. No caso de uma fase isotrópica, $T_{xx} = T_{yy} = T_{zz} \neq 0$.

O interesse, nesse caso, é entender o que acontece com as propriedades desse tensor \mathbf{T} quando ele é medido em um sistema de coordenadas diferentes, como para o sistema de coordenadas do diretor \vec{n} de uma fase nemática uniaxial.

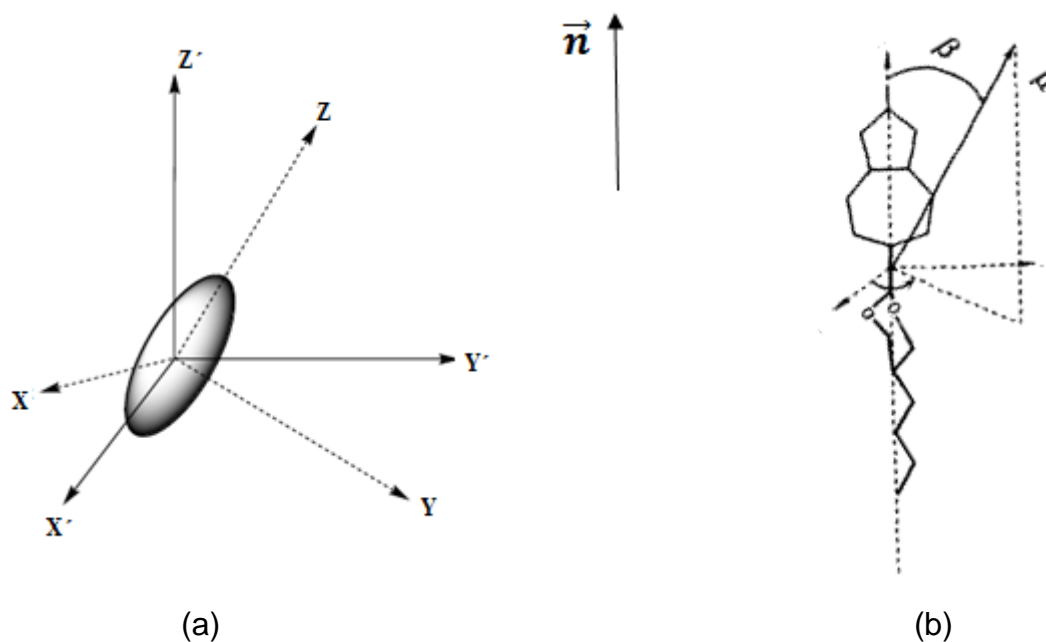


Figura 2.2 - (a) Sistema de coordenadas de uma molécula. (b) Esboço de molécula com respectivo momento de dipolo de transição.

Em nível macroscópico, é conveniente usar um sistema de coordenadas com base no diretor \vec{n} da fase; as moléculas estão apontadas, em média, na direção do diretor, na amostra de cristal líquido. As direções do sistema de coordenadas são mostradas na Figura 2.2 (a), com os eixos correlacionados com o eixo Z' dando a direção do diretor. No entanto, cada molécula pode ter diferentes direções no sistema de coordenadas. Pode-se falar do próprio sistema de coordenadas das moléculas, sem correlacionamento do sistema e girar entre os dois sistemas de coordenadas. Supõe-se que a molécula tem um eixo distinto dos outros eixos. O eixo Z segue o eixo principal dessa molécula. Na Figura 2.2 (a), o eixo principal é mostrado como o eixo maior, mas desde já é importante lembrar que, no caso de um cristal líquido liotrópico, o eixo principal é melhor descrito como o eixo dos agregados constituídos pelas moléculas anfífilas.

Se matematicamente girar duas vezes por ângulos arbitrários φ sobre o eixo Z e ϑ sobre o eixo Y , as mudanças das direções serão gerais. Chama-se nesse caso de propriedade girada de tensor T' .

$$T' = R_y(\vartheta)R_z(\varphi)TR_z^t(\varphi)R_y^t(\vartheta)$$

$$T' = \begin{bmatrix} \cos \vartheta & 0 & -\sin \vartheta \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \vartheta & 0 & \cos \vartheta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \varphi & \sin \varphi & 0 \\ -\sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & T_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & T_{zz} \end{bmatrix} \\ \times \begin{bmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \vartheta & 0 & \sin \vartheta \\ 0 & 0 & 0 \\ -\sin \vartheta & 0 & \cos \vartheta \end{bmatrix}.$$

Isso dá uma matriz diagonal, cujos elementos são:

$$T'_{x'x'} = T_{xx} \cos^2 \vartheta \cos^2 \varphi + T_{zz} \sin^2 \vartheta + T_{yy} \cos^2 \vartheta \sin^2 \varphi$$

$$T'_{y'y'} = T_{yy} \cos^2 \varphi + T_{xx} \sin^2 \varphi$$

$$T'_{z'z'} = T_{xx} \cos^2 \varphi \sin^2 \vartheta + T_{yy} \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi + T_{zz} \cos^2 \vartheta.$$

Usando identidades trigonométricas apropriadas, $Tr(T') = T_{xx} + T_{yy} + T_{zz} = Tr(T)$; assim, as propriedades do traço do tensor são invariantes sob a rotação do sistema de coordenadas [36]. A anisotropia $\Delta T'$ do cristal líquido é definida como a diferença das propriedades entre um eixo (paralelo com o diretor) e a média das propriedades ao longo dos outros dois eixos (perpendiculares ao diretor).

$$\begin{aligned} \Delta T' &\equiv T'_{z'z'} - \frac{1}{2}(T'_{x'x'} + T'_{y'y'}) \\ &= \frac{3}{2}T'_{z'z'} - \frac{1}{2}Tr(T') && \text{(pela definição de traço)} \\ &= \frac{3}{2}T'_{z'z'} - \frac{1}{2}Tr(T) && \text{(pela invariância do traço)} \\ &= \left(\frac{3}{2} \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi - \frac{1}{2}\right)T_{xx} + \left(\frac{3}{2} \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi - \frac{1}{2}\right)T_{yy} + \left(\frac{3}{2} \cos^2 \vartheta - \frac{1}{2}\right)T_{zz}. \end{aligned} \quad (4)$$

De fato, a rotação é uma transformação de similaridade, uma transformação que preserva os ângulos e distâncias de todas as mudanças na mesma proporção (no caso de rotação, a proporção é 1) e, portanto, a rotação preserva o traço em geral.

Por convenção, definem-se dois parâmetros de ordem,

$$\begin{aligned}
S &\equiv \left\langle \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta - \frac{1}{2} \right\rangle \equiv \langle P_2(\cos \vartheta) \rangle \\
D &\equiv \left\langle \frac{3}{2} \sin^2 \vartheta \sin^2 \varphi - \frac{1}{2} \right\rangle - \left\langle \frac{3}{2} \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi - \frac{1}{2} \right\rangle,
\end{aligned} \tag{5}$$

em que toma-se a média dos valores que estão mudando no tempo e mudando de molécula para molécula e $P_2(x)$ é o segundo polinômio de Legendre. Então, a anisotropia é:

$$\begin{aligned}
\langle \Delta T \rangle &= \left(-\frac{1}{2} S - \frac{1}{2} D \right) T_{xx} + \left(-\frac{1}{2} S + \frac{1}{2} D \right) T_{yy} + S T_{zz} \\
&= \left[T_{zz} - \frac{1}{2} (T_{xx} + T_{yy}) \right] S + \frac{1}{2} (T_{yy} - T_{xx}) D.
\end{aligned} \tag{6}$$

Assume-se que a molécula é uniaxial tal que $T_{zz} \neq T_{yy} \approx T_{xx}$. Então $T_{yy} - T_{xx}$ é pequeno, de modo que o primeiro termo na Eq.(5) predomina, e geralmente usa-se o parâmetro S como ordem e não D .

A partir da definição de parâmetro de ordem S (Eq. (5)), pode ser deduzida uma equação tal que S possa ser medido opticamente. Para tal finalidade, é bom escolher uma propriedade do material do cristal líquido, como o tensor \mathbf{T} da Eq. (3). Sabe-se que há uma relação entre a susceptibilidade elétrica e a absorção do cristal líquido. Sendo assim, considere uma onda eletromagnética plana se propagando na direção Z com número de onda k , frequência ω e amplitude complexa $U = U_0 e^{ikz}$. Se a onda está se propagando através de algum material, então ela irá causar um momento de dipolo por unidade de volume, ou polarização \vec{p} no material. Assumindo que o material é um dielétrico linear, pode-se escrever $\vec{p} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}$, no qual $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{C}^2/\text{Nm}^2$ é a permissividade dielétrica do vácuo. A constante de proporcionalidade χ é chamada de tensor susceptibilidade elétrica do meio. Usa-se um tensor ao invés de um escalar porque é geralmente mais fácil polarizar um cristal líquido em algumas direções do que em outras.

A permissividade do material é definida como o tensor [37,38],

$$\varepsilon \equiv \varepsilon_0 (\mathbf{1} + \chi). \tag{7}$$

Em que $\mathbf{1}$ é o tensor identidade.

Seja c a velocidade de uma onda eletromagnética no vácuo e $v \equiv \omega/k$ a velocidade da onda eletromagnética no material e a velocidade da luz é $c =$

$(\varepsilon_0\mu_0)^{-\frac{1}{2}}$. Analogamente, $v = (\varepsilon\mu_0)^{-\frac{1}{2}}$, em que $\mu_0 \equiv 4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2$ é a permeabilidade do espaço livre e ε é a componente do tensor de constante dielétrica para essa direção [37,38]. Combinando isto com a Eq. (7), tem-se

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{1 + \chi}. \quad (8)$$

A susceptibilidade elétrica pode ser considerada como complexo $\chi = \chi_r + \chi_{im}i$ [3], em que o número de onda k é também complexo, mostrando que tanto a magnitude quanto a fase do campo elétrico variam com Z . Separando o número de onda complexo em suas partes real e imaginária, é possível escrever, $k = b + \frac{1}{2}ai$, no qual a e b são reais. Agora $e^{ikz} = e^{ikz}e^{-\frac{1}{2}az}$, de modo que a intensidade da onda é atenuada por um fator $|e^{ikz}|^2 = e^{-az}$. Para cada distância de $1/a$ de que a onda se propaga através do material, a intensidade cai por um fator de e . A absorção é o logaritmo do fator pelo qual a intensidade é reduzida [11],

$$A \equiv \log_{10} \frac{I(0)}{I(z)} = -\log_{10} e^{-az} = \frac{az}{\ln 10}, \text{ assim, para uma dada espessura } z \text{ do}$$

material, $A \propto a$. Assumindo que $\chi_r \ll 1$ e $\chi_{im} \ll 1$, pode-se usar a aproximação de Taylor para a raiz quadrada na Eq. (8), $b + \frac{1}{2}ai = k =$

$$\frac{\omega}{c} \sqrt{1 + \chi_r + \chi_{im}i} = \frac{\omega}{c} \left(1 + \frac{\chi_r + \chi_{im}i}{2}\right).$$

Igualando as partes imaginárias, tem-se $a = \frac{\omega}{c} \chi_{im} \propto \frac{v}{c} \chi_{im} = \chi_{im}/n$. Assim,

$$\chi_{im} \propto nA. \quad (9)$$

Note-se que A depende da orientação da luz para o cristal líquido e n da polarização da luz em relação ao diretor do cristal líquido [8]. Dessa forma, como a susceptibilidade elétrica χ é uma propriedade do material do cristal líquido, nA é também uma propriedade do material, e isto pode ser usado para medir o parâmetro ordem S . Na discussão que se segue, χ é a parte imaginária do tensor susceptibilidade elétrica.

Suponha que, devido às ligações na molécula, apenas a componente z da luz incidente é parcialmente absorvida. Nesse caso, tem-se

$$\chi_{yy} = \chi_{xx} = 0, \quad (10)$$

e a Eq. (6) torna-se $\langle \Delta T \rangle = \chi_{zz} S$. Combinando isto com a Eq. (4), dá

$$\langle \Delta T' \rangle = \chi_{zz} S = \chi'_{z'z'} - \frac{1}{2}(\chi'_{x'x'} + \chi'_{y'y'}). \quad (11)$$

Pela Eq. (10) e a invariância do traço,

$$Tr(\chi') = Tr(\chi) = \chi_{zz} \quad (12)$$

Em nível macroscópico, o diretor é o único eixo diferente dos outros, assim

$$\chi'_{y'y'} = \chi'_{x'x'} \quad (13)$$

Aplicando essa equação para a Eq. (11), produz

$$\chi'_{z'z'} - \chi'_{x'x'} = \chi_{zz} S \quad (14)$$

e aplicando a Eq. (13) na Eq. (12), o traço do tensor é

$$\chi'_{z'z'} + 2\chi'_{x'x'} = \chi_{zz} \quad (15)$$

Dividindo a Eq.(14) pela equação (15), é possível encontrar

$$S = \frac{\chi'_{z'z'} - \chi'_{x'x'}}{\chi'_{z'z'} + 2\chi'_{x'x'}}, \quad (16)$$

uma equação para o parâmetro de ordem que depende apenas da parte imaginária da susceptibilidade no sistema de coordenadas principal. Escrevendo essa equação em termos da absorbância e do índice de refração, pela Eq. (9), obtém-se

$$S = \frac{n_{z'z'} A_{z'z'} - n_{x'x'} A_{x'x'}}{n_{z'z'} A_{z'z'} + 2 n_{x'x'} A_{x'x'}}.$$

A notação pode ser escrita em termo dos coeficientes de absorção e dos índices de refração, paralelo e perpendicular ao diretor, respectivamente. O eixo Z' é o eixo paralelo ao diretor, e o eixo X' é qualquer eixo perpendicular ao diretor. Assim, tem-se [39]

$$S = \frac{n_{\parallel} A_{\parallel} - n_{\perp} A_{\perp}}{n_{\parallel} A_{\parallel} + 2 n_{\perp} A_{\perp}}, \quad (17)$$

que é o parâmetro de ordem S em termos de quantidades mensuráveis opticamente. Vale lembrar que $A_{\parallel} \propto k_{\parallel} d$ e $A_{\perp} \propto k_{\perp} d$, em que, d é a espessura da amostra, k_{\parallel} e k_{\perp} são os coeficientes de absorção, paralelo e perpendicular ao diretor respectivamente.

Os argumentos apresentados anteriormente são verdadeiros para cristais líquidos no geral. Em um cristal líquido liotrópico, no entanto, a partícula que compõe o cristal líquido é um agregado, em vez de uma única molécula. O parâmetro de ordem S dado pela Eq. (17) é o parâmetro de ordem das moléculas S_{molec} , e não dos agregados. Agora, considera-se o sistema de coordenadas do agregado, como mostrado na Figura 3.2.

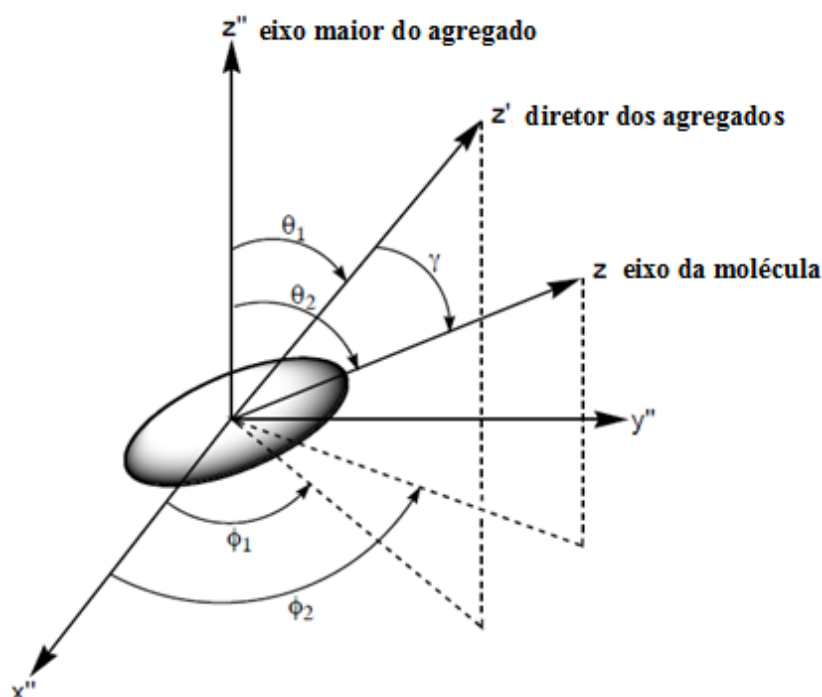


Figura 3.2 - Sistema de coordenadas de um agregado. Os eixos Z e Z' são os mesmos mostrados na Figura 2.2, com Z dando o eixo principal de uma molécula no agregado e Z' dando a direção do diretor, a direção média de todos os agregados. O eixo Z'' dá a direção do eixo ao longo do agregado que contém a molécula.

Assim como na Figura 2.2, o eixo Z dá a direção de uma única molécula. O eixo Z' é o diretor macroscópico, ou seja, o diretor para os eixos ao longo dos

agregados em média, que representa o sistema de coordenadas do laboratório. O eixo Z'' é a direção ao longo do eixo dos agregados. Em coordenadas esféricas, no sistema de coordenadas Z'' , (θ_1, Φ_1) dá a direção do eixo Z' e (θ_2, Φ_2) dá a direção do eixo principal da molécula, com γ sendo o ângulo que separa o eixo Z e Z' .

Aplicando o teorema da adição para harmônicos esféricos [7,42], tem-se uma relação para os ângulos da Figura 3.2 em termos de funções de Legendre:

$$P_n(\cos\gamma) = P_n(\cos\theta_1) P_n(\cos\theta_2) + 2 \sum_{m=1}^n \frac{(n-m)!}{(n+m)!} P_n^m(\cos\theta_1) P_n^m(\cos\theta_2) \cos m(\Phi_1 - \Phi_2).$$

O ângulo azimutal Φ_2 , que a molécula faz com o sistema de coordenadas do agregado, não está correlacionado com o ângulo azimutal Φ_1 no qual o eixo maior do agregado faz com o diretor. Consequentemente, $\langle \cos[m(\Phi_1 - \Phi_2)] \rangle = 0$, de modo que, em média, cada termo do somatório desaparece. Será assumido que θ_2 é constante, isto é, que todas as moléculas, no total, fazem um ângulo θ_2 com o eixo maior do agregado, em que $\langle P_2(\cos\gamma) \rangle = \langle P_2(\cos\theta_1) \rangle P_2(\cos\theta_2)$ [40]. Pela Eq. (5), $\langle P_2(\cos\gamma) \rangle$ é o parâmetro de ordem das moléculas S_{molec} , enquanto $\langle P_2(\cos\theta_1) \rangle$ é o parâmetro de ordem dos agregados S_{agreg} [40]. Assim,

$$S_{molec} = S_{agreg} P_2(\cos\theta_2). \quad (18)$$

Essa relação pode ser usada para calcular S_{agreg} com as medidas do S_{molec} .

Considere uma fase nemática formada por agregados tipo bastões orientacionalmente ordenados, constituídos de moléculas do tipo prancha (forma geométrica achatada). É possível definir uma grandeza, que determina a ordem orientacional, obedecendo à seguinte relação

$$S = \langle (\vec{n} \cdot \vec{A})^2 \rangle, \quad (19)$$

em que S define o alinhamento médio dos agregados e é o parâmetro de ordem escalar e \vec{A} é o eixo maior do agregado. O motivo do produto escalar na Eq. (19) estar elevado ao quadrado deve-se ao fato de que cristais líquidos nemáticos possuem simetria orientacional, mas não direcional, isto é, $\vec{n} = -\vec{n}$.

Normalizando a Eq. (19), de tal forma que encontre uma expressão que represente o máximo e o mínimo alinhamento possível, obtém-se

$$S = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1), \quad (20)$$

em que θ é o ângulo entre a direção do eixo maior \vec{A} de um determinado agregado e o diretor \vec{n} da fase nemática. O valor máximo possível para S é a unidade. O parâmetro de ordem escalar nemático é dado pelo coeficiente do polinômio de Legendre de segunda ordem na expansão polinomial orientacional da função distribuição de orientação [7]. Entretanto, esse resultado é diferente em amostras isotrópicas. Nesse caso, os agregados podem estar em qualquer direção.

Para esclarecer o caso isotrópico, é possível fazer uma analogia entre uma micela e uma única molécula, em que a micela (agregado) está representada na Figura 4.2. Seja

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{4\pi} \int \cos^2 \theta \, d\Omega, \quad (21)$$

em que, $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ é o ângulo sólido. Substituindo esse ângulo na integral da Eq. (19), obtém

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin\theta \, d\theta = \frac{1}{3}, \quad (22)$$

e aplicando esse resultado na Eq. (20), encontra-se $S = 0$, que representa a fase isotrópica.

Para um nemático absorvente de luz, o valor de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ pode ser deduzido da razão dicróica $R = k_{\parallel}/k_{\perp}$. Os coeficientes de absorção medidos para a luz polarizada, paralela e perpendicular, respectivamente ao diretor, podem ser expressos como [41,42]

$$\begin{aligned} k_{\parallel} &= a\mu^2 \langle \cos^2 \theta_d \rangle \\ k_{\perp} &= a\mu^2 \langle \sin^2 \theta_d \rangle \langle \sin^2 \varphi \rangle, \end{aligned} \quad (23)$$

no qual a é uma constante do material, $\vec{\mu}$ é o momento de dipolo de transição, θ_d é o ângulo entre $\vec{\mu}$ e \vec{n} , φ é o azimutal de $\vec{\mu}$ em relação ao diretor e

$$\langle \text{sen}^2 \varphi \rangle = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \text{sen}^2 \varphi d\varphi = \frac{1}{2}. \quad (24)$$

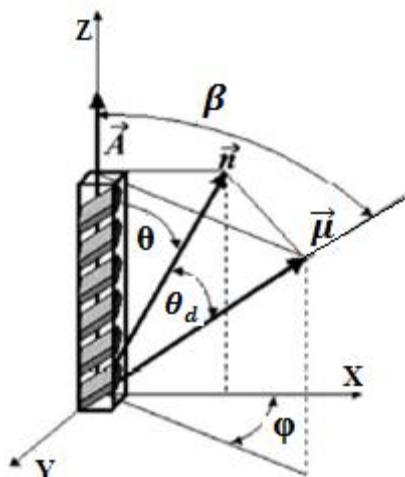


Figura 4.2 - Representação esquemática de um agregado.

O momento de dipolo $\vec{\mu}$ da molécula que constitui o agregado faz um ângulo β constante com o eixo \vec{A} do agregado. A orientação média $\langle \cos^2 \theta \rangle$ do eixo dos agregados pode ser expressa em termos da orientação média $\langle \cos^2 \theta_d \rangle$ do dipolo de transição na Eq. (23). Para esse fim, escolhe-se o sistema de referência ligado ao eixo \vec{A} do agregado no qual este eixo é fixo, enquanto o diretor e o vetor momento de dipolo giram. Seja o eixo Z ao longo do eixo \vec{A} e o plano XZ seja projetado ao longo dos vetores \vec{A} e a orientação instantânea de \vec{n} , conforme Figura 4.2. Nesse sistema de referência, o momento de dipolo $\vec{\mu}$ da molécula que constitui o agregado tem o azimutal φ em relação ao eixo X . A relação entre θ e θ_d é vista agora de outra forma

$$\cos \theta_d = \cos \theta \cos \beta + \text{sen} \theta \text{sen} \beta \cos \varphi. \quad (25)$$

Calculando a média do quadrado da Eq. (25) sobre θ e φ , obtém-se

$$\langle \cos^2 \theta_d \rangle = \langle \cos^2 \theta \rangle \cos^2 \beta + \frac{1}{2} \langle \text{sen}^2 \theta \rangle \text{sen}^2 \beta. \quad (26)$$

Essa equação fica:

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\langle \cos^2 \theta_d \rangle - \frac{1}{2} \text{sen}^2 \beta}{1 - \frac{3}{2} \text{sen}^2 \beta}. \quad (27)$$

A partir das equações (27) e (20)-(24), o parâmetro de ordem escalar obtém a seguinte forma:

$$S = \frac{R - 1}{(R + 2) \left(1 - \frac{3}{2} \text{sen}^2 \beta\right)}. \quad (28)$$

Para os casos especiais em que o momento de dipolo de transição é paralelo ($\beta = 0$) ou perpendicular ($\beta = \frac{\pi}{2}$) ao eixo molecular, a relação entre a razão dicróica e o parâmetro de ordem reduz a [12,43]:

$$S(\beta = 0) = \frac{R - 1}{R + 2} \quad e \quad S\left(\beta = \frac{\pi}{2}\right) = \frac{1 - R}{1 + R/2}, \quad (29)$$

Em que $R = k_{\parallel}/k_{\perp}$ é a razão dicróica, β é o ângulo entre o eixo de simetria molecular e o momento dipolar de transição, que é responsável pela absorção.

CAPÍTULO 3 – EXPERIMENTAL

3.1 MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA

A microscopia óptica de luz polarizada ainda é muito utilizada para a identificação, caracterização e estudos de diferentes mesofases líquido cristalinas, através da observação de diferentes texturas que essas fases podem apresentar, desde trabalho clássico [44] até investigações de fronteira na ciência moderna, em dias atuais [45,46]. Essa técnica consiste basicamente em observar uma fina camada do material a ser analisado. No caso de um cristal líquido, a amostra é colocada entre dois polarizadores cruzados de um microscópio de polarização. A imagem resultante é denominada textura.

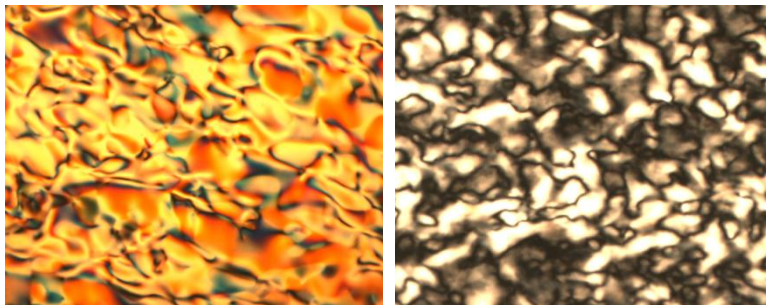


Figura 1.3 - Textura Schlieren das fases nemáticas liotrópicas uniaxiais, N_C (esquerda) e N_D (direita), obtidas através da técnica de microscopia óptica de luz polarizada.

A textura é um padrão característico e repetitivo de um sistema líquido cristalino observado no microscópio. É uma imagem visualizada da fase do cristal líquido quando observada em um microscópio. Os defeitos de orientação e a simetria macroscópica determinam as texturas da fase. As fases e suas respectivas texturas podem ser analisadas comparando-as com texturas similares já existentes na literatura. Por meio das texturas, também há a possibilidade de

se determinarem as temperaturas de transição, defeitos [47] e singularidades topológicas do diretor \vec{n} impostas por campos externos. As texturas mais comuns dos cristais líquidos são: “Schlieren” da fase nemática, homeotrópica ou pseudo-isotrópica e chevron.

As texturas de fases nemáticas, chamadas texturas Schlieren, são caracterizada pela presença de filamentos escuros que se cruzam em alguns pontos (denominados núcleos). É a textura mais comumente observada para cristais líquidos. Esse padrão caracteriza a existência de microdomínios de ordem e os núcleos são defeitos de orientação [48-51]. Dependendo de determinadas condições de orientação, consegue-se posicionar os eixos ópticos das moléculas e/ou micelas paralelamente à direção da propagação da luz. Observa-se um campo escuro, estando a amostra entre polarizadores cruzados, chamada de textura homeotrópica ou pseudo-isotrópica.

A textura chevron é observada em cristais líquidos colestéricos [52] orientados com o eixo da hélice perpendicular à direção de propagação da luz. Ocorre a formação, com espaçamento regular, de linhas claras e escuras alternadas. A amostra apresenta uma sequência de linhas escuras que correspondem aos diretores perpendiculares ao eixo óptico e linhas claras (de maior brilho) aos diretores paralelos ao eixo óptico. A rotação completa do diretor ao longo do eixo é denominada passo da hélice.

O microscópio óptico de luz polarizada, quando comparado com os demais, possui alguns acessórios que estes últimos não apresentam. Além disso, há uma platina circular (graduada e giratória) e dois polarizadores (ver Figura 2.3). Um deles é chamado de polarizador (P) e fica abaixo da platina e o outro é o analisador (A), o qual se localiza acima do sistema de lentes da objetiva. Quando esses polarizadores estão cruzados, isto é, suas direções de polarização são perpendiculares, nenhuma luz é transmitida até a ocular, a menos que exista uma substância opticamente anisotrópica entre o polarizador e o analisador. Pode-se ainda adaptar a um microscópio uma série de acessórios, tais como câmeras CCDs, dispositivo para controlar a temperatura, filtros ópticos e em determinados estudos é comum usar lâminas e cunhas (cuja finalidade é produzir uma diferença de caminho óptico sob condições controladas), conforme mostrado na Figura 2.3 [49,51].

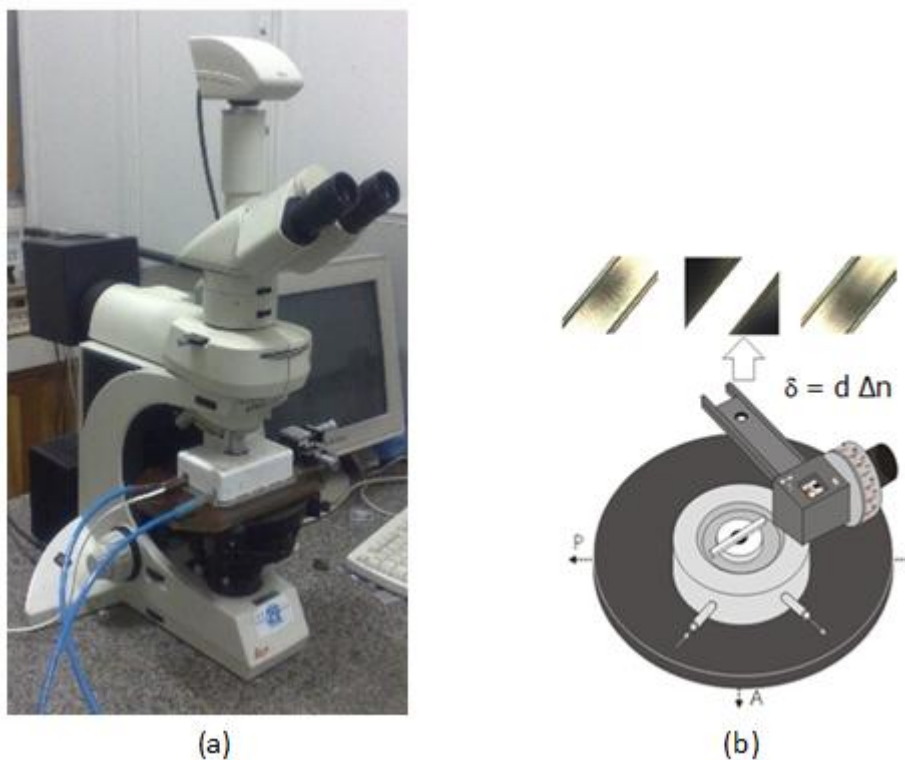


Figura 2.3 - (a) Microscópio óptico de luz polarizada e respectivos acessórios: câmera CCD, compensador de Berek e dispositivo para controlar a temperatura (Hot Stage), juntamente com o compartimento de amostras. (b) Compensador de Berek.

3.2 PROCESSAMENTO DIGITAL DE TEXTURAS

O processamento digital de imagens tem sido utilizado em diversas áreas de pesquisa, como análise de vegetação, investigação clínica, fraturas em materiais, análise de texturas, dentre outras. Métodos para caracterizar uma região de uma imagem podem ser baseados na quantificação de sua textura [53]. Embora não exista uma definição formal, intuitivamente esses descritores provêm medidas de propriedades, tais como a suavidade, refinamento e regularidade.

O objetivo da técnica de processamento digital de imagem consiste em melhorar a informação visual para o observador e fornecer subsídios para a sua interpretação. Uma imagem monocromática pode ser descrita por uma função $f(x,y)$ de intensidade luminosa, sendo seu valor f em qualquer ponto de coordenadas espaciais (x,y) , proporcional ao brilho da imagem (ou níveis de cinza) naquele ponto. Já no caso de uma imagem que possui informações em intervalos ou bandas distintas de frequência, é necessária uma função $f(x,y)$ para cada banda [53]. É o caso de imagens coloridas RGB (Red, Green e Blue), formadas pela informação de cores primárias, como o vermelho, o verde e o azul.

Uma imagem digital é uma função discretizada tanto em coordenadas espaciais quanto em brilho. Uma imagem digital pode ser considerada como sendo uma matriz cujos índices de linhas e de colunas identificam um ponto na imagem, e o correspondente valor do elemento da matriz identifica o nível de cinza naquele ponto. Os elementos dessa matriz digital são chamados *pixels*. Quanto mais *pixels* uma imagem tiver, melhor é a sua resolução e qualidade.

A técnica de processamento digital de imagens, aplicada em análise de texturas de cristais líquidos, tem atraído grande interesse nas últimas décadas. O método de processamento de imagens foi desenvolvido por Montrucchio et al. [54], aplicado para a identificação das transições entre as fases nemática, esmética e cristalina.

As mesofases de um cristal líquido são foco de extensivos estudos por várias técnicas, sendo a de análise de textura utilizada para fazer uma caracterização visual. Após a caracterização e identificação das fases, é feita uma análise digital das texturas, com uma câmera CCD acoplada ao microscópio óptico (ver Figura 2.3 (a)). As texturas são detectadas por um programa que as analisam em termos estatísticos [55-57]. Com esse tratamento, as imagens são digitalizadas no padrão de cores RGB (Red, Green e Blue).

3.3 REFRACTION

Os índices de refração de um meio qualquer podem ser representados por um sólido geométrico conhecido como indicatriz óptica, que representa os valores do índice de refração em função da direção considerada. Assim, para meios isotrópicos, a indicatriz óptica é representada por meio de uma esfera cujo raio tem módulo igual ao índice de refração do meio. Já a indicatriz óptica de um meio anisotrópico, sendo este birrefringente, é representada por um elipsóide de revolução, cujos eixos têm módulo igual aos índices de refração principais do meio. Esses elipsóides podem ser oblatos ou prolatos conforme o meio seja birrefringente positivo ou negativo, respectivamente.

As fases dos cristais líquidos, especificamente os liotrópicos nemáticos, são opticamente positivas ou negativas [16,19]. Quando positivas, significa que o índice de refração paralelo ao eixo óptico (n_{\parallel}) é maior do que o perpendicular (n_{\perp}), ou, em outras palavras, $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} > 0$. Quando negativas, acontece o inverso, ou seja, o índice de refração paralelo ao eixo óptico (n_{\parallel}) é menor do que o perpendicular (n_{\perp}) e $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} < 0$. Isso é ilustrado na Figura 3.3 para uma fase uniaxial pelas indicatrizes de um elipsóide com os seus eixos longo e curto igual a n_{\parallel} e n_{\perp} para um meio positivo ou para um meio negativo[52]. Esse é um meio com dois índices principais de refração e de um único eixo óptico. Isto é dado pela normal ao plano cujo corte com a indicatriz é um círculo.

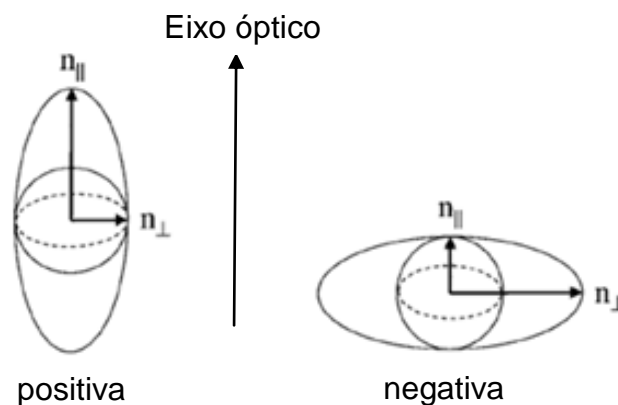


Figura 3.3 - Ilustração de uma indicatriz uniaxial, opticamente positiva (esquerda) e opticamente negativa (à direita).

Para determinar os índices de refração paralelo (n_{\parallel}) e perpendicular (n_{\perp}) das mesofases liotrópicas foi utilizado um refratômetro de Abbe, modelo 3T-Atago, conforme Figura 4.3. A precisão desse refratômetro é de 2×10^{-4} e seu princípio de funcionamento está baseado no método do ângulo crítico [58].

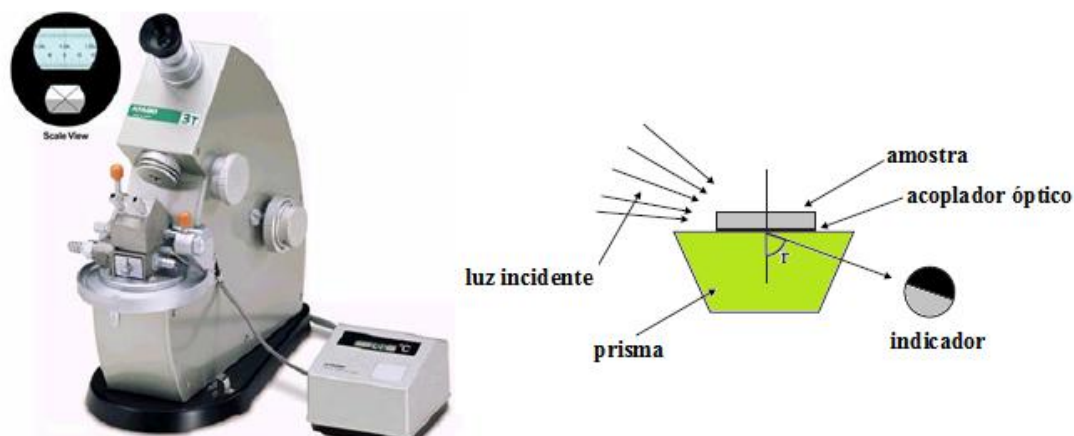


Figura 4.3 - Refratômetro de Abbe (esquerda) utilizado nas medidas de índice de refração das fases nemáticas liotrópicas estudadas neste trabalho. Na parte superior esquerda é explicitada a imagem que é observada na ocular, contendo o visor com a escala de medidas.

Para medir o índice de refração de uma amostra sólida com o refratômetro de Abbe deve-se colocar uma parte plana da amostra sobre a face do prisma principal e utilizar uma película líquida entre as duas superfícies para fazer o acoplamento óptico. O índice de refração da amostra deve ser necessariamente menor que os índices do prisma principal e do acoplador óptico. Incide-se, a seguir, luz monocromática sobre a amostra transparente. Os raios de luz incidente, ao passarem de um meio de índice de refração menor (amostra) para um de índice maior (prisma) serão refratados, isto é, serão desviados em direção a normal à face do prisma. Somente passarão através do prisma os raios incidentes que tiverem um ângulo de refração menor que o ângulo de refração r . Esse ângulo crítico (r) define uma fronteira claro ou escura bem nítida, cuja posição pode ser localizada com um dispositivo apropriado (indicador),

permitindo, assim, a leitura direta do índice de refração desconhecido em uma escala. Quando se deseja medir o índice de refração de líquidos, utiliza-se um prisma auxiliar (secundário), sobre o qual incidirá a luz. A amostra líquida é colocada entre os prismas como se fosse um acoplador óptico.

Para realizar as medidas dos índices de refração das fases líquido cristalinas, as amostras foram inseridas em uma cubeta de fluxo confeccionada em quartzo, com duas janelas laterais polidas, com 1 mm de caminho óptico, adquirida comercialmente da fabricante indústria Hellma.

A cubeta foi preenchida com o auxílio de micropipeta e suas extremidades foram seladas com parafilme e esmalte. O alinhamento da amostra nemática foi obtido colocando a cubeta preenchida com cristal líquido em um campo magnético de 7 KG, por 8 horas e com controle da temperatura utilizando um banho termostático. Para o processo de orientação das amostras foi utilizado um eletroímã Walker Scientific inc. (Figura 5.3). Esse eletroímã gera um campo magnético, que depende da distância entre os núcleos das bobinas.



Figura 5.3 - Eletroímã utilizado na orientação das amostras para as medidas de índices de refração.

No processo de orientação das mesofases liotrópicas (Figura 6.3), a direção do campo magnético aplicado é paralela ao eixo maior da cubeta (direção do plano 1-2) e é uma orientação planar, quando se trata da fase nemática calamítica (N_C) e nemática biaxial (N_B). Quando a mesofase for nemática discótica

(N_D), a cubeta é girada no plano em torno de si e a amostra é orientada homeotropicamente.

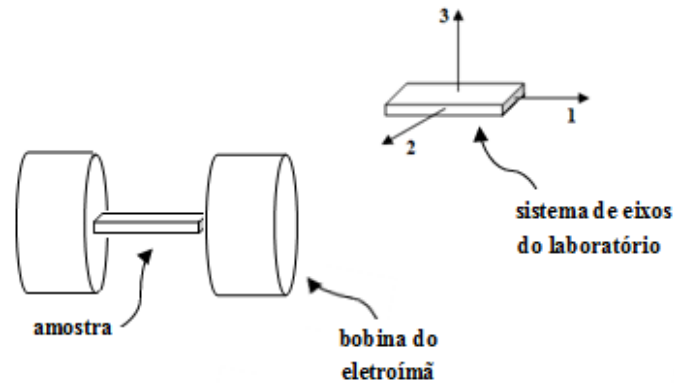


Figura 6.3 - Processo de orientação das fases nemáticas para medidas de índices de refração. Orientação planar e homeotrópica.

Com a amostra orientada, a cubeta é colocada sobre o prisma principal do refratômetro, conforme a Figura 7.3.

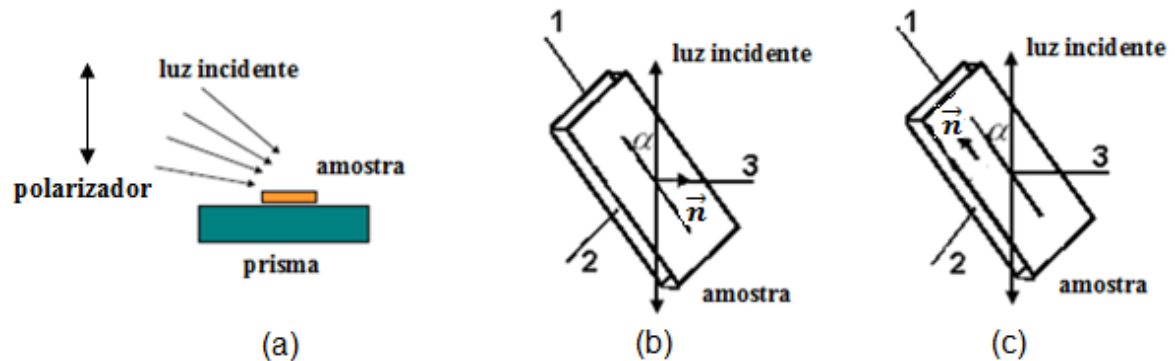


Figura 7.3 - Representação esquemática das direções da luz polarizada incidente e do diretor da fase nemática. (a) Esquema do arranjo experimental para determinar os índices de refração. (b) Configuração homeotrópica: para $\alpha = 0^\circ \rightarrow$ incidência da luz perpendicular ao diretor \vec{n} e para $\alpha = 90^\circ \rightarrow$ incidência paralela ao diretor \vec{n} . (c) Configuração planar: para $\alpha = 0^\circ \rightarrow$ incidência da luz paralela ao diretor \vec{n} e para $\alpha = 90^\circ \rightarrow$ incidência perpendicular ao diretor \vec{n} .

Utiliza-se bálsamo do Canadá ($n = 1,53$) como acoplador óptico. O controle da temperatura foi realizado através de um banho termostático, da marca

Microquímica, modelo MQBMP-01, com precisão de $0,02^{\circ}\text{C}$. Além disso, por um sensor térmico do refratômetro, situado próximo ao prisma principal, a amostra pôde ser também monitorada com precisão de $0,1^{\circ}\text{C}$. Utilizando um polarizador acoplado ao refratômetro (ver Figura 7.3 (a)) para polarizar a luz monocromática ($D = 589,3 \text{ nm}$) incidente, é possível determinar os índices de refração, extraordinário (n_e) e ordinário (n_o) das fases nemáticas, bem como os índices efetivos da fase biaxial.

Quando a direção de polarização da luz incidente é paralela ao diretor \vec{n} , obtém-se $n_e = n_{\parallel}$, e quando a direção da luz polarizada é perpendicular ao diretor, determina-se $n_o = n_{\perp}$.

Inicia-se o procedimento de medida ajustando o banho térmico, cuja necessidade é específica para cada amostra conforme a temperatura indicada no diagrama de fases e determinada por microscopia óptica de luz polarizada.

Nos processos de medidas, quando o sistema chega a um equilíbrio térmico na temperatura desejada, o polarizador é fixado em uma das configurações mostradas na Figura 7.3 e efetua-se a leitura do valor do índice de refração correspondente, girando o polarizador de 90° ; então, efetua-se a medida do outro índice. Para cada valor de temperatura foi adotado o mesmo procedimento de medida dos índices de refração.

3.4 ESPECTROFOTOMETRIA

Moléculas absorvem luz, os comprimentos de onda que são absorvidos e a eficiência da absorção dependem tanto da estrutura da molécula como do meio onde ela está, fazendo da espectroscopia uma ferramenta útil para caracterizar pequenas e grandes moléculas.

As medidas de absorbância são feitas em um espectrofotômetro. Apesar de variarem em desenho, todos os espectrofotômetros consistem de uma fonte de luz, um monocromador (para a seleção dos comprimentos de onda), um

compartimento de amostras e um detector de luz. A Figura 8.3 mostra um esquema de um espectrofotômetro típico.

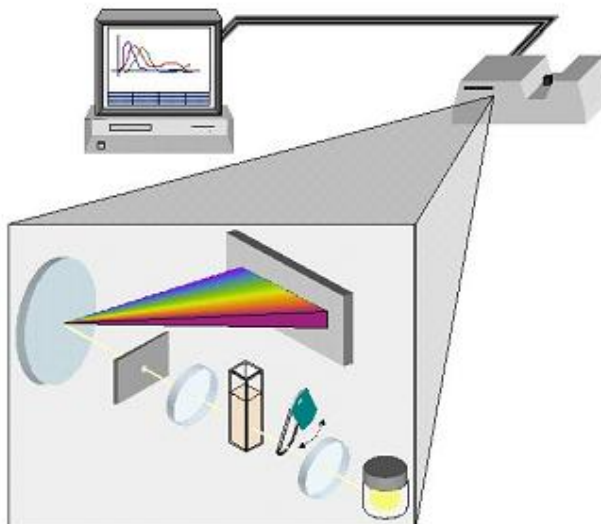


Figura 8.3 - Esquema de um espectrofotômetro. A luz da lâmpada passa através da amostra e solvente contidos em uma cubeta. Em seguida, passa pela rede de difração, para seleção do comprimento de onda e atinge o detector.

Em uma típica operação, é feita uma medição da luz transmitida somente pelo solvente (branco), seguida por uma medição da luz transmitida pela amostra quando dissolvida no mesmo solvente.

Essa técnica consiste no uso de uma fonte de luz de comprimento de onda selecionável, permitindo-se uma varredura do espectro na região do ultravioleta-visível (Uv-vis) [32,60].

De um modo mais amplo, a espectrofotometria é um processo de medida analítica que, basicamente, emprega as propriedades dos átomos de absorverem ou emitirem energia eletromagnética em uma das regiões do espectro eletromagnético. A grande seletividade permite encontrar um comprimento de onda no qual somente o analito (material analisado) absorve, tornando assim qualquer separação preliminar desnecessária. Ademais, quando ocorre sobreposição de bandas de absorção, as correções baseadas em medidas adicionais em outros comprimentos de onda eliminam, algumas vezes, a necessidade de uma etapa de separação.

A espectrofotometria é fundamentada na lei Lamber-Beer [8,9,11,12], que é a base matemática para medidas de absorção de radiação para amostras no estado sólido, líquido ou gasoso nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho do espectro eletromagnético. A Lei de Beer diz quantitativamente como a grandeza da atenuação depende da concentração das moléculas absorventes e da extensão do caminho sobre o qual ocorre a absorção. À medida que a luz atravessa um meio material ocorre um decréscimo de intensidade na proporção que o meio material é excitado. Para uma solução do material de determinada concentração, quanto mais longo for o comprimento do caminho do meio através do qual a luz passa (caminho óptico), mais centros absorventes estarão no caminho, e conseqüentemente, maior será a atenuação. Também, para um dado caminho óptico, quanto maior a concentração de absorventes, mais forte será a atenuação [8,9,12].

As medidas espectrofotométricas de absorbância são normalmente feitas em um comprimento de onda correspondente a um máximo de absorção porque a variação na absorbância por unidade de concentração é a maior possível nesse ponto e é obtida assim a máxima sensibilidade. Nessa região, a curva de absorção apresenta tangente nula. Nessas circunstâncias, uma boa concordância com a lei de Beer pode ser esperada.

A espectrofotometria Uv-vis é uma das técnicas analíticas mais empregada nos laboratórios de rotina em função da facilidade de operação, da sensibilidade atingida e do grande número de aplicações desenvolvidas [60].

Para a determinação espectrofotométrica na região do Uv-vis, normalmente é necessário o uso de reagentes para a conversão de amostras de interesse em uma forma que permita a medida de absorção de radiação com maior sensibilidade ou seletividade. Sendo assim, espécies que absorvem fracamente podem ser convertidas em compostos com maior absorvidade, visando à determinação de menores quantidades do material analisado [60].

3.5 ESPECTROFOTOMETRIA COM LUZ POLARIZADA

Essa técnica consiste na adaptação da espectrofotometria convencional empregando-se dois polarizadores, antes e depois da amostra, permitindo-se fazer uma varredura com luz polarizada do espectro na região do ultravioleta e visível (UV-vis) [13,41,42,61].

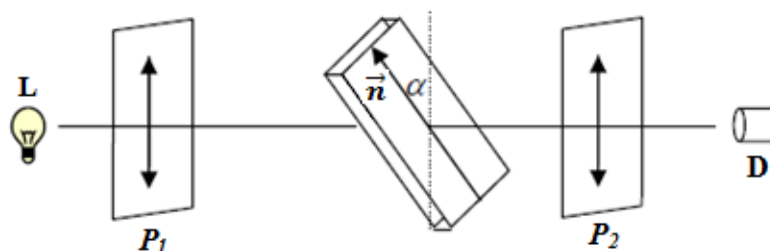


Figura 9.3 - Esquema do arranjo montado no compartimento de amostras do espectrofotômetro. L é a fonte de luz do espectrofotômetro e D é o detector. P_1 e P_2 são os Polarizadores de calcita (Prismas Gran-Taylor), \vec{n} é o diretor e α é o ângulo entre a incidência da luz polarizada e o diretor da matriz nemática.

A Figura 10.3 é uma fotografia do espectrofotômetro ultravioleta-visível, modelo Cary 50, fabricado pela indústria Varian, utilizado para realizar as medidas neste trabalho.



Figura 10.3 - Espectrofotômetro Uv-Vis Cary 50.

Para as medidas de transmitância com luz polarizada, as mesofases líquidas cristalinas foram inicialmente inseridas em uma cubeta idêntica àquela utilizada para medidas de índices de refração, no entanto, com 500 μm de caminho ótico. A cubeta foi preenchida com auxílio de micropipeta e suas extremidades foram seladas com parafilme e esmalte.

O alinhamento da amostra nemática foi obtido colocando a cubeta preenchida com o cristal líquido, 24 horas antes de iniciar as medidas em um campo magnético de 3 KG. Além disso, as medidas foram realizadas com o campo aplicado permanentemente, conforme figura abaixo.

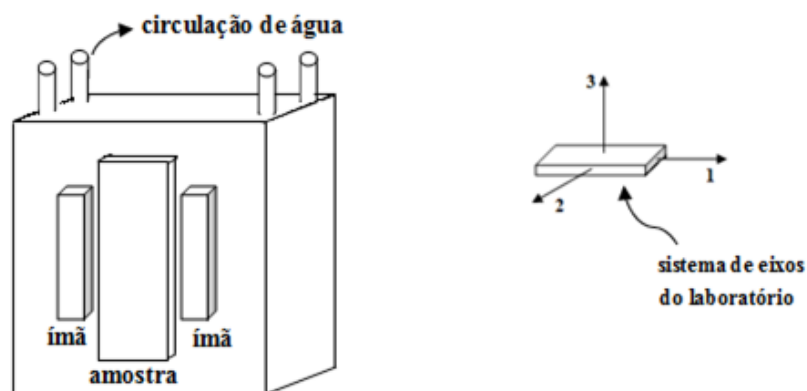


Figura 11.3 - Porta amostra utilizado (confeccionado em cobre), para fazer as medidas de transmitância polarizada. A direita está representado o sistema de referência.

Nesse processo de orientação, a direção do campo aplicado foi perpendicular ao eixo 1 da cubeta e paralelo ao plano 1-2. A amostra de cristal líquido alinhada pode ser relacionada com uma placa de cristal, em que o eixo óptico está na direção do diretor, consequentemente, na direção do campo magnético aplicado.

Os espectros foram medidos em uma área circular da amostra (limitada pela luz do espectrofotômetro) de aproximadamente 1mm de diâmetro. As medidas foram realizadas na região do visível de 400 nm a 700 nm.

A cubeta com amostra foi colocada em um dispositivo confeccionado em cobre para garantir um bom controle térmico (ver Figura 11.3). Nesse arranjo, a cubeta é colocada entre dois ímãs. O controle da temperatura foi realizado

através de um banho termostático, da marca Microquímica, modelo MQBMP-01, com precisão de 0,02°C. Foram utilizados dois polarizadores de calcita Gran Taylor, paralelos, antes e após a amostra, adaptados no compartimento de amostra do espectrofotômetro com a finalidade de polarizar a luz incidente (ver Figura 9.3). Com isso, foram determinadas as transmitâncias, paralela (T_{\parallel}) e perpendicular (T_{\perp}) respectivamente. Deste modo, foram realizadas medidas ópticas com luz polarizada na fase nemática N_C em função do comprimento de onda e da temperatura.

Para o espectro do branco, a cubeta foi preenchida com D₂O (água pesada) e colocada no mesmo arranjo. Foi obtido um espectro de transmitância com incidência paralela e perpendicular, respectivamente.

No procedimento de medida, ajusta-se o banho térmico conforme a necessidade para cada amostra na fase nemática, dependendo da temperatura indicada no diagrama de fases e determinada por microscopia óptica de luz polarizada. Quando o sistema chega ao equilíbrio térmico com a temperatura desejada, efetua-se uma medida através do software próprio do espectrofotômetro Cary 50, correspondendo a um espectro. Girando a amostra de 90°, efetua-se a medida do outro espectro, sendo um paralelo e outro perpendicular ao diretor \vec{n} . Para cada valor da temperatura foi adotado o mesmo procedimento de medida para os espectros de transmitâncias, paralela e perpendicular, respectivamente.

Para a transmitância paralela ($\alpha = 0^\circ$), a amostra é mantida com o diretor a 0° em relação aos polarizadores e para a transmitância perpendicular a amostra é girada de 90° em relação à posição dos polarizadores, conforme pode ser visto na Figura 9.3.

A intensidade de luz para uma placa de cristal com eixo óptico orientado com um ângulo α em relação a dois polarizadores paralelos é dada por [13,41,61]:

$$T = T_{\parallel} \cos^4 \alpha + T_{\perp} \sin^4 \alpha + \left(\frac{T_{\parallel} T_{\perp}}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \cos \Delta\varphi \sin^2 (2\alpha), \quad (32)$$

em que: $\Delta\varphi = 2\pi\Delta n d/\lambda$, no caso de materiais transparente e Δn é a birrefringência óptica.

$$T_{\parallel} = e^{-\frac{4\pi k_{\parallel} d}{\lambda}} \rightarrow k_{\parallel} = \frac{-\lambda(\ln T_{\parallel})}{4\pi d}, \quad (33)$$

$$T_{\perp} = e^{-\frac{4\pi k_{\perp} d}{\lambda}} \rightarrow k_{\perp} = \frac{-\lambda(\ln T_{\perp})}{4\pi d},$$

Em que T_{\parallel} e T_{\perp} são as transmitâncias para $\alpha = 0^{\circ}$ e $\alpha = 90^{\circ}$, respectivamente. Do mesmo modo, k_{\parallel} e k_{\perp} são os coeficientes de absorção, para a luz polarizada paralela e perpendicular ao diretor, d é a espessura da amostra e λ é o comprimento de onda da luz incidente.

3.6 AMOSTRAS LÍQUIDO CRISTALINAS

As amostras de cristais líquidos investigadas foram: $SDS/D_eOH/D_2O$ e $KL/D_eOH/D_2O$.

$SDS[CH_3(CH_2)_{11}OSO_3 - Na^+]$ - Dodecil sulfato de Sódio ou Lauril;

$KL [CH_3(CH_2)_{10}COO^-K^+]$ - Laurato de Potássio;

$C_{10}H_{21}OH$ - Decanol;

D_2O - Óxido de Deutério (água pesada).

As amostras utilizadas foram preparadas considerando o tipo de surfactante. Para o SDS (ou Lauril), as amostras foram preparadas de acordo com suas respectivas razões molares [62]: $M_W = 32$, $M_W = 36$, $M_W = 37$, e $M_W = 42$, com $M_d = 0,324$. As grandezas $M_W = n_{D_2O}/n_{SDS}$ e $M_d = n_{D_eOH}/n_{SDS}$ são razões molares. Para o surfactante KL, as amostras foram preparadas considerando as composições em massa. Os diagramas de fases dessas amostras estão ilustrados na Figura 12.3.

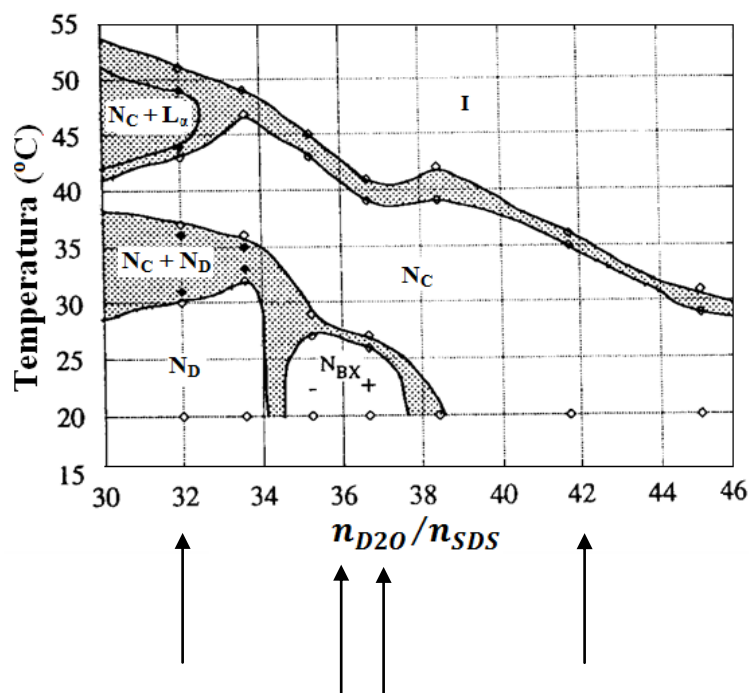


Figura 12.3 (a) – Diagrama de fase do sistema SDS [31]. A mistura é SDS/D₆OH/D₂O com suas respectivas razões molares. A concentração de cada componente da amostra utilizada neste trabalho está representada pelas setas, as quais indicam a linha seguida no diagrama de fases.

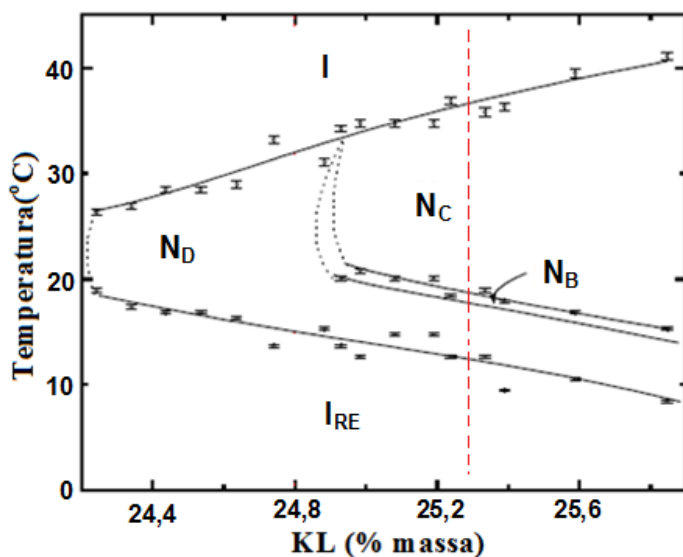


Figura 12.3 (b) - Diagrama de fases do sistema KL [30], nesse caso, a mistura é KL/D₆OH/D₂O. A porcentagem em massa de decanol (D₆OH) é fixada em 6,24%. A concentração da amostra utilizada nesse trabalho está representada pela linha pontilhada indicada no diagrama de fases.

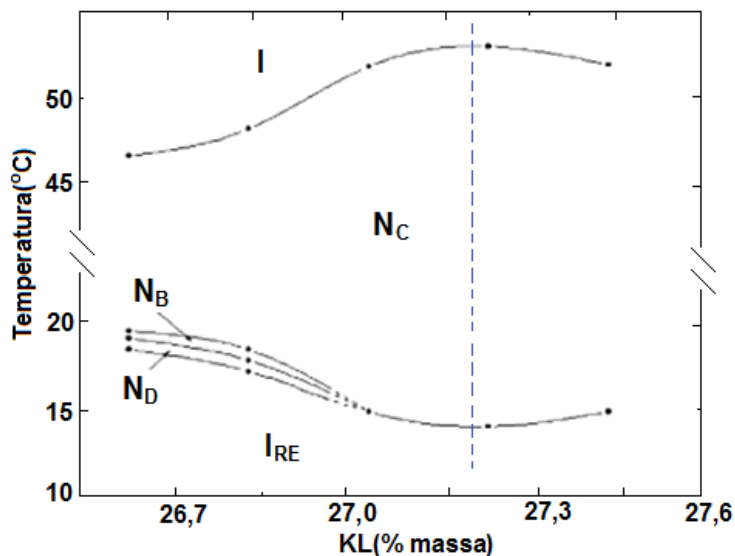


Figura 12.3 (c) - Diagrama de fases [63], nesse caso, a mistura é KL/D_eOH/D₂O. Com a porcentagem em massa de decanol (D_eOH) fixada em 6,17%. A concentração da amostra utilizada está representada pela linha pontilhada no diagramas de fases.

O SDS foi adquirido comercialmente dos laboratórios Merk e o KL foi sintetizado no Laboratório de Cristais Líquidos da Universidade Estadual de Maringá [64]. O óxido de Deutério e o Decanol foram adquiridos comercialmente dos laboratórios Sigma Aldrich. As massas de cada componente da mistura foram determinadas com precisão de 10^{-5} g em balança eletrônica. A mistura das substâncias foi realizada em tubos de ensaio, previamente limpos com auxílio de detergentes e secos em estufa. Os tubos possuem tampa rosqueável com proteção de borracha e também foi envolvido com veda-rosca, com a finalidade de proporcionar uma melhor vedação.

A preparação das amostras foi realizada a uma temperatura próxima de 25°C, obedecendo aos seguintes critérios: com a balança estabilizada, e com auxílio de espátulas e um funil, no tubo de ensaio foi introduzida uma quantidade pré-determinada de surfactante em função da concentração desejada de cada amostra, com a finalidade de seguir os diagramas de fases. Sobre o surfactante foi adicionado o decanol seguido da água pesada. O tubo foi, então, fechado e selado com parafilme, a fim de evitar possíveis perdas por evaporação e

consequentemente alguma alteração nas propriedades da mesofase de cristal líquido pretendido.

O processo de homogeneização da amostra consiste em agité-la com o auxílio de um agitador mecânico. Para eliminar eventuais bolhas ou espumas que venham a se formar durante o processo de agitação, utiliza-se uma centrífuga com a qual é necessário repetir o processo de agitar e centrifugar a amostra até uma completa dissolução ou quando apresentar uma grande transparência.

As amostras liotrópicas apresentadas na Tabela 1.3.6 foram preparadas com o surfactante SDS, com respectivas razões molares, e apresentam as fases segundo o diagrama elaborado por P. O. Quist et al [31]: (ver Figura 12.3 (a)).

Tabela 1.3.6. Amostras utilizadas com respectivas razões molares para o sistema SDS.

Amostra	Materiais	M_W	M_d	Transições de fases
1	SDS	32	0,324	$N_D \rightarrow (N_D + N_C) \rightarrow N_C \rightarrow (N_C + L_\alpha) \rightarrow I$
2	D_eOH	36		$N_B \rightarrow (N_D + N_C) \rightarrow N_C \rightarrow (N_C + L_\alpha) \rightarrow I$
3	D_2O	37		$N_B \rightarrow (N_D + N_C) \rightarrow N_C \rightarrow (N_C + L_\alpha) \rightarrow I$
4		42		$N_C \rightarrow (N_D + N_C) \rightarrow I$

As amostras liotrópicas apresentadas na Tabela 2.3.6 foram preparadas com o surfactante KL, nas composições em massa estudadas e apresentam as fases seguindo dois diagramas [30,63], (Figura 12.3 (b) e (c)).

Tabela 2.3.6. Amostras utilizadas com respectivas concentrações para o sistema KL.

Amostra	Materiais	Concentração (% em Massa)	Transições de fases
1	KL	24,80%	$I_{REE} \rightarrow N_D \rightarrow N_B \rightarrow N_C \rightarrow I$
	D_eOH	6,24%	
	D_2O	68,96%	
2	KL	27,20%	$I_{REE} \rightarrow N_C \rightarrow I$
	D_eOH	6,17%	
	D_2O	66,63%	

As fases e as respectivas transições foram observadas e determinadas utilizando-se a técnica de microscopia óptica de luz polarizada [52] e processamento digital de imagem [55-57], com o auxílio de um controlador de temperatura e uma câmera CCD acoplada ao microscópio, conforme mostrado na Figura 2.3 (ver seção. 3.1).

Para a verificação das temperaturas de transição de fases, a amostra de cristal líquido foi introduzida por sucção em capilares planos (microslides) com 200 μm de espessura interna, adquiridos da Vitro Dynamics. Depois de preenchidos, os microslides tiveram suas extremidades seladas com parafilme e esmalte e em seguida colocados no interior de um dispositivo montado para controlar a temperatura. Esse dispositivo consiste de um “hot stage” ligado a um computador com a finalidade de controlar a temperatura da amostra automaticamente, com uma precisão de milésimo de grau, conectado através de mangueiras de silicone a um banho térmico (ou banho termostático). Por meio dessa montagem, é possível fazer dois processos: um, de aquecimento da amostra, e outro, de arrefecimento, com um bom isolamento térmico. O compartimento metálico onde fica a amostra é revestido com isolante térmico para minimizar a troca de calor com o ambiente. Colocado sobre a platina do microscópio ótico com luz polarizada, o termostatizador permite acompanhar as variações da textura da amostra em função da temperatura. Desse modo, é possível determinar com precisão ($0,001^\circ\text{C}$) as temperaturas de transições de fases associadas às mudanças nos padrões de textura. A amostra é mantida paralela ao polarizador, o qual está a 90° com o analisador e colocada em uma temperatura inicial conforme a necessidade que o experimento requer. As microfotografias foram obtidas com taxas em torno de $0,010^\circ\text{C}$, tanto em aquecimento quanto resfriamento.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA

Em geral, são comumente realizadas observações simples das amostras ainda no tubo de ensaio, antes de iniciar quaisquer procedimentos de observações no microscópio. Depois desse procedimento, as amostras de cristais líquidos são inseridas convenientemente por sucção e bem acondicionadas em capilares planos, geralmente de 200 μm , sendo vedados com parafilme e esmalte. Quando colocadas nesses capilares, amostras de cristais líquidos tendem a assumir orientação determinada pelas paredes. Esse efeito de orientação dificulta a obtenção das microfotografias, pois a amostra nemática com alguma orientação não apresenta uma textura típica da fase, a não ser quando a amostra esteja totalmente alinhada. Nesse caso, a textura é bem definida, dependendo somente da incidência da luz polarizada em relação ao diretor, entre os polarizadores cruzados. A textura com amostra parcialmente orientada não mantém uma característica típica, exibe uma textura diferente e difícil de analisar quando comparada entre fases nemáticas.

No caso da fase N_C , condicionada em capilares planos, o diretor da fase se dispõe sobre o plano da parede, em virtude das cabeças polares dos anfifílicos se fixarem nela, ampliando sistematicamente a área de contato entre a superfície micelar e a do porta-amostra (capilar), constituindo-se domínios orientados em todas as direções nessa superfície. A textura exibida nessa condição é uma textura tipicamente nemática. Essa caracterização das fases nemáticas não necessita de alinhamento por campo magnético.

Considerando o comportamento óptico dessas fases depois de serem submetidas a um alinhamento por campo magnético aplicado na direção do eixo maior do capilar, assumem essa direção como preferencial, definindo um eixo óptico para a amostra. Quando observada no microscópio, a textura dependerá do ângulo formado entre esse eixo e o dos polarizadores. Se estes forem

paralelos, o resultado será um campo escuro, uma vez que não haverá rotação do plano de polarização da luz. Se o ângulo for diferente deste, surgirão dois raios refratados e uma consequente diferença de fase entre eles. Ao abandonar a amostra, a luz terá sofrido modificação na direção de sua polarização em função de seu comprimento de onda, da espessura da amostra e do ângulo do eixo óptico dos polarizadores. Tal modificação gera componente de campo elétrico na direção do eixo óptico do analisador, permitindo a passagem da luz.

No caso de uma fase N_D , quando a amostra é inserida no capilar, as micelas tendem a se alinhar na direção perpendicular às paredes pelas mesmas razões expostas anteriormente para a fase N_C . Colocada no microscópio, o eixo óptico da amostra estará na mesma direção de propagação da luz, não gerando efeitos de birrefringência, em que será observado um campo escuro, à exceção das bordas do capilar que, arredondadas, posicionam o diretor em direções perpendiculares à propagação da luz.

4.1.1 Sistema Dodecil Sulfato de Sódio ($SDS/D_eOH/D_2O$)

No sistema à base de dodecil sulfato de sódio (Lauril), foi realizado um estudo detalhado em três linhas do diagrama de fases nas regiões de domínio nemático e nas regiões de coexistência de fases (ver cap. 3 seção 3.6). A existência de ilhas biaxiais nas proximidades de fases uniaxiais traz uma possibilidade de ampla investigação em todas as regiões do diagrama de fase. Observando esse diagrama, nota-se que há uma grande região de fases nemáticas uniaxiais, ocorrendo também ilhas biaxiais. As ilhas biaxiais estão cercadas por regiões de coexistência de fases e há duas regiões biaxial, N_B^+ e N_B^- [31].

Antes de iniciar o processo de registro das microfotografias, as amostras foram aquecidas até a fase isotrópica e resfriadas até aproximadamente 20°C , porque abaixo dessa temperatura o SDS começa a se cristalizar. As amostras eram colocadas em uma câmara com controle de temperatura (hot-stage), com

precisão de $0,001^{\circ}\text{C}$, sobre a platina do microscópio com respectivos polarizadores cruzados. A intensidade da luz do microscópio foi ajustada conforme a necessidade de cada amostra.

Sob condições adequadas de observação, as diversas fases líquido-cristalinas exibiam padrões de texturas e cores similares às observadas em amostras do sistema KL, o que permitiu uma classificação dessas fases com bastante segurança para as medidas de índice de refração.

A Figura 1.4 mostra resultados sobre o sistema (SDS/D_eOH/D₂O), em que o foco foi nas observações realizadas ao longo da seqüências de transições de fase com a mudança na temperatura. Essa seqüência de fases é: $N_D \rightarrow (N_D + N_C) \rightarrow N_C \rightarrow N_C + L_{\alpha}$. A taxa de aquecimento foi de $0,015^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Nota-se que essa seqüência de fases é similar ao do sistema KL para determinada concentração. Essas fases ocorrem para valores específicos de razões molares de decanol/ anfifílico e água/anfifílico.

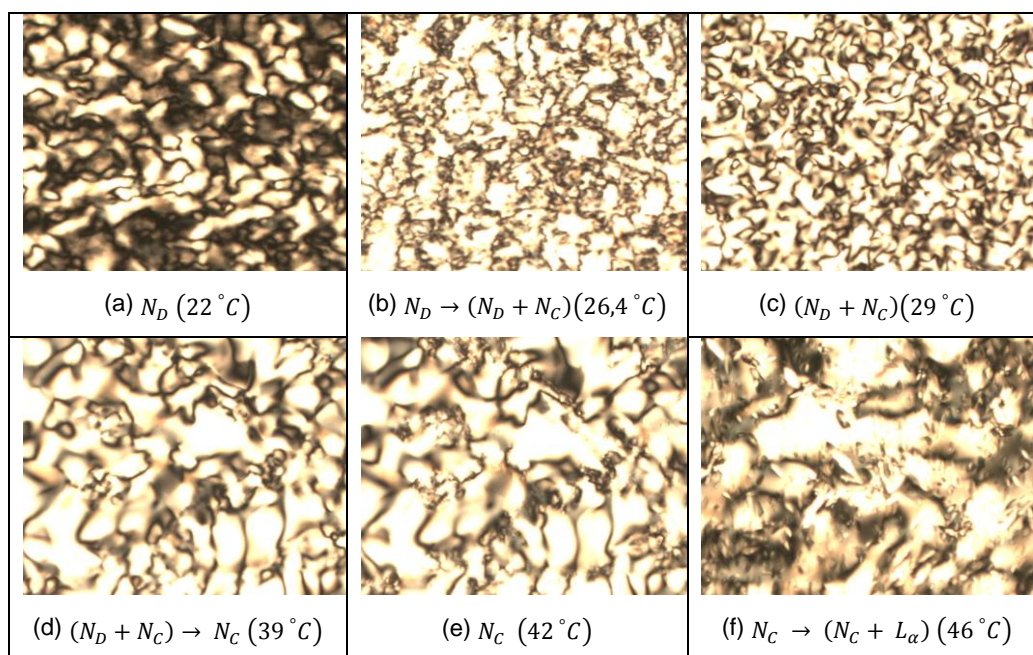


Figura 1.4 - Texturas das fases líquido cristalinas obtidas via microscopia óptica de luz polarizada. Ampliação 50X. Amostra $M_W = 32$. (a) fase nemática discótica N_D , (b) transição de fase: $N_D \rightarrow (N_D + N_C)$, (c) coexistência das fases $(N_D + N_C)$, (d) fase nemática calamítica (N_C), (e) transição de fase: $N_C \rightarrow (N_D + L_{\alpha})$ e (f) transição de fase $N_C \rightarrow (N_C + L_{\alpha})$.

A cor marrom observada nessas texturas é devida ao ajuste da luz do microscópio com o programa de captura de imagem da câmera CCD para uma melhor diferenciação entre as fases, pois a fase N_D exibe uma textura mais escura.

Olhando essa sequência de fases, nota-se uma região muito similar ao diagrama do KL, há duas fases uniaxiais, uma nemática discótica (N_D) e nemática cilíndrica (N_C), porém, em vez de uma nemática biaxial (N_B) entre essas fases uniaxiais há uma coexistência de fases entre as duas fases nemáticas uniaxiais.

Com o aumento de temperatura, a textura da fase N_D começa a se modificar quando se aproxima da transição de fase para a região de coexistência das fases nemáticas uniaxiais, Figura 1.4 (b). Além disso, nas proximidades do ponto de transição para a coexistência $N_D \rightarrow (N_D + N_C)$, observa-se uma mudança de coloração, surgindo um aspecto mais amarelado e claro. Em seguida, inicia uma textura mais homogênea. Nesse ponto, surge uma nova textura, aparentemente sobreposta à anterior, caracterizando, assim, a possibilidade de nesse ponto ser uma mistura (coexistência) de duas fases nemáticas uniaxiais. Depois disto, as texturas começam a se estabilizar e a amostra fica com um aspecto muito similar à de uma típica textura nemática e é caracterizada por domínios muito similares aos de nemáticos discóticos ou cilíndricos, portanto, essa textura é muito difícil de ser distinguida das outras nemáticas. Por outro lado, em um trabalho experimental via técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) [31], essa textura foi caracterizada e identificada como uma coexistência de fases uniaxiais ($N_D + N_C$).

O ponto de transição de fase ($N_D + N_C$) $\rightarrow N_C$ foi muito difícil de identificar visualmente somente através de observações das texturas. Comparando as Figuras 1.4 (d) e (e), verifica-se que são praticamente iguais. Mas fixando o olho em um único ponto nas texturas, é possível enxergar pequenas diferenças, no entanto, ainda assim há dúvidas e não convicção. Essa transição de fase só foi possível de identificar com segurança usando outras técnicas, as quais são discutidas posteriormente.

A fase N_C apresenta uma textura muito similar à região de coexistência de fase ($N_D + N_C$), Figura 1.4 (c). Já a transição de fase $N_C \rightarrow (N_D + L_\alpha)$ é caracterizada por uma mudança no domínio da fase N_C , surgindo alguns pontos

diferentes e as texturas ficam com um aspecto mais claro, que pode ser observado na Figura 1.4 (f). Com o aumento da temperatura, esses pontos gradualmente começam a se transformar em pequenas “manchas” em toda a textura. Essas manchas começam a se modificar de tal forma que surgem pontos típicos da textura de uma fase lamelar (L_α) em meio ao domínio nemático calamítico (N_C).

A Figura 2.4 mostra as texturas da sequência de fases $N_B \rightarrow (N_D + N_C) \rightarrow N_C \rightarrow (N_C + L_\alpha)$, com razão molar $M_W = 36$ e respectivas transições de fases. A taxa de aquecimento foi de $0,015^\circ\text{C}/\text{min}$.

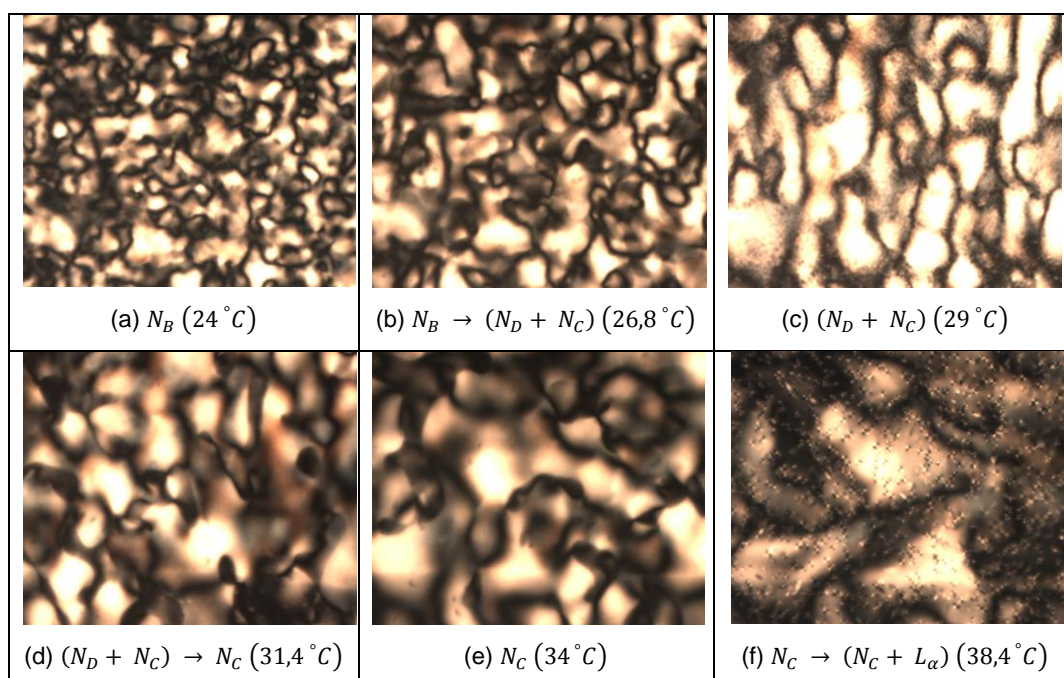


Figura 2.4 - Texturas das fases líquido cristalinas obtidas via microscopia óptica de luz polarizada. Ampliação 50X. Amostra $M_W = 36$. (a) fase nemática biaxial N_B , (b) transição de fase: $N_B \rightarrow (N_D + N_C)$, (c) coexistência das fases $(N_D + N_C)$, (d) transição de fase $(N_D + N_C) \rightarrow N_C$, (e) fase nemática calamítica N_C e (f) transição de fase $N_C \rightarrow (N_C + L_\alpha)$.

Nessa linha do diagrama de fases, a atenção foi na identificação da passagem da fase nemática biaxial (N_B) para a fase nemática uniaxial (N_C). Segundo os resultados obtidos via RMN, por P. O. Quist et al [31], entre as fases N_B e N_C , há uma coexistência de duas fases uniaxiais, nemática discótica e

nemática cilíndrica ($N_D + N_C$). Nesse contexto, uma amostra com essa sequência de fases foi submetida a um processo de aquecimento a partir da fase biaxial, visto que é mais fácil realizar experimento desse tipo por aquecimento.

A taxa de aquecimento foi de $0,015^\circ\text{C}/\text{min}$ e as texturas foram capturadas a cada 3,8 min. Os ajustes de coloração e a intensidade de luz do microscópio para a aquisição dessas texturas foram feitos de acordo com o brilho apresentado por cada fase.

Na Figura 2.4 (a), é mostrada uma textura da fase biaxial em 24°C . Nota-se que em torno dessa temperatura as texturas apresentam domínios típicos de uma fase nemática; entretanto, somente com observação visual não é possível afirmar se é uma fase uniaxial ou biaxial. Por outro lado, ao passo que a temperatura aumenta e se aproxima da temperatura de transição $N_B \rightarrow (N_D + N_C)$, observa-se uma mudança gradual no aspecto da textura, conforme pode ser visto na Figura 2.4 (b). Nota-se que a textura começa a apresentar um comportamento diferente sob o efeito do aquecimento. Já a Figura 2.4 (c) exibe uma textura que corresponde ao meio de coexistência de fase ($N_D + N_C$). Quando é feita uma comparação dessa microfotografia com as demais, fica claro que, com o aumento da temperatura, essa amostra apresenta gradualmente transições de fases. Além disso, é útil lembrar que esse comportamento é muito parecido com a transição de fase que ocorre no sistema KL , com uma amostra contendo uma fase biaxial.

A partir da Figura 2.4 (c), pode-se identificar a região de coexistência ($N_D + N_C$) através da observação visual, sem dificuldades expressivas. É importante verificar que o mesmo não acontece para a amostra $M_W = 32$, conforme apresentado na Figura 1.4 (c). Essa informação obtida mediante esses dados experimentais pode ser útil para ajudar a compreender melhor a questão da coexistência das fases uniaxiais e biaxiais.

Focando os olhos nas Figuras 2.4 (d) e (e), nota-se que somente com observações visuais não é possível distinguir com segurança a transição de fase ($N_D + N_C$) $\rightarrow N_C$. Contudo, se olhar com muito cuidado, podem ser vistos pontos diferentes entre as microfotografias da transição ($N_D + N_C$) $\rightarrow N_C$ e da fase N_C . Para identificar com segurança esse ponto de transição, foram realizadas outras varreduras com taxas e ajustes diferentes, as quais estão apresentadas na Figura 3.4. Essas microfotografias foram obtidas com a amostra colocada em processo

de aquecimento a partir da fase biaxial, com uma taxa de $0,02^\circ\text{C}/\text{min}$ e as texturas foram capturadas a cada 2,3 min. A tonalidade de coloração e a intensidade de luz do microscópio para essa aquisição foram ajustadas de tal forma que as texturas apresentaram um brilho intenso. Esses ajustes foram importantes para verificar se alterações no sistema de aquisição de dados implicariam bruscamente nos resultados. Todavia, foram encontrados os mesmos comportamentos, os quais podem ser observados na Figura 3.4. Nota-se que o ponto de transição de fase $(N_D + N_C) \rightarrow N_C$, é de difícil identificação.

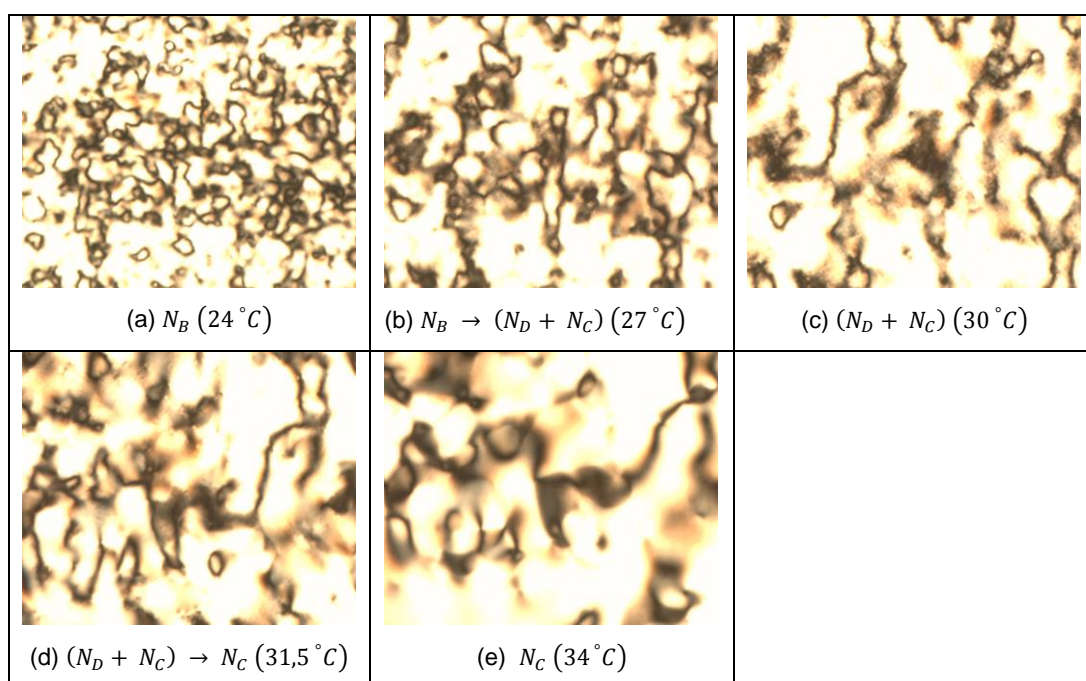


Figura 3.4 - Texturas das fases líquido cristalinas obtidas via microscopia óptica de luz polarizada. Ampliação 50X. Amostra $M_W = 36$. (a) fase nemática biaxial N_B , (b) transição de fase: $N_B \rightarrow (N_D + N_C)$, (c) coexistência das fases $(N_D + N_C)$, (d) transição de fase $(N_D + N_C) \rightarrow N_C$, (e) fase nemática calamítica N_C .

Na Figura 4.4, são apresentadas microfotografias das texturas obtidas em processo de aquecimento e resfriamento na amostra $M_W = 42$. No processo de aquecimento as texturas são obtidas a partir da fase nemática N_C , enquanto que no processo de resfriamento a coleta de dados foi feita a partir da fase isotrópica. A sequência de fases que essa amostra apresenta é $N_C \rightarrow (N_C \rightarrow L_\alpha) \rightarrow I$.

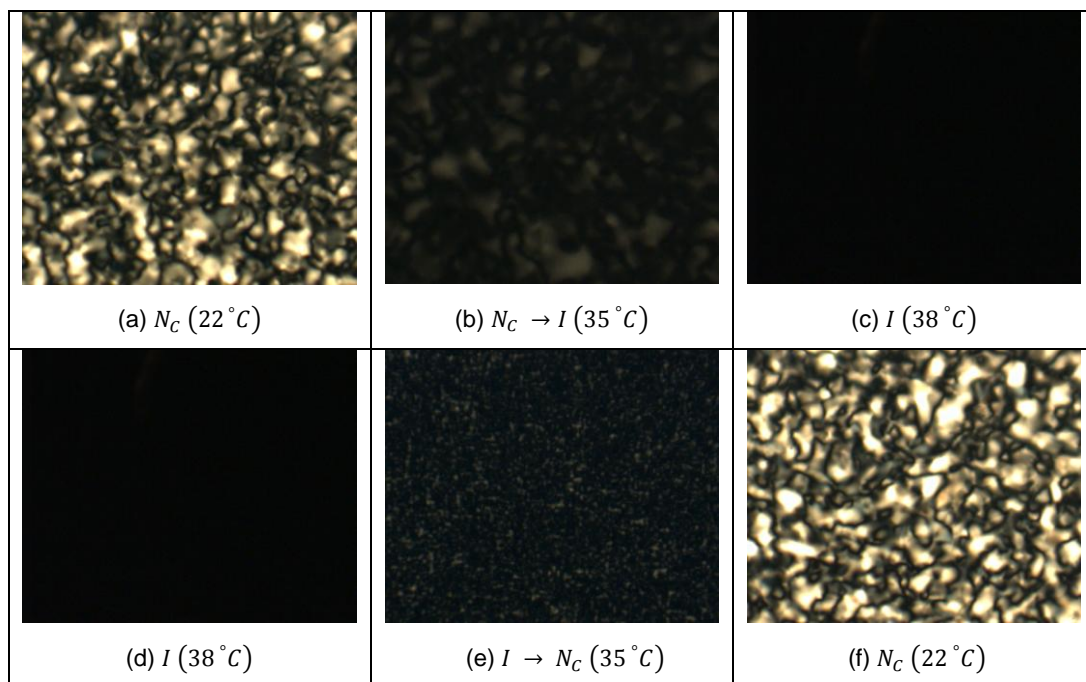


Figura 4.4 - Texturas da fase nemática calamítica (N_C) obtidas via microscopia óptica de luz polarizada, em aquecimento e resfriamento. Ampliação 50X. Amostra $M_W = 42$. (a) e (f) fase nemática cilíndrica N_C , (b) transição de fase $N_C \rightarrow I$, (c) e (d) fase isotrópica I e (e) transição de fase $I \rightarrow N_C$.

As análises das microfotografias dessa linha do diagrama de fases dão incentivos para uma investigação em relação à transição de fase entre as fases nemática calamítica e isotrópica. Nesse ponto, os resultados obtidos por RMN [31] mostram uma coexistência das fases nemática calamítica e fase lamelar ($N_C + L_\alpha$) entre as fases: nemática calamítica e a fase isotrópica. Essa coexistência de fases não foi encontrada nesse experimento e também não apareceu nenhuma anomalia na transição de fase nemática e isotrópica, tanto por aquecimento ou resfriamento. Ademais, os dados obtidos por processamento digital de imagens e medidas de índices de refração também não apresentaram coexistência de fases entre as fases N_C e lamelar (L_α).

4.1.2 Sistema Laurato de Potássio ($KL/D_eOH/D_2O$)

No sistema à base de Laurato de Potássio (KL), foi realizado um estudo via microscopia óptica de luz polarizada com a finalidade de identificar o ponto de transição de fase $N_B \rightarrow N_C$. Experimentos via observações conoscópicas [28,29,65], birrefringência óptica [29] e medidas de índices de refração [66] foram utilizadas para estabelecer a existência de uma fase nemática biaxial observada entre as fases nemáticas discóticas e calamíticas para esse sistema. A fase nemática biaxial (N_B) aparece como intermediária entre as duas fases nemáticas uniaxiais. Essa fase biaxial em liotrópicos foi primeiramente estudada por Yu e Saupe [28] e ainda é objeto de estudos. Nesse contexto, essa linha do diagrama de fases e todo o domínio nemático foram objetos de investigação. As amostras e respectivas transições de fases estão mostradas na Tabela 2.3.6. (cap. 3, seção 3.6)

Em determinadas condições de temperatura e concentração deste sistema liotrópico encontra-se uma sequência de transições de fases: $I_{RE} \rightarrow N_D \rightarrow N_B \rightarrow N_C \rightarrow I$. Essa sequência de fases foi determinada por microscopia óptica e medidas de birrefringência óptica em experimentos anteriores [67,68]. Essas transições de fases foram também estudadas por meio de processamento digital de imagens [56,57].

A textura schlieren, característica dessas fases nemáticas, não é estável na fase N_D , e quando observadas com um microscópio de luz polarizada sobre aquecimento, esta se transforma em uma textura pseudoisotrópica, conforme Figura 5.4 (c)[44].

A Figura 5.4 mostra as texturas nemáticas obtidas por aquecimento a partir da fase isotrópica reentrante próximo das transições de fases $I_{RE} \rightarrow N_D \rightarrow N_B \rightarrow N_C \rightarrow I$. A textura schlieren na fase N_D , próximo do ponto de transição de fase ($I_{RE} \rightarrow N_D$), se transforma em uma textura pseudoisotrópica e se converte para um domínio claro irregular na transição de fase ($N_D \rightarrow N_B$), como mostrado na Figura 5.4 (c). Após completar essa transição de fase, N_B é caracterizada pela presença de uma estrutura schlieren com pontos claros [44,67]. Nota-se através

das texturas que não há diferenças explícitas entre a textura da fase N_C e N_B . Essa textura schlieren desaparece na transição de fase $N_C \rightarrow I$. Por outro lado, os pontos de transição ($I_{RE} \rightarrow N_D$) e ($N_D \rightarrow N_B$) são identificados na Figura 5.4. Esse resultado está de acordo com as observações de microscopia óptica realizada em sistema liotrópico semelhante [28,44,56,57].

Observando a Figura 5.4 (d), nota-se que é possível, através de observações das texturas, identificar visualmente uma transição de fase N_D para uma fase N_B . A transição de fase N_B para a fase N_C requer mais cuidado, e somente através de observações visuais não é possível identificar com segurança alterações que venham a ocorrer nas texturas, como pode ser visto na Figura 5.4 (f).

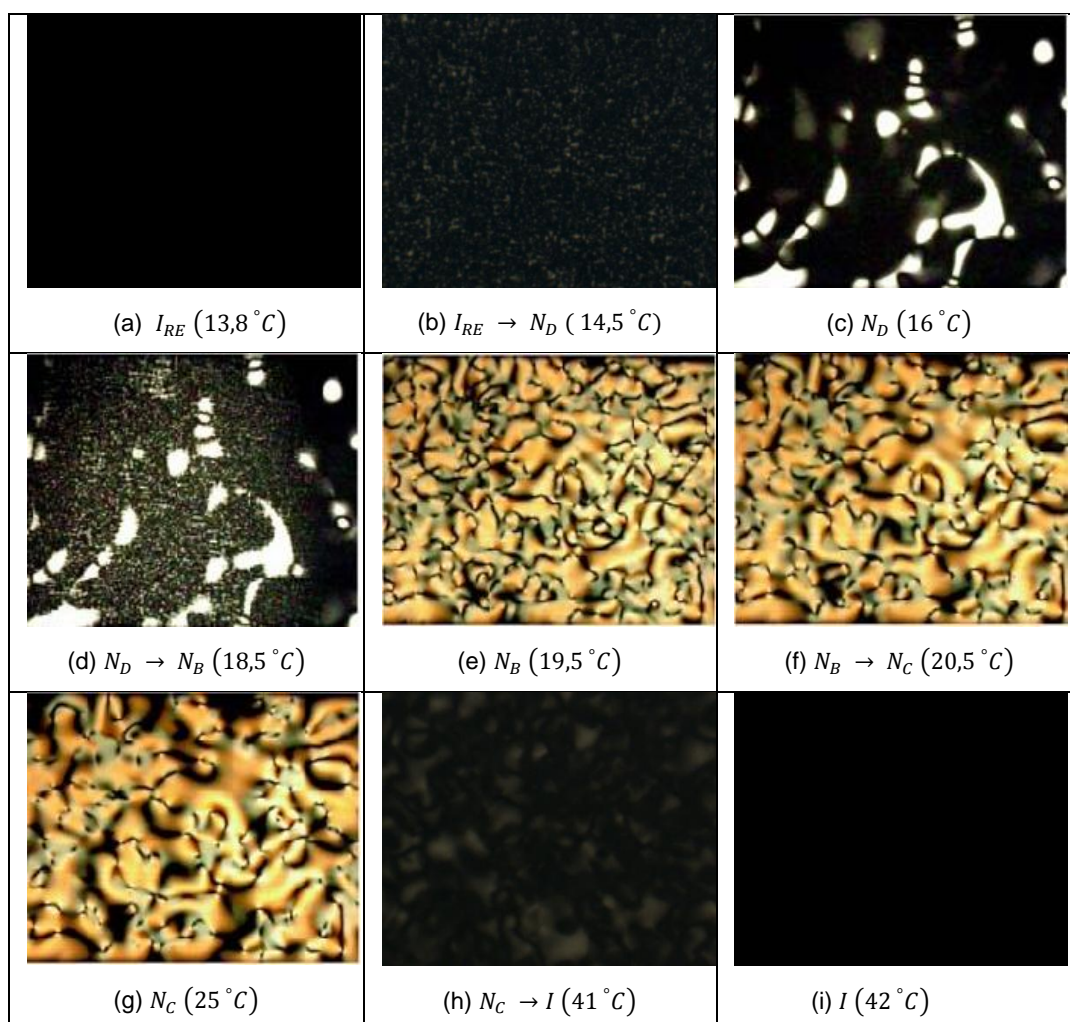


Figura 5.4 - Texturas Shilieren, obtidas via microscopia óptica de luz polarizada. Ampliação 50X. (a) isotrópica reentrante I_{RE} , (b) transição $I_{RE} \rightarrow N_D$, (c) nemática

discótica N_D , (d) transição de fase $N_D \rightarrow N_B$, (e) nemática biaxial N_B , (f) transição de fase $N_B \rightarrow N_C$, (g) nemática calamítica N_C , (h) transição de fase $N_C \rightarrow I$ e (i) isotrópica I .

Os pontos de transição de fases ($I_{RE} \rightarrow N_D$), ($N_D \rightarrow N_B$) e ($N_C \rightarrow I$) são facilmente identificados por meio de microscopia óptica de luz polarizada, como pode ser observado através das microfotografias da Figura 5.4. No entanto, o mesmo não acontece na identificação do ponto de transição ($N_B \rightarrow N_C$) através de simples observações no microscópio óptico entre texturas schlieren.

Para indentificar o ponto de transição de fase ($N_B \rightarrow N_C$), essa sequência de fases foi investigada via microscopia óptica e uma câmera CCD em uma amostra nemática uniformemente alinhada por campo magnético. Para obter as texturas da amostra alinhada, foram utilizados capilares planos de vidro de 200 μm de caminho óptico entre polarizadores cruzados e a 45° em relação à direção de polarização da luz incidente. Nesse caso, foi inserida uma pequena quantidade de ferrofluido nas amostras, a fim de obter um bom alinhamento, sem a necessidade de aumentar o campo magnético. O controle de temperatura é o mesmo descrito anteriormente, para o sistema SDS. Da mesma forma, também foi realizado esse experimento utilizando uma cubeta de quartzo com 200 μm de caminho óptico e a amostra foi orientada no eletroímã (ver seção 3.3 cap.3).

Esse experimento foi realizado na presença de um campo magnético de 2 KG, aplicado ao longo do eixo 1 do sistema de referência (Figura 6.4).

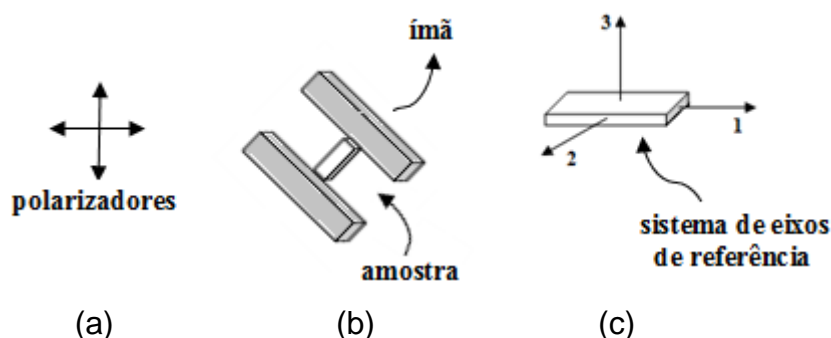


Figura 6.4 - Representação esquemática do arranjo, montado no compartimento de amostra, sobre a platina do microscópio: (a) polarizadores cruzados, (b) ímãs e amostra e (c) sistema de eixos de referência do laboratório.

Os eixos de referências são definidos com o plano 1-2 paralelo à superfície do porta amostra e 3 é o eixo normal a essa superfície, com o eixo 1 paralelo ao comprimento e o eixo 2 paralelo à largura [29]. O alinhamento homeotrópico da amostra nemática discótica (N_D) foi realizado por um campo magnético aplicado paralelo ao plano 1-2 do sistema de eixos, com a amostra girando em torno do eixo 3. Na fase N_C , o alinhamento planar foi obtido por um campo magnético aplicado paralelo ao eixo 1.

A configuração de orientação da fase da N_B é definida por três eixos perpendiculares entre si, \vec{l} , \vec{m} e \vec{n} fixos na micela e são correlacionados por $\vec{l} = \vec{m} \times \vec{n}$ [30]. Na fase N_B , um campo magnético alinha o diretor ao longo da direção χ_1 , que coincide com o eixo 1. Além disso, pode ser que o alinhamento da fase N_B ao longo do eixo 3 seja induzido pelas condições de contorno paralelo com o diretor \vec{l} . Esse procedimento experimental é justificado por Yu e Saupe [28], em que as susceptibilidades diamagnéticas principais satisfazem as relações $\chi_1 > \chi_2 > \chi_3$.

A fase N_D apresenta anisotropia da susceptibilidade diamagnética negativa e a fase N_C apresenta anisotropia da susceptibilidade diamagnética positiva [28,69,70]. Portanto, é através da interação magnética que a textura da fase N_D é alinhada homeotropicamente e a textura da fase N_C tem um alinhamento planar.

A Figura 7.4 apresenta as texturas nemáticas liotrópicas, alinhadas via campo magnético, as quais foram obtidas por aquecimento a partir da fase nemática N_D , próximo das transições de fases $N_D \rightarrow N_B \rightarrow N_C$.

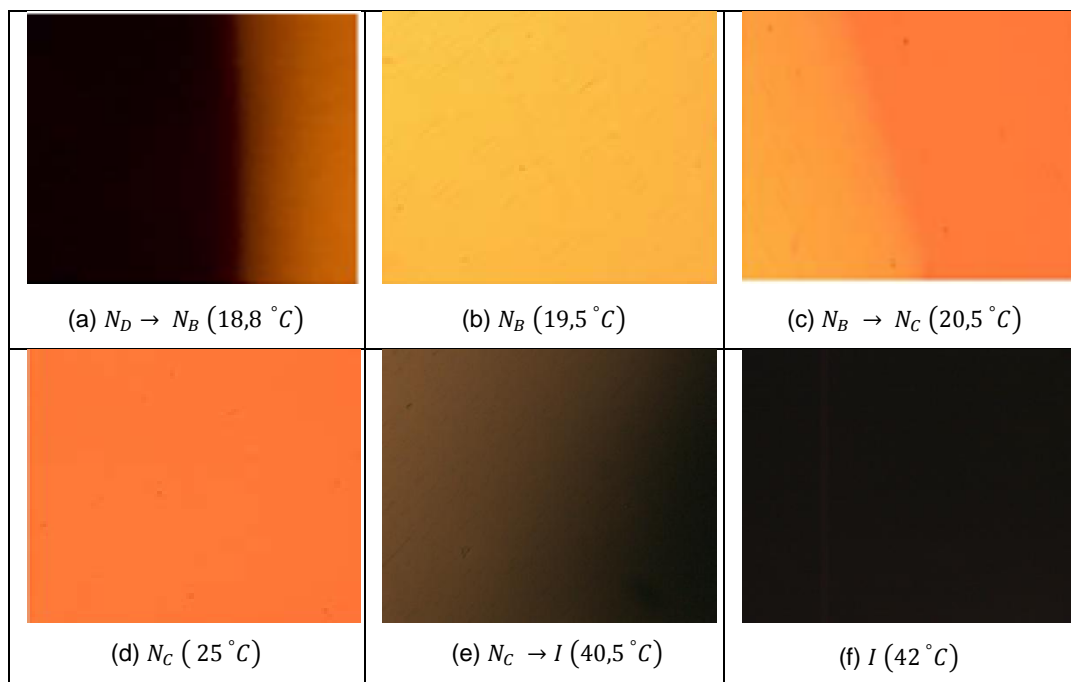


Figura 7.4 - Texturas das fases liotrópicas nemáticas alinhadas por campo magnético: (a) transição de fase $N_D \rightarrow N_B$, (b) fase nemática biaxial N_B , (c) transição de fase $N_B \rightarrow N_C$, (d) fase nemática cilíndrica N_C , (e) transição de fase $N_C \rightarrow I$ e (f) fase isotrópica. Ampliação 50X.

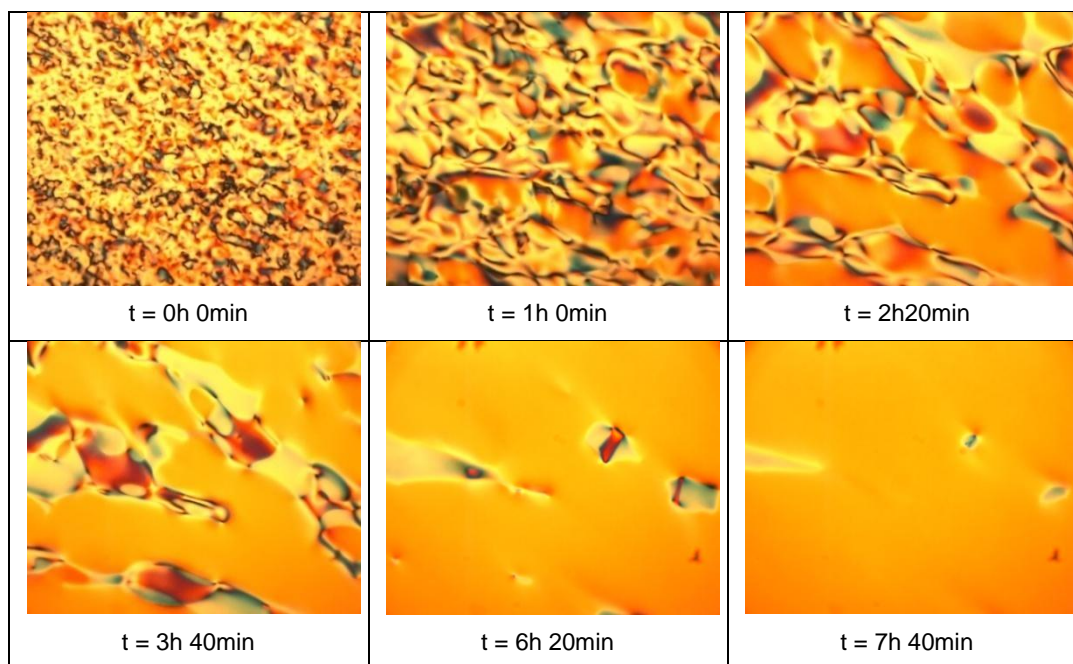
Através da Figura 7.4 (a), fica clara a mudança na textura homeotrópica da fase N_D , ela é transformada em uma textura “amarelada” na transição de fase $N_D \rightarrow N_B$. Depois da transição de fase ser finalizada, a fase N_B é caracterizada pela presença de uma textura amarelo claro. Essa textura “amarela” se transforma em uma textura “avermelhada” na transição de fase $N_B \rightarrow N_C$, como pode ser visto na Figura 7.4 (c). A textura “avermelhada”, ocorre em toda a região da fase N_C e só desaparece próximo da transição de fase $N_C \rightarrow I$, Figura 7.4 (e). Com isso, o ponto de transição $N_B \rightarrow N_C$ pode ser identificado com segurança, assim como todo o domínio da fase N_B , por observações em microscopia óptica, de acordo com os dados de medida de birrefringência óptica apresentados na literatura [29,67,71].

A transição de fase $N_B \rightarrow N_C$ é confirmada pelos dados obtidos nesse experimento utilizando a técnica de microscopia óptica de luz polarizada e uma

câmera CCD. A fase N_B aparece claramente como uma fase intermediária entre as fases nemáticas uniaxiais N_D e N_C , respectivamente.

Desta forma, foi realizado um estudo detalhado de análise de texturas nemáticas liotrópicas por microscopia óptica, próximo dos pontos de transições de fase ($I_{RE} \rightarrow N_D$), ($N_D \rightarrow N_B$), ($N_B \rightarrow N_C$) e ($N_C \rightarrow I$) na mistura liotrópica KL/D_eOH/D₂O. Com isso, o ponto de transição de fase $N_B \rightarrow N_C$ é identificado por observação direta, via microscopia óptica de luz polarizada em amostras nemática uniformemente alinhadas. Esse experimento apresenta a primeira investigação visual e óptica desse importante ponto de transição de fase.

Na Figura 8.4, podem ser visualizadas texturas de uma fase nemática N_C alinhada e posicionada a 45° entre os polarizadores cruzados a 25°C . Essa sequência de microfotografias foi feita em função do tempo durante 24 horas, a partir do momento em que foi aplicado o campo magnético. É bom mencionar que nesse experimento foi utilizada uma cubeta de quartzo de $500\ \mu\text{m}$ de caminho óptico e não foi inserido ferrofluido. O intervalo de tempo entre as microfotografias foi de 20 min. Ressalta-se que o tempo necessário para uma boa orientação é em torno de 12 horas.



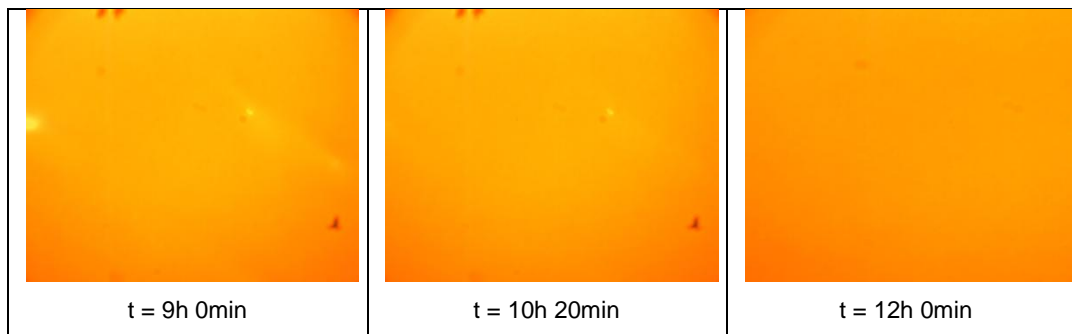


Figura 8.4 - Fase N_C alinhada e posicionada a 45° entre polarizadores cruzados, em 25°C . O tempo entre as imagens é de 20 min.

4.2 FASES NEMÁTICAS BIAXIAIS POSITIVA E NEGATIVA

A fase nemática biaxial (N_B) investigada neste estudo aparece na linha do diagrama de fases a partir da mistura liotrópica, com as seguintes concentrações em massa: laurato de potássio ($KL : 25,20$), decanol ($D_eOH : 6,24$) e ($D_2O : 68,56$). As transições de fases foram identificadas e caracterizadas através de microscopia óptica, refratometria e processamento digital de imagens, como seguem: $I_{RE} \rightarrow N_D$ ($14,3^\circ\text{C}$), $N_D \rightarrow N_B$ ($24,8^\circ\text{C}$), $N_B \rightarrow N_C$ ($26,9^\circ\text{C}$) e $N_C \rightarrow I$ ($37,8^\circ\text{C}$). Os índices de refração extraordinário e ordinário foram determinados por meio de um refratômetro de Abbe com um polarizador óptico adaptado em todo o domínio das fases nemáticas (N_D e N_C) e nas proximidades das transições de fases, $N_D \rightarrow I_{RE}$ e $N_C \rightarrow I$. Os índices de refração (n_1 , n_2 e n_3) no domínio da fase N_B foram determinados por um tipo independente de medida (ver detalhes na Ref. [66]). O índice de refração (n_1) foi medido por meio de um refratômetro de Abbe e (n_2) realizado a partir de dados de birrefringência óptica, $\Delta n_2 = n_1 - n_2$, através de um compensador de Berek posicionado adequadamente em um microscópio óptico de luz polarizada [71]. O índice de refração n_3 foi determinado a partir do invariante simétrico (σ_3) do parâmetro de ordem [29].

Da mesma forma que no cristal biaxial, o ângulo ($2V$) entre dois eixos ópticos de um meio biaxial é dado em termos dos índices de refração por [58]

$$\cos^2 V = \frac{n_1^2 (n_3^2 - n_2^2)}{n_2^2 (n_3^2 - n_1^2)}. \quad (34)$$

A dependência da temperatura do ângulo ($2V$) é determinada a partir da Eq. (34) e uma atenção especial é dada para o ponto onde esse ângulo encontra o seu valor máximo no domínio da fase N_B . Aqui, é mostrado que esse ponto particular reflete a mudança na forma anisotrópica dos agregados micelares.

A Figura 9.4 mostra os índices de refração (n_1 , n_2 e n_3) versus temperatura no domínio da transição da fase N_B . A partir desses índices, obtém-se a birrefringência óptica $\Delta n_{32} = n_3 - n_2$ e $\Delta n_{12} = n_2 - n_1$. Em valores absolutos, Δn_{32} decresce e Δn_{12} aumenta com o aumento da temperatura.

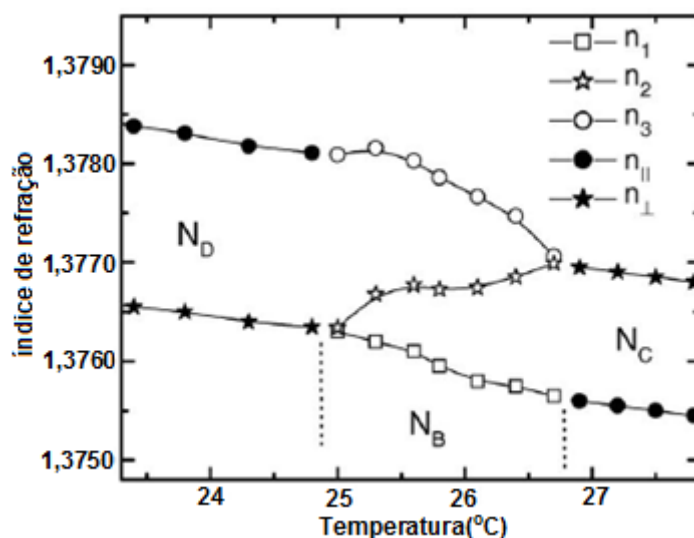


Figura 9.4 - Índices de refração versus temperatura. N_D , N_B e N_C são as fases nemática discótica, nemática biaxial e nemática calamítica, respectivamente [66].

Os índices de refração extraordinário e ordinário nas proximidades das transições $N_D \rightarrow N_B$ e $N_C \rightarrow N_B$ também estão apresentados na Figura 9.4. Nesse caso, a birrefringência óptica $\Delta n_{32} = n_3(n_e) - n_2(n_o)$ é positiva na fase N_D e $\Delta n_{12} = n_1(n_e) - n_2(n_o)$ e negativa na fase N_C em concordância com a literatura [66].

Os resultados do ângulo (2V), em função da temperatura no domínio da fase N_B , são mostrados na Figura 10.4. Estes dados foram obtidos a partir da Eq. (34), tendo os índices de refração (n_1 , n_2 e n_3) dos valores experimentais. Verifica-se que o ângulo (2V), próximo da transição de fase $N_B \rightarrow N_D$, aumenta e torna-se máximo em torno de 26,1 °C, e posteriormente diminui com o aumento da temperatura até nas proximidades da transição de fase $N_B \rightarrow N_C$. Nesse ponto, onde o ângulo (2V) alcança seu valor máximo, os índices de refração (n_1 , n_2 e n_3) são correlacionados por $n_2 = (n_1 + n_3)/2$ e correspondem à variação do sinal óptico da fase nemática biaxial que satisfaz a relação [58]

$$(n_3 - n_2) > (n_2 - n_1) \rightarrow N_B^+ \text{ e } (n_3 - n_2) < (n_2 - n_1) \rightarrow N_B^-, \quad (35)$$

Na qual N_B^+ e N_B^- são as fases nemáticas biaxiais positiva e negativa, respectivamente. A desigualdade (anisotropia óptica) dada pela Eq. (35), como ilustra a Figura 10.4, desaparece para $T_{N_B^\pm} \cong 26,1$ °C, em que $T_{N_B^\pm}$ é a temperatura de transição $N_B^+ \rightarrow N_B^-$ (anisotropia de forma). Ademais, o sinal da birrefringência óptica pode ser relacionado com a anisotropia de forma das micelas em fases nemáticas liotrópicas [73]. Logo, nesse caso, são formados agregados do tipo oblato e prolato dispersos em água que são características predominantes nas fases N_B^+ e N_B^- . Nesse sentido, a transição de uma configuração N_B^+ para uma N_B^- é consistente com a ocorrência de uma mudança na anisotropia de forma (elipsóide oblato \rightarrow elipsóide prolato) da configuração micelar nesse ponto mencionado [74,75]. Em essência, este estudo mostra que é possível acompanhar a transformação da geometria das micelas através de medidas ópticas e também apresenta a primeira evidência do ponto de transição $N_B^+ \rightarrow N_B^-$ (anisotropia de forma).

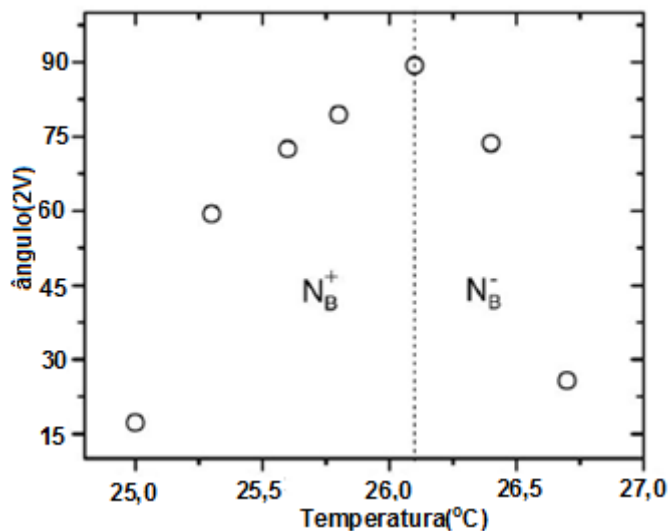


Figura 10.4 - Ângulo (2V) entre o eixo óptico em função da temperatura. N_B^+ e N_B^- são as fases nemáticas biaxial positiva e negativa, respectivamente.

4.3 PROCESSAMENTO DIGITAL DE TEXTURAS

Considerando as texturas obtidas por microscopia óptica de luz polarizada, depois de uma análise criteriosa para suas respectivas identificações através de observação visual, foi utilizada a técnica de processamento digital de imagens para uma caracterização precisa dos pontos de transição de fases, bem como do comportamento das texturas em função da temperatura. Contudo, essa técnica não é suficiente para identificar com exatidão todas as fases do cristal líquido.

Com a câmera digital CCD (resolução de 640 x 480 “pixels”) acoplada ao microscópio óptico, as texturas foram todas registradas e arquivadas para posteriormente, com o uso de um programa (linguagem orientada a objeto), serem analisadas em termos estatísticos [54,56,57]. Esse programa seleciona uma das três cores fundamentais: vermelho, verde e azul. Para cada “pixel”, em um ponto arbitrário $p(x,y)$ na composição da imagem (textura), o programa associa uma tonalidade de cor $b(x,y)$.

O programa calcula os valores de σ (desvio padrão) separadamente para cada componente RGB das texturas obtidas, que são representados como uma

função da temperatura na qual as imagens foram capturadas. Assim, dependendo da cor predominante da imagem, seleciona o canal que oferece a melhor identificação

Os parâmetros estatísticos: valor médio, desvio padrão e variância, podem ser calculados a partir da função $b(x, y)$. Assim, foi determinado o desvio padrão (σ) a partir da intensidade média (M) das cores [56,57].

A Figura 11.4 mostra o comportamento do desvio padrão (σ) da intensidade média da cor verde, em função da temperatura para a amostra $M_W = 32$. Esses dados experimentais foram obtidos nesse caso, em processo de aquecimento com uma taxa de $0,015^\circ\text{C}/\text{min}$, a partir da fase N_D .

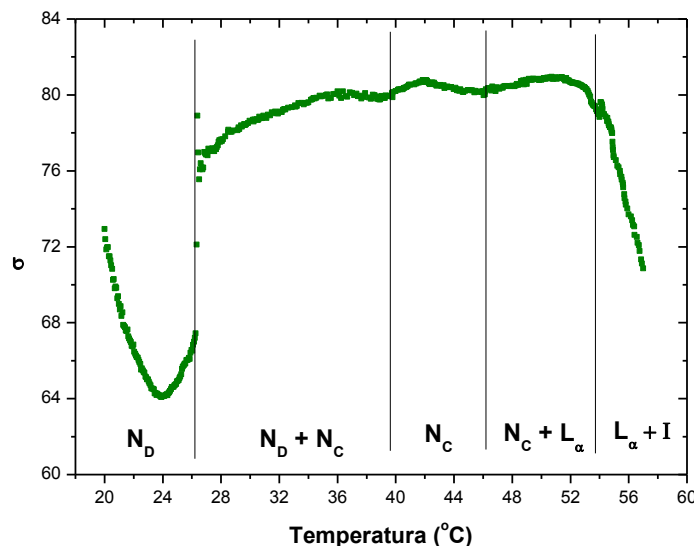


Figura 11.4 - Comportamento do desvio padrão (σ) em função da temperatura, para sequência de fases $N_D \rightarrow (N_D + N_C) \rightarrow N_C \rightarrow (N_C + L_\alpha)$. Amostra $M_W = 32$ e a taxa de aquecimento $0,015^\circ\text{C}/\text{min}$.

Na figura acima, podem ser visualizados dois pontos importantes de transição de fase, um em $26,5^\circ\text{C}$, que corresponde à transição de fase $N_D \rightarrow (N_D + N_C)$, e o outro em 38°C , que se refere ao ponto de transição de fase $(N_D + N_C) \rightarrow N_C$. Além disso, observa-se uma semelhança entre as regiões de transição de fases, que pode ser justificada pela presença das mesmas fases nas duas regiões, N_D passando para uma coexistência $(N_D + N_C)$ e a outra onde coexistem $(N_D + N_C)$, passando para uma região onde existem somente N_C .

Nesse contexto, pode-se verificar que em toda essa linha do diagrama de fases, sempre haverá uma fase nemática uniaxial. Os dados experimentais também indicam uma instabilidade em torno desses dois pontos. Essas instabilidades podem ser atribuídas a uma sequência de formação de micelas, pois se imagina que, nesse ponto, as fases N_C e N_D estão se deformando constantemente, como se cada micela tivesse suas propriedades estruturais se desfazendo e mudando a cada instante, ou seja, em um momento o agregado micelar que apresenta uma forma de disco passa para a forma de cilindro, e assim sucessivamente. Pode-se dizer que há uma competição entre os objetos microscópicos no sistema, formando, em um momento um grupo bem definido e posteriormente uma indefinição. Já a transição de fase $N_C \rightarrow (N_C + L_\alpha)$ é marcada por um comportamento com a temperatura bem definido.

Na Figura 11.4, pode-se identificar claramente as transições de fases através da descontinuidade na curva de σ em função da temperatura. Além disso, verifica-se que esse método é útil para determinar as temperaturas de transição de fases, já que o processamento de imagem é acompanhado por mudanças na imagem óptica das texturas, observadas via microscopia óptica.

A Figura 12.4 mostra o comportamento do desvio padrão σ da intensidade média da cor vermelha em função da temperatura para a amostra $M_w = 36$ e $M_d = 0,324$. Essa linha do diagrama de fases apresenta, com o aumento da temperatura, fases nemáticas, uniaxiais e biaxiais. Além da fase nemática cilíndrica N_C , aparecem duas fases nemáticas biaxiais, uma com anisotropia diamagnética positiva e outra negativa [31].

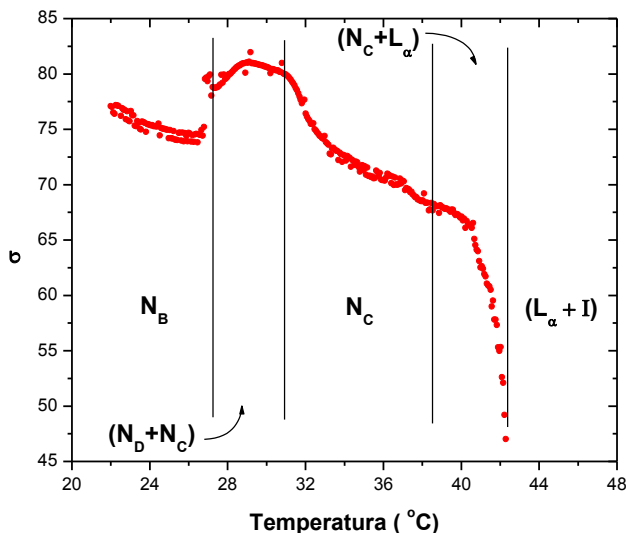


Figura 12.4 - Comportamento do desvio padrão (σ) em função da temperatura para a sequência de fases $N_B \rightarrow (N_D + N_C) \rightarrow N_C \rightarrow (N_C + L_\alpha) \rightarrow (L_\alpha + I)$. Amostra $M_W = 36$ e a taxa de aquecimento $0,015^\circ\text{C}/\text{min}$.

Esses dados foram obtidos com uma taxa de aquecimento de $0,015^\circ\text{C}/\text{min}$. Observa-se que, em processo de aquecimento, o desvio padrão (σ) apresenta um comportamento mais definido nas transições de fases quando comparado com o processo de resfriamento.

As imagens gravadas foram processadas sequencialmente com o programa que calculou o valor de σ para cada imagem em função da temperatura. As descontinuidades na curva de σ são uma consequência de mudanças na textura. Em alguns casos, tais mudanças não são perceptíveis a olho nu, mas são identificadas pelo método que calcula o desvio de tonalidade, considerando todos os pixels da imagem e, portanto, esse método é bastante sensível.

Através da Figura 12.4, pode ser observado claramente o comportamento dos pontos de transição de fase $N_B \rightarrow (N_D + N_C)$ e $(N_D + N_C) \rightarrow N_C$. Essa transição é marcada por um salto bem definido em $26,8^\circ\text{C}$, enquanto que a transição $(N_D + N_C) \rightarrow N_C$ ocorre com uma descontinuidade menos acentuada, porém é perceptível. Depois dessa transição de fase, há uma diminuição gradual nos valores de σ até a transição de fase $N_C \rightarrow (N_C + L_\alpha)$. Esse ponto de transição é caracterizado por um pequeno salto no desvio padrão (σ). É

importante mencionar que esses pontos de transição são de difícil identificação através de observações visuais nas texturas. Além disso, os dados mostram que a região de coexistência ($N_D + N_C$) aparece em uma faixa de temperatura maior que a apresentada no diagrama [ver Ref. 31].

A partir da fase N_B , com o aumento da temperatura, os dados demonstram além dos pontos de transição já discutidos anteriormente, outros pontos interessantes. Nota-se uma região onde coexistem fases N_C e L_α . Em temperaturas mais elevadas, a amostra passa para uma coexistência de fases isotrópica e Lamelar, respectivamente. Essa transição de coexistência ($N_C + L_\alpha$) \rightarrow ($L_\alpha + I$) é identificada na Figura 12.4 com uma queda brusca nos valores de σ .

A Figura 13.4 mostra o comportamento do desvio padrão (σ) referente à amostra, $M_W = 42$. Nesse caso, os dados foram obtidos em processo de aquecimento (Figura 13.4(a)) e resfriamento (Figura 13.4(b)), respectivamente. A taxa de aquecimento e resfriamento foi de $0,059^\circ\text{C}/\text{min}$, sendo que, para o processo de aquecimento, ocorreu a partir da fase N_C , enquanto que o processo de resfriamento ocorreu a partir da fase isotrópica.

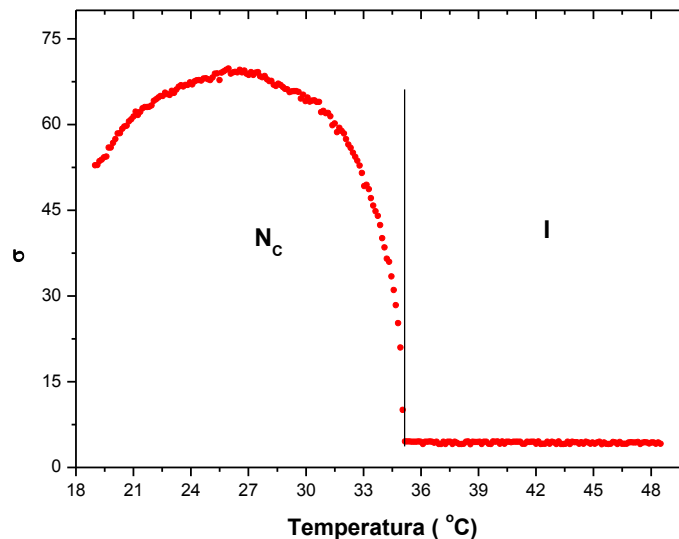


Figura 13.4 (a). Comportamento do desvio padrão (σ) em função da temperatura em processo de aquecimento. Amostra $M_W = 42$ e a sequência de fases é $N_C \rightarrow I$. A taxa de aquecimento foi de $0,059^\circ\text{C}/\text{min}$ e o tempo de aquisição das texturas foi 2min.

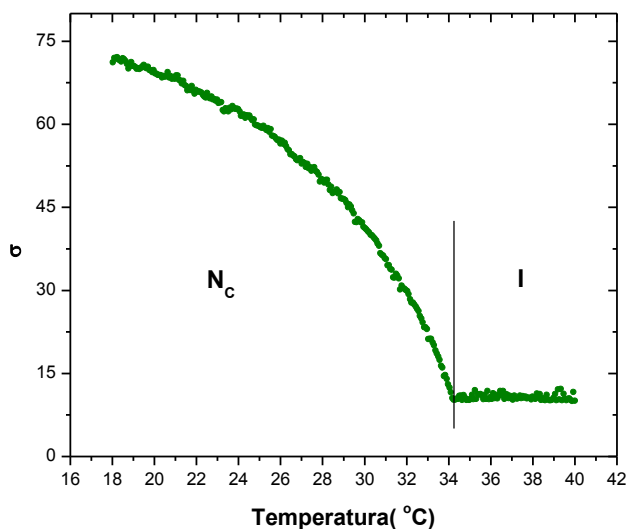


Figura 13.4(b). Comportamento do desvio padrão (σ) em função da temperatura em processo de resfriamento. Amostra $M_W = 42$ e a sequência de fases é $N_C \rightarrow I$. A taxa de resfriamento foi de $0,059^\circ\text{C}/\text{min}$ e o tempo de aquisição das texturas foi $0,8\text{min}$.

Analisando as figuras, nota-se que em processo de aquecimento o ponto de transição de fase $N_C \rightarrow I$ exibe uma queda mais acentuada no comportamento do desvio padrão quando comparada com o processo de resfriamento. Quando a amostra está submetida ao processo de aquecimento, surge uma atenuação de σ até a interface com a fase isotrópica. Isto se justifica porque a textura “schlieren” da fase N_C gradualmente se transforma em uma textura uniforme e escura, não apresentando desvios em relação à média das tonalidades de cor. Também pode ser observado o comportamento de σ apresentando um ponto mínimo em 35°C , o qual está relacionado com o ponto de transição de fase $N_C \rightarrow I$. Um comportamento similar é identificado no processo de resfriamento, porém o ponto de transição de fase $I \rightarrow N_C$ está em $34,3^\circ\text{C}$.

4.4 ÍNDICES DE REFRAÇÃO

A caracterização óptica de cristais líquidos nemáticos traz informações básicas e fundamentais sobre sua birrefringência e anisotropia de forma das micelas nas fases nemáticas liotrópicas. Nesse contexto, foram feitas medidas de índices de refração em função da temperatura ao longo das sequências de fases estudadas sobre o sistema SDS/D_eOH/D₂O.

A caracterização óptica das fases liotrópicas nemáticas uniaxiais, discóticas (N_D) e calamítica (N_C) exige medidas de dois índices de refração, definidos como extraordinário (n_e) e outro ordinário (n_o) para as ondas planas que viajam no meio nemático com polarização paralela (\parallel) ou perpendicular (\perp) ao eixo óptico dessa amostra nemática. Enquanto que uma fase biaxial N_B é caracterizada por um tensor de segunda ordem, sendo necessários dois parâmetros de ordem macroscópica para descrever a quantidade de ordem desse meio biaxial [29,30]. A configuração de orientação da fase de N_B é definida por três eixos ortogonais de simetria, \vec{e}_1 , \vec{e}_2 , e \vec{e}_3 fixo na micela. Portanto, esses eixos não são independentes, mas coincidem com os eixos do sistema de coordenadas e $\vec{e}_3 = \vec{e}_1 \times \vec{e}_2$. O sistema de eixos do laboratório é definido como a superfície paralela ao plano de 1 – 2 e 3 é o eixo normal ao lado maior da amostra.

A dependência da temperatura dos índices de refração extraordinário (n_{\parallel}) e ordinário (n_{\perp}) foi obtida através de um refratômetro de Abbe. Os detalhes experimentais estão no cap. 3, seção 3.3.

Foram realizadas medidas nas três linhas do diagrama de fases [31] para cada concentração específica (ver cap. 3, seção 3.6). Essas medidas de índices de refração foram feitas utilizando a mesma técnica de refratometria já usada para o sistema KL divulgado na literatura [64,66,76].

A Figura 14.4 mostra os resultados obtidos para os índices de refração extraordinário (n_{\parallel}) e ordinário (n_{\perp}) em função da temperatura para a amostra $M_W = 32$ e $M_d = 0,324$. A sequência de fases, nesse caso, é $N_D \rightarrow (N_D + N_C) \rightarrow N_C \rightarrow (N_C + L_{\alpha}) \rightarrow I$.

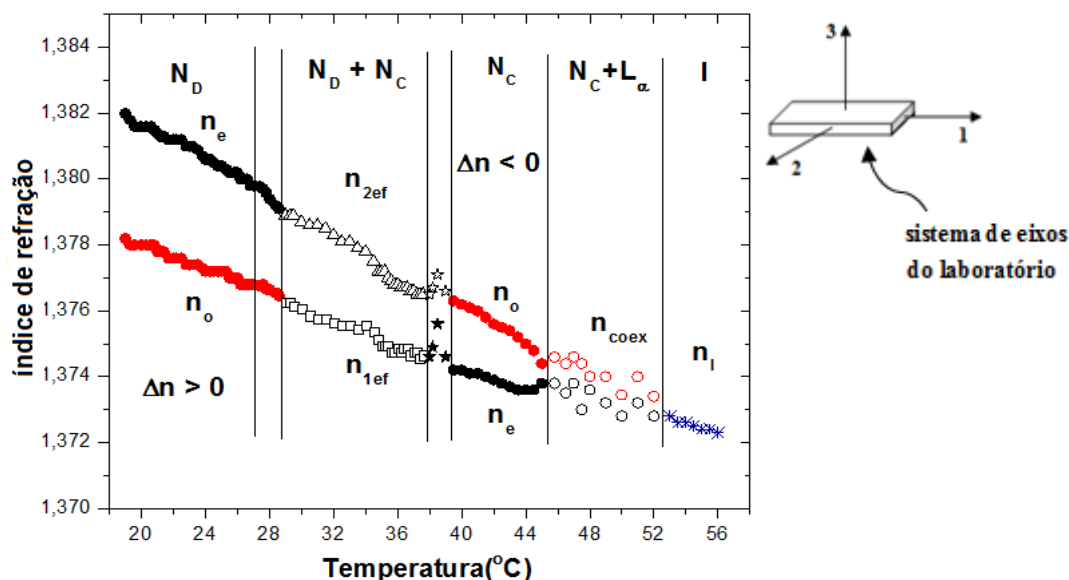


Figura 14.4 - Índices de refração extraordinário (n_e) e ordinário (n_o) para as fases nemáticas discóticas e cilíndricas. Índices n_{2ef} e n_{1ef} , para a região de coexistência ($N_D + N_C$) e n_{coex} , para a região ($N_C + L_\alpha$) e para a fase isotrópica n_I .

O foco foi nas medidas realizadas ao longo da sequência de transições de fase com a mudança na temperatura $N_D \rightarrow (N_D + N_C) \rightarrow N_C \rightarrow (N_C + L_\alpha) \rightarrow I$, enquanto a sequência no sistema KL é $I_{RE} \rightarrow N_D \rightarrow N_B \rightarrow N_C \rightarrow I$. Ambas as sequências ocorrem para valores específicos de concentração e temperatura.

Como pode ser observado na Figura 14.4, com o aumento da temperatura, ocorre uma sequência de transições de fase, porém a atenção maior se deu na região de coexistência de fases entre as fases nemáticas. Essa sequência de fases já foi analisada e discutida anteriormente pela técnica de microscopia e processamento digital de imagens e está de acordo com o diagrama de fases [31].

Através da Figura 14.4, observam-se que os índices de refração extraordinário (n_{\parallel}) e ordinário (n_{\perp}), no domínio da fase N_D , decrescem com o aumento da temperatura até a proximidade da transição de fase $N_D \rightarrow (N_D + N_C)$. A partir desses índices de refração obtém-se a birrefringência óptica, $\Delta n_{32} = n_e - n_o = n_3 - n_2$, que é positiva na fase N_D . Esses resultados confirmam a existência da fase nemática discótica e estão de acordo com o diagrama de fases proposto por P. O. Quist et al [31]. Por outro lado, perto da

transição de fase $N_C \rightarrow I$, com o aumento da temperatura n_e aumenta e n_o diminui, e desse modo ambos os índices, após o intervalo de coexistência de fases, tende-se a um único índice na fase isotrópica. A birrefringência ótica $\Delta n_{12} = n_e - n_o = n_1 - n_2$, determinada nesse contexto é negativa, sendo característica de uma fase N_C , que também está de acordo com P. Quist et al [31].

Vale salientar que o sinal positivo ou negativo de birrefringência ótica está relacionado à anisotropia de forma das micelas que ocorre em fases liotrópicas nemáticas discótica e calamítica, respectivamente [16,19,20,27]. Ressalta-se ainda que, do ponto de vista de propriedades óticas de cristal líquido, a fase uniaxial N_D é um meio material positivo, em que o eixo ótico é paralelo à configuração homeotrópica da orientação do diretor. Já a fase uniaxial N_C é um meio material negativo, com o eixo ótico paralelo à configuração planar da orientação do diretor.

A mudança de sinal da birrefringência ótica, determinada nessas fases nemáticas uniaxiais, está relacionada ao fato de que as cadeias de hidrocarbonetos das moléculas anfífilas na fase N_D são colocadas em paralelo ao diretor, enquanto que na fase N_C as cadeias de hidrocarbonetos das moléculas anfífilas são colocadas perpendicularmente ao diretor.

Entre as fases uniaxiais N_D e N_C , aparece uma região de coexistência ($N_D + N_C$). Nessa região, a partir da Figura 14.4, verificam-se dois índices efetivos medidos em processo de aquecimento a partir da fase uniaxial N_D . Um desses índices é o n_{2f} , com maior valor, e o outro, n_{1f} , com menor valor.

Nas transições de fases, nota-se que a transição $N_D \rightarrow (N_D + N_C)$ inicia-se em 27°C, que corresponde a uma queda no índice n_e , enquanto as mudanças no comportamento do índice n_o ocorrem com uma pequena diminuição quando aumenta a temperatura. A transição de fase termina em 28,5°C, conforme pode ser identificada na Figura 14.4. Logo, o ponto de transição $N_D \rightarrow (N_D + N_C)$ se dá em 28,5°C, com uma pequena diminuição no índice de refração n_{2f} e um pequeno aumento no índice n_{1f} .

É importante analisar o comportamento dos índices n_{2f} e n_{1f} ao longo da região de coexistência de fase. Observando o gráfico dos índices de refração, é visualizado um comportamento interessante. Finalizada a transição de fase, o

índice n_{2f} diminui com o aumento da temperatura até 33°C, ocorrendo uma queda mais acentuada. Já o índice n_{1f} apresenta um comportamento oposto, pois com o aumento da temperatura esse índice diminui mais suavemente e quando se aproxima de 33°C sobe rapidamente, apresentando um comportamento oposto ao outro índice. Esse comportamento pode ser atribuído a uma mudança de forma dos agregados micelares quando se aproxima da fase N_C . A partir de 33°C, ambos os índices exibem o mesmo comportamento com o aumento da temperatura. Nota-se que os índices apresentam um aumento brusco quando se aproxima da transição da região de coexistência para a fase N_C .

A transição de fase $(N_D + N_C) \rightarrow N_C$ tem um início em 33°C, sendo caracterizada por apresentar um pico igual para os dois índices. Nesse intervalo de temperatura, os dados experimentais revelaram uma oscilação nos valores medidos, porém ficou clara a diferença entre os índices, mesmo nesse intervalo de temperatura. Nota-se que a transição para a fase N_C não acontece diretamente, surgindo gradualmente um pico em 39,5°C.

As análises anteriores esclarecem a possibilidade de que existam duas regiões de coexistência de fase, e isto se justifica pelo comportamento dos índices nas proximidades das duas transições de fases serem diferentes. A fase N_C é caracterizada pelo fato de apresentar uma birrefringência negativa [20], nesse caso, observando os índices de refração n_e e n_o , verifica-se que isso ocorre. Com o aumento da temperatura, ambos os índices diminuem, porém o índice n_o apresenta uma diminuição até nas proximidades da transição de fase. Por outro lado, o índice n_e apresenta também uma diminuição com o aumento da temperatura, mas quando se aproxima da transição de fase, exibe um comportamento oposto ao do n_o até nas proximidades da transição de fase.

A transição de fase $N_C \rightarrow (N_C + L_\alpha)$ apresenta uma oscilação nos índices de refração, dificultando, assim, uma estimativa precisa da diferença entre os dois índices, portanto, aqui foi determinado apenas um índice de refração. Esse índice ficou caracterizado como um índice efetivo, chamado de índice de refração de coexistência (n_{coex}). Logo, pode-se dizer que, com a aproximação da transição de fase $N_C \rightarrow (N_C + L_\alpha)$, há uma desorientação da amostra, visto que ela é orientada com um campo magnético aplicado ainda na fase N_C e as medidas são feitas em

função da temperatura a partir da fase N_C , passando diretamente para a fase de coexistência ($N_C + L_\alpha$). Os resultados obtidos via técnica de microscopia óptica mostram que a região de coexistência de fase ($N_C + L_\alpha$) para essa amostra exhibe um aspecto com maior possibilidade de fase Lamelar (L_α) do que nemática calamítica (N_C).

A transição da região de coexistência para a fase isotrópica ($N_C + L_\alpha$) $\rightarrow I$ é típica de uma transição de fase nemática para uma fase isotrópica. O comportamento dos índices é caracterizado por uma diferença nula entre o ordinário e o extraordinário. Na Figura 14.4 não é difícil verificar que os índices se igualam em 53°C , portanto, uma birrefringência nula ($\Delta n = 0$), que confirma a presença de uma fase isotrópica nessa linha do diagrama proposto por P. O. Quist et al [31].

A Figura 15.4 mostra os dados de índices de refração em função da temperatura obtidos na sequência de fases $N_B \rightarrow (N_D + N_C) \rightarrow N_C \rightarrow (N_C + L_\alpha) \rightarrow I$, exibida pela amostra $M_W = 36$. Essas medidas foram realizadas em três etapas: (1) em processo de aquecimento, a partir de 20°C na fase biaxial N_B , até nas proximidades da transição de fase $N_B \rightarrow (N_D + N_C)$, (2), a partir de 38°C em processo de resfriamento até a transição de fase $(N_D + N_C) \rightarrow N_B$, e (3) a partir de 35°C em processo de aquecimento em direção à transição de fase $N_C \rightarrow (N_C + L_\alpha)$. Os índices de refração no intervalo da fase N_B são n_{ef} e n_1 , enquanto os índices da região de coexistência de fases são n_{2ef} e n_{1ef} , respectivamente. Enquanto os índices de refração, na região de coexistência de fases ($N_C + L_\alpha$), são indicados como n_{oCL} e n_{eCL} , o subíndice CL indica, aqui, a coexistência da fase calamítica e lamelar.

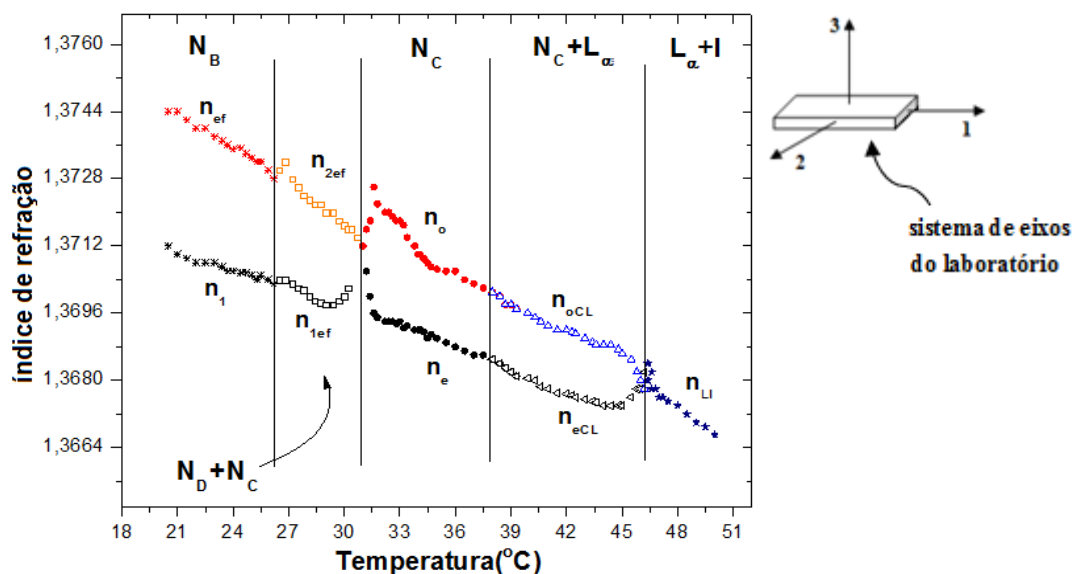


Figura 15.4 - Índices de refração n_{ef} e n_1 para a fase biaxial (N_B). Extraordinário (n_e) e ordinário (n_o) para a fase nemática calamítica. Índices n_{oCL} e n_{eCL} para a região de coexistência ($N_C + L_\alpha$). Os índices n_{2ef} e n_{1ef} para a região de coexistência ($N_D + N_C$). O índice n_{LI} , para a região ($L_\alpha + I$).

Observa-se que nessa sequência de fases aparece uma fase nemática biaxial (N_B) antes de uma fase nemática uniaxial, como no sistema KL reportado por Yu e Saupe [28]. No entanto, com o aumento da temperatura, aparece uma região de coexistência de duas fases nemáticas uniaxiais ($N_D + N_C$) entre a fase biaxial (N_B) e a fase nemática calamítica (N_C), em vez de uma sequência N_B e N_C como no sistema KL. Além disso, são conhecidas na literatura medidas de índice de refração na fase nemática biaxial liotrópica para o sistema KL [66]. Essas medidas dos índices de refração n_1, n_2 e n_3 , na fase nemática biaxial, são realizadas por meio de refratometria e medidas de birrefringência. Vários autores realizaram medidas de birrefringência óptica nessa fase biaxial liotrópica usando técnicas conoscópicas [29,30].

Aqui, são apresentados resultados de medidas de índices de refração em função da temperatura para o sistema SDS, seguindo o mesmo procedimento utilizado para as medidas do sistema KL. Na fase nemática biaxial, os índices de refração paralelo e perpendicular foram designados como índice efetivo (n_{ef}), relativo ao n_o , e índice (n_1) quando for o índice extraordinário n_e . Já para o

intervalo da coexistência de fase ($N_D + N_C$), os índices de refração foram chamados de n_{2ef} , relacionado ao índice ordinário e n_{1ef} ao extraordinário.

Nesse contexto, as medidas estão focadas nas características dos índices de refração e a correlação entre suas alterações em intervalos de temperatura para cada fase nemática, bem como nas peculiaridades da região da fase biaxial (N_B) e da coexistência das fase nemáticas uniaxiais ($N_D + N_C$).

As medidas de índice de refração para essa sequência de fases apresentaram algumas inconsistências com o diagrama de fase proposto por P. O. Quist et al [31]. Nesse diagrama, é apresentada uma fase isotrópica, no entanto, os resultados obtidos via microscopia não mostraram essa região isotrópica, mas ficou evidente a existência de uma região de coexistência entre as fases isotrópica (I) e lamelar (L_α).

A Figura 15.4 mostra os dois índices de refração na região da fase biaxial em função da temperatura. Os índices n_{ef} e n_1 são relativos aos eixos 2 – 3 do sistema de referência. Esses índices estão relacionados ao domínio da fase N_B . O índice n_{ef} apresenta uma diminuição gradativa com o aumento da temperatura até a proximidade da transição de fase para a coexistência ($N_D + N_C$). Já o comportamento do índice n_1 é caracterizado por uma diminuição um pouco mais acentuada, e nas proximidades da transição de fase apresenta um aumento quase imperceptível.

A região da fase biaxial inicia em 20°C e se estende até 26,5°C. As medidas dos índices de refração da região de coexistência ($N_D + N_C$) foram realizadas em um processo de resfriamento a partir da fase uniaxial N_C . Além disso, também foram realizadas medidas em processo contínuo, ou seja, partindo da fase N_C , passando diretamente através da coexistência ($N_D + N_C$) até a fase biaxial N_B . O comportamento do índice n_{2ef} é caracterizado por apresentar uma diminuição gradativa com o aumento da temperatura até nas proximidades da transição de fase ($N_D + N_C$) \rightarrow N_C . O índice n_{1ef} mostra um comportamento oposto quando aumenta a temperatura, com um aumento considerável nos valores dos índices, conforme identificado na Figura 15.4. Logo, o ponto de transição ($N_D + N_C$) \rightarrow N_C pode ser identificado e ocorre em 30,5°C, com uma diminuição no índice de refração n_{2ef} e um aumento no índice n_{1ef} . Depois disso,

já na fase N_C , os índices de refração passam a ser os índices n_e e n_o , apresentando um comportamento típico de uma fase uniaxial cilíndrica. Esse comportamento é marcado por uma diminuição nos dois índices. Por outro lado, verifica-se que a transição de fase $N_C \rightarrow (N_C + L_\alpha)$ é muito difícil de identificar somente com os dados de índices de refração, pois basicamente não há descontinuidade nos índices. Próximo da transição de fase $N_C + L_\alpha \rightarrow (L_\alpha + I)$, com o aumento da temperatura o índice de refração n_{oCL} diminui e o índice de refração n_{eCL} aumenta. Esse ponto de transição ocorre em 46°C , e é identificado por apresentar um pequeno pico nos dois índices de refração. Depois dessa transição ser concluída, é medido apenas um índice de refração com valores iguais, característico de uma fase isotrópica. Vale ressaltar que esses índices medidos nessa região não correspondem a uma fase isotrópica, mas sim a uma coexistência das fases isotrópica e lamelar, respectivamente.

A Figura 16.4 mostra os dados de índices de refração em função da temperatura obtidos na sequência de fases exibida pela amostra $M_W = 37$ e $M_d = 0,324$, feita em processo de aquecimento a partir da fase biaxial N_B .

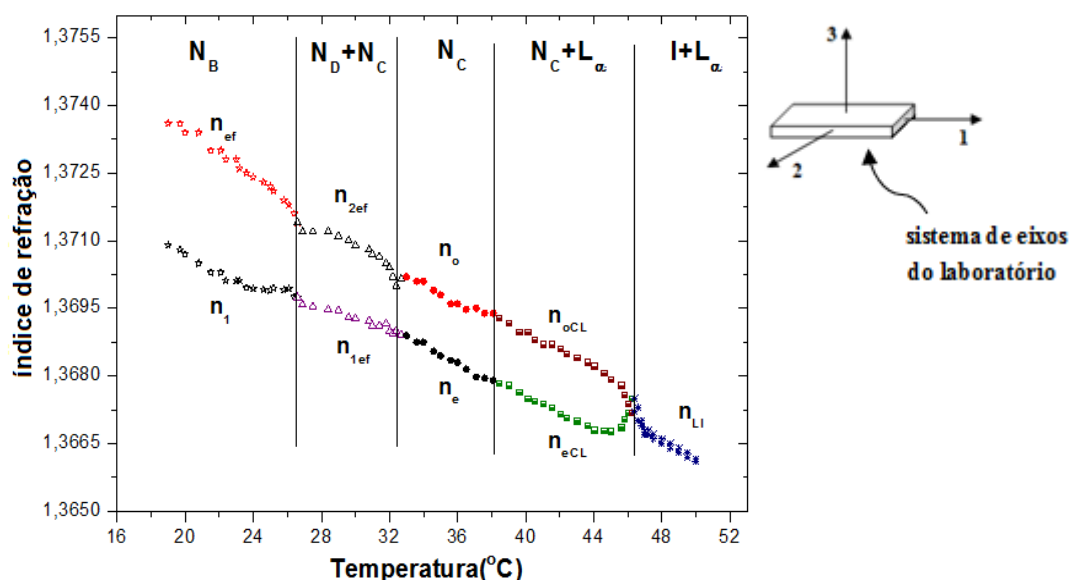


Figura 16.4 - Índices de refração n_{ef} e n_1 para a fase biaxial (N_B). Extraordinário (n_e) e ordinário (n_o) para a fase nemática calamítica. Índices n_{oCL} e n_{eCL} para a região de coexistência ($N_C + L_\alpha$). Índices n_{2ef} e n_{1ef} para a região de coexistência ($N_D + N_C$) e n_{LI} para a região ($L_\alpha + I$).

Na Figura 16.4, observam-se que os índices de refração n_{ef} e n_1 , em todo o intervalo da fase N_B , apresentam uma diminuição gradual com o aumento da temperatura. Por outro lado, nas proximidades da transição de fase $N_B \rightarrow (N_D + N_C)$ o comportamento dos índices é caracterizado por apresentar uma sensível diminuição no índice n_{ef} e um aumento no índice n_1 quando a temperatura é aumentada até em $26,8^\circ\text{C}$. Essa temperatura é identificada como o ponto de transição de fase $N_B \rightarrow (N_D + N_C)$. Depois da transição de fase ser totalmente concluída, já na coexistência de fase $(N_D + N_C)$, o índice n_{2ef} aumenta, enquanto o índice n_{1ef} diminui. Esse comportamento dos índices vai próximo do meio da coexistência de fase, iniciando um comportamento oposto para o índice n_{2ef} , com uma diminuição acentuada do índice n_{2ef} . Com o aumento da temperatura, o índice n_{1ef} diminui, mas, com menor intensidade, até nas proximidades da transição de fase $(N_D + N_C) \rightarrow N_C$. Depois disso, os índices passam a ser os índices da fase N_C . Através desse comportamento dos índices n_{2ef} e n_{1ef} , a transição de fase $(N_D + N_C) \rightarrow N_C$ é identificada. Deste modo, ambos os índices, após o intervalo de coexistência de fases, são medidos como n_e e n_o , que são os índices da fase nemática N_C . A diferença entre n_e e n_o , determinada nesse contexto, é negativa, sendo característica da fase de N_C .

É importante lembrar que a mesofase nemática calamática N_C tem uma birrefringência negativa, isto é, para essa mesofase $n_o > n_e$. Essa peculiaridade da fase nemática N_C é causada por propriedades estruturais das micelas que constituem essa mesofase [16,19,20].

Decorre da Figura 16.4 que, para a fase N_C , um aumento na temperatura implica em uma diminuição relativa dos índices de refração. Além disso, para identificar o ponto da transição de fase $N_C \rightarrow (N_C + L_\alpha)$, somente foi possível com o auxílio da técnica de microscopia óptica. Com o aumento da temperatura, o índice de refração n_{oCL} diminui e o índice de refração n_{eCL} aumenta quando é aumentada a temperatura. Esse ponto de transição ocorre em $45,5^\circ\text{C}$, e quando as temperaturas são mais elevadas do que essa, os índices n_e e n_o são caracterizados por apenas um único índice de refração, que é característico de uma fase isotrópica.

A Figura 17.4, mostra os resultados das medidas de índices de refração extraordinário (n_e) e ordinário (n_o) em função da temperatura, obtidos na sequência de fases $N_C \rightarrow I$, exibida pela amostra $M_W = 42$.

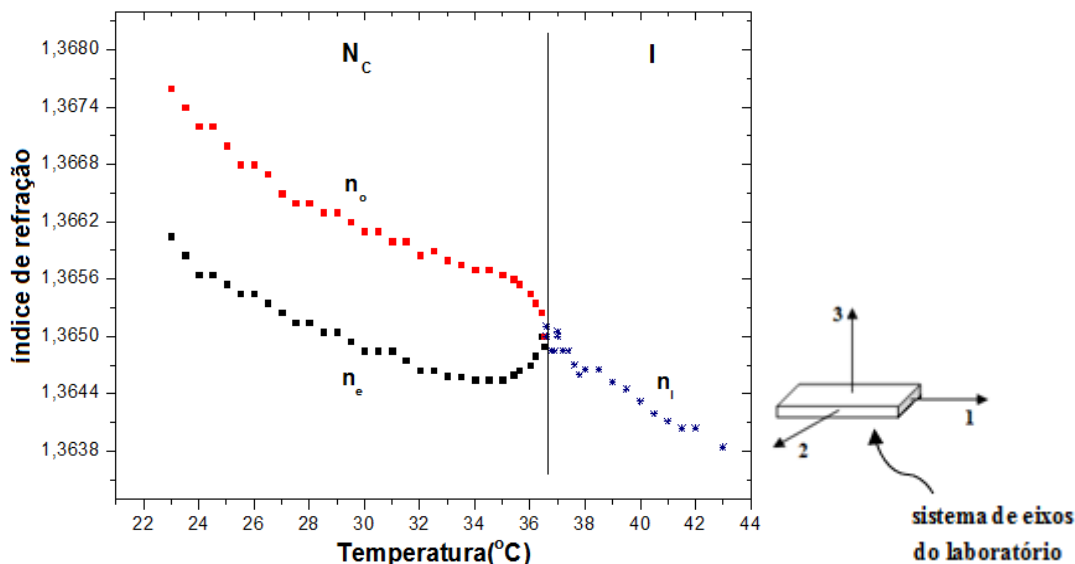


Figura 17.4 - Índices de refração extraordinário (n_e) e ordinário (n_o) para a fase nemática calamítica e n_i para a fase isotrópica.

Através da Figura 17.4, observa-se que $n_e < n_o$, portanto, uma birrefringência óptica negativa, característica da fase N_C . Esse resultado confirma a existência da fase nemática cilíndrica (N_C), de acordo com o diagrama de fases proposto por P.O. Quist [31]. Além disso, perto da transição de fase, com o aumento da temperatura, n_e aumenta e n_o diminui, deste modo, ambos os índices, após o intervalo da fase N_C , tendem a um único índice, caracterizando, assim, uma fase isotrópica. É importante notar que a transição de fase $N_C \rightarrow I$ ocorre em $36,5^\circ\text{C}$, no entanto, sem passar por uma coexistência de fase $N_C \rightarrow (N_C + L_\alpha)$. Essas medidas de índices de refração e os resultados obtidos pela técnica de microscopia óptica de luz polarizada, confirmam uma existência da fase nemática cilíndrica N_C , mas não mostram evidências de que exista uma coexistência de fases $N_C \rightarrow (N_C + L_\alpha)$, como foi encontrada via RMN, por P.O. Quist et al [31].

As medidas de índices de refração mostraram flutuações na região de transição $N_C \rightarrow I$. Além disso, no estado líquido isotrópico, perto da região de transição nemática isotrópica, os índices de refração do sistema isotrópico ficaram

iguais em valor absoluto por causa do desaparecimento da anisotropia óptica. Por outro lado, pode ser feita uma comparação entre as regiões de flutuação dos índices de refração em função da temperatura com as regiões das alterações morfológicas da fase N_C . As flutuações nas proximidades da transição de fase $N_C \rightarrow I$ têm lugar nas regiões de coexistência de fases das transições nemático isotrópico. Nos sistemas liotrópicos, as mudanças nas formas, tamanhos e simetrias das micelas por temperatura ocorrem principalmente nas regiões de transição de fase.

4.5 COEFICIENTES DE ABSORÇÃO

Para lançar luz sobre a natureza da ordem micelar de um meio nemático liotrópico, constituído por agregação de moléculas anfifílicas, foram feitas medidas da anisotropia da absorção em amostras liotrópicas. Essas amostras formam fase nemática calamítica e fase isotrópica. Assim, foram medidos os espectros de absorção óptica em função do comprimento de onda e da temperatura no meio nemático, bem como nas proximidades das transições de fases, nemática – isotrópica e nemática – isotrópica reentrante, no caso do sistema KL.

As sequências de fases foram determinadas via microscopia óptica de luz polarizada e processamento digital de imagem. As observações por microscopia foram cuidadosamente feitas na região da amostra, a qual seria realizada as medidas de absorção.

A ideia central desse experimento foi verificar, através dos espectros e, portanto, da estrutura dos agregados micelares da fase nemática, a sensibilidade da técnica de luz polarizada, para medir os coeficientes de absorção e, assim, o dicroísmo linear desse sistema em amostras orientadas, sem a presença de corantes ou similares. Além disso, pode-se deduzir diretamente o parâmetro de ordem escalar orientacional através dos dados de absorção das amostras alinhadas.

Essa investigação foi realizada em amostras dos dois sistemas estudados nesse trabalho. No sistema KL/D_eOH/D₂O, a amostra foi preparada de tal forma que apresentou uma sequência de fases com uma fase N_C entre duas fase isotrópicas, uma I_{RE} e a outra I . No sistema SDS/D_eOH/D₂O, a amostra apresenta uma sequência de fase com uma fase N_C e uma I . Essas amostras estão apresentadas no cap. 3, seção 3.6 desta tese.

No sistema KL/D_eOH/D₂O, os espectros medidos para as amostras em estudo exibiram uma banda de absorção com um suave pico em torno de 550 nm. Já para sistema SDS/D_eOH/D₂O, a maior anisotropia da absorção foi em torno de 589 nm.

Na Figura 9.3 (cap.3, seção 3.5), pode ser visualizado um esboço da fase nemática alinhada e posicionada entre os polarizadores paralelos. Os espectros de transmitância, paralela e perpendicular, foram registrados com a incidência da luz passando através da amostra em uma região no centro da amostra nemática.

Para tirar o espectro do branco, foi utilizada uma cubeta idêntica àquela com a amostra e preenchida com água deuterada, já que faz parte da composição das amostras.

Como no sistema KL, a fase N_C aparece entre duas fases isotrópicas em relação à temperatura, e foram feitas medidas em duas etapas. Sendo assim, para obter o espectro de absorção, foram calculados com os dados de transmitância medidas para uma amostra nemática orientada entre os dois polarizadores paralelos da seguinte forma:

1- As medidas foram feitas com incidência de luz paralela e perpendicular, com a amostra na fase nemática em torno de 35°C até nas proximidades da transição de fase $N_C \rightarrow I_{RE}$ (~ 14°C). Na segunda etapa, as medidas eram realizadas a partir de 30°C até nas proximidades da transição de fase $N_C \rightarrow I$ (~ 52°C).

Para o sistema SDS, as medidas foram realizadas partindo de 22°C, portanto, da fase N_C até as proximidades da transição de fase $N_C \rightarrow I$ (~ 35°C).

Foram usados os espectros de transmitância T_{\parallel} e T_{\perp} para determinar os coeficientes de absorção para a luz polarizada paralela e perpendicular ao diretor \vec{n} . Vale ressaltar que essas medidas foram realizadas em amostras bem

alinhadas. Além disso, os coeficientes de absorção paralelo (k_{\parallel}) e perpendicular (k_{\perp}) nas amostras alinhadas da fase N_C apresentaram um valor baixo.

Na Figura 18.4, é apresentado o comportamento típico dos coeficientes de absorção k_{\parallel} e k_{\perp} , assim como o comportamento da anisotropia da absorção $\Delta k = k_{\parallel} - k_{\perp}$, em função do comprimento de onda no intervalo de 400 nm a 700 nm para o sistema KL, obtidos em 25°C para a fase N_C .

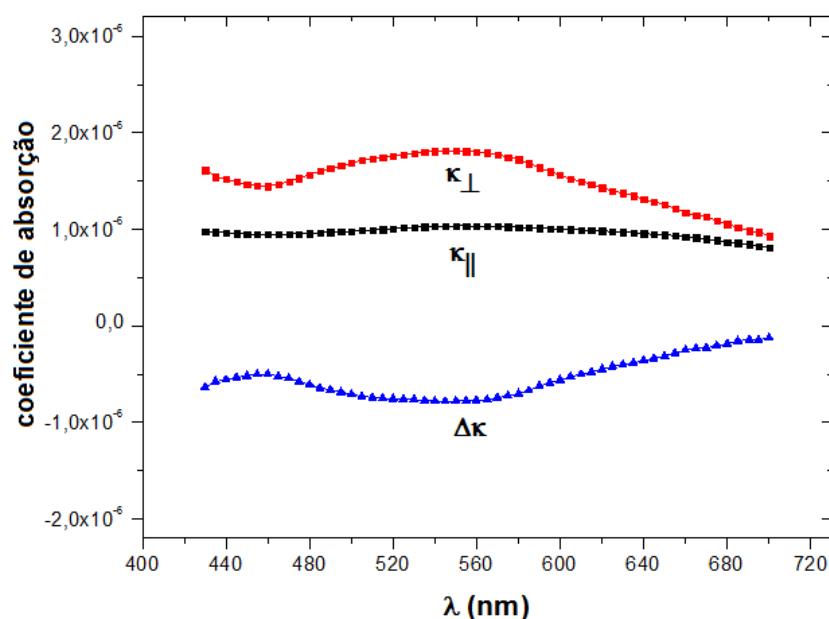


Figura 18.4 - Espectros de absorção obtidos através de cálculo feito a partir dos dados de transmitância medidos para a fase nemática calamítica. O coeficiente de absorção k_{\parallel} corresponde ao $\vec{n} \parallel P$ (P é a direção da polarização da luz incidente), enquanto k_{\perp} corresponde ao $\vec{n} \perp P$ e $\Delta k = k_{\parallel} - k_{\perp}$.

A fase N_C apresentou uma anisotropia $\Delta k = k_{\parallel} - k_{\perp}$ negativa em torno da banda de absorção, com um máximo aproximadamente em $\lambda = 550$ nm para o sistema KL e $\lambda = 589$ nm para o sistema SDS. Isso pode ser explicado com a ocorrência de moléculas anfifílicas dispostas radialmente ao eixo maior do agregado micelar. Além disso, o momento dipolar de transição, responsável pela absorção, é paralelo ao plano das moléculas anfifílicas que constitui o agregado micelar, portanto, perpendicular ao eixo de simetria micelar. Sendo assim, a luz polarizada paralelamente ao plano das moléculas anfifílicas é perpendicular ao

eixo de simetria micelar. Nessa direção, a luz é então absorvida mais fortemente, ou seja, $k_{\parallel} < k_{\perp}$, já que o plano das moléculas anfífilas no agregado micelar é radial em relação ao eixo maior do agregado micelar, logo, perpendicular ao eixo óptico da matriz nemática.

A absorção da luz, na amostra orientada na fase N_C , apresentou ainda uma anisotropia com o máximo de absorção da luz polarizada perpendicularmente à direção do campo aplicado, portanto, perpendicular ao diretor \vec{n} , o que é consistente com o tipo agregação da fase nemática calamítica, com a absorção na direção do plano molecular, segundo os dados experimentais.

A Figura 19.4 indica os resultados das medidas realizadas em função da temperatura dos coeficientes de absorção para a luz incidente, paralela (\parallel) e perpendicular (\perp) ao diretor \vec{n} em $\lambda = 550$ nm, para o sistema KL e $\lambda = 589$ nm para o sistema SDS, que corresponde ao máximo de absorção encontrado para a fase nemática calamítica. É bom lembrar que esses resultados foram obtidos através das medidas de transmitâncias, conforme informações anteriores.

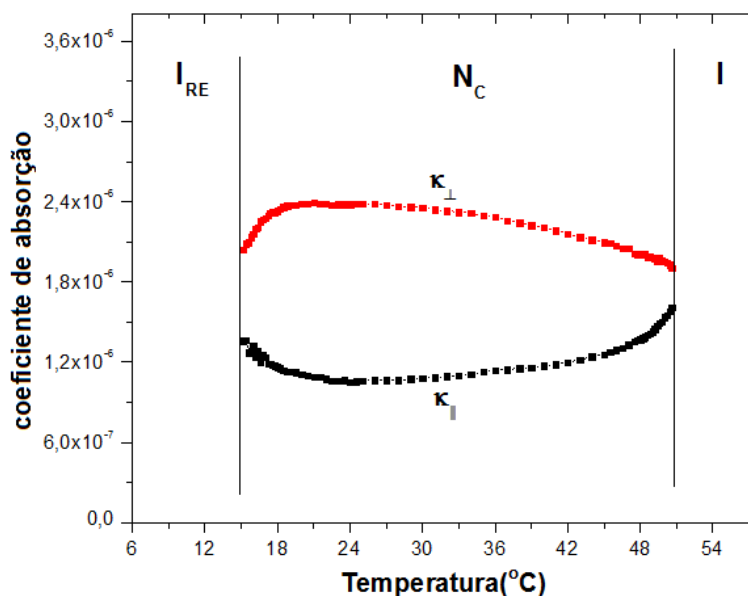


Figura 19.4 (a) - (Sistema KL). Dependência da temperatura dos coeficientes de absorção para a fase N_C , calculados a partir dos dados de transmitâncias medidas paralela (\parallel) e perpendicular (\perp) ao diretor \vec{n} , para a fase nemática N_C . Comprimento de onda $\lambda = 550$ nm, sequência de fase $I_{RE} \rightarrow N_C \rightarrow I$.

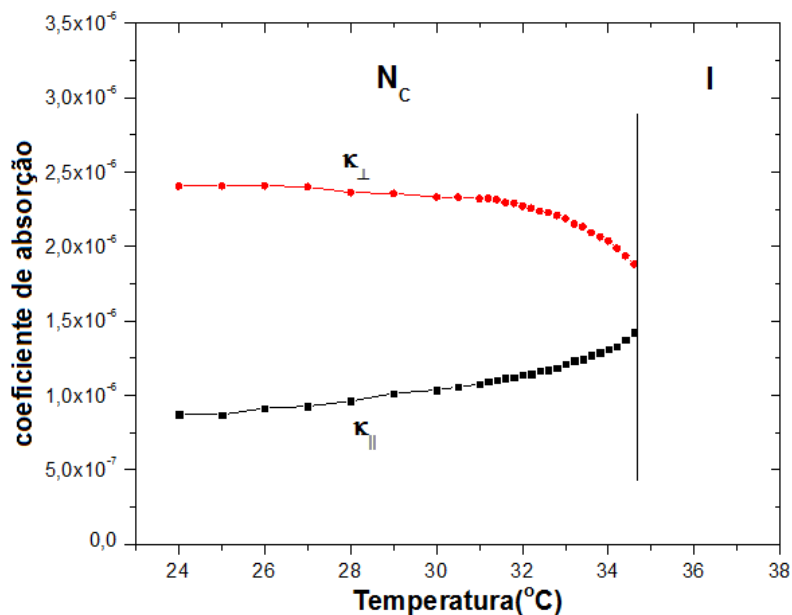


Figura 19.4 (b) - (Sistema SDS). Dependência da temperatura dos coeficientes de absorção para a fase N_C , calculados a partir dos dados de transmitâncias medidas paralela (\parallel) e perpendicular (\perp) ao diretor \vec{n} , para a fase nemática N_C . Comprimento de onda $\lambda = 589$ nm, sequência de fase $N_C \rightarrow I$.

4.6 RAZÃO DICRÓICA DA FASE NEMÁTICA CALAMÍTICA

Como apresentado anteriormente, a anisotropia da absorção (dicroísmo linear) é definida como a diferença da absorção entre dois feixes de luz polarizados linearmente apresentando vetores elétricos perpendiculares entre si. Desta forma, se um sistema tem simetria uniaxial, tal como um nemático e as absorções são convenientemente medidas paralela e perpendicular ao longo do eixo molecular (diretor), é possível obter a razão dicróica R , que é definida como [8,12,13].

$$R = \frac{k_{\parallel}}{k_{\perp}}, \quad (36)$$

Em que k_{\parallel} e k_{\perp} são os coeficientes de absorção, paralelo e perpendicular ao diretor, respectivamente.

A Figura 20.4 mostra o comportamento de R em função da temperatura obtida para a fase nemática calamítica em um comprimento de onda $\lambda = 550$ nm, para o sistema KL e $\lambda = 589$ nm, para o sistema SDS. A razão dicróica foi calculada a partir da absorção da luz polarizada paralela (k_{\parallel}) e perpendicular (k_{\perp}) ao alinhamento da fase N_C .

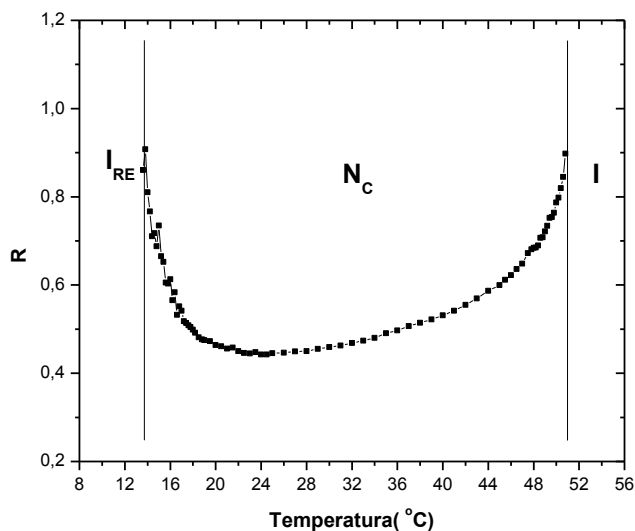


Figura 20.4 (a) - Dependência da temperatura da razão dicróica para a fase nemática calamítica, calculada através dos dados dos coeficientes de absorção em 550 nm (Sistema KL).

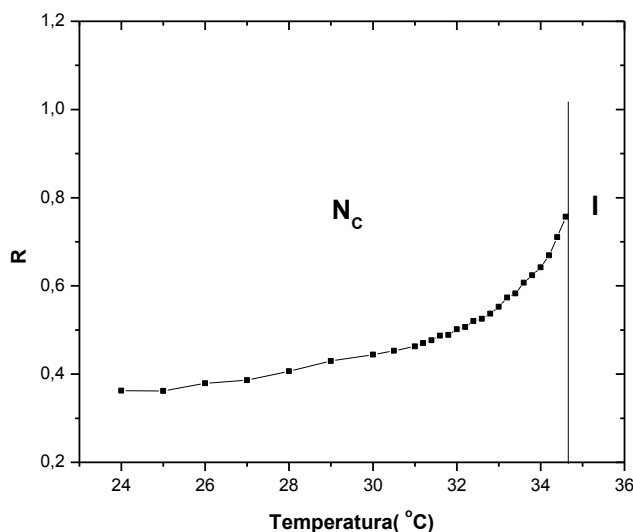


Figura 20.4 (b) - Dependência da temperatura da razão dicróica para a fase nemática calamítica, calculada através dos dados dos coeficientes de absorção em 589 nm (Sistema SDS).

É interessante fazer uma observação a respeito do efeito da temperatura na razão dicróica. A temperatura tem um efeito importante nas propriedades físicas de um cristal líquido. Foi medida a dependência da temperatura da razão dicróica e os resultados podem ser vistos na Figura 20.4.

Observando a Figura 20.4 (a), observa-se que, a partir da fase isotrópica reentrante (I_{RE}), R decresce até próximo de 25°C, no entanto, a partir dessa temperatura, cresce gradualmente quando a temperatura aumenta. Nota-se ainda que esse comportamento é o inverso do parâmetro de ordem escalar S . Além disso, é bom lembrar que essa temperatura corresponde ao valor máximo de S encontrado para a fase N_c nesse experimento. Na Figura 20.4 (b), que são resultados para o sistema SDS, pode ser observado um comportamento para a razão dicróica similar ao do sistema KL, com o aumento da temperatura. Nesse caso, como demonstram os resultados, a razão dicróica aumenta com o aumento da temperatura e esse comportamento é oposto ao do parâmetro de ordem. Esse efeito da temperatura na razão dicróica foi relatado na literatura para o cristal líquido termotrópico 5CB [77]. Todavia, para esse material, a razão dicróica apresenta um comportamento diferente do encontrado para a fase N_c . Para o

5CB, com o aumento da temperatura, a razão dicróica diminui, enquanto que os resultados encontrados para a fase N_C mostram o contrário. Por outro lado, a dependência da temperatura da razão dicróica é similar à da birrefringência medida para essa amostra liotrópica [64,76]. O fato de a razão dicróica ser oposta à do 5CB pode estar relacionando diretamente com o tipo da estrutura. Além disso, o momento de dipolo do 5CB é paralelo ao eixo molecular, que é também paralelo ao diretor da fase nemática; portanto, os coeficientes de absorção dão uma anisotropia, positiva enquanto que na fase liotrópica N_C é o oposto.

4.7 PARÂMETRO DE ORDEM DA FASE NEMÁTICA CALAMÍTICA

O parâmetro de ordem é muito importante no sistema de cristal líquido para mensurar o quanto a ordem está presente no material. O parâmetro de ordem nemático S pode ser deduzido a partir da anisotropia da absorção (dicroísmo linear) [8,13,78,79].

Utilizando os dados experimentais da razão dicróica k_{\parallel}/k_{\perp} , é possível calcular o parâmetro de ordem escalar da fase nemática N_C . Consequentemente, S é escrito em termos de R e do ângulo entre o momento de dipolo de transição $\vec{\mu}$ e o eixo ordenado do agregado micelar, conforme descrito no cap. 2 seção 2.2, Eq. (28) e Eq. (29).

O efeito da ordem orientacional sobre as propriedades espectrais de cristais líquidos liotrópicos é diferente em comparação com o caso de cristais líquidos termotrópicos, porque uma molécula individual do cristal líquido liotrópico encontra-se no ambiente do agregado. Para o caso do cristal líquido liotrópico nemático calamítico, o momento de dipolo de transição está no plano da molécula anfifílica. Além disso, os planos moleculares são perpendiculares ao eixo do agregado.

A fase nemática liotrópica calamítica é formada por agregados micelares ordenados em forma de bastões cilíndricos constituídos por moléculas anfifílicas. As moléculas anfifílicas no agregado (micela) cilíndrico estão dispostas, na maior

parte, de forma radial em relação ao eixo maior do agregado, isto é, perpendiculares a ele. Também pode-se dizer que, na fase nemática calamítica, as micelas estão arranjadas com seus eixos maiores paralelos uns aos outros e orientados em uma direção preferencial, indicada pelo diretor da matriz nemática \vec{n} . Dessa forma, a fase nemática corresponde a um meio anisotrópico uniaxial, com a direção do eixo óptico paralela à do diretor \vec{n} . Em específico para a fase nemática calamítica, as moléculas anfifílicas estão dispostas perpendicularmente ao eixo óptico da fase.

O parâmetro de ordem é calculado através da Eq. (28), considerando $\beta = 90^\circ$. Um valor negativo encontrado para o dichroísmo dá indícios de que o momento de dipolo de transição é significativamente inclinado em relação ao diretor, sendo que, nesse caso, é perpendicular ao diretor. Portanto, pode-se considerar que as micelas na matriz nemática estão alinhadas de forma que os momentos de dipolo de transição estão perpendiculares ao diretor.

Os valores para S foram calculados no comprimento de onda de luz correspondente ao maior valor da anisotropia. O valor obtido para o parâmetro de ordem $S_{m\acute{a}x}$ da fase nemática calamítica foi de 0,45 em 25°C para o sistema KL e 0,54 em 25°C para o sistema SDS. Esses valores encontrados são baixos se comparados com o valor máximo possível para uma fase nemática uniaxial igual a 1. Isso indica que a ordenação das micelas no ambiente da fase N_c alinhada é um pouco fraca. Por outro lado, o valor encontrado para o parâmetro de ordem nesse experimento está bem próximo do valor encontrado em sistemas similares, utilizando outras técnicas [80].

A Figura 21.4 mostra o comportamento do parâmetro de ordem escalar, obtido para o cristal líquido nemático liotrópico em função da temperatura. Os dados foram calculados em $\lambda = 550$ nm para o sistema KL e $\lambda = 589$ nm para o sistema SDS, em que a fase nemática apresentou uma maior anisotropia de absorção, portanto, maior parâmetro de ordem escalar.

A partir dos dados da anisotropia de absorção, verifica-se uma tendência em diminuir consideravelmente o parâmetro de ordem à medida que se aproxima das transições de fase. Os dados experimentais demonstram claramente essa diminuição de S quando o sistema se aproxima das transições de fase. Contudo, observa-se uma redução mais acentuada, para a fase isotrópica reentrante no

sistema KL. Para a fase isotrópica, houve uma redução menor, tanto no sistema KL quanto no sistema SDS, sobre o intervalo de temperatura que compreende a fase nemática.

Outra análise a ser feita é quando observa-se um comportamento similar do parâmetro de ordem com o da birrefringência, ao passo que ocorre alguma alteração da temperatura, ou seja, à medida que o sistema é aquecido ou resfriado em direção à temperatura das transições de fase $N_C \rightarrow I_{RE}$ e $N_C \rightarrow I$, o valor de S é reduzido, como é esperado para um cristal líquido.

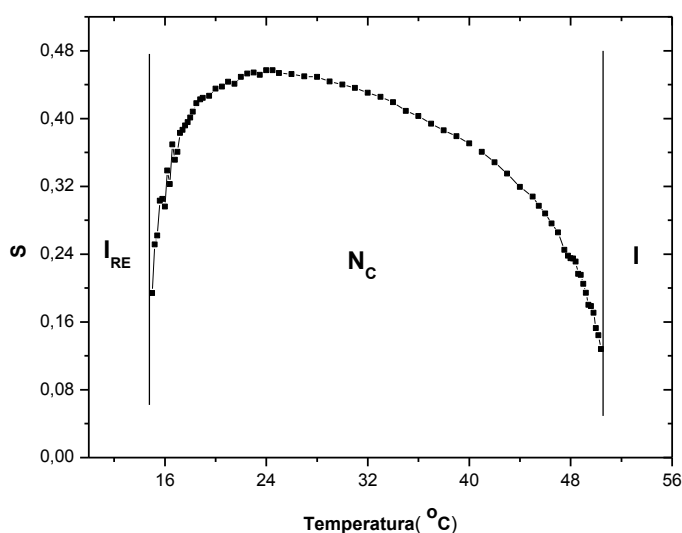


Figura 21.4 (a) - Dependência da temperatura do parâmetro de ordem escalar para a fase N_C entre duas fases isotrópicas, calculado, através dos dados da razão dicróica para medidas em $\lambda = 550 \text{ nm}$ (Sistema KL).

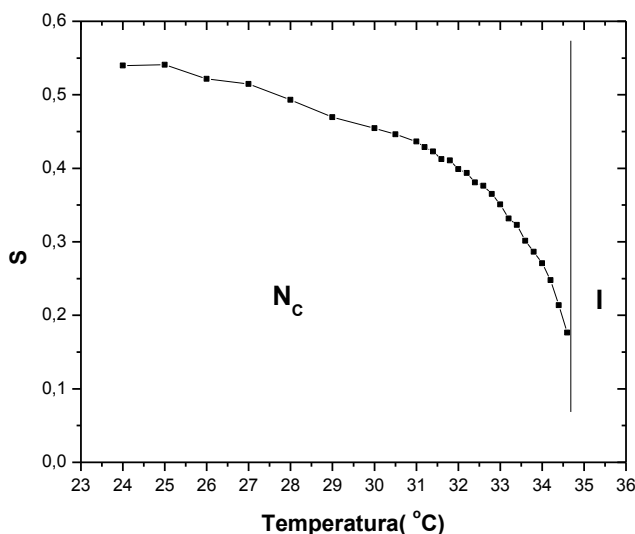


Figura 21.4 (b) - Dependência da temperatura do parâmetro de ordem escalar para a fase N_C , calculado através dos dados da razão dicróica para medidas em $\lambda = 589 \text{ nm}$ (Sistema SDS).

Analisando a figura acima nota-se que os valores medidos de S são menores que os dos cristais líquidos nemáticos termotrópicos, no entanto, estes resultados estão consistentes com o tipo de sistema de agregados de moléculas, as quais podem formar uma matriz nemática menos uniforme que as dos termotrópicos. Assim, é verdade que esse resultado é coerente para um sistema de moléculas anfifílicas em aglomeração, como o caso específico da fase N_C .

O decréscimo observado experimentalmente para S em função da temperatura pode ser considerado como uma evidência das interações dos agregados. Como nesse caso, os agregados micelares são formados por moléculas com grupos iônicos na periferia (que as tornam solúveis em água), interações do tipo agregado-agregado podem desempenhar um papel importante na estabilidade e na ordem dos cristais líquidos liotrópicos, como sugerido por modelos tóricos desenvolvidos para sistemas similares [80-82].

Além do exposto acima, o parâmetro de ordem S na região do domínio da fase nemática pode ser encontrado também a partir dos coeficientes de absorção e de medidas de índice de refração. Este parâmetro de ordem é dada pela Eq. 17 (capítulo 2).

O parâmetro de ordem S , em valor absoluto, é obtido através da Eq. 17, levando em conta os valores experimentais de coeficientes de absorção (k_{\parallel} e k_{\perp}) e os índices de refração (n_{\parallel} e n_{\perp}).

A Figura 22.4 mostra o parâmetro de ordem S em função da temperatura no intervalo da fase N_C , para o sistema KL e SDS, respectivamente.

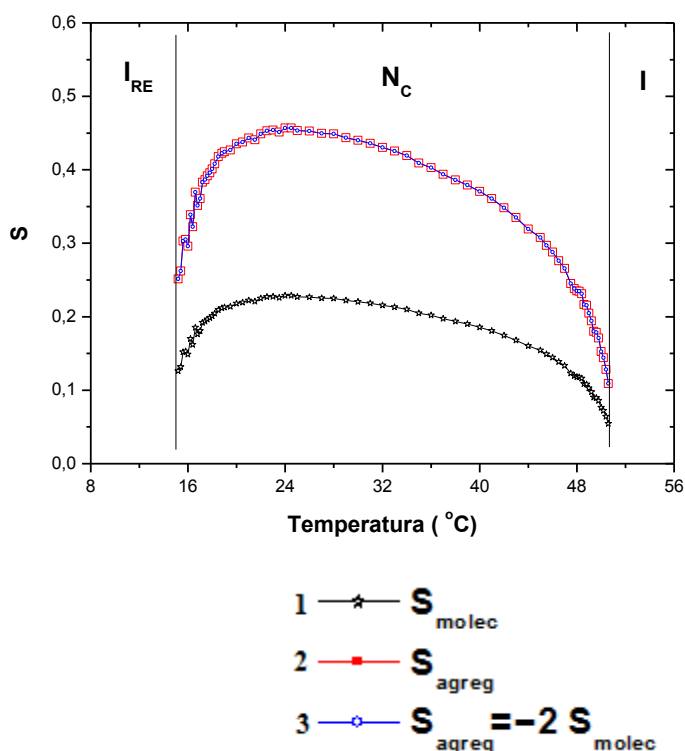


Figura 22.4 (a). Dependência da temperatura do parâmetro de ordem escalar para a fase N_C , calculada para o Sistema KL, com medidas feitas em $\lambda = 550$ nm. (1) Obtido através da Eq. 17 e levando em conta os valores experimentais de coeficientes de absorção (k_{\parallel} e k_{\perp}) e os índices de refração (n_{\parallel} e n_{\perp}) (estrela). (2) Através dos dados da razão dicrótica, considerando os valores experimentais dos coeficientes de absorção (k_{\parallel} e k_{\perp}) e utilizando a Eq. (28) (quadrado). (3) Utilizando a relação $S_{agreg} = -2 S_{molec}$ (círculo).

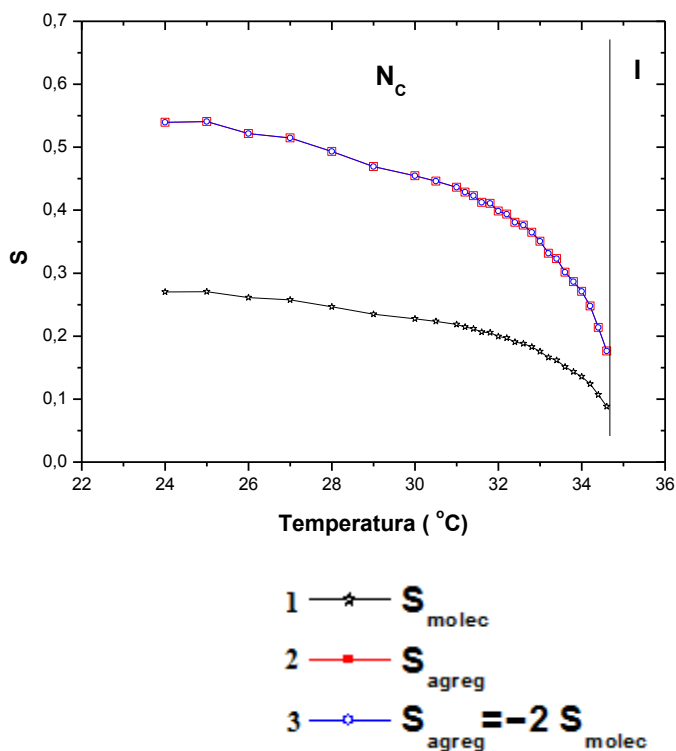


Figura 22.4 (b) - Dependência da temperatura do parâmetro de ordem escalar para a fase N_C , calculada para o Sistema SDS, com medidas feitas em $\lambda = 589$ nm. (1) Obtido através da Eq. 17, levando em conta os valores experimentais de coeficientes de absorção (k_{\parallel} e k_{\perp}) e os índices de refração (n_{\parallel} e n_{\perp}) (estrela). (2) Através dos dados da razão dicrótica, considerando os valores experimentais dos coeficientes de absorção (k_{\parallel} e k_{\perp}) e utilizando a Eq. (28) (quadrado). (3) Utilizando a relação $S_{agreg} = -2 S_{molec}$ (circulo).

Nota-se que as tendências das curvas experimentais obtidas para o parâmetro de ordem S , utilizando as Eq. (28) e (17), são semelhantes, como mostrado nas Figuras 21.4 e 22.4. No entanto, a diferença entre elas é observada apenas em magnitude, em que o parâmetro de ordem $S_{m\acute{a}x}$ determinado através da equação (28) é cerca de duas vezes maior que a obtida via equação (17), conforme mostrado na Figura 20.4. Esse resultado experimental é previsto a partir do ponto de vista teórico [83]. O parâmetro de ordem S , dado pela Eq. (17), corresponde ao parâmetro de ordem das moléculas S_{molec} , enquanto o parâmetro de ordem S definido pela Eq. (28) refere-se ao parâmetro

de ordem para um sistema de agregados moleculares ou micelar (S_{agreg}). Nesse contexto, a relação $S_{agreg} = -2 S_{molec}$ foi encontrada teoricamente e verificada neste trabalho experimentalmente [83].

Foram aqui realizados estudos do coeficiente de absorção e do parâmetro de ordem através da técnica de espectrofotometria, no domínio da fase nemática calamítica e nas proximidades das transições de fase das misturas liotrópicas KL/D_eOH/D₂O e SDS/D_eOH/D₂O. Os resultados revelam que os coeficientes de absorção desempenham uma função associada com a característica da forma micelar do meio liotrópico nemático. Este estudo experimental apresenta a primeira investigação do coeficiente de absorção e do dicroísmo linear nessas sequências de fases. A conexão entre os parâmetros de ordem (S_{agreg} e S_{molec}) é verificada por esses dados experimentais. A técnica experimental utilizada aqui é realmente uma ferramenta muito útil para investigar quantitativamente os parâmetros mencionados. Como observação final, pode-se mencionar que esses resultados podem estimular novas investigações focadas em outros materiais de cristal líquido ou fluidos complexos, especialmente com a adição de corantes ou sondas.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com o desenvolvimento deste trabalho traduzem o que se pode dizer sobre uma busca por melhorias na eficiência de respostas que envolvem inúmeras questões sobre os cristais líquidos liotrópicos, em específicos os nemáticos. Com isso, permitiram a compreensão de importantes parâmetros relacionados à ordem orientacional e mesmo à estrutura desses materiais.

Uma das questões desta tese visou à identificação do ponto de transição da fase biaxial para a fase nemática calamítica, reportada na literatura por Yu e Saupe [28], em uma sequência de fases da mistura liotrópica KL/D_eOH/D₂O. Este estudo experimental apresenta a primeira investigação óptica desse importante ponto de transição. Os resultados obtidos são consistentes com a ocorrência de uma fase nemática biaxial entre as duas fases nemáticas uniaxiais relatada na literatura de cristal líquido. Por outro lado, este trabalho investiga essa importante fase nemática em misturas liotrópicas, focando o meio da fase biaxial. Com os resultados, chegou-se a uma conclusão muito importante para os cristais líquidos liotrópicos, pois as informações obtidas dão indícios de que o meio biaxial para uma determinada concentração e temperatura exhibe duas fases biaxiais do ponto de vista óptico, uma N_B^+ e outra N_B^- . Com isso, conclui-se que há uma transição de fase no meio biaxial.

Outros resultados complementares dizem respeito aos índices de refração das sequências de fases apresentadas pela mistura liotrópica, SDS/D_eOH/D₂O. O resultado principal deste estudo é a determinação do comportamento dos índices de refração em função da temperatura, em três sequências de fases apresentadas pela mistura liotrópica SDS/D_eOH/D₂O. Essas sequências de fases exibem uma coexistência de fases nemáticas uniaxiais ($N_D + N_C$) e para valores específicos de razões molares: decanol / anfifílico e água / anfifílico apresentam uma região biaxial, a qual já foi relatada na literatura por P. O. Quit [31].

Também foi objeto de estudo a anisotropia da absorção (dicroísmo linear) da fase nemática calamítica (N_C). Esse estudo foi realizado na fase N_C entre duas fases isotrópicas para a mistura KL/D_eOH/D₂O e para a mistura SDS/D_eOH/D₂O,

na sequência de fases $N_C \rightarrow I$. De acordo com os resultados da anisotropia da absorção da luz, os planos das moléculas anfífilas estão em média perpendiculares ao eixo do agregado (micela), logo, perpendicular ao diretor da fase nemática.

Foram determinados os coeficientes de absorção paralelo (k_{\parallel}) e perpendicular (k_{\perp}) e suas respectivas dependências com a temperatura. Os valores desses parâmetros ópticos são da ordem de 10^{-6} , no comprimento de onda de máxima absorção. Além disso, foi encontrada uma anisotropia ($\Delta k = k_{\parallel} - k_{\perp}$) negativa, ou seja, $k_{\parallel} < k_{\perp}$ mostrando claramente que, para a fase N_C , a luz é mais absorvida com incidência perpendicular do que paralela. O fato de uma anisotropia negativa mostra que, na fase N_C , o momento de dipolo de transição é perpendicular ao eixo da micela. Isso significa que o momento de dipolo está no plano da molécula anfífila e é radial ao eixo dos agregados (eixo micelar).

Com os dados de absorção, foi determinada a razão dicróica e conseqüentemente o parâmetro de ordem escalar da fase N_C em função da temperatura. Para a mistura liotrópica KL/D_eOH/D₂O, o valor encontrado para o parâmetro de ordem em 25°C e um comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda = 550$ nm) que corresponde o valor máximo do parâmetro de ordem $S_{m\acute{a}x} = 0,45$ para a fase N_C . Enquanto que para a mistura liotrópica SDS/D_eOH/D₂O, o valor encontrado para o parâmetro de ordem em 25°C e um comprimento de onda de máxima absorção ($\lambda = 589$ nm) corresponde ao valor máximo do parâmetro de ordem é $S_{m\acute{a}x} = 0,54$ para a fase N_C .

Os resultados revelam que os coeficientes de absorção desempenham uma associação com a característica da forma micelar do meio liotrópico nemático. Este estudo experimental apresenta a primeira investigação do coeficiente de absorção e do dicroísmo linear nessas sequências de fases. A relação entre os parâmetros de ordem (S_{agreg} e S_{molec}) é verificada por esses dados experimentais.

No próprio desenvolvimento deste trabalho, surgiu uma possibilidade de empregar o mesmo procedimento de medida e a técnica de espectrofotometria com luz polarizada para determinar o comportamento dos coeficientes de absorção, k_{\parallel} e k_{\perp} , em uma fase nemática discótica obtida a partir de misturas

liotrópicas. Seria conveniente e interessante para uma continuação deste trabalho empregar essa técnica na região do ultravioleta. Esse procedimento, além de trazer mais informações sobre o comportamento dos coeficientes de absorção, pode contribuir para uma avaliação sobre as possíveis transições eletrônicas que porventura possam ocorrer em um cristal líquido nemático liotrópico e comparar com os termotrópicos. Além disso, pode ser interessante fazer um estudo sobre esses e outros sistemas micelares dopados com uma sonda. Como exemplo, pode ser citado o DPH (1,6-difenil-1,3,5-hexatrieno), o qual é muito conhecido na literatura, porém há ainda muito que aprender sobre a influência dessa sonda em agregados micelares, sobretudo os nemáticos.

Na formação dos agregados micelares, estudos da caracterização dos espectros de absorção em função da cinética de mudanças de concentração seriam também interessantes, uma vez que os monômeros têm movimentos muito rápidos, o que pode ser útil em termos do estudo comparativo com outros sistemas. Também em termos de possíveis análises futuras, seria relevante considerar misturas liotrópicas biológicas de compostos fármacos, conjuntamente com as misturas liotrópicas já estudadas. Seria igualmente viável fazer a caracterização das propriedades ópticas e compará-las entre si, recorrendo a fundamentos teóricos para entender a dinâmica do diretor de uma amostra desses materiais sobre orientação.

Outra ideia é estudar membranas dopadas com cristais líquidos utilizadas para aplicações tecnológicas. Com isso, entender e investigar a influência das propriedades físicas dos cristais líquidos, em termos de concentração relativa, sobre as propriedades ópticas das membranas. Entendendo o mecanismo das reações que ocorrem nesses sistemas, pode ser estendido para sistemas de agregados micelares, como é o caso dos cristais líquidos liotrópicos. Tal informação é importante no que diz respeito a possíveis aplicações tecnológicas utilizando esses sistemas. Deve-se mencionar ainda, que para as análises e uso de técnicas que podem ser necessárias para a caracterização estrutural microscópica desses materiais, poderia esclarecer também a natureza da estrutura micelar da fase nemática liotrópica uniaxial no interior de uma membrana. Além disso, os surfactantes são utilizados como agentes direcionadores de estrutura na obtenção de materiais porosos ordenados, os

quais possuem aplicações diretas em catálise, adsorção, separação, óptica, eletrônica e sensores. Do ponto de vista das aplicações, com o decorrer do tempo novas tecnologias baseadas nos princípios fundamentais desses materiais serão desenvolvidas. Do ponto de vista da ciência básica, esses materiais colocam questões fundamentais que podem auxiliar na compreensão mais detalhada da estrutura dos próprios cristais líquidos liotrópicos.

REFERÊNCIAS

- [1] Maurice Kléman, Oleg D. Lavrentovich, *Soft Matter Physics: an introduction*, Springer, (2003).
- [2] D. Levy, C.J. Serna and J.M. Otón, *Mater. Lett.* **10**, 470 (1991).
- [3] B. E. A. Saleh and M. C. Teich. *Fundamentals of Photonics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1991).
- [4] A E Miroshnichenko, E Brasselet, D. O. Krimer and Yu S Kivshar, *J. Opt.* **12**, 124006 (2010).
- [5] By Mary O' Neill and Stephen M. Kelly, *Adv. Mater.*, **14**, 15 (2003).
- [6] Pieter J. M. Vanbrabant, Nathalie Velthoven-Dessaud, Jan F. Strömer and Kristiaan Neyts, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 261112 (2008).
- [7] Oleg D. Lavrentovich, *Liquid Crystals*, In *Encyclopedia of Mathematical Physics*, Elsevier, (2006).
- [8] D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, *Physical Properties of Liquid Crystals* H.W. Spiess, V Vill (Eds.) (1999).
- [9] Joseph R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Third Edition, Springer, Singapore (2006).
- [10] Vladimir G. Bordo and Horst-Günter Rubahn, *Optics and Spectroscopy at Surfaces and Interfaces*, WILEY-VCH, (2005).
- [11] J. Michl and E.W. Thulstrup, *Spectroscopy of Polarised Spectroscopy*, VCH Book, (1995).
- [12] Peter J. Collings, Jay S, Patel, *Handbook of Liquid Crystal Research*, Oxford University Press, (1997).
- [13] Yu. A. Nastishin, H. Liu, T. Schneider, V. Nazarenko, R. Vasyuta, S. V. Shiyanovskii, and O. D. Lavrentovich, *Phys. Rev. E* **72**, 041711 (2005).
- [14] P.G. de Gennes and J. Prost, *The physics of liquid crystals*, 2nd edition, Oxford University Press, (1993).
- [15] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, 2nd edition, Cambridge University Press, (1992).
- [16] P. A. Winsor. *Binary and multicomponent solutions of amphiphilic compounds*. *Chem. Rev.*, **68**, 1 (1968).
- [17] P. J. Collings and M. Hird. *Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics*. Taylor & Francis, Bristol, PA, (1997).

- [18] R. G. Laughlin. *The aqueous phase behavior of surfactants*. In Colloid Science, volume 6. Academic Press, London, (1996).
- [19] B. J. Forrest and L. W. Reeves. New lyotropic liquid crystals composed of finite nonspherical micelles. *Chem. Rev.*, **81**, 1 (1981).
- [20] A. A. Vedenov and E. B. Levchenko *Sov. Phys. Usp.* **26**, 9 (1983).
- [21] Mukerjee P., Mysels K. J., *Critical micelles concentration of aqueous surfactant systems*, Washington, (1975).
- [22] Fendler, J. H., *Membrane mimetic chemistry*, John Wiley Ed., New York, (1992).
- [23] J. Lydon, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **8**, 480 (2004).
- [24] J. M. Seddon, *Biochim. et Biophys. Acta.*, **1031**, 1(1990).
- [25] John Lydon, *Current Opinion in Colloid and Interface Science* **8**, 480 (2004)
- [26] Shin Chen-Shyr, R. Alben, *J. Chem. Phys.*, **57**, 3055, (1972).
- [27] Gabriela Burducea, *Lyotropic Liquid Crystals I. Specific Structures, Romanian Reports in Physics*, **56** 66 (2004).
- [28] L. Y. Yu and A. Saupe, *Phys. Rrev. Lett.* **45**, 1000 (1980).
- [29] Y. Galerne, J.P. Marcerou, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2109 (1983).
- [30] A. M. Figueiredo Neto, Y. Galerne, and L. Liebert, *J. Phys. Chem.*, **89**, 3939 (1985)
- [31] Quist, P., *Liq. Cryst.*, **18**, 623 (1995).
- [32] Peter Atkins and Julio de Paula. *Physical Chemistry*, 7th Edition. W.H. Freeman and Company, (2002).
- [33] Vladimir G. Bordo and Horst-Günter Rubahn, *Optics and Spectroscopy at Surfaces and Interfaces*, WILEY-VCH, (2005).
- [34] E. Ghomaschi, A. Ghanadzadeh, et al., *Spectrochim. Acta, Part A* **47**, 211 (1991).
- [35] G. Meier, E. Sackmann, J.G. Grabmaier, *Application of Liquid Crystals*, Springer Verlag, BerlinHeidelberg, (1975).
- [36] G. B. Arfken and H. J. Weber. *Mathematical Methods for Physics*. Academic Press, San Diego, fourth edition, 1995.

- [37] David J. Griffiths. *Introduction to Electrodynamics*. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, third edition, 1999.
- [38] M. Born and E. Wolf, *Principles of optics*, Cambridge Press, 7th ed. (1999).
- [39] V.R. Horowitz, L.A. Janowitz, A.L. Modic, P.A. Heiney, and P.J. Collings, *Phys. Rev. E*, **72**, 041710 (2005).
- [40] Peter J. Collings, Susan I. Goss e James R. McOll, *Phys. Rev. A* **11**, 684 (1975).
- [41] Boiko O.P., Vasyuta R.M., Semenyshyn O.M., Nastishin Yu. A. and Nazarenko V.G. *Ukr. J. Phys. Opt.* **9**, (2008).
- [42] O. P. Boiko, R. M. Vasyuta, V. G. Nazarenko, V. M. Pergamenshcik, Yu. A. Nastishin and O. D. Lavrentovich, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **467**, 181 (2007).
- [43] John L. West, Gregory R. Magyar, Jack R. Kelly S. Kobayashi, Y. Iimura, and N. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 10 (1995).
- [44] A. Saupe, P. Boonbrahm, and L. J. Yu, *J. Chem. Phys.* **80**, 7 (1983).
- [45] Jaishri J. Naidu, Yun-Ju Bae, Kwang-Un Jeong, Seung Hee Lee, Shinwoong Kang, and Myong-Hoon Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **30**, (2009)
- [46] J. Eccher, A.R. Sampaio, R.C. Viscovini, G. Conte, E. Westphal, H. Gallardo, I.H. Bechtold, *J. of Mol. Liq.* **153**, 162 (2010).
- [47] H. Mukai, P. R. G. Fernandes, B. F. de Oliveira and G. S. Dias., *Phys. Rev. E*, **75**, 061704 (2007).
- [48] Saupe, A., *J. Coll. Interf. Sci.*, **58**, 549 (1977).
- [49] Arif Nesrullajev e Sener Oktik, *Cryst. Res. Technol.* **42**, 44 (2007).
- [50] Jeffrey M. Brake, Maren K. Daschner, Yan-Yeung Luk and Nicholas L. Abbott, *Science* **302**, 2094-2097 (2003).
- [51] Shin-Tson Wu, *Mat. Chem. and Phys*, **42**, 163 (1995).
- [52] Ingo Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, (2003).
- [53] Gonzalez, R. C. and Woods R. E., *Digital Image Processing*, 2^a ed New Jersey, Addison- Wesley, (1992).
- [54] Montrucchio B., Sparavigna A. and Strigazzi A. , *Liq.Cryst.* **24**, 841 (1998).
- [55] Montrucchio B., Sparavigna A., Tortova S., and Strigazzi A., *Liq.Cryst.* **25**, 613 (1998).

- [56] A. R. Sampaio, R. C. Viscovini and A. J. Palangana, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **408**, 45 (2004).
- [57] A. R. Sampaio, R. C. Viscovini, P. R. G. Fernandes and A. J. Palangana, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **422**, 57 (2004).
- [58] E. E. Wahlstrom. *Cristalografia Óptica*. Ao Livro Técnico S. A., Rio de Janeiro, (1969).
- [59] Shin-Tson Wu, C.-S. Hsu and K.-F. Shyu, *Appl. Phys. Lett.*, **74** 18 (1999)
- [60] TEIXEIRA DIAS, J. C. *Espectroscopia Molecular, Fundamentos, Métodos e Aplicações*. Manuais Universitários. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, (1986).
- [61] Omelchenko M. M., Boiko O. O., Nazarenko V. G., Nastishin Yu. A. and Vlokh R. O. *Ukr. J. Phys. Opt.* **8**, 1 (2007).
- [62] Amaral, L. Q. e Marcondes Helene, M. E., *J. Phys. Chem.*, **92**, 6094 (1988).
- [63] W. S. Braga, N. M. Kimura, D. D. Luders, A. R. Sampaio, P. A. Santoro and A. J. Palangana, *Eur. Phys. E* **24**, 247 (2007).
- [64] P. A. Santoro, Dissertação, *Medidas de Índice de Refração em uma Fase Nemática Calamítica*, Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Paraná (2002).
- [65] P. Toledano, A. M. F. Neto, V. Lorman, B. Mettout, V. Dmitriev, *Phys. Rev.*, E **52**, 5040, (1995).
- [66] P.A. Santoro, A.R. Sampaio, H.L.F. da Luz, A.J. Palangana, *Phys. Lett. A* **353**, 512 (2006).
- [67] D.A. Oliveira, D.D. Luders, G.P. Souza, N.M. Kimura, A.J. Palangana, *Cryst. Res. Technol.* **44**, 1255 (2009).
- [68] R. de F. Turchiello and E. A. Oliveira, *Phys. Rev. E* **65**, 1618 (1996).
- [69] K. Radley, L. W. Reeves, and A. S. Tracey, *J. Phys. Chem.* **80**, 174 (1976).
- [70] A. Nesrullajev and S. Oktik, *Crist. Res. Technol.* **42**, 44 (2007).
- [71] A. J. Palangana, M. Simoes, O. R. dos Santos, and F. S. Alves, *Phys. Rev. E* **67**, 030701 (2003).
- [72] E. Govers, G. Vertogen, *Phys. Rev. A* **30**, 1998 (1984).
- [73] Y. Galerne, A.M. Figueiredo Neto, L. Liébert, *Phys. Rev. A* **3**, 4047 (1985).

- [74] A. A. de Melo Filho, A. Laverde Jr., F.Y. Fujiwara, *Langmuir* **19**, 1127 (2003).
- [75] P.O. Quist, B. Halle, I. Furo, *J. Chem. Phys.* **96**, 3875 (1992).
- [76] P.A. Santoro, J.R.D. Pereira, A.J. Palangana, *Phys. Rev. E* **65**, 057602 (2002).
- [77] Shin-Tson Wu, Elena Ramos and Uirich Finkenzeller, *J. Appl. Phys.* **68**, 1 (1990).
- [78] John L. West, Gregory R. Magyar, Jack R. Kelly S. Kobayashi, Y. Iimura, and N. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* **67** 10 (1995).
- [79] A. Ghanadzadeh, M.S. Zakerhamidi, *Journal of Molecular Liquids* **109**, 149 (2004).
- [80] T. Beica, R. Moldovan, M. Tintaru, I. Enache and S. Frunza, *Cryst. Res. Technol.* **39**, 151 (2004).
- [81] I.I. Potemkin, R.E. Limberger, A.N. Kudlay, and A.R. Khokhlov, *Phys. Rev. E.* **66**, 011802 (2002).
- [82] I.I. Potemkin and A.R. Khokhlov, *J. Chem. Phys.* **120**, 10848 (2004).
- [83] Peter J. Collings, Susan I. Goss e James R. McOll, *Phys. Rev. A* **11**, 684 (1975).

APÊNDICE

Artigos publicados e submetido

1 - M. Simoes, M. Pazetti, S. M. Domiciano, D. A. Oliveira and A. J. Palangana, Reentrant isotropic-nematic phase transition, *Phys. Rev. E* **78**, 022702 (2008).

2 - D.A. Oliveira, D.D. Luders, G.P. Souza, N.M. Kimura, A.J. Palangana, An optical microscopy study of the biaxial - calamitic nematic lyotropic phase transition, *Cryst. Res. Technol.* **44**, 1255 (2009).

3 - G. P. Souza, D. A. Oliveira, D. D. Luders, N. M. Kimura, M. Simões and A. J. Palangana, An analogy between biaxial crystal and biaxial nematic lyotropic phase, *J. Mol. Liq.* **156**, 184 (2010).

4 - D. A. Oliveira, A. J. Palangana, and L. Q. Amaral, Discotic Nematic - Calamitic Nematic Phase Transition in Sodium Dodecyl (lauryl) Sulphate - Decanol - D₂O, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **547**, 195, (2011).

5 - Absorption coefficient and order parameter in a reentrant isotropic-calamitic nematic phase transition. (Submetido).

ANEXOS

Reentrant isotropic-nematic phase transitionM. Simões,^{1,*} M. Pazetti,¹ S. M. Domiciano,¹ D. A. Oliveira,^{2,3} and A. J. Palangana²¹*Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Campus Universitário, 86051-990-Londrina, Paraná, Brazil*²*Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900-Maringá, Paraná, Brazil*³*Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão, 87301-006-Campo Mourão, Paraná, Brazil*

(Received 28 April 2008; published 7 August 2008)

This work aims at a geometrical semimicroscopic model to study the reentrant isotropic-nematic phase transition. It will be assumed that the micellar change of shape in lyotropics can be understood as the deformation of an ellipsoid which is assumed to have the idealized form of a micelle. It will be shown that such deformation is characterized by two kinds of quantities. The first one, which is a scalar determined by the ellipsoidal eccentricity, gives the intensity of the ellipsoidal deformation. The second one, which has a tensorial nature, describes the spatial distribution of such deformation and is proportional to the tensorial nematic order parameter. We construct the invariants of such deformation and couple it with the orientational order parameter to study the reentrant isotropic–nematic phase transition. We determine the thermodynamical characteristics of this phase transition and shown that it is a second-order phase transition. By comparing the theory so constructed with the experimental data, the parameters of the model will be determined.

DOI: [10.1103/PhysRevE.78.022702](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.78.022702)

PACS number(s): 64.70.M–, 61.30.Cz, 64.60.De

I. INTRODUCTION

The diversity of phases and structures found in liquid crystal materials makes them ideal substances to study phase transitions [1]. Continuous and noncontinuous phase transitions have been found on them and, sometimes, unexpected phase transitions are observed on their sequence of phases, in particular on the so-called reentrant phases. In this way, configurations apparently more symmetric occur as the temperature is reduced, insinuating the violation of one of the basic laws of nature where a decrease of the temperature would be followed by a decrease of the entropy, not by an increase [2]. Such (apparently) contradictory outcomes are found in lyotropic liquid crystal (LLC) materials [3,4]. In this LLC system, the classical isotropic (I) phase is observed at high temperatures as well as a reentrant isotropic (I_{RE}) phase at lower temperatures. Between these two limiting isotropic phases an important sequence of phase transitions can be found, including the discotic nematic (N_D), the biaxial nematic (N_B), and the calamitic nematic (N_C). All of them have been subject to experimental and theoretical studies by several authors [5–16], with special attention to the biaxial nematic and reentrant phases. Using experimental data, of order parameter and density, a comparison between the nature of the two nematic-isotropic phase transitions present in the above sequence of phases has been made [12,17]. The nonusual aspect of these transitions follows from the fact that, under normal conditions, the N_C – I phase transition would be expected to be a consequence of the random thermal fluctuations that, due to the temperature increase, becomes large enough to overcome the molecular orientation, annulling their global coherent alignment [1]. However, as such a mechanism cannot be responsible for the N_C – I_{RE} phase transition, which occurs with the reduction of the temperature, this reentrant phase transition must result from another

mechanism [7,18]. Nowadays, it is accepted that the lyotropic micellar change of form is the cause of the N_C – I_{RE} transition; with the temperature reduction, the micellar anisotropic form of the lyotropic system is reduced to a point in which it is not enough to sustain an ordered nematic phase. Our aim here is to provide a mean-field theory which explains how this micellar shape transformation alters the stability of the nematic phase, and propose how such a mechanism is coupled with the micellar orientation.

Some time ago, the high temperature of the N_C – I phase transition was found to be essentially different from the lower temperature of the N_C – I_{RE} phase transition. While the N_C – I transition has the usual behavior of the nematic-isotropic phase transition, a first-order phase transition with a very small latent heat gap [1], the N_C – I_{RE} transition, seems to be a second-order phase transition and, furthermore, presents a critical exponent which is different from the higher temperature one [9,12,17]. We will construct here a pseudomicroscopic theory which provides a fundament to these facts. Such theory will follow from a previous study of the micellar deformation [19] and it will provide a description of how the anisotropic form of the micelles is coupled with its orientation. It will be shown that the lyotropic micellar deformation is in fact a tensor, whose intensity is measured by the ellipsoidal eccentricity and the directional components are given by the nematic order parameter tensor. As a consequence of this approach we will demonstrate that the N_C – I_{RE} phase transition is in fact a second-order phase transition. We will construct a Landau [1,20] mean-field theory which, as usual, cannot be used to determine the exact values of the critical exponents but, nonetheless, it will provide solid evidence that they may not be equal.

II. FUNDAMENTALS

Recently, a geometrical model has been introduced to compute the elastic constants of a nematic liquid crystal [19]. One important aspect of this model is that it can be used to

*simoes@uel.br

provide a pseudomicroscopic interpretation to the micellar deformation in lyotropic liquid crystals. Namely, by considering a three-dimensional quadratic form, $A_{ij}x_i x_j = cte$, where the matrix A_{ij} characterizes an ellipsoid if it has a set of real and positive eigenvalues. Its eigenvectors correspond to the ellipsoid semiaxis directions and the eigenvalues to its lengths. It has been found [19] that when the de Gennes [1] prescription to construct microscopic order parameters is applied to A_{ij} , the resulting order parameter $D_{ij} = A_{ij} - \delta_{ij} \text{Tr}(A_{ij})/3$ can be interpreted as a micellar deformation; it measures how an ellipsoid differs from a sphere. For the uniaxial case, the corresponding micellar deformation is given by

$$D_{ij} = \frac{e}{1-e} \left(\frac{1}{3} \delta_{ij} - n_i n_j \right), \quad (1)$$

which reveals that the deformation of the micelles, conduced by the change of micellar eccentricity (e), is coupled with a tensor, which is formally identical with the orientation order parameter $Q_{ij} = \delta_{ij}/3 - n_i n_j$ of the uniaxial nematic phase, where \vec{n} is the direction of the main direction axis of a uniaxial ellipsoid. Of course, in the context of a geometrical interpretation of the micellar geometry, Q_{ij} is a spatial measure of the micellar deformation. Nevertheless, taking the proper statistical averages to define a macroscopic order parameter and to describe the deformation of the micelles, the proper macroscopic order parameter has been shown to be given by $D_{ij} = DSQ_{ij}$, where $D = e/(1-e)$, S is the scalar order parameter, and Q_{ij} is the macroscopic order parameter where now \vec{n} is the director.

In order to construct the free energy determined by this order parameter we need to calculate the invariants determined by D_{ij} . By adopting the usual prescription which assures that it is enough to consider the trace of the order parameter, we arrive at

$$\begin{aligned} t_1 &= \text{Tr}(D_{ij}) = 0, \\ t_2 &= \text{Tr}(D_{ik}D_{kj}) = \frac{2}{3}D^2S^2, \\ t_3 &= \text{Tr}(D_{ik}D_{kl}D_{lj}) = -\frac{2}{9}D^3S^3, \\ t_4 &= \text{Tr}(D_{ik}D_{kl}D_{lm}D_{mj}) = \frac{2}{9}D^4S^4. \end{aligned} \quad (2)$$

Consequently, to study the deformation of the micelles, the free energy F_d can be expressed by

$$F_d = a_1 t_1 + a_2 t_2 + a_3 t_3 + a_4 t_4 = -a_2 D^2 S^2 - a_3 D^3 S^3 + a_4 D^4 S^4, \quad (3)$$

where a_2 , a_3 , and a_4 are the Landau phenomenological coefficients [20]. This free energy describes the deformation of the micelles; if we want to describe the orientational order of the nematic material we must use the usual free energy F_o [1],

$$F_o = -b_2 S^2 + b_3 S^3 + b_4 S^4. \quad (4)$$

In this context, if we want to study the coupling between the micellar deformation and its orientation, we must consider the total free energy, $F = F_d + F_o$,

$$F = -c_2 S^2 - c_3 S^3 + c_4 S^4, \quad (5)$$

where $c_2 = a_2 D^2 + b_2$, $c_3 = a_3 D^3 - b_3$, and $c_4 = a_4 D^4 + b_4$.

This result shows how the Landau coefficients of the expansion of the free energy in terms of the order parameter S are the functions of the micellar eccentricity through the parameter D . Consequently, to study the coupling between the deformation of the micelles and its orientational order, the free energy to be studied is the one given by Eq. (3).

III. RESULTS AND DISCUSSION

With the free energy stated, Eq. (5), the N_C - I_{RE} phase transition can be carefully considered. Along the nematic phase and for temperatures below the N_C - I phase transition point, Eq. (5) gives the following expression for the order parameter:

$$S = \frac{3c_3 + \sqrt{9c_3^2 + 32c_2c_4}}{8c_4}, \quad (6)$$

where, according to Landau, c_2 would be proportional to the temperature (T) in the range of the N_C phase. Making $c_2 = -[\alpha 9c_3^2/(32c_4)]\theta$, where $\theta = \Delta T + T_c$ and T_c is the calamitic nematic-isotropic (or reentrant isotropic) transition temperature, we arrive at

$$S = \frac{3c_3}{8c_4} (1 + \sqrt{1 - \alpha\theta}). \quad (7)$$

By substituting the values found in Eq. (5) in this equation we arrive at

$$S = \frac{3a_3}{8(a_4 D^4 + b_4)} \left(D^3 - \frac{b_3}{a_3} \right) (1 + \sqrt{1 - \alpha\theta}). \quad (8)$$

A straightforward substitution of this equation on the free energy given by Eq. (3) gives

$$F = -\frac{27a_3^4 \left(D^3 - \frac{b_3}{a_3} \right)^4}{4096(a_4 D^4 + b_4)^4} [8 - 3\alpha\theta(4 - \alpha\theta) + 8(1 - \alpha\theta)^{3/2}], \quad (9)$$

which shows that this free energy presents a change in the ground-state configuration (from $S=0$ to $S \neq 0$), when two conditions are fulfilled,

$$\theta < \frac{8}{9\alpha} \quad \text{and} \quad D > \sqrt[3]{\frac{b_3}{a_3}}, \quad (10)$$

which reveals the existence of two phase transition points. The first one is attained when $\theta < 8/9\alpha$ and describes the usual N_C - I first-order phase transition, which occurs with a discontinuity in S , given by

$$\Delta S = \frac{3a_3}{8(a_4 D^4 + b_4)} \left(D^3 - \frac{b_3}{a_3} \right) (1 + \sqrt{2}). \quad (11)$$

The other phase transition is a continuous phase transition, occurring when $D \rightarrow \sqrt[3]{b_3/a_3}$ and, according to Eq. (8), it happens without a gap in the value of S . As D is entirely

determined by the micellar eccentricity, this last transition would be the N - I_{RE} second-order reentrant phase transition [21,22]. Furthermore, the free energy equation (2), determining the thermal behavior of e , reveals that it would have a thermal dependence given by a usual Landau theory, which would have the canonical form

$$D = d\sqrt{\theta - T_c}. \quad (12)$$

As a consequence of this study, the temperature dependence of the order parameter would be given by

$$S = \frac{3a_3}{8[a_4^4 d^4 (\theta - T_c)^2 + b_4]} \left(d\sqrt{\theta - T_c}^3 - \frac{b_3}{a_3} \right) (1 + \sqrt{1 + \alpha\theta}). \quad (13)$$

In order to compare this curve with the experimental result, we have used the optical birefringence (Δn) as a function of temperature, obtained as described in Refs. [9,12,13] near the N_C - I_{RE} and N_C - I phase transitions. This phase sequence, N_C - I_{RE} (11.0 °C) and N_C - I (47.0 °C), was determined by optical microscopy, optical refractometry, and optical conoscopy in a lyotropic mixture (concentration in weight percent) of potassium laurate (KL: 29.4), decanol (DeOH: 6.6), and water (64.0). The macroscopic order parameter (Δn) of the N_C phase can be related to the order parameter (S) by $\Delta n = \eta S$, where η is a normalization constant. The constant η is chosen in such a manner that the maximum of Δn corresponds to $\Delta n = 1$ and in this way, Eq. (13) can be rewritten as

$$S = A \frac{[(\sqrt{T + \epsilon + c})^3 - c^{3/2}]}{[d + (T + \epsilon + c)^2]} (b + \sqrt{1 - T}), \quad (14)$$

where $A = 3\sqrt{aa_3}/(8da_4)$, $b = 1/\sqrt{1 - t_o}$, $c^{3/2} = \alpha^{3/2}b_3/[d_3(1 - t_o)^{3/2}a_3]$, $d = -\alpha^2 b_4/[d_4(1 - t_o)^2 a_4]$, $\epsilon = (t_o - \alpha T_c)/(1 - t_o) - c$. We have linearly rescaled the temperature scale, $\theta = [(1 - t_o)T + t_o]/\alpha$, by choosing t_o in such a way that $T = 1$ corresponds to the last experimental data measured below the N_C - I , and $T = 0$ corresponds to the first measured experimental data above the N_C - I_{RE} phase transition. Furthermore, the parameter ϵ has been introduced to measure the distance from the first measured experimental data to the point of the N_C phase. The profile of the curve that we have obtained is shown in Fig. 1 along the N_C phase and near the N_C - I_{RE} and N_C - I phase transitions.

To sum up, we have proposed a geometric model to study the lyotropic micellar deformation and its coupling with the nematic orientation. With the invariants of this theory we have constructed a Landau model to study the corresponding thermal behavior and show that such a model predicts that the calamitic nematic-reentrant isotropic phase transition is a

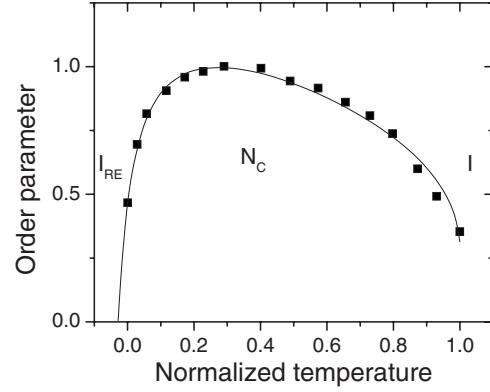


FIG. 1. Order parameter (rescaled birefringence) versus normalized temperature. The continuous curve gives the best fit of Eq. (14) obtained for the optical birefringence [9,12,13]. The values of the adjusted parameters are $A = 3.9 \pm 1.3$, $b = 0.33 \pm 0.05$, $c = 8.9 \pm 0.9$, $d = -784 \pm 34$, and $\epsilon = 0.03 \pm 0.02$. The errors on these parameters arise from adjusting parameters, are not experimental ones. I_{RE} , N_C , and I are the isotropic reentrant, calamitic nematic, and isotropic phases, respectively.

continuous phase transition, which is in accord with previous experimental observations, and the calamitic nematic-isotropic phase transition is a discontinuous transition, also in accord with the experimental observations. Furthermore, our model also predicted that the order parameter critical exponents of these two phase transitions would not be the same. Nevertheless, as the theory that we have elaborated is a mean-field theory, it is not necessary to compare the results of the present model with the experimental one, since we knew from the beginning that they would be different. It is very instructive to notice that even in a mean-field theory, these two critical exponents are distinct. The reason for this difference is straightforward. When we measure the orientational order parameter, we see from the theory that we have developed above that its dependence on the temperature would be the one expected by a usual Landau theory. Nevertheless, the free parameters present in S [a_3 in Eq. (8) of the present model] are functions of the micellar deformation D and, as long as this dependence is not linear, the corresponding critical exponent will be modified. We believe that the same will occur in the renormalization group approach to this problem.

ACKNOWLEDGMENTS

We are thankful to the Brazilian Agencies CAPES, Fundação Araucária (PR), and CNPq (PADCT) for the financial support of this work.

- [1] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed. (Clarendon Press, Oxford, 1993).
 [2] P. E. Cladis, Phys. Rev. Lett. **35**, 48 (1975).
 [3] L. J. Yu and A. Saupe, Phys. Rev. Lett. **45**, 1000 (1980).

- [4] A. M. Figueiredo Neto, L. Liébert, and Y. Galerne, J. Phys. Chem. **89**, 3737 (1985).
 [5] Y. Galerne and J. P. Marcerou, Phys. Rev. Lett. **51**, 2109 (1983).

- [6] Y. Galerne, A. M. Figueiredo Neto, and L. Liébert, *Phys. Rev. A* **31**, 4047 (1985).
- [7] M. J. de Oliveira and A. M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. A* **34**, 3481 (1986).
- [8] J. R. D. Pereira, A. J. Palangana, A. M. Mansanares, E. C. da Silva, A. C. Bento, and M. L. Baesso, *Phys. Rev. E* **61**, 5410 (2000).
- [9] P. A. Santoro, J. R. D. Pereira, and A. J. Palangana, *Phys. Rev. E* **65**, 057602 (2002).
- [10] A. R. Sampaio, A. J. Palangana, and R. C. Viscovini, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **408**, 45 (2004).
- [11] N. M. Kimura, P. A. Santoro, P. R. G. Fernandes, and A. J. Palangana, *Liq. Cryst.* **31**, 347 (2004).
- [12] M. Simões, A. de Campos, P. A. Santoro, and A. J. Palangana, *Phys. Lett. A* **333**, 120 (2004).
- [13] M. Simões, A. J. Palangana, L. R. Evangelista, W. S. Braga, and F. S. Alves, *Phys. Rev. E* **72**, 031707 (2005).
- [14] M. Simões, F. S. Alves, K. E. Yamaguti, P. A. Santoro, N. M. Kimura, and A. J. Palangana, *Liq. Cryst.* **33**, 99 (2006).
- [15] P. A. Santoro, A. R. Sampaio, H. L. F. da Luz, and A. J. Palangana, *Phys. Lett. A* **353**, 512 (2006).
- [16] W. S. Braga, N. M. Kimura, D. D. Luders, A. R. Sampaio, P. A. Santoro, and A. J. Palangana, *Eur. Phys. J. E* **24**, 247 (2007).
- [17] P. A. Santoro, H. L. F. da Luz, and A. J. Palangana, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **434**, 619 (2005).
- [18] C. Rosenblatt, *Phys. Rev. A* **34**, 3551 (1986).
- [19] M. Simões, A. de Campos, and D. Barbato, *Phys. Rev. E* **75**, 061710 (2007).
- [20] L. D. Landau, in *Collected Papers*, edited by D. Ter Haar (Gordon and Breach, New York, 1965).
- [21] J. P. McClymer, C. A. Oxborrow, and P. H. Keyes, *Phys. Rev. A* **42**, 3449 (1990).
- [22] H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (Oxford University Press, Oxford, 1971).

An optical microscopy study of the biaxial - calamitic nematic lyotropic phase transition

D. A. Oliveira^{1,2}, D. D. Luders¹, G. P. Souza¹, N. M. Kimura¹, and A. J. Palangana*¹

¹ Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, PR, Brazil

² Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão, 87301-006 - Campo Mourão, Paraná, Brazil

Received 5 June 2009, revised 8 September 2009, accepted 11 September 2009

Published online 25 September 2009

Key words discotic nematic, biaxial nematic, calamitic nematic.

PACS 61.30.-v, 64.70.M-, 64.70.mj, 61.30.St

Lyotropic nematic textures are investigated, using optical microscopy, near the reentrant isotropic (I_{RE}) - discotic nematic (N_D^-) - biaxial nematic (N_B) - calamitic nematic (N_C^+) - isotropic (I) phase transitions in a lyotropic mixture of potassium laurate, decanol and D_2O . The N_B , intermediate phase between the two uniaxial nematic ones, is characterized by optical birefringence measurements. In this way, using a polarizing microscope and a colour CCD digital camera, the $N_B - N_C^+$ phase transition is identified as well as the domain of the N_B phase and $N_D^- - N_B$ transition point in accordance with optical birefringence data.

© 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction

Biaxial nematic lyotropic phase has been the subject of extensive studies by several authors [1-10] from the onset of the 1980's. The uniaxial nematic phases have been shown to be prolate (calamitic - N_C^+) and oblate (discotic - N_D^-) micellar aggregates dispersed in water [11]. The $N_D^-(N_C^+)$ phase presents positive (negative) optical birefringence and negative (positive) anisotropy of diamagnetic susceptibility [1,12-14]. The biaxial nematic phase (N_B) appears to be an intermediate phase along the border between the two uniaxial nematic ones. From order parameter point of view, the N_B phase is characterized by a second-rank tensor and two macroscopic order parameters are required to describe the amount of order of this biaxial phase [15]. Optical experiments via conoscopic observation [1], optical birefringence [3] and refractive index measurements [8] were utilized to establish the existence of a biaxial nematic phase observed between the discotic and calamitic nematic phases for the potassium laurate, 1-decanol and D_2O lyotropic mixtures [1,3]. For a particular choice of temperature and concentration conditions of this lyotropic system, we found a rich sequence of phase transitions, reentrant isotropic (I_{RE}) - discotic nematic (N_D^-) - biaxial nematic (N_B) - calamitic nematic (N_C^+) - isotropic (I), determined by optical microscopy and optical birefringence measurements. These phase transitions were also studied by means of digital image processing [16]. The schlieren texture, characteristic of these nematic phases, is not stable in N_D^- phase and when observed with a polarizing microscope upon heating it transforms to a pseudoisotropic texture. On the other hand, the schlieren texture is more stable in N_B and N_C^+ phases [2,16] and in this way, the $I_{RE} - N_D^- - N_B$ and $N_C^+ - I$ transition points are easily identified through optical microscopy. On the contrary, the recognition of the transition point N_B to N_C^+ , by optical observations between schlieren textures, is difficult to read [2]. This phase sequence is investigated here via optical microscopy observation in a nematic sample uniformly aligned by a magnetic field and in particular the $N_B - N_C^+$ transition point. In this context on this work, through polarizing microscope and a colour CCD digital

* Corresponding author: e-mail: palanga@dfi.uem.br

camera, the $N_B - N_C^+$ phase transition is identified as well as the domain of the N_B phase and $N_D^- - N_B$ transition point in accordance with optical birefringence data.

2 Experimental

Nematic sample was prepared with the following concentrations [4,16] in weight percent: potassium laurate (KL : 25.30), decanol ($DeOH$: 6.24) and D_2O (68.46). The nematic phases were determined by optical microscopy and optical birefringence measurements that presents the following sequence: $I_{RE} - N_D^-$ (13.8 °C), $N_D^- - N_B$ (18.6 °C), $N_B - N_C^+$ (21.2 °C) and $N_C^+ - I$ (40.3 °C). Temperature dependences of optical birefringence, near the $N_D^- - N_B$ and $N_B - N_C^+$ phase transitions, were performed through Berek compensator [7,17]. The nematic sample was prepared in sealed planar glass cells (length 44 mm, width 12.5 mm and 0.2 mm of light path) from Hellma GmbH & Co. The laboratory frame axes are defined with the I -2 plane parallel to the boundary surfaces and 3 is the normal axis to biggest surface of sample cell with $I(2)$ parallel axis to the length (width) of the cells [18]. Homeotropic alignment of the discotic nematic sample was performed by a magnetic field of 10 kG parallel to the I -2 axis of the laboratory frame combined with rotations of the sample around of the 3 - axis. In the N_C^+ phase the planar alignment was obtained by a magnetic field parallel to the I - axis of the same magnitude.

The orientational configuration of the N_B phase is defined by three mutually perpendicular twofold axes of symmetry, \mathbf{l} , \mathbf{m} and \mathbf{n} fixed in the micelle. These axes are not independent, it is enough to fix two of them and the third one will be automatically determined. In this sense, they are connected by $\mathbf{l} = \mathbf{m} \times \mathbf{n}$ [7,15,19]. In the N_B phase a magnetic field of the same magnitude aligns the director along the direction of χ_1 , which coincide with the I -axis. Furthermore, we believe that the alignment of the N_B phase along the 3 axis is induced by the boundary conditions parallel to the director \mathbf{l} . This experimental procedure employed here is justified by Yu and Saupe [1] where the principal diamagnetic susceptibilities satisfies the relations $\chi_1 > \chi_2 > \chi_3$. The sample is placed in a hot stage (MK200) device and the sample temperature was controlled by a Heto circulating temperature bath stable within 0.01 K. The optical investigation was carried out by using a Leica polarizing microscope connected to the Sony colour CCD digital camera.

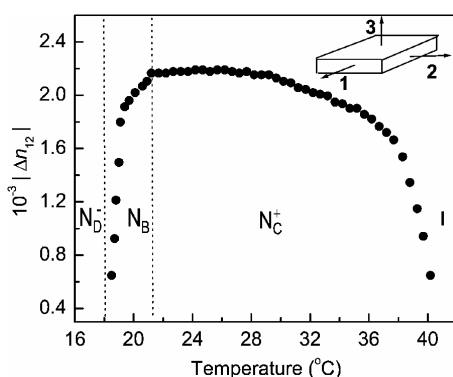


Fig. 1 Optical birefringence (Δn_{12}) versus temperature of $KL/DeOH/D_2O$ system [7]. N_D^- , N_B , N_C^+ and I are the discotic nematic, biaxial nematic, calamitic nematic and isotropic phases, respectively. The sketch at upper right corner shows the sample holder and the laboratory frame axes adopted [3,8].

3 Results and discussion

The optical birefringence ($\Delta n_{12} = n_1 - n_2$) as a function of the temperature, near the $N_D^- - N_B - N_C^+ - I$ phase transitions, reproduced from [16], is presented in figure 1. As one see from figure 1, the temperature range of the biaxial nematic phase is around 2.6 °C. This result is in accordance with the phase diagrams reported in the literature [1,4] and it is also consistent with optical birefringence measurements performed on the similar lyotropic mixtures [7,8,17,18]. Figure 2 shows the nematic textures obtained upon heating from the reentrant isotropic phase near the $I_{RE} - N_D^- - N_B - N_C^+ - I$ phase transitions. The schlieren texture, in N_D^- phase near the $I_{RE} - N_D^-$ phase transition [20], transforms to a pseudoisotropic texture and turns to a bright irregular domain at $N_D^- - N_B$ phase transition, as exhibited in figure 2, and after completion of the transition the N_B phase is characterized by the presence of smooth schlieren [2,16]. This schlieren texture disappears at $N_C^+ - I$ phase transition. The $I_{RE} - N_D^-$, $N_D^- - N_B$ and $N_C^+ - I$ transition points are identified in figure 2. This result is in

agreement with the optical microscopy observations performed in similar lyotropic system [1,2,16]. The surface alignment [21] of N_C^+ (N_D^-) phase is parallel (perpendicular) to the biggest surface of the glass cells while that the surface alignment in the N_B phase is parallel to the I - axis and perpendicular to the 3 - axis. In this sense, the recognition of the transition point N_B to N_C^+ , by optical observations between schlieren textures, is difficult to read [2]. Therefore, our birefringence data shown that, this transition point occurs at 21.2 °C as indicated in figure 1. This result also has been confirmed via digital image processing method of the nematic textures [16,22].

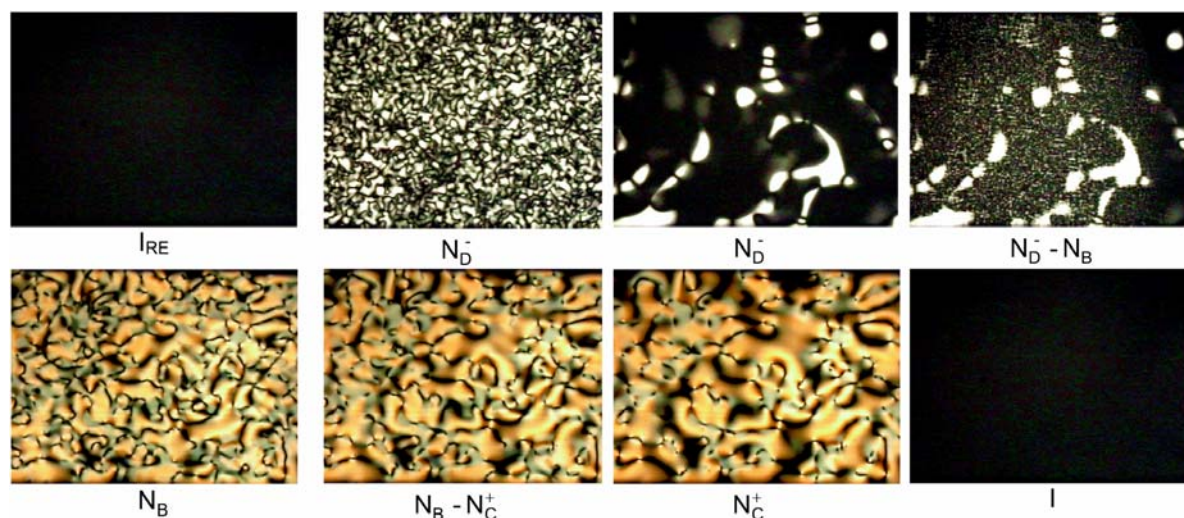


Fig. 2 Lyotropic nematic textures, magnification $\times 50$: I_{RE} (13.5 °C) $\rightarrow N_D^-$ (14.4 °C) $\rightarrow N_D^-$ (18.5 °C) \rightarrow near the $N_D^- - N_B$ phase transition $\rightarrow N_B$ (20.5 °C) \rightarrow near the $N_B - N_C^+$ phase transition $\rightarrow N_C^+$ (22.4 °C) $\rightarrow I$ (41.5 °C). I_{RE} is the reentrant isotropic phase. (Online color at www.crt-journal.org)



Fig. 3 Lyotropic aligned nematic textures, magnification $\times 50$: near the $N_D^- - N_B$ phase transition $\rightarrow N_B$ (20.5 °C) \rightarrow near the $N_B - N_C^+$ phase transition $\rightarrow N_C^+$ (22.4 °C). (Online color at www.crt-journal.org)

Figure 3 presents the aligned nematic textures determined upon heating from the discotic nematic phase near the $N_D^- - N_B - N_C^+$ phase transitions. We remember that the N_D^- (N_C^+) phase presents negative (positive) anisotropy of diamagnetic susceptibility. It means that via magnetic interaction the N_D^- (N_C^+) phase texture is homeotropic (planar) aligned, respectively. Aligned nematic sample in a planar glass cells 0.2 mm of light path between crossed polarizers, at 45° of the light polarizing direction, is observed through optical microscope connected to the CCD camera. This experiment was realized in the presence of the magnetic field (~ 10 kG) parallel to the I - axis of the laboratory frame. The homeotropic texture in N_D^- phase is transformed into a yellowish texture at $N_D^- - N_B$ phase transition, as exhibited in figure 3, and after the transition is completed the N_B phase is characterized by the presence of smooth yellow texture. The yellow texture transforms to a reddish texture at the $N_B - N_C^+$ phase transition. This texture, in the range of N_C^+ phase, disappears only near the $N_C^+ - I$ phase transition. Note that, the $N_B - N_C^+$ transition point is identified as well as the domain of the N_B phase by optical microscopy observations, in accordance with the optical birefringence data [3,7,8] presented in figure 1. The $N_B - N_C^+$ phase transition is confirmed by our data and the N_B phase appears clearly as an intermediate phase between N_D^- and N_C^+ nematic phases.

4 Conclusion

To sum up, we have carried out a nematic texture study by optical microscopy near the $I_{RE} - N_D^- - N_B - N_C^+ - I$ phase transitions of a lyotropic mixture ($KL/DeOH/D_2O$). In this way, the $N_B - N_C^+$ transition point is identified by direct optical microscopy observations in nematic sample uniformly aligned. To the best of our knowledge, this experiment presents the first optical investigation of this important transition point. The obtained results are consistent with the occurrence of a biaxial nematic phase between the two uniaxial nematic phases reported in liquid crystal literature [1- 4,8]. As a final remark, we mention that the study of the angle between optical axes in the range of this biaxial nematic phase would be of considerable interest for the future work.

Acknowledgments Many thanks are due to M. Simões (Brazil) for useful discussions and the Brazilian Agencies CAPES, CNPq/MCT and Fundação Araucária (PR) for the financial support.

References

- [1] L. J. Yu and A. Saupe, Phys. Rev. Lett. **45**, 1000 (1980).
- [2] A. Saupe, P. Boonbrahm, and L. J. Yu, J. Chim. Phys. **80**, 7 (1983).
- [3] Y. Galerne and J. P. Marcerou, Phys. Rev. Lett. **51**, 2109 (1983).
- [4] A. M. Figueiredo Neto, L. Liebért, and Y. Galerne, J. Phys. Chem. **89**, 3737 (1985).
- [5] Y. Galerne, A. M. Figueiredo Neto, and L. Liebért, J. Chem. Phys. **87**, 1851 (1987).
- [6] V. Bereinov, V. Cabuil, R. Perzynski, and Y. Raikher, J. Phys. Chem. B **102**, 7132 (1998).
- [7] A. J. Palangana, M. Simões, O. R. dos Santos, and F. S. Alves, Phys. Rev. E **67**, 030701 (2003).
- [8] P. A. Santoro, A. R. Sampaio, H. L. F. da Luz, and A. J. Palangana, Phys. Lett. A **353**, 512 (2006).
- [9] W. S. Braga, N. M. Kimura, D. D. Luders, A. R. Sampaio, P. A. Santoro, and A. J. Palangana, Eur. Phys. J. E **24**, 247 (2007).
- [10] E. F. Henriques, C. B. Passos, V. B. Henriques, and L. Q. Amaral, Liq. Cryst. **35**, 555 (2008).
- [11] Y. Hendrikx, J. Charvolin, M. Rawiso, and M. C. Holmes, J. Phys. Chem. **87**, 3991 (1983).
- [12] K. Radley, L. W. Reeves, and A. S. Tracey, J. Phys. Chem. **80**, 174 (1976).
- [13] F. Y. Fujiwara and L. W. Reeves, J. Phys. Chem. **84**, 653 (1980).
- [14] A. Nesrullajev and S. Oktik, Cryst. Res. Technol. **42**, 44 (2007).
- [15] E. Govers and G. Vertogen, Phys. Rev. A **30**, 1998 (1984).
- [16] A. R. Sampaio, A. J. Palangana, and R. C. Viscovini, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **408**, 45 (2004).
- [17] R. D. Turchiello and E. A. Oliveira, Phys. Rev. E **54**, 1618 (1996).
- [18] Y. Galerne and J. P. Marcerou, J. Phys. (Paris) **46**, 589 (1985).
- [19] Y. Galerne, Mol Cryst. Liq. Cryst. **292**, 103 (1997).
- [20] N. M. Kimura, P. A. Santoro, P. R. G. Fernandes, and A. J. Palangana, Liq. Cryst. **31**, 347 (2004).
- [21] A. M. Ribas, L. R. Evangelista, A. J. Palangana, and E. A. Oliveira, Phys. Rev. E **51**, 5204 (1995).
- [22] B. Montrucchio, A. Sparavigna, and A. Strigazzi, Liq. Cryst. **24**, 841 (1998).



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Liquids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molliq

Short communication

An analogy between biaxial crystal and biaxial nematic lyotropic phase

G.P. Souza^a, D.A. Oliveira^{a,b}, D.D. Luders^a, N.M. Kimura^a, M. Simões^c, A.J. Palangana^{a,*}^a Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo, 5790 – 87020-900 – Maringá, Paraná, Brazil^b Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão, 87301-006, Campo Mourão, Paraná, Brazil^c Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Campus Universitário, 86051-990, Londrina, PR, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 April 2010

Received in revised form 11 May 2010

Accepted 27 May 2010

Available online xxx

Keywords:

Biaxial crystal

Biaxial nematic

Biaxial positive nematic

Biaxial negative nematic

Discotic nematic

Calamitic nematic

ABSTRACT

The biaxial nematic phase (N_B), the intermediate phase between the discotic nematic (N_D) and calamitic (N_C) nematic phases, is investigated from refractive index data in a potassium laurate-decanol- D_2O mixture. Temperature dependence of the angle ($2V$) between two optic axes of this N_B phase is obtained with the use of a procedure which is analogous to that used in a biaxial crystal. In this context, biaxial positive (N_B^+) and biaxial negative (N_B^-) nematic phases are optically characterized. A transition from a N_B^+ to a N_B^- configuration is found at this point where the corresponding angle reaches the maximum value. In this case, the micelle loses its predominant discotic shape to acquire a predominant calamitic shape.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The biaxial nematic lyotropic phase (N_B), the intermediate phase between the discotic nematic (N_D) and calamitic (N_C) nematic phases, was first reported by Yu and Saupe [1] and it still is the subject of extensive studies [2–10]. From the order parameter point of view, the N_B phase is characterized by a second-rank tensor and two macroscopic order parameters are required to describe the amount of order of this biaxial nematic medium [11]. Optical birefringence ($\Delta n = n_e - n_o$) is a macroscopic order parameter of the nematic phase, where $n_e(n_o)$ is the extraordinary (ordinary) refractive index defined for plane wave travelling in uniaxial nematic medium with the polarization parallel (\parallel) or perpendicular (\perp) to the optic axis of the nematic sample. This parameter is positive (negative) in N_D (N_C) uniaxial nematic phase. The orientational configuration of the N_B phase is defined by three orthogonal axes of symmetric, \vec{T} , \vec{m} and \vec{n} fixed in the micelle. Therefore, these axes are not independent but coincide with the axes of the coordinate system [11] and $\vec{T} = \vec{m} \times \vec{n}$. The laboratory frame axes are defined with the 1–2 plane parallel to the boundary surfaces and 3 is the normal axis to the largest surface of the sample cell with 1(2) parallel axis to the length (width) of the cells [3]. In this way, two optical birefringences ($\Delta_{32} = n_3 - n_2$ and $\Delta_{12} = n_1 - n_2$) and n_1 , n_2 and n_3 (refractive indices) are linear optical parameters characteristic of the biaxial nematic phase.

Optical birefringence measurements [2,3] have confirmed the occurrence of a N_B observed between the N_D and N_C phases for the potassium laurate, 1-decanol and D_2O lyotropic mixtures [1]. In addition, refractive index measurements determined in [7], by means of the refractometry and conoscopic techniques, near the reentrant isotropic (I_{RE})- N_D - N_B - N_C -isotropic (I), from a similar lyotropic system, have indicated a special point in the range of the N_B phase where the three refractive indices, $n_2 = (n_1 + n_3)/2$, are correlated. Refractive index data are used to obtain the angle ($2V$) between two optic axes of the N_B phase, analogously to what is done in the biaxial crystal. In this way, biaxial positive (N_B^+) and biaxial negative (N_B^-) nematic phases are optically characterized and a transition from a N_B^+ to a N_B^- configuration, at the point where the corresponding angle reaches the maximum value, is found and discussed in this work.

2. Fundamentals

The biaxial nematic phase (N_B) investigated in this work appears in a phase diagram line [1,4] from lyotropic mixtures with the following concentrations in weight percent: potassium laurate (KL:25.20), decanol (DeOH:6.24) and D_2O :68.56. DeOH (>99% purity) and D_2O (>99% purity) are commercially available and were obtained from Aldrich. KL was synthesized from lauric acid via neutralization with potassium hydroxide and was further purified by recrystallization with ethanol several times in the laboratory. The compounds for this synthesis came from Merck. The phase transitions [7] were identified and characterized through optical microscopy, optical conoscopy, optical refractometry and digital image processing [12] as follows: $I_{RE} - N_D$ (14.3 °C), $N_D - N_B$ (24.8 °C), $N_B - N_C$

* Corresponding author.

E-mail address: palanga@dfi.uem.br (A.J. Palangana).

(26.9 °C) and N_C-I (37.8 °C). Extraordinary and ordinary refractive indices were determined by means of an Abbe refractometer, coupled with optical polarizer, over the entire range of N_D and N_C phases and near the N_D-I_{RE} and N_C-I phase transitions. Optical birefringence is positive (negative) in N_D (N_C) uniaxial nematic phase where both indices trend to one index in I_{RE} (I) isotropic phase. The refractive indices (n_1, n_2 and n_3) in the domain of the N_B were determined by independent kinds of optical measurements. The refractive index (n_1) was measured by means of an Abbe refractometer and n_2 performed from data of the optical birefringence, $\Delta n_{12} = n_1 - n_2$, through a Berek tilt compensator positioned in an optical polarizing microscope [13,14]. The refractive index n_3 was determined from the symmetric invariant (σ_3) of the order parameter [3,15]. This order parameter is related to the optical birefringences [3] as, $\sigma_3 = -32/27 \langle n \rangle^3 (\Delta n_{21} - \Delta n_{32})(2\Delta n_{21} + \Delta n_{32}) (\Delta n_{21} + 2\Delta n_{32})$, where $\langle n \rangle$ is the average value of the refractive index, $\Delta n_{21} = -\Delta n_{12} = n_2 - n_1$ and $\Delta n_{32} = n_3 - n_2$, respectively. According to the mean-field theory σ_3 versus temperature (T) presents a linear behavior in the range of the N_B phase, given by $\sigma_3(T) = 7.73 \times 10^{-7} - 2.95 \times 10^{-8} T$ [7]. In this way, from independent measurements of $n_1, \Delta n_{12} = n_1 - n_2$ and $\sigma_3(T)$, the refractive indices (n_1, n_2 and n_3) were obtained versus temperature along the N_B phase. The details of these refractive index measurements are discussed and described in reference [7]. Likewise, the biaxial crystal the angle ($2V$) between two optic axes of the biaxial medium is given in terms of the refractive indices by Wahlsstrom [16],

$$\cos^2 V = \frac{n_1^2(n_3^2 - n_2^2)}{n_2^2(n_3^2 - n_1^2)} \quad (1)$$

Temperature dependence of the angle ($2V$) is determined from Eq. (1) and special attention is given to the point where the mentioned angle reaches the maximum value in the range of the N_B phase. We show that this particular point reflects a change in the shape anisotropy of micellar aggregates.

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the refractive indices n_1, n_2 and n_3 versus temperature in the domain of the N_B phase transitions. From these refractive indices, one obtains the optical birefringences $\Delta n_{32} = n_3 - n_2$ and $\Delta n_{12} = n_1 - n_2$. In absolute values $\Delta n_{32}(\Delta n_{12})$ decreases (increases) as the temperature increases. We remember that this result is in

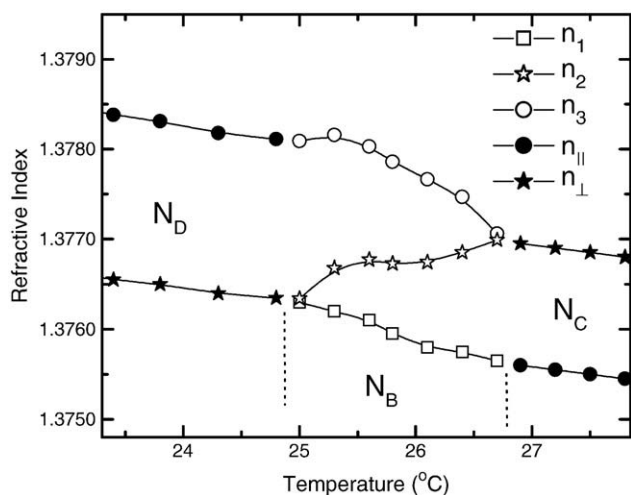


Fig. 1. Refractive index versus temperature. N_D, N_B and N_C are the discotic nematic, biaxial nematic and calamitic nematic phases, respectively. The solid line is intended to be a guide to the eye [7].

accordance with the birefringence measurements performed in a similar lyotropic mixture [2,3] and shows the reliability of the refractive index data. Fig. 1 also shows extraordinary and ordinary refractive indices near the N_D-N_B and N_C-N_B phase transitions, respectively. In this case, optical birefringence $\Delta n_{32} = n_3(n_e) - n_2(n_o)$ is positive in the N_D phase and $\Delta n_{12} = n_1(n_e) - n_2(n_o)$ is negative in the N_C phase in agreement with the liquid crystal literature [17,18].

The angle ($2V$) results versus temperature in the range of the N_B phase are shown in Fig. 2. These data were obtained from Eq. (1) taking the refractive indices (n_1, n_2 and n_3) of experimental values into account. Note that this angle ($2V$), near the N_B-N_D phase transition, increases and becomes maximum around 26.1 °C, and subsequently decreases as the temperature increases until near the N_B-N_C phase transition. In this point, where the angle ($2V$) reaches the maximum value, the refractive indices (n_1, n_2 and n_3) are correlated by, $n_2 = (n_1 + n_3)/2$ and corresponds to the change of the optic signal of the biaxial nematic phase that satisfies the relations [16],

$$(n_3 - n_2) > (n_2 - n_1) \rightarrow N_B^+ \text{ and } (n_3 - n_2) < (n_2 - n_1) \rightarrow N_B^-, \quad (2)$$

where N_B^+ and N_B^- are the biaxial positive and biaxial negative nematic phases, respectively. The inequality (optical anisotropy) given by Eq. (2), which is exhibited in Fig. 1, disappears at, $T_{N_B^\pm} \cong 26.1$ °C, where $T_{N_B^\pm}$ is the $N_B^+ - N_B^-$ transition (shape anisotropy) temperature. In addition, the signal of optical birefringences has been connected to the shape anisotropy of micelles which takes place in nematic lyotropic phases [19–23]. So, in our case, micellar shape anisotropy with oblate (prolate) aggregates dispersed in water are characteristics which predominate in N_B^+ (N_B^-) phase. In this sense, a transition from a N_B^+ to a N_B^- configuration is consistent with the occurrences of a change in the shape anisotropy (oblate \rightarrow prolate ellipsoids) of micellar configuration at this point mentioned [21,24]. In essence, this work shows that it is possible to follow the geometry transformation of the micelles through optical measurements and it also presents the first evidence of a $N_B^+ - N_B^-$ transition (shape anisotropy) point. A Landau theory approach anticipating the experimental results that we have investigated here can be found in a recent paper of Mukherjee and Sen [25]. These authors studied the topologies in phase diagrams involving uniaxial and biaxial nematic phases and furnish a solid theoretical basis to the understanding of the our results. They determined a diversity of possible sequences of nematic phases, including some that are very similar to that described by us.

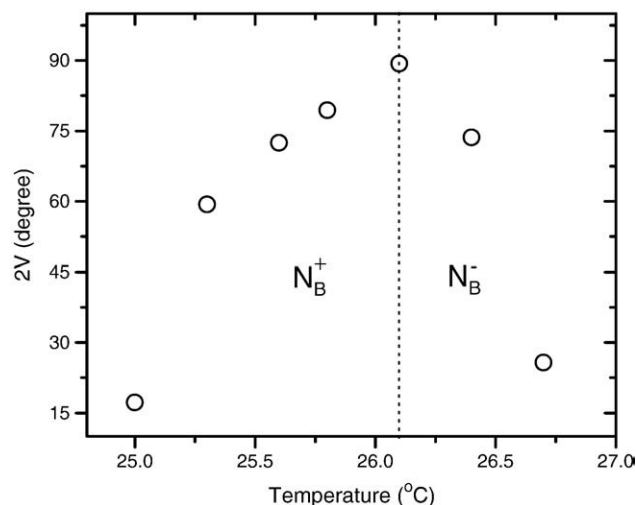


Fig. 2. Angle between optical axes ($2V$) versus temperature. N_B^+ and N_B^- are the biaxial positive and biaxial negative nematic phases.

To sum up, we have determined the angle ($2V$), between two optic axes of biaxial nematic phase of a lyotropic mixture ($KL/DeOH/D_2O$). The results reveal the evidence of the N_B^+ and N_B^- biaxial nematic configurations as well as a $N_B^+ - N_B^-$ transition (shape anisotropy) point where the angle ($2V$) reaches the maximum value at the point where this transition occurs. The key to understand this transition point is related to the temperature dependence of the mentioned angle which cannot be evaluated from the optical birefringence data, but only from refractive index values or directly by means of the optic conoscopic experiment. Moreover, we cannot yet say that this $N_B^+ - N_B^-$ transition also corresponds to a phase transition point of view of thermodynamics. As a final remark, we mention that new experimental investigations are required to clarify the nature of this point; in particular, density study [26] in the range of this biaxial medium would be of considerable interest for future work.

Acknowledgments

We are thankful to the Brazilian agencies CAPES, Fundação Araucária (PR) and CNPq (MCT) for the financial support. Many thanks are due to T.A. Pedreira (Brazil) for the careful reading on the redaction of the manuscript.

References

- [1] L.J. Yu, A. Saupe, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 1000.
- [2] A. Saupe, P. Boonbrahm, L.J. Yu, J. Chim. Phys. 80 (1983) 7.
- [3] Y. Galerne, J.P. Marcerou, Phys. Rev. Lett. 51 (1983) 2109.
- [4] A.M. Figueiredo Neto, L. Liébert, Y. Galerne, J. Phys. Chem. 89 (1985) 3737.
- [5] Y. Galerne, A.M. Figueiredo Neto, L. Liébert, J. Chem. Phys. 87 (1987) 1851.
- [6] V. Bereinov, V. Cabuil, R. Perzynski, Y. Raikher, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 7132.
- [7] P.A. Santoro, A.R. Sampaio, H.L.F. da Luz, A.J. Palangana, Phys. Lett. A 353 (2006) 512.
- [8] W.S. Braga, N.M. Kimura, D.D. Luders, A.R. Sampaio, P.A. Santoro, A.J. Palangana, Eur. Phys. J. E 24 (2007) 247.
- [9] E.F. Henriques, C.B. Passos, V.B. Henriques, L.Q. Amaral, Liq. Cryst. 35 (2008) 555.
- [10] D.A. Oliveira, D.D. Luders, G.P. Souza, N.M. Kimura, A.J. Palangana, Cryst. Res. Technol. 44 (2009) 1255.
- [11] E. Govers, G. Vertogen, Phys. Rev. A 30 (1984) 1998.
- [12] A.R. Sampaio, A.J. Palangana, R.C. Viscovini, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 408 (2004) 45.
- [13] R.D. Turchiello, E.A. Oliveira, Phys. Rev. E 54 (1996) 1618.
- [14] A.J. Palangana, M. Simões, O.R. dos Santos, F.S. Alves, Phys. Rev. E 67 (2003) 030701.
- [15] M.J. Freiser, Phys. Rev. Lett. 24 (1970) 104.
- [16] E.E. Wahlstrom, Optical Crystallography, 4th Ed. London, 1969.
- [17] P.A. Santoro, J.R.D. Pereira, A.J. Palangana, Phys. Rev. E 65 (2002) 057602.
- [18] N.M. Kimura, P.A. Santoro, P.R.G. Fernandes, A.J. Palangana, Liq. Cryst. 31 (2004) 347.
- [19] Y. Hendrikx, J. Charvolin, M. Rawiso, M.C. Holmes, J. Phys. Chem. 87 (1983) 3991.
- [20] Y. Galerne, A.M. Figueiredo Neto, L. Liébert, Phys. Rev. A 3 (1985) 4047.
- [21] P.O. Quist, B. Halle, I. Furo, J. Chem. Phys. 96 (1992) 3875.
- [22] N. Kazanci, A. Nesrullajev, Mater. Res. Bull. 38 (2003) 1003.
- [23] T. Beica, R. Maldovan, M. Tintaru, I. Enache, S. Frunza, Cryst. Res. Technol. 39 (2004) 151.
- [24] A.A. de Melo Filho, A. Laverde Jr., F.Y. Fujiwara, Langmuir 19 (2003) 1127.
- [25] P.K. Mukerjee, K. Sen, J. Chem. Phys. 130 (2009) 141,101.
- [26] E. Hluchow, P.A. Santoro, L.R. Evangelista, A.J. Palangana, J. Mol. Liq. 133 (2007) 43.

**Discotic Nematic – Calamitic Nematic Phase
Transition in Sodium Dodecyl (lauryl)
Sulphate – Decanol – D₂O**

D. A. OLIVEIRA, A. J. PALANGANA, AND
L. Q. AMARAL

QUERY SHEET

This page lists questions we have about your paper. The numbers displayed at left can be found in the text of the paper for reference. In addition, please review your paper as a whole for correctness.

Q1: Au: Please check corresponding address .

TABLE OF CONTENTS LISTING

The table of contents for the journal will list your paper exactly as it appears below:

Discotic Nematic – Calamitic Nematic Phase Transition in Sodium Dodecyl (lauryl)
Sulphate – Decanol – D₂O

D. A. Oliveira, A. J. Palangana, and L. Q. Amaral

Discotic Nematic – Calamitic Nematic Phase Transition in Sodium Dodecyl (lauryl) Sulphate – Decanol – D₂O

D. A. OLIVEIRA,^{1,2} A. J. PALANGANA,¹ AND
L. Q. AMARAL³

5

¹Departments of Physics, State University of Maringá, Av. Colombo,
Maringá, Paraná, Brazil

²Federal Technological University of Paraná, Campo Mourão,
Paraná, Brazil

³Institute of Physics, University of São Paulo, Brazil

10

The optical characterization of uniaxial nematic liquid crystals gives basic information on its birefringence and on the shape anisotropy of micelles in nematic lyotropic phases. In this work, these optical parameters were determined as a function of temperature along the sequence discotic nematic (N_D) – coexistence ($N_D + N_C$) – calamitic nematic (N_C) – isotropic (I) in a lyotropic mixture of the sodium dodecyl (lauryl) sulphate (SDS) – decanol (D_eOH) and D_2O for a specific concentration. Results for the uniaxial phases agree with previous assignments. Results in the coexistence region indicate an inhomogeneous mixture of the two uniaxial phases.

15

Keywords Lyotropic uniaxial nematic phases; phase coexistence; refractive index

20

1. Introduction

Nematic mesophases formed by lyotropic systems are of difficult theoretical treatment since theories constructed for thermotropic nematics do not easily apply to such complex systems. The building blocks are not defined objects, but micelles, which are transient assemblies of amphiphile molecules, usually charged, with hydrophobic characteristics in presence of water. Furthermore, usually additives as co-surfactants and salts are necessary to induce the nematic phases, which occur in small ranges of composition and temperature of very complex phase diagrams. Such nematic domains are surrounded usually by lamellar and hexagonal phases, and the topology of lyotropic phase diagrams is quite different from thermotropics. Interest of the community of thermotropic liquid crystals in such complex lyotropic nematics was however aroused when a leader scientist of this community, A. Saupe, discovered a biaxial phase in a particular system, made of KL (potassium laurate),

25

30

Address correspondence to D. A. Oliveira, Departments of Physics, State University of Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900-Maringá, Paraná, Brazil. Tel.: +55 -44 3011 4330; Fax: +55 -44 3011 4623; E-mail: davi@dfi.uem.br

1-decanol and heavy water [1]. This biaxial lyotropic phase occurs in very small ranges of concentration and temperature, inserted between nematic calamitic (cylindrical) and nematic discotic phases, with second order transitions. 35

Thermotropic liquid crystal systems do not show transitions between uniaxial phases of different symmetry, and it was clear that the lyotropic biaxial phase depended on changes in the form (and eventually size and aggregation number) of the micelles with both concentration and temperature. Several properties of the bulk biaxial phase in the KL system have been afterwards studied, with various experimental techniques and theoretical approaches, but a complete understanding of this system has not yet been really achieved. Also, in a related system, based on sodium decyl sulfate (SdS), Saupe found that an intermediate biaxial phase is also formed for a certain concentration range while the observations in other range indicate a direct first-order transition between the two uniaxial phases [1]. 40 45

A further complication to the problem of biaxial lyotropic phases was introduced when 15 years later two biaxial islands were discovered [2] in the system sodium dodecyl (lauryl) sulfate (symbol SLS or SDS)/decanol/heavy water, with a complex phase diagram with a topology different than that of the KL system. The two uniaxial nematic phases in the SDS system were discovered in the system with light water [3,4], where a biaxial phase was not found and a first order transition between the two uniaxial nematic phases was reported [5]. Even in the system with heavy water, the biaxial islands are surrounded by regions of phase coexistence, with first order phase transitions, and two biaxial regions N_B^+ and N_B^- were detected by NMR [2]. A review on the problem of the micelles forming biaxial nematic phases has been recently published by one of us [6]. 50 55

This paper reports results on the system SDS/decanol/heavy water, using a technique for measurements of refractive indices already used in the system KL/decanol/heavy water [7,8]. The focus will be on measurements performed in the SDS system along the phase transitions sequence with change in temperature uniaxial discotic N_D – coexistence ($N_D + N_C$) – uniaxial cylindrical N_C , while the sequence in the KL system is $N_D - N_B$ (biaxial) – N_C . Both sequences occur for specific values of the decanol/amphiphile and water/amphiphile molar ratios. Existing theories are also discussed in the conclusions of the paper. 60 65

2. Experimental

The lyotropic system investigated in this work [2] is a mixture of SDS (sodium dodecylsulphate), decanol (DeOH) and D_2O . These compounds are commercially available and were obtained from Merk and Aldrich laboratories. The molar ratios of this sample are: $M_w = D_2O/SDS \sim 32$ and $M_d = D_eOH/SDS \sim 0.324$, respectively. 70 75

The lyotropic samples were prepared in sealed planar glass (refractive index, $n_g = 1.523$) cells (length 44 mm, width 12.5 mm and 1.0 mm of light path) from Hellma GmbH & Co. The 1-2 plane of the sample is defined with 1(2) axis parallel to the length (width) of the cells and 3 is the axis normal to the biggest surface of the sample holder. Homeotropic alignment of the discotic nematic sample was performed by a magnetic field of 10 kG parallel to the 1–2 axis of the laboratory frame combined with rotations of the sample around of the 3 axis. A sketch of the experimental setup is shown in Figure 1. When an homeotropic alignment is achieved with the director of the N_D phase oriented along the 3-axis, the nematic sample is removed from the electromagnetic field and placed in the Abbe refractometer 80

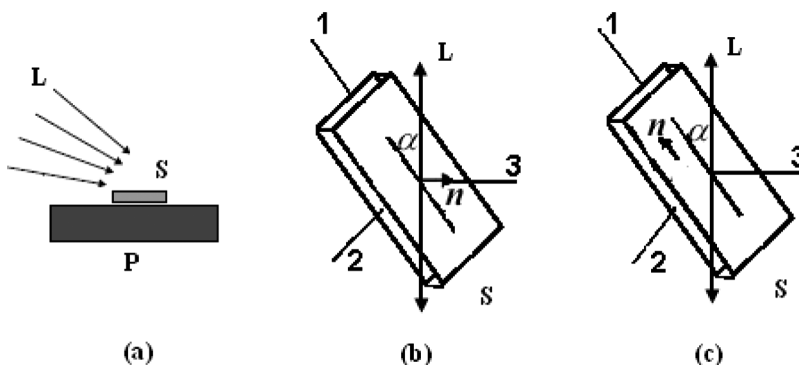


Figure 1. (a) sketch of the experimental setup. Incident light (L), Sample (S), Prism (P); (b) homeotropic configuration. For $\alpha = 0^\circ$ (90°) \rightarrow L perpendicular (parallel) to the director \mathbf{n} ; and (c) planar configuration. For $\alpha = 0^\circ$ (90°) \rightarrow L parallel (perpendicular) to the \mathbf{n} .

(ATAGO model NAT-3T, sodium D line, $\lambda = 589.3$ nm). The oriented sample was considered as a solid medium and for optical coupling we have used Canada balsam (refractive index $n_b = 1.530$) [9]. In this experiment, $n_{\text{sample}} < n_g < n_b$.

The refractive index measurements using this refractometer, with an accuracy of 2×10^{-4} , are based on the internal reflection of light at the interface between the nematic sample and the surface of an optical glass prism. The sample temperature, controlled by a Heto (CBN-18) circulating temperature bath, was stable to 0.01 K. In the N_C phase the planar alignment was obtained by the same magnitude of the magnetic field parallel to the 1-axis. An optical polarizer was coupled to the Abbe refractometer in order to get the ordinary (n_o) and extraordinary (n_e) refractive indices in N_D and N_C nematic phases.

3. Results and Discussion

By using optical microscopy [10] and refractive index measurements the phase sequence is determined as following: $N_D - (N_D + N_C) - N_C - (N_C + \text{lamellar}) - I$, in general agreement with the phase diagram from Quist on the same system [2]. Figure 2 shows the refractive index data as a function of temperature. Extraordinary (n_e) and ordinary (n_o) refractive indices in the domain of the N_D phase decrease when the temperature increases until the vicinity of the $N_D - (N_D + N_C)$ transition. From these refractive indices one obtains the optical birefringence, $\Delta n_{32} = n_e - n_o = n_3 - n_2$ which is positive in the N_D phase. These results confirm the existence of the discotic nematic phase in accordance with the phase diagram proposed by P.O. Quist [2]. On the other hand, near the $N_C - I$ phase transition, as the temperature increases n_e (n_o) increases (decreases), and in this way both indices, after the range of phase coexistence, tend to one index at the isotropic phase. The optical birefringence, $\Delta n_{12} = n_e - n_o = n_1 - n_2$, determined in this context is negative, being characteristic of the N_C phase, also in agreement with [2].

It is important to mention that the signal positive (negative) of optical birefringence has been connected to the shape anisotropy of micelles which takes place in discotic (calamitic) nematic lyotropic phases [11–13]. We stress that from the point of view of optical liquid crystal properties the N_D (N_C) phase is uniaxial positive

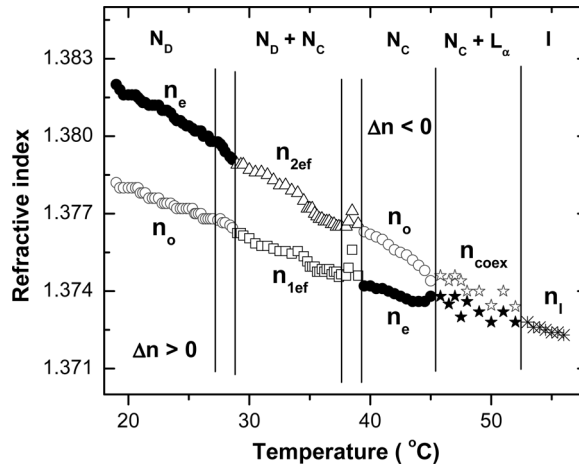


Figure 2. Refractive index versus temperature of SDS system. N_D , N_C , L_α and I are the discotic nematic, calamitic nematic, lamellar and isotropic phases.

(negative) material, where the optical axis is parallel to homeotropic (planar) orientational configuration of the director. The change of sign of optical birefringence, determined in these uniaxial nematic phases, is related to the fact that the hydrocarbon chains of the amphiphile molecules in the N_D phase are placed parallel to director, but in the N_C phase the hydrocarbon chains of the amphiphile molecules are placed perpendicular to director. 115

Let us now start to discuss the region between the uniaxial phases N_D and N_C , attributed to a coexistence region ($N_D + N_C$) in [2]. Figure 2 show the two effective indexes measured in this region, in a heating process starting from the N_D uniaxial phase, a higher value n_{2f} and a smaller value n_{1f} . The transition $N_D - (N_D + N_C)$ starts at 27°C , and corresponds to a small discontinuous decrease in the index n_{2f} (0.07%), while changes in behavior occur in the index n_{1f} , which changes from a decrease to an increase with temperature. This is compatible with a discontinuous transition in which the main homeotropic orientation changes very little, since it starts from a uniaxial N_D phase with homeotropic orientation. Both n_{2f} and n_{1f} are not linear in the coexistence interval $27-36.7^\circ\text{C}$, where the transition to N_C starts. The transition from the coexistence ($N_D + N_C$) to the uniaxial phase N_C has been followed by both heating and cooling cycles. The region $36.7-40.8^\circ\text{C}$ is particularly unstable by heating, with oscillatory results. Values also fluctuate by cooling, and the average effective values for heating and cooling differ by 0.4%. The transition from the coexistence to the N_C phase indicates existence of granulation, as might be expected from inhomogeneous mixtures or polycrystals. 120 125 130

The behavior of the coexistence region in SDS is different from what has been observed previously with the same technique in the biaxial phase of the KL system [7,8], which is inserted between the two uniaxial phases via second order transitions. At 45°C starts the transition from the uniaxial phase N_C towards another coexistence region (with a lamellar phase from Quist's phase diagram [2]), and only at about 52°C the transition to the isotropic phase with a single refractive index (n_I). The behavior of the refractive indices indicates coexistence regions which do not correspond optically to a simple uniaxial or biaxial homogeneous oriented system. 135 140

Therefore the hypothesis of an oriented sample, considered as a solid medium, as done in the case of the KL system [7,8], was used here only in the uniaxial phases, but it does not hold for the coexistence regions, neither for the transitions around it. In the case of an oriented biaxial phase between the two uniaxial phases, the three indices related to the directions of Figure 1 can be obtained [7,8]. In the coexistence regions only two effective values are obtained. However an effective birefringence may be defined in the $(N_D + N_C)$ region as $\Delta n_{\text{eff}} = n_{2f} - n_{1f} > 0$. The coexistence region $(N_D + N_C)$ in the SDS system by heating behaves as having an effective positive birefringence, indicating dominance of surface orientation of the N_D type, when heating from a N_D phase. In such conditions, the strongest change regarding molecules attached to the interface will occur at the entrance in the N_C region, and the observed fluctuation at the $(N_D + N_C) - N_C$ transition is a direct evidence of the changes which occur in the polar-apolar interface when micelles change curvature from flat bilayers in N_D to strongly curved micelles in the N_C phase. Such direct correlation between surface orientation and curvature of the micelles was first remarked by Radley & Saupe [14] and gives a clear indication of micellar form directly from surface orientation.

4. Conclusions

We conclude for an interpretation of the coexistence region in terms of an inhomogeneous mixture of the two uniaxial phases, in distinct coexisting domains. This favours the existence of a first order transition between the two uniaxial phases in the SDS system, as proposed by Quist using NMR in the same system, with heavy water [2] and already reported in the SDS system with light water [5]. From a theoretical point of view, Landau theory predicts phase diagrams of different topologies [15], in which two uniaxial phases may coexist or be separated by an intermediary biaxial phase. The question of stability of a biaxial phase of mixtures of cylinders and discs against demixing has been theoretically analyzed [16,17], and it depends on the specific interactions between cylinders and discs. Our results with SDS correspond to the predicted case of coexistence of the two uniaxial phases.

A detailed statistical model on a mixture of changing uniaxial micellar forms in lyotropic nematics has been worked out, with one of us as co-author [18], as discussed also in [6]. A good fit to Saupe's phase diagram with the biaxial phase in KL is obtained in the case of a smooth form transformation, while phase coexistence, as here reported for SDS, is predicted in case of a sharp form transformation, as seen in Figure 5 of [18]. In order to prevent demixing of the two forms it is considered that form transformation of micelles takes place over much shorter times than micelle diffusion, thus yielding a homogeneous mixture. Indeed it was recently shown [19] that with the assumption of a separation of relaxation times, using a two-temperature formalism, a partial degree of annealing is already sufficient to stabilize a biaxial nematic structure. The experimental results now presented for SDS give evidence that the behavior of these complex lyotropic nematic systems depend on the specific amphiphile and its hydration properties in presence of additives. But the transformation of cylinders into discs has not yet been fully modeled in the literature.

The transformation of one single micelle was been worked out (with one of us as first author) in terms of the bending energy of the polar-apolar interface and preferential partitioning of the amphiphile and the co-surfactant (alcohol in most cases) in

respectively curved and flat regions of the micellar aggregate [20], as discussed also in [6]. The model developed in [20] consistently explains the main experimental results obtained in the shape transformation of micelles in the nematic phases of KL, SdS and SDS as well as in isotropic solution of SDS. This model has not been yet extended to treat the statistical mechanics of transitions in nematic phases, due to the theoretical difficulty in working with an internal degree of freedom to take into account the micellar shape transformation. Therefore the first truly statistical microscopic approach able to model experimentally observed lyotropic biaxial nematic phases, presented in [18] and discussed in [6], used instead a conventional lattice model, with a polydisperse mixture of cylinders and discs and a distribution of Maier–Saupe interaction constants. The possibility of continuous change of form passing through a biaxial shape also remains open, but such a continuous change in form could possibly in fact be statistically equivalent to a mixture of changing composition.

Acknowledgements

We are thankful to the Brazilian Agencies CAPES, Fundação Araucária (PR), and to INCT of Complex Fluids (CNPq/MCT/FAPESP) for the financial support.

References

- [1] Yu, L. J., & Saupe, A. (1980). *Phys. Rev. Lett.*, *45*, 1000.
- [2] Quist, P. O. (1995). *Liq. Cryst.*, *18*, 623.
- [3] Amaral, L. Q., Helene, M. E. M., Bittencourt, D., & Itri, R. (1987). *J. Phys. Chem.*, *91*, 5949.
- [4] Amaral, L. Q., & Helene, M. E. M. (1988). *J. Phys. Chem.*, *92*, 6094.
- [5] Amaral, L. Q. (1990). *Liq. Cryst.*, *7*, 877.
- [6] Amaral, L. Q. (2010). *Liq. Cryst.*, *37*, 627.
- [7] Santoro, P. A., Sampaio, A. R., & da Luz, H. L. F., & Palangana, A. J. (2006). *Phys. Lett. A*, *353*, 512.
- [8] Souza, G. P., Oliveira, D. A., Luders, D. D., Kimura, N. M., Simões, M., & Palangana, A. J. (2010). *J. Mol. Liq.*, *156*, 184.
- [9] Pinto, A. V. A., & Barbosa, A. A. (1998). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, *309*, 45.
- [10] Oliveira, D. A., Luders, D. D., Souza, G. P., Kimura, N. M., & Palangana, A. J. (2009). *Cryst. Res. Technol.*, *44*, 1255.
- [11] Hendrikx, Y., Charvolin, J., Rawiso, M., & Holmes, M. C. (1983). *J. Phys. Chem.*, *87*, 3991.
- [12] Quist, P. O., Halle, B., & Furo, I. (1992). *J. Chem. Phys.*, *96*, 3875.
- [13] Kazanci, N., & Nesrullajev, A. (2003). *Mater. Res. Bull.*, *38*, 1003.
- [14] Radley, K., & Saupe, A. (1978). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, *44*, 227.
- [15] Gramsbergen, E. F., Longa, L., & de Jeu, W. (1986). *Phys. Rep.*, *135*, 195.
- [16] Palfy-Muhoray, P., de Bruyn, J. R., & Dunmur, D. A. (1985). *J. Chem. Phys.*, *82*, 5294.
- [17] Chrzanowska, A. (1998). *Phys. Rev. E*, *58*, 3229.
- [18] Henriques, E. F., Passos, C. B., Henriques, V. B., & Amaral, L. Q. (2008). *Liq. Cryst.*, *35*, 555.
- [19] do Carmo, E., Liarte, D. B., & Salinas, S. R. (2010). *Phys. Rev. E*, *81*, 062701.
- [20] Amaral, L. Q., Santin Filho, O., Taddei, G., & Vila-Romeu, N. (1997). *Langmuir*, *13*, 5016.

Absorption coefficient and order parameter in a reentrant isotropic-calamitic nematic phase transition

D.A. Oliveira^{1,2}, N. Hioka³, D.D. Luders¹, N.M. Kimura¹, M. Simões⁴ and A.J. Palangana^{1*}

¹*Departamento de Física e ³Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo, 5790 - 87020-900 - Maringá, Paraná, Brazil.*

²*Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão, 87301-006 - Campo Mourão, Paraná, Brazil.*

⁴*Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Campus Universitário, 86051-990 - Londrina, PR, Brazil.*

Abstract

The parallel (k_{\parallel}) and perpendicular (k_{\perp}) absorption coefficients are determined along the entire range of a calamitic nematic phase (N_C) and near the N_C - reentrant isotropic (I_{RE}) and N_C - isotropic (I) phase transitions. We have made these measurements in a lyotropic mixture of potassium laurate, decanol and D_2O in the spectral range from 400 to 700 nm using a spectrophotometer equipped with sheet polarizers. Through the dichroic ratio ($R = k_{\parallel}/k_{\perp}$) the order parameter (S) is obtained. The nature of these transitions is discussed as a consequence of experimental data.

PACS: 61.30.-v, 64.70.Md, 42.65.Jx

*palanga@dfi.uem.br

Typeset using REVTeX

I. INTRODUCTION

One interesting field of the research with lyotropic nematic liquid crystals is the study of the order parameter (S), particularly, in the presence of a reentrant isotropic phase, as reported by Yu and Saupe in their classical phase diagram [1]. Later, this phase diagram was studied by several authors [2,3] and the calamitic nematic phase (N_C) - reentrant isotropic phase (I_{RE}) and N_C - isotropic (I) phase transitions were characterized [3]. These systems are formed by mixtures of amphiphilic molecules and deuterium oxide (D_2O) under convenient temperature and concentration conditions. The basic units of these lyotropic systems are anisotropic micelles [1,4]. Using a spectrophotometer equipped with sheet polarizers we report on measurements of the optical transmittances [5–8] parallel and perpendicular to the optic axis of the uniaxial nematic sample near these phase transitions in the spectral range from 400 to 700 nm . The parallel (k_{\parallel}) and perpendicular (k_{\perp}) absorption coefficients are obtained as a consequence of these data. Hence, it has been shown that the parameter (S) can be found from experimental data, both the absorption coefficients and refractive indices for light parallel and perpendicular to the director (\vec{n}) of the nematic phase [10–12]. The parameter S can also be determined from the dichroic ratio ($R = k_{\parallel}/k_{\perp}$) data. The purpose of this work focuses exactly on this point.

It is important to mention that the lyotropic nematic liquid crystals present very low optical birefringence, 10^2 times smaller than thermotropic nematics. As the optical absorption coefficients are a function of the birefringence of these materials [13], we have obtained small values for the respective absorption coefficients. The temperature dependence of the order parameter S , along the entire range of the N_C phase, and including the neighborhoods of its phase transitions, will be determined here using anisotropic absorption measurements of a lyotropic mixture of potassium laurate (KL), decanol ($DeOH$) and D_2O . We would like to emphasize that, as far as we know, the order parameter (S) of the lyotropic nematic liquid crystals has been basically determined from the refractive index via extrapolation method [3,14,15] and also through the optical birefringence [3,16–18]; therefore, the use of other techniques are welcomed. The NMR technique [19] has been used to determine the

order parameter in lyotropic mixtures, but there are few published data. In this context, the temperature dependence of the order parameter S , in the range of $I_{RE} - N_C - I$ phase transitions, will be reported and discussed in this work.

II. FUNDAMENTALS

The calamitic nematic phase (N_C) investigated here appears in a phase diagram line [3] of lyotropic mixtures with the following concentrations in weight percent: potassium laurate ($KL : 27.30$), decanol ($DeOH : 6.17$) and $D_2O : 66.53$. $DeOH$ ($> 99\%$ purity) and D_2O ($> 99\%$ purity) are commercially available and were obtained from Aldrich. KL was synthesized from lauric acid via neutralization with potassium hydroxide and was further purified by recrystallization with ethanol several times in the laboratory. The compounds for this synthesis came from Merck. The phase transitions were identified and characterized through optical microscopy, optical conoscopy, optical refractometry and digital image processing [3,20] as follows: $I_{RE} - N_C$ ($14.5\text{ }^\circ C$) and $N_C - I$ ($51.2\text{ }^\circ C$). The nematic sample was prepared in sealed planar glass cells and the laboratory frame axes are defined with the 1 – 2 plane parallel to the boundary surfaces and 3 is the axis normal to the biggest surface of the sample cell with 1(2) axis parallel to the length (width) of the cells. The N_C phase presents positive anisotropy of diamagnetic susceptibility (χ_a). Planar alignment of the N_C phase was performed by a magnetic field parallel to the 1 axis or director \vec{n} . The optical transmittance (T) for a N_C nematic sample with its optical axis oriented at the angle α regarding the parallel polarizers can be written as [8,9]

$$T = T_{\parallel} \cos^4 \alpha + T_{\perp} \sin^4 \alpha + \left(\frac{T_{\parallel} T_{\perp}}{2} \right)^{1/2} \cos \Delta\varphi \sin^2 2\alpha, \quad (1)$$

where $\Delta\varphi = 2\pi\Delta nd/\lambda$, $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ is the optical birefringence, n_{\parallel} (n_{\perp}) is the extraordinary (ordinary) refractive index defined for light waves traveling in the uniaxial medium with polarization parallel (\parallel) or perpendicular (\perp) to the optic axis of the liquid crystal sample [3], d (0.5 mm) is the thickness of the nematic sample, λ is the incident light wavelength, T_{\parallel} and T_{\perp} are the optical transmittances at $\alpha = 0^\circ$ and 90° , respectively. The sketch of the experimental is shown in Fig.1. The optical transmittances are measured in the spectral

range from 400 to 700 nm through a spectrophotometer (Cary 50) equipped with sheet polarizers near the $N_C - I$ (I_{RE}) phase transition. The absorption coefficient $k_{\parallel}(k_{\perp})$ for light polarized parallel (perpendicular) to the director of N_C nematic phase can be determined from optical transmittance data as being $k_{\parallel} = -\lambda (\ln T_{\parallel})/(4\pi d)$ and $k_{\perp} = -\lambda (\ln T_{\perp})/(4\pi d)$, respectively [8]. We remember that the order parameter (S) in the range of nematic phase can be found from the absorption coefficient data by means of the relationship [10,21,22]

$$S = \frac{R - 1}{(R + 2)(1 - 3/2 \sin^2 \beta)} \quad (2)$$

where $R = k_{\parallel}/k_{\perp}$ is the dichroic ratio and β is the angle between the micellar axis and the transition dipole moment of the N_C nematic phase. Eq.(2), with $\beta = \pi/2$, will be utilized in the present investigation focused on the temperature dependence of the order parameter in domain of the N_C phase bordered by two isotropic phases.

III. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 2 shows the parallel (k_{\parallel}) and perpendicular (k_{\perp}) absorption coefficients versus wavelength (λ) in the spectral range from 400 to 700 nm for the N_C phase in a temperature fixed at $T = 25,0$ $^{\circ}C$. The absorption spectra show a broad peak around $\lambda = 550$ nm . Note that the absorption coefficients are as small as expected for the lyotropic nematic liquid crystals. These absorption coefficients are related to the optical birefringence of liquid crystals [13]. The N_C phase presents very low optical birefringence ($\Delta n \sim 10^{-3}$) and the smaller values of these absorption coefficients obtained here may well be justified. The optical birefringence Δn is negative in N_C phase where the optical axis is parallel to planar orientational configuration of the director \vec{n} . The negative sign of Δn is related to the fact that the hydrocarbon chains of the amphiphile molecules, which constitute the micellar configuration of N_C phase, are placed perpendicular to \vec{n} [23]. The absorption anisotropy ($\Delta k = k_{\parallel} - k_{\perp}$) is also negative as shown in Fig. 2. This experimental result is in agreement with the liquid crystal literature [8]. Temperature dependence of the parallel (k_{\parallel}) and perpendicular (k_{\perp}) absorption coefficients determined from optical transmittance data measured at $\lambda = 550$ nm , in the range of the N_C phase, is presented in Fig. 3.

The absorption coefficient $k_{\parallel}(k_{\perp})$, near the $N_C - I_{RE}$ phase transition, decreases (increases) as the temperature decreases. On the other hand, near the $N_C - I$ phase transition, as the temperature increases $k_{\perp}(k_{\parallel})$ decreases (increases). In the range of the experimental spectrum studied here we have $k_{\parallel} < k_{\perp}$. This means that we can consider the transition dipole moment as perpendicular ($\beta = \pi/2$) to the micellar long axis of the N_C nematic phase.

Let us consider Eq.(2) and take the experimental values of k_{\parallel} and k_{\perp} coefficients into account; and as a consequence the dichroic ratio $R = k_{\parallel}/k_{\perp}$, we obtain the temperature dependence of the order parameter (S) in the range of the N_C phase and near the $N_C - I_{RE}(I)$ phase transition as it shows in Fig. 4. As one sees in this figure in the domain of the N_C phase S increases and becomes maximum ($S_{\max} \simeq 0.46$) around 25 °C and subsequently decreases as the temperature increases. This result is consistent with the existence of a nematic phase bordered by two isotropic phases observed in lyotropic mixtures. The parameter S_{\max} corresponds to the maximum amount of micellar orientation order that can be found in this nematic medium. Also note that S decreases smoothly towards the jumps at the $N_C - I_{RE}$ and $N_C - I$ phase transitions. It is important to observe and compare the intensity of the slope of this curve at both of its extrema, when it approaches each of the isotropic phases bordering the N_C phase. It is easy to see that the intensity of these slopes are not the same; the slope of the curve at its left side, when the I_{RE} phase is approached, is clearly higher than the intensity of the slope of the curve at its right side, when the I phase is approached. A previous study, in a similar lyotropic mixture, have found that these two phase transitions do not belong to the same universal class [24], having different order parameter critical exponents, this is the reason way these slopes are different.

To sum up, we have carried out the absorption coefficient and order parameter studies via spectrophotometry technique in the domain of $I_{RE} - N_C - I$ phase transitions of a lyotropic mixture ($KL/DeOH/D_2O$). The results reveal that the absorption coefficients play a key role associated to the micellar order characteristic of the lyotropic nematic medium. **In addition, we would like to emphasize that the values of order parameter obtained,**

in this study, are lower to those determined in nematic thermotropics [25]. It is noteworthy that the micelles do not have a rigid structure and change the micellar shape configuration has been reported [17,26]. To the best of our knowledge, the experiment presents the first investigation of absorption coefficient and order parameter in this phase sequence. The experimental technique utilized here is indeed a very useful tool for quantitatively investigating the mentioned parameters. As a final remark, we mention that these results may stimulate further investigations focused on other liquid crystal materials or complex fluids, specially with the addition of dyes.

ACKNOWLEDGMENTS

We are thankful to the Brazilian Agencies CAPES, Fundação Araucária (PR) and CNPq (MCT) for the financial support. Many thanks are due to T.A. Pedreira (Brazil) for the careful reading of the manuscript.

FIGURE CAPTIONS

Fig. 1: Sketch of the experimental setup [9]. Incident light (L), polarizers (P_1 and P_2), sample (S), detector (D), angle (α) and director (\mathbf{n}).

Fig. 2: Parallel (k_{\parallel}) and perpendicular (k_{\perp}) absorption coefficients and absorption anisotropy (Δk) versus wavelength (λ) at $T = 25^{\circ}\text{C}$. I_{RE} , N_C and I are the reentrant isotropic, calamitic nematic and isotropic phases, respectively.

Fig. 3: Absorption coefficients (k_{\parallel} and k_{\perp}) versus temperature.

Fig. 4: Order parameter (S) versus temperature.

REFERENCES

- [1] L. J. Yu and A. Saupe, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1000 (1980).
- [2] A. M. Figueiredo Neto, L. Liebert and Y. Galerne, *J. Phys. Chem.* **89**, 3737 (1985).
- [3] W. S. Braga, N. M. Kimura, D. D. Luders, A. R. Sampaio, P. A. Santoro and A. J. Palangana, *Eur. Phys. J. E* **24**, 247 (2007).
- [4] Y. Hendrikx, J. Charvolin, M. Rawiso, L. Liebert and M. C. Holmes, *J. Phys. Chem.* **87**, 3991 (1983).
- [5] S. T. Wu, E. Ramos and U. Finkenzeller, *J. Appl. Phys.* **68**, 78 (1990).
- [6] J. L. West, G. R. Magyar, J.R. Kelly, S.Kobayashi and Y.Limura, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 155 (1995).
- [7] V. R. Horowitz, L. A. Janowitz, A. L. Modic, P. A. Heiney and P. J. Collings, *Phys. Rev. E* **72**, 041710 (2005).
- [8] Yu. A. Nastishin, H. Liu, T. Schneider, V. Nazarenko, R. Vasyuta, S. V. Shiyanovskii, and O. D. Lavrentovich, *Phys. Rev. E* **72**, 041711 (2005).
- [9] H. Liu. Ph.D. Doctoral dissertation, Chemical Physics, Kent, OH, 2006 (unpublished).
- [10] J. Michl and E. W. Thulstrup, *Spectroscopy with Polarized Light*, (VCH Publishers, New York, 1986).
- [11] B. Bahadur, *Handbook of Liquid Crystals* (Wiley - VCH, Weinheim, 1998), **2A**.
- [12] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, (Clarendon Press, Oxford, 2nd ed., 1993).
- [13] S. T. Wu, *Phys. Rev. A* **33**, 1270 (1986).
- [14] I. Haller, *Prog. Solid State Chem.* **10**, 103 (1975).
- [15] T. Beica, R. Moldovan, M. Tintaru, I. Enache and S. Frunza, *Cryst. Res. Technol.*, **39**,

151 (2004).

- [16] Y. Galerne and J. P. Marcerou, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2109 (1983).
- [17] Y. Galerne, A. M. Figueiredo Neto and L. Liébert, *Phys. Rev. A* **31**, 4047 (1985).
- [18] M. Simões, D. S. Simeão, A. de Campos and A. J. Palangana, *Philosophical Magazine*, **87**, 5237 (2007).
- [19] A. A. de Melo Filho, N. A. Amadeu and F. Y. Fujiwara, *Liq. Cryst.* **34**, 683 (2007).
- [20] A. R. Sampaio, A. J. Palangana and R. C. Viscovini, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **408**, 45 (2004) .
- [21] D. A. Dunmur and H. Toriyama, In *Handbook of liquid crystals*: D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 1998, Vol. 1, Ch. VII.3.
- [22] O. P. Boiko, R. Vasyuta, O. M. Semenyshyn, Yu. A. Nastishin and V. Nazarenko, *Ukr. J. Phys. Opt.* **9**, 236 (2008).
- [23] N. Kazanci and A. Nesrullajev, *Mater. Res. Bull.* **38**, 1003 (2003).
- [24] M. Simões, A. de Campos, P. A. Santoro and A. J. Palangana, *Phys. Lett. A* **333**, 120 (2004).
- [25] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, (Clarendon Press, Oxford, 2nd ed., 1993).
- [26] A.M. Figueiredo Neto and S.R.A. Salinas, *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals: Phase Transitions and Structural Properties*, Oxford, New York (2005).

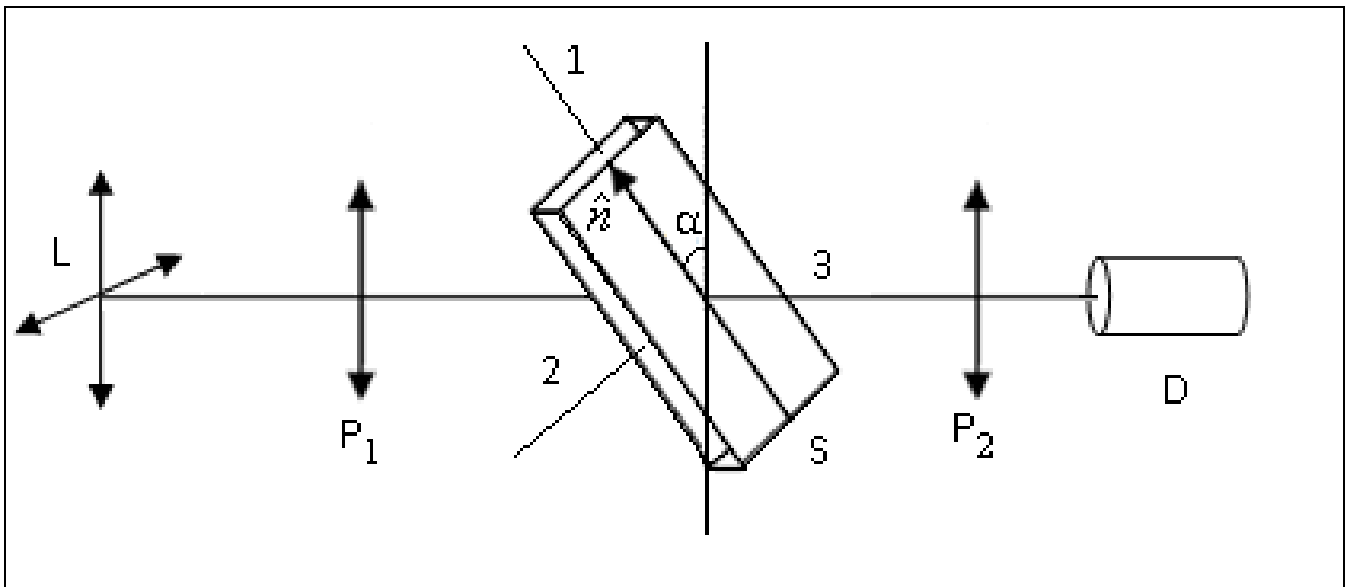


Figure 1 : Oliveira et al

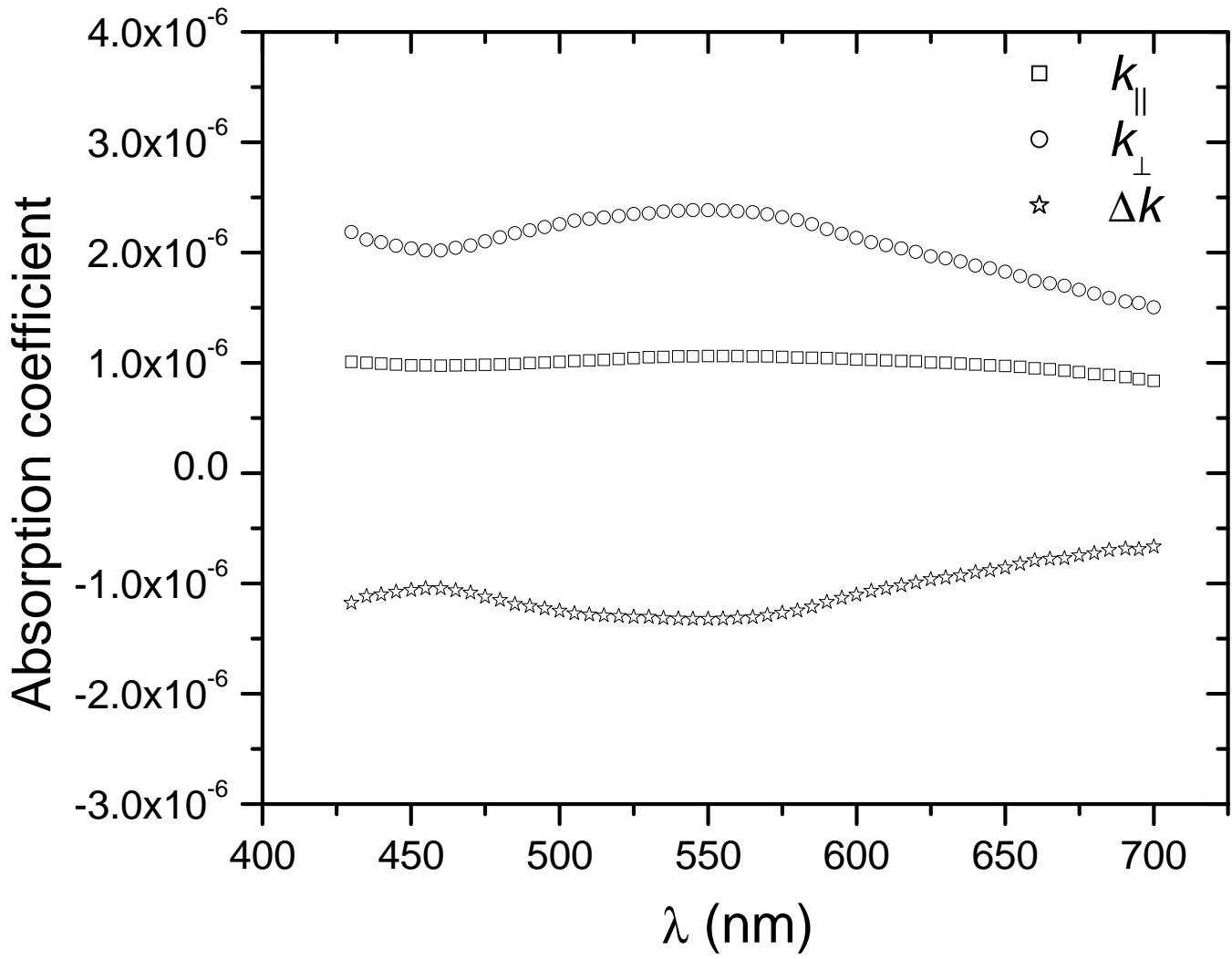


Figure 2 : Oliveira et al

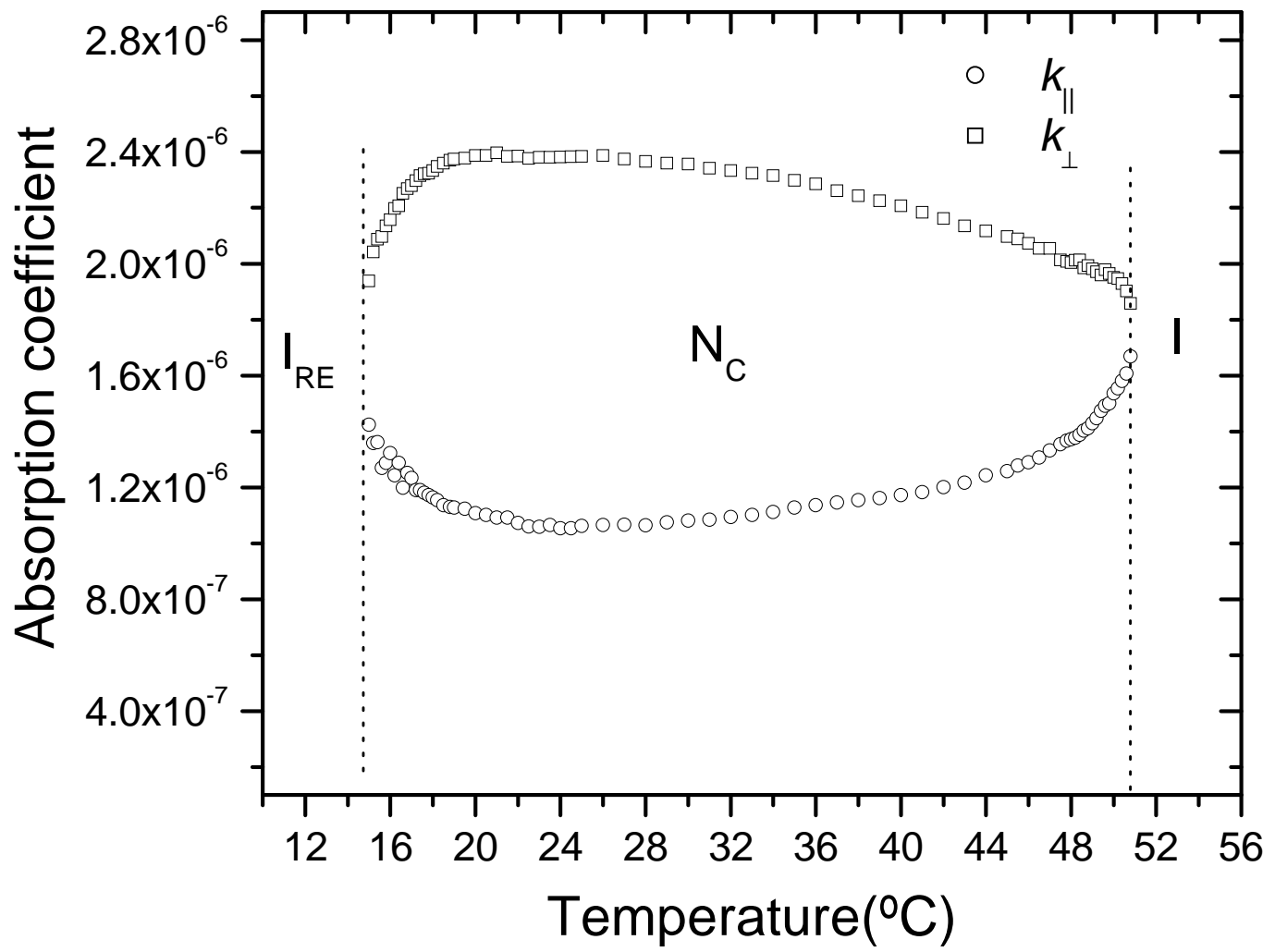


Figure 3 : Oliveira et al

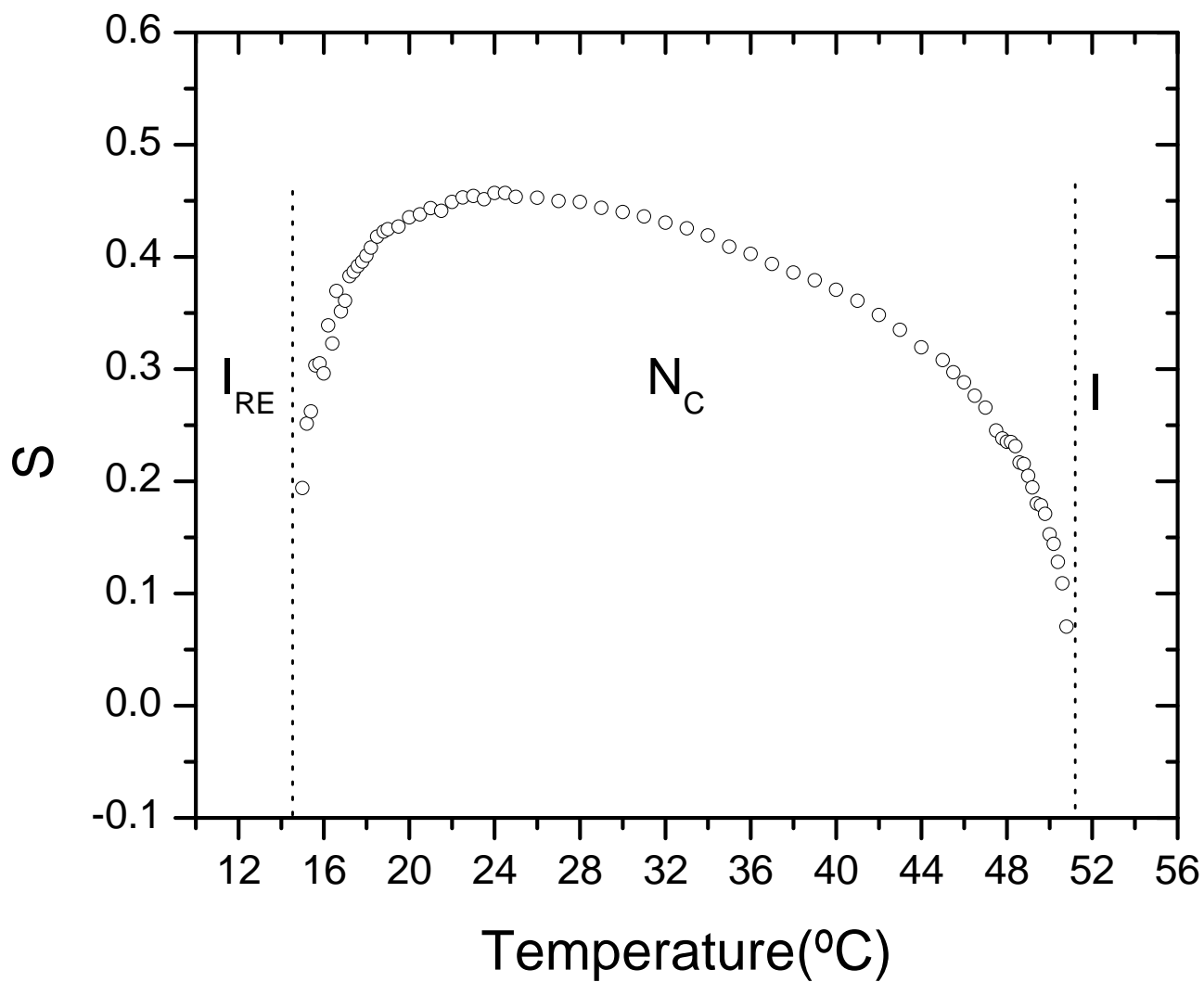


Figure 4 : Oliveira et al