



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE
MARINGÁ
PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Wladimir Sérgio Braga

PROPRIEDADES ÓPTICAS: CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE
DE UMA FASE NEMÁTICA BIAxIAL NEGATIVA

Orientador: Antônio José Palangana

Maringá, Dezembro 2015

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

WLADIMIR SÉRGIO BRAGA

**PROPRIEDADES ÓPTICAS: CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DE
UMA FASE NEMÁTICA BIAxIAL NEGATIVA**

TESE DE DOUTORADO

MARINGÁ

2015

WLADIMIR SÉRGIO BRAGA

**PROPRIEDADES ÓPTICAS: CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DE
UMA FASE NEMÁTICA BIAxIAL NEGATIVA**

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” – Área de Concentração: Fluidos Complexos.

Orientador: Dr. Antônio José Palangana

Co-orientador: Dr. Newler Marcelo Kimura

MARINGÁ

2015

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

B813p Braga, Wladimir Sérgio
Propriedades ópticas: caracterização e análise de uma fase nemática biaxial negativa / Wladimir Sérgio Braga -- Maringá, 2015.
121 f. : il., color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Antônio José Palangana.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2015.

1. Conoscopia óptica. 2. Nemática biaxial positiva. 3. Nemática biaxial negativa I. Palangana, Antônio José, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 21.ed. 530.35

AHS-002839

Wladimir Sérgio Braga

**PROPRIEDADES ÓPTICAS: CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DE
UMA FASE NEMÁTICA BIAxIAL NEGATIVA**

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

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antônio José Palangana
UEM – Maringá – PR

Prof^{ca}. Dra. Sandra Mara Domiciano
UTFPR – Cornélio Procópio – PR

Prof. Dr. Manuel Simões Filho
UEL – Londrina – PR

Prof. Dr.
Luciano Gonçalves Costa – UEM – Maringá

Prof. Dr.
Anderson Reginaldo Sampaio – UEM – Maringá

Maringá, 15 de dezembro de 2015.



Dedico este trabalho a minha esposa Tania e minhas filhas, Thais e Fernanda, jóias de minha vida, razão e inspiração de minha incansável luta.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos:

- Ao **PAI**, apoio e fortaleza em cada instante desta jornada. A ELE clamei e, no SEU tempo, recebi muito além do que pedi;
- Ao Prof. Dr. **Antônio José Palangana**, por sua valorosa orientação, apoio, paciência e incentivos. Foi além da transmissão do conhecimento científico, deu-me exemplo de honestidade, imparcialidade, humildade e justiça;
- A minha família por entender minha ausência em muitos momentos importantes na execução deste trabalho;
- Aos meus pais **Antônio** e **Maria** por todo carinho, apoio, incentivo e valores que me foram transmitidos desde o princípio de minha existência;
- Ao Prof. MSc. **Oscar Rodrigues dos Santos** pela imensurável ajuda prestada durante todo o desenvolvimento deste projeto;
- Ao Prof. Dr. **Danilo D. Luders** pelo suporte na utilização dos equipamentos, síntese do laurato de potássio e ajuda indispensável nas medidas realizadas;
- Ao Prof. Dr. **Newller Marcelo Kimura**, pela troca de conhecimentos, ajuda na criação do programa de aquisição de dados e suporte no laboratório de cristais líquidos da UEM;

- Ao Prof. Dr. **Manoel Simões** pelas calorosas discussões acerca dos trabalhos, apoio e conhecimentos que me foram transmitidos;
- A todos os companheiros do Laboratório de Cristais Líquidos da UEM, em especial ao Prof. Dr. **Anderson Reginaldo Sampaio**, pelo apoio na implementação da técnica de conoscopia e nas medidas realizadas;
- A técnica de laboratório MSc. **Keila Aparecida da Silva**, pela ajuda incondicional na síntese de laurato de potássio;
- Aos membros da oficina mecânica do Departamento de Física da UEM, por fabricar as peças utilizadas nas medidas realizadas;
- Aos professores de física da UTFPR-CM pelo apoio e incentivo durante este projeto;
- A UTFPR-CM por me apoiar e disponibilizar tempo na realização deste trabalho.
- A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão deste projeto;
- Ao CNPq, PADCT e Capes, pelo apoio financeiro.



”O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo, fará coisas admiráveis”. **José de Alencar.**

Braga, W. S.. Propriedades ópticas: caracterização e análise de uma fase nemática biaxial negativa. 119 f. Tese – Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2015.

Neste trabalho, técnicas como conosopia óptica de luz polarizada, birrefringência óptica e refratometria foram utilizadas para caracterizar e analisar a fase nemática biaxial negativa em misturas liotrópicas. Neste sentido, amostras foram preparadas a partir de sistemas contendo [laurato de potássio (KL), decanol ($DeOH$) e óxido de deutério (D_2O)] e [laurato de potássio (KL), sulfato de potássio (K_2SO_4), decanol ($DeOH$) e água (H_2O)]. Nestes sistemas, as transições de fases $N_D - N_B - N_D$, $N_D - N_B - N_C$ e $N_C - N_B - N_D$ foram investigadas. Em todas as amostras, as imagens conoscópicas da fase nemática discótica (N_D), opticamente positiva, é uma cruz bem definida (cruz de malta). Para a fase (N_C), opticamente negativa, a figura é uma cruz larga e difusa que ocupa quase todo o campo visual do microscópio. Com a platina girada de 45° , a figura conoscópica da fase nemática biaxial (N_B) são duas isóginas que se abrem na direção de quadrantes opostos. Para a sequência de fases $N_D - N_B - N_D$, a fase nemática biaxial é opticamente positiva (N_B^+). Embora prevista na literatura, o estudo desta sequência de fases foi apresentado aqui pela primeira vez. Um estudo completo foi realizado nas transições de fases $N_D - N_B - N_C$. Os resultados de conosopia óptica comprovaram a ocorrência de uma fase nemática biaxial negativa (N_B^-), ou seja, o domínio biaxial não pode ser somente positivo. Em um ponto do meio biaxial, o sinal óptico muda de N_B^+ para N_B^- . O presente trabalho inseriu este interessante resultado na literatura. Para o segundo sistema em que a amostra apresentou as transições de fases $N_C - N_B - N_D$, medidas de refratometria associadas à birrefringência óptica foram realizadas. Os resultados, mostraram o comportamento dos três índices de refração no domínio da fase nemática biaxial. Ainda neste sistema, as imagens conoscópicas também mostram, além da fase nemática biaxial positiva N_B^+ , a ocorrência da fase nemática biaxial negativa N_B^- .

Palavras-chave: conosopia óptica, nemática biaxial positiva, nemática biaxial negativa.

ABSTRACT

Braga, W. S.. Liquid Crystal. 119 f. Tese – Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2015.

In this work, the optical conoscopy of polarized light, refractometry and optical birefringence techniques were used to characterize and analyze the negative biaxial nematic phase in lyotropic mixtures. In this sense, samples were prepared from systems containing [potassium laurate (*KL*), decanol (*DeOH*), deuterio oxide (*D₂O*)] and [potassium laurate (*KL*), potassium sulfate (*K₂SO₄*), decanol (*DeOH*), water (*H₂O*)]. In these systems, the phase transitions $N_D - N_B - N_D$ and $N_D - N_B - N_C$ were investigated, as well as $N_C - N_B - N_D$ sequence for the second system. For all samples, the conosopic images of the nematic discotic phase (N_D), optically positive, is a well-defined cross (maltese cross). For the nematic calamitic phase (N_C), optically negative, the figure is a wide and diffuse cross that occupies practically the entire visual field of the microscope. With a rotation of 45° of the plate, the conosopic image of a biaxial nematic phase (N_B) are two isogires that open toward opposite quadrants. For the phase sequence $N_D - N_B - N_D$, the biaxial nematic phase is optically positive (N_B^+). Although already provided in the literature, the study of this phase sequence was presented here for the first time. A complete study was carried out in a $N_D - N_B - N_C$ phase transitions. The optical conoscopy results demonstrate the occurrence of a negative biaxial nematic phase (N_B^-). The biaxial medium may not only be positive. There is a point on the biaxial medium, where the optical signal changes from N_B^+ to N_B^- . This study inserted this interesting result in the literature. For the second system, where the sample has the $N_C - N_B - N_D$ transitions phase, it was carried out measurements of refractometry associated with optical birefringence. The results showed the behavior of the three indices of refraction in the biaxial medium. Besides the positive biaxial nematic phase N_B^+ , conosopic images of the system also show the occurrence of the negative biaxial nematic phase N_B^- .

Keywords: optical conoscopy, positive nematic biaxial, negative nematic biaxial.

LISTA DE FIGURAS

1.1	Lehmann e Reinitzer	p. 16
1.2	Modelos microscópicos das orientações	p. 16
1.3	Fases nemáticas	p. 17
1.4	Moléculas termotrópicas	p. 18
1.5	Molécula termotrópica tipo banana	p. 19
1.6	Molécula de laurato de potássio	p. 19
1.7	Agregados de moléculas anfifílicas em fases liotrópicas	p. 20
1.8	Alfred Saupe	p. 21
2.1	Orientação micelar	p. 25
2.2	Parâmetro de ordem S	p. 26
2.3	Invariante σ_3	p. 32
2.4	Espaço de fase	p. 34
2.5	Parâmetros de ordem λ_1 e λ_2	p. 38
2.6	Parâmetros de ordem λ_1 e λ_2 : $I_{RE} - N_C - I$	p. 38
2.7	Parâmetros de ordem λ_1 e λ_2 para a fase nemática discótica	p. 39
2.8	Parâmetros ordem λ_1 e λ_2 : $I_{RE} - N_D - I$	p. 39
2.9	Parâmetro de ordem λ_1 : $I_{RE} - N_D - N_B - N_C - I$	p. 40

2.10	Parâmetro de ordem $\lambda_2: I_{RE} - N_D - N_B - N_C - I$	p. 41
2.11	Espaço de fase obtido através dos dados apresentados nas Fig. 2.9 e 2.10.	p. 42
2.12	Indicatriz óptica de um cristal anisotrópico	p. 47
2.13	Indicatriz óptica uniaxial	p. 48
2.14	Indicatriz óptica biaxial: (a) positiva e (b) negativa	p. 49
2.15	Lente de Amici-Bertrand	p. 50
2.16	Figura de eixo óptico centrado - Cristal uniaxial positivo	p. 51
2.17	Figura tipo relâmpago	p. 52
2.18	Cristais uniaxiais - Sinal óptico	p. 53
2.19	Sinal óptico uniaxial - Figura tipo relâmpago	p. 54
2.20	Abertura das isóginas na figura de bisetriz aguda	p. 55
2.21	Sinal óptico biaxial - Figura de bisetriz aguda	p. 56
2.22	Conoscopia em cristal líquido	p. 57
2.23	Imagem conoscópica.	p. 57
2.24	Interferência em cristal líquido uniaxial com orientação homeotrópica	p. 58
2.25	Sinal óptico em cristal líquido uniaxial com orientação homeotrópica	p. 59
2.26	Sinal óptico em cristal líquido uniaxial com orientação planar	p. 59
2.27	Figura de interferência em cristal líquido biaxial.	p. 60
2.28	Sinal óptico de cristal líquido biaxial positivo	p. 61
3.1	Propagação da luz através do microscópio petrográfico	p. 63
3.2	Comportamento da luz em amostras isotrópicas e anisotrópicas	p. 63
3.3	Microscópio óptico	p. 64
3.4	Sistema <i>Hot and cold stages</i>	p. 65
3.5	Banho térmico brookfield	p. 65
3.6	Processamento de imagem	p. 66
3.7	Histograma	p. 67

3.8	Refratômetro	p. 68
3.9	Esquema do refratômetro	p. 69
3.10	Compensador de Berek	p. 70
3.11	Esquema do conoscópio	p. 71
3.12	Célula para conosopia	p. 72
3.13	Termostatizador	p. 72
3.14	Conjunto para conosopia óptica	p. 73
3.15	Diagrama de fases - Saupe $KL/DeOH/D_2O$	p. 75
3.16	Diagrama de Fases - Y. Galerne $KL/DeOH/D_2O$	p. 76
3.17	Diagrama de fases - Akpınar $K_2SO_4/KL/DeOH/H_2O$	p. 77
3.18	Eletroímã	p. 77
4.1	Textura Schlieren nas fases $N_D - N_B - N_D$	p. 80
4.2	Transições de fase $N_D - N_B - N_D$ orientada	p. 81
4.3	Desvio quadrático médio: $N_D - N_B - N_D$	p. 81
4.4	Transmitância	p. 82
4.5	Imagens conoscópicas das transições de fases $N_D - N_B - N_D$	p. 83
4.6	Sinal óptico das fases N_D e N_B	p. 84
4.7	Sinal óptico para cristais uniaxial e biaxial positivos	p. 84
4.8	Textura Schlieren $N_D - N_B - N_C$	p. 85
4.9	Transições de fase $N_D - N_B^+ - N_B^- - N_C$ orientada	p. 86
4.10	Desvio quadrático médio: $N_D - N_B^+ - N_B^- - N_C$	p. 87
4.11	Índices de refração na fase N_B para o sistema $KL/DeOH/D_2O$	p. 88
4.12	Imagens conoscópicas nas fases nemáticas $N_D - N_B^+ - N_B^- - N_C$	p. 89
4.13	Sinal óptico da fase N_C	p. 90
4.14	Textura Schlieren $N_C - N_B - N_D$	p. 91
4.15	Transições de fase $N_C - N_B^- - N_B^+ - N_D$ orientada	p. 92

4.16	Desvio quadrático médio: $N_C - N_B^- - N_B^+ - N_D$	p. 93
4.17	Índices de refração na fase N_B para o sistema $KL/K_2SO_4/DeOH/H_2O$	p. 94
4.18	Birrefringência da mistura $KL/K_2SO_4/DeOH/H_2O$	p. 95
4.19	Índices de refração na fase N_B para o sistema $KL/K_2SO_4/DeOH/H_2O$	p. 96
4.20	Imagens conoscópicas nas fases nemáticas $N_C - N_B^- - N_B^+ - N_C$	p. 97
4.21	Figura chevron da fase N_D^*	p. 99
4.22	Sinal óptico da figura chevron da fase N_D^*	p. 100
4.23	Figura <i>chevron</i> da fase colestérica biaxial N_B^*	p. 100

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	CRISTAIS LÍQUIDOS	15
1.1.1	Cristais Líquidos Termotrópicos	17
1.1.2	Cristais Líquidos Liotrópicos	19
1.2	TRANSIÇÃO DE FASE NEMÁTICA DISCÓTICA REENTRANTE - NEMÁTICA BIAxIAL	21
1.3	CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE FASES NEMÁTICAS LIOTRÓPICAS UNIAXIAIS E BIAxIAL	22
1.4	OBJETIVOS	22
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	24
2.1	PARÂMETRO DE ORDEM	24
2.1.1	Fases Nemáticas Liotrópicas Uniaxiais e Biaxial	37
2.1.2	Índice de Refração	42
2.2	PROPAGAÇÃO DA LUZ EM MEIOS ANISOTRÓPICOS:	45
2.2.1	Indicatriz Óptica Uniaxial e Biaxial	47
2.3	CONOSCOPIA ÓPTICA	50
2.3.1	Figuras de Interferência em Cristais Uniaxiais	51

2.3.2	Figuras de Interferência em Cristais Biaxiais	54
2.3.3	Imagens Conoscópicas em Cristais Líquidos	57
3	TÉCNICAS E ARRANJOS EXPERIMENTAIS	62
3.1	MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA	62
3.2	PROCESSAMENTO DE IMAGEM	66
3.3	REFRATOMETRIA	68
3.3.1	Birrefringência Óptica	69
3.4	CONOSCOPIA ÓPTICA	71
3.5	MISTURAS LIOTRÓPICAS ESTUDADAS	73
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	79
4.1	TRANSIÇÃO DE FASES NEMÁTICA DISCÓTICA REENTRANTE - NEMÁTICA BIAXIAL	79
4.2	TRANSIÇÕES DE FASES UNIAXIAIS E BIAxIAL	85
4.3	SEQUÊNCIA DE FASES $N_C - N_B - N_D$	91
4.3.1	Microscopia Óptica de Luz Polarizada	91
4.3.2	Índice de Refração e Birrefringência Óptica	93
4.3.3	Conoscopia Óptica	97
5	CONCLUSÕES	101
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
	ANEXO A – TRABALHOS REALIZADOS	109
	ANEXO B – TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO OU EVENTOS CIENTÍFICOS	119

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Neste capítulo encontra-se uma breve apresentação histórica de fases encontradas em cristais líquidos, termotrópicos e liotrópicos. Transições de fases nemáticas que ocorrem em alguns sistemas liotrópicos já conhecidos da literatura são investigadas. Assim, técnicas como microscopia e conosopia óptica de luz polarizada, refratometria, processamento digital de imagens e birrefringência óptica serão utilizadas.

1.1 CRISTAIS LÍQUIDOS

Em 1888, o botânico austríaco F. Reinitzer (Fig. 1.1 (a)) observou que, com o aumento da temperatura, uma amostra de benzoato de colesterila inicialmente na fase sólida, transitava para um líquido turvo e em seguida para um líquido transparente, apresentando assim, dois pontos de fusão [1]. Ele enviou amostras deste material para o físico alemão Otto Lehmann (Fig. 1.1 (b)) que as estudou utilizando um microscópio equipado com um polarizador e sistema de aquecimento na platina. Otto verificou que, na fase líquida turva, a substância era homogênea, mas apresentava propriedades de cristal na presença de luz polarizada.



Figura 1.1: (a) Botânico austríaco F. Reinitzer e (b) físico alemão Otto Lehmann.

Esta observação deu origem ao termo “cristal líquido”. Desde então, os cristais líquidos vêm sendo objeto de estudo de inúmeras pesquisas, tanto básicas quanto para o desenvolvimento de tecnologias. Por estar entre o sólido cristalino (Fig. 1.2 (a)) e o líquido isotrópico (Fig. 1.2 (c)), ou seja, ser um estado intermediário, o cristal líquido (Fig. 1.2 (b)) recebe também a denominação de mesofase ou fase mesomórfica [2].

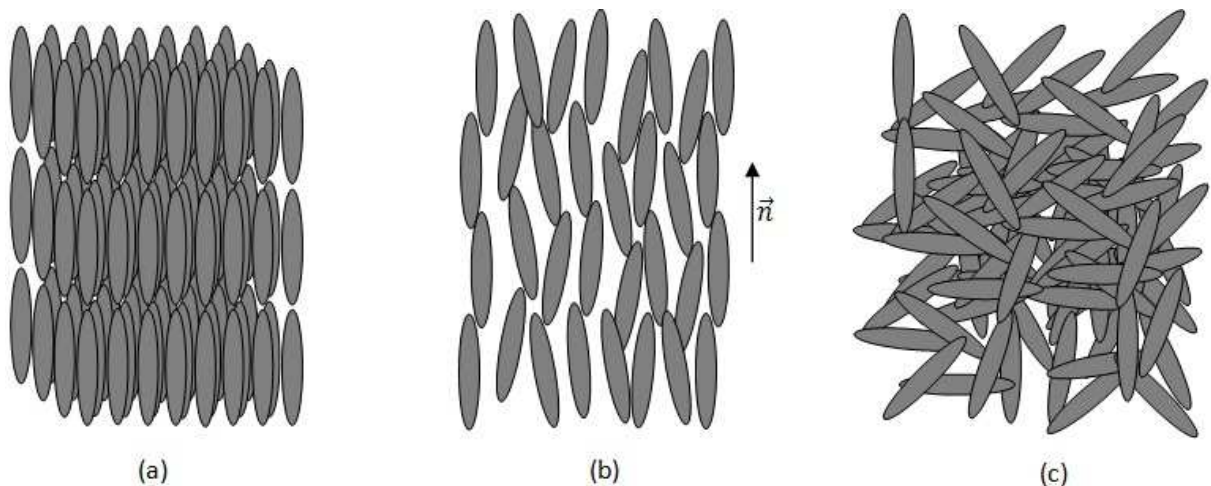


Figura 1.2: Modelos microscópicos das orientações. (a) Sólido cristalino. (b) Cristal líquido. (c) Líquido isotrópico.

Estas mesofases podem fluir como um líquido isotrópico ao mesmo tempo em que apresentam anisotropia em suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas como os sólidos cristalinos [3, 4]. Dependendo dos mecanismos que propiciam as transições de fases, os cristais líquidos

podem ser classificados em dois grandes grupos: os **termotrópicos** e **liotrópicos**. Uma vasta variedade de compostos químicos são conhecidos atualmente que podem exibir uma ou diversas fases líquido - cristalinas [5, 6].

1.1.1 Cristais Líquidos Termotrópicos

São constituídos por moléculas longas e estreitas ou também em forma de discos. Não formam agregados moleculares e suas transições de fase ocorrem, fundamentalmente, com a variação da temperatura e pressão. De acordo com suas propriedades estruturais e da ordem molecular, G. Friedel, em 1922, os classificou em: esméticos, nemáticos e colestéricos [6]. Os cristais líquidos termotrópicos nemáticos possuem ordem orientacional de longo alcance, mas não têm ordem translacional de longo alcance. Na maioria dos casos, suas moléculas são alongadas, o que permite aproximá-las por bastões rígidos (Fig. 1.3 (a)). Elas se orientam com seu eixo de simetria quase que paralelos uns aos outros em uma direção média, o que a caracteriza como uma fase uniaxial fortemente birrefringente. Esta orientação das moléculas também pode ser induzida por efeito de parede ou por meio de campos aplicados [7]. A representação da orientação média das moléculas é expressa pelo vetor unitário \vec{n} , denominado diretor. As fases colestéricas são constituídas por planos nemáticos com mudanças na direção de orientação do diretor \vec{n} . Nestas fases, o eixo da hélice é perpendicular à direção de orientação das moléculas e sua helicidade é representada pelo passo da hélice (P) (Fig. 1.3 (b)). As moléculas, nesta fase, apresentam atividades ópticas, e a estrutura helicoidal pode ser levógira ou dextrógira [6]. Podemos considerar que a fase nemática é uma fase colestérica de passo infinito.

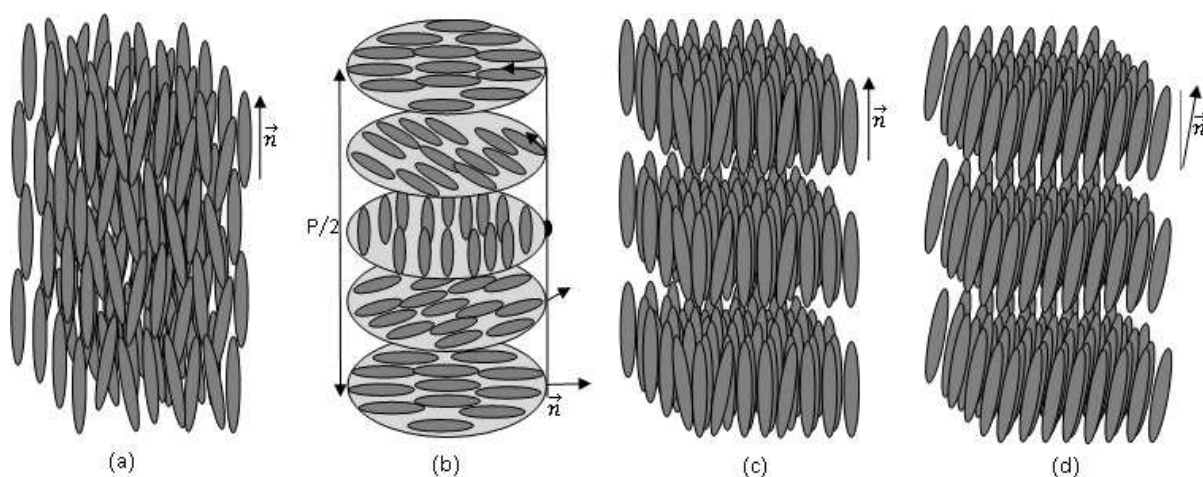


Figura 1.3: Representação do arranjo molecular em cristais líquidos: (a) Fase nemática composta de moléculas alongadas; (b) fase colestérica, apresentando mudança (rotação) na direção do diretor; (c) fase esmética A; (d) fase esmética C. O vetor unitário \vec{n} (diretor) indica a direção preferencial de orientação das moléculas.

Nos cristais líquidos esméticos, as moléculas do material estão organizadas em camadas e, dependendo do grau de ordenamento translacional destas camadas, são subdivididos em esméticos A, B e C, entre outros. Este fato lhe confere uma viscosidade maior em relação à fase nemática. Os esméticos do tipo A possuem moléculas alinhadas com seus centros de massa espaçados de forma irregular no interior da camada, como vemos na figura 1.3 (c). Os do tipo B não possuem grande fluidez, pois seus centros moleculares, em cada camada, estão organizados em volumes de correlação com ordem hexagonal [2]. Já os esméticos do tipo C (Fig. 1.3 (d)) são semelhantes ao esmético A, mas suas moléculas estão inclinadas em relação às camadas. Existem muitas outras fases além das mencionadas até agora, tais como: colunares, cúbicas hexagonais, dentre outras [4, 6]. Nas figuras 1.4 ((a), (b) e (c)) podem ser observadas vários tipos de moléculas que geram fases termotrópicas.

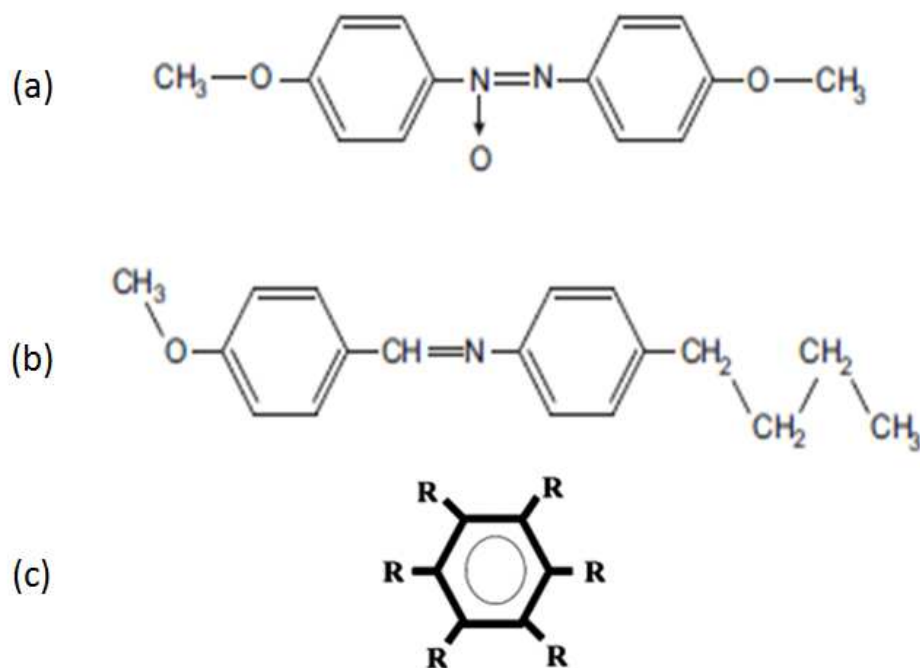


Figura 1.4: Moléculas termotrópicas: (a) p-azoxianisol (PAA); (b) n-(p-metoxibenzilideno)-p-butyl anilina (MBBA) e (c) discótica.

Estudos realizados em uma fase constituída por moléculas em forma de banana (Fig. 1.5) mostraram que, apesar de serem moléculas não-quirais, formam domínios macroscópicos quirais que permitem a obtenção de estados ferroelétricos com a aplicação de campos externos [8, 9]. Tal fato se deve ao empacotamento espacial devido a geometria deste tipo de molécula.

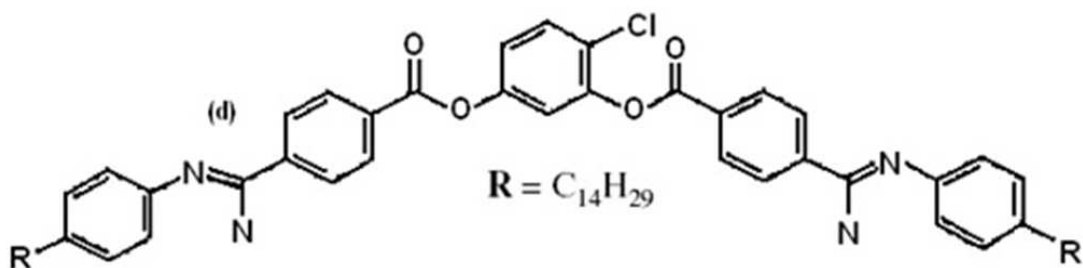


Figura 1.5: Molécula termotrópica tipo banana.

Em geral, as substâncias que dão origem a cristais líquidos termotrópicos apresentam mais de uma fase, quando passam do estado sólido para o líquido. Uma sequência normalmente observada é: sólida cristalina \leftrightarrow esméctica \leftrightarrow nemática \leftrightarrow isotrópica. Devido à capacidade de sofrer torque na presença de campo elétrico, os cristais líquidos termotrópicos são de interesse em pesquisa básica e aplicada como em displays, sensores de temperatura e outros.

1.1.2 Cristais Líquidos Liotrópicos

Os cristais líquidos liotrópicos são obtidos a partir de misturas de surfactantes em solventes. Os surfactantes têm como característica comum serem constituídos por moléculas anfifílicas, que possuem uma parte polar ligada a uma cadeia carbônica apolar. A figura 1.6 (a) mostra a estrutura molecular do dodecanoato de potássio, mais conhecido como laurato de potássio (KL), um surfactante aniônico cuja molécula possui um ramo com 12 átomos de carbono ligados a um grupo carbonila e a um ânion de potássio. Abaixo do composto, figura 1.6 (b), um esquema muito utilizado para representar moléculas anfifílicas. O ponto escuro (cabeça) representa a parte polar, e o zig-zag (cauda) representa a parte apolar da molécula.

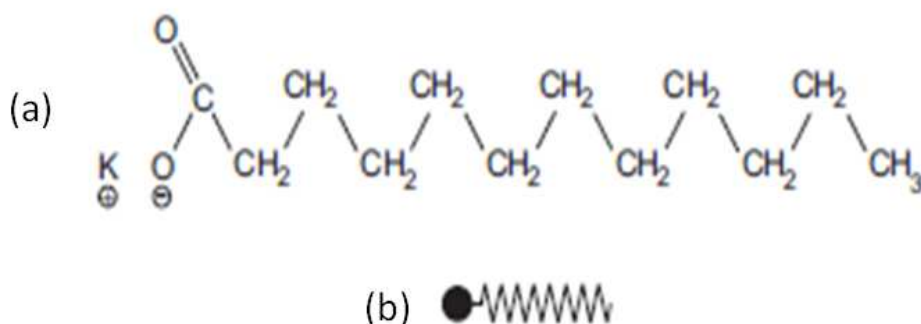


Figura 1.6: (a) Molécula do surfactante laurato de potássio; (b) símbolo utilizado para representar uma molécula anfifílica.

Na presença do solvente e acima de uma concentração micelar crítica (cmc), formam-se

aglomerados de moléculas que podem assumir formas e dimensões diferentes, denominadas micelas [2, 10]. R. Virchow (1854) realizou as primeiras observações de cristais líquidos liotrópicos, estudando a camada de mielina que reveste o neurônio. Posteriormente, em 1950, Elliott e Ambrose observaram a formação de uma fase líquida birrefringente dissolvendo poli-y-benzil-L-glutamato (PBLG) em clorofórmio. Os solventes mais utilizados são a água e água deuterada (D_2O). A utilização de solvente não polar, forma as chamadas micelas reversas, onde a cauda fica na parte exterior em contato com o solvente, e a cabeça polar, no interior. Nos cristais líquidos liotrópicos, as transições de fase ocorrem, basicamente, com a mudança de temperatura, concentração e pressão. A forma e dimensão das micelas dependem da concentração e temperatura da mistura. Muitos estudos têm sido desenvolvidos a respeito das fases liotrópicas nemáticas (uniaxial, biaxial), colestéricas, lamelares e hexagonais. As **fases nemáticas uniaxiais**, geralmente são constituídas por micelas em forma de disco ou cilindro, sendo classificadas como: nemática **discótica** (N_D), onde os agregados são elipsoides oblatos e nemática **calamítica** (N_C), em que os agregados micelares são elipsoides prolatos [11, 12]. As duas micelas podem ser observadas nas figuras 1.7 (a) e (b), [13].

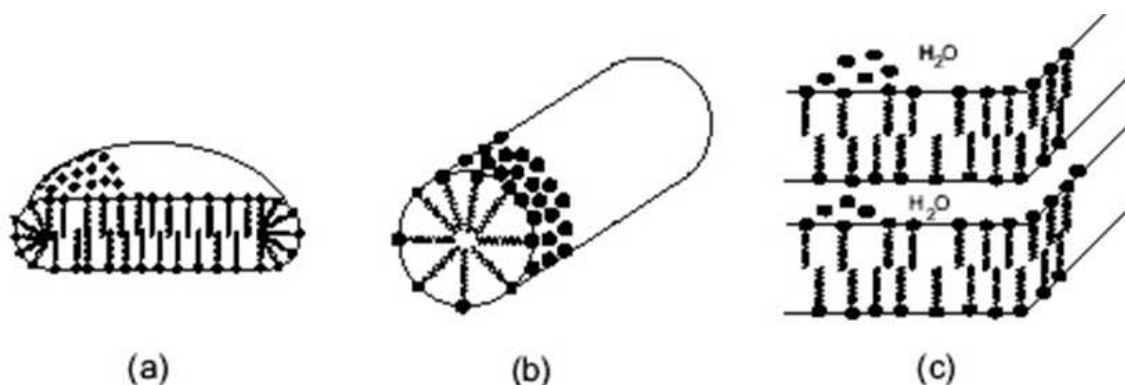


Figura 1.7: Agregados de moléculas anfifílicas em fases liotrópicas: (a) micela cilíndrica, (b) micela discótica e (c) fase lamelar.

Nas **fases lamelares** (L), as moléculas estão dispostas em camadas contendo água entre as camadas adjacentes, o que forma uma estrutura muito semelhante à das membranas biológicas (Fig. 1.7 (c)).

A **mesofase nemática biaxial** (N_B) foi reportada pela primeira vez pelo grupo de A. Saupe (Fig. 1.8), na década de 80, quando observaram a transição de fase $N_D \rightarrow N_B \rightarrow N_C$ em uma mistura liotrópica ternária contendo laurato de potássio (KL), decanol ($DeOH$) e água deuterada (D_2O) [14]. Muitos pesquisadores vêm trabalhando com este sistema, e o assunto tem apresentado progressos nas áreas teórica e experimental [15–17].



Figura 1.8: Alfred Saupe (1925-2008).

A **fase hexagonal** também é constituída por micelas cilíndricas, de comprimento indefinido, dispostas paralelamente umas às outras num arranjo hexagonal no espaço. A importância dos liotrópicos deve-se às pesquisas de caráter fundamental em que se investiga a estrutura da micela, termodinâmica de transições de fase e outros parâmetros de interesse. Um fator interessante é a proximidade que se pode ter com a biologia, pois as micelas têm muita similaridade com a membrana celular e estruturas no interior da célula [10].

A **fase isotrópica** de um cristal líquido é esperada somente em temperaturas elevadas, não apresentando ordem orientacional ou posicional. Contudo, diagramas de fases obtidos a partir de misturas liotrópicas de laurato de potássio (*KL*), decanol (*DeOH*) e água deuterada (*D₂O*), mostram a ocorrência de uma fase isotrópica (reentrante) em baixa temperatura [13, 14].

1.2 TRANSIÇÃO DE FASE NEMÁTICA DISCÓTICA REENTRANTE - NEMÁTICA BI-AXIAL

Neste estudo, uma amostra preparada a partir de uma linha de concentração do diagrama de fases, construído através da mistura liotrópica de laurato de potássio (*KL*), decanol (*DeOH*) e água (*D₂O*) [14], é investigada. As transições de fases $N_D - N_B - N_D$ são encontradas. Embora este diagrama tenha sido estudado por vários autores [11, 13, 18–25], esta sequência de transições de fase não tinha sido relatada. Outros autores [26] tentaram reproduzir o diagrama em questão, mas não encontraram a fase nemática biaxial bordeada por duas fases nemáticas discóticas.



De acordo com a conosopia óptica de luz polarizada, se a amostra na fase N_D é girada entre os polarizadores cruzados, a figura de interferência não muda, o que é uma característica deste material uniaxial. No entanto, se estiver na fase biaxial N_B e for girada, as isóginas se abrem. Este fato tem sido usado para identificar a fase biaxial [14, 27, 28]. Um estudo aprofundado envolvendo técnicas de microscopia e conosopia óptica foi realizado em amostra contendo a sequência de fases $N_D - N_B - N_D$. As imagens conoscópicas revelam informações importantes a respeito desta sequência e do sinal óptico da fase biaxial, complementando os estudos realizados por Yu e Saupe [14].

1.3 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DE FASES NEMÁTICAS LIOTRÓPICAS UNIAXIAIS E BIAXIAL

Estudando uma linha de concentração de uma amostra obtida a partir do diagrama de fases da literatura [26], apresentaremos os resultados de microscopia óptica de luz polarizada e as imagens conoscópicas nas transições de fases ($N_D - N_B - N_C$). As fases uniaxiais $N_D(N_C)$ são positiva (negativa), como esperado. Contudo, os resultados de conosopia óptica mostram que a fase N_B não pode ser somente positiva (N_B^+) como reportado na literatura [14]. A ocorrência da fase biaxial negativa (N_B^-), evidenciada recentemente [19], é opticamente caracterizada aqui, pela primeira vez, através da conosopia óptica de luz polarizada.

Para uma linha de concentração de outro diagrama de fase obtido a partir da mistura de laurato de potássio (KL), decanol ($DeOH$), sulfato de potássio (K_2SO_4) e água [29], uma amostra foi preparada apresentando a sequência de fases $N_C - N_B - N_D$. O tipo do álcool utilizado aumentou o domínio da fase biaxial (N_B), e a adição do sal (K_2SO_4) inverteu as fases nemáticas uniaxiais, com $N_C(N_D)$ em baixa (alta) temperatura. Esta inversão nas fases, chamou a atenção para uma investigação mais detalhada utilizando várias técnicas como: análise digital de imagens, refratometria e birrefringência óptica. Os valores obtidos para os três índices de refração do meio biaxial revelam o comportamento óptico da fase. As imagens conoscópicas neste domínio biaxial, confirmam este comportamento. O sinal óptico é investigado através da inserção da placa de gipso no caminho óptico do microscópio de luz polarizada [30, 31].

1.4 OBJETIVOS

A conosopia óptica de luz polarizada é uma técnica muito utilizada para caracterizar cristais. As figuras conoscópicas produzidas dão informações a respeito da axialidade (uniaxial/biaxial) e do caráter óptico (positivo/negativo) de um cristal. Um dos objetivos deste traba-



ho será utilizar esta técnica para investigar sequências de fases nemáticas liotrópicas. Atenção especial será dada ao meio biaxial, uma vez que existem evidências da ocorrência de uma fase nemática biaxial negativa.

Um estudo criterioso será realizado na sequência de fases $N_D - N_B - N_D$, em que a fase nemática biaxial está ladeada por duas fases nemáticas uniaxiais discóticas, positivas do ponto de vista óptico. Nesta sequência, a conosopia óptica e outras medidas são utilizadas para identificar as fases nemáticas bem como seu caráter óptico. Tais medidas também são realizadas para investigar a sequência de fases $N_D - N_B - N_C$, e uma informação importante é revelada pela conosopia óptica. Neste sistema, a fase nemática biaxial está entre duas fases nemáticas uniaxiais com sinais ópticos contrários, sendo $N_D(N_C)$ positiva (negativa), respectivamente. Para um outro sistema que apresenta sequência de fases $N_C - N_B - N_D$, além das medidas utilizadas nos sistemas anteriores, técnicas de refratometria de Abbe e birrefringência de Berek foram utilizadas para verificar o comportamento dos índices de refração no domínio da fase nemática biaxial. Neste sistema, as fases nemáticas uniaxiais que ladeiam a fase nemática biaxial estão invertidas em relação ao anterior.

Quanto à organização, a tese está dividida na seguinte forma: No capítulo 2, será apresentada toda fundamentação teórica envolvida no trabalho. No capítulo 3, apresentamos os arranjos experimentais e técnicas utilizadas no estudos das misturas de interesse. No capítulo 4, serão apresentados os resultados e discussões. As conclusões e perspectivas de futuros trabalhos, estão no capítulo 5. Artigos publicados, aceitos e submetidos, bem como os trabalhos apresentados em congressos, estão nos anexos A e B.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Uma breve abordagem teórica, a respeito da orientação das fases estudadas, será feita neste capítulo. O parâmetro de ordem é estabelecido para as fases nemáticas uniaxiais e biaxiais. Além disso, um modelo teórico de espaço de fases é determinado para explicar as transições de fases nestes meios. A propagação da luz em meios anisotrópicos, é discutida em termos dos índices de refração da luz nos meios uniaxiais e biaxiais. A conosopia óptica, uma técnica utilizada na cristalografia, será apresentada e posteriormente aplicada às amostras deste trabalho.

2.1 PARÂMETRO DE ORDEM

Uma teoria molecular para os cristais líquidos, pode ser obtida considerando a fase nemática constituídas por moléculas (ou micelas) em forma de cilindro (ou bastão). Experimentos revelam que a anisotropia apresentada por estes materiais nemáticos está relacionada com o fato das moléculas (ou micelas) de suas fases alinharem seus eixos maiores paralelos ao vetor diretor \mathbf{n} . Contudo, o movimento térmico das moléculas impede um perfeito alinhamento com o diretor \mathbf{n} . Assim, a orientação das moléculas fica igualmente distribuída, sendo a direção do vetor \mathbf{n} a preferida. Se observarmos uma única molécula, em relação ao diretor, notamos que a simetria cilíndrica da fase indica que apenas um parâmetro de ordem é necessário para descrever a estrutura.

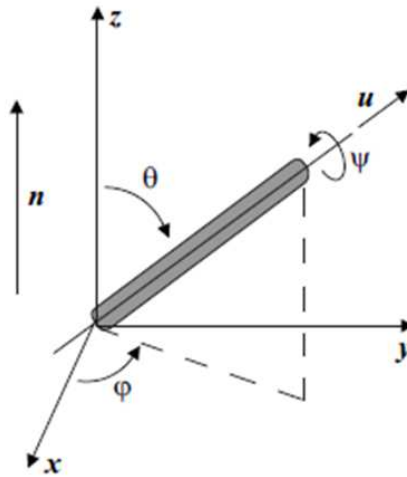


Figura 2.1: Ângulo θ formado entre o diretor \mathbf{n} e o eixo maior \mathbf{u} da molécula (micela) do cristal líquido.

O alinhamento das moléculas (micelas) [6] pode ser descrito pela função distribuição $f(\theta, \varphi)d\Omega$, que dá a probabilidade de encontrar bastões em um pequeno ângulo sólido $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$.

Para o meio nemático temos as condições:

- (1) $f(\theta, \varphi)$ não depende de $\varphi \rightarrow$ simetria cilíndrica em torno de \mathbf{n} ;
- (2) $f(\theta) = f(\pi - \theta) \rightarrow$ as direções \mathbf{n} e $-\mathbf{n}$ são equivalentes.

Ainda que a função $f(\theta)$ tenha sido estabelecida, utilizaremos o parâmetro numérico S , introduzido pela primeira vez em 1942 por V. Tsvetkov [2], definido como:

$$S = \frac{1}{2} \langle (3\cos^2\theta - 1) \rangle = \int f(\theta) \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) d\Omega, \quad (2.1)$$

onde θ é o ângulo entre o eixo maior da molécula \mathbf{u} e o diretor \mathbf{n} . O símbolo $\langle \rangle$ denota uma média estatística. Se as moléculas (micelas) estão bem alinhadas (fase nemática), $\theta = 0$ e $\theta = \pi$, $\cos\theta = \pm 1$, resultando $S = 1$. Se a orientação for totalmente aleatória (fase isotrópica), $\langle \cos^2\theta \rangle = \frac{1}{3}$, resultando em $S = 0$. Desta forma, o parâmetro de ordem S é apropriado para medir o alinhamento da fase. Para as fases nemáticas uniaxiais e biaxiais, o parâmetro de ordem é um tensor de segunda ordem que pode se relacionar com a anisotropia de susceptibilidade diamagnética [2, 6] e a anisotropia de susceptibilidade óptica [32–34], cujos valores podem ser determinados experimentalmente. Neste estudo, será utilizada a susceptibilidade óptica, que pode ser expressa em termos da birrefringência óptica $\Delta n = n_e - n_o = n_{||} - n_{\perp}$, onde n_e , n_o e $n_{||}$, n_{\perp} , são chamados índices de refração extraordinário, ordinário, paralelo e perpendicular, respectivamente. Este é um importante parâmetro de ordem macroscópico que pode ser medido experimentalmente para fases liotrópicas uniaxiais [11, 24]. A figura 2.2 ilustra, para uma típica fase nemática termotrópica, o comportamento do parâmetro de ordem em função da

temperatura.

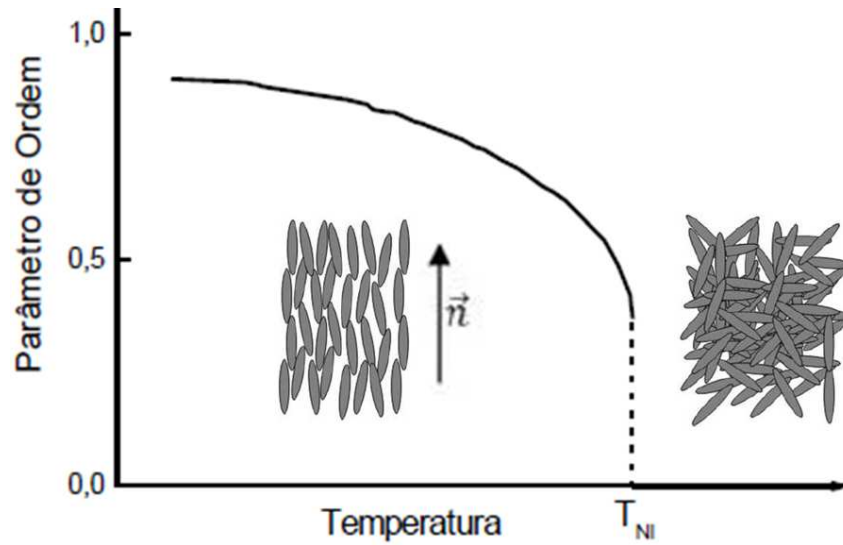


Figura 2.2: Variação do parâmetro de ordem S com a temperatura. T_{NI} representa a temperatura de transição para a fase isotrópica.

Os valores usuais de S variam entre 0,3 e 0,9. Note que S varia descontinuamente nas proximidades da temperatura de transição nemática – isotrópica (T_{NI}), definindo a referida transição como sendo de primeira ordem.

Do ponto de vista macroscópico, o estudo da birrefringência óptica e da anisotropia de susceptibilidade diamagnética e outros parâmetros de interesse podem ser expressos matematicamente. Por exemplo, em termos da anisotropia óptica dielétrica $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ pode-se definir um denominado parâmetro de ordem macroscópico $Q_{\alpha\beta}$ que caracteriza a resposta em todo volume:

$$Q_{\alpha\beta} \equiv \epsilon_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta} \sum \epsilon_{\gamma\gamma} \equiv \delta\epsilon_{\alpha\beta}. \quad (2.2)$$

Ele é chamado macroscópico porque descreve a propriedade de volume do material. Para maior clareza, considere um material uniaxial de modo que o sistema de eixos molecular pode ser expresso como:

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{bmatrix}. \quad (2.3)$$



Escrevendo $Q_{\alpha\beta}$ em termos dos componentes da diagonal, temos:

$$Q_{xx} = Q_{yy} = -\frac{1}{3}\Delta\varepsilon \quad (2.4)$$

e

$$Q_{zz} = \frac{2}{3}\Delta\varepsilon \quad (2.5)$$

É interessante notar, que a forma do tensor $\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon}_{\alpha\beta}$ pode ser expresso como:

$$\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon}_{\alpha\beta} \equiv \varepsilon_{\perp} \delta_{\alpha\beta} + \Delta\varepsilon n_{\alpha} n_{\beta}. \quad (2.6)$$

Esta forma mostra que $\varepsilon = \varepsilon_{\parallel}$ para um campo óptico paralelo ao vetor diretor \hat{n} e $\varepsilon = \varepsilon_{\perp}$ para um campo óptico perpendicularmente a \hat{n} . Da mesma forma, outros parâmetros, como a susceptibilidade magnética (χ^m) e elétrica (χ), podem ser expressas em termos das suas respectivas anisotropias $\Delta\chi^m$ e $\Delta\chi$:

$$\chi_{\alpha\beta}^m = \chi_{\perp}^m \delta_{\alpha\beta} + \Delta\chi^m n_{\alpha} n_{\beta} \quad (2.7)$$

e

$$\chi_{\alpha\beta} = \chi_{\perp} \delta_{\alpha\beta} + \Delta\chi n_{\alpha} n_{\beta}. \quad (2.8)$$

O campo elétrico efetivo que atua em uma molécula é, na realidade, a superposição do campo elétrico aplicado por uma fonte externa e o campo criado pela indução de dipolos em torno das moléculas. Para sistemas em que as moléculas não estão correlacionadas, o campo efetivo pode ser uma aproximação bastante precisa, em se usando um fator de correção de campo local. Em sistemas líquido-cristalinos, estes fatores de correção são menos precisos. Normalmente, empregam-se parâmetros não elétricos, tais como a susceptibilidade e anisotropia magnética [12, 35]:

$$Q_{\alpha\beta} \equiv \chi_{\alpha\beta}^m - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \sum \chi_{\gamma\gamma}^m. \quad (2.9)$$

O momento magnético \vec{M} por unidade de volume, pode ser relacionado com a intensidade do campo magnético \vec{H} por:

$$M_i = \chi_{ij}^V H_j, \quad (2.10)$$



onde χ_{ij}^V são as componentes do tensor de susceptibilidade magnética volumétrica χ^V . Quando a intensidade do campo magnético é estática, o tensor χ^V é simétrico, ou seja, $\chi_{ij}^V = \chi_{ji}^V$. Na fase nemática, o diretor é paralelo à direção z, e o tensor χ^V toma a forma diagonal:

$$\chi^V = \begin{bmatrix} \chi_{\perp}^V & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp}^V & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel}^V \end{bmatrix}. \quad (2.11)$$

χ_{\perp}^V e χ_{\parallel}^V são as componentes de susceptibilidade magnética volumétrica perpendicular e paralela ao diretor, respectivamente.

Na fase líquida isotrópica, sua forma diagonal é:

$$\chi_{iso}^V = \bar{\chi}^V \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad (2.12)$$

onde, $\bar{\chi}^V \equiv \frac{1}{3} \sum \chi_{ii}^V = \frac{1}{3} (\chi_{\perp}^V + 2\chi_{\parallel}^V)$. Isso ocorre porque na fase isotrópica, o valor de χ^V é dado pela média $\bar{\chi}^V$ na fase nemática.

A susceptibilidade magnética possui uma dependência com o volume da amostra [6]. Por esta razão, recebe esta nomenclatura. Os estudos reportados por Zgura e colaboradores [36] mostram que os cristais líquidos nemáticos também possuem esta dependência. Para eliminar esta dependência, usa-se a susceptibilidade magnética de massa χ^m , definida como:

$$\chi^m = \frac{\chi^V}{\rho}, \quad (2.13)$$

onde ρ é a densidade. Utilizando esta definição podem-se obter equações equivalentes às Eqs. (2.11) e (2.12).

O tensor do parâmetro de ordem macroscópico pode ser definido como a parte anisotrópica do tensor χ^m :

$$Q = c(\chi^m - \chi_{iso}^m), \quad (2.14)$$

onde c é um termo de normalização para que a condição de $Q_{ii} = 1$ seja satisfeita, quando o cristal líquido está totalmente orientado paralelo ao diretor.



Utilizando as Eqs. (2.11), (2.12) e (2.14), é possível escrever:

$$Q = c(\chi_{\parallel}^m - \chi_{\perp}^m) \begin{bmatrix} -\frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{2}{3} \end{bmatrix}. \quad (2.15)$$

A anisotropia de susceptibilidade de massa é definida como:

$$\chi^m = (\chi_{\parallel}^m - \chi_{\perp}^m). \quad (2.16)$$

Das Eqs. (2.15) e (2.16), define-se a amplitude do parâmetro de ordem macroscópico ($Q(T)$):

$$Q(T) = c(\chi_{\parallel}^m - \chi_{\perp}^m) \equiv \frac{\Delta\chi^m}{\Delta\chi_{max}^m}. \quad (2.17)$$

$c \equiv 1/\Delta\chi_{max}^m$, onde $\Delta\chi_{max}^m$ é anisotropia da susceptibilidade magnética de massa máxima, obtida quando a fase está completamente ordenada. Utilizando as Eqs. (2.14), (2.15) e (2.17), pode-se escrever o parâmetro de ordem macroscópico como:

$$Q = \frac{1}{\Delta\chi_{max}^m}(\chi^m - \chi_{iso}^m) = Q(T) \begin{bmatrix} -\frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{2}{3} \end{bmatrix}. \quad (2.18)$$

No caso da fase nemática biaxial, teremos o tensor de campo $\overleftrightarrow{Q}(\vec{r})$, que descreve ambas as quantidades de ordem e orientação do material no espaço \vec{r} . O estado não distorcido do meio é assumido como sendo homogêneo, ou seja, o tensor de campo não depende de \vec{r} . Uma escolha conveniente para o sistema de coordenadas é dada pelos vetores unitários \vec{e}'_{α} , $\alpha = x, y, z$, e o parâmetro de ordem tensorial $\overleftrightarrow{Q}(\vec{r})$ é diagonal tendo os elementos [37, 38]:

$$\overline{Q}_{\alpha\beta} = 0 \text{ se } \alpha \neq \beta, \text{ onde } \alpha\beta = x, y, z \\ \overline{Q}_{xx} = -\frac{1}{3}(S - P), \overline{Q}_{yy} = -\frac{1}{3}(S + P) \text{ e } \overline{Q}_{zz} = -\frac{2}{3}S.$$

O parâmetro S fornece uma média da orientação molecular, e P representa a biaxialidade da fase. Os nemáticos biaxiais necessitam destes dois parâmetros de ordem para serem descritos, enquanto que para os uniaxiais, basta o parâmetro S . No caso dos uniaxiais, o eixo é escolhido ao longo de \vec{e}'_z . Com respeito as coordenadas arbitrárias do sistema, denotamos pelo vetor unitário \vec{e}_{α} , os elementos do parâmetro de ordem tensorial escrito como:

$$\overleftrightarrow{Q}_{\alpha\beta} = R_{\alpha\gamma} R_{\beta\delta} \overline{Q}_{\gamma\delta}, \quad (2.19)$$



onde $R_{\alpha\beta}$, são os elementos da matriz transformação de Euler, dado por:

$$R_{\alpha\beta} = \vec{e}_\alpha \cdot \vec{e}'_\beta, \quad (2.20)$$

Assim, a expressão geral dos elementos do parâmetro de ordem tensorial que descreve a fase nemática biaxial, pode ser descrita por:

$$\begin{aligned} \overset{\leftrightarrow}{Q}_{\alpha\beta} = & -\frac{1}{3}S(\vec{e}_\alpha \cdot \vec{e}'_\gamma)(\vec{e}_\beta \cdot \vec{e}'_\gamma) + S(\vec{e}_\alpha \cdot \vec{e}'_z)(\vec{e}_\beta \cdot \vec{e}'_z) + \\ & \frac{1}{3}P[(\vec{e}_\alpha \cdot \vec{e}'_x)(\vec{e}_\beta \cdot \vec{e}'_x) - (\vec{e}_\alpha \cdot \vec{e}'_y)(\vec{e}_\beta \cdot \vec{e}'_y)]. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Um cristal líquido nemático biaxial é caracterizado por três eixos perpendiculares entre si, cujas direções são dadas pelos vetores \vec{n} , \vec{m} e $\vec{l} = \vec{m} \times \vec{n}$. Estes eixos de simetria coincidem com os eixos coordenados do sistema, que fornecem a origem da representação diagonal do parâmetro de ordem tensorial. Estes vetores podem ser identificados como: $\vec{l} = \vec{e}'_x$, $\vec{m} = \vec{e}'_y$ e $\vec{n} = \vec{e}'_z$. Esta escolha dá origem às seguintes expressões para as componentes dos diretores \vec{l} , \vec{m} e \vec{n} , com respeito a um sistema de coordenadas arbitrárias [6]:

$$\begin{aligned} l_\alpha &= \vec{e}_\alpha \cdot \vec{e}'_x = R_{\alpha x} \\ m_\alpha &= \vec{e}_\alpha \cdot \vec{e}'_y = R_{\alpha y} \\ n_\alpha &= \vec{e}_\alpha \cdot \vec{e}'_z = R_{\alpha z}. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Assim, a expressão geral para um elemento do parâmetro de ordem tensorial de um nemático biaxial, pode ser escrita como:

$$\overset{\leftrightarrow}{Q}_{\alpha\beta} = S(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}) + \frac{1}{3}P(l_\alpha l_\beta - m_\alpha m_\beta), \quad (2.23)$$

onde o tensor $\overset{\leftrightarrow}{\delta}_{\alpha\beta}$ é a delta de Kronecker [6, 12].

O tensor diagonalizado da susceptibilidade dielétrica pode ser escrito como:

$$\epsilon_{ai} = \epsilon_{Ri} - \frac{1}{3}(\epsilon_{R1} + \epsilon_{R2} + \epsilon_{R3}), \quad (2.24)$$

onde $i = 1, 2, 3$ e ϵ_{Ri} são os elementos i da diagonal principal ϵ_R . Esses elementos podem ser escritos em termos do índice de refração (n_i) da fase nemática biaxial:

$$\epsilon_{ai} = n_i - \frac{1}{3}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2). \quad (2.25)$$

Agora, podemos escrever três equações em termos dos índices de refração [24]:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_{a1} &= -\frac{4\langle n \rangle}{3} \left[(n_2 - n_1) + \frac{n_3 - n_2}{2} \right]; \\
 \varepsilon_{a2} &= -\frac{2\langle n \rangle}{3} \left[(n_2 - n_1) - (n_3 - n_2) \right]; \\
 \varepsilon_{a3} &= -\frac{4\langle n \rangle}{3} \left[\frac{(n_2 - n_1)}{2} + (n_3 - n_2) \right],
 \end{aligned} \tag{2.26}$$

onde $\langle n \rangle$ é o índice de refração médio e, n_1 , n_2 e n_3 , os índices de refração do meio biaxial. Nas fases nemáticas uniaxiais, esses elementos da diagonal são proporcionais ao parâmetro de ordem $S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$, onde θ , é o ângulo entre o diretor e o eixo maior da micela. Vamos considerar amostras uniformemente orientadas. Nenhum quadro de referência é necessário, o que é conveniente para reduzir os parâmetros de ordem tensorial aos seus invariantes simétricos [23, 33], que são:

$$\begin{aligned}
 \sigma_1 &= \varepsilon_{a1} + \varepsilon_{a2} + \varepsilon_{a3} = 0; \\
 \sigma_2 &= \frac{2}{3} (\varepsilon_{a1}^2 + \varepsilon_{a2}^2 + \varepsilon_{a3}^2); \\
 \sigma_3 &= 4 \varepsilon_{a1} \varepsilon_{a2} \varepsilon_{a3}.
 \end{aligned} \tag{2.27}$$

De acordo com a teoria proposta por de Gennes [6], o tensor susceptibilidade dielétrica tem traço zero e o invariante $\sigma_1 = 0$. Na fase nemática biaxial, os índices de refração obedecem à relação $n_1 < n_2 < n_3$, e os invariantes σ_2 e σ_3 são quantidades independentes. Nas fases nemáticas uniaxiais, estes últimos invariantes estão relacionados por $\sigma_3 = \pm \sigma_2^{3/2}$, sendo o sinal positivo na fase discótica e negativo na fase cilíndrica. Uma aproximação de primeira ordem com esta teoria, mostra que σ_3 tem um comportamento linear com a temperatura nos domínios das fases N_D , N_B e N_C . Com base nesta teoria, Y. Galerne e J. P. Marcerou [33], usando coscopia laser, determinaram experimentalmente, as birrefringências nos domínios destas fases nemáticas (Fig. 2.3):

$$\sigma_3(T) = -\frac{32}{27} \langle n \rangle^3 (\Delta n_{21} - \Delta n_{32}) (2\Delta n_{21} + \Delta n_{32}) (\Delta n_{21} + 2\Delta n_{32}), \tag{2.28}$$

onde $\langle n \rangle$, é o índice de refração médio:

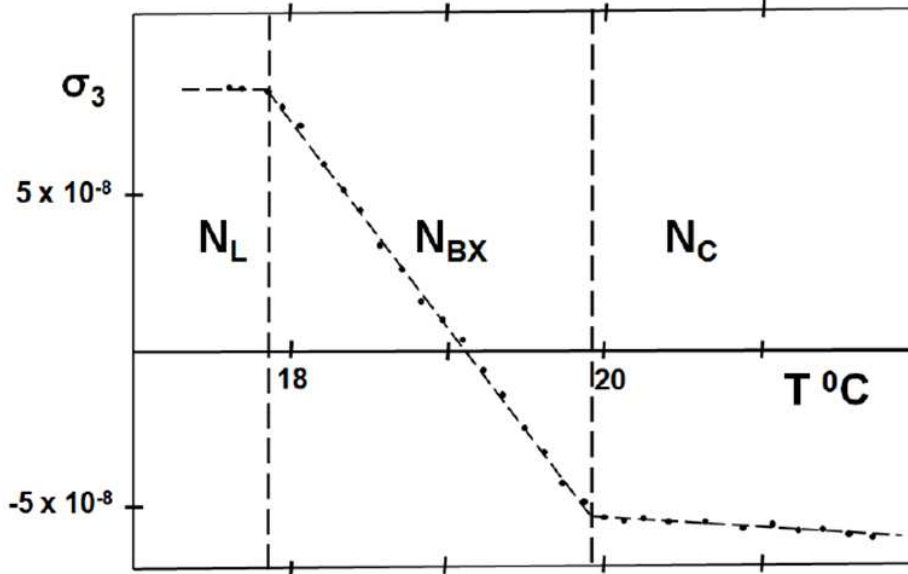


Figura 2.3: Invariante σ_3 em função da temperatura entre as transições de fase N_D , N_B e N_C de um cristal líquido liotrópico [33].

Um estudo teórico realizado por M. Simões e colaboradores [39] pode ser considerado como uma extensão do trabalho de Galerne e Marcerou [33]. Neste estudo, dados experimentais de índices de refração e de birrefringência óptica da literatura são utilizados para estabelecer o espaço de fases nemáticas.

O parâmetro de ordem nemático, uma vez diagonalizado, pode ser escrito na forma [6, 40]:

$$Q = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}. \quad (2.29)$$

Os invariantes do parâmetro de ordem são descritos em termos de λ por:

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = 0 \\ \sigma_2 &= -(\lambda_1\lambda_2 + \lambda_1\lambda_3 + \lambda_2\lambda_3) \\ &= \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)^2 + \frac{\lambda_1^2}{2} + \frac{\lambda_2^2}{2} \\ \sigma_3 &= \lambda_1\lambda_2\lambda_3 \\ &= -\lambda_1\lambda_2(\lambda_1 + \lambda_2). \end{aligned} \quad (2.30)$$

Como os invariantes do parâmetro de ordem podem ser escritos diretamente em termos



das birrefringências ópticas [33, 41]. Das expressões acima, na segunda expressão σ_2 e σ_3 , utilizou-se $\sigma_1 = 0$ para eliminar λ_3 . Com esse procedimento obtemos:

$$Q = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & -(\lambda_1 + \lambda_2) \end{pmatrix}. \quad (2.31)$$

Verifica-se que λ_3 foi eliminado em função de λ_1 e λ_2 . Isso é apenas uma possibilidade de escolha. A equação com $\sigma_1 = 0$, pode ser resolvida para qualquer um dos λ 's em função dos outros. Esta escolha de λ_3 , em função de λ_1 e λ_2 , será conectada com o pressuposto de que, no limite do caso uniaxial, \vec{e}_z é o eixo de simetria. Se for escolhido qualquer outro λ , será encontrado um resultado similar com o correspondente eixo de simetria. A seguir, esta associação será usada algumas vezes.

Usando as equações para σ_2 and σ_3 da Eq. (2.30) e também o fato de que para uma fase uniaxial $\lambda_1 = \lambda_2$, encontram-se:

$$\begin{aligned} \sigma_3 &= -2\lambda_1^3 \\ \sigma_2 &= 3\lambda_1^2. \end{aligned}$$

Eliminando λ_1 para estas equações; tem-se:

$$\sigma_4 = 108 \left(\left(\frac{\sigma_2}{3} \right)^3 - \left(\frac{\sigma_3}{2} \right)^2 \right), \quad (2.32)$$

que seria nula na fase uniaxial. Como σ_2 e σ_3 são invariantes da teoria, σ_4 também é um invariante. Assim, por construção, suas raízes correspondem à fase uniaxial. De fato, usando as equações explícitas para σ_2 e σ_3 , dadas na Eq. (2.30), encontra-se:

$$\sigma_4 = (\lambda_1 - \lambda_2)^2 (2\lambda_1 + \lambda_2)^2 (2\lambda_2 + \lambda_1)^2. \quad (2.33)$$

Esta equação tem a raiz esperada na fase isotrópica, $\lambda_1 = \lambda_2$. Por outro lado, existem as raízes $2\lambda_1 + \lambda_2 = 0$ e $2\lambda_2 + \lambda_1 = 0$.

Será investigado o significado de todas as outras raízes de σ_4 , substituindo cada uma destas raízes em outro parâmetro dado na Eq.(2.29), além de se estudar o significado dessa solução.



Assim, para $\lambda_2 = \lambda_1$:

$$Q_z = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_1 & 0 \\ 0 & 0 & -2\lambda_1 \end{pmatrix}, \quad (2.34)$$

descreve, de acordo com a suposição anterior, uma configuração uniaxial com o eixo maior alinhado à direção \vec{e}_z . Caso contrário, para as raízes $2\lambda_1 + \lambda_2 = 0$, o parâmetro de ordem será:

$$Q_y = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & -2\lambda_1 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_1 \end{pmatrix}, \quad (2.35)$$

que descreve uma configuração uniaxial, com seu eixo longo alinhado a direção \vec{e}_y . Finalmente, para as raízes $2\lambda_2 + \lambda_1 = 0$:

$$Q_x = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & -\lambda_1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -\lambda_1/2 \end{pmatrix}, \quad (2.36)$$

descreve uma configuração, com o eixo maior alinhado a direção \vec{e}_x :

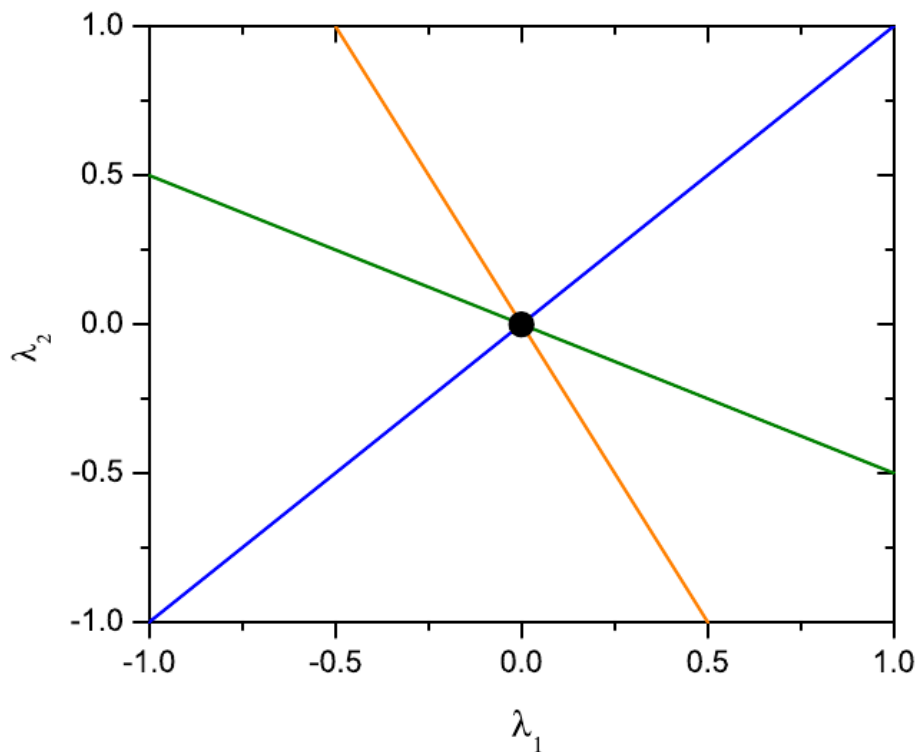


Figura 2.4: Espaço de fase: λ_1 e λ_2 são os parâmetros de ordem.

Os pontos onde $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$ corresponde à fase isotrópica. Consequentemente, as outras raízes de σ_4 descrevem uma fase nemática uniaxial, onde a diferença entre elas é a orientação do eixo de simetria. Suas posições são mostradas no plano $\lambda_1 \times \lambda_2$ da Fig. 2.4.

A linha azul corresponde aos pontos onde $\lambda_1 = \lambda_2$, a linha laranja corresponde à $\lambda_2 = -2\lambda_1$ e a linha verde corresponde à linha $\lambda_2 = -\lambda_1/2$. As outras duas linhas representam as fases uniaxiais para que $2\lambda_1 + \lambda_2 = 0$ e $\lambda_1 + 2\lambda_2 = 0$. Fora das linhas uniaxiais, todas as posições devem corresponder às configurações biaxiais. Como as raízes de σ_4 contemplam todas as possibilidades para as fases uniaxiais e isotrópicas, o espaço restante desta figura ($\sigma_4 > 0$), deve corresponder aos pontos com configurações biaxiais [37, 42, 43]. À medida que os parâmetros de ordem λ_1 e λ_2 são mudados, um ponto diferente no espaço de fase é encontrado. Este espaço de fase contém todas as possibilidades para λ_1 e λ_2 e foi construído a partir do parâmetro de ordem dos invariantes σ_1 e σ_2 , isto é, uma representação invariante do espaço de fase biaxial em termos do parâmetro de ordem.

Para ilustrar a aplicabilidade deste estudo, serão utilizados dados de índice de refração da literatura [11, 13, 44]. Dos fundamentos da óptica, será assumido que a anisotropia dielétrica é dada por, $\epsilon_{ij} = \sum_{k=1}^3 n_{ik}n_{kj}$, onde n_{ik} é a matriz do índice de refração. Na forma diagonalizada, n_{ik} é dado por:

$$N = \begin{pmatrix} n_1 & 0 & 0 \\ 0 & n_2 & 0 \\ 0 & 0 & n_3 \end{pmatrix}, \quad (2.37)$$

onde $n_1 = \langle n \rangle + \delta n_1$, $n_2 = \langle n \rangle + \delta n_2$, $n_3 = \langle n \rangle + \delta n_3$, e $\langle n \rangle = (n_1 + n_2 + n_3)/3$ é a média dos três índices de refração. O parâmetro de ordem usado será construído para a parte anisotrópica de ϵ_{ij} , $Q_{ij} = \epsilon_{ij} - \text{tr}(\epsilon)\delta_{ij}/3$. É possível mostrar que no limite em que $(\delta n_1)^2 \approx (\delta n_2)^2 \approx (\delta n_3)^2 \approx 0$, o parâmetro de ordem assume a forma:

$$Q = \begin{pmatrix} \frac{2\langle n \rangle}{3}(\Delta n_{12} + \Delta n_{13}) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2\langle n \rangle}{3}(\Delta n_{21} + \Delta n_{23}) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2\langle n \rangle}{3}(\Delta n_{31} + \Delta n_{32}) \end{pmatrix},$$

onde $\Delta n_{12} = n_1 - n_2$, $\Delta n_{13} = n_1 - n_3$, $\Delta n_{23} = n_2 - n_3$ são as birrefringências ópticas. É importante reforçar que, conforme assumido anteriormente, a parte quadrática das flutuações do índice de refração são desprezíveis. Caso contrário, a anisotropia dielétrica não é adequada para a construção de um parâmetro de ordem em termos da birrefringência, como apresentado anteriormente. Assim, será assumido que os dados experimentais da literatura que serão utilizados mais à frente satisfazem esta condição. Quando esse resultado é comparado com a Eq.(2.29,)

encontra-se:

$$\begin{aligned}
 \lambda_1 &= \frac{2\langle n \rangle}{3}(\Delta n_{12} + \Delta n_{13}); \\
 \lambda_2 &= \frac{2\langle n \rangle}{3}(\Delta n_{21} + \Delta n_{23}); \\
 \lambda_3 &= \frac{2\langle n \rangle}{3}(\Delta n_{31} + \Delta n_{32}).
 \end{aligned} \tag{2.38}$$

Como consequência, os invariantes simétricos serão:

$$\begin{aligned}
 \sigma_1 &= \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = \frac{2\langle n \rangle}{3}(\Delta n_{12} + \Delta n_{21} + \Delta n_{13} + \Delta n_{31} + \Delta n_{23} + \Delta n_{32}) = 0; \\
 \sigma_2 &= \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)^2 + \frac{\lambda_1^2}{2} + \frac{\lambda_2^2}{2} \\
 &= \frac{1}{2} \left(\frac{2\langle n \rangle}{3} \right)^2 \left((\Delta n_{13} + \Delta n_{23})^2 + (\Delta n_{12} + \Delta n_{13})^2 + (\Delta n_{21} + \Delta n_{23})^2 \right); \\
 \sigma_3 &= -\lambda_1 \lambda_2 (\lambda_1 + \lambda_2) \\
 &= - \left(\frac{2\langle n \rangle}{3} \right)^3 (\Delta n_{12} + \Delta n_{13})(\Delta n_{21} + \Delta n_{23})(\Delta n_{13} + \Delta n_{23}),
 \end{aligned} \tag{2.39}$$

que fornecem para σ_4 :

$$\sigma_4 = 64\langle n \rangle^6 (n_2 - n_1)^2 (n_3 - n_1)^2 (n_3 - n_2)^2 = 64\langle n \rangle^6 (\Delta n_{21})^2 (\Delta n_{31})^2 (\Delta n_{32})^2. \tag{2.40}$$

Consequentemente, σ_4 é nulo quando: as birrefringências $\Delta n_{21} = 0$, $\Delta n_{31} = 0$, $\Delta n_{32} = 0$, ou seja, onde as fases uniaxiais são encontradas. Além disso, a solução de σ_4 que corresponde a $\lambda_1 = \lambda_2$, é dada por $\Delta n_{21} = 0$, bem como, a solução correspondente para $\lambda_2 = -2\lambda_1$, é dada por $\Delta n_{31} = 0$ e a solução correspondente para $\lambda_2 = -\lambda_1/2$ é dada por $\Delta n_{32} = 0$.

Serão considerados três exemplos para a teoria desenvolvida acima. Cada um com diferentes dados experimentais de uma mistura liotrópica de laurato de potássio, decanol e água pesada [14]. Separadamente, cada um destes exemplos gera um gráfico como os valores dos parâmetros de ordem λ_1 , λ_2 e λ_3 que podem ser usados para seguir o comportamento do parâmetro de ordem do sistema no espaço de fase. Em conjunto, eles revelam o comportamento integrado das transições de fases dos materiais liotrópicos nemáticos e, principalmente, exemplificam seu comportamento universal.

O primeiro exemplo apresenta, a baixas temperaturas, uma fase isotrópica reentrante que, num ciclo de aquecimento, passa por uma fase nemática calamítica, transitando para uma fase



isotrópica em temperaturas mais elevadas [13].

O segundo exemplo, considera dados experimentais obtidos a partir do mesmo sistema liotrópico, mas com uma pequena diferença na concentração, que leva a uma sequência diferente de fases. Neste caso, a fase nemática intermediária às fases isotrópicas é discótica [44].

O terceiro exemplo, que integra os dois primeiros, considera os dados experimentais [11] de uma sequência de fases em que uma fase nemática discótica (baixa temperatura) transita para uma fase nemática calamítica (alta temperatura). Neste caso, o caminho seguido pelo parâmetro de ordem no espaço de fase integra os dois primeiros casos e exemplifica o resultado encontrado do parâmetro de ordem com espaço de fase. Nota-se que uma transição direta entre uma fase discótica e uma configuração calamítica só é possível com uma fase nemática biaxial entre elas [14].

2.1.1 Fases Nemáticas Liotrópicas Uniaxiais e Biaxial

A partir da equação Eq. (2.38), em todos os pontos das fases nemáticas, temos que:

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= \frac{2\langle n \rangle}{3}(\Delta n_{12} + \Delta n_{13}) = \frac{4\langle n \rangle}{3}(2n_1 - n_2 - n_3); \\ \lambda_2 &= \frac{2\langle n \rangle}{3}(\Delta n_{21} + \Delta n_{23}) = \frac{2\langle n \rangle}{3}(2n_2 - n_1 - n_3).\end{aligned}\quad (2.41)$$

Consequentemente, conhecidos n_1 , n_2 e n_3 , têm-se dados suficientes para seguir o comportamento experimental de λ_1 and λ_2 . Considere a Fig. 2.5, onde está representada a curva do parâmetro de ordem para a sequência de fases $I_{RE} - N_C - I$. Esta curva foi obtida com dados experimentais de n_1 e n_2 ($n_2 = n_3$), medidos por [13]. O método usado para obter estes dados estão descritos em [11, 45].

Além disso, ao plotarem-se os valores experimentais de λ_2 , como função dos valores de λ_1 , observa-se que todos os dados (Eq.2.41) obtidos encontram-se exatamente sobre a linha verde do espaço de fase do parâmetro de ordem, conforme mostram as figuras 2.4 e 2.6. Ele revela que, a partir da fase isotrópica, a continuação dos dados experimentais ao longo da linha uniaxial ($\lambda_2 = -\lambda_1/2$), alcança um valor máximo e retorna à fase isotrópica, sempre ao longo desta linha. A concordância entre a previsão teórica e os valores experimentais é um fato surpreendente nesta figura. A linha verde é uma previsão teórica em que os pontos foram obtidos a partir dos dados experimentais. Tal concordância comprova a teoria acima.

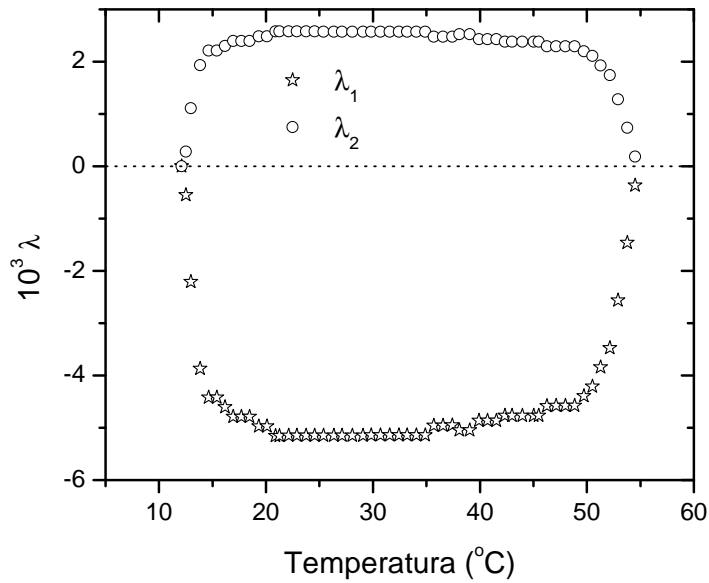


Figura 2.5: Parâmetros de ordem λ_1 e λ_2 para a fase nemática calamítica.

A partir dos dados obtidos da figura 2.5, para as transições de fases $I_{RE} - N_C - I$, e utilizando (Eq.2.41), pode-se construir o espaço de fase dos parâmetros λ_1 e λ_2 (Fig. 2.6):

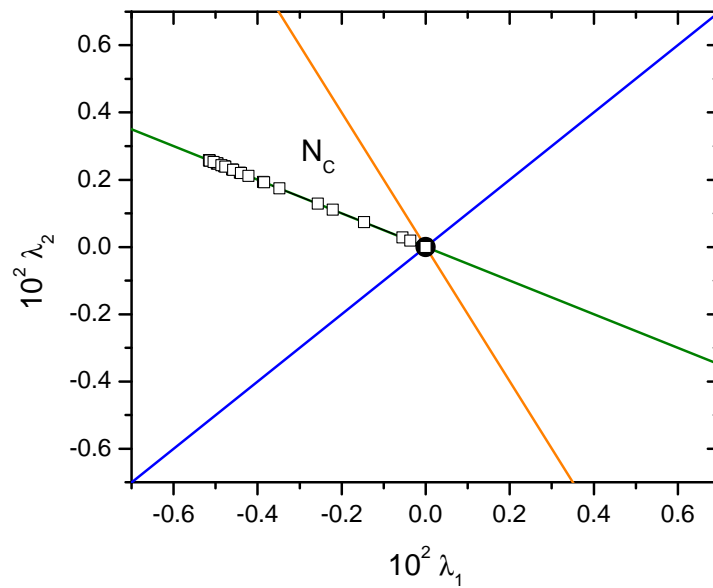


Figura 2.6: Espaço de fase dos parâmetros de ordem λ_1 e λ_2 .



Na figura 2.7, são apresentadas as curvas do parâmetro de ordem para a sequência de fases $I_{RE} - N_D - I$. Os dados de índices de refração foram publicado em [44] e através da Eq. (2.41), foram usados para obter este valor. Com estes dados experimentais (Fig. 2.7) e, seguindo o mesmo procedimento adotado anteriormente, produz-se a figura 2.8:

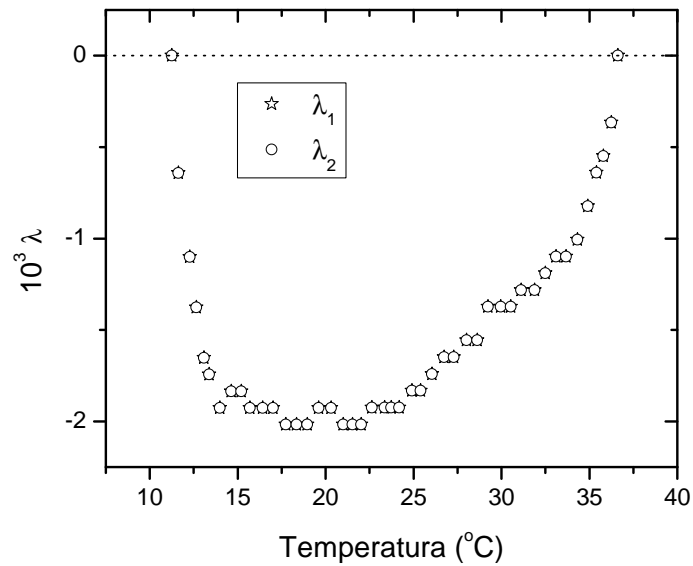


Figura 2.7: Parâmetros de ordem λ_1 e λ_2 para a fase nemática discótica.

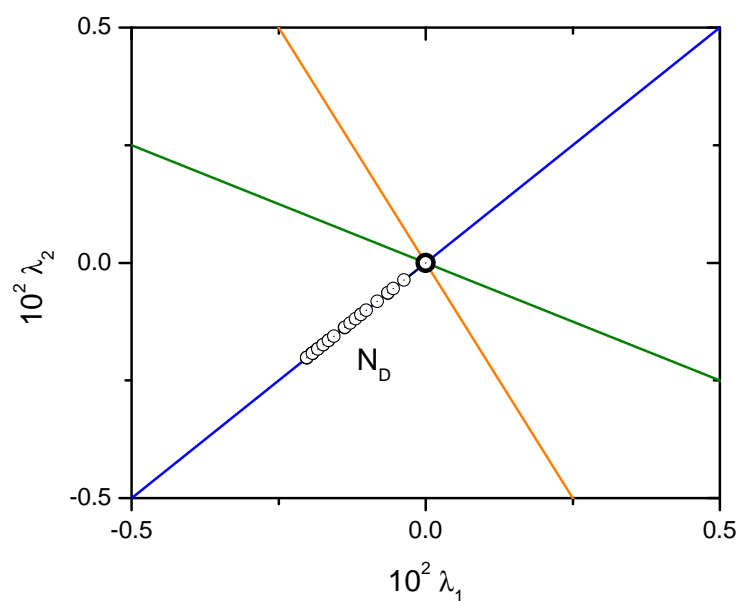


Figura 2.8: Espaço de fase dos parâmetros ordem λ_1 e λ_2 ($\lambda_2 = \lambda_1$) para a sequência $I_{RE} - N_D - I$.

Em contraste com os dados da figura 2.6, estes dados não caem sobre a linha verde, mas na linha azul, em que $\lambda_2 = \lambda_1$. Começa na fase isotrópica, atinge um valor máximo e retorna para a fase isotrópica. Como no caso anterior, esta previsão teórica está em concordância com os valores experimentais.

Ampliando o estudo do parâmetro de ordem no espaço de fase, considere a transição entre a fase nemática uniaxial discótica (baixa temperatura) para uma fase nemática uniaxial calamítica (alta temperatura), com uma fase nemática biaxial entre elas. As fases N_D (N_C) têm birrefringências $\Delta n > 0$ ($\Delta n < 0$) e susceptibilidades diamagnéticas $\chi_a > 0$ ($\chi_a < 0$), respectivamente [46, 47]. Este exemplo abrange e conecta os dois casos anteriores e seu conjunto de dados foi publicado em [11]. As figuras 2.9 e 2.10, mostram separadamente os gráficos de λ_1 e λ_2 para verificar cada um deles. A fase biaxial possui três valores diferentes para n_1 , n_2 e n_3 :

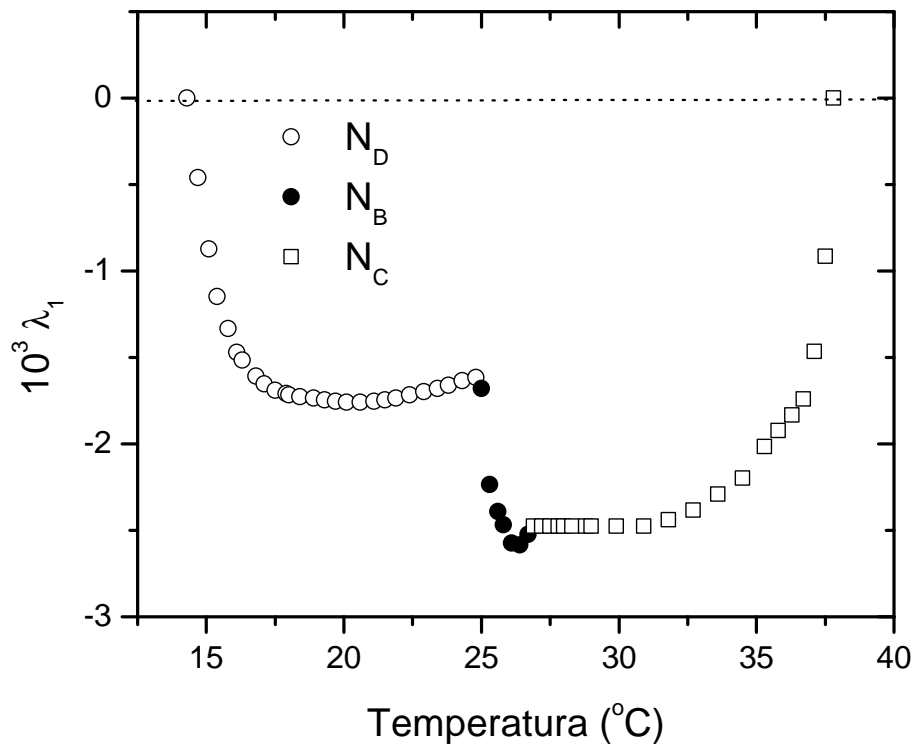


Figura 2.9: Parâmetro de ordem λ_1 em função da temperatura para a sequência de fases $I_{RE} - N_D - N_B - N_C - I$.

Como foi feito anteriormente, estes dados são utilizados para obter λ_1 , λ_2 e λ_3 , cujos valores fornecem a figura 2.10.

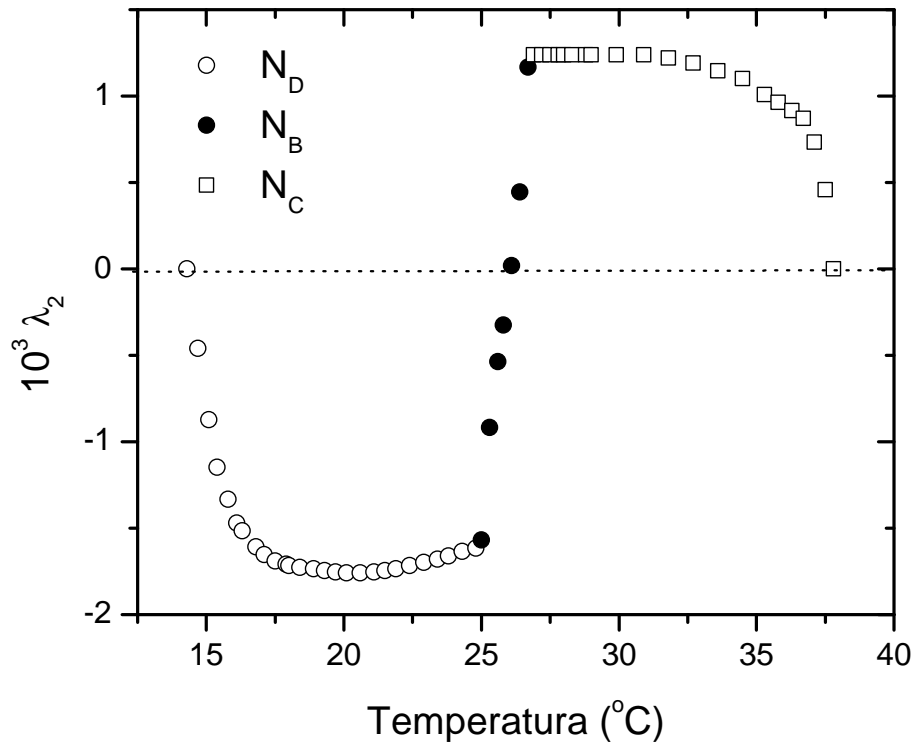


Figura 2.10: Parâmetro de ordem λ_2 em função da temperatura para a sequência de fases $I_{RE} - N_D - N_B - N_C - I$.

A figura 2.11 mostra a evolução de λ_1 e λ_2 ao longo do conjunto de transições vistas nas figuras 2.9 e 2.10. Começa na fase isotrópica e evolui ao longo da curva $\lambda_2 = \lambda_1$ no 3º quadrante. Em seguida, transita ao longo da fase biaxial através da curva $\lambda_2 = -1/2 \lambda_1$, no 2º quadrante, retornando sobre esta linha para a fase isotrópica. Unindo os dados das figuras 2.9 e 2.10 é possível construir a figura 2.11, revelando a capacidade de ilustrar os valores do parâmetro de ordem neste espaço de fase, conectando as trajetórias vistas nas figuras 2.6 e 2.8. É importante lembrar que, em uma analogia com a cristalografia óptica, a mudança do sinal óptico dos biaxiais satisfaz as relações $n_3 - n_2 > n_2 - n_1 \rightarrow N_B^+$ e $n_3 - n_2 < n_2 - n_1 \rightarrow N_B^-$ [30], onde N_B^+ e N_B^- são as fases nemáticas biaxiais positiva e negativa, respectivamente.

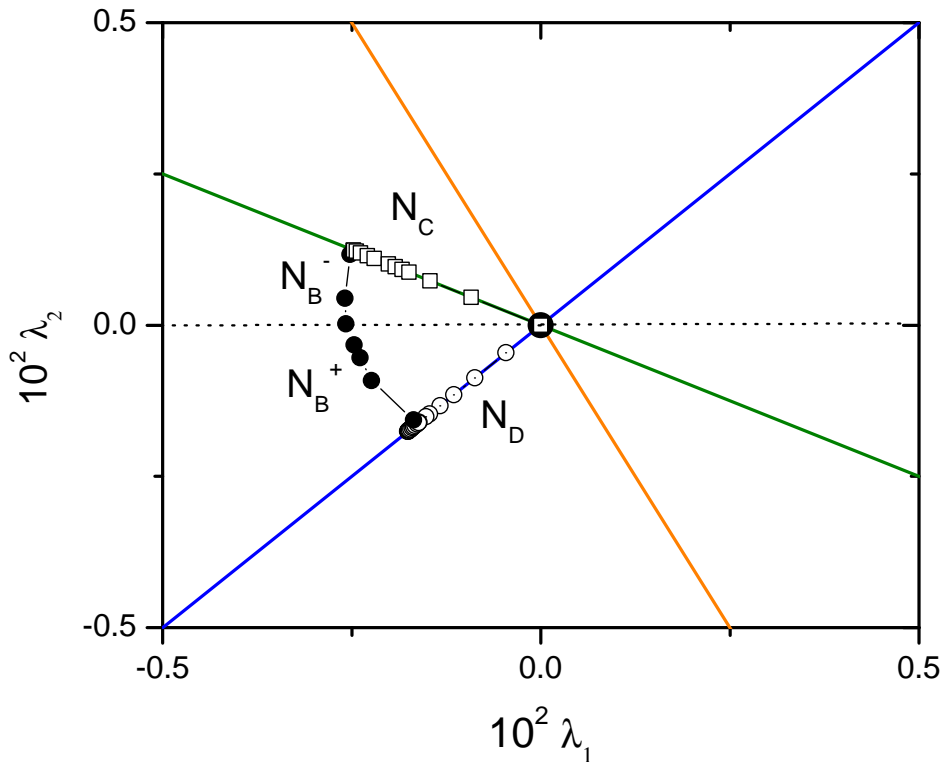


Figura 2.11: Espaço de fase obtido através dos dados apresentados nas Fig. 2.9 e 2.10.

Neste contexto, é fácil mostrar que $\lambda_1 < 0$ para ambos (N_B^+ and N_B^-), e $\lambda_2 < 0$ para N_B^+ e $\lambda_2 > 0$ para N_B^- como visto nas figuras 2.9, 2.10 e 2.11 .

2.1.2 Índice de Refração

A caracterização óptica dos cristais líquidos uniaxiais requer a medida de dois índices de refração: o ordinário (n_o) e o extraordinário (n_e), definidos, respectivamente, com a direção de propagação da luz em um meio uniaxial com a polarização da luz perpendicular (\perp) ou paralela (\parallel) ao eixo óptico da amostra de cristal líquido. Isto significa que o raio ordinário e extraordinário se propagam com diferentes velocidades em um meio uniaxial, onde somente a componente ordinária obedece a Lei de Snell para a refração [40, 48]. Em geral, estes parâmetros são influenciados pela temperatura, pelo comprimento de onda e pela natureza dos materiais líquido cristalinos [49]. A birrefringência óptica ou anisotropia é definida como $\Delta n = n_e - n_o$, que corresponde a um parâmetro de ordem macroscópico [40]. O fato de possuírem diferentes



índices de refração leva a diferença de fase dada por:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda}(n_e - n_o)d, \quad (2.42)$$

onde λ , é o comprimento de onda no vácuo e d a distância de propagação no meio. Em cristais líquidos termotrópicos, como as moléculas cilíndricas nemáticas e esmética A , que são opticamente positivas, as medidas do índice de refração paralelo ao eixo óptico, n_e , é maior do que o medido perpendicular a ele, n_o . Então, podemos escrever

$$\Delta n = n_e - n_o > 0. \quad (2.43)$$

Para as fases nemáticas discóticas, colunares ou colestéricas, o índice de refração n_e é menor que o n_o . Assim, o cristal líquido será negativo,

$$\Delta n = n_e - n_o < 0. \quad (2.44)$$

Tem sido mostrado que as fases nemáticas liotrópicas uniaxiais podem ser agregados micelares prolatos (calamítica - N_C) e oblatos (discóticas - N_D) dispersos em água. A birrefringência óptica é positiva (negativa) para as fases $N_D(N_C)$, onde o eixo óptico é paralelo à configuração homeotrópica (planar) do diretor [50]. A mudança no sinal da birrefringência óptica, determinada nestas fases liotrópicas nemáticas uniaxiais, estão relacionadas ao fato de as cadeias de hidrocarbonetos das moléculas anfífilas na fase N_D estarem localizadas paralelas ao diretor. Já na fase N_C , as cadeias de hidrocarbonetos das moléculas anfífilas estão localizadas perpendicular ao diretor [46]. No caso dos cristais líquidos biaxiais, que possuem dois eixos ópticos e três índices de refração diferentes, uma investigação, em termos dos índices de refração, torna-se mais complexa e interessante, quando comparada com materiais uniaxiais.

Em um estudo mais aprofundado com relação aos índices refração e propriedades moleculares de materiais nemáticos, a equação de Lorentz-Lorenz, referente ao índice de refração do meio (n) e a polarizabilidade molecular ($\bar{\alpha}$) para fluidos isotrópicos, é dada por [51]:

$$\frac{(n^2 - 1)}{\langle n^2 \rangle + 2} = \frac{4\pi N \bar{\alpha}}{3}, \quad (2.45)$$

onde N , é o número de moléculas por unidade de volume. Neste sentido, a proposta de Vuks, onde o meio é um cristal líquido, uma equação empírica baseada na equação de Lorentz-Lorenz é dada por [52]:

$$\frac{(n_i^2 - 1)}{\langle n^2 \rangle + 2} = \frac{4\pi N \alpha_i}{3}, \quad (2.46)$$



onde, n_i representa n_e e n_o , $\langle n^2 \rangle = (n_e^2 + 2n_o^2)/3$ é o valor médio do índice de refração da fase nemática uniaxial, e α_i é a polarizabilidade molecular. Além disso, o parâmetro de ordem (S) foi introduzido na equação de Vuks por [51]:

$$\frac{\Delta\alpha}{\langle\alpha\rangle}S = \frac{(n_e^2 - n_o^2)}{\langle n^2 \rangle}, \quad (2.47)$$

onde $\Delta\alpha = \alpha_e - \alpha_o$, é a anisotropia de polarizabilidade molecular e $\alpha_e(\alpha_o)$ é a componente de polarizabilidade molecular paralela (perpendicular) ao eixo principal. O parâmetro de ordem S pode ser determinado a partir dos dados de índice de refração através de um simples método de extrapolação descrito pelo método de Haller [51]. A equação de Lorentz-Lorentz foi também descrita por Dunmur e Toriyama [53] para a fase de um cristal líquido como:

$$\frac{(n_i^2 - 1)}{n^2 + 2} = \frac{4\pi N \langle\alpha_{ii}\rangle}{3}, \quad (2.48)$$

onde n_i , representa os índices de refração, $\langle\alpha_{ii}\rangle$ é o valor médio da componente da polarizabilidade molecular ao longo da direção n_i , e $n^2 = (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)/3$ é o índice de refração médio. Estes autores determinaram as componentes $\langle\alpha_{ii}\rangle$ para um cristal líquido biaxial usando um tensor de segundo ordem onde, em que \vec{l} , \vec{m} e \vec{n} foram também classificados como os eixos principais do tensor de polarizabilidade molecular. Tais resultados são apresentados aqui por:

$$\langle\alpha_{11}\rangle = \bar{\alpha} - \frac{1}{3} \left[\Delta\alpha^\bullet S^- + \Delta\alpha_\perp \frac{D^-}{2} \right], \quad (2.49)$$

$$\langle\alpha_{22}\rangle = \bar{\alpha} - \frac{1}{3} \left[\Delta\alpha^\bullet S^+ + \Delta\alpha_\perp \frac{D^+}{2} \right], \quad (2.50)$$

$$\langle\alpha_{33}\rangle = \bar{\alpha} + \frac{2}{3} \left[\Delta\alpha^\bullet S + \Delta\alpha_\perp \frac{D}{2} \right], \quad (2.51)$$

onde: $\Delta\alpha^\bullet = \alpha_{nn} - (1/2)(\alpha_{ll} + \alpha_{mm})$, $S^- = (S - P)$, $\Delta\alpha_\perp = (\alpha_{ll} - \alpha_{mm})$, $D^- = (D - C)$, $S^+ = (S + P)$, $D^+ = (D + C)$ e $(S, P, D$ e $C)$ são parâmetros de ordem. S e P foram descritos anteriormente (pag.25), D corresponde a ordem biaxial local dos eixos moleculares e C descreve a biaxialidade molecular na fase biaxial [68].

Note que, para moléculas com simetria axial ($\alpha_{ll} = \alpha_{mm}$), as componentes $\langle\alpha_{ii}\rangle$ são dadas por $\langle\alpha_{11}\rangle = \bar{\alpha} - (2/3) (S - P) \Delta\alpha$, $\langle\alpha_{22}\rangle = \bar{\alpha} - (2/3) (S + P) \Delta\alpha$ e $\langle\alpha_{33}\rangle = \bar{\alpha} + (2/3) S \Delta\alpha$. S e P são parâmetros de ordem da fase biaxial introduzidas por teoria de campo médio [37] e $\Delta\alpha = (\alpha_{nn} - \alpha_{ll})$ é a anisotropia de polarizabilidade molecular.



2.2 PROPAGAÇÃO DA LUZ EM MEIOS ANISOTRÓPICOS:

A aplicação de um campo elétrico em meios isotrópicos induz uma polarização que é paralela ao campo aplicado e proporcional à suscetibilidade χ , que é um escalar. Porém, quando o meio é anisotrópico, como na maioria dos cristais, a polarização não está necessariamente paralela ao campo aplicado, sendo sua direção e magnitude dependentes da direção de aplicação do campo. Nesses casos, a suscetibilidade é um tensor e a polarização é dada por [54, 55]:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \overset{\leftrightarrow}{\chi} \cdot \vec{E}. \quad (2.52)$$

Escrevendo esta expressão na forma matricial temos:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \epsilon_0 \cdot \begin{bmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} \\ \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}, \quad (2.53)$$

onde, 1, 2 e 3 correspondem a x, y e z. O tensor $\overset{\leftrightarrow}{\chi}$ possui nove termos. Porém é possível se fazer uma rotação conveniente do sistema de coordenadas tal que os elementos fora da diagonal sejam nulos. Estes eixos são conhecidos como os eixos dielétricos principais. Nesse novo sistema de eixos, as componentes da polarização são:

$$\begin{aligned} P_x &= \epsilon_0 \chi_{11} E_x; \\ P_y &= \epsilon_0 \chi_{22} E_y; \\ P_z &= \epsilon_0 \chi_{33} E_z. \end{aligned} \quad (2.54)$$

A permissividade do meio se relaciona com a suscetibilidade na forma:

$$\overset{\leftrightarrow}{\epsilon} = (1 + \overset{\leftrightarrow}{\chi}) \epsilon_0, \quad (2.55)$$

onde $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}$, conhecido como tensor dielétrico, possui, em geral nove elementos, mas que também tem o número de componentes independentes reduzidas para três, mediante o uso dos eixos dielétricos principais. Como o índice de refração do meio depende de $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}$, ele também varia com a direção de propagação e com a polarização da luz incidente. Seus elementos são definidos como:

$$n_{ij}^2 = \frac{\epsilon_{ij}}{\epsilon_0}. \quad (2.56)$$



A expressão para a densidade de energia elétrica para um meio anisotrópico, homogêneo, não absorvedor e não magnético, é dada por:

$$U_e = \frac{1}{2} \vec{E} \cdot \vec{D} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \epsilon_{ij} E_i E_j = \frac{\epsilon_0}{2} \sum_{ij} n_{ij}^2 E_i E_j, \quad (2.57)$$

onde \vec{D} , é o vetor deslocamento elétrico, que se relaciona com a polarização e o campo elétrico da forma:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \overset{\leftrightarrow}{\epsilon} : \vec{E}. \quad (2.58)$$

Usando os eixos dielétricos principais, podemos escrever:

$$n_j = \sum_i n_i \delta_{ij}, \quad (2.59)$$

que, quando substituído na equação 2.57, resulta em:

$$\frac{2U_e}{\epsilon_0} = (n_x^2 E_x^2 + n_y^2 E_y^2 + n_z^2 E_z^2). \quad (2.60)$$

Usando a equação 2.58 na equação 2.60, obtemos:

$$2U_e \epsilon_0 = \frac{D_x^2}{n_x^2} + \frac{D_y^2}{n_y^2} + \frac{D_z^2}{n_z^2}. \quad (2.61)$$

Tomando uma superfície onde U_e é constante e associando um vetor posição $\vec{r} = \vec{D} / \sqrt{2\epsilon_0 U_e}$ a cada ponto descrito pelo vetor \vec{D} , podemos reescrever a equação 2.61 como:

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1. \quad (2.62)$$

Esta é a equação do elipsóide mostrado na figura 2.12, que tem como eixos principais, os índices de refração do material nas direções dos eixos dielétricos principais. Esse elipsóide é conhecido como indicatriz óptica [30]. O conhecimento dos índices de refração n_x , n_y e n_z é importante porque determina como uma onda eletromagnética se propaga no meio.

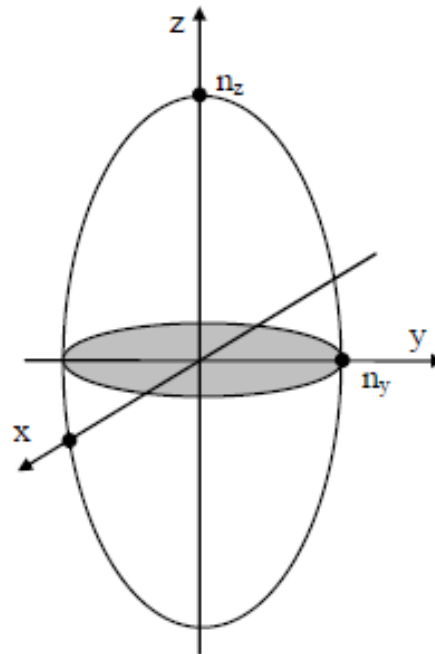


Figura 2.12: Indicatriz óptica de um cristal anisotrópico.

Em cristais isotrópicos, os índices de refração nos três eixos principais são iguais e o elipsóide se reduz a uma esfera. Já para cristais anisotrópicos, existem duas possibilidades: $n_x = n_y \neq n_z$ e $n_x \neq n_y \neq n_z$. No primeiro caso, a seção transversal no plano xy é um círculo e os cristais que têm esse comportamento, são chamados uniaxiais. No segundo caso, a seção transversal no plano xy é uma elipse e os cristais desse grupo são chamados de biaxiais [30].

Os cristais anisotrópicos podem ser classificados pelos valores relativos entre os índices de refração nos eixos principais. Para um cristal uniaxial, se $n_z > n_{x,y}$, o cristal será positivo. Caso contrário, ou seja, se $n_z < n_{x,y}$, será negativo. Para um cristal biaxial, se n_y estiver mais próximo de n_x , o cristal será positivo, mas se n_y for mais próximo de n_z , será negativo. Aqui estamos usando convenção mais aceita que é: $n_x < n_y < n_z$.

2.2.1 Indicatriz Óptica Uniaxial e Biaxial

Para um cristal uniaxial, as propriedades ópticas podem ser descritas através de um elipsóide de revolução, onde X, Y e Z são os eixos principais e $n_X = n_Y = n_{\perp}$ e $n_Z = n_{\parallel}$ são os principais índices de refração. Para a luz polarizada paralela e perpendicularmente ao eixo óptico Z , a indicatriz será um elipsóide prolato [$n_e(n_{\parallel}) > n_o(n_{\perp})$] para as fases uniaxiais positivas e um elipsóide oblato [$(n_e(n_{\parallel}) < n_o(n_{\perp}))$] para as fases uniaxiais negativas, como ilustrado na



figura 2.13 [30, 48, 56]. Podemos relacionar os índices com as seguintes equações:

$$n_o = n_{\perp} \quad (2.63)$$

e

$$n_e = \frac{n_{\parallel} n_{\perp}}{\sqrt{n_{\parallel}^2 \cos^2 \phi + n_{\perp}^2 \sin^2 \phi}}, \quad (2.64)$$

onde ϕ é o ângulo entre o eixo óptico e a direção de propagação da luz [48].

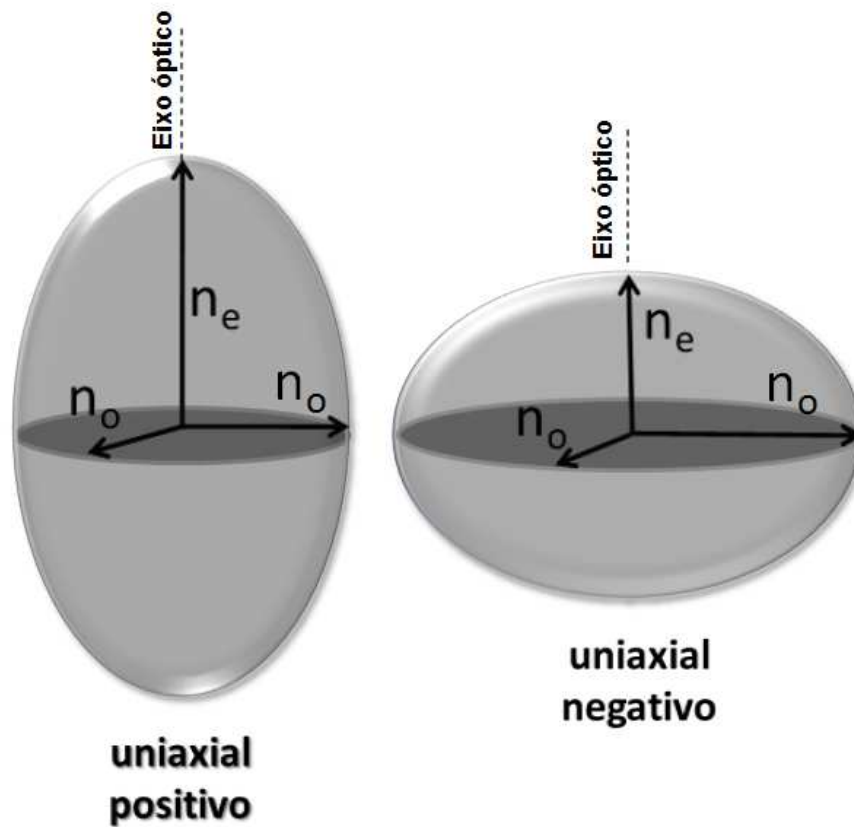


Figura 2.13: Indicatriz óptica uniaxial, opticamente positiva e negativa.

Ao longo dos anos, diversas técnicas experimentais têm sido utilizadas para determinar os índices de refração ou a birrefringência óptica em fases de cristais líquidos uniaxiais [24, 45, 46, 57, 58]. Medidas de índice de refração, em particular n_o , têm sido realizadas através do refratômetro de Abbe. O método óptico é baseado na reflexão interna da luz na interface entre a amostra de cristal líquido e a superfície óptica de um prisma [59]. O índice de refração extraordinário n_e pode ser determinado, quando a amostra de cristal líquido, preparada e selada em células planas de vidro (índice de refração n_g), alinhada em campo magnético é colocada no refratômetro. A amostra alinhada é considerada como um meio sólido e, no acoplamento

óptico, é usado uma substância com índice de refração n que satisfaz a relação $n_{amostra} < n_g < n$. Um polarizador óptico é acoplado ao sistema para se determinar o índice n_e das amostras de cristais líquidos uniaxiais [45].

Para o meio biaxial, a indicatriz óptica é um elipsóide, em que $n_x(n_1) \neq n_y(n_2) \neq n_z(n_3)$ são os principais índices de refração em uma configuração com simetria ortorrômbica [42, 48]. O material biaxial apresenta dois eixos ópticos que são perpendiculares às secções transversais circulares da indicatriz. Como para um meio uniaxial, quando a luz se propagar ao longo de qualquer um dos eixos ópticos do meio biaxial, aparentará ser opticamente isotrópico.

O sinal óptico de materiais biaxiais depende se o índice de refração n_2 está mais próximo de n_1 ou n_3 . Para um biaxial positivo, n_2 é mais próximo de n_1 que n_3 e a indicatriz óptica é um elipsóide de revolução prolato. Para materiais biaxiais negativos, n_2 é mais próximo de n_3 do que de n_1 e a indicatriz óptica será um elipsóide de revolução oblato [30]. Estas configurações biaxiais são mostradas nas figuras 2.14 (a) e (b), respectivamente:

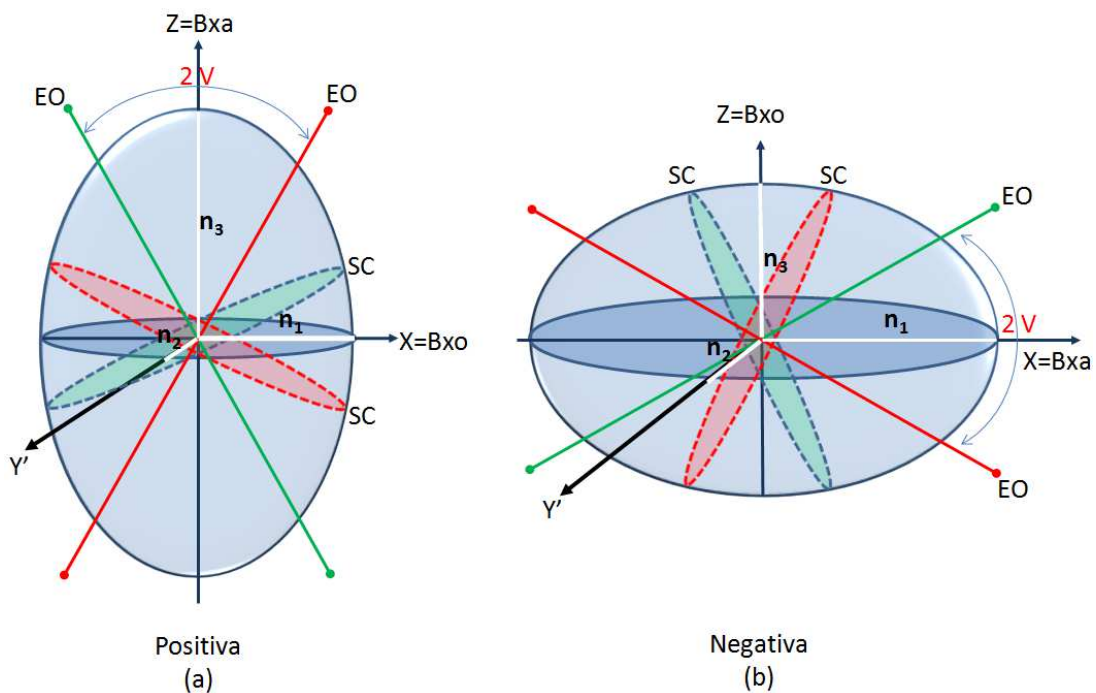


Figura 2.14: Indicatriz óptica biaxial: (a) positiva e (b) negativa [30].

O ângulo agudo ($2V_z$) é o ângulo entre os eixos ópticos. Estes ângulos são complementares e podem ser determinados a partir dos índices de refração [60] pela equação:

$$\cos^2(V) = \frac{n_1^2(n_3^2 - n_2^2)}{n_2^2(n_3^2 - n_1^2)}. \quad (2.65)$$

Em 2010, Souza e colaboradores [19], utilizando dados experimentais de índices de refração (n_1, n_2, n_3) de um meio biaxial, juntamente com a equação (2.65), encontraram as desigualdades:

$$(n_3 - n_2) > (n_2 - n_1) \Rightarrow N_B^+ \quad (2.66)$$

e

$$(n_3 - n_2) < (n_2 - n_1) \Rightarrow N_B^-, \quad (2.67)$$

evidenciando assim, a fase biaxial negativa. Dados experimentais do presente trabalho comprovaram estas evidências [61, 62].

2.3 CONOSCOPIA ÓPTICA

A inserção da lente de Amici-Bertrand entre o analisador e a ocular de um microscópio de luz polarizada, transforma-o em um *conoscópio* [30]. Com a ajuda de uma objetiva de abertura numérica grande, observam-se as figuras de interferência, *isóginas* e *linhas isocromáticas* (Fig. 2.15), produzidas pela luz ao passar pelo cristal:

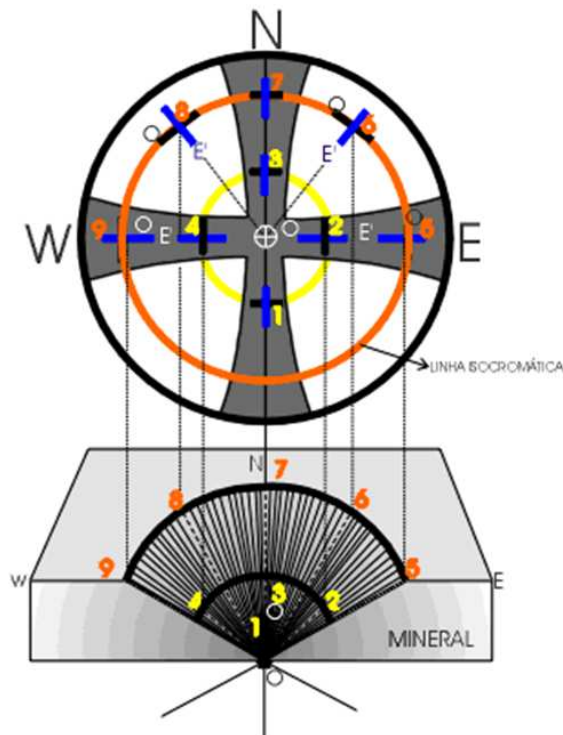


Figura 2.15: Formação da figura de interferência na superfície da Lente de Amici-Bertrand [63].

As isógiras são regiões (cruzes) negras ou cinzentas que podem, ou não, mudar de posição, quando a platina do microscópio é girada. As curvas isocromáticas são faixas (linhas) ou áreas coloridas distribuídas simetricamente em relação ao centro das isógiras. Estas figuras irão auxiliar na determinação do sinal óptico do cristal, orientação óptica, além de permitir estimar a birrefringência e sua espessura. O tipo da figura de interferência observada dependerá de como foi feito o corte no cristal.

2.3.1 Figuras de Interferência em Cristais Uniaxiais

As figuras de interferência observadas em cristais uniaxiais dependem do tipo de secção que é feita no cristal. Desta forma, podemos ter as figuras de *eixo óptico centrado*, *eixo óptico não centrado* e do tipo *relâmpago (flash)*. Para melhor entendimento dos resultados que serão apresentados neste trabalho, abordaremos apenas as figuras de eixo óptico centrado e do tipo relâmpago [30, 64].

Eixo Óptico Centrado

A figura de eixo óptico centrado será observada ao conoscópio, quando o cristal for cortado exatamente perpendicular ao eixo óptico (Fig. 2.16):

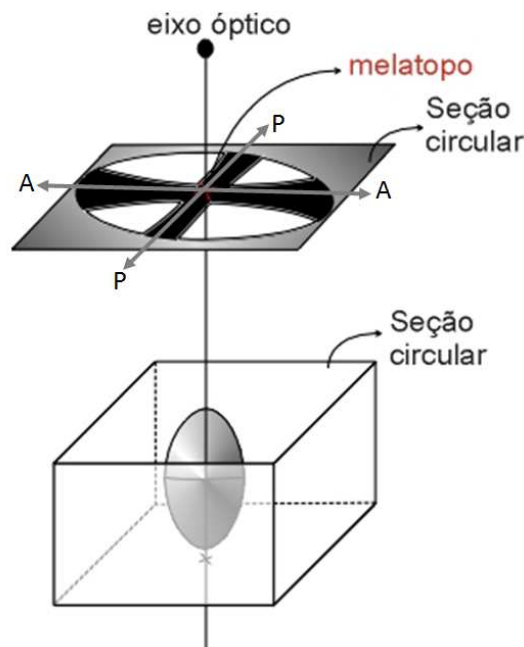


Figura 2.16: Figura de eixo óptico centrado: cristal biaxial positivo [63].

Se a platina for girada, não se observa movimento algum nas linhas isocromáticas ou nas isógiras. Do centro para fora, as cores das linhas isocromáticas se elevam na escala de cores de

Newton. O centro da cruz, ponto por onde emerge o eixo óptico, é chamado de melátopo [64].

Tipo Relâmpago ou *Flash*

A figura do tipo relâmpago ou *flash* é observada, quando o cristal é colocado de modo que seu eixo óptico fique paralelo à platina do microscópio (Fig. 2.17 (a)). Nesta condição, a figura é uma cruz negra que ocupa quase todo campo visual da objetiva. Quando a platina é girada de poucos graus, a cruz se desfaz em dois segmentos que se abrem, segundo o eixo óptico, deixando rapidamente o campo de visão do microscópio (Fig. 2.17 (b)):

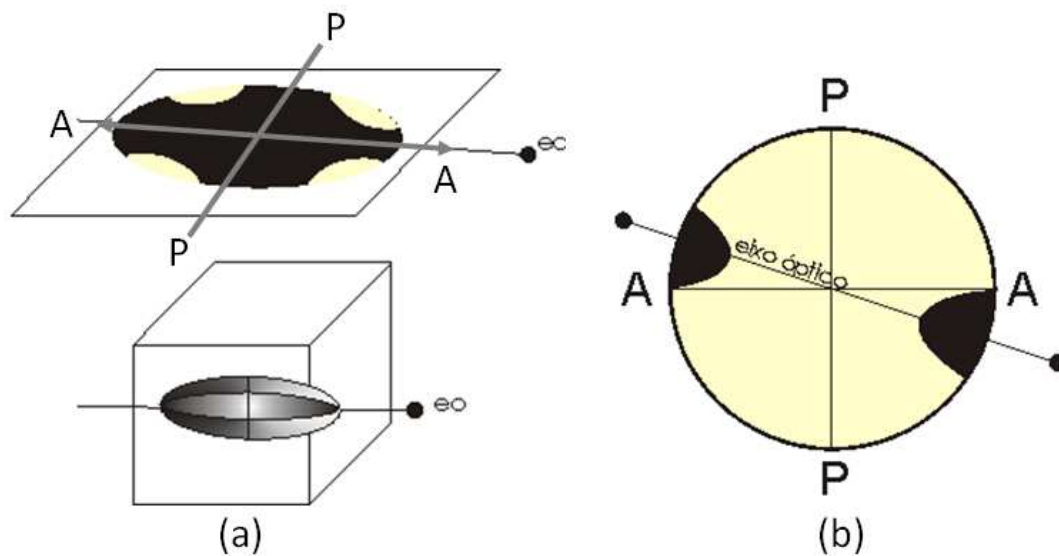


Figura 2.17: Figura tipo relâmpago: (a) cruz difusa com eixo óptico paralelo ao analisador; (b) Abertura da cruz em dois segmentos, quando a platina é girada de poucos graus no sentido horário [63].

Sinal Óptico nos Cristais Uniaxiais

O cristal uniaxial será *positivo* se o índice de refração para as ondas extraordinárias (n_e) for maior que o índice das ondas ordinárias (n_o), e *negativo*, se ocorrer o contrário ($n_o > n_e$). Os métodos para se determinar o sinal óptico normalmente envolvem medidas dos índices refrativos ou das velocidades associadas às ondas ordinárias e extraordinárias. Dentre eles; podemos destacar três: (a) medição direta dos índices; (b) determinação dos traços dos planos de vibração dos componentes rápido e lento pela inserção de uma placa acessória (quartzo, mica, gipso); (c) pelas figuras de interferência produzidas (eixo óptico e flash). Neste trabalho, será utilizada uma placa de gipso, para analisar o sinal óptico de amostras uniaxiais que apresentam figuras de interferência de eixo óptico e do tipo relâmpago [30, 64].

As figuras de eixo óptico centrado (Fig. 2.18(a) e (b)), mostram as imagens conoscópicas de interferência que consistem numa cruz negra ou cinzenta que não muda de posição, quando

girada a platina do microscópio. Se o cristal uniaxial for positivo, ao inserir a placa de gipso na direção dos quadrantes 2 e 4, aparecem cores de interferência *vermelha* nos quadrantes 2 e 4 e *azul* nos quadrantes 1 e 3. Para o cristal uniaxial negativo, as cores se invertem nos quadrantes. Como vimos, este método leva em consideração as direções de vibração dos raios rápido e lento do cristal e da placa de gipso. Quando os raios rápido da placa é paralelo ao raio rápido do cristal, a cor sobe na escala de Newton, indo para o azul e, quando o raio rápido da placa é paralelo ao raio lento do cristal, a cor desce na referida escala, indo para o vermelho [30, 65]:

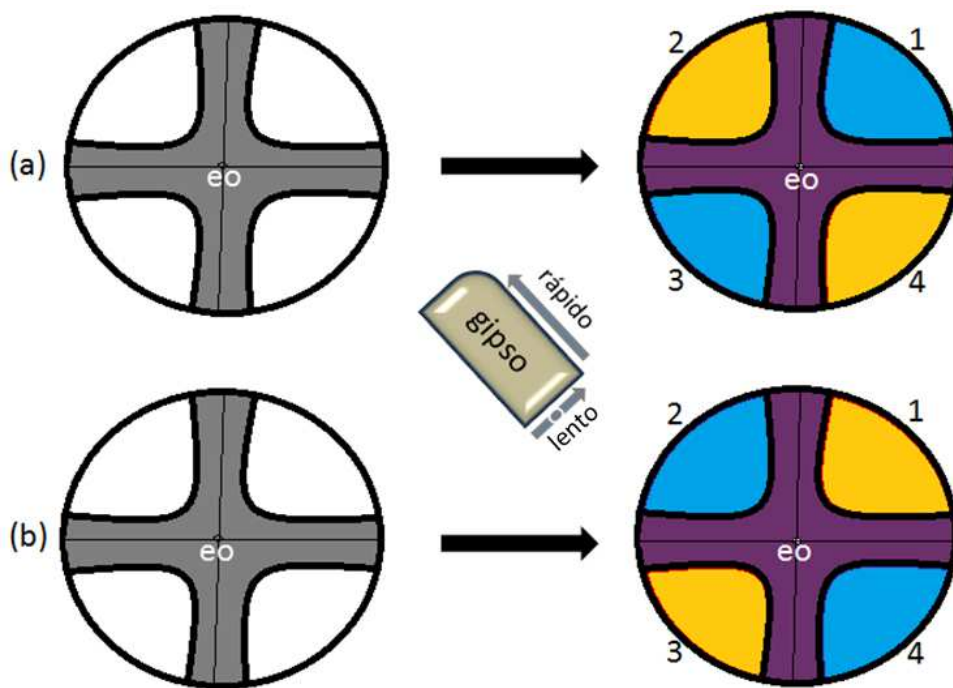


Figura 2.18: Sinal óptico de cristais uniaxiais com a inserção da placa de gipso: (a) Positivo; (b) Negativo.

O sinal óptico também pode ser determinado nas figuras uniaxiais do tipo relâmpago. Quando a platina do microscópio é girada, a cruz difusa se abre em dois segmentos que deixam o campo visual nos quadrantes que contêm o eixo óptico ou eixo cristalográfico. A figura 2.19 (a) representa a cruz difusa, interferência produzida por um cristal uniaxial negativo com eixo óptico paralelo a platina do microscópio. Quando uma placa acessória (gipso, por exemplo) é colocada na direção dos quadrantes 2 e 4 (Fig. 2.19(b)), aparece a cor vermelha nos quadrantes 1 e 3, indicando que nessa região, o componente rápido da placa é perpendicular ao componente lento do cristal. A cor azul aparece nos quadrantes 2 e 4, onde o componente rápido da placa é paralelo ao componente rápido do cristal [30]:

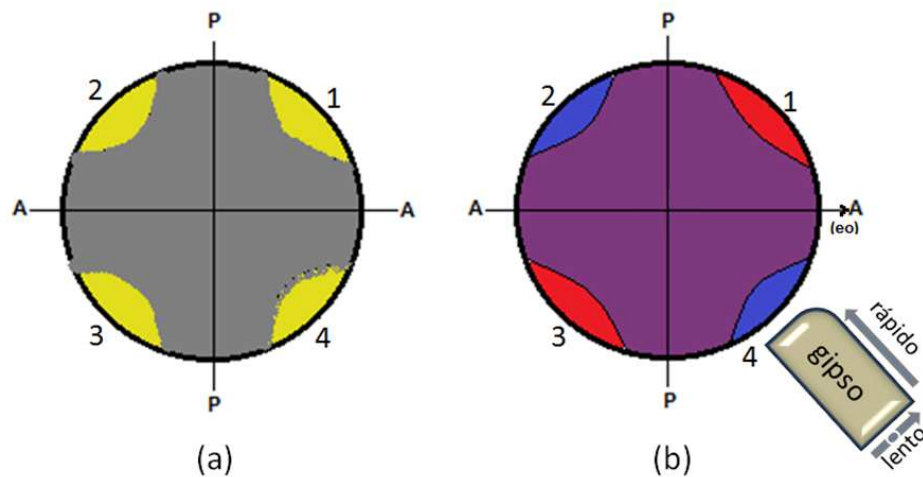


Figura 2.19: (a) Figura de interferência do tipo relâmpago ou flash. (b) Sinal óptico.

2.3.2 Figuras de Interferência em Cristais Biaxiais

Assim como nos cristais uniaxiais, quando um cristal biaxial é observado ao conoscópio, aparecem as linhas isocromáticas e a cruz negra. No entanto, quando a platina é girada, a cruz se separa em dois segmentos (isógiras) que se afastam na direção dos eixos ópticos. A quantidade de cores observadas, bem como a nitidez da cruz está relacionada com a espessura, birrefringência e orientação do cristal. Dependendo da direção em que o cristal biaxial é cortado, várias figuras de interferência podem ser observadas, tais como: figura de bissetriz aguda; figura de bissetriz obtusa; figura de eixo óptico e figura normal óptica [30].

Figura de Bissetriz Aguda

Se o corte feito no cristal for normal à bissetriz aguda, com plano óptico paralelo a um dos polarizadores, a imagem conoscópica resultante será uma cruz negra bem definida, sobrepondo as curvas isocromáticas e centralizada no campo visual do microscópio (Fig. 2.20). Quando a platina é girada de 45° no sentido anti-horário, a cruz se abre em duas regiões (isógiras) determinadas pelo plano óptico do cristal, situadas nos quadrantes 1 e 3, conforme pode ser vista na sequência da figura (2.20 (a)). No entanto, se o mesmo giro for dado no sentido horário, a cruz se abrirá nos quadrantes 2 e 4, conforme sequência da figura (2.20 (b)). Se a birrefringência é baixa, ou se a espessura do cristal for pequena, serão observadas cores cinza e branca de primeira ordem nas regiões próximas das isógiras. As amostras estudadas neste trabalho, têm birrefringência menor que a dos cristais. As imagens conoscópicas são semelhantes às mencionadas, mas não evidenciam as curvas isocromáticas [30, 64]:

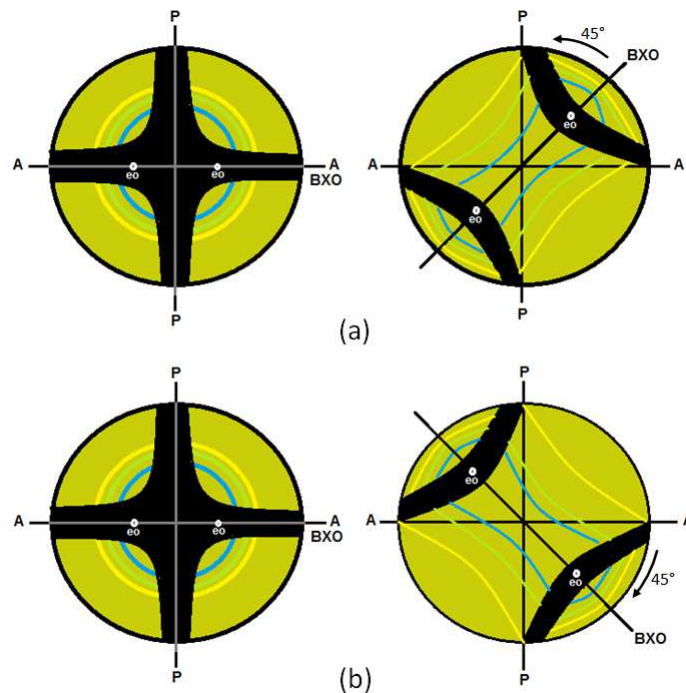


Figura 2.20: Abertura das isóginas na figura de bisettriz aguda: (a) sentido anti-horário e (b) sentido horário.

Sinal Óptico nos Cristais Biaxiais

Assim como nos cristais uniaxiais, o sinal óptico nos biaxiais pode ser determinado de várias maneiras: com os índices de refração, pelo ângulo $2V$ e com as imagens conoscópicas. Este último método é muito usado pela simplicidade de aplicação, conforme as figuras de interferência mostradas anteriormente. Atenção especial será dada à figura de bisettriz aguda [30, 64].

Se a bisettriz aguda contém o eixo X ou Z , o sinal óptico poderá ser determinado estando o cristal na posição de 0° ou 45° em relação ao polarizador. O procedimento é feito através da inserção da placa acessória (quartzo, gipso) no caminho óptico, que irá resultar nas cores de interferência (Fig. 2.21). Tais cores dependem de como estão relacionadas as componentes rápida e lenta das ondas que atravessam o conjunto placa acessória e cristal. A sequência de imagens conoscópicas da figura 2.21 (a), mostra o cristal inicialmente a 0° em relação ao polarizador, sendo então girada de 45° no sentido anti-horário. Em seguida, a placa de gipso é inserida. Se o cristal biaxial for positivo, a cor vermelha (ou amarela) será predominante nos quadrantes 2 e 4 e a cor azul aparecerá nos quadrantes 1 e 3. Será negativo se a cor predominante nos quadrantes 2 e 4 for o azul, com o vermelho (ou amarelo) nos quadrantes 1 e 3. No caso da sequência de imagens da figura 2.21 (b), que é girada de 45° no sentido horário, observa-se

que, se o cristal biaxial é positivo, a cor azul é predominante nos quadrantes 1 e 3 e negativo, se a cor predominante nestes quadrantes for o vermelho (ou amarelo) [30]:

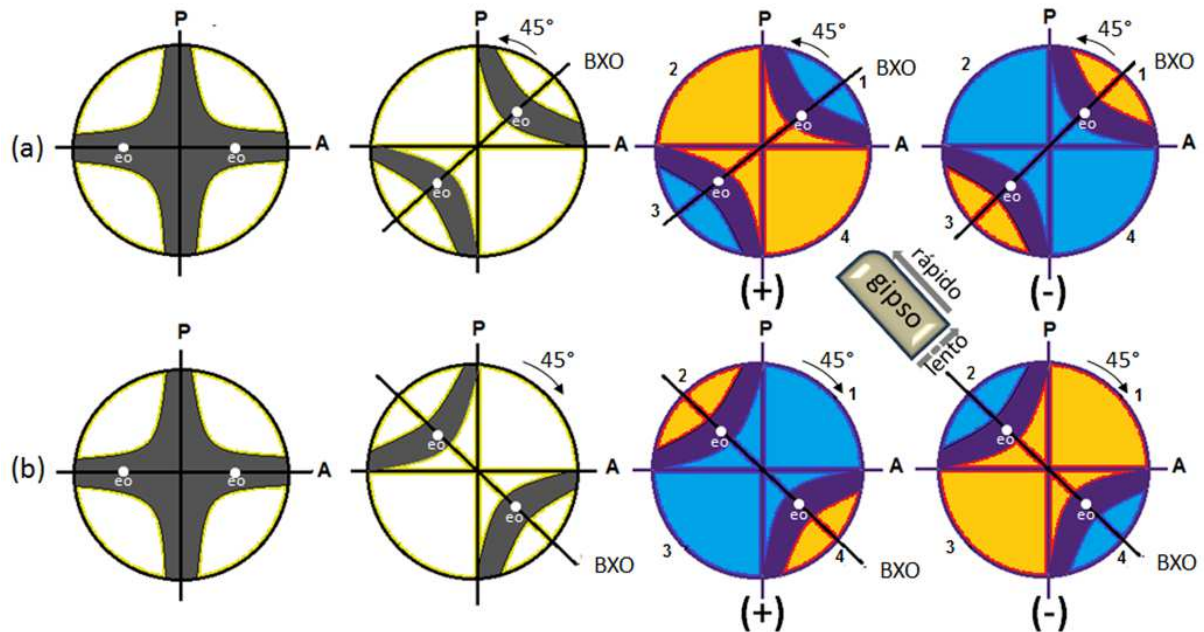


Figura 2.21: Figura de bisettriz aguda: (a) a 0° , 45° sentido anti-horário, sinal óptico (positivo/negativo) (b) a 0° , 45° , sentido horário, sinal óptico (positivo/negativo).

Levando em consideração a rotação da platina (anti-horário/horário), os componentes (raios) rápido e lento da placa acessória e do cristal na figura 2.21, se relacionam da seguinte forma:

(a) No cristal positivo, o componente rápido da placa é paralelo/perpendicular aos componentes lento/rápido do cristal, respectivamente. Isto produz um efeito aditivo (cor azul) nos quadrantes 1 e 3 e subtrativo (vermelho ou amarelo) nos quadrantes 2 e 4. Para o cristal negativo, o componente rápido da placa é paralelo/perpendicular aos componentes rápido/lento do cristal, respectivamente. Os efeitos nas cores dos quadrantes se invertem [30].

(b) No cristal positivo, o componente rápido da placa de gipso é paralelo/perpendicular aos componentes lento/rápido do cristal, respectivamente. Assim, será produzido um efeito aditivo (cor azul) nos quadrantes 1 e 3 e subtrativo (vermelho ou amarelo) nos quadrantes 2 e 4. Para o cristal negativo, o componente rápido da placa de gipso é paralelo/perpendicular aos componentes rápido/lento do cristal, respectivamente. Os efeitos nas cores dos quadrantes se invertem [30]. Então, quando o componente rápido da placa acessória é paralelo ao componente rápido do cristal num determinado ponto, a cor sobe na escala de cores, indo para o azul (efeito aditivo). Quando o componente rápido da placa acessória é paralelo ao componente lento do cristal num determinado ponto, a cor desce na escala de cores, indo para o vermelho (efeito

subtrativo).

2.3.3 Imagens Conoscópicas em Cristais Líquidos

As primeiras imagens conoscópicas deste tipo de material foram realizadas em 1970, quando Ted Taylor e colaboradores [27] observaram as fase nemática (N) e esmétrico C (S_C) em uma mistura termotrópica (Fig. 2.22). Esta fase biaxial de simetria monoclínica tem sido objeto de estudo de vários pesquisadores [41, 42, 66, 67]:

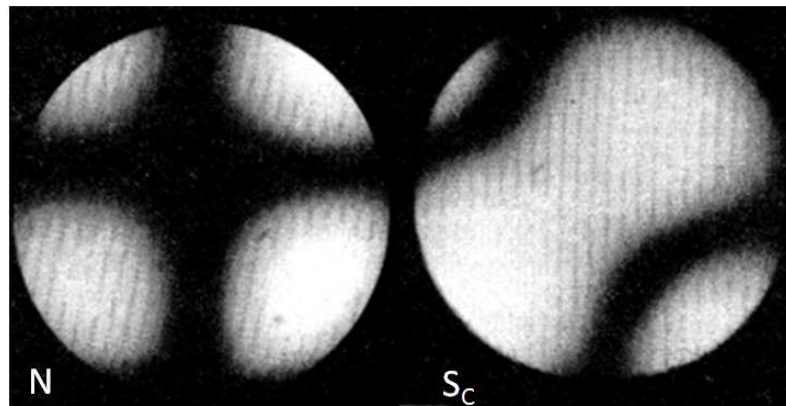


Figura 2.22: T. R. Taylor, J. L. Ferguson e S. L. Arora, PRL,24,359 (1970).

Para uma mistura liotrópica, imagens conoscópicas das fases nemáticas uniaxial (N_D) e biaxial (N_B) foram reportadas no trabalho de Yu e Saupe [14]. A figura 2.23 (a) evidencia a fase N_D , cuja imagem conoscópica é semelhante a uma cruz de malta que se mantém inalterada, mesmo com a platina girada de 45° . Na transição de fase $N_D \rightarrow N_B$, a cruz de malta se desfaz em duas isógiras que se abrem (Fig. 2.23 (b)). Já na fase N_B , (Fig. 2.23 (c)), vemos as isógiras em sua abertura máxima. Esta abertura das isógiras é uma característica da fase nemática biaxial (N_B):

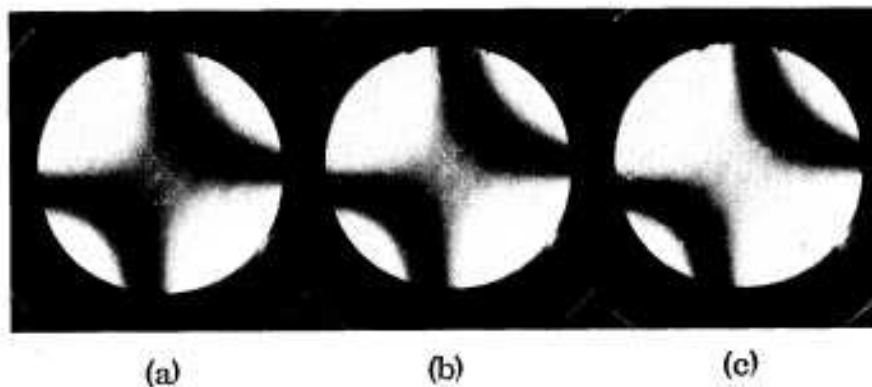


Figura 2.23: Imagens conoscópicas : (a) fase N_D , (b) transição $N_D - N_B$, (c) fase N_B [14].

As figuras de interferência produzidas possibilitam identificar as fases da amostra. Assim, a conosopia óptica pode ser usada como uma ferramenta muito útil para diferenciar as fases líquido-cristalinas uniaxiais e biaxial, bem como o sinal óptico desses meios [68]. A figura de interferência para uma fase nemática uniaxial, em uma configuração homeotrópica, conhecida com cruz de Malta, é mostrada na figura 2.24 (a):

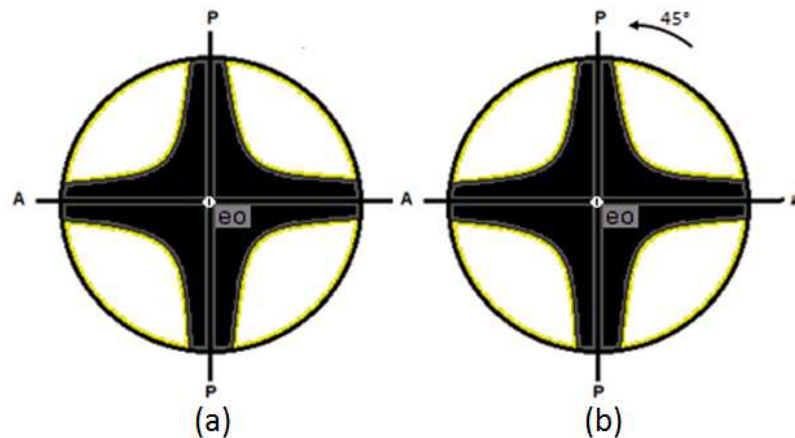


Figura 2.24: Figuras de interferência em cristal líquido uniaxial com orientação homeotrópica opticamente positiva a (a) 0° e (b) girada de 45° .

Os braços da cruz são as isóginas e o centro é chamado de melátopo, que corresponde ao eixo óptico (eo), que é paralelo à direção de propagação da luz em uma amostra uniaxial. Nesta configuração homeotrópica, quando a amostra é girada entre os polarizadores cruzados (Fig. 2.24 (b)), o padrão de interferência não muda, caracterizando um meio uniaxial [23, 30, 56, 66].

Como nos cristais, para determinar se uma amostra uniaxial é positiva ou negativa, uma placa de gipso é colocada no caminho óptico, na direção do segundo e quarto quadrantes. Se o número de cores aumenta (sobe para o azul), significa que a componente rápida da velocidade da luz na amostra é paralela à componente rápida da luz na placa. Se o número diminui (desce para o vermelho), significa que a componente rápida da velocidade da luz na amostra é perpendicular à componente rápida da velocidade da luz lenta na placa. A figura de interferência de um cristal líquido uniaxial positivo é representada na figura 2.25 (a). Quando inserida a placa de gipso, aparecem as cores: azul no primeiro e terceiro quadrantes, e vermelha no segundo e quarto quadrantes da cruz de Malta (Fig. 2.25(b)). Será opticamente negativo na situação oposta:

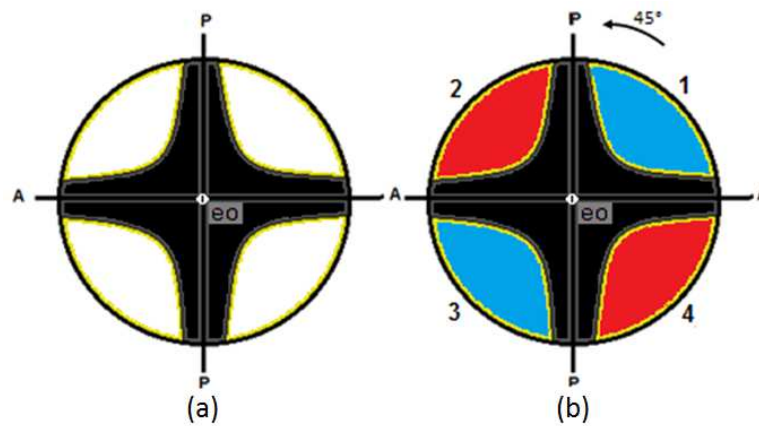


Figura 2.25: Sinal óptico em cristal líquido uniaxial com orientação homeotrópica: (a) a 0° e em (b) sinal óptico a 45° com inserção da placa de gipso.

A figura *flash* será observada em uma amostra uniaxial com orientação planar, como na fase nemática calamítica N_C . A figura de interferência produzida nesta configuração, com a amostra entre polarizadores cruzados, ocupa quase todo o plano focal da objetiva e consiste em uma cruz ampla e difusa (Fig. 2.26 (a)). Além disso, quando giramos a platina de um pequeno ângulo, as isóginas se abrem e desaparecem do campo visual do microscópio óptico:

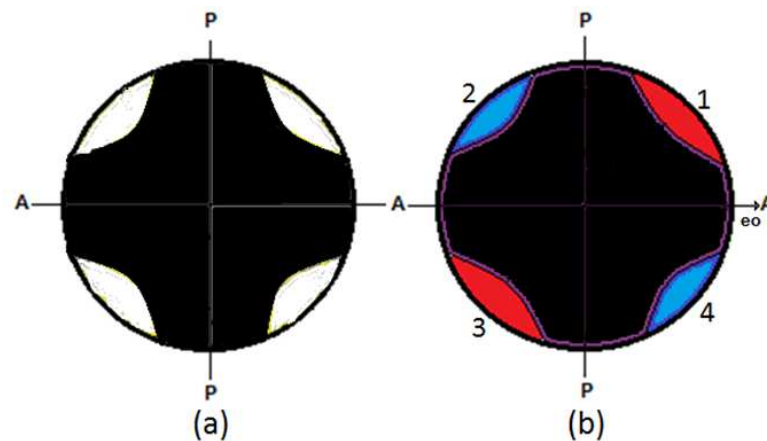


Figura 2.26: (a) Figura de interferência e (b) sinal óptico de cristal líquido uniaxial negativo com orientação planar.

A inserção da placa de gipso, na direção do segundo e quarto quadrantes (Fig. 2.26 (b)), revela o caráter negativo do sinal óptico desta amostra uniaxial com configuração planar. As cores nos quadrantes são exatamente o oposto àquelas observadas para o caso uniaxial positivo.

Para um cristal líquido biaxial, como a fase nemática liotrópica, a figura de interferência observada por meio da conoscopia óptica, é muito similar àquela observada em uma fase uni-

axial (configuração homeotrópica), quando a platina que contém a amostra está na posição 0^0 (Fig. 2.27 (a)). Entretanto, quando a platina é girada da posição 0^0 para 45^0 , as isóginas se abrem alcançando uma abertura máxima nesta posição (Fig. 2.27 (b)). Os pontos de abertura máxima das isóginas correspondem aos dois melátodos, marcando a posição por onde passam os eixos ópticos (eo), característicos da fase biaxial [18, 23, 30, 56, 66]:

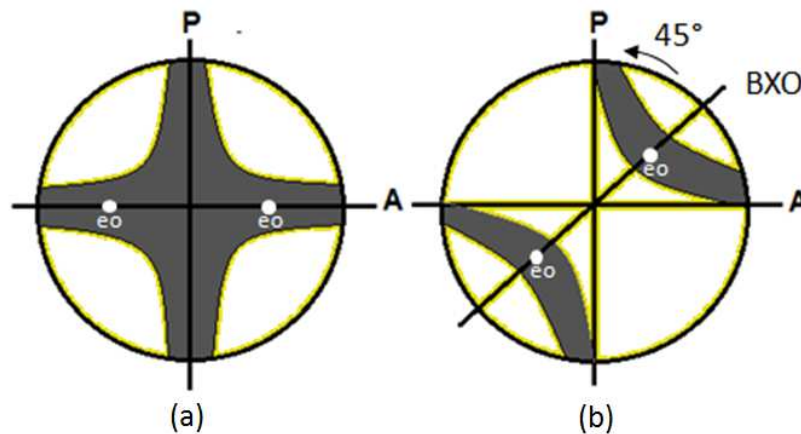


Figura 2.27: Figuras de interferência em cristal líquido biaxial a (a) 0^0 e (b) girada de 45^0 .

A distância entre os melátodos é proporcional ao ângulo ($2V_z$) que é o ângulo entre os eixos ópticos. Esta distância pode ser medida através de micrometria ocular e considerando a relação de Mallard [30].

Para determinar o sinal óptico do material biaxial (Fig. 2.28 (a)), gira-se a amostra no sentido anti-horário de tal modo que as isóginas ocuparão o primeiro e terceiro quadrantes, e então, insere-se a placa de gipso no caminho óptico (Fig. 2.28 (b)). Se for observada a cor azul no primeiro e terceiro quadrantes e a cor vermelha no segundo e quarto, a amostra é biaxial positiva. Caso contrário, será biaxial negativa:

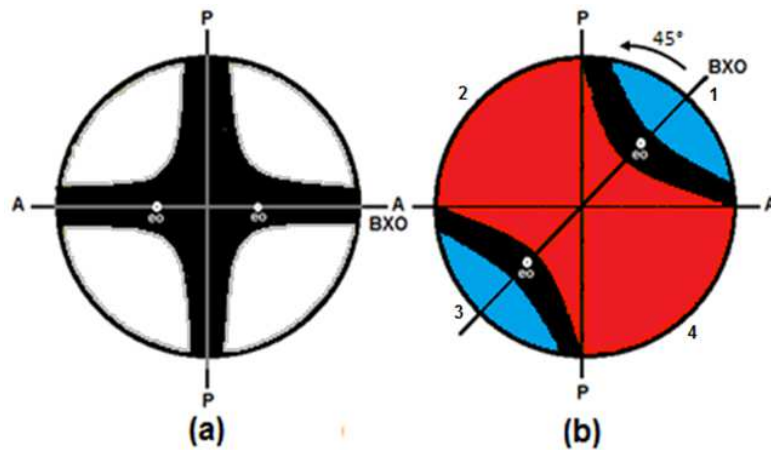


Figura 2.28: (a) Figura de interferência e (b) sinal óptico de cristal líquido biaxial positivo.

Se a birrefringência da amostra de cristal líquido for alta, poderão aparecer círculos coloridos em torno dos eixos ópticos, conhecidos como isócronas. Para amostras com baixa birrefringência, predomina-se a cor cinza [30, 56]. É importante enfatizar que a conoscopia óptica desempenha um papel fundamental na caracterização óptica das uniaxialidades positivas (ou negativas) e biaxialidades positivas (ou negativas) de diversos materiais e, em particular, para as fases de cristais líquidos [42, 66].

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS E ARRANJOS EXPERIMENTAIS

Obter resultados precisos e reprodutíveis, requer atenção, habilidade e cuidado no momento da realização do experimento. Além disso, o emprego de técnicas adequadas, equipamentos de qualidade e reagentes com alto grau de pureza são muito importantes para alcançar tais resultados. Neste capítulo, abordamos as técnicas utilizadas na caracterização e estudo das fases nemáticas. Neste sentido, a microscopia óptica de luz polarizada foi utilizada na observação e captura das imagens em cada fase. Um programa computacional foi utilizado para digitalizar e analisar as texturas através de mudanças no padrão RGB de cores. Os dados obtidos do desvio quadrático médio foram plotados em gráficos que mostram o comportamento das amostras liotrópicas em função da temperatura. Para verificar o padrão de interferência e o sinal óptico das fases, empregou-se a técnica de conosopia óptica. A técnica de refratometria, associada com a de birrefringência óptica, foi utilizada para determinar o comportamento dos índices de refração das fases nemáticas uniaxiais e biaxial em função da temperatura.

3.1 MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA

Técnica utilizada quando a amostra é colocada entre polarizadores cruzados devidamente acoplados ao microscópio óptico. A figura 3.1 mostra, esquematicamente, o caminho percorrido pela luz ao passar pelas várias partes e acessórios do microscópio de luz polarizada. A luz polarizada chega à amostra e, na sequência, passa por outras lentes acessórias e por um segundo polarizador (analisador) antes de chegar a ocular e/ou câmera fotográfica:

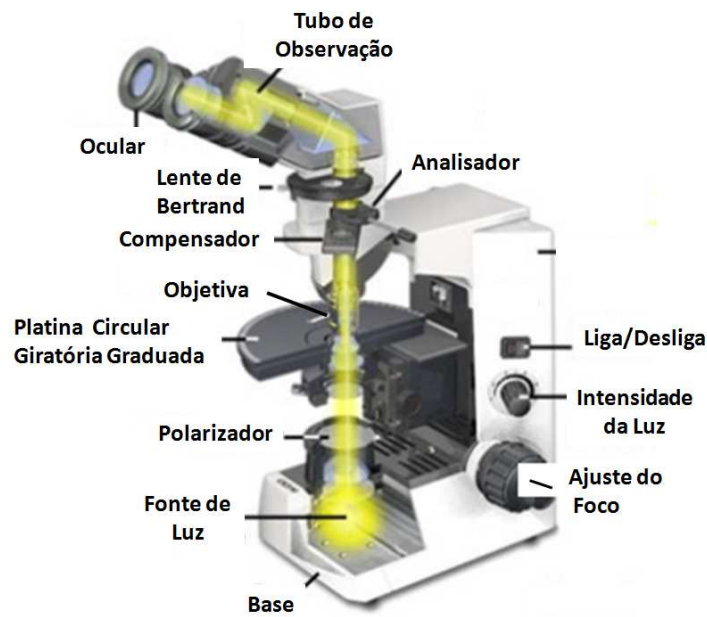


Figura 3.1: Propagação da luz através do microscópio petrográfico.

Esta técnica permite distinguir a fase isotrópica e as fases que possuem anisotropia óptica. Quando uma fase isotrópica é colocada entre polarizadores cruzados, a luz polarizada pelo primeiro polarizador atravessa a amostra sem sofrer qualquer desvio e, ao atingir o segundo polarizador que está girado de 90° em relação ao primeiro, extingue-se completamente, fornecendo uma imagem escura mesmo que a platina seja girada (Fig. 3.2(a)). Se a amostra apresenta anisotropia óptica, a luz polarizada sofre distorções na direção de vibração ou o fenômeno da dupla refração, de modo que haverá transmissão da luz no analisador (Fig. 3.2(b)). O resultado são texturas das mais variadas cores, sendo objeto de estudo de muitos pesquisadores:

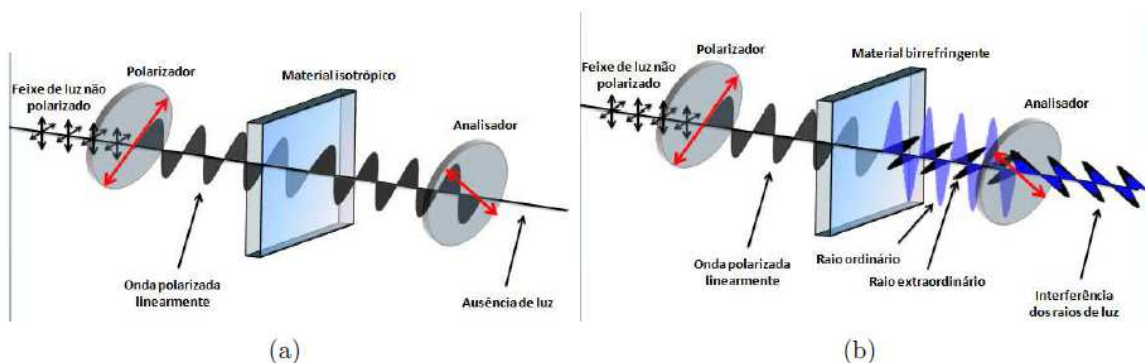


Figura 3.2: (a) A luz polarizada ao passar pela amostra isotrópica não sofre desvio e é extinta ao atingir o analisador; (b) Ao passar por uma amostra anisotrópica, atinge o analisador, sendo transmitida numa determinada direção.

Na caracterização das amostras por microscopia óptica de luz polarizada, foi utilizado o microscópio Leica modelo DMLP (Fig. 3.3), com uma câmera digital Leica modelo DFC295 acoplada, que captura as imagens por meio de um programa computacional fornecido pelo fabricante, armazenando-as no computador para serem processadas:

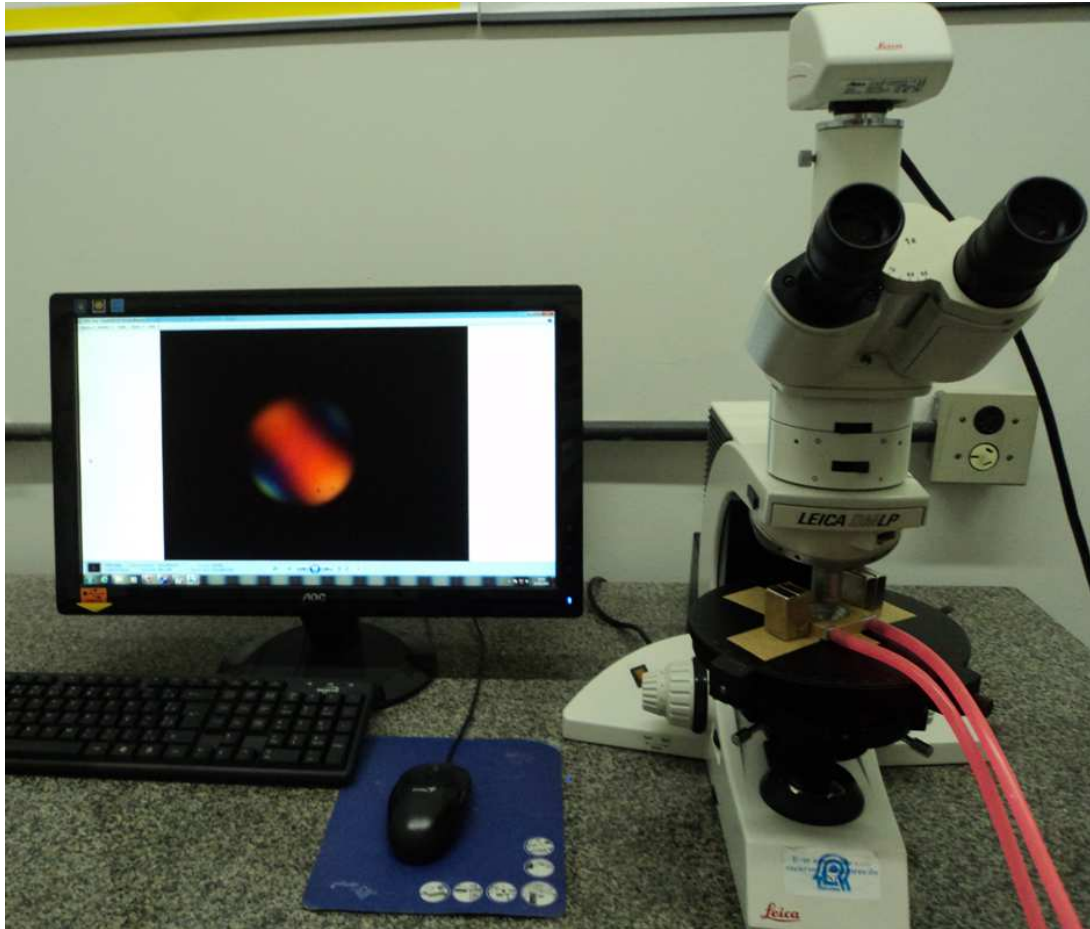


Figura 3.3: Microscópio óptico.

Para verificar as transições de fases, foi utilizado o dispositivo *Hot and cold stages*, da INSTEC, modelo mK1000 (Fig. 3.4), com precisão de $0,01^{\circ}\text{C}$, cujo funcionamento se dá por efeito *peltier*. O dispositivo possui uma câmara de aquecimento (resfriamento) em que a taxa é controlada por um programa computacional específico. Com este sistema, é possível manter a amostra em uma temperatura constante por longo tempo ou fazer uma rampa de aquecimento ou resfriamento em função do tempo:



Figura 3.4: Sistema *hot and cold stages* para rampas de aquecimento/resfriamento.

Como a amostra precisa ficar muito próxima da lente condensadora do microscópio nas medidas de conoscopia óptica, o controle térmico no ciclo de aquecimento/ ou resfriamento, foi realizado por meio de um banho térmico BROOKFIELD (Fig. 3.5), modelo TC-502, microcontrolado, com precisão de $0,01^{\circ}\text{C}$:



Figura 3.5: Banho térmico Brookfeild para rampas de aquecimento/resfriamento.

3.2 PROCESSAMENTO DE IMAGEM

Devido à sensibilidade em detectar pequenas variações de cores nas texturas das amostras, que seriam impossíveis de serem vistas a olho nú, a técnica de processamento digital de imagem, juntamente com a microscopia óptica de luz polarizada, tornou-se ferramenta indispensável na caracterização das amostras liotrópicas, bem como na verificação dos pontos (temperaturas) de transição das fases. Estas texturas revelam a simetria macroscópica da fase e as distorções do diretor, causadas por influência da superfície do porta—amostra e pela ação de campos externos. Uma análise cuidadosa possibilita identificar as diferentes fases e caracterizar a direção local do diretor girando os polarizadores e/ou a platina.

As imagens obtidas das texturas são processadas utilizando-se um programa de linguagem orientada a objeto que fornece os parâmetros estatísticos do valor médio e desvio padrão das cores do padrão RGB: *Red* (vermelho), *Green* (verde) e *Blue* (azul) (Fig. 3.6):

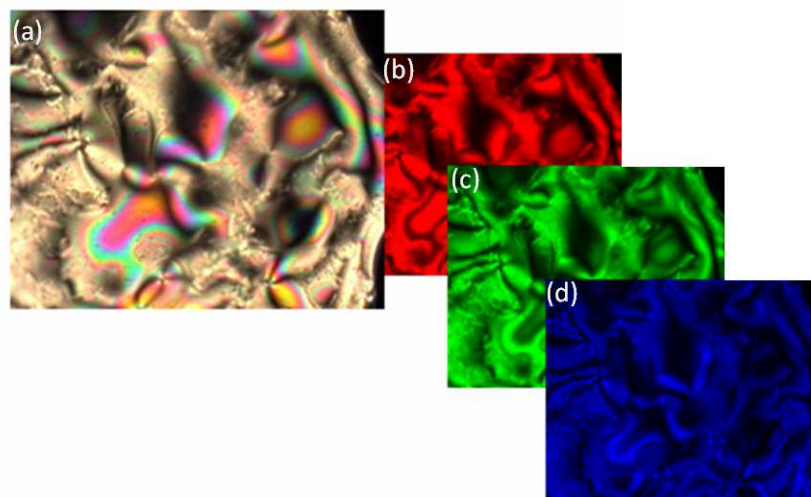


Figura 3.6: (a) Textura da amostra. Em (b), (c) e (d), a decomposição da imagem no o padrão RGB de cores.

Depois de processada a imagem, é necessário escolher uma das três cores fundamentais. Para cada *pixel* em um ponto arbitrário $p(x,y)$ na composição da imagem (textura), o programa associa uma tonalidade de cor $r(x,y)$ que varia de 0 a 255. Nas análises realizadas, a cor vermelha foi a escolhida por ser a mais sensível às variações de tonalidade da imagem. O número de pixels (N) de tonalidade de cor r pode ser representado por um histograma, transformando a informação bidimensional em unidimensional. A figura 3.7 mostra o histograma característico da cor vermelha. Os parâmetros estatísticos de interesse (valor médio, desvio padrão e variância), podem ser calculados a partir da função $r(x,y)$:

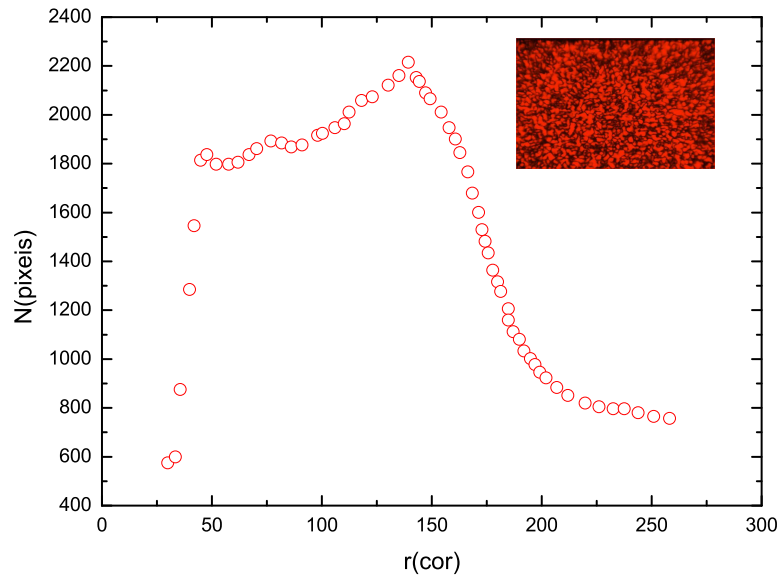


Figura 3.7: Histograma característico de uma imagem monocromática.

O valor médio das cores (M_0) é definido pela equação (3.1) [21, 69]:

$$M_0 = \frac{1}{l_x l_y} \int_0^{l_x} \int_0^{l_y} r(x, y) dx dy, \quad (3.1)$$

onde l_x e l_y são as dimensões retangulares da imagem. Assim, usando a equação (3.1), podemos calcular os momentos estatísticos de ordem k (M_k) de uma imagem pela expressão:

$$M_k = \frac{1}{l_x l_y} \int_0^{l_x} \int_0^{l_y} [r(x, y) - M_0]^k dx dy. \quad (3.2)$$

Para $k = 0 \rightarrow M_0 = 1$ (função normalizada), se $k = 1 \rightarrow M_1 = 1$ (função de contagem), e se $k = 2$, teremos o conhecido cálculo da variância das tonalidades, cuja raiz quadrada é o desvio padrão:

$$M_2 = \frac{1}{l_x l_y} \int_0^{l_x} \int_0^{l_y} [r(x, y) - M_0]^2 dx dy \therefore \sigma = (M_2)^{1/2}. \quad (3.3)$$

3.3 REFRACTION

A técnica da refratometria está fundamentada nos princípios da refração e reflexão total da luz [30]. Neste trabalho, as medidas de índice de refração dos cristais líquidos estudados, foram obtidas pelo método Abbe. O refratômetro utilizado, devidamente adaptado para amostras birrefringentes, foi o modelo 3T da Atago, com precisão de 2×10^{-4} (Fig. 3.8 (a)). No processo de medida, o cristal líquido é cuidadosamente inserido em um porta-amostras, uma cubeta de quartzo de 1mm de caminho óptico, volume $260\mu\text{l}$ e dimensões $45 \times 12,5 \times 3,5\text{mm}$ (Fig. 3.8 (b)) que é colocada sobre a face do prisma principal. Para assegurar um bom acoplamento óptico entre a cubeta e o prisma do refratômetro, é necessário eliminar o ar entre eles, utilizando-se uma película líquida (bálsamo do Canadá). O índice de refração do conjunto amostra–cubeta–acoplador óptico deve ser menor do que o índice de refração do prisma. O princípio de funcionamento baseia-se no método do ângulo crítico [70] :

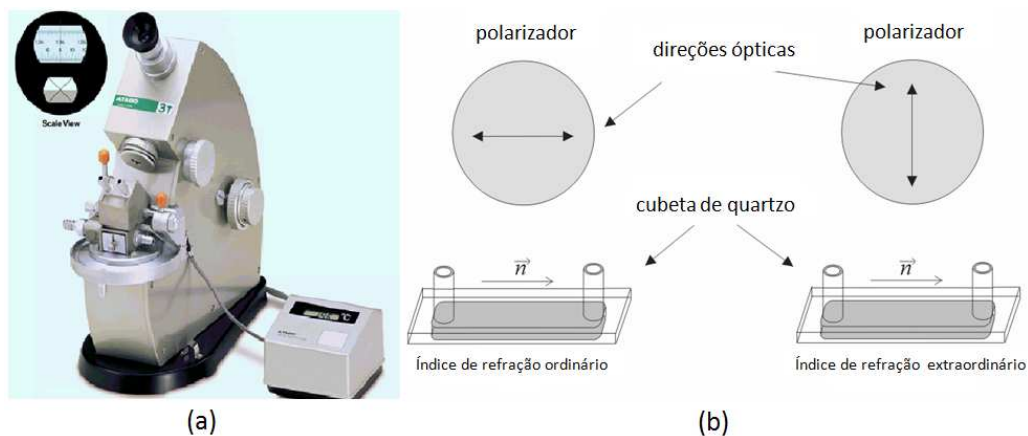


Figura 3.8: (a) refratômetro de Abbe; (b) direções dos índices de refração ordinário e extraordinário.

Nas medidas, a amostra liotrópica precisa estar bem orientada, e a luz incidente deve ser polarizada. Isto se faz necessário para medir os índices de refração ordinário (extraordinário), em que o diretor está paralelo (perpendicular) ao eixo óptico, como podem ser vistos na figura 3.8 (b). A polarização da luz incidente é obtida acoplando-se um polarizador na fonte de luz do refratômetro (Fig. 3.9 (a)). A placa refletora (espelho) do refratômetro deve ser bem ajustada para que a luz incida na amostra (menor índice) em determinada direção. Os raios refratados provenientes da amostra que penetram no prisma (maior índice) num ângulo menor que o crítico, produzirá uma região clara através do prisma. A luz que não passa pelo prisma, produz uma região escura (Fig. 3.9 (b)). O resultado observado na ocular do aparelho é uma fronteira claro/escuro bem nítida, permitindo focalizar e fazer a leitura direta do índice de refração ordinário. Para fazer a leitura do índice de refração extraordinário, basta girar o polarizador

de 90° . A temperatura foi controlada pelo banho térmico acoplado ao refratômetro. Para estabilizar a temperatura na amostra, um intervalo de tempo de aproximadamente 10 minutos é utilizado entre uma medida e outra:

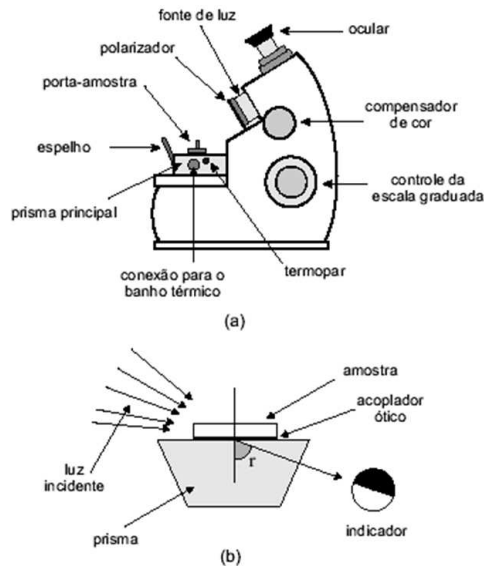


Figura 3.9: (a) Refratômetro Abbe. (b) Princípio de funcionamento do refratômetro Abbe. O índice de refração da amostra determina o ângulo crítico r do prisma.

3.3.1 Birrefringência Óptica

Um compensador de *Berek* (LEITZ) inserido numa fenda apropriada acima da objetiva do microscópio óptico de luz polarizada, é uma ferramenta muito útil para determinar a birrefringência de uma amostra líquido cristalina. Nas medidas de birrefringência, são utilizados porta-amostras (capilares) de espessura interna de $l = 100\mu m$, preenchidos com cristal líquido e vedados com *parafilm* em ambas extremidades. Em seguida, são levados ao eletroímã para orientação em um campo magnético ($\sim 10kG$) por aproximadamente 15 horas. No processo de orientação, a temperatura da amostra é controlada pelo banho térmico. O compensador de Berek possui uma lâmina de fluoreto de magnésio (MgF_2), com espessura de $1,52mm$, conectada a um tambor giratório calibrado com precisão de 5×10^{-2} graus (Fig. 3.10). A inclinação da lâmina através da rotação do tambor, altera a espessura da lâmina por onde a luz passa. A figura 3.10 (a) mostra o compensador de Berek, colocado no microscópio, perpendicularmente à direção maior do capilar que está posicionado a 45° , em relação ao polarizador (P) e ao analisador (A):

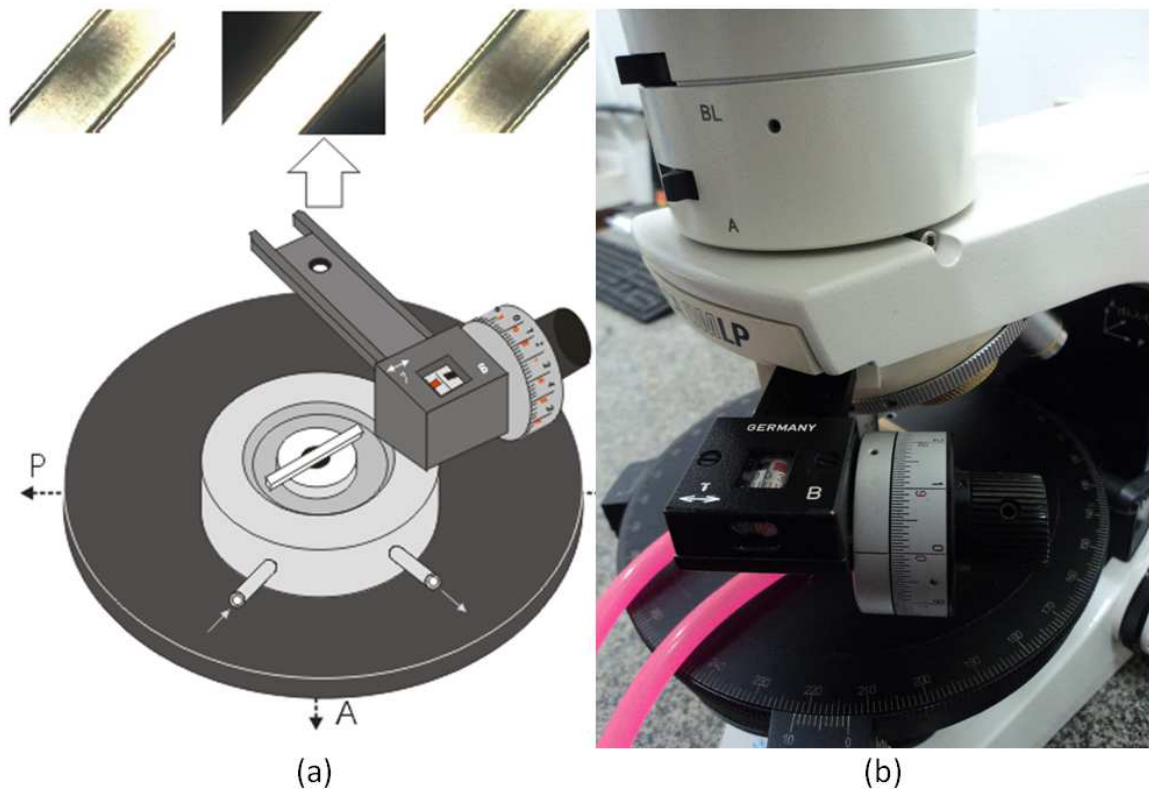


Figura 3.10: (a) Arranjo experimental usado para medida de birrefringência; (b) Posição de inserção do compensador de Berek no microscópio.

A finalidade do compensador é introduzir uma diferença de caminho óptico δ conhecida entre os raios ordinário e extraordinário, de modo que a diferença total resultante seja igual a $\lambda/2$, que corresponde a uma interferência destrutiva.

A diferença de caminho óptico é dada por:

$$\delta = l \cdot \Delta n, \quad (3.4)$$

onde l é a espessura da amostra e Δn é a diferença entre os índices de refração ordinário e extraordinário da amostra. A soma dos ângulos encontrados, comparados com os valores em tabela fornecida pelo fabricante do compensador, permite determinar a diferença de caminho óptico δ . Com esta informação e utilizando a equação (3.4), a birrefringência da amostra é calculada.

Nestas condições, os braços da figura de eixo óptico centrado são separados em dois ramos de hipérbole (franjas de interferência destrutiva). Neste arranjo experimental, como está colocado no topo da figura 3.10 (a), o ramo da hipérbole, à esquerda, é obtida quando o tambor do compensador é girado na direção da escala preta, cujo valor do ângulo é anotado numa tabela.

Para registro da posição angular do outro ramo de hipérbole posicionada à direita, o tambor deve ser girado no sentido da escala vermelha do compensador até aparecer a outra franja de interferência, cujo valor angular também é anotado. No centro das hipérboles, deve estar o "zero" da escala do tambor. A figura 3.10 (b) mostra a posição de inserção do compensador no microscópio, colocado entre a objetiva e o analisador.

3.4 CONOSCOPIA ÓPTICA

O microscópio óptico de luz polarizada, utilizado com o polarizador e analisador cruzados, é convertido em um *conoscópio* ao inserir uma lente acessória de alta convergência (condensador móvel), logo abaixo da platina giratória, e uma lente de *Amici–Bertrand* entre o analisador e a ocular [30], convenientemente esquematizada na figura 3.11. A esse conjunto de lentes, acrescentamos uma lente objetiva de abertura numérica grande, isto é, grande convergência, que permitirá a observação das figuras de interferência e de outros fenômenos ópticos. O poder de ampliação da objetiva usada nos estudos de conoscofia é de 50X:

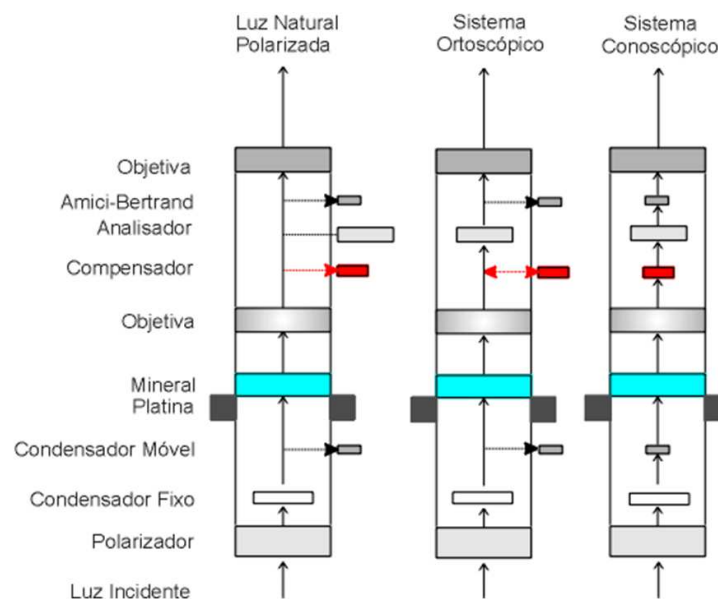


Figura 3.11: Acessórios utilizados num sistema conoscópico.

Como um cristal líquido apresenta propriedades encontrada nos cristais, foi utilizada nas fases liotrópicas, a mesma técnica de conoscofia óptica empregada nos minerais. Além disso, determinou-se o sinal óptico das fases biaxiais em todas as sequências de fases estudadas. Para realizar as medidas, as amostras liotrópicas estudadas foram colocadas em um porta-amostra (célula) (Fig. 3.12) feito com duas lamínulas de vidro devidamente limpas e esterilizadas, com

tripla camada de *parafilm*, com espessura de $350\mu\text{m}$, e um furo posicionado no centro, onde se coloca a amostra:

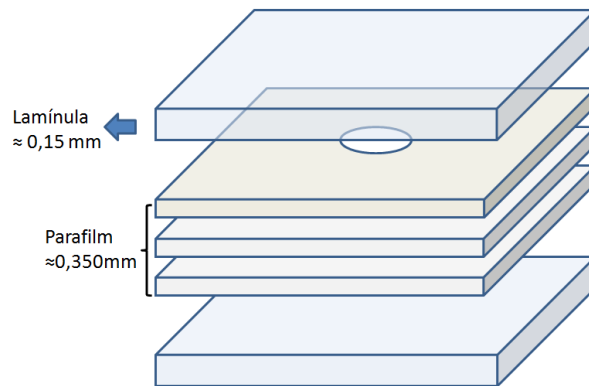


Figura 3.12: Célula para análise conoscópica.

Após ser lacrada, a célula é colocada num dispositivo termostatizado (Fig. 3.13), cuja temperatura é controlada pelo banho térmico descrito anteriormente. Para caracterizar as fases e suas respectivas temperaturas de transição, basta fixar o conjunto na platina do microscópio e proceder com a análise. Neste caso, podem ser utilizadas objetivas de 50X ou 60X e a varredura pode ser feita com ou sem campo presente:

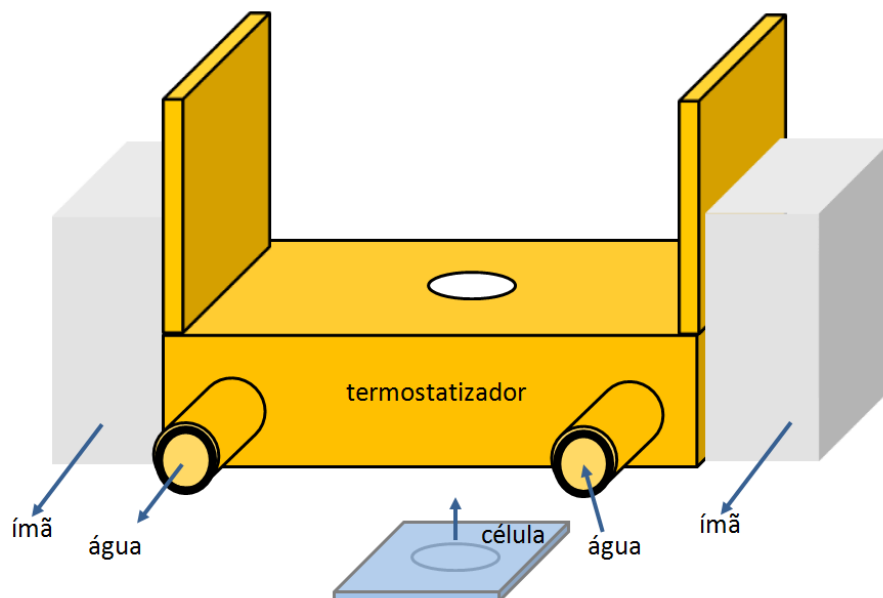


Figura 3.13: Conjunto para análise das amostras.

Para o estudo das figuras de interferência e sinal óptico das fases líquido-cristalinas, utilizando a conoscopia óptica, a amostra é orientada em campo magnético e fixada na platina,

ficando entre dois ímãs para garantir um campo mínimo de orientação. Ao microscópio, são acrescentadas as lentes acessórias e a objetiva de grande abertura numérica (50X), conforme pode ser visto no esquema da figura 3.14:

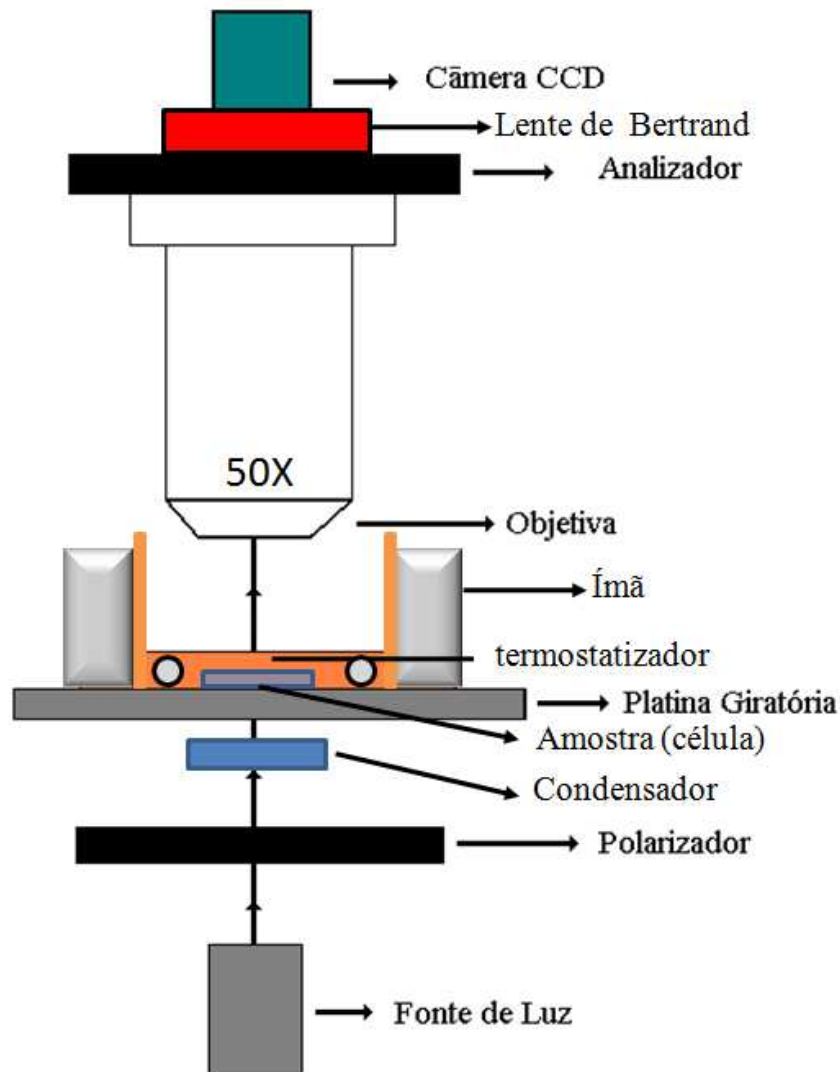


Figura 3.14: Conjunto para conoscopia óptica.

3.5 MISTURAS LIOTRÓPICAS ESTUDADAS

Neste trabalho, foram preparadas e investigadas amostras liotrópicas obtidas a partir de diagramas conhecidos da literatura, construídos pela variação das concentrações dos compostos utilizados para formar sistemas como: laurato de potássio/decanol/óxido de deutério ($KL - DeOH - D_2O$) [14, 26] e laurato de potássio/sulfato de potássio/decanol/água ($KL - K_2SO_4 - DeOH - H_2O$) [71], cujas concentrações, em percentual de massa e sequências de fases, estão apresentados na tabela 1:



Tabela 1: Composição relativa dos compostos químicos utilizados na preparação das amostras litrópicas:

Amostra	Composição	massa(%)	Sequência de Fases
1	<i>KL</i>	25,80	$N_D \leftrightarrow N_B \leftrightarrow N_D$
	<i>DeOH</i>	6,24	
	<i>D₂O</i>	67,96	
2	<i>KL</i>	25,28	$N_D \leftrightarrow N_B \leftrightarrow N_C$
	<i>DeOH</i>	6,24	
	<i>D₂O</i>	68,48	
3	<i>K₂SO₄</i>	3,59	$N_C \leftrightarrow N_B \leftrightarrow N_D$
	<i>KL</i>	31,32	
	<i>DeOH</i>	6,74	
	<i>H₂O</i>	58,35	

Os compostos *DeOH* (99 % de pureza), *D₂O* (99,9 % de pureza) e *K₂SO₄* (99 % de pureza) foram adquiridos da empresa *Sigma-Aldrich*. O surfactante *KL*, por não ser encontrado comercialmente, foi sintetizado no laboratório de cristais líquidos, seguindo um rigoroso protocolo que se inicia a partir da diluição do ácido láurico e de sua neutralização com hidróxido de potássio. São realizadas sucessivas recristalizações por meio da adição de etanol anidro quente e, finalmente, secado a vácuo. Todo esse processo é necessário para garantir a qualidade do surfactante.

Na pesagem das amostras, foi utilizada uma balança analítica marca *Mettler Toledo* modelo AT 201, com uma precisão de 0,01mg. Os compostos são acondicionados em tubo de ensaio (*pyrex*), limpo e esterilizado, com tampa de baquelite, proteção de borracha e teflon, para proporcionar uma melhor vedação. O processo é realizado à temperatura ambiente. Primeiro são colocados o surfactante e outros compostos em pó. Depois, adiciona-se a água e, finalmente, o álcool. Este é colocado no final da pesagem para se evitar sua evaporação. Na sequência, o tubo é vedado com *parafilm* e levado para ser agitado e centrifugado repetidas vezes, até que a amostra esteja bem homogênea. Ela é deixada em repouso por um ou dois dias antes de ser analisada.

A amostra 1 da tabela 1 é preparada a partir de uma linha do diagrama de fases de Sauepe [14] do sistema *KL/DeOH/D₂O*, mostra a sequência de fases em função da temperatura e da concentração em porcentagem de peso do surfactante laurato de potássio (*KL*) e do óxido de

deutério (D_2O), conforme mostra a figura 3.15:

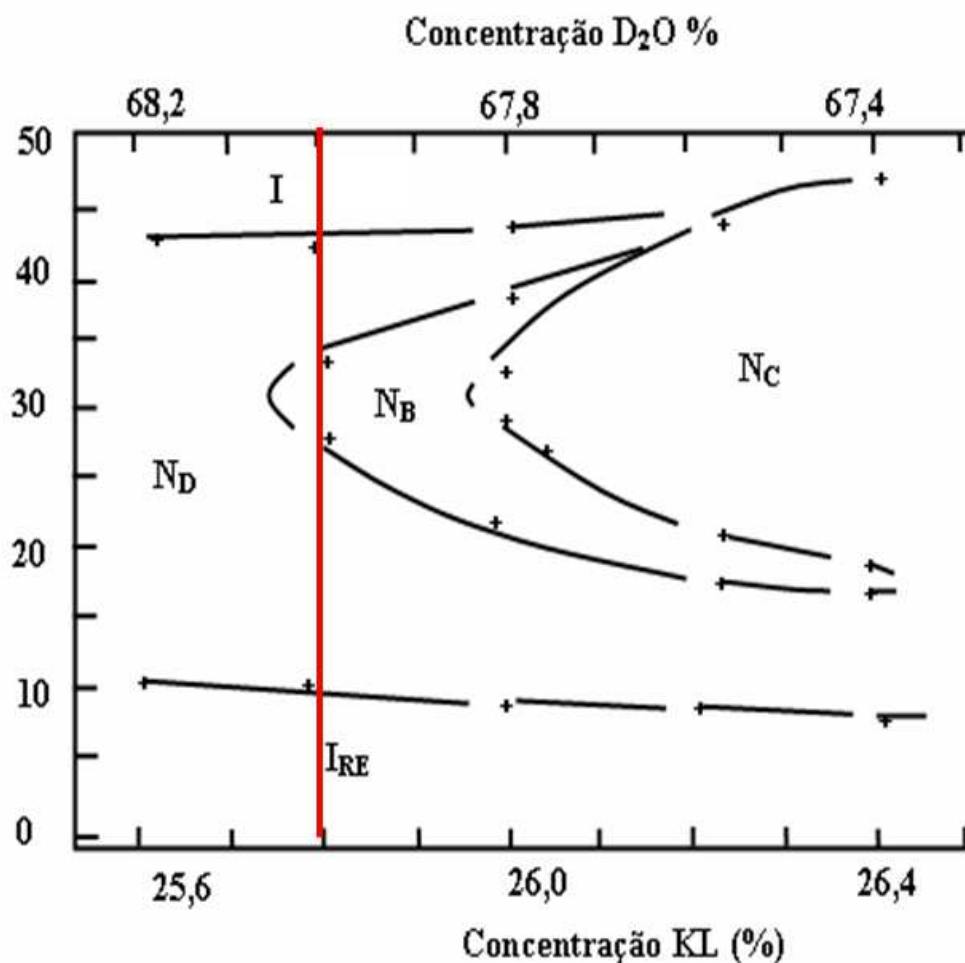


Figura 3.15: Linhas de investigação no diagrama de Sauep [14].

A amostra 2 da tabela 1 é preparada a partir de uma linha do diagrama de fases proposto por Galerne e colaboradores [26] do sistema $KL/DeOH/D_2O$, que mostra as seqüências de fases em função da temperatura, onde são dadas as concentrações em porcentagem de peso do surfactante laurato de potássio (KL) e do óxido de deutério (D_2O), conforme mostra a figura 3.16. Embora utilizassem os mesmos compostos, observa-se variações nas concentrações e transições de fases. Isto se deve ao fato de o surfactante ser sintetizado em laboratório, podendo ter pequenas variações em seus constituintes:

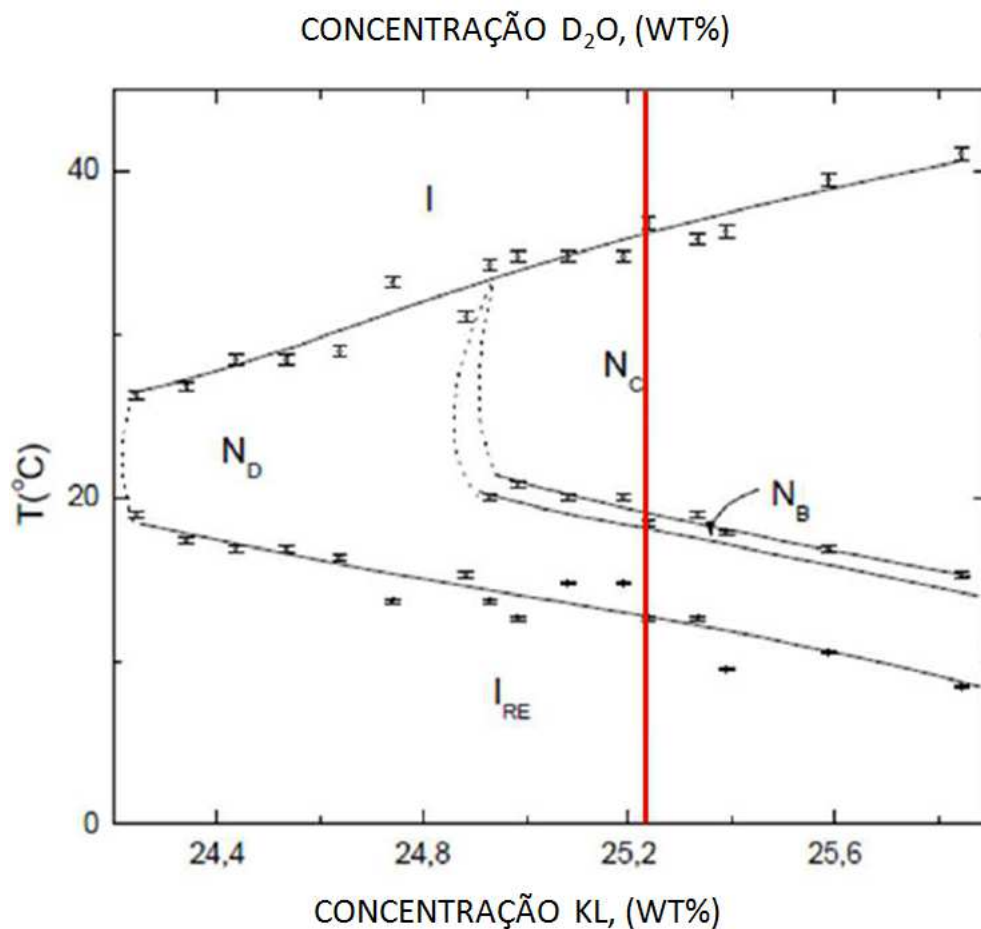


Figura 3.16: Diagrama de fases re-elaborado anos depois por Galerne e colaboradores [26].

A amostra 3 da tabela 1 é preparada a partir de uma linha de concentração do diagrama de fase proposto por Akpınar e colaboradores [71] (Fig. 3.17). A adição do *sulfato de potássio* (K_2SO_4) ao sistema $KL/DeOH/H_2O$ [29, 71] provoca uma inversão na sequência de fases de interesse. A fase nemática calamítica N_C é encontrada em baixa temperatura e a fase nemática discótica N_D em alta. Entre elas, a fase nemática biaxial N_B :

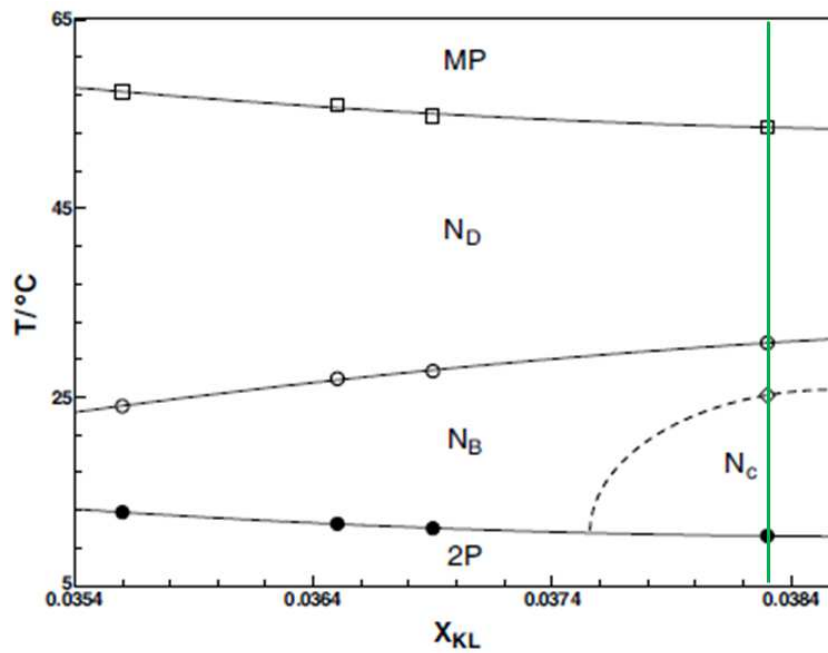


Figura 3.17: Linha de investigação no diagrama de Akpınar e colaboradores [71].

Para orientar as amostras liotrópicas, é utilizado um eletroímã WALKER SCIENTIFIC INC. (Fig. 3.18), que produz um campo magnético de até 10 kG, dependendo da distância entre os núcleos das bobinas:



Figura 3.18: Eletroímã, utilizado na orientação das amostras.



Para auxiliar neste processo de orientação, em muitos casos a amostra é dopada com ferro fluido à base de água em uma concentração aproximada de $0,5 \mu l$ por grama de amostra. Esta quantidade é muito pequena e não altera as propriedades das amostras. As fases N_C (N_D), quando orientadas, apresentam uma configuração de orientação planar (homeotrópica), ou seja, as micelas se orientam numa direção paralela (perpendicular) à platina do microscópio, respectivamente.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, apresentamos os resultados obtidos de diagramas de misturas liotrópicas clássicas da literatura ($KL/DeOH/D_2O$) [14, 26, 71]. Neste sentido, as técnicas de microscopia óptica de luz polarizada, conosocopia e refratometria são utilizadas. A fase nemática biaxial é investigada nas sequências de fases $N_D - N_B - N_D$, $N_D - N_B - N_C$ e $N_C - N_B - N_D$.

4.1 TRANSIÇÃO DE FASES NEMÁTICA DISCÓTICA REENTRANTE - NEMÁTICA BI-AXIAL

Esta sequência de fases foi obtida a partir de uma linha do diagrama de Yu e Saupe [14], que pode ser observada na figura 3.15. O sistema foi produzido a partir da mistura liotrópica, cujas concentrações, em porcentagem de massa, são: laurato de potássio ($KL : 25, 80$), decanol ($DeOH : 6, 24$) e óxido de deutério ($D_2O : 67, 96$). Os resultados obtidos serão apresentados a seguir.

Primeiramente, as fases foram identificadas sem que a amostra estivesse orientada, ou seja, pelas texturas Schlieren, como mostra a figura 4.1. Para baixa temperatura ($8,00^\circ C$), em (a), a amostra apresentou a fase isotrópica reentrante. Com o aumento da temperatura ($18,00^\circ C$), observamos em (b) a textura da fase nemática discótica. Na sequência, para temperaturas mais altas ($30,00^\circ C$) em (c), a fase nemática biaxial. Na temperatura de ($38,00^\circ C$), verificamos novamente a fase nemática discótica (d). Finalmente em (e), na temperatura de ($46,00^\circ C$), a fase isotrópica:

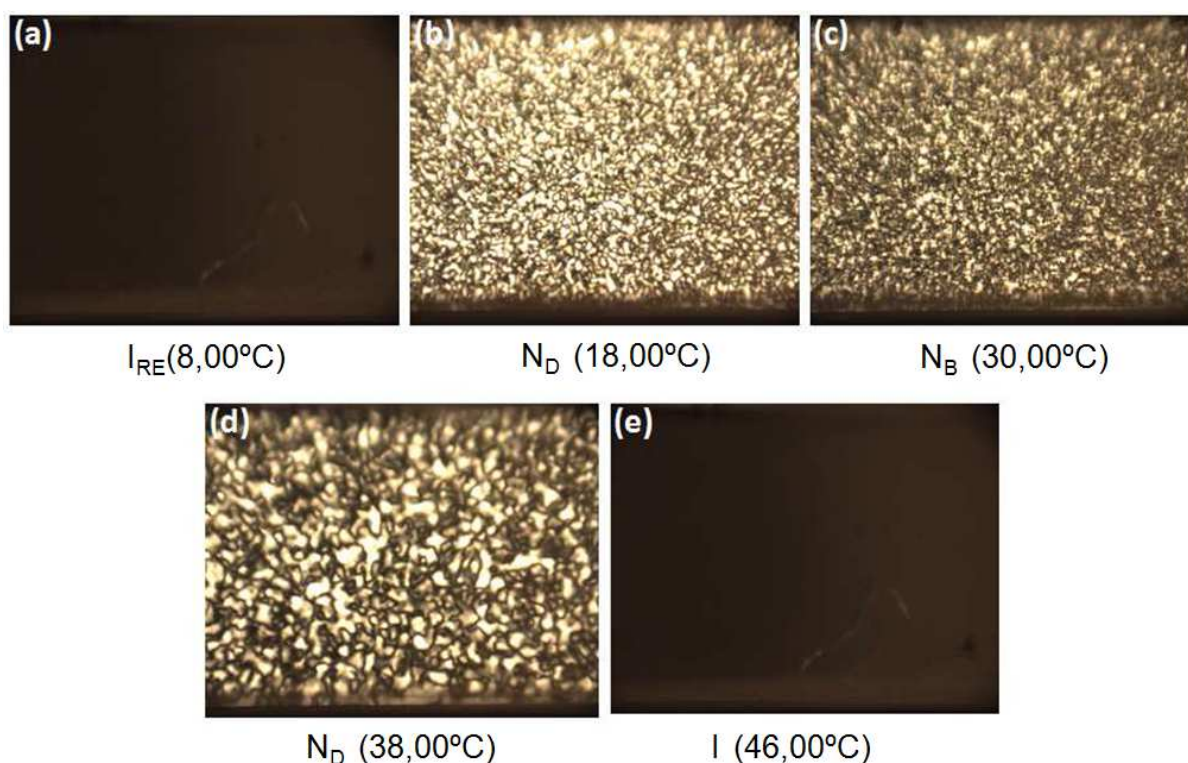


Figura 4.1: Texturas Schlieren encontradas na seqüência de fases $N_D - N_B - N_D$: (a) Fase isotrópica reentrante; (b) Nemática Discótica; (c) Nemática Biaxial; (d) Nemática Discótica; (e) Isotrópica.

Para melhor visualizar as transições $N_D - N_B - N_D$, foi necessário que a amostra estivesse bem orientada em campo magnético ($\sim 10kG$) na fase N_D . No microscópio, mesmo a 45° em relação aos polarizadores, a textura permaneceu escura em toda a extensão do capilar e continua sendo mantida sob a ação de um campo magnético. O resultado é apresentado na figura 4.2. Em (a), a amostra encontra-se orientada na fase N_D . Com a elevação da temperatura; em (b), observamos que a textura começa a clarear. É o momento da transição de fase $N_D \rightarrow N_B$ ($27,10^{\circ}C$). Em (c), a amostra atingiu seu ponto máximo da fase N_B ($30,60^{\circ}C$). Para temperatura mais elevada; em (d), ocorre a transição $N_B \rightarrow N_D$ ($34,30^{\circ}C$), estando completamente escura (orientada); em (e), quando se encontra novamente na fase N_D . As temperaturas de transição de fase são mostradas no esquema abaixo:

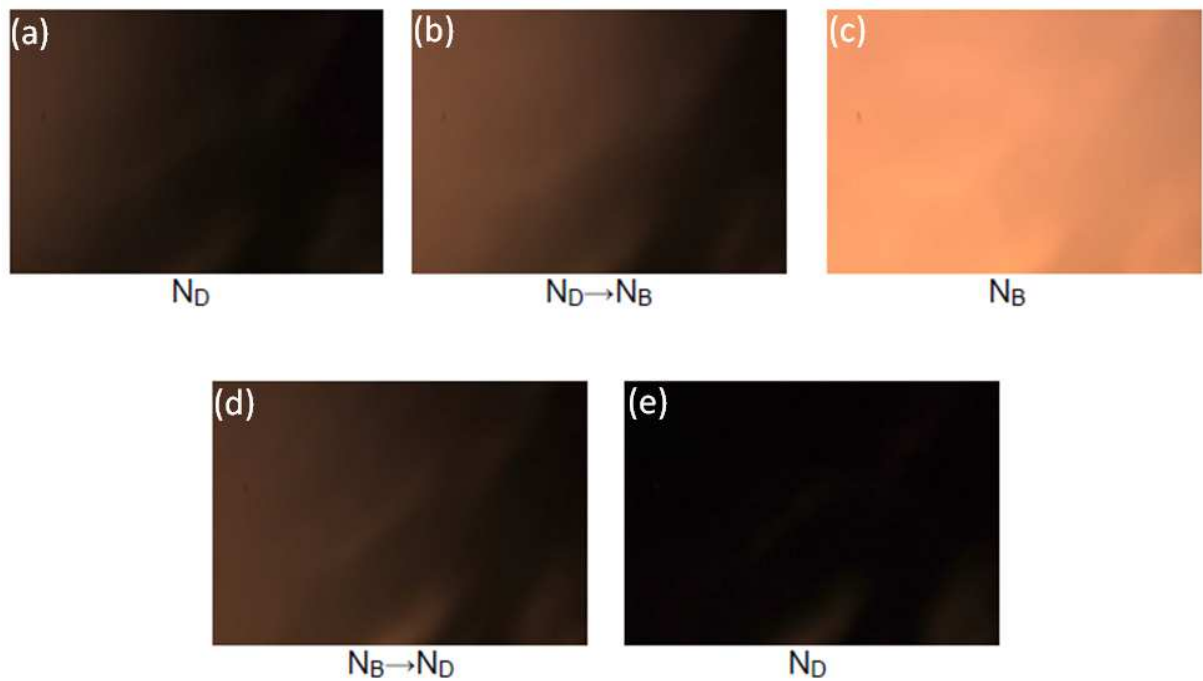


Figura 4.2: Sequência de fases: (a) N_D , (b) $N_D \xrightarrow{27,10^\circ C} N_B$, (c) N_B , (d) $N_B \xrightarrow{34,30^\circ C} N_D$ e (e) N_D .

O processamento digital de imagens resultou no gráfico da figura 4.3:

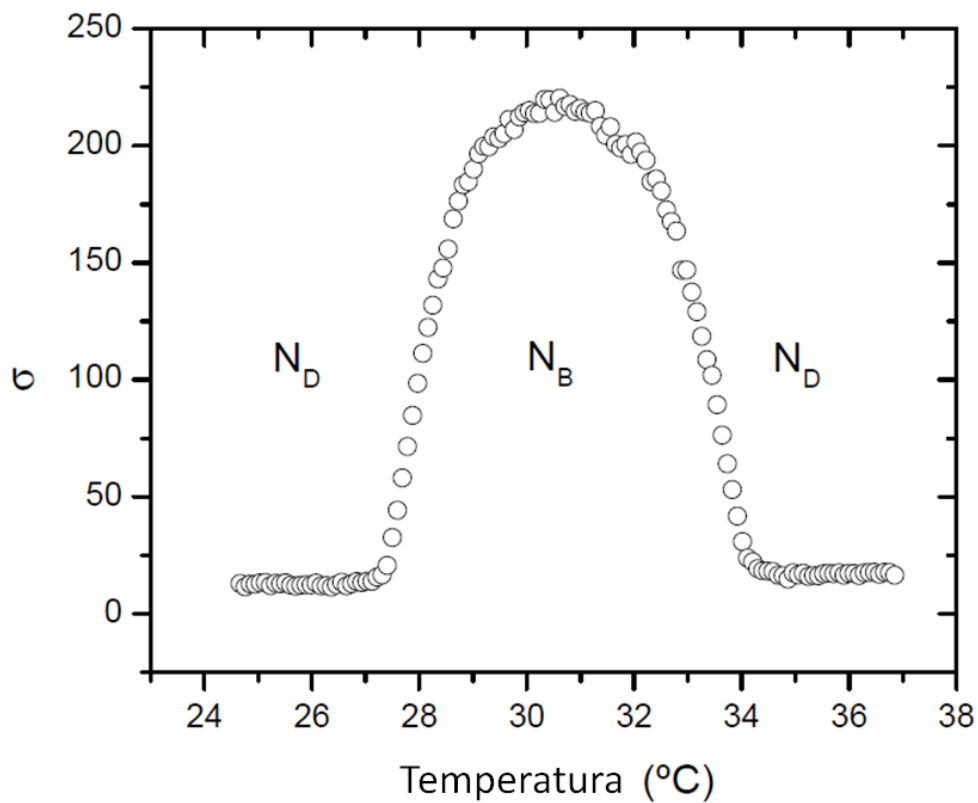


Figura 4.3: Desvio quadrático médio (σ) versus temperatura.

O desvio quadrático médio (σ), em função da temperatura próximo da transição $N_D - N_B - N_D$, foi obtido para o ciclo de aquecimento. Na sequência, a textura homeotrópica mudou para uma textura *schlieren* na transição de fase $N_D - N_B$ ($27, 10^\circ\text{C}$). No domínio da fase N_B , σ aumenta e se torna máximo em torno de $30, 60^\circ\text{C}$ e, diminui com o aumento da temperatura até atingir a transição de fase $N_B - N_D$ ($34, 30^\circ\text{C}$). Observe que ocorrem dois valores mínimos de σ que correspondem às transições de fase $N_D - N_B$ e $N_B - N_D$, respectivamente. Importante notar que a fase biaxial N_B está bordeada por duas fases uniaxiais positivas. Isto ajudará no entendimento do sinal óptico das fases nemáticas biaxiais liotrópicas.

Resultado semelhante foi obtido via espectrofotometria, utilizando um espectrofotômetro (VARIAN Cary 50 Bio UV-VIS), realizado em colaboração com o professor O.R. Santos, onde foi provocado um fluxo de matéria num meio nemático liotrópico intrinsecamente discótico. Neste processo, os dados de transmitância em função do tempo, mostraram uma biaxialidade transiente na amostra, ou seja, que existe somente na presença do fluxo, como mostra a figura 4.4. Contudo, no presente trabalho, preferimos utilizar a técnica de processamento digital de imagem por ter se mostrado simples e eficiente na determinação dos pontos de transições de fase:

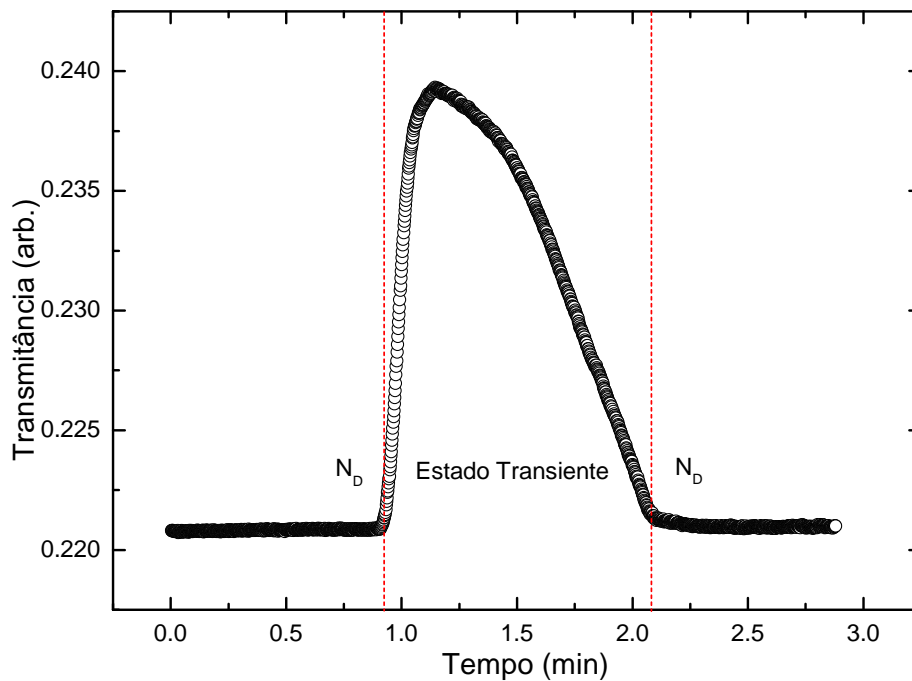


Figura 4.4: Transmitância em função do tempo.

As transições de fases $N_D - N_B - N_D$, investigadas por conosopia óptica neste trabalho, podem ser vista na figura 4.5, com a amostra girada de 45° , em relação ao polarizador. A cruz de malta, característica da fase N_D , é mostrada na figura 4.5 (a) e (e). Observe a abertura das isogiras na transição de fase $N_D - N_B$ (Fig. 4.5 (b)), na temperatura de $27,10^\circ\text{C}$, atingindo abertura máxima no meio da fase N_B (Fig. 4.5 (c)), em $30,60^\circ\text{C}$, e depois começam a se fechar (Fig. 4.5 (d)) com o aumento da temperatura ($34,30^\circ\text{C}$), até a fase N_D (Fig. 4.5 (e)), quando a cruz de malta é novamente observada:

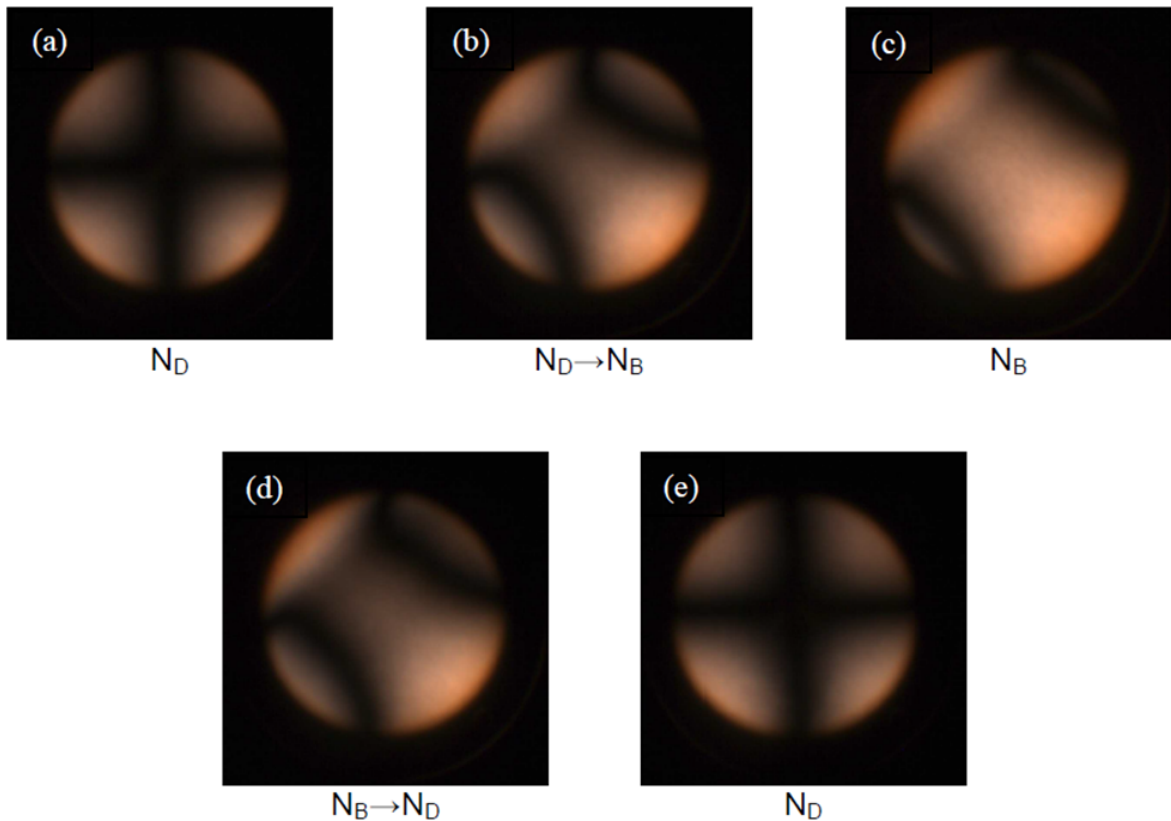


Figura 4.5: Imagens conoscópicas das transições de fases $N_D - N_B - N_D$.

A fase N_B aparece claramente como uma fase intermediária entre duas fases N_D . Este resultado experimental confirmou a ocorrência da transição de fase discótica reentrante–nemática biaxial de acordo com o diagrama proposto por Yu e Saupe [14]. A transição reentrante, observada em misturas liotrópicas, tem sido atribuída a dependência da temperatura associada com a variação térmica na anisotropia de forma das micelas [22, 43, 72–76]. As imagens conoscópicas aqui apresentadas, complementam as investigações ópticas realizadas por Yu e Saupe [14]. As imagens conoscópicas representadas na figura 4.5, constam da literatura [18].

A fase nemática discótica N_D e a fase nemática biaxial N_B são observadas em (Fig. 4.6 (a) e (b)), respectivamente. A inserção da placa de gesso no caminho óptico da luz polarizada do

microscópio, na direção dos quadrantes 2 e 4 (Fig. 4.6(c)), revelou o sinal óptico (positivo) desta fase biaxial:

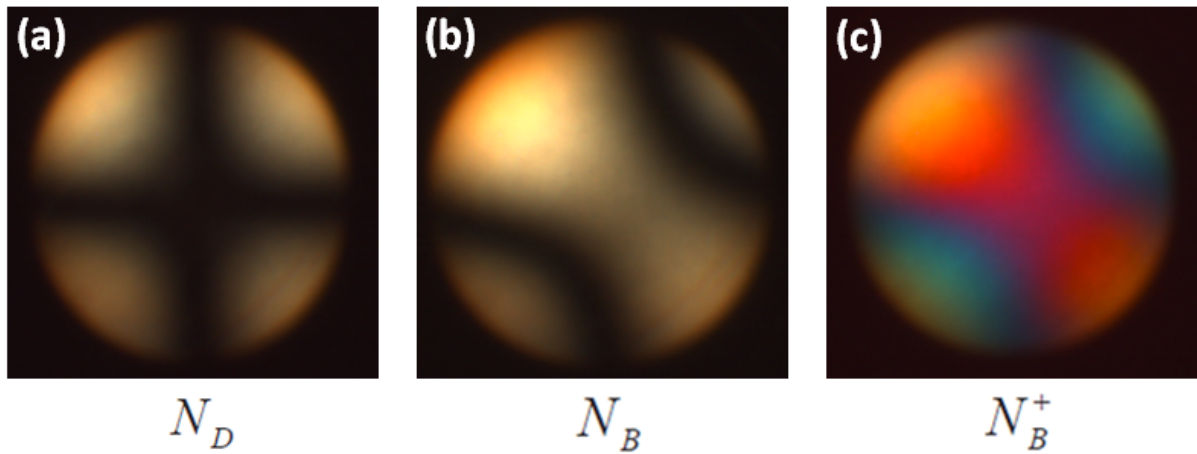


Figura 4.6: Fases (a) N_D e (b) N_B a 45° ; (c) Sinal óptico (N_B^+).

As cores em (Fig. 4.6(c)), estão relacionadas com as direções de vibração dos raios rápido e lento ao atravessar a placa de gesso e a amostra. Quando a direção rápida de vibração do raio luminoso na placa é paralela à direção rápida de vibração do raio de luz na amostra, a cor sobe na escala de cores, indo para o azul (quadrantes 1 e 3). Por outro lado, quando a direção de vibração do raio rápido da placa é perpendicular à direção de vibração do raio rápido da amostra, a cor desce na escala de cores, indo para o vermelho (quadrantes 2 e 4). Fazendo-se uma analogia com a teoria de cristais (Fig. 4.7) [30], verifica-se que o resultado obtido em (Fig. 4.6), é consistente:

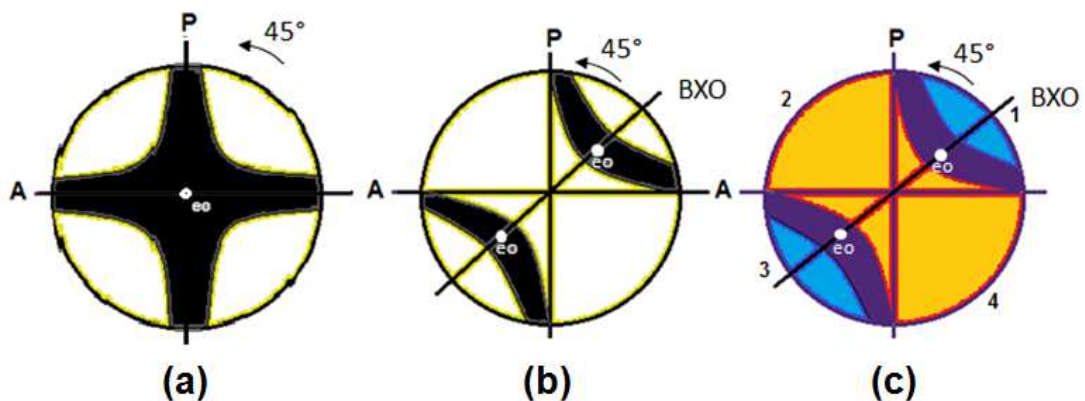


Figura 4.7: Figuras de interferência de um (a) cristal uniaxial e (b) biaxial; (c) Sinal óptico positivo do cristal biaxial.

4.2 TRANSIÇÕES DE FASES UNIAXIAIS E BIAXIAL

As fases nemáticas uniaxiais N_D e N_C e biaxial N_B , investigadas neste trabalho, foram obtidas a partir de uma linha do diagrama de fases [26] (Fig. 3.16), para uma mistura liotrópica (concentração em porcentagem de massa) de laurato de potássio ($KL : 25.28$), decanol ($DeOH : 6.24$) e óxido de deutério ($D_2O : 68.48$).

Para um ciclo de aquecimento da amostra, são obtidas as imagens (texturas *Schlieren*) de cada fase, como podem ser vistas na figura 4.8. Em (a), observa-se a fase isotrópica reentrante, seguida pela nemática calamítica em (b), e nemática biaxial em (c). Em (d), a textura da fase nemática calamítica, que evolui para a fase isotrópica em (e):

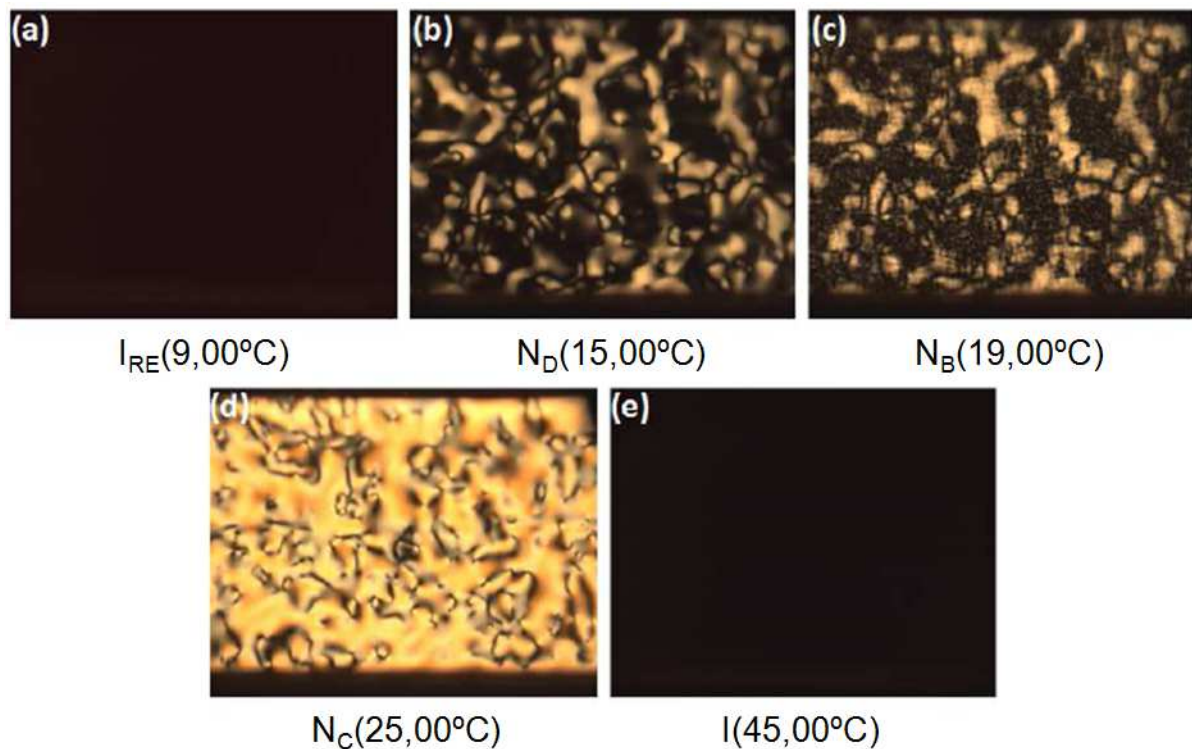


Figura 4.8: Texturas Schlieren encontradas na sequência de fases $N_D - N_B - N_C$: (a) Fase isotrópica reentrante; (b) Nemática Discótica; (c) Nemática Biaxial; (d) Nemática Calamítica; (e) Isotrópica.

Com a amostra orientada, colocada no microscópio a 45° em relação aos polarizadores, foram obtidas as imagens da sequência de fases $N_D - N_B^+ - N_B^- - N_C$, apresentadas na figura 4.9. Em (a), a amostra está orientada na fase N_D . Com o aumento da temperatura, ocorre a transição de fase $N_D - N_B^+$ ($18,60^{\circ}C$) que pode ser vista em (b). Em (c), a transição $N_B^+ - N_B^-$ ($19,45^{\circ}C$). Em (d), podemos ver a textura na fase N_B^- , mas a mudança de fase $N_B^- - N_C$ ($20,76^{\circ}C$) não pode ser detectada em uma única imagem. Na imagem (e), a amostra já está na fase N_C ($21,43^{\circ}C$) e, em (f), vemos o momento da transição de fase $N_C - I$ ($44,30^{\circ}C$), ficando totalmente escura em

(g) na fase isotrópica I ($45,00^\circ\text{C}$):

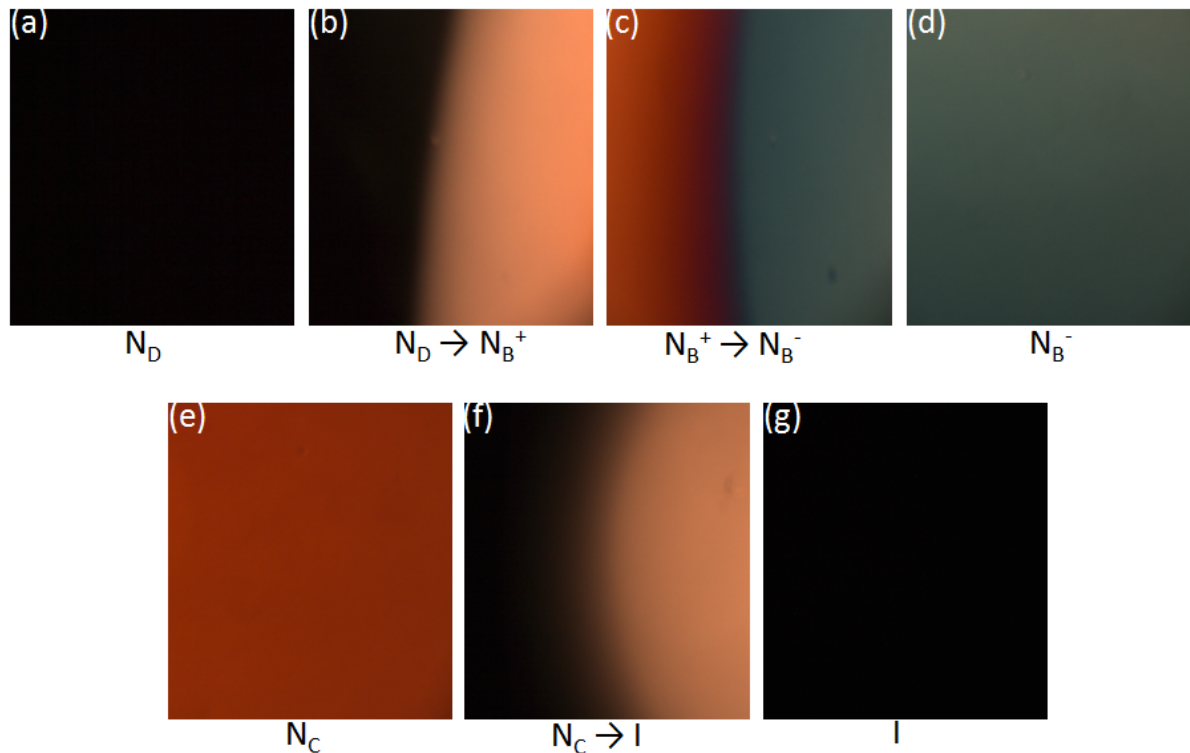


Figura 4.9: Sequência de fases: (a) N_D ($10,30^\circ\text{C}$); (b) $N_D \xrightarrow{18,60^\circ\text{C}} N_B^+$; (c) $N_B^+ \xrightarrow{19,45^\circ\text{C}} N_B^-$; (d) N_B^- ($20,31^\circ\text{C}$); (e) N_C ($21,43^\circ\text{C}$); (f) $N_C \xrightarrow{44,30^\circ\text{C}} I$ e (g) I ($45,00^\circ\text{C}$).

No caso da mistura do diagrama de Galerne e colaboradores [26], os dados de processamento de imagens, com a amostra orientada, resultaram o gráfico da figura 4.10. Nesta figura, o desvio quadrático médio (σ) é obtido das texturas nemáticas em função da temperatura num ciclo de aquecimento. Observe que as transições de fases $N_D - N_B^+$ e $N_B^- - N_C$ correspondem a pontos de valores mínimos de σ que está de acordo com medidas ópticas [11, 21]:

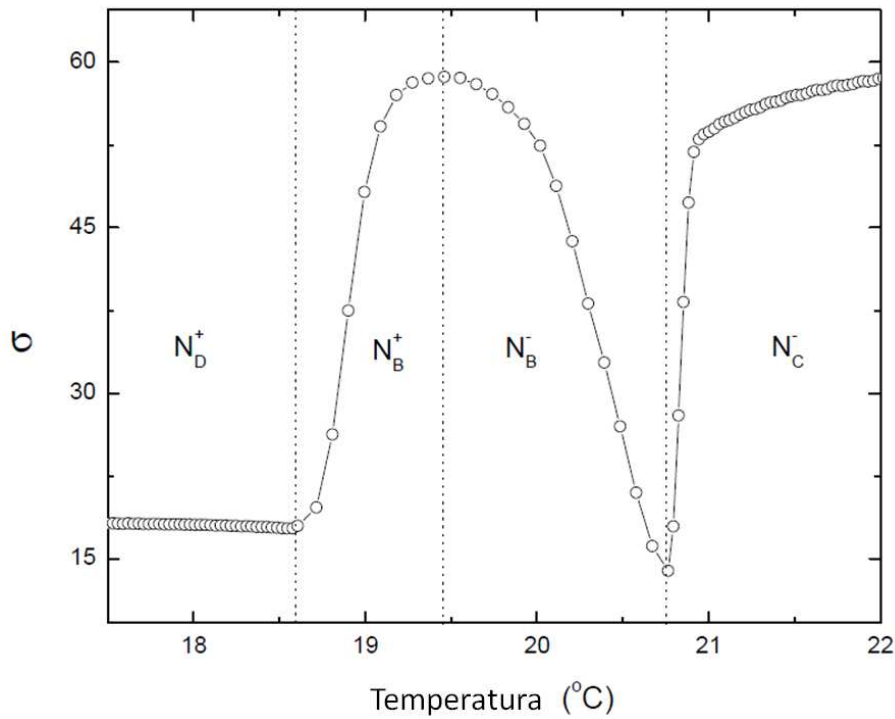


Figura 4.10: Desvio quadrático médio (σ) versus temperatura.

No domínio da fase nemática biaxial, σ aumenta e se torna máximo em torno de 19,40°C, diminuindo ao se aproximar da transição de fase $N_B^- - N_C$. O ponto de máximo da fase biaxial, determina a mudança na forma da micela, de biaxial positivo N_B^+ , para biaxial negativo N_B^- . Neste ponto, as birrefringências ($\Delta n_{32} = n_3 - n_2$) e ($\Delta n_{21} = n_2 - n_1$) são iguais e, por conseguinte, estão relacionados por $n_2 = (n_1 + n_3)/2$ [11, 24, 77]. Estas fases nemáticas biaxiais têm sido preditas por analogia com cristal biaxial [30, 31] e, a partir dos dados de índice de refração [11] e da relação da anisotropia óptica, observamos que $(n_3 - n_2) > (n_2 - n_1)$ correspondente à fase N_B^+ e $(n_3 - n_2) < (n_2 - n_1)$, correspondente à fase N_B^- , como reportado por Souza e colaboradores em 2010 [19], (Fig. 4.11) :

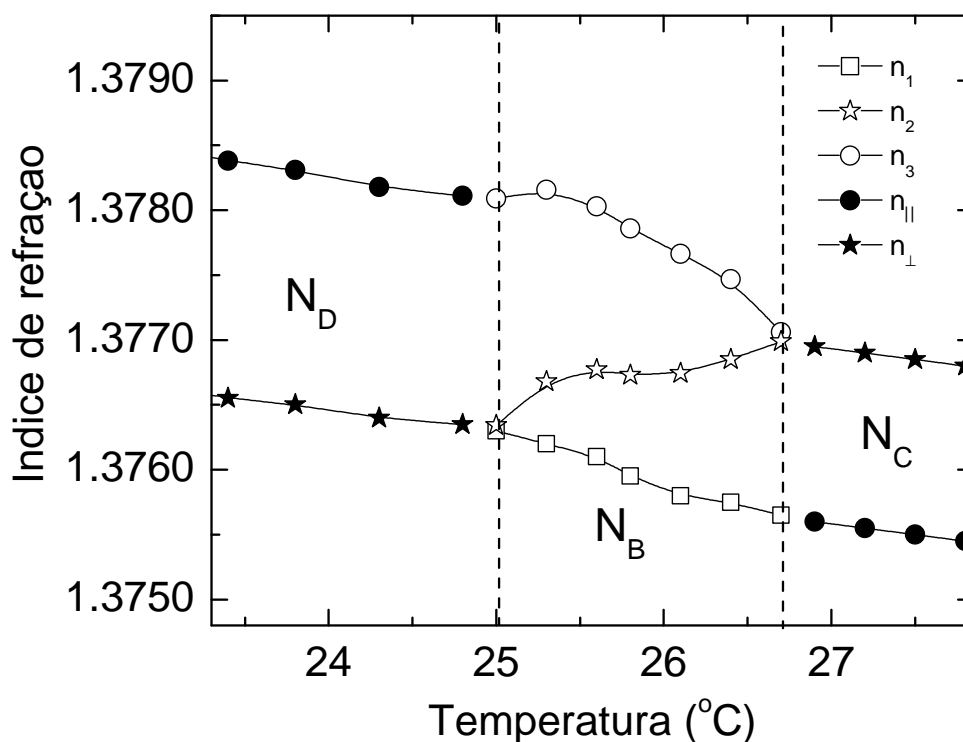


Figura 4.11: Índices de refração, n_1 , n_2 e n_3 , no domínio da fase N_B de uma mistura liotrópica de $KL/DeOH/D_2O$ [11, 19].

As imagens conoscópicas das fases N_D e N_B (Fig. 4.12), foram obtidas com a amostra girada no sentido anti-horário (45°). A cruz de malta, característica da fase N_D , é mostrada na figura 4.12 (a), na temperatura de $18,30^\circ C$. Na transição de fase $N_D - N_B^+$ ($18,60^\circ C$), as isóginas se abrem (Fig. 4.12 (b)), com os melátapos posicionados ao longo dos quadrantes 1 e 3. O sinal óptico é obtido, quando a placa de gipso é inserida na direção dos quadrantes 2 e 4. Nesta configuração, em $19,10^\circ C$, a amostra apresenta cor azul nos quadrantes 1 e 3 e vermelha nos quadrantes 2 e 4, como verificado na figura 4.6 (c). Este resultado está de acordo com a literatura [14, 18].

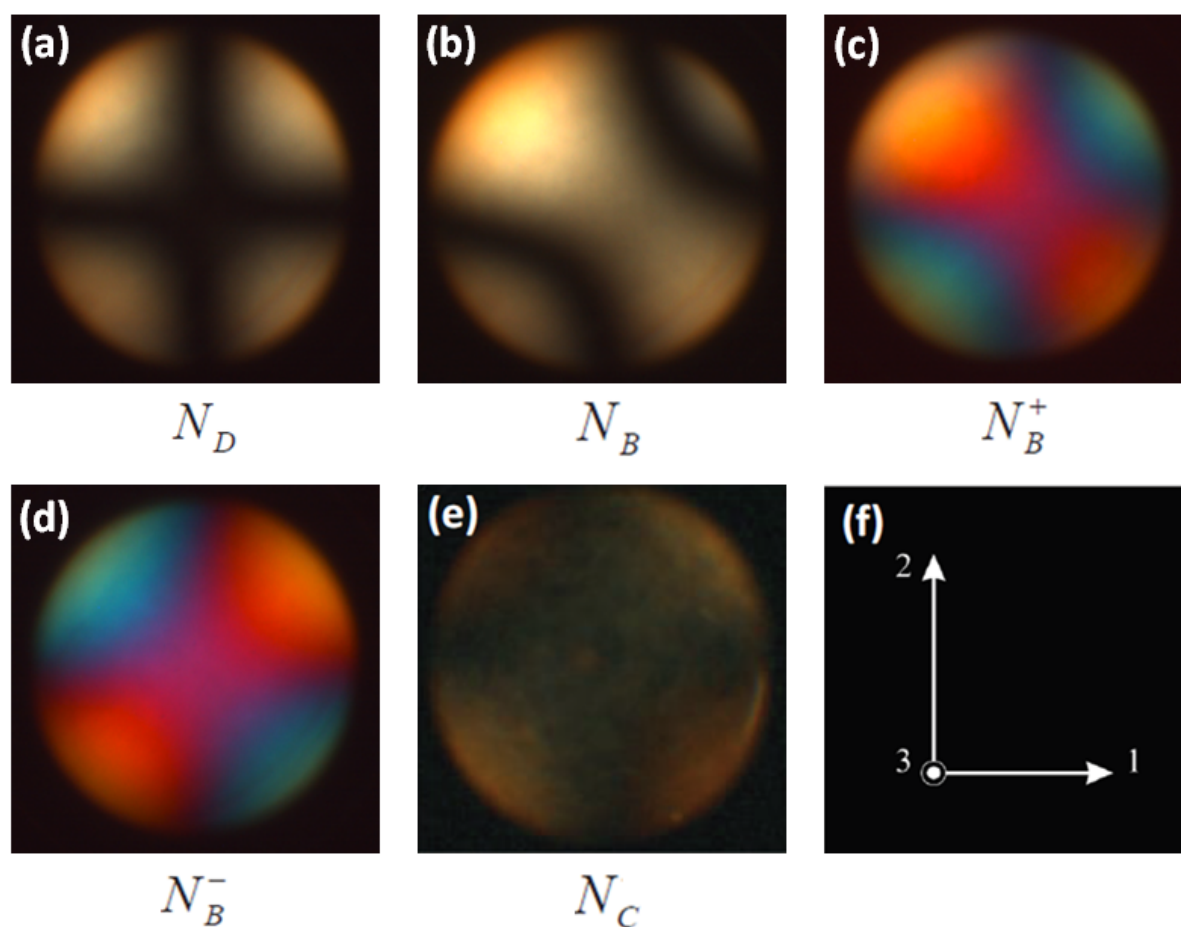


Figura 4.12: Imagens conoscópicas das fases nemáticas N_D (discótica), N_B^+ (biaxial positiva), N_B^- (biaxial negativa) e N_C (calamítica): (a) 18,30°C, (b) 19,10°C, (c) 19,10°C (sinal óptico), (d) 20,00°C (sinal óptico), (e) 21,43°C e (f) sistema de eixos do laboratório [11, 24].

Com o aquecimento, as isóginas desaparecem e reaparecem espontaneamente (19,45°C), com os melátopos na direção dos quadrantes 2 e 4 (Fig. 4.12 (d)). Agora, a cor azul, observada nos quadrantes 2 e 4, [30, 31] é consistente com a ocorrência da fase biaxial negativa (N_B^-), observada, aqui, pela primeira vez. A fase uniaxial N_C é opticamente negativa, e a imagem conoscópica consiste numa cruz larga, difusa, ocupando quase a totalidade do campo visual do microscópio (Fig. 4.12 (e)). As fases N_B^+ e N_B^- são confirmadas por imagens conoscópicas. Além disso, a mudança de posição das isóginas, dos quadrantes 1 e 3 para os quadrantes 2 e 4, passando de N_B^+ para a N_B^- , ocorre no ponto de máximo da fase biaxial. O entendimento deste ponto de transição pode estar associado à anisotropia de forma da micela, que é típico destes materiais liotrópicos [46, 50, 73, 74]. As fases N_D e N_C têm mostrado ser agregados micelares oblatos e prolatos dispersos em D_2O [50]. Então, podemos dizer que a anisotropia de forma micelar com agregados oblatos (prolatos) são características predominantes das fases N_B^+ (N_B^-) [19]. Neste sentido, o ponto de transição de fase $N_B^+ - N_B^-$ corresponde a uma mudança na

configuração micelar e não uma mudança de fase do ponto de vista termodinâmico. Assim, como uma consequência deste estudo de conosopia óptica, podemos afirmar que a fase nemática biaxial, observada entre N_D e N_C , não pode ser somente positiva, como reportado na literatura [14]. Neste contexto, a fase nemática N_B^- observada, é parte da natureza da configuração micelar destas misturas liotrópicas. Os resultados mostram, claramente, a ocorrência das fases biaxiais ao passar da fase N_D (eixo óptico homeotrópico) para a fase N_C (eixo óptico planar).

Outro resultado obtido em nossos estudos, está relacionado com as imagens conoscópicas da fase N_C (Fig. 4.13). A isógira difusa aparece ocupando quase a totalidade do campo visual do microscópico (Fig. 4.13 (a)). Da mesma forma, a inserção da placa de gipso (Fig. 4.13 (b)) revela o sinal óptico negativo da fase. Podemos observar que, nos quadrantes 2 e 4, o componente rápido da placa é paralelo ao componente rápido do cristal líquido, e a cor sobe para o azul na escala de cores. Nos quadrantes 1 e 3, o componente rápido da placa de gipso é perpendicular ao componente rápido do cristal líquido, e a cor desce para o vermelho na escala de cores. Novamente, verificamos que este resultado está de acordo com a teoria de conosopia nos cristais [30], conforme pode ser verificado na figura 2.19:

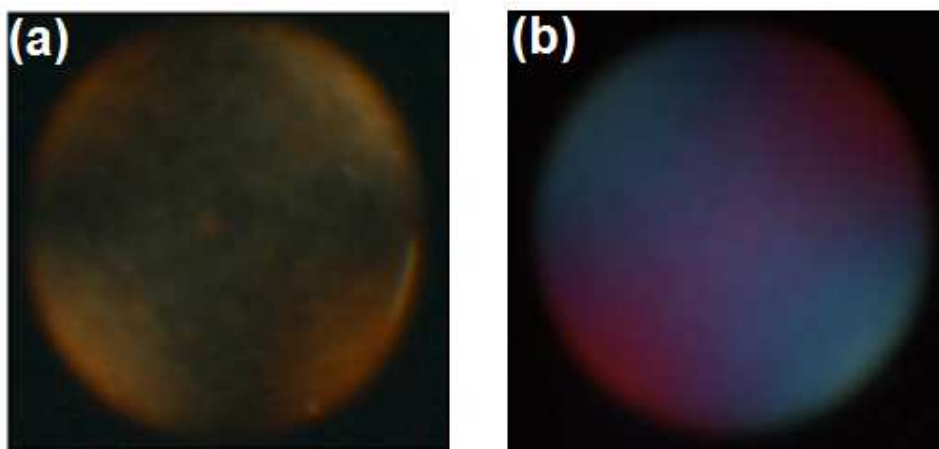


Figura 4.13: Imagens conoscópicas da fase nemática calamítica N_C : (a) isógira; (b) sinal óptico negativo.

É importante enfatizar que as imagens de uma fase nemática liotrópica uniaxial negativa, conforme mostrada na figura 4.13 (a) e (b), não foram encontradas na literatura, sendo apresentadas aqui pela primeira vez. Os resultados apresentados nesta seção, obtidos em colaboração com O. R. Santos, estão na literatura [61].

4.3 SEQUÊNCIA DE FASES $N_C - N_B - N_D$

As fases nemáticas uniaxiais N_C e N_D e a fase nemática biaxial N_B , investigadas nesta seção, foram obtidas a partir de uma linha do diagrama de fases de Akpınar e colaboradores [71] (Fig. 3.17), para uma mistura liotrópica (concentração em porcentagem de massa) de laurato de potássio ($KL : 31.32$), decanol ($DeOH : 6.74$), sulfato de potássio ($K_2SO_4 : 3.59$) e água ($H_2O : 58.35$). Neste sistema, a introdução do sal (K_2SO_4) inverteu a sequência das fases em relação ao sistema anterior. Agora, N_C é encontrada em baixa temperatura e N_D em temperaturas mais elevadas. Além de uma análise microscópica detalhada, esta inversão nos motivou a fazer medidas de índice de refração e birrefringência óptica para verificar o que ocorre com os índices de refração e sinal óptico da fase biaxial.

4.3.1 Microscopia Óptica de Luz Polarizada

Assim, como nas misturas anteriores, analisamos as sequências de fases sem que a amostra estivesse orientada, ou seja, pelas texturas *Schlieren*. A fase nemática discótica (N_D) pode ser vista em (Fig. 4.14 (a)). Para um ciclo de resfriamento, encontramos a transição de fase $N_D - N_B$ (Fig. 4.14 (b)), na temperatura de $31.60^\circ C$. Em (Fig. 4.14 (c)), a amostra encontra-se na fase nemática biaxial:

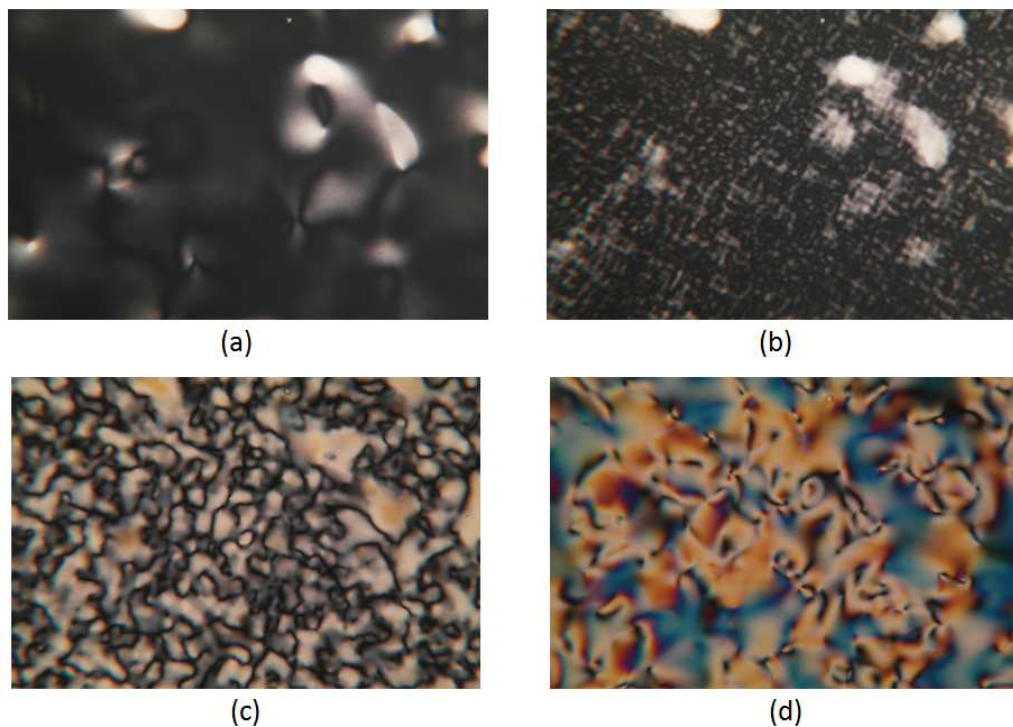


Figura 4.14: Texturas nemáticas liotrópicas: (a) discótica; (b) próximo a transição de fase $N_D - N_B$; (c) biaxial e (d) calamítica.

A mudança na textura, quando da transição de fase $N_B - N_C$ que ocorre em 24.80°C , não é percebida visualmente, sendo detectada por outra técnica. Na figura 4.14 (d)), a amostra se encontra na fase nemática calamítica.

Com a amostra orientada, observam-se variações de cores (Fig. 4.15), na textura de cada fase. Os pontos de transição de fase ficaram mais evidentes quando feita a análise digital das imagens. Na fase nemática calamítica (Fig. 4.15 (a)), encontramos um tom de azul, indo para o vermelho, na fase nemática biaxial negativa (Fig. 4.15 (b)). Aumentando um pouco mais a temperatura, encontramos a cor laranja (Fig. 4.15 (c)), para a fase nemática biaxial positiva. Na temperatura de $30,47^\circ\text{C}$, podemos observar a transição de fase $N_B^+ - N_D$ (Fig. 4.15 (d)). Aumentando um pouco mais a temperatura, a amostra entra na fase nemática discótica já orientada (Fig. 4.15 (e)):

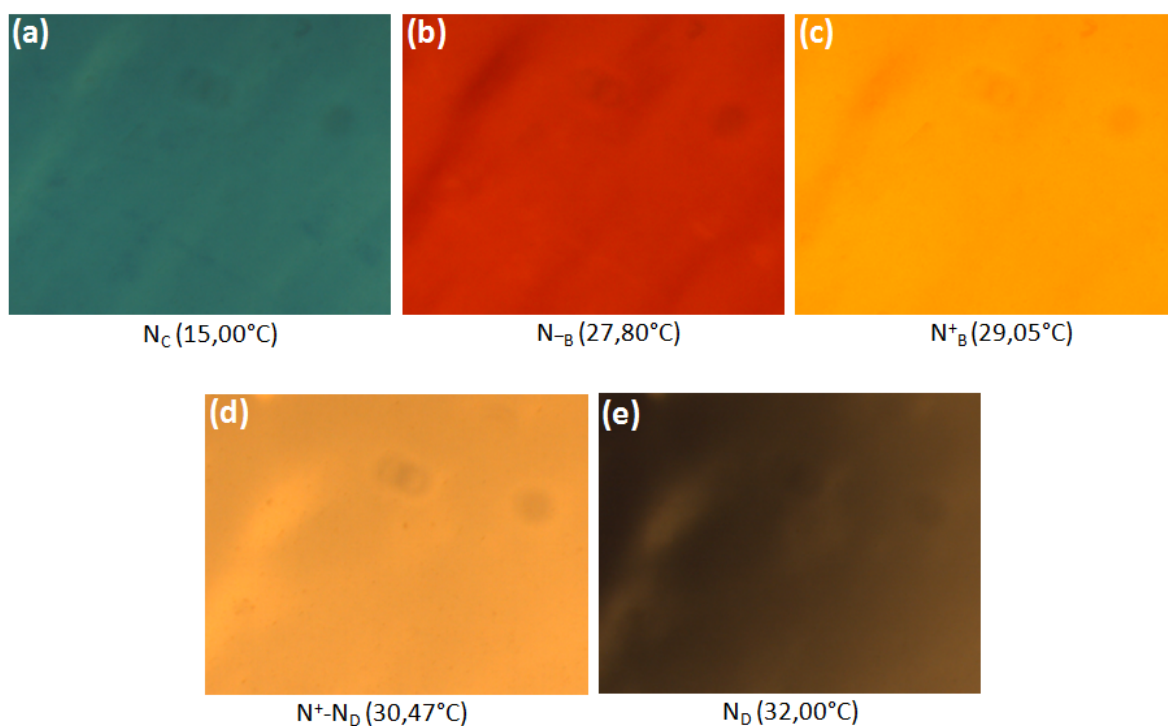


Figura 4.15: Sequência de fases: (a) N_C (15,00°C), (b) N_B^- (27,80°C), (c) N_B^+ (29,05°C), (d) $N_B^+ \xrightarrow{30,47^\circ\text{C}} N_D$, (e) N_D .

As fases uniaxiais e biaxial do sistema $KL/K_2SO_4/DeOH/H_2O$ foram também investigadas por meio da técnica de processamento digital de imagem. A sequência de fases, em função da temperatura, é mostrada em (Fig. 4.16), como: $N_C - N_B$ (24,95°C) e $N_B - N_D$ (30,47°C). A amostra foi introduzida em capilar de $200\mu\text{m}$, selada e posicionada no microscópio entre polarizadores cruzados e a 45° , em relação ao polarizador. Os planos 1–2 da amostra são definidos pelos eixos 1 e 2 que são paralelos ao comprimento e largura do capilar, respectivamente. O

eixo 3 é perpendicular à superfície do porta amostra [61]:

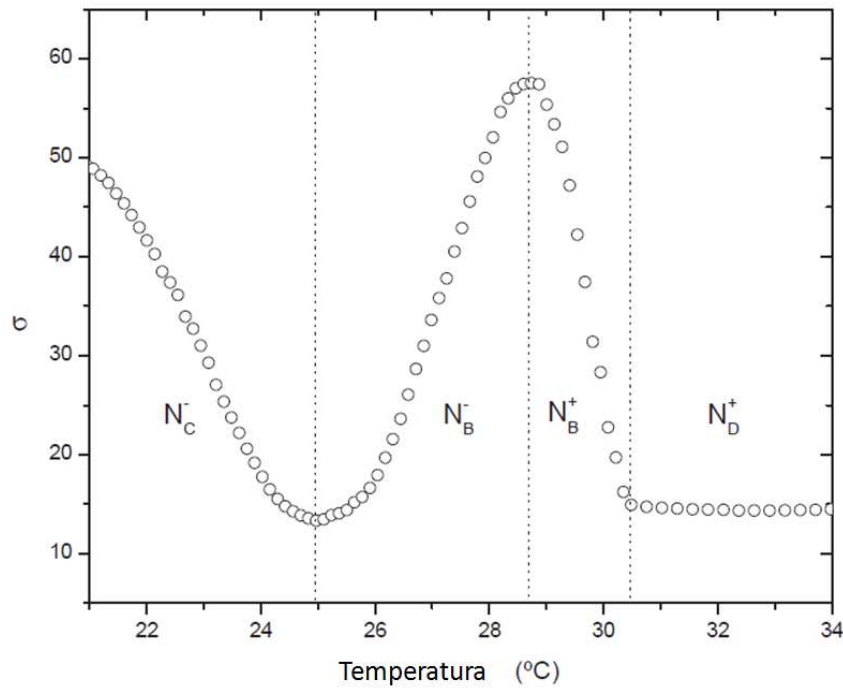


Figura 4.16: Desvio quadrático médio (σ) versus temperatura.

Como podemos perceber, este sistema apresenta uma sequência de fases invertida ($N_C^- - N_B^- - N_B^+ - N_D^+$), em relação ao sistema clássico [14], estudado anteriormente e reportado na literatura [61]. As transições de fase são determinadas pelo processamento digital de imagem [21, 61, 69], obtidas das texturas nemáticas num ciclo de resfriamento. Observe que os pontos de transição de fases, $N_C^- - N_B^-$ e $N_B^- - N_D^+$ correspondem a pontos de mínimo de σ que está de acordo com medidas ópticas realizadas [11, 21]. No meio biaxial, σ aumenta e atinge o máximo em torno de $28,68^\circ\text{C}$, decrescendo próximo da transição de fase $N_B^- - N_D^+$. O resultado aqui apresentado, foi publicado [62].

4.3.2 Índice de Refração e Birrefringência Óptica

Utilizando o refratômetro de Abbe, determinamos os valores dos índices de refração (n_{\parallel}) e (n_{\perp}) para as fases nemáticas uniaxiais. Para determinarmos os índices de refração (n_1, n_2, n_3), no domínio da fase biaxial, utilizamos um compensador de Berek acoplado ao microscópio óptico de luz polarizada para obtermos a birrefringência $\Delta n_{1,2} = n_1 - n_2$. Como o índice n_1 é obtido diretamente pelo refratômetro de Abbe, podemos utilizar a relação $n_2 = n_1 - \Delta n_{1,2}$ e obtermos o índice de refração n_2 . O índice de refração n_3 foi determinado a partir do invariante simétrico σ_3 , do parâmetro de ordem proposto pela teoria de campo médio [33, 78]. O

comportamento dos índices de refração podem ser observados na figura 4.17:

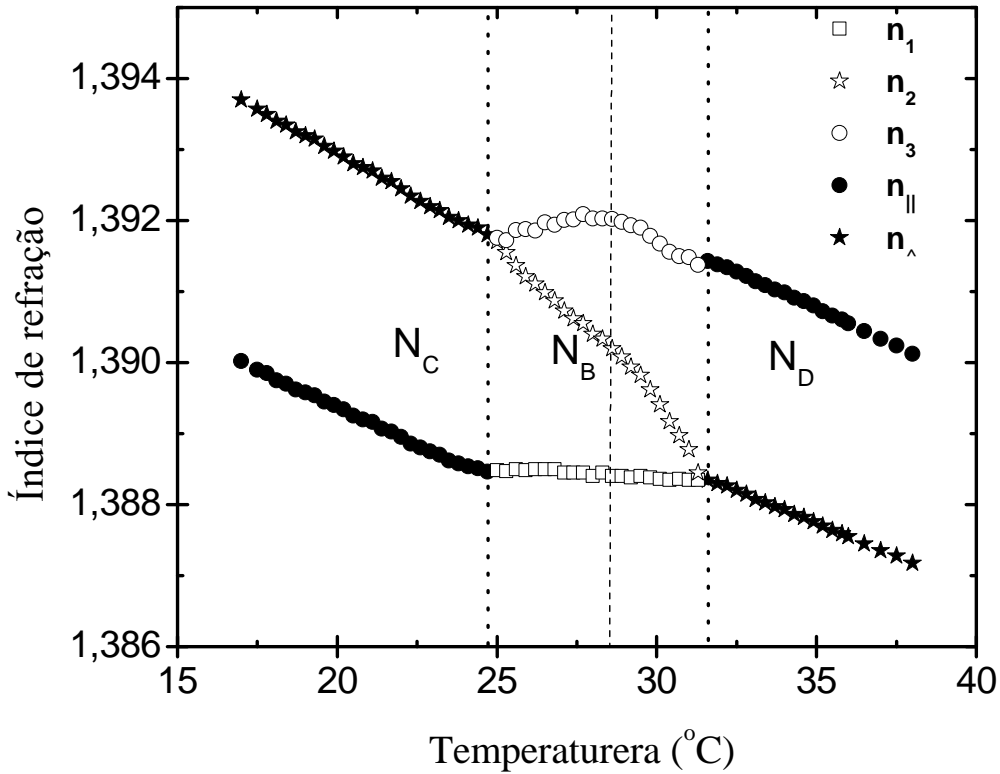


Figura 4.17: Índices de refração, n_1 , n_2 e n_3 no domínio da fase N_B de uma mistura liotrópica de $KL/K_2SO_4/DeOH/H_2O$ [71].

Novamente observamos a fase biaxial entre duas fases nemáticas uniaxiais. No entanto, há uma inversão de posição das fases uniaxiais, estando a calamítica N_C^- (negativa) em baixa temperatura e a fase discótica N_D^+ (positiva) em alta temperatura.

Na figura 4.17, para um ciclo de resfriamento, o domínio da fase biaxial é demarcado por duas linhas pontilhadas: uma no ponto de transição $N_D - N_B$ e outra no ponto de transição $N_B - N_C$. Se analisarmos os valores dos três índices de refração no domínio da fase nemática biaxial ($n_3 > n_2 > n_1$), nas proximidades da fase nemática discótica, verificamos que vale a relação:

$$(n_3 - n_2) > (n_2 - n_1) \longrightarrow N_B^+,$$

ou seja, o resultado caracteriza uma fase nemática biaxial opticamente positiva. Para o domínio da fase nemática biaxial, nas proximidades da fase nemática calamítica, com $n_3 > n_2 > n_1$, a relação entre os índices de refração nos leva a:

$$(n_3 - n_2) < (n_2 - n_1) \longrightarrow N_B^-,$$

que neste caso caracteriza uma fase nemática biaxial opticamente negativa.

A linha central está num ponto singular (28.6°C), no domínio da fase nemática biaxial [79, 80], onde podemos observar que:

$$(n_3 - n_2) = (n_2 - n_1), \quad N_B^- \longrightarrow N_B^+.$$

Neste ponto, ocorre uma mudança na anisotropia de forma das micelas, implicando na mudança do sinal óptico da fase biaxial. A inversão das fases uniaxiais pela adição de K_2SO_4 , produziu, como se esperava, uma inversão no sinal óptico das fases biaxiais. Ou seja, nas proximidades de uma fase uniaxial, o sinal da fase biaxial deve ser o mesmo da fase uniaxial.

Na figura 4.18, podemos observar os dados de birrefringência óptica como função da temperatura para este sistema [71], no domínio das fases N_C, N_B e N_D , calculada a partir dos dados obtidos, utilizando-se um compensador de Berek adequadamente acoplado ao microscópio. Notamos que a birrefringência é maior na fase N_C do que na fase N_D , ou seja, $\Delta n_{21} > \Delta n_{32}$. No ponto do domínio da fase biaxial, onde $\Delta n_{21} = \Delta n_{32}$, a temperatura é de aproximadamente 28.60°C :

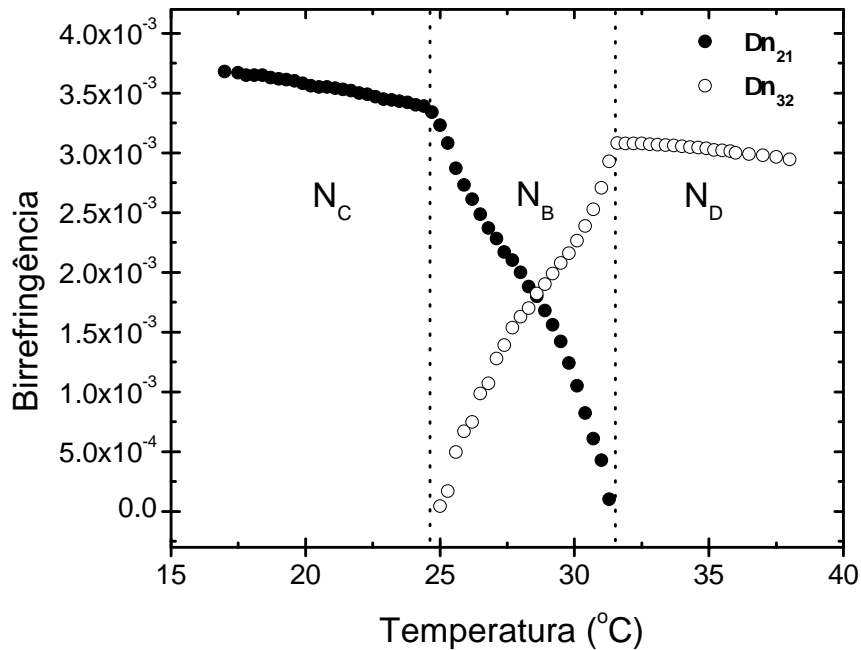


Figura 4.18: Birrefringência no domínio das fases N_C , N_B e N_D de uma mistura liotrópica de $KL/K_2SO_4/DeOH/H_2O$ [71].

Com os dados obtidos, a partir do refratômetro de Abbe e da birrefringência, foram determinados os valores de n_1 e n_2 . O índice de refração n_3 foi obtido a partir de (Eq. 2.28), onde $\langle n \rangle = 1.3890$ é o valor médio dos índices de refração para este material nemático. De acordo com a teoria de campo médio, numa aproximação de primeira ordem, σ_3 apresenta um comportamento linear em função da temperatura no domínio da fase biaxial (N_B). A figura 4.19 mostra o comportamento de σ_3 unindo as transições de fases $N_D - N_B$ e $N_B - N_C$:

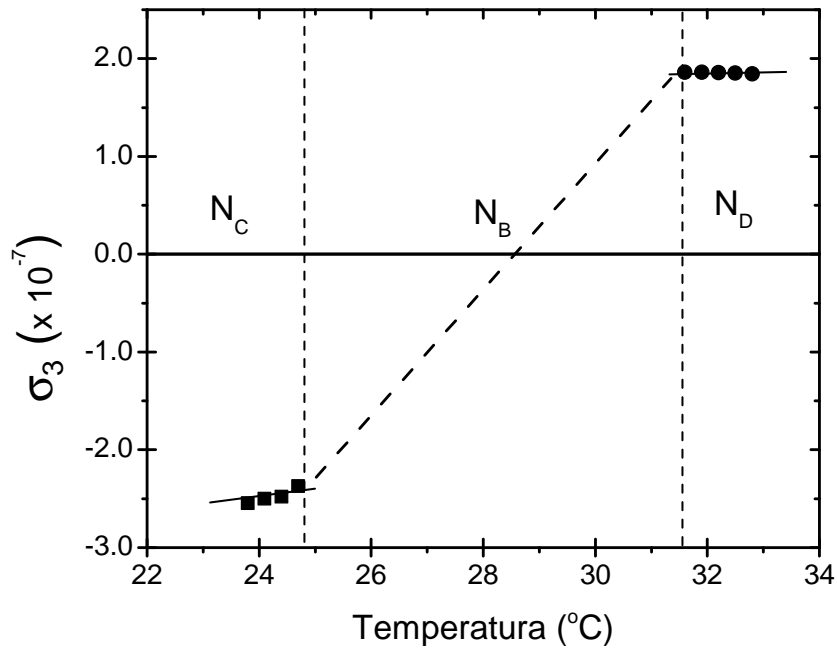


Figura 4.19: Índices de refração, n_1 , n_2 e n_3 no domínio da fase N_B de uma mistura liotrópica de $KL/K_2SO_4/DeOH/H_2O$ [71].

No domínio da fase N_B , o ajuste linear é dado por:

$$\sigma_3(T) = -2.11553 \times 10^{-6} + 6.12 \times 10^{-8}T,$$

onde T é a temperatura no domínio da fase biaxial.

Nota-se que a mudança do sinal óptico da fase biaxial ocorre no ponto em que a desigualdade desaparece, ou seja, quando $\Delta n_{32} = \Delta n_{21} \rightarrow n_2 = (n_1 + n_3)/2$ ou ($\sigma_3 = 0$). Neste ponto, a temperatura calculada (28.6°C) está em concordância com as medidas realizadas nas figuras 4.17 e 4.18. Estes resultados estarão na literatura de 2016 [81].

4.3.3 Conoscopia Óptica

Para a sequência de fases $N_C - N_B - N_D$, a figura 4.20 mostra as imagens conoscópicas obtidas num ciclo de resfriamento nas proximidades das transições de fases. As imagens conoscópicas, para as fases N_D e N_B , foram determinadas com a amostra girada no sentido anti-horário até a posição de 45° e fixada. A imagem conoscópica da fase N_D , opticamente positiva, consiste de uma cruz de malta bem definida (Fig. 4.20 (e)), que não se altera com o giro da amostra entre os polarizadores cruzados. As isóginas se abrem na transição de fase $N_D - N_B^+$ (Fig. 4.20 (d)) com os melátapos posicionados ao longo dos quadrantes 2 e 4:

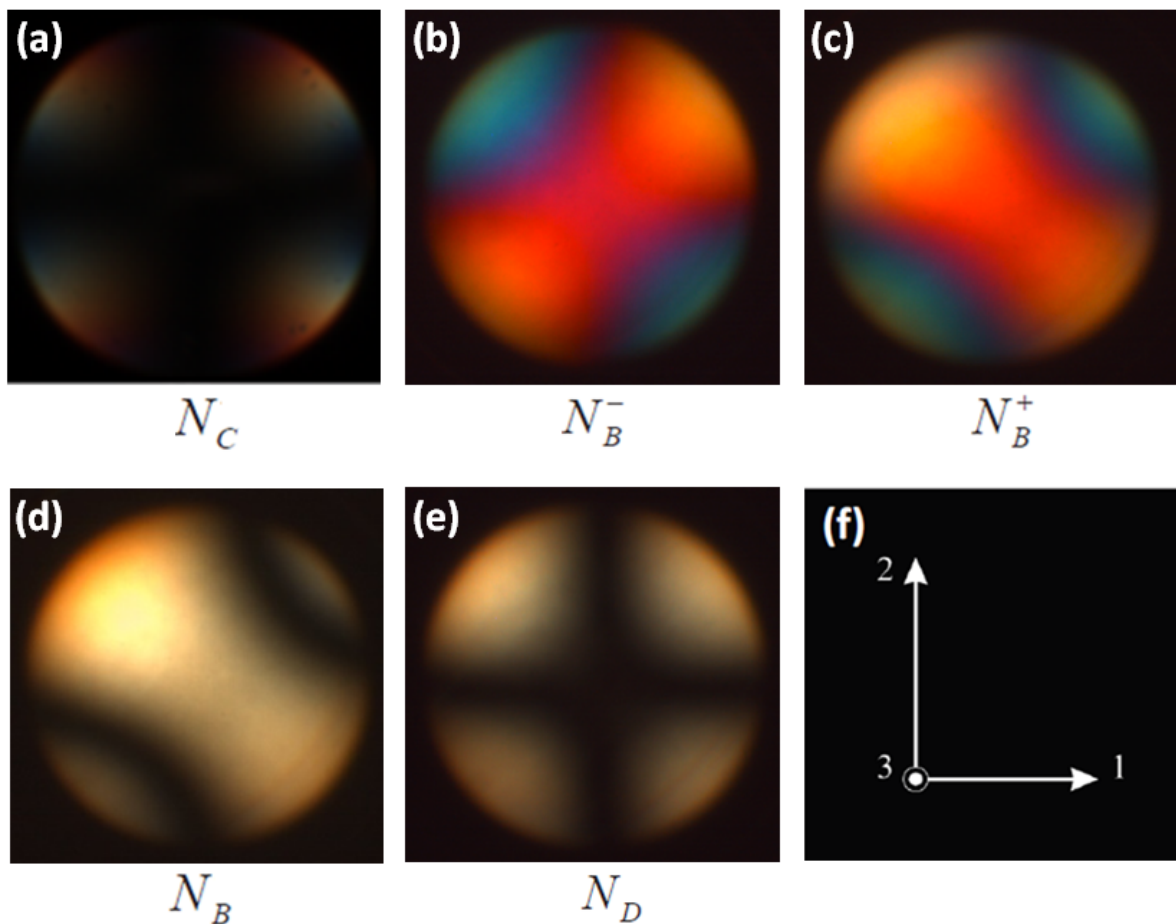


Figura 4.20: Imagens Conoscópicas das fases nemáticas: (a) calamítica N_C (23, 50°C); (b) biaxial negativa N_B^- (27, 10°C); (c) biaxial positiva N_B^+ (28, 70°C); (d) biaxial 29, 40°C ; (e) discótica N_D (31, 50°C) e (f) eixos adotados no laboratório [11].

Neste momento, a inserção da placa de gesso (Fig. 4.20 (c)) revela uma fase nemática biaxial opticamente positiva, que está de acordo com a literatura [14, 18, 61]. A cor azul (quadrantes 1 e 3) e vermelha (quadrantes 2 e 4) é resultado da combinação da birrefringência da amostra e do cristal da placa de gesso [30, 31] e são as mesmas mostradas no sistema estudado anteriormente.



Com a redução da temperatura, as isogiras deixam o campo visual do microscópio e reaparecem, naturalmente, exibindo a cor vermelha (quadrantes 1 e 3) e azul (quadrantes 2 e 4), conforme pode ser observado na figura 4.20 (b). Esta imagem conoscópica está de acordo com a literatura para um cristal biaxial positivo [30]. A figura 4.20 (a) mostra a imagem conoscópica da fase nemática negativa N_C , uma cruz distorcida que ocupa quase todo o campo visual da objetiva. Nesta situação, a amostra já adquiriu uma orientação planar e a platina está posicionada a 0° . A figura 4.20 (f) representa os eixos adotados no laboratório.

Para verificar a estabilidade das imagens conoscópicas das fases nemática biaxiais N_B^+ e N_B^- deste sistema, a temperatura foi fixada em cada fase e verificada por um tempo de aproximadamente 12 horas, sem apresentarem mudanças em suas configurações. Este fato está de acordo com a biaxialidade característica deste material liotrópico [30, 31].

Resultados preliminares mostram que a fase colestérica (N^*), uma versão quiral da fase nemática (N). A fase também possui um único eixo de ordem orientacional. Em contraste com a fase nemática, observa-se uma estrutura helicoidal espontânea com o eixo de torção perpendicular ao diretor local. Assim, a fase é composta de “camadas” nemáticas que estão continuamente torcidas uma em relação a outra. Para se obter a fase colestérica, um agente quiral (dopante quiral) é adicionado a uma mistura que apresenta a fase nemática [82]. Esta estrutura fornece propriedades muito importantes para as fases colestéricas. Por exemplo, alguns cristais colestéricos termotrópicos refletem seletivamente luz polarizada [83]. Além disso, são utilizados em algumas aplicações ópticas, como *displays*, obturadores de luz e outros dispositivos. Na estrutura helicoidal dos N^* , as micelas quirais se organizam em torno do eixo da hélice de tal forma a completar uma rotação de 2π , ou seja, escolhido um ponto de partida para a mudança completa do diretor como “0”. A distância de uma rotação completa de 2π é chamado de “passo P ” que depende da concentração da molécula quiral de dopante na mistura liotrópica, da estrutura do dopante quiral e da temperatura [84]. Na literatura, existem alguns estudos para investigar os efeitos desses fatores no passo P . Neste estudo, o parâmetro utilizado foi a temperatura. O passo dá um outro parâmetro importante para as fases de N^* , chamado: “Poder de torção helicoidal, htp ” e está relacionado com o passo pela relação $P^{-1} = \pm(htp) * X_i$ [6], onde, X_i é a fração molar do dopante quiral e o sinal \pm corresponde ao giro para à direita (esquerda) da hélice. Em 1978, Radley e Saupe sugeriram dois modelos básicos para o mecanismo de indução quiral [85]. O primeiro modelo é conhecido como: “modelo de interação quiral de dispersão”. Neste mecanismo, uma interação quiral de dispersão ocorre como um resultado de uma interação direta entre o dopante existente em uma micela com o existente na outra. A formação desta interação de dispersão é baseada na teoria de Goossens [86]. O segundo modelo, chamado de “modelo de interação estérico quiral”, propõe que, quando um dopante quiral

é adicionado a uma fase nemática, provoca uma distorção das micelas aquirais desta fase. As micelas distorcidas ou quiralizadas estão em movimento térmico, que colidem umas com as outras e transferem a informação para todas as micelas vizinhas [87]. Por conseguinte, em ambos os modelos, o arranjo espacial das micelas quiralizadas e as interações intermicelares servem para transmitir a quiralidade, para formar a estrutura helicoidal.

Para obter o sinal óptico das fases nemática dopadas com o agente quiral, uma técnica usual envolve a determinação da direção lenta e rápida de vibração da luz pela observação da figura de interferência conoscópica, quando a amostra é atravessada por luz polarizada [30]. Uma variação da cor de interferência, quando uma placa de quartzo é inserida no caminho óptico do microscópio [88], será observada. Depois que a amostra foi dopada (sulfato de brucina) e orientada em campo magnético, observou-se a textura *chevron* (20°C), característica da fase colestérica discótica (N_D^*), como mostra a figura 4.21 (a). Na figura 4.21 (b), vemos a mesma textura, mas com uma placa de quartzo inserida no caminho óptico do microscópio:

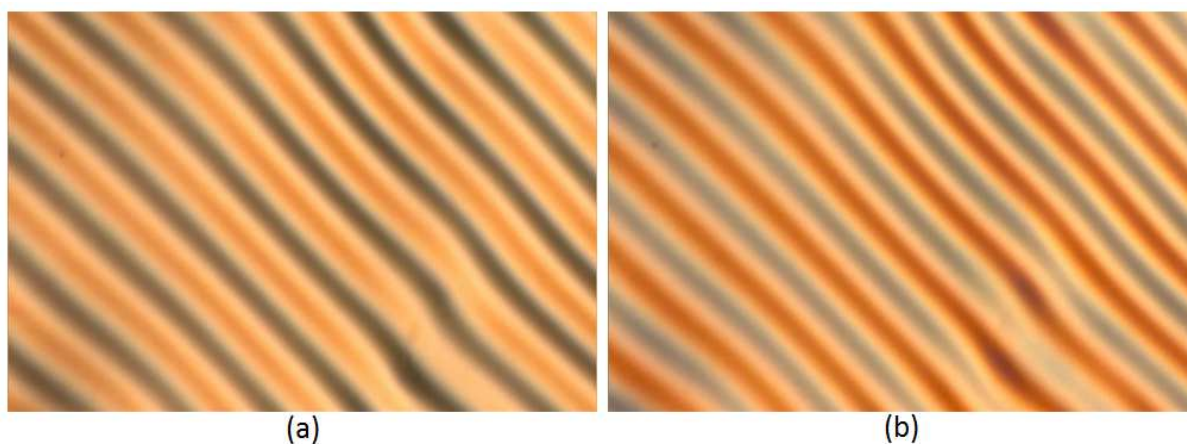


Figura 4.21: Figura *chevron* da amostra na fase colestérica discótica N_D^* , (a) sem e (b) com a placa de quartzo.

A superposição das imagens (a) e (b) da figura 4.21 revela uma mudança significativa na cor da textura (Fig. 4.22):

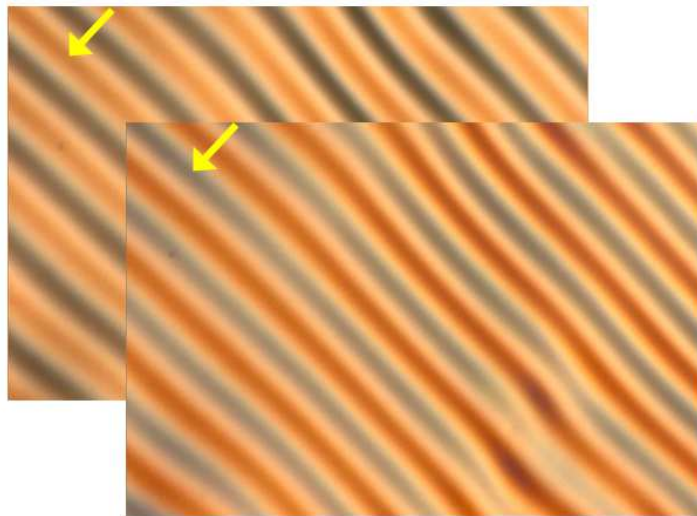


Figura 4.22: Superposição da figura *chevron* da amostra na fase colestérica discótica N_D^* . A seta indica redução de cor na escala de cores de Newton com a inserção da placa de quartzo. Sinal óptico negativo.

No ponto indicado pela seta, a textura adquiriu um tom de cinza após a inserção da placa de quartzo. Isto significa que a cor desceu na escala de Newton, mostrando um sinal óptico negativo para a fase, como esperado [88].

A figura 4.23 mostra a textura *chevron* característica da fase colestérica biaxial, que está de acordo com a literatura [89]. Medidas do sinal óptico nesta fase, em colaboração com O.R.Santos, estão sendo realizadas:

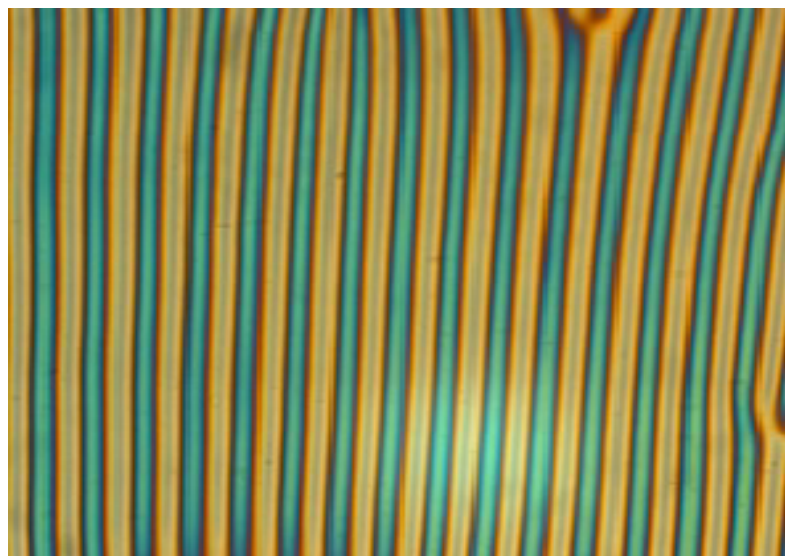


Figura 4.23: Figura *chevron* característica da fase colestérica Biaxial N_B^* .

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Neste trabalho, estudamos as transições de fases de misturas liotrópicas, utilizando as técnicas de conosopia óptica, microscopia óptica de luz polarizada, refratometria e birrefringência óptica. As amostras de interesse foram preparadas a partir de linhas de concentração de diagramas de fases encontrados na literatura. As sequências de fases investigadas foram: $N_D - N_B - N_D$; $N_D - N_B - N_C$ e $N_C - N_B - N_D$.

Num primeiro momento, investigamos a sequência de fases $N_D - N_B - N_D$, que apresenta uma fase nemática discótica reentrante. Fato interessante é que a fase nemática biaxial está ladeada por duas fases nemáticas uniaxiais N_D , positivas do ponto de vista óptico. Saupe e Yu, na década de 80, realizaram medidas ópticas mostrando as imagens conoscópicas das fases N_D e N_B . Os resultados obtidos, em nosso trabalho, para esta sequência de fases, complementam as observações de Saupe. As imagens conoscópicas características de cada fase, foram identificadas à luz da cristalografia óptica e mostram, claramente, a ocorrência da fase nemática biaxial entre duas fases nemáticas discóticas. A inserção da placa de gipso no caminho ótico do microscópio revela que o sinal óptico da fase biaxial é positivo em todo domínio. Medidas de microscopia óptica de luz polarizada e processamento digital de imagem confirmaram este resultado.

Num segundo momento, investigamos a sequência de fases $N_D - N_B - N_C$. Agora, a fase nemática biaxial está ladeada por duas fases nemáticas uniaxiais $N_D(N_C)$, positiva (negativa), respectivamente, do ponto de vista óptico. Nesta sequência de fases, estudamos o comportamento óptico das fases nemáticas uniaxiais e biaxial. A imagem conoscópica da fase nemática discótica mostrou uma cruz bem definida que permaneceu inalterada, mesmo com a platina do

microscópio a 45° . O sinal óptico da fase é positivo, como esperado. Para a fase nemática calamítica, a imagem conoscópica mostrou uma cruz larga e difusa, que desaparece rapidamente do campo visual do microscópio com o giro de poucos ângulos na platina do microscópio. O sinal óptico nesta configuração planar, é negativo e corrobora com a teoria da cristalografia óptica para um cristal uniaxial negativo. Outro resultado importante deste estudo, está no domínio da fase nemática biaxial. As imagens conoscópicas revelaram que esta fase não é somente positiva. No domínio desta fase, foi observado um ponto em que ocorre uma mudança no sinal óptico, passando de N_B^+ para N_B^- . Em termos da anisotropia de forma das micelas, este é o ponto em que os agregados micelares deixam de ser oblatos (N_B^+) e passam a ser prolatos (N_B^-). Podemos dizer que este ponto corresponde a uma mudança de forma da micela e não uma transição de fase do ponto de vista termodinâmico.

Posteriormente, nossa investigação se volta para a sequência de fases $N_C - N_B - N_D$ que apresenta, da mesma forma que o estudo anterior, uma fase nemática biaxial ladeada por duas fases nemáticas uniaxiais. Contudo, as fases nemáticas uniaxiais se apresentam invertidas. Para um ciclo de resfriamento, medidas de refratometria e birrefringência óptica foram realizadas para investigar o comportamento dos índices de refração no domínio da fase nemática biaxial. O índice de refração n_1 foi medido diretamente com refratômetro de Abbe, e n_2 foi obtido utilizando as medidas de birrefringência óptica Δn_{12} e a relação $n_2 = n_1 - \Delta n_{12}$. Usando a teoria de campo médio, que se refere ao comportamento do parâmetro de ordem σ_3 em função da temperatura no domínio da fase nemática biaxial, foram determinados os valores do índice de refração n_3 . Os resultados revelaram uma inversão no comportamento dos índices de refração no domínio biaxial. Usando estes dados e a relação de anisotropia óptica, nas proximidades da fase nemática calamítica, temos $(n_3 - n_2) < (n_2 - n_1)$, que corresponde à fase nemática biaxial negativa (N_B^-) e, nas proximidades da fase nemática discótica, temos $(n_3 - n_2) > (n_2 - n_1)$, que corresponde à fase nemática biaxial positiva (N_B^+). Os resultados de processamento digital de imagem estão em concordância com o comportamento dos índices de refração no meio biaxial. Com a conosopia óptica, foi identificada cada fase nemática pelo seu padrão de figura de interferência. A inversão das fases nemáticas foi confirmada pelas imagens conoscópicas, bem como seus respectivos sinais ópticos por meio da inserção da placa de gipso.

Estudo preliminar, onde uma placa de quartzo foi inserida no caminho óptico do microscópio, permitiu identificar o sinal óptico negativo de uma fase colestérica discótica.

Como perspectivas de trabalhos futuros, um estudo do comportamento dos índices de refração no domínio da fase nemática biaxial da sequência de fases $N_D - N_B - N_D$ está em andamento.

A conosopia óptica poderá ser utilizada para determinar o ângulo $2V$ nas fases biaxiais das



misturas estudadas neste trabalho e em outros da literatura.

A substituição do Decanol (DeOH) por Dodecanol (DDeOH), ambos com alto grau de pureza, pode aumentar o domínio de fases nemáticas biaxiais da literatura [17, 90–92]. Este procedimento facilitará o estudo das propriedades ópticas da fase.

Em trabalho publicado recentemente na literatura [93], são encontradas várias misturas liotrópicas que apresentam domínios biaxiais. Medidas de índices de refração e conosopia óptica serão realizadas em amostras destas misturas, para verificar o comportamento dos índices de refração e sinal óptico da fase biaxial.

A indução da fase biaxial em um meio nemático intrinsecamente uniaxial, foi realizada em colaboração com O.R. Santos numa fase nemática discótica [94]. Estudo semelhante poderá ser realizado no domínio de uma fase nemática calamítica.

Uma investigação criteriosa das propriedades ópticas de fases colestéricas uniaxiais e biaxial, está em andamento. Um recurso computacional está sendo desenvolvido para processar as imagens das fases colestéricas e auxiliar neste estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] F. Reinitzer *Mh. Chem.*, vol. **09**, 421 (1888).
- [2] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*. Cambridge University Press, Cambridge, 2nd edition, 1992.
- [3] I. W. Stewart, *The Static and Dynamic Continuum Theory of Liquid Crystals - A Mathematical Introduction*. London and New York, 2004.
- [4] T. Sluckin and J. Timothy, *Fluidos fora da lei*. Reino Unido: IST Press, 2006.
- [5] E. Priestley, *Introduction to Liquid Crystals*. Plenum Press, New York, 1979.
- [6] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*. Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [7] E. A. Oliveira, A. M. Figueiredo Neto, and G. Durand *Phys.Rev.A*, vol. **44**, p. R825, 1991.
- [8] T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, and H. Takezoe *J. Mater. Chem.*, vol. **6**, p. 1231, 1996.
- [9] G. Heppke and D. Moro *Science*, vol. **279**, p. 1872, 1998.
- [10] G. Brown and J. Wolken, *Liquid Crystals and Biological Structures*. Academic Press, N. York, 1979.
- [11] P. Santoro, A. Sampaio, H. da Luz, and A. Palangana *Physics Letters A*, vol. **353**, p. 512, 2006.
- [12] D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, and V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals*. New York, V.1, 1998.
- [13] W. S. Braga, M. Kimura, D. D. Luders, A. R. Sampaio, P. Santoro, and A. J. Palangana *The E. Phys. J.l*, vol. **24**, p. 247, 2007.
- [14] L. Yu and A. Saupe *Phys. Rev. Lett.*, vol. **45**, pp. 1000–1003, 1980.



- [15] Y. K. Kim, B. I. Majumdar, L. Senyuk, L. Tortora, J. Seltmann, M. Lehmann, A. Jakli, J. T. Gleeson, O. D. Lavrentovich, and S. Sprunt *Soft Matter*, vol. **8**, p. 8880, 2012.
- [16] Y. K. Kim, B. Senyuk, and O. D. Lavrentovich *Nature Communications*, vol. **3**, p. 1133, 2012.
- [17] O. R. Santos, W. S. Braga, N. M. Kimura, A. J. Palangana, and L. Q. Amaral *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. **615**, p. 19, 2015.
- [18] W. S. Braga, O. R. Santos, A. R. Sampaio, N. Kimura, M. Simoes, and A. J. Palangana *J. of Mol. Liq.*, vol. **170**, pp. 72–75, 2012.
- [19] G. P. Souza, D. A. Oliveira, D. D. Luders, N. M. Kimura, M. Simões, and A. J. Palangana *J. of Mol. Liq.*, vol. **156**, p. 184, 2010.
- [20] P. Fernandes, N. M. Kimura, and N. Maki *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. **421**, pp. 243–252, 2004.
- [21] A. R. Sampaio, R. C. Viscovini, and A. J. Palangana *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. **408**, p. 45, 2004.
- [22] Y. Galerne, A. M. Figueiredo Neto, and L. Liébert *Phys. Rev. A*, vol. **31**, p. 4047, 1985.
- [23] A. Saupe, P. Boonbrahm, and L. Yu *Journal de Chimie Physique*, vol. **80**, p. 7, 1983.
- [24] Y. Galerne and J. P. Marcerou *Phys. Rev. Lett.*, vol. **51**, p. 2109, 1983.
- [25] V. Bereinov, V. Cabuil, R. Perzynski, and Y. Raikher *J. Phys. Chem. B*, vol. **102**, p. 7132, 1998.
- [26] A. M. N. Figueiredo, L. Liebert, and G. Y. *J. Phys. Chem.*, vol. **89**, p. 3737, 1985.
- [27] T. Taylor, J. Ferguson, and S. Arora *Phys. Rev. Lett.*, vol. **24**, p. 359, 1970.
- [28] G. Luckhurst *Thin Solid Films.*, vol. **393**, p. 40, 2001.
- [29] E. Akpınar, D. Reis, A. M. N. Figueiredo, L. Liebert, and G. Y. *Liq. Cryst.*, vol. **39**, p. 881, 2012.
- [30] E. E. Wahlstrom, *Cristalografia Óptica*. Ao Livro Técnico S. A., Rio de Janeiro, 1969.
- [31] R. Stoiber and S. Morse, *Crystal identification with the polarizing microscope*. Chapman & Hall, New York, 1994.
- [32] W. H. de Jeu and P. Bordewijk *J. Chem. Phys.*, vol. **68**, p. 109, 1978.
- [33] Y. Galerne and J. P. Marcerou *J. Phys. (Paris)*, vol. **46**, p. 589, 1985.
- [34] M. Allain, P. Oswald, and J. M. di Meglio *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. **162B**, p. 161, 1988.
- [35] L. D. Landau, *Collected Papers*. D. Ter Haar, New York: Gordon and Breach, 1965.
- [36] I. Zgura, R. Moldovan, T. Beica, and S. Frunza *Cryst. Res. Technol.*, vol. **44**, p. 883, 2009.
- [37] E. Govers and G. Vertogen *Phys. Rev.*, vol. **30**, p. 1998, 1984.



- [38] E. F. Gramsbergen, L. Longa, and W. H. de Jeu *Phys. Rep.*, vol. **135**, p. 195, 1985.
- [39] M. Simões, “Conversa privada,” 2015.
- [40] G. Vertogen and W. H. de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals*. Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- [41] D. Allender and L. Longa *Phys. Rev. E*, vol. **78**, p. 011704, 2008.
- [42] C. Tschierske and D. Photinos *J. Mater. Chem.*, vol. **20**, p. 4263, 2010.
- [43] L. Q. Amaral *Liq. Crys.*, vol. **37**, p. 627, 2010.
- [44] P. R. G. Fernandes, N. M. Kimura, and J. N. Maki *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. **421**, p. 243, 2004.
- [45] A. V. A. Pinto and A. A. Barbosa *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. **309**, p. 45, 1998.
- [46] N. Kazanci and A. Nesrullajev *Mater. Res. Bull.*, vol. **38**, p. 1003, 2003.
- [47] O. Pinar, A. Nesrullajev, and O. Sener *Phys. Rev. E*, vol. **82**, p. 061701, 2010.
- [48] I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*. Wiley VCH, 1999.
- [49] I. C. Khoo and S. T. Wu, *Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals*. World Scientific, Singapore, 1993.
- [50] Y. Hendrikx, J. Charvolin, M. Rawiso, and M. C. Holmes *J. Phys. Chem.*, vol. **87**, p. 3991, 1983.
- [51] I. Haller *Prog. Solid State Chem.*, vol. **10**, p. 103, 1975.
- [52] M. F. Vuks *Opt. Spectroscopy*, vol. **20**, p. 361, 1966.
- [53] D. A. Dunmur and H. Toriyama, *In Handbook of liquid crystals*. Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
- [54] A. Yariv and P. Yeh, *Optical Waves in Crystals*. John Wiley & Sons, New York, 1984.
- [55] R. Wangsness, *Eletromagnetic Fields*. John Wiley & Sons, New York, 1986.
- [56] P. S. Cristaldi, D. J. R. and F. Pulvirent, *Liquid Crystal*. Italy: Springer, 2009.
- [57] S. T. Wu *Phys. Rev. A*, vol. **33**, p. 1270, 1986.
- [58] J. Li, S. T. Wu, S. Brugioni, R. Meucci, and S. Faetti *J. Appl. Phys.*, vol. **073501**, p. 97, 2005.
- [59] I. Haller, H. A. Huggins, and M. J. Freiser *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, vol. **16**, p. 53, 1972.
- [60] S. Haussuhl, *Physical Properties of Crystals*. Wiley-VCH: Weinheim, 2007.
- [61] W. S. Braga, O. R. Santos, D. D. Luders, A. R. Sampaio, N. M. Kimura, M. Simoes, and A. J. Palangana *J. of Mol. Liq.*, vol. **187**, p. 20, 2013.



- [62] O. R. Santos, W. S. Braga, D. D. Luders, N. M. Kimura, M. Simoes, and A. J. Palangana *J. of Mol. Liq.*, vol. **197**, p. 120, 2014.
- [63] A. J. R. Nardy, F. B. Machado, A. Zanardo, and T. M. B. Galembeck, *Mineralogia Óptica de Cristais Transparentes: Parte Prática*. Editora Cultura Acadêmica, 2009.
- [64] A. E. Wood, *An Introduction to Optical Crystallography*. Dover Publications Inc., 2 Ed., New York, 1977.
- [65] E. W. Henrich, *Microscopic Identification of Minerals*. New York: McGraw Hill Inc., 1965.
- [66] G. R. Luckhurst *Nature*, vol. **430**, p. 555, 2004.
- [67] E. G. Virga and G. Matteis *Phys. Rev. E*, vol. **71**, p. 061703, 2005.
- [68] G. R. Luckhurst and T. J. Sluckin, *Biaxial Nematic Liquid Crystals*. Wiley, England, 2015.
- [69] B. Montrucchio, A. Sparavigna, and A. Strigazzi *Liq. Cryst.*, vol. **24**, p. 841, 1998.
- [70] P. F. Kerr, *Optical Mineralogy*. New York: McGraw Hill Inc., 1977.
- [71] E. Akpınar, D. Reis, and A. M. N. Figueiredo *The E. Phys. J. E*, vol. **35**, p. 50, 2012.
- [72] Y. Galerne, A. M. Figueiredo Neto, and L. Liébert *J. of Chem. Phys.*, vol. **87**, p. 1851, 1987.
- [73] P. Quist, B. Halle, and I. Furo *J. of Chem. Phys.*, vol. **96**, p. 3875, 1992.
- [74] T. Beica, R. Maldovan, M. Tintaru, I. Enache, and S. Frunza *Crys. Res. and Tech.*, vol. **39**, p. 151, 2004.
- [75] M. Simões, M. Pazetti, S. M. Domiciano, D. A. Oliveira, and A. Palangana *Phys. Rev. E*, vol. **78**, p. 022702, 2008.
- [76] M. Simões, M. Pazetti, N. M. Kimura, and A. Palangana *Physica A*, vol. **389**, p. 4000, 2010.
- [77] E. Henriques and S. Salinas *E. Phys. J. E*, vol. **35**, p. 1, 2012.
- [78] M. J. Freiser *Phys. Rev. Lett.*, vol. **24**, p. 1041, 1970.
- [79] P. O. Quist *Liq. Cryst.*, vol. **18**, p. 623, 1995.
- [80] A. de Melo Filho, A. Laverde Jr, and F. Fujiwara *Langmuir*, vol. **24**, p. 1127, 2003.
- [81] W. S. Braga, O. R. Santos, D. Luders, N. Kimura, A. R. Sampaio, M. Simões, and A. J. Palangana, “aceito,” *J. Mol. Liq.*, vol. **213C**, p. 186, 2016.
- [82] H. Lee and M. Labes *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. **108**, p. 125, 1984.
- [83] P. Palffy-Muhoray, W. Cao, M. Moreira, B. Taheri, and A. Munoz *Phil. Trans. R. Soc. A*, vol. **364**, p. 2747, 2006.
- [84] E. Akpınar, D. Reis, and A. Neto *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. **576**, p. 98, 2013.



- [85] K. Radley and A. Saupe *Liq. Cryst.*, vol. **35**, p. 1405, 1978.
- [86] W. Goossens *Phys. Lett.*, vol. **31A**, p. 413, 1970.
- [87] M. Pape and K. Hiltrop *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. **307**, p. 155, 1997.
- [88] M. R. Alcantara and J. A. Vanin *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. **107**, p. 333, 1984.
- [89] T. Kroin, “Distorções periódicas tipo bend e estudo de biaxialidade induzida por campo quiral em cristais líquidos liotrópicos,” doutorado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, USP, 1990.
- [90] L. Q. Amaral, O. R. Santos, W. S. Braga, N. M. Kimura, and A. J. Palangana *Liq. Cryst.*, vol. **42**, p. 240, 2015.
- [91] L. Q. Amaral *Liq. Cryst.*, vol. **7**, p. 877, 1990.
- [92] L. Yu and A. Saupe *J. Am. Chem. Soc.*, vol. **102**, p. 4879, 1980.
- [93] E. Akpinar, D. Reis, and A. M. F. Neto *Liq. Cryst.*, vol. **42**, p. 973, 2015.
- [94] O. R. Santos, W. S. Braga, D. Luders, N. Kimura, M. Simões, and A. J. Palangana *J. Mol. Liq.*, vol. **200**, p. 319, 2014.

ANEXO A – TRABALHOS REALIZADOS

[1] W. S. Braga, O. R. Santos, A. R. Sampaio, N. M. Kimura, M. Simões and A. J. Palangana. An optical conoscopy study of a reentrant discotic nematic – Biaxial nematic phase transition. *J. Mol. Liq.*, vol. **170**, pag. 72, 2012.

[2] W. S. Braga, O. R. Santos, D. D. Luders, A. R. Sampaio, N. M. Kimura, M. Simões and A. J. Palangana. Conoscopic image of a biaxial negative nematic phase in a potassium laurate–decanol– D_2O mixture. *J. Mol. Liq.*, vol. **187**, pag. 20, 2013.

[3] O. R. Santos, W. S. Braga, D. D. Luders, N. M. Kimura, M. Simões and A.J. Palangana. Study of optical conoscopy in uniaxial and biaxial nematic lyotropic phases. *J. Mol. Liq.*, vol. **197**, pag. 120, 2014.

[4] O. R. Santos, W. S. Braga, D. D. Luders, N. M. Kimura, M. Simões and A.J. Palangana. Conoscopic image of an induced biaxial nematic lyotropic phase. *J. Mol. Liq.*, vol. **200**, p. 319, 2014.

[5] O. R. Santos, W. S. Braga, N. Kimura, A. J. Palangana, and L. Q. Amaral. Biaxial phase and coexistence of the two uniaxial nematic phases in the system sodium dodecyl sulphate – decanol – D_2O . *Liq. Cryst.*, vol. **42**, p. 240, 2015.

[6] L. Q. Amaral, O. R. Santos, W. S. Braga, N. Kimura and A. J. Palangana, Uniaxial and Biaxial Nematic Phases in Sodium Dodecyl Sulphate - Decanol - D_2O Mixtures. an Optical Conoscopy Study, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* vol. **615**, p. 1, 2015.

[7] W.S. Braga, O.R. Santos, D.D. Luders, A.R. Sampaio, N.M. Kimura, A.J. Palangana and M. Simões. Refractive index measurements in uniaxial and biaxial lyotropic nematic phases. *J. Mol. Liq.* vol. **213**, p. 186-190, 2016.

[8] D.D. Luders, O.R. Santos, W.S. Braga, A.R. Sampaio, N.M. Kimura, A.J. Palangana and M. Simões. Universality in the nematic lyotropic phase space. *J. Mol. Liq.* (2016).



Short Communication

An optical conoscopy study of a reentrant discotic nematic–Biaxial nematic phase transition

W.S. Braga^{a,b}, O.R. Santos^{a,b}, A.R. Sampaio^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 15 February 2012

Accepted 9 March 2012

Available online 5 April 2012

Keywords:

Discotic nematic

Biaxial nematic

Optical conoscopy

ABSTRACT

A fundamental phase diagram with lyotropic nematic liquid crystals was reported by Yu and Saupe a long time ago. Two uniaxial (calamitic– N_C and discotic– N_D) and one biaxial nematic (N_B) phases were determined by these authors. The phase diagram also predicted the existence of the $N_D - N_B - N_D$ phase transitions. Along the years, this phase diagram has been studied by several authors and yet these phase transitions have not been observed. In this work, we present a study of this phase sequence through optical conoscopy. The occurrence of these phase transitions is here investigated and optically characterized through conoscopic image.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

One of the most important phase diagrams with lyotropic nematic liquid crystals was reported by Yu and Saupe a long time ago [1]. Two uniaxial (discotic– N_D and calamitic– N_C) and one biaxial nematic (N_B) phases were characterized in this phase diagram. The biaxial nematic phase appears to be an intermediate phase along the border between the two uniaxial nematic ones. Furthermore, in this phase diagram, the classical isotropic (I) phase has been observed in high temperature as well as a reentrant isotropic (I_{RE}) phase which takes place at lower temperature. These systems are formed by mixtures of amphiphilic molecules and a solvent (usually deuterium oxide– D_2O) under convenient temperature and concentration conditions. The basic units of these materials are anisotropic micelles [2]. The uniaxial nematic phases have been shown to be oblate (discotic) and prolate (calamitic) micellar aggregates dispersed in water. Along the years, this phase diagram has been studied by several authors [3–14], their focus being mainly the investigation of optical and elastic parameters near the $I_{RE}-N_D - N_B - N_C - I$ or the $I_{RE} - N_D (N_C) - I$ phase transitions. Nevertheless, the reentrant discotic nematic–biaxial nematic phase transition has not been further investigated although its occurrence is expected in the phase diagram Saupe [1]. In this way, we present an experimental study of the $N_D - N_B - N_D$ phase transitions by optical conoscopy [15,16] in a lyotropic mixture of potassium laurate, decanol and D_2O .

The optical conoscopy has been used as a suitable tool to discriminate between uniaxial and biaxial liquid crystal phases. The interference figure produced by this optical technique, in a homeotropic configuration as the uniaxial N_D phase is known, as the Maltese cross and the arms of the cross are the isogyres. When the N_D sample is rotated between crossed polarizers, the interference pattern does not change, which is an optical characteristic of this uniaxial material. Otherwise, for a biaxial N_B phase, the isogyres open when the sample is rotated, which is the fact used to identify the biaxial phase [1,17,18]. In this work, these interference figures of uniaxial and biaxial nematic phases are presented and discussed near the $N_D - N_B - N_D$ phase transitions. The N_B phase is clearly identified between two uniaxial nematic (N_D) phases and their respective transition points are determined by means of image processing [10,22]. The optical sign of these uniaxial and biaxial nematic phases is also discussed, confirming the existence of the reentrant discotic nematic–biaxial nematic phase transition.

2. Fundamentals

The discotic nematic (N_D) and the biaxial nematic (N_B) phases studied in this work are observed in a phase diagram line [1] for a lyotropic mixture (concentration in weight percent) of potassium laurate (KL:25.80), decanol (DeOH:6.24) and deuterium oxide (D_2O :67.96). The KL was synthesized from lauric acid via neutralization with potassium hydroxide and was further purified by recrystallization with ethanol several times in the laboratory, DeOH and D_2O are commercially available and were obtained from Aldrich. The N_D and the N_B phases are characterized by means of optical microscopy, digital image processing and optical conoscopy techniques. The phase

* Corresponding author.

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



Short Communication

Conoscopic image of a biaxial negative nematic phase in a potassium laurate–decanol– D_2O mixtureW.S. Braga^{a,b}, O.R. Santos^{a,b}, D.D. Luders^a, A.R. Sampaio^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 1 April 2013

Accepted 3 May 2013

Available online 28 June 2013

Keywords:

Conoscopic image

Discotic nematic

Biaxial positive nematic

Biaxial negative nematic

Calamitic nematic

ABSTRACT

The discotic nematic (N_D)–biaxial nematic (N_B)–calamitic nematic (N_C) phase transitions are studied in a potassium laurate–decanol– D_2O mixture by optical conoscopy. The N_D^+ (N_C^-) phase is uniaxial positive (negative) as expected. Nevertheless, inside the biaxial range, beyond the known biaxial positive (N_B^+) nematic phase we have also found a biaxial negative (N_B^-) nematic phase optically characterized through conoscopic images. A transition point from a N_B^+ to a N_B^- configuration is determined and discussed in this work.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The occurrence of a biaxial nematic phase (N_B) between the discotic (N_D) and calamitic (N_C) nematic phases was reported by Yu and Saupé a long time ago [1] in a phase diagram from the potassium laurate, 1-decanol and D_2O mixtures. The nematic phases are bordered by two isotropic phases: a reentrant isotropic (I_{RE}) at low temperatures and the expected isotropic phase (I) at high temperatures. The basic units of these lyotropic materials are anisotropic micelles [2]. In addition, the N_D and N_C uniaxial nematic phases have been shown to be oblate and prolate micellar aggregates dispersed in a solvent (usually D_2O), respectively [2]. This is one of the most important phase diagrams of lyotropic nematics, which has attracted the interest of several researchers [3–16]. Their focus has been mainly on the possibility of reentrant isotropic and biaxial nematic occurring. The biaxial nematic phase appears to be an intermediate phase along the border between the two uniaxial nematic ones. Consequently, we can suppose that the temperature development of the biaxial phase would exhibit a temperature dependent geometrical structure transiting from a discotic predominant shape to a calamitic predominant shape. In this article, this micellar geometrical transformation is studied through optical conoscopy.

The optical conoscopy [17,18] has been used as a suitable tool to discriminate between uniaxial nematic and biaxial smectic liquid crystal phases [19] and later between the $N_D - N_B$ phase transition by Yu and Saupé [1]. Recently it has been applied in the study of molecular reorientation and optic axis of a nematic phase caused by thermal

expansion [20]. The interference figure (conoscopic image) produced by this optical technique in a homeotropic configuration of the N_D phase (Fig. 1(a)) is known as the Maltese cross and the arms of the cross are the isogyres. In this case, when the N_D sample is rotated between crossed polarizers, the interference pattern does not change, which is an optical characteristic of this uniaxial N_D phase [1,21]. The conoscopic image observed for a uniaxial sample in a planar configuration as the N_C phase between crossed polarizers occupies almost the entire field of view in the focal plane of the objective and consists of a very broad, fuzzy isogyre cross. In this way, when the N_C sample is rotated by a small angle, the isogyre splits and quickly leaves the optical microscopic field of view [17,18].

On the other hand, for the biaxial medium, the isogyres open when the sample is rotated from the 0° position. This experimental observation has been used to identify the biaxial liquid crystal phases [1,19,21,22]. The optical sign of uniaxial and biaxial phases can be determined through this technique by inserting a gypsum plate into the optical path of the polarized light microscope [17,18]. In this work, the conoscopic images of uniaxial and biaxial nematic phases are presented and discussed near the $N_D - N_B - N_C$ phase transitions. The N_D^+ (N_C^-) phase is uniaxial positive (negative) as expected. However, the optical conoscopy results show that the N_B phase can be not only optically positive (N_B^+) as reported in the literature [1]. The occurrence of a biaxial negative (N_B^-) nematic phase, evidenced recently [15], is optically characterized here for the first time by conoscopic image in a lyotropic mixture of potassium laurate, decanol and D_2O . In addition, their respective transition points are determined by means of image processing [7,23]. In this context, our experimental results are discussed.

* Corresponding author. Tel.: +55 44 3263 4623.

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



Short Communication

Study of optical conoscopy in uniaxial and biaxial nematic lyotropic phases

O.R. Santos^{a,b}, W.S. Braga^{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 24 February 2014

Received in revised form 9 April 2014

Accepted 5 May 2014

Available online 14 May 2014

Keywords:

Uniaxial nematic

Positive biaxial nematic

Negative biaxial nematic

Induced biaxial nematic

ABSTRACT

The calamitic nematic (N_C)–biaxial nematic (N_B)–discotic nematic (N_D) phase transitions are studied in a potassium laurate–decanol–potassium sulfate and water mixture by optical conoscopy. The N_C^- (N_D^+) phase is uniaxially negative (positive) as expected. A biaxial negative (N_B^-) nematic phase is optically characterized and confirmed through conosopic image, inside the biaxial range, beyond the known biaxial positive (N_B^+) nematic phase. Conoscopic image of a biaxial nematic induced by material flow from N_D^+ phase is investigated and discussed in this work.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The biaxial nematic phase (N_B) between the discotic (N_D) and calamitic (N_C) nematic phases can be found in a phase diagram line from the potassium laurate (KL), decanol (DeOH) and D_2O mixtures reported by Yu and Saupe a long time ago [1]. The basic units of these lyotropic materials are anisotropic micelles [2]. In addition, it has been shown that micellar shape anisotropy with oblate (prolate) aggregates dispersed in water is characteristics which predominate in the N_D (N_C) phase [2]. Furthermore, it is important to mention that the nature of the micellar shape configuration of the biaxial nematic range is still an open question in the literature [3]. This sequence of nematic phases has recently been studied through optical conoscopy [4]. The N_D^+ (N_C^-) phase is uniaxial positive (negative) as expected. However, the optical conoscopy results have shown that the N_B phase can be other than optically positive (N_B^+) as reported in the literature [1,5]. The occurrence of a biaxial negative (N_B^-) nematic phase, between the N_B^+ and N_C^- phases, was optically characterized by conosopic image in this lyotropic mixture [4]. On the other hand, the N_C^- – N_B^- – N_D^+ phase sequence was provided in the phase diagram obtained from the KL, DeOH, potassium sulfate (K_2SO_4) and water mixture [6]. Note that the N_B phase is now bordered by the N_C (at low temperatures) and N_D (at high temperatures) uniaxial nematic phases. This important sequence of uniaxial and biaxial nematic phases is investigated here through optical conoscopy.

The optical conoscopy [7,8] has been used as a suitable tool to discriminate between uniaxial and biaxial liquid crystal phases [1,4,5,9,10]. The conosopic image produced by this optical technique in a homeotropic configuration of the N_D phase is known as the Maltese cross and the arms of the cross are the isogyres. In this case, when the N_D sample is rotated between crossed polarizers, the conosopic image pattern does not change, which is an optical characteristic of this uniaxial N_D phase [1,5]. The conosopic image observed for a uniaxial sample in a planar configuration, such as the N_C phase between crossed polarizers, occupies almost the entire field of vision in the focal plane of the objective and consists of a very broad, fuzzy isogyres cross. In this way, when the N_C sample is rotated by a small angle, the isogyre splits and quickly leaves the optical microscopic field of vision [4,7,8].

The isogyres open when the biaxial sample in thermal equilibrium is rotated from the 0° position. This experimental observation has been used to identify the biaxial liquid crystal phases [1,9,5,10]. The opening of isogyres in uniaxial nematic subjected to thermal gradient with a given heating rate has also been observed [11,12]. The conosopic image, apparently biaxial, returns to a uniaxial configuration when the sample acquires thermal equilibrium [11,12]. Similar investigation which focused on N_D phase is also performed. The conosopic images of uniaxial and biaxial nematic phases near the N_C^- – N_B^- – N_D^+ phase transitions are presented and discussed. The optical sign of uniaxial and biaxial phases is also investigated through this technique by placing a gypsum plate into the optical path of the polarized light microscope [7,8]. The N_C^- (N_D^+) and N_B^+ phases are uniaxial negative (positive) and biaxial positive as expected, respectively. In addition, the optical conoscopy results confirm the occurrence of a biaxial negative (N_B^-)

* Corresponding author.

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



Short Communication

Conoscopic image of an induced biaxial nematic lyotropic phase

O.R. Santos^{a,b}, W.S. Braga^{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, Av. 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, Paraná, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 September 2014

Accepted 17 October 2014

Available online 28 October 2014

Keywords:

Uniaxial discotic nematic

Positive biaxial nematic

Thermal gradient

Induced biaxial nematic

ABSTRACT

Recently, it has been shown by Lavrentovich and co-workers that when a uniaxial nematic thermotropic is subjected to a thermal expansion, the resulting fluid flow can create textures that produce conoscopic images similar to those used to characterize biaxial samples. This work aims to provoke a thermal expansion in a uniaxial discotic nematic lyotropic and compare the resulting conoscopic image with the one obtained in a biaxial nematic phase widely known in lyotropic materials. Our experimental results show that they are perfectly distinguishable; the thermal expansion really leads to a biaxial nematic conoscopic image, but the orientation of the optical axes is rotated by 90°.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Lavrentovich and co-workers [1,2] have observed that a thermal expansion of a uniaxial nematic (N) thermotropic sample can cause a fluid flow induced reorientation of the molecules with the appearance of a secondary optical axis that, when optical conoscopic measurements are made, produce conoscopic images similar to the one of a biaxial nematic phase. The conoscopic image, apparently biaxial, returns to a uniaxial nematic configuration when the thermal gradient and material flow disappear and the nematic sample acquires the thermal equilibrium. That is, the system remains intrinsically uniaxial nematic. In addition, the phase biaxiality can be induced either by the boundary conditions of the cell material or by external fields [3–5]. In this lyotropic material, we will study the conoscopic images of a uniaxial discotic nematic lyotropic phase (N_D) subject to a thermal gradient while the temperature is changed with a cooling rate. The flow-induced reorientation of the micelles causes opening of conoscopic isogyres in a transient state similar to that reported for uniaxial nematic thermotropic [2,6]. The transient state will be named as an induced biaxial nematic phase (N_B^i). The conoscopic image and the optical signal of the N_B^i phase are determined and compared with the biaxial nematic phase (N_B) obtained from the phase diagram reported by Yu and Saupe [7]. As we shall see, there are differences that allow a clear distinction between them. In addition, N_D and N_B^i nematic textures are also investigated by means of image processing [8,9]. The transient state domain, between aligned N_D phases, caused by the material flow is clearly identified by this optical technique. In this context, our experimental results are presented and discussed.

2. Fundamentals

The uniaxial discotic nematic (N_D) phase between the reentrant isotropic (I_{RE}) and isotropic (I) phases investigated here is obtained in a phase diagram line [7] of a lyotropic mixture (concentration in weight percent) of potassium laurate (KL : 25.60), decanol ($DeOH$: 6.24) and heavy water (D_2O : 68.16). The KL was synthesized from lauric acid via neutralization with potassium hydroxide and further purified by being recrystallized with ethanol several times in the laboratory; $DeOH$ and D_2O are commercially available and were obtained from Aldrich. The phase sequence, characterized by means of optical microscopy, digital image processing and optical microscopy techniques, is determined as following: $I_{RE} - N_D$ (12.53 °C) and $N_D - I$ (43.38 °C). The nematic sample was prepared in sealed glass cells. 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 largest surface of the sample holder. It is important to emphasize that the N_D phase presents positive optical birefringence and negative anisotropy of diamagnetic susceptibility [7,11–13]. Homeotropic alignment of the N_D phase is obtained by a magnetic field (~ 1 T) parallel to the 1-axis combined with rotations of the nematic sample around the 3-axis [4,14]. The N_D phase subjected to thermal gradient with a cooling rate is then studied through the optical microscopy technique.

We remember that optical microscopy [15,16] has been used as a suitable tool to discriminate between uniaxial and biaxial liquid crystal materials [7,17]. The optical microscopy is obtained inserting an Amici-Bertrand lens positioned in the optical system of the polarized light microscope. The conoscopic image produced by this optical technique in a homeotropic configuration of the N_D phase is known as the Maltese cross and the arms of the cross are its isogyres. Its center is called the melatope, corresponding to the optical axis. In this way, when the N_D

* Corresponding author.

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

Biaxial phase and coexistence of the two uniaxial nematic phases in the system sodium dodecyl sulphate–decanol–D₂O

L.Q. Amaral^{a,*}, O.R. Santos^{b,c}, W.S. Braga^{b,c}, N.M. Kimura^c and A.J. Palangana^c

^aInstituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil; ^bDepartamento de Física, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Brazil; ^cDepartamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brazil

(Received 9 August 2014; accepted 18 October 2014)

The system sodium dodecyl sulphate (SDS)/decanol (DeOH)/water presents, with temperature increase, an unusual phase transition between a stable biaxial phase and a coexistence region of the two uniaxial nematic phases (discotic N_D + cylindrical N_C). This has been detected previously by several methods for a sample with water/SDS molar ratio $M_w = 36$. Here, this system is investigated changing the ratio M_w to 32, where previously the coexistence region was reported after a discotic N_D phase, without the biaxial phase. We report now the existence of a biaxial N_B in the temperature range of ~2°C, defining for both values of M_w and the phase sequence as N_B – (N_D + N_C) – N_C. The change in temperature is followed by conoscopic and orthoscopic optical techniques and also analysed through the curve obtained by the technique of digital image processing of the textures, which reveals a continuous transition N_D – N_B – (N_D + N_C). While the biaxial phase is stable for at least 10 hours, in a reproducible way, the coexistence region evolves with time, and drops of the discotic phase grow immersed in a N_C matrix. Results are explained in terms of recent theories dealing with stabilisation of mixtures of cylinders and discs.

Keywords: uniaxial lyotropic nematic; biaxial lyotropic nematic; conoscopy; digital image processing; phase coexistence

1. Introduction

Sodium dodecyl sulphate (SDS) in water solution was well studied in lyotropic phases with long range order, since the 1960s,[1] but the discovery of the nematic domain in the SDS system was made by a group in São Paulo, Brazil, in the end of the 1980s,[2,3] after the discovery of the nematic biaxial phase with potassium laurate (KL).[4] The dependence of the SDS phase diagram on the molar ratios [decanol]/[SDS] = M_d and [water]/[SDS] = M_w was stressed.[3] For $M_w = 45$, there is a sharp first-order transition between the discotic (N_D) and the cylindrical (N_C) nematic phases at $M_d \sim 0.38$.[3,5]

Existence of biaxial islands immersed in coexistence regions of the two uniaxial nematic phases in the lyotropic system SDS/D₂O/decanol (DeOH) has been later discovered in studies with ²H NMR (nuclear magnetic resonance spectroscopy of deuterium) made by Quist in Lund, Sweden,[6] about 20 years ago. But the behaviour of this system was quite different from that of the one discovered by Saupé in the KL/D₂O/DeOH system, which showed the biaxial phase between the two uniaxial phases, with second-order transitions, a predicted behaviour, although inexistent among thermotropic liquid crystals.[7,8] No explanation existed for the reported phase diagram of the SDS system, which indicated first-order transitions,

common in the complex phase diagrams of lyotropic systems. The biaxial islands immersed in a coexistence region N_C + N_D, signature of a first-order transition, have been found in specific molar regions of the SDS phase diagram.[6] A review on the micelles forming biaxial lyotropic nematic phases, focused on the indication of changes in micellar form, was published by one of us in the volume dedicated to Saupé.[9]

Figure 1 gives an adaptation of the SDS phase diagrams from literature, including the biaxial islands reported by Quist.[6] Figure 1(a) is a conventional ternary phase diagram of H₂O/SDS/DeOH, at 25°C, showing the isotropic I (made by spherical micelles), hexagonal H_α (made of cylindrical micelles with two-dimensional order) and lamellar L_α (bilayers with one-dimensional order) domains defined by Ekwall [1] and the nematic domain obtained by Amaral [3] and Quist. [6]. Lyotropic uniaxial nematic phases are made of finite micelles, N_C phase of prolate form and N_D phase of oblate form; the biaxial N_B phase is subject to debates. Results obtained with partially deuterated samples were transformed by Quist in wt% as if obtained with water, to make the comparison possible.[6] Figure 1(b) is a phase diagram in the function of molar ratio D₂O/SDS (called M_w in this article), varying the temperature, for a fixed DeOH/SDS molar ratio 0.324.

*Corresponding author. Email: amaral@if.usp.br

an international journal of science and technology

Liquid Crystals

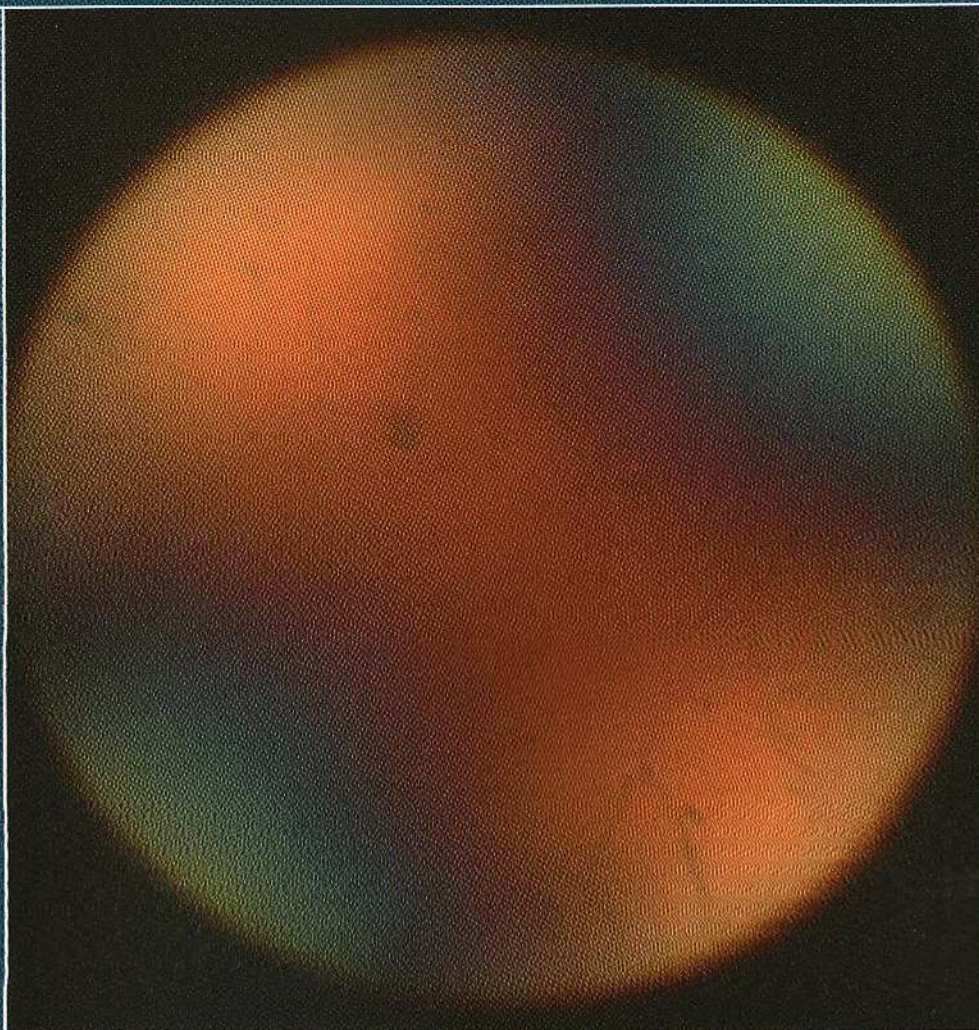


Image provided by L.Q. Amaral, O.R. Santos,
W.S. Braga, N.M. Kimura and A.J. Palangana
*Biaxial phase and coexistence of the two uniaxial
nematic phases in the system sodium
dodecyl sulphate-decanol-D₂O*
pp. 240–247

Editor: Corrie T. Imrie



Taylor & Francis
Taylor & Francis Group



Recognized by the European Physical Society

Uniaxial and Biaxial Nematic Phases in Sodium Dodecyl Sulphate - Decanol - D₂O Mixtures. An Optical Conoscopy Study

O. R. SANTOS,^{1,2} W. S. BRAGA,^{1,2} N. M. KIMURA,¹
A. J. PALANGANA,¹ AND L. Q. AMARAL^{3,*}

¹Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brazil

²Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, Brazil

³Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brazil

The system SDS/decanol/water is investigated by polarized optical microscopy. A reported biaxial island is here confirmed by conoscopy, in the temperature interval 20° C to 26° C. Coexistence regions of the two uniaxial nematic phases (discotic N_D + cylindrical N_C) are also confirmed, in different temperature intervals. While the biaxial phase is stable for at least 10 hours, in a reproducible way, along the same time the coexistence region evolves with time, and drops of the discotic phase grow immersed in a N_C matrix. Results are explained in terms of recent theories dealing with stabilization of mixtures of cylinders and discs.

Keywords uniaxial lyotropic nematic; biaxial lyotropic nematic; conoscopy; mixtures

Introduction

Phase diagrams of lyotropic liquid crystals made of amphiphile and water were defined several decades ago [1, 2], and usually display hexagonal and lamellar phases. Their structures differ essentially from that of thermotropic liquid crystals because the building blocks are not the individual molecules, but micellar aggregates which change size and symmetry as a function of concentration, under influence of the hydrophobic effect and the interactions with water. Lyotropic nematic phases often occur with addition of additives (co-surfactant and/or salts) and appear usually in small ranges of the very complex ternary or quaternary phase diagrams, and the director may orient parallel or perpendicular to magnetic fields [3].

The discovery of a biaxial nematic phase N_B inserted between the two uniaxial nematic phases (cylindrical N_C and discotic N_D) on a specific lyotropic system made of potassium laurate (KL), decanol and heavy water [4] lead to long lasting interest by physicists, due to the puzzle of the second order phase transitions as a function of temperature, inexistent

*Address correspondence to L. Q. Amaral, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318, 05314-970, São Paulo, SP, Brazil. Email: amaral@if.usp.br

Color versions of one or more of the figures in the article can be found online at www.tandfonline.com/gmcl.

Refractive index measurements in uniaxial and biaxial lyotropic nematic phases

W.S. Braga^{1,2}, O.R. Santos^{1,2}, D.D. Luders¹, N.M.

Kimura¹, A.R. Sampaio¹, M. Simões³ 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.*

³*Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina,
Campus Universitário, 86051-990, Londrina, Paraná, Brazil.*

Abstract

The calamitic (N_C) and discotic (N_D) uniaxial nematic phases are characterized by an order parameter which is a second-rank, symmetric, traceless tensor with two different eigenvalues and other three in the biaxial nematic (N_B) phase. The optical characterization of these uniaxial and biaxial nematic phases requires the measurements of two and three refractive indices, respectively. These optical parameters were determined near the $N_C - N_B - N_D$ phase transitions in a lyotropic mixture of potassium laurate, decanol, potassium sulphate and water. Biaxial negative (N_B^-) and biaxial positive (N_B^+) nematic phases are characterized from refractive index data and confirmed via conoscopic images. Image processing of these nematic textures are also presented and discussed.

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

*Electronic address: palanga@dfi.uem.br

Universality in the nematic lyotropic phase space

D.D. Luders², O.R. Santos^{2,3}, W.S. Braga^{2,3}, A.R. Sampaio², N.M. Kimura², A.J. Palangana² and M. Simões^{1*}.

¹*Departamento de Física,
Universidade Estadual de Londrina,
Campus Universitário,
86051-990 - Londrina, PR, Brazil.*

²*Departamento de Física,
Universidade Estadual de Maringá,
Av. Colombo, 5790,
87020-900 - Maringá, PR, Brazil.*

³*Universidade Tecnológica Federal do Paraná,
Campus Campo Mourão, 87301-006,
Campo Mourão, Paraná, Brazil.*

Abstract

Here, we propose that some aspects of the phase diagram of nematic lyotropic materials can be put in a universal form. We will show that a simple combination of the order parameter invariants in the uniaxial and biaxial nematic phase is enough to reveal the existence of a singular and unique phase space topology, which is common to all nematic lyotropic system. This universal lyotropic topology lies fused with individual properties of the specific compound in the nematic phase space. As an application, we will use these concepts on the lyotropic mixture of potassium laurate, decanol and heavy water to exemplify the occurrence of these universal phase space properties on nematic lyotropic materials.

*simoes@uel.br

PACS numbers: 61.30.-v, 42.65.Jx

ANEXO B – TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO OU EVENTOS CIENTÍFICOS

[1] An Optical Conoscopy Study in Uniaxial and Biaxial Nematic Phases - 24th International Liquid Crystal Conference - *ILCC* 2012 - University of Mainz. Mainz/German.

[2] Uniaxial and biaxial nematic phases in sodium dodecyl sulphate - decanol - D_2O lyotropic mixtures. An optical conoscopy study - 12th European Conference on Liquid Crystals, *ECLC* – 2013. Rhodes/Greece.

[3] Conoscopic image of a biaxial negative nematic phase in a potassium laurate-decanol- D_2O -mixture. 12th European Conference on Liquid Crystals, *ECLC* – 2013. Rhodes/Greece.

[4] Uniaxial and biaxial nematic phases in sodium dodecyl sulphate - decanol - D_2O lyotropic mixtures. An optical conoscopy study. 9th Ibero-American Workshop on Complex Fluids and 2nd Italian-Brazilian Workshop on Liquid Crystals 2013. UFAL/Maceió.

[5] Refractive index measurements in a biaxial nematic lyotropic phase. I Workshop Norte-Paranaense de Fluidos Complexos 2013. UEM/Maringá.

[6] Conoscopic image of a biaxial negative nematic phase in a potassium laurate - decanol - D_2O - mixture. I Workshop Norte - Paranaense de Fluidos Complexos 2013. UEM/Maringá.

[7] Conoscopic image of a biaxial nematic phase in a sodium decyl sulfate - decanol - D_2O mixture. 13th European Conference on Liquid Crystals. University of Manchester. Manchester/UK.

[8] Biaxial nematic phase and coexistence of the two uniaxial nematic phases in lyotropic liquid crystals. *XXXVIII ENFMC* Brazilian Physical Society Meeting 2015. Foz do Iguaçu PR.

[9] Biaxial nematic phase and coexistence of the two uniaxial nematic phases in lyotropic liquid crystals. 10th Ibero-American Workshop on Complex Fluids and Their Applications 2015. Florianópolis SC.