UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-IFUSP

305M810T1789

ESTUDO DA MESOFASE LIOTRÓPICA NA FASE N_c SUBMETIDA A CAMPO
MAGNÉTICO: DETERMINAÇÃO DE K_s E χ_a E GERAÇÃO DE INSTABILIDADES
HIDRODINÂMICAS.

Antonio José Palangana

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto
de Física da Universidade de São Paulo

Orientador: Prof. Dr. Antonio Martins Figueiredo Neto

Defesa: 28/06/91

São Paulo

1991

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Palangana, Antonio José

Estudo da mesofase liotrópica na fase N_C submetida a campo magnético e a gradiente térmico: determinação de K_3 e X_a e geração de instabilidades hidrodinâmicas São Paulo, 1991.

Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento de Física Experimental
Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Orientador: Prof. Dr. Antonio Martins Figueiredo Neto

Unitermos: 1. Cristais líquidos liotrópicos; 2. Medidas de constantes elásticas e anisotropia de susceptibilidade diamagnética; 3. Instabilidades térmicas.

USP/IF/SBI - 19/91

AGRADECIMENTOS

À Universidade Estadual de Maringá;

Ao Instituto de Física da USP;

À CAPES;

Ao Professor Dr. A. M. Figueiredo Neto, pela orientação e atenção dispensada durante a realização deste trabalho;

Ao colaborador e amigo Jerome, pelo interesse e participação ativa na segunda fase do trabalho;

Ao amigo T.Kroin, pelas discussões profícuas e construtivas;

Aos Professores Drs. E.Dubois-Violette, G. Durand, e C.S.O. Yokoi, pelas valiosas sugestões;

Aos Professores Drs. L.Q. Amaral e J.A. Vanin, pela concessão dos laboratórios de cristalografia e química, respectivamente;

Ao Professor Dr. S. Jayaraman, que me introduziu em cristal líquido;

Aos técnicos dos laboratórios de ótica de cristais líquidos, cristalografia, oficina, eletrônica e química, pelo apoio instrumental;

Aos colegas de grupo de ótica de cristais líquidos e cristalografia do IFUSP, pela colaboração;

A todos que colaboraram neste trabalho;

Aos meus Pais, pelo incentivo.

À Isilda e aos nossos
filhos, Denis e Felipe.

R E S U M O

No presente trabalho foram estudadas, inicialmente, distorções periódicas "bend" provocadas por campo magnético em amostra nemática calamítica da mistura: decilsulfato de sódio, decanol e água. Com base na teoria elástica contínua, medidas do comprimento de onda das distorções periódicas permitiram obter a razão K_9/χ_a em função da temperatura, onde K_9 é a constante elástica de "bend" e χ_a a anisotropia de susceptibilidade diamagnética. Em seguida, amostras nemáticas foram dopadas com ferrofluido em diferentes concentrações, o que possibilitou, através da comparação entre os resultados (com e sem o "doping"), determinar χ_a e K_9 , respectivamente.

Num segundo momento, a mesofase nemática calamítica obtida da mistura liotrópica de laurato de potássio, decanol e água, é submetida a gradiente térmico vertical em configuração planar. Uma nova instabilidade térmica foi observada evidenciando uma estrutura de rolos com os seus eixos perpendiculares à configuração inicial do diretor. O comprimento de onda da instabilidade tem valores em torno de 10 vezes menores que a espessura da amostra. A instabilidade, cujo processo de formação e relaxação é estudado, aparece com a

diminuição do gradiente térmico próximo à transição de fase nemático-isotrópica. Considerando-se estes fatos, sugere-se um mecanismo em função da variação das dimensões dos objetos micelares com a temperatura.

ABSTRACT

In this work were primarily studied the periodic distortions "bend" provoked by magnetic field on calamitic nematic sample of the mixture: sodium decylsulfate, decanol and water. Based on the continuum elastic theory, measures of the wave length of periodic distortions permitted to obtain the ratio K_9/χ_a in function of the temperature, where k_9 is the elastic constant of "bend" and χ_a the anisotropic of diamagnetic susceptibility. Afterwards, nematic samples were doped with ferrofluid in different concentrations, which made possible, through a comparison between the results (with and without the "doping"), to determine χ_a and K_9 respectively.

In a second moment, the calamitic nematic mesophase obtained from the liotropic mixture of potassium laurate, decanol and water is submitted to a vertical thermic gradient in plane configuration. A new thermic instability was observed showing evidences of a roll structure with its perpendicular axis to the initial configuration of the director. The length of the instability wave has values around ten times smaller than the thickness of the sample. The instability, whose

process of formation with the decrease of the thermic gradient next to the transition of isotropic-nematic phase. Considering these facts, we would suggest a mechanism related to the variation of the micelar objects dimensions in function of the temperature.

I N D I C E

RESUMO

ABSTRACT

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I.1 - Cristais líquidos	1
I.1.1 - Mesofases termotrópicas	2
I.1.2 - Mesofases liotrópicas	2
I.1.2.1 - Mesofases nemáticas	4
I.2 - Constantes elásticas dos cristais líquidos	7
I.3 - Instabilidade Térmica em Cristais Líquidos	9
I.4 - Objetivos	11

CAPÍTULO II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

II.1 - Ordem orientacional em nemático uniaxial	14
II.1.1 - Transição de fase em cristais líquidos	17
II.2 - Teoria elástica contínua	20
II.3 - Distorção "bend" do diretor	23
II.3.1 - Ferrofluidos	27

II.4 - Instabilidade térmica em nemático termotrópico uniaxial	30
--	----

CAPÍTULO III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III.1 - Microscopia ótica de luz polarizada	42
III.2 - Arranjo experimental - Distorção "bend"	43
III.3 - Conoscopia laser	45
III.3.1 - A propagação da luz num meio anisotrópico ...	47
III.3.2 - Arranjo experimental - Conoscopia laser	53
III.4 - Arranjo experimental - Instabilidade térmica	54
III.5 - Sistemas liotrópicos estudados	57

CAPÍTULO IV - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

IV.1 - Distorção "bend" em nemático liotrópico	61
IV.1.1 - Medidas de K_9/χ_a em função da temperatura	64
IV.1.2 - Determinação de K_9 e χ_a	73
IV.2 - Instabilidade térmica em nemático liotrópico	80
IV.2.1 - Diagrama de fase no plano $(\Delta T^*, \gamma)$	85

IV.2.2 - Processo de relaxação do diretor	89
IV.2.2.1 - Medidas da Birrefringência ótica	92
IV.2.2.2 - Configuração do diretor	95
IV.2.3 - Movimento de partículas de poliestireno na amostra	101
IV.2.4 - O mecanismo da instabilidade	105
 <u>CAPÍTULO V - CONCLUSÕES</u>	107
 <u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	110
 APÊNDICE I - Modelo de três camadas birrefringentes	115
 APÊNDICE II - Listagem do programa computacional	122
 ANEXO I - Artigos	125

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I.1. Cristais líquidos

A denominação cristal líquido deve-se ao Prof. Otto Lehmann¹, que confirmou experiências pioneiras realizadas no final do século passado pelo botânico austríaco Friedrich Reinitzer², com referência a determinadas substâncias orgânicas, que durante a transição sólido-líquido isotrópico apresentavam fases intermediárias³ (ou mesofases), a temperaturas bem definidas. Estas mesofases apresentam anisotropias em suas propriedades óticas, elétricas e magnéticas semelhantemente aos sólidos cristalinos, além da fluidez característica dos líquidos convencionais⁴. Entretanto, a existência de fases intermediárias não é uma característica exclusiva dos cristais líquidos, uma vez que os sistemas conhecidos como cristais plásticos com moléculas em forma esferoidal (compactas em forma globular), também exibem fases intermediárias, tendo como característica fundamental a ordem posicional de longo alcance.

As mesofases líquido-cristalinas classificam-se em termotrópicas e liotrópicas⁴.

I.1.1 Mesofases termotrópicas

São, em geral, substâncias orgânicas, ou mistura homogênea delas, composta por moléculas fortemente anisotrópicas, longas e estreitas ou também em forma de discos. Os parâmetros relevantes nas transições de fase são fundamentalmente a temperatura e a pressão. Do ponto de vista de aplicações tecnológicas⁵, estes sistemas são largamente empregados na indústria eletro-ótica e na instrumentação de pesquisa científica ... etc.

I.1.2 Mesofases liotrópicas

São obtidas através de condições apropriadas de temperatura e concentração em sistemas formados por dois ou mais componentes que participam da solução soluto-solvente⁵, onde ao menos um é surfactante, que possui propriedades anfifílicas. As moléculas anfifílicas possuem uma cadeia parafínica não polar e uma região polar. O solvente comumente utilizado é a água ou a água deuterada. Com relação aos outros componentes, podem ser: sal, álcool ou até mesmo um outro surfactante.

Na presença do solvente e acima de uma

concentração micelar crítica⁶ (cmc), as moléculas anfifílicas agregam-se de forma particular recebendo a denominação de micelas. As micelas, constituídas pelos grupos polares do anfifílico e um núcleo hidrofóbico concentrado nas cadeias parafínicas, possuem uma região de afinidade com o solvente. Esta separação parcial entre anfifílico e solvente dá origem a uma grande variedade de estruturas, formando diversas mesofases liotrópicas, tendo como parâmetros fundamentais a concentração efetiva e a temperatura.

Os cristais líquidos foram originalmente classificados em 1922, por G. Friedel⁹, de acordo com suas propriedades estruturais e ordem molecular, em três classes: nemáticos, colestéricos e esméticos. Na realidade esta classificação refere-se, inicialmente, aos termotrópicos, uma vez que eram os sistemas até então conhecidos. Somente no final da década de 60 foram descobertos os sistemas liotrópicos⁷. Destes sistemas as mesofases tradicionalmente mais estudadas têm sido as nemáticas e as colestéricas, hexagonal e lamelar. É oportuno destacar que as mesofases colestéricas são obtidas das nemáticas introduzindo no sistema liotrópico uma molécula quiral. Estes novos sistemas, aliados à possibilidade de aplicações tecnológicas concretas, por parte dos termotrópicos, despertaram o interesse no estudo desses materiais, tanto do

ponto de vista teórico quanto do experimental.

Por outro lado ,as mesofases liotrópicas, apesar de serem diferentes das termotrópicas, quanto à natureza e aos processos de obtenção, tiveram identificadas algumas similaridades em suas propriedades. Neste sentido as teorias moleculares podem ser aplicadas, sem distinção , a ambas as mesofases ,considerando apenas as peculiaridades de cada sistema. No presente trabalho discutiremos somente as mesofases nemáticas liotrópicas. Um tratamento mais completo com relação às diferentes mesofases liotrópicas e termotrópicas tem sido apresentado por diversos autores^{4,5,8}.

I.1.2.1 Mesofases nemáticas

A palavra nemática é de origem grega e significa filamento. G. Friedel⁸, observando a textura desta mesofase , em microscópio ótico , percebeu que a mesma apresentava defeitos semelhantes a filetes, denominando - a nemática. Do ponto de vista da estrutura molecular , esta mesofase apresenta ordem orientacional de longo alcance, onde as moléculas em média orientam-se paralelas umas em relação às outras. Macroscopicamente uma direção preferencial é então determinada e

descrita por um vetor unitário $\vec{n}$ (o diretor da fase) que, em cada ponto do meio nemático uniaxial determina a direção local do eixo preferencial. Em torno dessa direção há simetria rotacional, o que caracteriza a uniaxialidade desta mesofase. Entretanto , não existe correlação posicional de longo alcance dos centros de massa das moléculas , o que determina a fluidez da fase nemática.

As mesofases nemáticas liotrópicas foram descobertas por K. D. Lawson e T. J. Flautt⁷, numa mistura composta por água, surfactante, sal e álcool. As características apresentadas eram muito semelhantes às nemáticas termotrópicas, principalmente em termos de orientação, quando em presença de campo magnético, e textura, quando observada em microscópio ótico. Da semelhança surgiu a denominação nemático liotrópico⁹. Em seguida novos diagramas de fases foram investigados e diversos pesquisadores contribuíram na caracterização e identificação de novas fases liotrópicas^{8,10}. Para isso, utilizaram diferentes técnicas experimentais. Duas mesofases nemáticas uniaxiais liotrópicas foram inicialmente classificadas⁹, a partir do sinal da anisotropia de susceptibilidade diamagnética do cristal líquido (χ_a) . Tais mesofases foram denominadas : tipo I, que apresenta χ_a positivo, com o diretor da mesofase orientando - se paralelamente ao campo

aplicado; tipo II possui χ_a negativo, isto significa que na interação magnética orienta-se com $\vec{n}$ perpendicular ao campo magnético.

Após terem sido estabelecidas estas mesofases nemáticas, F. Fujiwara e colaboradores¹¹ usando - a técnica de ressonância magnética nuclear-RMN e considerações de simetria das mesofases uniaxiais, propuseram que as micelas na fase tipo I fossem cilindros e as do tipo II discos. Estas formas de micelas se mostravam , até então , consistentes com a anisotropia de susceptibilidade diamagnética das cadeias carbônicas, reveladas por RMN. Neste momento, a atenção de pesquisadores se volta , em grande parte , para a busca de uma melhor compreensão sobre a natureza destes objetos, e diversos trabalhos foram publicados neste sentido. J. Charvolin e colaboradores¹² , utilizando a técnica de difração de raios-x, identificaram os agregados micelares das fases tipo I como sendo elipsóides prolatos e na fase tipo II elipsóides oblatos, classificando-as em nemática calamítica (N_c) e nemática discótica (N_d), respectivamente. É importante ressaltar que, com este procedimento experimental, a estrutura da micela foi considerada estática, ignorando, portanto , seus efeitos de flutuação de orientação, o que na realidade é um fator limitante quanto à real estrutura observada.

Com a descoberta da fase nemática biaxial¹⁰, situada originalmente entre as duas nemáticas uniaxiais, experiências importantes¹³, próximas à transição de fase, foram realizadas. Os resultados destes experimentos estabeleceram a natureza de segunda ordem para as transições de fase uniaxial-biaxial. Como se sabe, estes estudos mostraram um comprimento¹⁴ de correlação maior que as dimensões micelares.

Estes resultados experimentais foram considerados por A.M.Figueiredo Neto¹⁵ e colaboradores no questionamento da forma estrutural da micela, até então estabelecida, propondo uma ordem pseudo-lamelar para as fases nemáticas, com objeto estrutural básico (micela) intrinsecamente biaxial. Segundo este modelo de micela, as flutuações de orientação em torno dos eixos ortogonais no espaço determinam as três fases nemáticas conhecidas. Um estudo mais detalhado, inclusive com a evolução histórica, desde as primeiras observações das fases nemáticas liotrópicas até os modelos atuais, é feito na referência 16.

I.2 Constantes elásticas dos cristais líquidos

O fenômeno de distorção do diretor está em geral associado à interação com as superfícies do porta-amostra, e/ou campos externos de diferentes naturezas. As propriedades

elásticas de um cristal líquido são determinadas pelas constantes elásticas (K_1 , K_2 , e K_3 : "splay", "twist" e "bend" respectivamente) de F.C. Frank¹⁷. Estas constantes estão associadas à natureza e à intensidade da interação intermolecular que determina a ordem orientacional nos sistemas líquido-cristalinos.

A importância do estudo desses parâmetros não se limita apenas à formulação de modelos teóricos que permitam entender a natureza desta interação, mas também por razões tecnológicas, uma vez que eles aparecem na descrição de praticamente todos os processos, onde a orientação do diretor pode ser controlada pela ação de campos externos¹⁸. Como exemplo citamos os dispositivos de mostradores com cristais líquidos termotrópicos.

Do ponto de vista experimental, medidas desses parâmetros têm sido realizadas por diferentes técnicas,^{17,19,20} basicamente para os sistemas termotrópicos, enquanto nos liotrópicos são poucos os dados existentes. Os valores até então encontrados na literatura foram determinados por E. Zhou e colaboradores²¹ na mesofase nemática discótica (N_d), da mistura de cloreto de decilamônia (DACl), cloreto de amônia (NH_4Cl) e água e T. Kroin²² para a fase N_c da mistura liotrópica (KL/ DeOH e água). Isto é ainda mais evidente no caso teórico. No

entanto, um modelo²³ mais recente, com base no potencial de interação de Lennard-Jones, fornece as constantes elásticas, com possibilidade , ao nosso ver , de ser aplicado aos sistemas liotrópicos.

I.3 Instabilidade térmica em cristais líquidos

O estudo da instabilidade térmica²⁴ em cristal líquido termotrópico (CLT) tem sido feito tanto do ponto de vista teórico, quanto experimental. O fato novo quando comparado à convecção clássica de Rayleigh-Bénard dos líquidos isotrópicos reside no mecanismo da instabilidade em CLT, que é dominado essencialmente pela existência do diretor. Essa instabilidade aparece devido à anisotropia de condutividade térmica $K_a > 0$, uma vez que o fluxo de calor não se mantém perpendicular às superfícies da amostra, desviando - se ao longo das moléculas. Nessas condições, regiões com gradientes de temperatura são estabelecidas e se movimentam para cima e para baixo ao longo do fluido. Sob a ação de forças viscosas, origina-se um torque viscoso que desestabiliza a estrutura. Neste sentido a convecção surge a partir de um limiar, cujos valores e sinais dos parâmetros térmicos dependem da configuração inicial do diretor,

como observado nas geometrias planar e homeotrópica, respectivamente²⁵.

O comprimento de onda dos rolos convectivos (λ) é aproximadamente duas vezes a espessura da amostra (d), como no caso isotrópico, ou seja; $qd = (2\pi/\lambda)d \sim \pi$. Por outro lado, em filmes finos, predomina o efeito desestabilizante da tensão superficial, que conduz à instabilidade de Bénard-Marangoni²⁶, onde o comprimento de onda dos rolos se aproxima também da espessura da amostra; $1,5 \leq qd \leq 3,01$. Num outro experimento realizado, por F.Longerg e R.B.Meyer²⁷, foi proposta uma nova versão da transição de Freedericksz, com uma estrutura complexa periódica "twist-splay", induzida em polímeros líquido-cristalinos, com comprimento de onda também em torno da espessura da amostra.

Em nemático liotrópico, um estudo experimental sobre instabilidade magnética, realizado por J.Charvolin²⁸ e colaboradores, revelou uma estrutura de rolos de tipo convectivo, com comprimentos de onda relacionados por : $10 \leq qd \leq 40$. Segundo os autores, essa estrutura está associada ao efeito "back-flow", induzido na amostra por flutuações de orientação das micelas na presença do campo magnético. Por outro lado, para valores da espessura da amostra superior a $10^2 \mu\text{m}$, o comprimento de onda dos rolos mostrou-se independente da

espessura da amostra. Em todos esses estudos as unidades básicas do fluido (moléculas ou micelas) foram consideradas como objetos rígidos.

Por outro lado, é importante ressaltar que, segundo nosso conhecimento, até o presente momento, não foram realizados estudos teórico-experimentais sobre instabilidades térmicas em cristais líquidos liotrópicos e, particularmente, para as mesofases nemáticas uniaxiais.

I.4 Objetivos

O processo de interação das mesofases líquido-cristalinas com campos externos constitui-se num instrumento de análise importante, uma vez que permite, em geral, investigar as propriedades físico-químicas desses materiais. Neste sentido, direcionamos o presente trabalho com o objetivo de estudar , à luz da teoria elástica contínua, distorções periódicas do diretor da mesofase nemática N_c (com e sem ferrofluido), produzidas por intermédio do campo magnético. Com isto, relacionar estas distorções periódicas com o campo magnético aplicado e com a concentração de ferrofluido na amostra. Desta forma, pretende-se determinar a razão entre a

constante elástica "bend" (K_3) e a anisotropia de susceptibilidade diamagnética (χ_a) em função da temperatura, além de determinar χ_a e K_3 .

Num segundo momento, objetivamos, provocar e caracterizar experimentalmente novas instabilidades térmicas em cristais líquidos nemáticos liotrópicos uniaxiais (fase N_c). Isto porque existe a possibilidade de variar a anisotropia de forma das micelas com a temperatura, mediante a aplicação de gradientes térmicos verticais. Temos, ainda, por finalidade estudar o processo de formação e relaxação destas instabilidades, bem como a topologia do diretor $\vec{n}$.

No capítulo II definimos inicialmente o parâmetro de ordem orientacional da mesofase nemática, com ênfase na relação entre os parâmetros macroscópico e microscópico da ordem nemática. A teoria elástica continua e os ferrofluídos são discutidos no contexto da interação magnética com a mesofase nemática. Apresentamos, ainda, neste capítulo uma revisão do modelo teórico sobre a instabilidade clássica em nemáticos termotrópicos e líquidos isotrópicos.

No capítulo III é descrita a parte experimental (técnicas e arranjos) utilizada no presente trabalho, assim como as misturas liotrópicas estudadas. No capítulo IV apresentamos e discutimos os resultados experimentais.

Finalmente, no capítulo V, destacamos as conclusões do trabalho e encaminhamos algumas questões relacionadas com perspectivas futuras. A maior parte dos resultados aqui apresentados constam das publicações 50, 57 e 61 (anexo I).

CAPÍTULO II - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

II.1 Ordem orientacional em nemático uniaxial

A estrutura e as propriedades de simetria da mesofase nemática foram consideradas por V. Tsvetkov^{2º} para determinar o grau de ordem orientacional do nemático, por meio de um parâmetro de ordem microscópico (S), definido por:

$$S = \langle P_2(\cos \theta) \rangle \quad \text{II-1}$$

onde θ é o ângulo que o eixo de simetria da molécula ou micela - considerada rígida - da mesofase nemática faz com o diretor $\vec{n}$ e $\langle \quad \rangle$ representa uma média estatística sobre uma função de distribuição orientacional $f(\cos \theta)$. Do ponto de vista teórico, num alinhamento estatisticamente perfeito $S = 1$ e para um completamente desordenado $S = 0$. Os valores de S para a mesofase nemática são intermediários e dependem da temperatura.

Não obstante, as moléculas são compostas em geral por um núcleo central rígido e uma parte externa flexível. Isto significa, numa visão microscópica, a necessidade de diferentes parâmetros de ordem associados a suas diversas

partes.

A fase nemática pode ser descrita⁴ em termos de um parâmetro de ordem tensorial. Esse tensor deve refletir as propriedades de simetria de fase. A susceptibilidade diamagnética é usualmente utilizada na definição do parâmetro de ordem.

Dessa forma, define-se o parâmetro de ordem tensorial $Q_{\alpha\beta}$ por^{18,90} :

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{3}{2} \chi_{\alpha\beta}^{(a)} / \chi_a^{\text{máx}} \quad \text{II-2}$$

onde $\chi_{\alpha\beta}^{(a)} = \chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \chi_{\gamma\gamma} \delta_{\alpha\beta}$ e $\chi_{\alpha\beta}$ é a componente do tensor susceptibilidade magnética $\overset{\leftrightarrow}{\chi}$, assim definido para um nemático uniaxial¹⁸ :

$$\overset{\leftrightarrow}{\chi} = \begin{bmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{//} \end{bmatrix} \quad \text{II-3}$$

onde $\chi_{//}$ e $\chi_{\perp}$ referem-se às susceptibilidades diamagnéticas paralela e perpendicular ao eixo de simetria da fase, respectivamente. $\chi_a^{\text{máx}}$ representa a máxima anisotropia de

susceptibilidade diamagnética do cristal líquido nemático. A partir do tensor susceptibilidade diamagnética molecular ($\vec{\chi}$) pode-se relacionar χ_a , que é uma grandeza macroscópica com o parâmetro de ordem microscópico (S) por¹⁸ :

$$\chi_a = \chi_a \text{ máx } S \quad \text{II-4}$$

A medida de χ_a constitui-se num parâmetro importante para descrever o grau de ordem orientacional da mesofase nemática.

Por outro lado, a parte anisotrópica do tensor susceptibilidade ótica ($\vec{\epsilon}$) também pode ser considerada como parâmetro de ordem¹⁹, particularmente, para os sistemas liotrópicos, onde a birrefringência é baixa $\sim 10^{-3}$. Isto se justifica, uma vez que a interação mútua entre os dipolos elétricos induzidos são desprezíveis. Neste sentido, para um cristal líquido nemático liotrópico uniaxial com $\chi_a > 0$, os elementos da diagonal do tensor ($\vec{\epsilon}$) se relacionam com as birrefringências óticas através da expressão¹⁹:

$$\epsilon_{a_x} = \frac{-4 \bar{n}}{3} \left(\Delta n + \frac{\delta n}{2} \right)$$

II-5

$$\epsilon_{a_y} = \frac{2 \bar{n}}{3} \left(\Delta n - \delta n \right)$$

$$\epsilon_{a_z} = \frac{4 \bar{n}}{3} \left(\frac{\Delta n}{2} + \delta n \right)$$

onde $\bar{n}$ é o índice de refração médio da amostra líquido-cristalina e as birrefringências sendo dadas por : $\delta n = (n_z - n_y)$ e $\Delta n = (n_y - n_x)$, respectivamente (x, y e z são os eixos fixos do referencial de laboratório - ver secção III.3). Nas fases nemáticas uniaxiais, os elementos da diagonal do tensor são proporcionais¹⁹ ao parâmetro de ordem orientacional S, de modo que através de medidas das birrefringências, S pode ser avaliado. Diversas técnicas experimentais têm sido utilizadas para determinar Δn . Uma delas é a conosopia laser¹⁹. Ela permite o acesso às birrefringências das mesofases nemáticas uniaxiais e biaxial com boa resolução.

II.1.1 Transições de fase em cristais líquidos

A partir da definição do parâmetro de ordem (S), diversos experimentos têm sido realizados envolvendo a natureza da transição de fase em cristais líquidos. Nos termotrópicos, medidas de calor latente, calor específico, birrefringência ótica e anisotropia de susceptibilidade diamagnética revelam a possibilidade das transições de fase nemática³⁰ (ou

Figura II-1 : Comportamento do parâmetro de ordem em função da temperatura numa transição de fase :

- a) transição de primeira ordem,
- b) transição de segunda ordem.

colestérica⁹¹) - esmético-A serem de segunda ordem e as transições de fase para a fase isotrópica serem de primeira ordem (ver fig.II-1). Nos sistemas liotrópicos as transições de fase nemáticas uniaxiais-biaxial são de segunda ordem e as nemáticas uniaxiais-isotrópica, fracamente, de primeira ordem.

Modelos teóricos fundamentados na teoria de campo médio têm descrito satisfatoriamente essas transições de fase, especialmente nos liotrópicos com a teoria Landau-de Gennes. Esta teoria, proposta inicialmente por L.D. Landau⁹², teve por finalidade estudar as transições de fase de segunda ordem, com a energia livre sendo expandida em função do parâmetro de ordem, na proximidade da transição. Mais tarde, P.G. de Gennes⁹³ estendeu-a para a transição de fase nemática-isotrópica dos cristais líquidos, associando os termos da expansão da energia livre com os invariantes rotacionais do parâmetro de ordem tensorial $Q_{\alpha\beta}$. Com base nesta teoria, Y.Galerne e J.P. Marcerou¹⁹ determinaram experimentalmente estes invariantes, através de medidas de Δn , em função da temperatura em sistemas liotrópicos com as três mesofases nemáticas, o que possibilitou caracterizar a natureza dessas transições de fase.

II.2 Teoria elástica contínua

Os fenômenos de distorção do diretor $\vec{n}$ de um cristal líquido nemático estão em geral associados à interação com campos externos (magnético, elétrico ...etc) e com superfícies de porta-amostras. O estudo destes fenômenos é importante, não só do ponto de vista de interação intermolecular (responsável pela ordem orientacional), mas fundamentalmente por suas implicações tecnológicas¹⁸. Em geral, a escala de amplitude destas distorções é significativamente maior que as dimensões moleculares e as energias disponíveis por molécula, para as distorções, são muito menores que as energias de interação molecular.

Neste sentido, o cristal líquido nemático pode ser considerado como um meio contínuo, onde a distorção do diretor passa a ser descrita por um vetor $\vec{n}(\vec{r})$, sendo $\vec{r}$ o vetor que define adequadamente a posição do elemento de volume utilizado na definição do diretor. Com base nestas condições, H. Zocher⁹⁴, C.W. Oseen⁹⁵ e, mais tarde, F.C. Frank¹⁷ desenvolveram uma teoria de natureza fenomenológica para os cristais líquidos nemáticos, denominada teoria elástica contínua, análoga à teoria contínua de elasticidade dos sólidos.

Nos sólidos as deformações são caracterizadas em

função da força restauradora, resultante da oposição à mudança de posição relativa entre partículas vizinhas - ao contrário dos líquidos isotrópicos, onde inexiste tal força. Nos cristais líquidos são os torques restauradores que se opõe às distorções do diretor em seus modos fundamentais, definidos na fig.II-2. Em analogia à lei de Hooke, a densidade de energia livre associada às distorções do diretor (F_d) está assim definida:

$$F_d = \frac{1}{2} \left[k_1 (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + k_2 (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + k_3 (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 \right] \quad \text{II-6}$$

onde os coeficientes K_1 , K_2 e K_3 são positivos e dependem da temperatura. Historicamente, K_1 , K_2 e K_3 foram denominadas constantes elásticas de "splay", "twist" e "bend", respectivamente.

A expressão (II-6) pode ser generalizada, de modo a incluir o acoplamento do diretor com o campo magnético (F_m):

$$F_m = F_d - \frac{1}{2} \chi_a (\vec{n} \cdot \vec{H})^2 \quad \text{II-7}$$

onde $\chi_a = \chi_{//} - \chi_{\perp}$ é a anisotropia de susceptibilidade diamagnética responsável pela orientação do diretor com o campo

"SPLAY"

"TWIST"

"BEND"

Figura II-2 : Tipos de deformação básica em cristais líquidos.

magnético aplicado, e $\chi_{//}$ ($\chi_{\perp}$) a susceptibilidade diamagnética paralela (perpendicular) ao diretor da mesofase. O fato de a energia - devida à interação magnética - ser negativa, evidencia uma tendência para minimizar a energia total do sistema, em função da orientação do diretor com o campo.

O método geral para descrever as diferentes configurações do diretor consiste em, após se estabelecer uma dependência funcional para $\vec{n}$, minimizar a densidade de energia livre (eq.II-7), via cálculo variacional, obtendo, assim, as equações de Euler-Lagrange em cada variável considerada. Em geral são equações diferenciais acopladas, cujas soluções nem sempre são analíticas.

II.3 Distorção "bend" do diretor

O método mais utilizado para determinar as constantes elásticas dos cristais líquidos consiste em produzir deformações no diretor por ação de campos magnético e elétrico. A natureza da deformação está associada à configuração topológica do diretor, bem como à direção do campo aplicado.

Para induzir distorções "bend" no diretor da mesofase N_c , com orientação planar $\vec{n}$ paralelo ao eixo x,

consideramos a interação magnética num modelo unidimensional⁸⁶, com o campo aplicado ao longo do eixo y (fig.II-3). No entanto, vale ressaltar a existência de duas possibilidades de orientação do diretor - paralelo ou anti-paralelo ao campo -, equivalentes do ponto de vista energético . A região entre estes domínios, onde o diretor muda de direção de forma contínua , recebe a denominação de parede.

Nesta geometria, $\vec{n} = (\cos \theta , \sin \theta , 0)$, $\vec{H} = (0 , H , 0)$ e $\theta = \theta(x)$ é o ângulo que $\vec{n}$ forma no plano xy, com a direção x. A densidade de energia livre do sistema pode ser escrita por:

$$F = \frac{1}{2} \left[k_1 (\partial_x n_x)^2 + k_3 \left[(n_y \partial_y n_y)^2 + (n_y \partial_y n_y)^2 \right] - \chi_q (n_y H)^2 \right]$$

II-8

Minimizando a densidade de energia livre ,com relação a x na condição de equilíbrio do sistema, obtemos :

$$\left[\theta \left(\left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 - \xi^{-2} \right) \sin \theta \cos \theta - (1 + \theta) \cos^2 \theta \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \right] = 0$$

II-9

Figura II-3 : Distorções periódicas "bend" em nemático liotrópico. P - comprimento de onda das distorções periódicas.

onde $\theta = \left[\left(\frac{K_9}{K_1} \right) - 1 \right]$ e ξ é o comprimento de correlação magnética definido por $\xi^2 = k_1 / \chi_a H^2$. A expressão (II-9) pode ser simplificada, uma vez que em geral $\xi^{-2} \gg \theta \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2$ e no limite de pequenas distorções $\sin \theta \sim \theta$. Com estas condições a eq. II-9 fica:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\xi^{-2} \theta}{1 + \theta} = 0 \quad \text{II-10}$$

cujas soluções são funções periódicas, com o comprimento de onda das distorções periódicas (P) definidos por³⁶:

$$P^{-2} = \frac{\chi_a H^2}{4 \pi^2 K_9} \quad \text{II-11}$$

onde se estabelece uma dependência linear, entre P^{-2} e H^2 na aproximação estática unidimensional. Do ponto de vista experimental a expressão (II-11) possibilita determinar a razão K_9 / χ_a , uma vez medidos P e H.

Nesta aproximação, consideramos que na superfície o diretor está livre para seguir o campo magnético (hipótese de ancoramento livre).^{36,37}

II.3.1 Ferrofluidos

Em geral campos magnéticos relativamente intensos ($H > 10 \text{ kG}$) são necessários para orientar as mesofases líquido-cristalinas, devido à baixa anisotropia de susceptibilidade magnética destes sistemas (10^{-6} cgs). Por outro lado, as dificuldades operacionais de laboratório em determinados experimentos aumentam na medida em que intensidades de campo mais elevadas são requeridas.

Uma possibilidade concreta para reduzir esses campos magnéticos e manter o bom nível de orientação do diretor, sem alterar suas propriedades físico-químicas, foi proposta, teoricamente, por F. Brochart e P.G. de Gennes³⁸. Tal proposição data do início da década de 70, tendo sido verificada através do "doping" de partículas magnéticas - os ferrofluidos - nos cristais líquidos nemático-ferronemáticos.

Os ferrofluidos³⁹ são suspensões coloidais de partículas magnéticas, com dimensão típica de $10^2 \text{ \AA}$, em um fluido, revestidas por agentes dispersivos com a finalidade de se evitar aglomerações. Esses fluidos possuem alta susceptibilidade magnética e fluem como um líquido isotrópico.

O acoplamento entre o diretor $\vec{n}$ e as partículas do ferrofluido, que induz a sua orientação, é de natureza

essencialmente mecânica. Concretamente, intensidades magnéticas em torno de 10^2 G são suficientes para orientar o diretor da mesofase, a partir de uma concentração mínima⁴⁰ de ferrofluido. Os primeiros trabalhos neste sentido, com excelente performance, foram realizados a partir de 1979 em liotrópicos⁴¹ e em 1983 nos termotrópicos⁴².

A densidade de energia livre total do sistema, considerando a interação magnética com a mesofase nemática N_c dopada com ferrofluido, pode ser dada por:

$$F = F_m - M \vec{n} \cdot \vec{H} + \frac{f k_B T}{V} \ln f \quad \text{II-12}$$

onde M é o módulo do vetor momento magnético médio da suspensão das partículas magnéticas, f o fator de preenchimento, definido através do produto da concentração das partículas magnéticas (C) pelo respectivo volume (V), k_B constante de Boltzmann e T a temperatura. O último termo na expressão (II-12), refere-se à contribuição de entropia das partículas magnéticas, podendo ser desprezado³⁸ quando comparado com os demais termos no processo de minimização da densidade de energia livre. O segundo termo em F representa o acoplamento entre as partículas magnéticas e o campo magnético externo aplicado ao sistema. Este termo, no entanto, é equivalente a:

$$M \vec{n} \cdot \vec{H} = \frac{1}{2} \chi_f (\vec{n} \cdot \vec{H})^2 \quad \text{II-13}$$

onde χ_f é a susceptibilidade magnética do ferrofluido. Isto se justifica, uma vez que os ferrofluidos podem ser considerados sistemas superparamagnéticos.

Nestas condições, a eq. (II-12) pode ser escrita na forma:

$$F = F_d - 1/2 \chi_m (\vec{n} \cdot \vec{H})^2 \quad \text{II-14}$$

onde $\chi_m = \chi_a + \chi_f$, F_d a densidade de energia livre elástica de F.C Frank¹⁷ (eq. II-6), χ_m é a anisotropia de susceptibilidade diamagnética efetiva do sistema ferronemático e χ_a a anisotropia de susceptibilidade diamagnética do cristal líquido. Numa aproximação linear na qual χ_m é descrita pela superposição de χ_a com a susceptibilidade magnética do ferrofluido (χ_f). Esta aproximação é dada por:

$$\frac{\chi_m}{\chi_a} = 1 + \frac{\chi_f}{\chi_a} \quad \text{II-15}$$

A susceptibilidade magnética do ferrofluido, segundo R.W.Chantrell e colaboradores⁴⁹, é dada por:

$$\chi_f = 5,79 \times 10^{-4} C \frac{M_s^2 D^6 \exp (4,5 \sigma^2)}{k_B T}$$

II-16

onde M_s é a magnetização de saturação das partículas magnéticas, D o diâmetro médio das partículas e σ o desvio padrão do diâmetro reduzido. Na situação experimental, a partir do estudo de distorções "bend" em amostras nemáticas (com e sem o "doping") de ferrofluido é possível determinar as razões K_s/χ_a e K_s/χ_m , respectivamente. Com estes valores determina-se diretamente a razão χ_m/χ_a em função da concentração de ferrofluido na amostra nemática (C).

Nestas condições, conhecendo-se os parâmetros do ferrofluido eq. (II-16), e considerando a eq. (II-15) é possível determinar χ_a , e conseqüentemente K_s , segundo a expressão (II-11). Este método de medida dessas grandezas será discutido na secção (IV-1).

II.4 Instabilidade térmica em nemático termotrópico uniaxial

Um modelo teórico sobre instabilidade térmica em cristal líquido nemático com configuração planar foi originalmente proposto por E. Dubois-Violette⁴⁴. A amostra nemática de espessura (d), com anisotropia de condutividade

térmica $K_a > 0$, é inicialmente orientada com o diretor paralelo ao eixo x . É assumido um ancoramento forte entre as moléculas (consideradas rígidas) e as superfícies dos porta-amostras. Em seguida a amostra é submetida a um gradiente térmico vertical $\beta = -\nabla_z T > 0$, com $\Delta T = T_h - T_{co}$. onde T_h é a temperatura da placa quente e T_{co} a temperatura da placa fria, respectivamente. O mecanismo da instabilidade é indicado na fig. II-4a.

Devido à anisotropia de condutividade térmica $K_a > 0$, flutuações de orientação do diretor $\phi(x)$ (ângulo formado entre $\vec{n}$ e o eixo x) são estabelecidas de tal maneira a provocar um desvio no fluxo de calor ao longo das moléculas. Sob a influência de forças viscosas originam-se regiões com gradientes de temperatura que se propagam com velocidades hidrodinâmicas no fluido. Desta forma, resulta um torque total que desestabiliza a estrutura.

O modelo assume uma aproximação unidimensional para esta geometria planar. Isto significa que todas as quantidades de interesse dependem somente da coordenada x . Essa aproximação se justifica no efeito dominante exercido por uma das componentes do torque viscoso $\vec{\tau}_2$ em relação à outra componente $\vec{\tau}_1$. $\vec{\tau}_1$ e $\vec{\tau}_2$ são definidos nesta aproximação unidimensional por²⁴:

(a)

(b)

Figura II-4 : (a) Mecanismo da instabilidade

(b) Componentes dos torques viscosos

$$\tau_1 = \alpha_9 \frac{\partial V_z}{\partial x} \quad \text{II-17}$$

$$\tau_2 = \alpha_2 \frac{\partial V_z}{\partial x} \quad \text{II-18}$$

onde α_2 , α_9 são coeficientes de viscosidades, e $V_z(x) \equiv V(x)$ expressa a flutuação da velocidade hidrodinâmica. $\vec{\tau}_2$ é devido a componente transversal da velocidade do fluido, sendo proporcional ao coeficiente de viscosidade α_2 . Enquanto que $\vec{\tau}_1$ tem origem na componente paralela da velocidade sendo proporcional ao coeficiente α_9 . Na prática $|\alpha_2| \gg |\alpha_9|$ de modo que $|\vec{\tau}_2| \gg |\vec{\tau}_1|$ (fig. II-4b). A espessura da amostra é incluída no modelo e se relaciona com a componente espacial do vetor de onda $q = \pi/d$. T' representa a flutuação local da temperatura com relação à temperatura média T_0 , $T = T'_0 + T'$, onde $T' \ll T$.

Os princípios de conservação para a energia, momento linear e momento angular na aproximação unidimensional, onde somente flutuações de primeira ordem em $T'(x)$, $V(x)$, $\phi(x)$ são consideradas através das expressões:

$$T'(x,t) / T'_0(t) = V(x,t) / V_0(t) = \phi(x,t) / \phi_0(t) = \exp(iq_x x)$$

Utilizando-se a notação de F.M Leslie⁴⁵ para os coeficientes de viscosidades, as equações básicas que expressam os princípios de conservação são escritas a seguir:

a) energia

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} (T) = \vec{\nabla} \cdot (\bar{k} \vec{\nabla} T) \quad \text{II-20}$$

onde as componentes do tensor difusividade térmica $\bar{k}$ são definidas por:

$$k_{ij} = k_{\perp} \delta_{ij} + k_a n_i n_j \quad \text{II-21}$$

sendo $k_a = k_{//} - k_{\perp}$ a anisotropia de difusividade térmica e $k_{//}(\perp) = K_{//}(\perp) / \rho c$, onde $k_{//}(\perp)$ e $K_{//}(\perp)$ são a difusividade e condutividade térmicas paralelas (perpendiculares), respectivamente à orientação do fluxo de calor com relação à configuração inicial do diretor. Sendo c o calor específico da amostra, e ρ a densidade. A expressão (II-20) pode ser escrita considerando as relações em (II-19) na forma:

$$\frac{\partial T'}{\partial t} - \beta V + k_{//} q_x^2 T' + k_a \beta \psi = 0 \quad \text{II-22}$$

onde $\psi = \partial \phi / \partial x$. Nesta expressão de conservação de energia,

os primeiros termos se relacionam com a relaxação das flutuações térmicas e o termo em k_a expressa o efeito de focalização de calor.

b) momento linear (teorema de Navier-Stokes)

$$\rho \frac{\partial V}{\partial t} = \alpha_2 \frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \phi}{\partial x} + \eta \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \rho g \alpha T' \quad \text{II-23}$$

onde g é a aceleração da gravidade, α o coeficiente de expansão térmica, η e α_2 são coeficientes de viscosidade e $\rho g \alpha T'$ a força viscosa, considerada na aproximação de Boussinesq. Os termos em α_2 e η estão associados ao efeito "back flow", segundo a descrição hidrodinâmica de F.M Leslie⁴⁵ e à relaxação viscosa, respectivamente.

c) momento angular (equação dos torques)

$$\vec{\tau}_{\text{viscoso}} + \vec{\tau}_{\text{elástico}} = \vec{0}$$

$$\gamma_1 \frac{\partial T'}{\partial t} + \alpha_2 \frac{\partial V}{\partial x} + K_3 \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = 0 \quad \text{II-24}$$

onde γ_1 é o coeficiente de viscosidade orientacional, e K_3 a constante elástica de "bend". Substituindo as relações da expressão (II-19) nas equações (II-23), (II-24) e considerando - se no limite de pequenas flutuações dos

parâmetros $T'(x)$, $V(x)$ e $\phi(x)$ a condição $\dot{\phi} = \dot{T}' = \dot{V} = 0$, resultam duas equações acopladas em T' e ϕ :

$$\left[-\frac{\beta_{clt} g \alpha \rho}{\eta q_x^2} + k_{//} q_x^2 \right] T'_o + k_a \beta \psi = 0 \quad \text{II-25}$$

$$- \alpha_2 (\gamma_1) \rho (g \alpha T'_o / \eta) + \psi / \tau = 0 \quad \text{II-26}$$

sendo o tempo característico de relaxação do diretor (τ), definido por:

$$\tau = \frac{d^2 \gamma_1}{\pi^2 K_9} \quad \text{II-27}$$

e β_{clt} o gradiente térmico crítico da instabilidade térmica em nemático termotrópico. As equações homogêneas (II-25 e II-26) apresentam uma solução não trivial para β_{clt} , na forma:

$$\beta_{cl} = \frac{\eta k_{//} q_x^4 / g \alpha \rho}{1 + \frac{k_a \alpha_2}{K_9}} = \frac{\beta_{iso}}{1 + B} \quad \text{II-28}$$

onde β_{iso} é o gradiente térmico crítico da instabilidade clássica de Rayleigh-Bénard do líquido isotrópico.

$$\beta_{iso} = \frac{\eta k_{//} q_x^4}{g \alpha \rho} \quad \text{II-29}$$

Esta equação (II-29) estabelece uma dependência clássica do gradiente térmico crítico com a espessura da amostra ; $\Delta T_c \sim (\beta_{iso} d) \sim d^{-3}$, uma vez que o comprimento de onda dos rolos convectivos $\lambda_{iso} \sim 2d$. No entanto, numa solução exata em duas dimensões, $\lambda_{iso} \sim 2,015 d$, com $q_x \sim \pi/d$. Para uma amostra isotrópica de espessura $d = 1$ cm e com os valores dos parâmetros viscosos similares ao nemático termotrópico²⁴, o gradiente crítico $\Delta T_c = 10$ °C.

Por outro lado, para a instabilidade térmica em cristal líquido nemático termotrópico que estamos considerando, $k_a > 0$ de modo que $B > 1$ e segundo a eq. II-28, $\beta_{cli} < \beta_{iso}$. A razão dessa redução está associada ao longo tempo de relaxação do diretor, como verificado experimentalmente^{46,47}. Tipicamente em amostra nemática com espessura $d = 1$ mm, o tempo característico de relaxação do diretor $\tau \sim 10^3$ seg.

Uma solução exata em duas dimensões para esta instabilidade em configuração planar (envolvendo a forma precisa das constantes elásticas, segundo a notação

de F.M Leslie⁴⁵), foi proposta num segundo momento por E.Dubois-Violette²⁵. As equações que expressam as leis de conservação , aplicadas ao modelo unidimensional, são reescritas considerando-se as contribuições das flutuações da pressão, temperatura, diretor e velocidades hidrodinâmicas, através da coordenada z definida ao longo da espessura da amostra. Os parâmetros críticos da instabilidade térmica foram determinados teoricamente e estão em concordância com os resultados experimentais⁴⁶. Esses dados teórico- experimentais , referentes à mesofase nemática termotrópica do MBBA, estão indicados na tabela II-1.

VALORES	$\Delta T_c (^{\circ}\text{C})$	$\lambda_c (\text{mm})$	$d (\text{mm})$
TEÓRICO	21,0	1,05	0,5
	2,6	2,09	1,0
EXPERIMENTAL	16,0	1,15	0,5
	2,2	1,90	1,0

Tabela II-1 : Valores críticos teóricos e experimentais da instabilidade térmica no MBBA

Todavia, se o gradiente térmico for invertido $\beta < 0$, o efeito

de focalização de calor induzido pelo mecanismo anisotrópico origina-se da mesma forma, às componentes dos torques viscosos $\vec{\tau}_1$ e $\vec{\tau}_2$. No entanto, neste caso, como $\vec{\tau}_2$ é dominante, o torque total viscoso estabiliza a estrutura, uma vez que $|\vec{\tau}_2| \gg |\vec{\tau}_1|$. Nestas condições, a instabilidade térmica não é observada. Uma descrição deste mecanismo, assim como as componentes dos torques estão representadas na fig. II-5.

Esta instabilidade clássica de Rayleigh-Bénard não foi observada em nemático liotrópico até o momento. Neste sentido, podemos avaliar (de forma aproximada) o gradiente térmico crítico desse sistema (β_{cll}) através da eq. II-28. Em assim procedendo, consideraremos $k_{//} > 0$, $k_a > 0$ e independentes da temperatura (hipótese de micelas rígidas). Além disso assumimos a condição de ancoramento forte (secção IV-1). Substituindo os valores típicos^{4,21}: $K_9 \sim 10^{-6}$ dinas, $\alpha_2 \sim \eta \sim 10$ poise (fase nemática liotrópica) e $K_9 \sim 10^{-7}$ dinas, $\alpha_2 \sim \eta \sim 77 \times 10^{-2}$ poise (fase nemática termotrópica - MBBA), na eq. II-28 e supondo ($q_x^4 \propto (g \propto \rho)^{-1}$) o mesmo para ambos os sistemas, obtemos:

$$\beta_{cll} \sim 10 \beta_{clt}$$

(a)

(b)

Figura II-5 : (a) Mecanismo da instabilidade numa configuração planar com o gradiente térmico invertido em relação à figura II-4

(b) Componentes dos torques viscosos.

Dessa forma, para $d = 1\text{mm}$, $\beta_{cll} \sim 3^\circ\text{C/mm}$ (Tab. II-1) e $\beta_{cll} \sim 30^\circ\text{C/mm}$. No entanto, para os nemáticos liotrópicos β_{cll} é ainda, tão somente, uma previsão, uma vez que uma série de hipóteses foram consideradas nessa comparação.

A natureza de ancoramento forte verificada nos sistemas termotrópicos, aliado a geometria particular dos objetos básicos destes sistemas (moléculas rígidas), esta implícita nestes resultados teóricos e experimentais (Tab. II-1). Modificações nestas características de ancoramento e bem como variações na anisotropia de forma dos objetos básicos do sistema líquidos cristalino, podem originar fenômenos novos.

CAPÍTULO III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III.1 Microscopia ótica de luz polarizada

A microscopia ótica de luz polarizada⁴⁸ constitui-se numa técnica fundamental de investigação dos sistemas líquido-cristalinos . Tal técnica tem sido muito utilizada, particularmente ,na identificação e caracterização de mesofases .A textura é a imagem de uma amostra de cristal líquido, quando observada em microscópio ótico com polarizadores cruzados. A textura retrata a simetria macroscópica da fase, bem como as singularidades topológicas do diretor, em geral imposta pela superfícies dos porta-amostras e/ou pela interação com campos externos. Uma análise minuciosa das texturas permite, na maioria dos casos, além de identificar as diferentes mesofases, caracterizar também a direção local do diretor através do giro adequado dos polarizadores.

A birrefringência ótica pode ser medida a partir da diferença de percurso ótico, com um compensador de Berek⁴⁸. A diferença de percurso pode ser determinada, posicionando adequadamente o diretor da amostra nemática Nc, colocada sobre a platina do microscópio, de modo que a direção do diretor seja

paralela (ou perpendicular) à direção do eixo do compensador. A posição angular do eixo do compensador está relacionada à diferença de percurso, produzida pela mesofase, e conseqüentemente à birrefringência ótica da amostra. Estes são exemplos de acessórios óticos que temos utilizado, rotineiramente, neste trabalho. Evidentemente, existe um número significativo de outros acessórios, que a torna uma técnica extremamente poderosa na investigação desses sistemas e em áreas correlatas.

III.2 Arranjo experimental - Distorção "bend"

A amostra de cristal líquido é encapsulada em "microslides" planos de secção retangular (dimensões : 2 cm de comprimento, 2,5 mm de largura e 0,2 mm de espessura), são selados com parafilmes e colocados no interior de um dispositivo termostatizado. Este é acoplado a um sistema tipo aquecedor-refrigerador, com saída externa por onde circula água, conforme descrito na secção (III. 3.2). Junto à posição da amostra, um sensor de platina Pt-100 possibilita a medida da temperatura com uma precisão de 0,2 °C. O esquema desse dispositivo está indicado na fig. III-1.

Num segundo momento, o dispositivo termostatizado

Fig. III-1 : Dispositivo termostatizado

1- Isolante térmico

2- Água circulante

3- Bloco metálico

4- Parte rebaixada

5- Capilar

6- Sensor de platina

7- Cobertura metálica

8- Janela de vidro

é colocado entre os pólos de um eletroímã ("Varian electromagnet"), que permite aplicar campos magnéticos de aproximadamente 2,0 a 17,5 kG no plano xy da amostra. O sistema de laboratório está indicado na fig. III.2 : x define a direção do eixo longo do "microslide" e z é a direção do eixo normal à maior superfície do "microslide". As observações microscópicas óticas (Reichert Orthoplan -Pol) das texturas são feitas ao longo do eixo z. Para amostras dopadas com ferrofluido, a geometria do experimento fica ainda mais simples, já que o campo magnético é obtido de pequenos ímãs permanentes com intensidades entre 100 e 1300 G. É oportuno destacar, contudo, que não foram observados gradientes térmicos ao longo da amostra.

III.3 Conoscopia laser

A conoscopia laser consiste - como princípio básico - na interferência no infinito entre os raios ordinário e extraordinário que atravessam a amostra anisotrópica. Esta técnica foi implantada no laboratório de ótica dos cristais líquidos por A.M. Figueiredo Neto¹⁶, e tem sido muito utilizada no estudo das transições de fase nemáticas uniaxiais-biaxial.

A seguir discutiremos somente as propriedades óticas fundamentais da luz em meios anisotrópicos, e em

Figura III-2 : Geometria do experimento. a) posição do "microslide" em relação ao sistema de referência do laboratório
b) indicação da orientação inicial do diretor $\vec{n}_0$

particular para sistemas uniaxiais, afim de situarmos melhor esta técnica dentro dos nossos objetivos.

III.3.1. A propagação da luz num meio anisotrópico

Quando uma onda plana, não polarizada, encontra um meio anisotrópico, ocorrem em geral duas ondas refratadas polarizadas em direções perpendiculares entre si: fenômeno conhecido como dupla refração. Esse fenômeno é um importante instrumento de pesquisa, fundamentalmente no estudo da estrutura cristalina no campo das ciências dos materiais. Em alguns cristais, como a calcita e o quartzo por exemplo, existe uma determinada direção de propagação da onda plana em que não ocorre a dupla refração. Essa direção define um eixo de simetria para esses cristais (eixo ótico) denominados uniaxiais. Entretanto, quando há a incidência oblíqua da onda plana monocromática em cristais uniaxiais, a mesma se subdivide em duas ondas assim definidas: uma, a ordinária, obedece à lei de Snell, é linearmente polarizada no plano perpendicular ao eixo ótico e à direção de propagação; e outra, a extraordinária, é também linearmente polarizada no plano que contém o eixo ótico e à direção de propagação. Por outro lado, existem cristais que apresentam simetria biaxial. Nestes casos a dupla refração não

se verificará se a direção da onda plana coincidir com um dos dois eixos óticos.

No estudo dos cristais uniaxiais, considera-se a superfície de onda associada às velocidades de propagação e à direção de vibração de uma onda plana no seu interior. É evidente que para um meio isotrópico a superfície de onda é uma esfera. Este argumento se verifica também para a onda ordinária de um cristal uniaxial. Para a onda extraordinária a superfície de onda tem a forma de um elipsóide de revolução, tangenciando a superfície esférica nos extremos de seu diâmetro. Assim sendo, os cristais uniaxiais podem ser positivos e negativos. Nos positivos o índice de refração extraordinário (n_e) é maior que o ordinário (n_o), enquanto nos cristais uniaxiais negativos, $n_e < n_o$. A velocidade de propagação $V_e < V_o$ num cristal uniaxial positivo, e $V_e > V_o$ para o negativo. A fig. III.3 mostra as propriedades óticas dos cristais uniaxiais, sendo convenientemente representadas através de uma indicatriz uniaxial. Os índices de refração e as direções de vibração das ondas ordinária e extraordinária, que se propagam ao longo de qualquer direção no interior do cristal, são representados pelos semi-eixos da secção elíptica da indicatriz normal à referida direção. Faz-se oportuno destacar que, numa representação mais geral, podemos considerar os eixos ortogonais x, y e z de um

Figura III-3: Indicatriz uniaxial

elipsóide como representando os índices de refração. Com isso obtemos uma expressão fundamental para determinar a birrefringência ótica dos cristais. Neste sentido, particularizando a direção de vibração da onda ordinária paralela ao eixo x, e a onda extraordinária fazendo no plano yz um ângulo r com o eixo y, obtemos⁴⁹:

$$n_o = n_x$$

$$\frac{1}{n_o^2} = \frac{\cos^2 r}{n_y^2} + \frac{\sin^2 r}{n_z^2} \quad \text{III-1}$$

A geometria do experimento de conosopia laser é mostrada na fig. III-4a , onde i é o ângulo de incidência na amostra de cristal líquido, r o ângulo de refração no seu interior, e o ângulo emergente na parte superior da amostra e x_1, y_1 são as distâncias definidas na fig. III-4a .Nestas condições, r pode ser determinado através da relação¹⁶:

$$r = \text{arc sen} \left[\frac{1}{n} \text{ sen} (\text{arc tg} (x_1 / y_1)) \right] \quad \text{III-2}$$

onde n é o índice de refração médio da amostra. A diferença de

Figura III-4 : Arranjo experimental conosopia laser

a) Diagrama simplificado (i), (r) e (e) ângulos de incidência, refração e emergente, respectivamente, espessura da amostra (d),

b) Sistema de referencial de laboratório.

1- Ar 2- amostra 4- tela L- laser

5- água 6- resistor 7- isolante $\vec{H}$ - campo magnético

percurso ótico entre as ondas ordinária e extraordinária emergentes da superfície superior da amostra é dada por¹⁶:

$$\Delta = d (n_o - n_e) / \cos r \quad \text{III-3}$$

sendo (d) a espessura da amostra. A razão entre a diferença de percurso ótico e o comprimento de onda monocromática define a ordem de interferência (k) ,por¹⁶:

$$k = \frac{\Delta}{\lambda} \quad \text{III-4}$$

Considerando-se as expressões (III-1) e (III-4) e tendo-se em vista a baixa birrefringência verificada para estes sistemas, obtemos:

$$\begin{aligned} \text{eixo x : } \frac{k \lambda \cos r}{d} &= \left[\delta n \sin^2 r + \Delta n (\sin^2 r - 1) \right] \\ \text{eixo y : } \frac{k \lambda \cos r}{d} &= \left[\delta n (- \sin r) + (-\Delta n) \right] \end{aligned} \quad \text{III-5}$$

sendo as birrefringências dadas por :

$$\delta n = (n_z - n_y) \quad \text{e} \quad \Delta n = (n_y - n_x), \text{ respectivamente.}$$

Estas equações (III-5), em geral, devem ser resolvidas numericamente. Um ajuste com o método de mínimos quadrados se faz necessário, em função do número significativo de franjas na figura de interferência.

III.3.2 Arranjo experimental - Conoscopia laser

O diagrama simplificado do arranjo experimental da conoscopia laser¹⁶ é mostrado na fig. III-4. O procedimento, do ponto de vista ótico, consiste na incidência de um feixe de luz (laser He-Ne = 6328 Å) sobre a amostra nemática calamítica, encapsulada em células de vidro de geometria cilíndrica com espessura útil entre 1,0 a 2,5 mm e diâmetro em torno de 15,0 mm. A luz polarizada do laser sofre inicialmente um processo de redução ótica. Esse redutor é formado por um conjunto de lentes dispostas adequadamente¹⁶, de forma a produzir uma intensa convergência no centro da amostra, de onde um analisador linear -posicionado logo acima do porta-amostra - define as franjas de interferência disponíveis no anteparo (tela).

O sistema de controle de temperatura é composto

por dois módulos que atuam independentemente. Um primeiro módulo, externo, por onde circula água proveniente de um dispositivo com características aquecedor-refrigerador, e um segundo, constituído por um bloco metálico com um resistor acoplado a um controlador eletrônico de temperatura tipo integral-diferencial. Esse sistema foi construído na oficina de eletrônica do departamento de física experimental do IFUSP. O referido conjunto permite uma precisão de até centésimos de grau na medida da temperatura da amostra. Um aspecto importante relacionado com a nitidez das franjas na figura de interferência está na orientação do diretor.

III. 4 Arranjo experimental - Instabilidade térmica

Neste experimento utilizamos celas planas, confeccionadas a partir de lâminas de vidro (espessura de 1,0 mm), especial para microscopia ótica .Estas lâminas foram inicialmente colocadas em uma solução de sulfocrômica, com a finalidade de eliminar impurezas. Tal procedimento foi adotado ao longo de todo este trabalho. As dimensões dos porta-amostras compreendem as seguintes medidas: 4 mm de largura, 2 cm de comprimento e diferentes espessuras d (mm) 0,5; 1,0; 1,5 e 2,9 , respectivamente. Foram utilizados espaçadores de teflon

afunilados em uma de suas extremidades, onde uma pequena abertura permite a entrada da amostra. O processo de vedação inclui , além do próprio teflon, uma densa camada de cola (araldite), de comprovada eficácia, que evita a evaporação da amostra liotrópica. No processo de vedação a cela é prensada entre lâminas metálicas paralelas e colocada num forno. Este procedimento permite a aderência da cola às superfícies de vidro da cela, além de manter o paralelismo das faces planas. O Esquema da cela é ilustrada na fig. III-5.

A orientação do diretor da mesofase nemática é obtida através de um campo magnético da ordem de $H = 15 \text{ kG}$, proveniente de um eletroímã. Em seguida, a amostra é colocada numa câmara termostatzada de acrílico, composta por dois compartimentos independentes. As superfícies de vidro da cela plana são vedadas por anéis de borracha , por onde circula água em contato direto com a cela. O sistema de controle de temperatura do banho térmico foi discutido na secção(III- 3.2). Sensores de platina Pt-100 são posicionados próximo à amostra, junto às superfícies inferior e superior da cela, possibilitando as medidas das temperaturas com uma precisão de $0,2^\circ\text{C}$. O esquema da câmara de acondicionamento da amostra é mostrado na fig. III-5.

Figura III-5 : Câmara de acondicionamento de amostra (visão explodida).

1- Tubo de cobre - Entrada d'agua	cela plana
2- Tubo de cobre - Saída d' agua	6- Lâminas de vidro
3- Sensor de platina	7- Cola
4-Bloco de acrílico	8- Amostra
5- Água circulante	9- Teflon

Nestas condições, podemos aplicar um gradiente térmico vertical (ΔT) à amostra e ao mesmo tempo controlar sua taxa de variação (γ), definido por:

$$\gamma = \left| \frac{d (\Delta T)}{dt} \right| \quad \text{III-7}$$

onde ΔT foi definido na secção (II-4). Este controle é feito através do aumento ou diminuição do volume d'água do compartimento no sistema aquecedor-refrigerador do banho térmico (ver secção III-2). Este processo permite uma variação de λ no intervalo de 0,16 a 0,90 °C/min, com (γ) sendo medido por meio de um crômetro digital. Deslocando-se os sensores de platina em diferentes posições, numa mesma superfície superior ou inferior da cela, foi possível avaliar um gradiente térmico horizontal (ΔT_h) no plano xy, inferior a 0,5 °C.

As observações microscópicas são feitas ao longo do eixo z, aonde uma câmara acoplada ao tubo ocular do microscópio registra no vídeo as modificações provocadas na textura pela ação da temperatura. O esquema do arranjo experimental é ilustrado na fig. III-6.

III.5 Misturas liotrópicas estudadas

Microscópio ótico de polarização

Figura III-6 : Arranjo experimental da instabilidade térmica

A procedência dos diferentes compostos utilizados na preparação das misturas liotrópicas abrange diversos laboratórios de síntese. O laurato de potássio foi sintetizado e recristalizado em etanol no laboratório de química do IFUSP, de onde também origina-se a água deionizada e bi-destilada. O decilsulfato de sódio foi sintetizado e purificado no laboratório de cristal líquido da Universidade Federal de Santa Catarina, e o 1-decanol é oriundo dos laboratórios Merck.

As amostras liotrópicas foram preparadas de acordo com o procedimento convencional: em recipientes limpos pesando-se cada componente com uma precisão de milésimo de grama. Logo após, os componentes são misturados por meio de um agitador mecânico, seguido de um processo de centrifugação até a mistura tornar-se homogênea. Um intervalo de tempo de aproximadamente 72 horas foi considerado antes da utilização das amostras em "microslide" e/ou celas plana de lâminas de vidro, a fim de se obter uma amostra com alto grau de homogeneidade.

Neste trabalho foram investigadas as misturas liotrópicas de decilsulfato de sódio ($\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_9 \text{OSO}_3\text{Na}$), 1-decanol ($\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_8 \text{CH}_2 \text{OH}$) e água (H_2O) (NadS/DeOH/H₂O) - MISTURA 1 e laurato de potássio ($\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{10} \text{COOK}$), 1-decanol e água (KL/DeOH/H₂O) - MISTURA 2. As sequências de fases foram determinadas por observações em

microscopia ótica de luz polarizada , conosopia laser e difração de raios-x (fase hexagonal) , para a mistura 1. Com relação à mistura 2, somente a microscopia ótica de luz polarizada foi utilizada . As porcentagens em peso dos componentes das misturas e as temperaturas de transição são apresentadas na tabela III-1.

MISTURA	%				T (°C)		
	kL	NadS	DeOH	H ₂ O	ISO-N _c	Hex-N _c	N _c -ISO
1	-	41,6	6,6	51,8	-	17,2	41,3
2	29,4	-	6,6	64,0	15,0	-	50,0

Tabela III-1 : Composição das misturas liotrópicas (em % peso) temperaturas de transições de fase T. Iso-isotrópico Hex-hexagonal.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

No presente capítulo apresentamos e discutimos os resultados experimentais obtidos a partir da interação da mesofase nemática (mistura 1) com o campo magnético e em seguida a instabilidade térmica gerada num filme de cristal líquido nemático liotrópico (mistura 2).

Na primeira parte, destacamos a interação magnética, com ênfase no estudo de distorções "bend", provocadas no diretor da mesofase - com e sem "doping" de ferrofluido. Na segunda parte, discutimos o aspecto térmico, ressaltando a importância do processo de formação e relaxação de uma instabilidade , até então não observada. Em decorrência desse processo, identificamos também distorções "bend" do diretor. Nos dois casos estudamos a configuração topológica de $\vec{n}$ tanto sob a ação de $\vec{H}$ quanto da aplicação de um gradiente térmico.

IV.1. Distorção "bend" em nemático liotrópico

O procedimento utilizado para provocar distorções periódicas "bend" no diretor da mesofase N_c consiste na orientação da amostra, obtida inicialmente via aplicação de um

campo magnético de $H \sim 15,0$ kG (durante aproximadamente 1,5 horas), ao longo do eixo x da amostra (geometria planar $\vec{n}$ paralelo a x) (Fig. III-2). A homogeneidade nas cores de interferência, observadas na textura da mesofase entre polarizadores cruzados, foi considerada como um critério de alinhamento do diretor $\vec{n}$.

Num segundo momento, um campo magnético $\vec{H}$ de intensidade controlada no intervalo de $2,8 < H < 6,5$ kG foi aplicado ao longo do eixo y , perpendicular à configuração inicial do diretor. A textura observada em microscópio de luz polarizada apresenta distorções periódicas do diretor com as paredes formadas na direção do campo magnético aplicado $\vec{H}$, conforme ilustrado na fig. IV-1. O intervalo de tempo necessário para formar essas paredes periódicas aumenta na medida em que o campo magnético aplicado diminui. Para $H \sim 3,0$ kG, $\Delta t \sim 1$ hora. Uma vez formadas na presença do campo magnético, as paredes relaxam com um tempo característico, em geral muito superior ao seu tempo de formação e, conseqüentemente, ao tempo de medida ($H \sim 3,0$ kG, Δt de relaxação ~ 5 horas). Este fenômeno é descrito de forma satisfatória pela eq. II-11, para campos magnéticos aplicados próximo a $H \sim 3,0$ kG.

Com relação ao modelo empregado, é preciso situar

Figura IV-1 : Textura periódica quando vista entre polarizadores cruzados (P e A). Amostra sem "doping" $H \sim 2,8 \text{ kG}$

a sua aproximação estática no contexto deste estudo, uma vez que o processo de formação e relaxação das paredes periódicas é dinâmico. Assim sendo, este modelo simplificado só se justifica numa primeira aproximação, em função do alto tempo característico de relaxação das paredes periódicas da mesofase, quando comparado com o seu tempo de formação, na presença do campo. O tempo de medida envolvido é da ordem de minutos.

Uma extensão deste modelo em duas dimensões foi estudado recentemente por T. Kroin²² para a mesofase nemática N_c da mistura liotrópica laurato de potássio, 1-decanol e água. Seus resultados para campo magnético aplicado de pequena intensidade ($H < 4$ kG) são consistentes com a existência de ancoramento, ainda que fraco, entre as micelas e as superfícies dos porta-amostras. Neste momento é importante assinalar que pesquisas nesta direção estão sendo realizadas, em cooperação entre os grupos de cristais líquidos do IFUSP-ORSAY (França), visando identificar a natureza do ancoramento existente entre os cristais líquidos liotrópicos e as superfícies de vidro dos porta-amostras. Restringiremo-nos aqui à hipótese de ancoramento livre^{36,37} para a aplicabilidade da eq. II-11.

IV. 1. 1. Medidas de K_9/χ_a em função da temperatura

Os resultados experimentais⁵⁰ de P^{-2} em função de H^2 para diferentes temperaturas no domínio da mesofase nemática Nc (mistura 1) são indicados nas fig. IV-2 e IV-2g, onde se observa um comportamento linear entre P^{-2} e H^2 eq. (II-11), até aproximadamente $H^2 \sim 40 \times 10^6 \text{ G}^2$. Estes valores de P^{-2} representam a média de uma série de medidas independentes, realizadas numa dada temperatura com diversos "microslides" em regiões com texturas uniformes. Em cada temperatura obtem-se K_3/χ_a a partir do coeficiente angular da reta de P^{-2} em função de H^2 . Esses valores são mostrados no gráfico da fig. IV-3. É importante ressaltar que o valor K_3/χ_a representa, portanto, a média de uma série de medidas numa dada temperatura, sendo possível avaliar com maior segurança um erro em torno de 6%.

A natureza da transição de fase nemático-hexagonal está associada ao comportamento de K_3/χ_a em função da temperatura nas vizinhanças da transição. Em uma transição de segunda ordem, K_3/χ_a diverge (χ_a/K_3 tende a zero) na transição, como foi observado na transição de fase nemático-lamelar^{21,51} (ou nemático-esmétrico). Nestas condições, o gráfico de χ_a/K_3 em função da temperatura (fig. IV-4) revela com a proximidade da temperatura de transição nemático-hexagonal (T_{NH}), o valor extrapolado de χ_a/K_3 tende a zero em uma temperatura significativamente menor que T_{NH} .

Figura IV-2 : Dependência do comprimento de onda das distorções periódicas (P) em função do campo magnético aplicado (H), para diferentes temperaturas: a) 19,5 °C; b) 21,5 °C; c) 28,0 °C; d) 32,0 °C; e) 36,0 °C; f) 39,5 °C.

Figura IV-2g : Dependência do comprimento de onda das distorções periódicas (P) em função de H para $T = 24,5^\circ \text{ C}$.

Figura IV-3 : K_3 / χ_a em função da temperatura no domínio da mesofase N_c . Mistura 1

Fig. IV-4 : χ_a / K_3 em função da temperatura. T_{NH} é a temperatura de transição nemática-hexagonal

Esse fato assegura a não divergência de K_s/χ_a na transição, embora os resultados experimentais foram obtidos a $\sim 2^\circ\text{C}$ da transição. Ainda sobre esta questão, sabe-se que experimentos realizados em diferentes sistemas liotrópicos com técnicas de difração⁵² de raios-x e RMN⁵³ evidenciaram uma coexistência entre as fases hexagonal e nemática calamítica. Estas observações experimentais indicam a natureza de primeira ordem para a transição de fase nemático-hexagonal. Neste sentido os nossos resultados experimentais são condizentes com este fato.

De uma forma geral, existem poucos dados experimentais na literatura sobre esses parâmetros e, particularmente, para esta mistura liotrópica. Isto dificulta uma análise mais crítica com relação aos valores obtidos. Apesar dessa limitação, encontramos no trabalho de T.Haven e colaboradores⁵⁴ uma possibilidade de discutir os nossos resultados, ainda que sejam diferentes as mesofases estudadas. Esses autores mediram K_s/χ_a para a mesofase nemática N_d do sistema liotrópico cloreto de decilamônia (DACl), cloreto de amônia (NH_4Cl) e água. Tal sistema apresenta uma transição de fase de segunda ordem nemática-lamelar, onde χ_a/K_s tende a zero na transição. A variação de K_s/χ_a obtida no domínio da mesofase N_d é aproximadamente três vezes maior que os nossos resultados, em intervalos de temperatura similares. Esta diferença entre os

resultados experimentais deve estar particularmente relacionada com a natureza dos diferentes sistemas liotrópicos estudados . Existe ainda a possibilidade de esta diferença ser explicada pelo comportamento da birrefringência ótica (Δn), que constitui-se num parâmetro relevante a ser considerado. Vimos na secção (II-1) que o parâmetro de ordem tensorial ($Q_{\alpha\beta}$) se relaciona diretamente com a anisotropia de susceptibilidade ótica (ϵ) e, de forma aproximada^{50,55}, $\Delta n \propto \chi_a$. Neste sentido, o comportamento de Δn em função da temperatura permite avaliar, ainda que qualitativamente, a variação de χ_a . Resultados de K_s/χ_a para a mistura liotrópica de decilsulfato desódio, 1-decanol, água e sulfato de sódio (Na_2SO_4) na fase N_d , foram recentemente obtidos⁵⁶.

Com a técnica de conosopia laser, descrita na secção (III-3) e através da solução numérica da eq III.5, obtivemos os valores para Δn em diferentes temperaturas. Esses resultados estão indicados na fig.IV-5, onde se observa que a variação total de Δn (em consequência χ_a) está em torno de 30% ; portanto, maior que os 20% obtidos por T. Haven e colaboradores⁵⁴, no mesmo intervalo de temperatura. É provável que a pequena variação em K_s/χ_a observada em nosso experimento esteja associada a esse comportamento de $\Delta n (\propto \chi_a)$ que temos medido.

Figura IV-5 : Birrefringências (Δn : • ; δn : x) em função da temperatura no domínio da mesofase N_c - mistura 1. Iso é a fase Isotrópica.

IV.1.2 Determinação de K_g e χ_a

No estudo das distorções "bend" em amostras nemáticas dopadas⁵⁷ com ferrofluido, o campo magnético aplicado ao longo do eixo y (fig. III-2) foi obtido de pequenos ímãs permanentes com intensidades entre 100 a 1300 G. A experiência foi realizada à temperatura ambiente, controlada por um sistema de condicionador de ar em aproximadamente $24,5 \pm 1,0$ °C. O procedimento experimental é análogo ao caso anterior (amostra sem "doping", secção IV.1), sendo necessário um campo magnético em torno de 1,5 kG para a orientação inicial do diretor ao longo do eixo x.

Partículas magnéticas de Fe_3O_4 revestidas com ácido oleico dispersas em água são utilizadas no "doping" das amostras nemáticas. Os parâmetros típicos e as concentrações das partículas de ferrofluido são indicadas na tabela IV.1.

"doping"	C (grãos/cm ³) 10 ¹²	D (Å)	σ	M _s (gauss)
C ₁	2	154 ± 5	0,61 ± 0,01	5660
C ₂	5			
C ₃	8			

Tabela IV-1 : Parâmetros das partículas de Fe_3O_4

Em torno de 1 μ l de ferrofluido foi adicionado em 2,5 ml de amostra liotrópica. Ao término desses processos, invariavelmente, as temperaturas de transição de fase foram observadas, não revelando alterações significativas ($<0,6^\circ\text{C}$), no final do último processo.

O intervalo de tempo necessário para provocar o surgimento das paredes periódicas na amostra com "doping", está associado à intensidade do campo magnético aplicado, e à concentração de partículas magnéticas na amostra. Para uma dada concentração (C_1); $H = 26\text{ G}$, $\Delta t \sim 1$ hora (secção IV.1.1).

Os resultados experimentais de P^{-2} com H^2 nas diferentes concentrações de ferrofluido, estão indicados na fig. IV-6a. A região linear descrita pela eq. II-11 se estende no gráfico da fig. IV-6b até aproximadamente $H^2 \sim 7,5 \times 10^2\text{ G}^2$. Nestas condições, a razão K_g/χ_m em função da concentração de ferrofluido (C) para uma dada temperatura foi determinada. Com esses dados e K_g/χ_a da secção IV.1, obtemos χ_m/χ_a em função da concentração (C), como mostrado na fig. IV-7, de modo que:

$$\chi_m/\chi_a = a C + 1 \quad \text{IV.1}$$

onde a é o coeficiente angular, determinado pela inclinação da reta que expressa uma aproximação linear entre esses parâmetros.

Figura IV-6a : Dependência do comprimento de onda das distorções periódicas (P) em função do campo magnético aplicado ($\vec{H}$).
 Mesofase N_c dopadas com ferrofluido: $\bullet C_1$; $\blacktriangle C_2$; $\blacksquare C_3$

Figura IV-6b: Comportamento linear descrito pela eq. II-11. $\bullet C_1$;
 $\blacktriangle C_2$; $\blacksquare C_3$

Figura IV-7 : χ_m/χ_a em função da concentração de ferrofluido (C) na amostra

Na eq.IV-1 verifica-se também que quando $C \rightarrow 0$, $\chi_m \rightarrow \chi_a$ (amostra sem o "doping").

As eqs. (II-15), (II-16) e (II-11) e os parâmetros do ferrofluido indicados na tabela IV.2 permitem determinar a anisotropia de susceptibilidade diamagnética da mesofase nemática N_c ($T = 24,5^\circ\text{C}$) da mistura 1 e ,conseqüentemente, da razão K_g/χ_a , a constante elástica "bend". Esses valores estão indicados na tabela IV-2.

MISTURA	K_g / χ_a (10^4 dinas)	χ_a (10^{-8} cgs)	K_g (10^{-6} dinas)
1	18 ± 1	$1,2 \pm 0,4$	2 ± 1

Tabela IV-2 : Valores experimentais obtidos para a mesofase nemática N_c - mistura 1

Os erros nos valores de χ_a e K_g foram calculados com base na teoria de propagação usual. É importante ressaltar que, ao nosso ver, a fonte de erro que mais contribui para a imprecisão nos resultados está seguramente em χ_f . Para avaliar os desvios em χ_a e K_g consideramos os erros em D e σ , determinados por R. W.

Chantrell e colaboradores⁴⁹, referentes ao mesmo ferrofluido utilizado no presente trabalho. Estes desvios máximos estão indicados na tabela IV.1. Faz sentido, no entanto, observar que estes desvios podem ser significativamente reduzidos, no momento em que as grandezas envolvidas na eq.(II-16) forem medidas com uma maior precisão.

Esta nova técnica de medida de K_g e χ_a fez surgir uma nova aplicação dos ferrofluidos, que até então têm sido utilizados basicamente na redução do campo magnético necessário para a orientação do diretor nas diferentes mesofases.

Estes são, ao nosso ver, os primeiros resultados experimentais das grandezas K_g e χ_a para essa mistura liotrópica. A. Saupe e colaboradores^{21,58} determinaram esses parâmetros para a amostra liotrópica de $(\text{DACl}/\text{NH}_4\text{Cl}/\text{H}_2\text{O})$, na fase N_d , com os resultados situados no intervalo; $5 \times 10^{-7} < K_g < 2 \times 10^{-6}$ dinas e $2 \times 10^{-8} < \chi_a < 5 \times 10^{-9}$ (em unidades cgs), onde os limites inferiores referem-se as temperaturas menores. Os resultados, quando comparados com os nossos, são similares em relação a K_g , e diferentes de forma mais acentuada quanto a χ_a . Nesta perspectiva, como discutimos nas secção IV.1.1, uma análise mais elaborada sobre estas diferenças fica prejudicada uma vez que os componentes e a fase em si são diferentes. Entretanto, experiências bem estabelecidas com

técnicas de difração⁵⁹ de raios-x e espalhamento⁶⁰ de nêutrons têm revelado um aumento significativo da anisotropia de forma microscópica das micelas em sistemas que contêm álcool (DeOH em nossa mistura liotrópica). Como χ_a está relacionada com a anisotropia de forma, é possível que o seu alto valor para o nosso sistema seja em parte devido a este efeito.

IV.2 Instabilidade térmica em nemático liotrópico

Antes de ser efetuada a experiência de aplicação do gradiente térmico à amostra, medimos Δn em função da temperatura (amostra 2). Nessa medida, a amostra nemática é encapsulada em "microslides" de espessura ($d = 100 \mu m$). É inicialmente orientada com o diretor $\vec{n}$ paralelo ao eixo x (geometria planar fig. III-2a), através de um campo magnético em torno de $H \sim 15,0 \text{ kG}$, durante aproximadamente 2 horas à temperatura ambiente $25^\circ C$. Em seguida, sem o campo magnético, a birrefringência ótica da amostra (Δn) é medida em função da temperatura no domínio da mesofase nemática N_c , por meio de um compensador⁴⁸ ótico de Berek (discutido na secção III.1). Estes resultados estão indicados na fig. IV-8, onde se observa um comportamento típico de Δn , para a fase nemática reentrante.

Figura IV-8: Comportamento de $\Delta\pi$ em função da temperatura no domínio da fase N_c - mistura 2

Utilizando o mesmo procedimento descrito anteriormente, determinamos Δn para amostras nemáticas N_c , agora encapsuladas em celas planas (secção III.4), à temperatura ambiente: $T_h = T_{co} + 25^\circ\text{C}$, com T_h e T_{co} , sendo denominadas temperaturas das placas quente e fria, respectivamente.

Em seguida, a amostra nemática ($d = 1\text{mm}$) com orientação residual é submetida a um gradiente térmico vertical ($\Delta T = T_h - T_{co}$), com a temperatura da placa fria mantida em $T_{co} = 25,0^\circ\text{C}$. Com a elevação de temperatura em ($T_h < 50,0^\circ\text{C}$) ocorrem variações em Δn . No entanto, o sistema apresenta ainda boa orientação planar. Fixando-se também $T_h \sim 48^\circ\text{C}$, não foram observadas estruturas periódicas nas texturas com intervalo de tempo de $\Delta t \sim 1$ hora. Em seguida, com a diminuição de T_h (portanto, para $\gamma \neq 0$), uma estrutura⁶¹ periódica perpendicular à direção x é observada em luz extraordinária (polarizada ao longo do eixo x), quando T_h alcança $T_h^* = 44,0 \pm 3,0^\circ\text{C}$ (Fig. IV-9). ΔT^* é definido como o gradiente no qual a estrutura periódica é observada. Nesta experiência a placa fria está em $z = d$ e a quente em $z = 0$.

Esta estrutura periódica inicialmente se forma sempre próxima à região da amostra de maior temperatura (placa quente no plano xy), estendendo-se ao longo do eixo z por toda a amostra. A velocidade com que esta estrutura se propaga ao

Figura IV-9 : Estrutura periódica observada em microscópio ótico de luz polarizada ao longo do eixo z. P - polarizador A-analizador. Mesofase N_c : $d = 1\text{mm}$, $T_{co} = 25,0^\circ\text{C}$, $T_h = 40,0^\circ\text{C}$ e $\gamma = 0,6^\circ\text{C/min}$.

longo da amostra esta relacionada a γ (γ maiores, propagação mais rápida; γ menores, propagação mais lenta). Uma vez formada esta estrutura periódica, sob determinadas condições, ela relaxa para a configuração planar inicial com um tempo característico (secção IV.2.2). Nestas condições, retomando-se o procedimento experimental empregado, isto é, aumentando T_h para aproximadamente 48°C , a estrutura periódica pode ser novamente gerada, e assim sucessivamente. Este fato, no entanto, não foi observado durante o processo de elevação da temperatura para T_h com T_{co} fixo $\sim 25,0^\circ\text{C}$. A reprodutibilidade deste fenômeno foi verificada, sendo preparadas diversas amostras (mistura 2) para tal finalidade. Por outro lado, a homogeneidade na textura da estrutura periódica depende da qualidade da orientação planar inicial do diretor da mesofase.

Em todas estas observações, o sistema de referência do laboratório foi mantido com o eixo z paralelo à força gravitacional (secção III.4). Esta estrutura periódica é também observada com a inversão de sinal do gradiente térmico ou seja: T_h em $z = d$ e T_{co} em $z = 0$, constituindo-se num fato novo que discutiremos na secção IV.2.3.

Numa outra experiência, posicionamos o porta-amostras com o diretor na direção vertical, isto é, $\vec{n}$ paralelo

à força peso (paralelo ao eixo z do referencial de laboratório).

Em seguida, a amostra é submetida a gradiente térmico horizontal (procedimento usual), com a temperatura da placa fria ($y = 0$) $T_{co} \sim 25,0^\circ\text{C}$ e T_h em $y = d$. As observações microscópicas das texturas foram realizadas ao longo do eixo y. Nessa configuração, a estrutura periódica não foi observada. Isso indica que é fundamental a verticalidade do gradiente térmico para a geração da estrutura periódica.

IV.2.1. Diagrama de fase no plano (ΔT^* , γ)

Para caracterizar o domínio desta instabilidade, determinamos o comportamento do comprimento de onda (λ) da estrutura periódica, inicialmente em função da taxa de variação do gradiente térmico (γ) para uma espessura $d = 1\text{mm}$ e $\Delta T^* = T_h^* - 25,0^\circ\text{C}$. Esses dados para o número de onda ($q = 2\pi/\lambda$) e γ são valores médios obtidos a partir de uma série de medidas independentes que permitiram avaliar um desvio médio em torno de 10% para esses parâmetros. A fig. IV-10(a) mostra o comportamento de q em função da temperatura ($\Delta T^* \sim 19^\circ\text{C}$ e $\gamma = 0,6^\circ\text{C/min}$), onde se observa a uniformidade de q durante o tempo de vida da instabilidade.

Os dados referentes ao número de onda (q) em

Figura IV-10 : a) Número de onda (q) em função do gradiente de temperatura ΔT ($^{\circ}\text{C}$) durante o tempo de vida da instabilidade. b) Comportamento de q^2 em função de γ .

função de γ (fig. IV-10b) permitem obter uma relação de proporcionalidade $q^2 \propto \gamma$, representada pela linha sólida de ajuste aos resultados experimentais. Além disso, com os valores extrapolados desses parâmetros, é possível estimar um valor crítico $\gamma_c \sim 0,12$ °C/min, estabelecendo-se, assim, um limiar acima do qual pode-se provocar sob determinadas condições a estrutura periódica.

O domínio da instabilidade está representado através do diagrama de fase, construído no plano $(\Delta T^*, \gamma)$ com $\Delta T^* = T_h^* - T_{co}$ (fig. IV-11). Esta instabilidade não foi observada com a diminuição de T_h , a partir de $T_h < T_h^*$; $15,0$ °C $< T_h < T_h^*$ e $\gamma > 0,16$ °C/min. O valor para $44 (\pm 3)$ °C foi estabelecido considerando-se os resultados experimentais em relação ao início de formação da estrutura periódica sob a ação de γ ; sendo ligeiramente dependente da espessura da amostra e de γ . Com os valores extrapolados de ΔT_h^* e γ , a partir do diagrama de fase (fig. IV-11), foi possível estimar um gradiente crítico $\Delta T_c \sim 2$ °C e desta forma determinamos uma constante de tempo $\tau_c (= \Delta T_c / \gamma_c) \sim 17$ min. τ_c pode ser interpretado como sendo um tempo característico de difusão térmica da instabilidade.

O comportamento do comprimento de onda (λ) da estrutura periódica foi determinado em função da espessura da

Figura IV-11 : Diagrama de fase no plano $(\Delta T^*, \gamma)$, indicando o domínio da instabilidade. Amostra nemática N_c , $d = 1\text{mm}$.

amostra (d) para diferentes vetores de γ . Esses dados, para o número de onda (q), são representados na fig.IV-12, onde se observa uma dependência funcional entre eles. Com isso estabelecemos a relação experimental :

$$30 \leq qd \leq 300$$

IV-3

Esses valores indicam ser este fenômeno diferente da instabilidade clássica de Rayleigh-Bénard (ver secção IV.2.3). Com a redução da espessura da amostra $d < 0,5$ mm e para $\gamma > 0.72$ °C/min, a estrutura periódica não foi observada. Isto significa, possivelmente, a existência de uma espessura crítica (d_c), abaixo da qual a estrutura periódica não se verifica.

IV.2.2 Processo de relaxação do diretor

Quando o gradiente térmico for mantido constante ($\gamma = 0$), ou ainda diminuído de maneira uniforme ($\gamma = \text{cte}$), depois de estabelecida, a estrutura periódica relaxa para a configuração planar do diretor ($\vec{n}$ paralelo a x), com um tempo característico de relaxação τ (que pode depender do processo). Este tempo pode ser determinado por diferentes procedimentos, descritos a seguir. Na figura IV-13 é apresentada a textura da

Figura IV-12 : Numero de onda q ($= 2\pi/\lambda$) em função da espessura d da amostra, para diferentes γ : 0,16 °C/min (x), 0,20 °C/min (o), 0,60 °C/min (•) e 0,72 °C/min (□).

Figura IV-13 : Processo de relaxação da estrutura periódica.

Amostra nemática N_c , $d = 1\text{mm}$, $T_h \sim 35^\circ\text{C}$, $\gamma \sim 0,7^\circ\text{C/min}$.

amostra no processo de relaxação. Por outro lado, quando ΔT é bruscamente levado a zero, a textura periódica "se quebra" imediatamente. Essa situação relaxa-se também para a configuração planar do diretor (Fig. IV-14).

IV.2.2.1 Medidas da birrefringência ótica

Utilizamos a técnica da microscopia ótica de luz polarizada com compensador de Berek (descrita na secção III-1), para determinar o comportamento de Δn em função do tempo , durante os processos de formação e relaxação da instabilidade térmica. Este procedimento se justifica, uma vez que o tempo de relaxação é maior que o tempo de medida.

Os valores de Δn em função do tempo durante o processo de formação e relaxação da estrutura periódica ($d = 1\text{mm}$, $\gamma = 0,6\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ e $T_{co} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$), são mostrados no gráfico da fig. IV-15. Em $t = 0\text{ min}$ com $T_h = T_{co}$, Δn é determinado sendo compatível com o valor indicado no gráfico da fig. IV-8 na mesma temperatura. Em seguida, a amostra nemática N_c é submetida a gradiente térmico vertical com elevação da temperatura (secção IV-2) durante $\Delta t \sim 34\text{ min}$. Com a diminuição de T_h a estrutura periódica é observada em $\Delta t \sim 36\text{ min}$ com $\Delta T^* \sim 19^{\circ}\text{C}$, e por

Figura IV-14 : Processo de relaxação da estrutura periódica.

Amostra nemática N_c , $d = 1 \text{ mm}$ e $T_h \sim T_{co}$ ($\Delta T = 0$).

Figura IV-15 : Birrefringência ótica (Δn) em função do tempo :
 $d = 1\text{mm}$, $\gamma = 0,6^\circ\text{C/min}$. A linha sólida representa um ajuste
 exponencial: $10^3 \Delta n = 2,80 - 42,14 \exp(-t/8)$

volta de $\Delta t \sim 42$ min inicia-se o processo de relaxação. Os dados experimentais se ajustam a uma exponencial com um tempo característico (τ), em torno de 8 min.

IV.2.2.2 Configuração do diretor

A investigação da textura durante o processo de formação e relaxação da estrutura periódica, com a técnica de microscopia ótica de luz polarizada, revela a existência de uma distorção "bend" do diretor no plano xy.

A configuração topológica do diretor é estudada através de um modelo simplificado, que considera a superposição de três camadas birrefringentes de espessura $d/3$ cada, ao longo do eixo z (fig IV-16). Este modelo permite determinar, a partir de medidas da birrefringência, o valor máximo do ângulo formado entre o diretor $\vec{n}$ e o eixo x da textura "bend" no volume ($z = d/2, \theta_v$) e na superfície ($z = 0$ e $z = d, \theta_s$). A equação que relaciona θ_v e θ_s é dada por⁶² (Apêndice I):

Figura IV-16 : Modelo de três camadas birrefringentes de espessura $d/3$ cada. θ_v e θ_s são os ângulos entre o diretor e o eixo x (ver Apêndice I).

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{2} C_1 \sin 4\beta + C_2 \sin^3 \beta \cos \beta - C_3 \cos^3 \beta \sin \beta + \frac{1}{2} C_4 \sin^2 2\beta + \\
& + C_4 \sin^2 \beta \cos 2\beta + C_5 \cos^2 \beta \cos 2\beta - \frac{1}{2} C_5 \sin^2 2\beta + \\
& + C_6 \cos^3 \beta \sin \beta - C_6 \sin^3 \beta \cos \beta = 0
\end{aligned}$$

IV-4

onde ci (i = 1,6) são funções trigonométricas de ($\theta_v - \theta_s$), $\beta = (\phi - \theta_s)$ e ϕ o ângulo de extinção medido a partir do eixo x.

Para determinar θ_v e θ_s , medimos ϕ em dois comprimentos de onda da luz incidente ($d = 1\text{mm}$, $\gamma = 0,6$ °C/min e $T_{co} = 25$ °C) verde (5350 Å) e azul, (4800 Å), respectivamente durante o processo de formação ($\Delta T \sim 19$ °C) e relaxação da estrutura periódica, como mostrado na fig. IV-17. A partir desses dados e com os valores da birrefringência e espessura da amostra , foi obtida uma solução numérica (uma listagem do programa utilizado é dada no Apêndice II) da eq. (IV-4) , para θ_v e θ_s em função do tempo , durante o processo de relaxação da instabilidade térmica. Dentro de um erro experimental avaliado em $\pm 1,5^\circ$ para θ_v e θ_s , respectivamente, podemos considerar $\theta_s \sim \theta_v$ (= θ). Esses resultados são mostrados na fig. IV-18 , onde para $t = 0$, $\theta = \theta \sim 35^\circ$ em seguida, decresce exponencialmente com um tempo característico de relaxação também em torno de $\tau \sim 8$ min. Este

Figura IV-17 : Ângulo de extinção para dois comprimentos de onda da luz incidente. (●) verde e (■) azul

Figura IV-18 : Ângulo máximo de distorção "bend" na superfície (θ_s ○) e no volume (θ_v ●) em função do tempo, no processo de relaxação

tempo de relaxação está relacionado com a viscosidade orientacional efetiva (γ_1^*), definida por⁶³:

$$\tau = \frac{\lambda^2 \gamma_1^*}{2\pi^2 K_g}$$

onde λ é o comprimento de onda da estrutura periódica e K_g a constante elástica de "bend".

A hipótese de ancoramento forte esta implícita nesta expressão. Esta condição, no entanto, não é verificada para o nosso sistema (secção IV.1). Este fato pode limitar a aplicação trivial da eq.IV-5, de modo a fornecer apenas resultados aproximados para uma viscosidade orientacional efetiva da amostra. Na eq. IV-5, com $\lambda = 85,0 \mu\text{m}$, $d = 1 \text{ mm}$ e $K_g = 1,2 \times 10^{-6}$ dinas (ref. 48), obtivemos $\gamma_1^* \sim 10^2$ poise.

Este valor, muito elevado se comparado à viscosidade de fluidos usuais (10^{-2} para a água), é compatível com os valores determinados por E.Zhou e colaboradores²¹ na mesofase nemática discótica da mistura liotrópica $\text{DACl}/\text{NH}_4/\text{H}_2\text{O}$ nas vizinhanças da transição nemático-lamelar. Seus resultados mostram uma variação de γ_1^* em função da temperatura, a partir de 1,5 poise a 1300 poise próximo à transição de fase nemática

discótica - lamelar. Uma vez que o nosso valor de γ_1^* , é elevado e não estamos próximos a uma transição nemático-hexagonal, ele deve estar muito afetado por efeitos de ancoramento do liotrópico nas superfícies do porta-amostras, não considerados na dedução da expressão IV-5.

Por outro lado, existe uma dependência funcional entre τ e ΔT^* . De acordo com os nossos resultados para $d = 1\text{mm}$ e $\gamma = 0,6^\circ\text{C/min}$, determinamos em $\Delta T^* \sim 20^\circ\text{C}$, $\tau \sim 8\text{ min}$ e para $\Delta T^* \sim \Delta T_c (\sim 2^\circ\text{C})$, $\tau \sim 3\text{ seg.}$ de modo que :

$$\tau \sim (\Delta T^*)^2 \quad \text{IV-6}$$

IV.2.3 Movimento de partículas de poliestireno na amostra

Para determinar a topologia do diretor $\vec{n}$ e caracterizar a instabilidade hidrodinâmica, observamos o movimento de pequenas partículas de poliestireno (dimensões típicas de $\sim 5\text{ }\mu\text{m}$), introduzidas na amostra nemática. As observações foram feitas em microscópio ótico de luz polarizada, na posição de observação frontal ao longo do eixo z ; onde uma câmara acoplada ao microscópio registra no vídeo os

deslocamentos das partículas (ver secção III-4).

Dois movimentos foram identificados: um ao longo da espessura da amostra, portanto paralelo ao eixo z; e o outro no plano xy. A composição desses movimentos indica a existência de uma família de rolos com seus eixos perpendiculares ao eixo x (fig. IV-9). Tendo em vista a existência de uma distorção "bend" no plano xy, uma representação compatível desta estrutura de rolos é apresentada na fig. IV-19. A diferença fundamental com relação à estrutura de rolos da instabilidade clássica , se explica pelo fato de que, nos rolos convencionais, as moléculas se movimentam em um plano perpendicular ao eixo do rolo, enquanto que no nosso caso o movimento das micelas se verifica em um plano (p), inclinado em relação ao eixo z. Este pequeno ângulo de inclinação (θ_t) pode ser avaliado a partir das medidas de θ_s (fig. IV-18), por :

$$\theta_t \approx \tan^{-1} \left[(\lambda / 2d) \tan \theta_s \right] \quad \text{IV-7}$$

sendo o valor máximo para $\theta_t \sim 1,5^\circ$ (obtido através da expressão IV-6), no início do processo de relaxação. A projeção desta estrutura de rolos no plano xy determina a distorção "bend", em acordo com as observações experimentais. E além disso, é consistente com o fato de que em ambas as superfícies,

Figura IV-19 : Esquema da estrutura de rolos observada

$z = 0$ e $z=d$, o diretor da mesofase nemática permanece no plano xy .

Esta topologia da estrutura de rolos é provavelmente devida à anisotropia de constante elástica. A minimização da densidade de energia elástica é feita transferindo energia de um modo de constante elástica maior para os modos de constantes elásticas menores. Nesta perspectiva, um resultado⁶⁴ similar foi observado na inversão de paredes em nemático liotrópico, sendo, no entanto, provocado pela interação magnética.

Esta instabilidade térmica, caracterizada em função desses resultados experimentais, constitui-se num fenômeno novo, com diferenças fundamentais quando comparada à instabilidade clássica de Rayleigh-Bénard. Elas residem basicamente :a) na independência de sinal do gradiente térmico ($\Delta T > 0$ ou $\Delta T < 0$) (este fato, não é previsto pela instabilidade clássica); b) na dependência da taxa de variação do gradiente térmico γ (eq. III-7); c) no domínio dos valores referentes ao comprimento de onda da estrutura de rolos que determinamos $30 \leq qd \leq 300$ (eq. IV-3) (quando comparado à $qd \sim \pi$ de Rayleigh-Bénard); d) na configuração topológica do diretor, segundo a geometria de rolo proposta (Fig. IV-19).

Outro fato que evidencia a diferença entre esta

nova instabilidade e as clássicas está em $2^{\circ}\text{C} < \Delta T^* < 30^{\circ}\text{C}$ (Figura IV-11), enquanto que a previsão feita na secção II-4 fornecia $\Delta T \sim 30^{\circ}\text{C}$ para $d = 1$ mm. Neste sentido, o mecanismo desta nova instabilidade deve considerar outros aspectos, como por exemplo a dinâmica dos objetos micelares.

IV.2.4 O mecanismo da instabilidade

A origem desta estrutura de rolos é uma questão fundamental e, em função dos resultados experimentais determinados, é possível que o seu mecanismo seja devido à variação da anisotropia de forma microscópica (A), das micelas em função da temperatura. A pode ser definida por¹⁵:

$$A = A' / C' \quad \text{IV-8}$$

onde A' é uma dimensão típica no plano da bicamada, sensível à variação de temperatura e C' a própria dimensão da bicamada, que praticamente não muda com a temperatura. Estudos de difração⁶⁵ de raios-x indicam que, em função da temperatura, A se relaciona ao parâmetro de ordem tensorial $Q_{\alpha\beta}$ e, em consequência, Δn (secção II-1). De acordo com os valores de Δn , representados no

gráfico da fig. IV-15, observamos que Δn sofre um pequeno aumento com a elevação de temperatura $T_{co} = 25,0^{\circ}\text{C}$ e, em seguida, diminui com a proximidade da temperatura de transição nemático-isotrópico ($T_{NI} = 50,0^{\circ}\text{C}$). Nestas condições, o tamanho das micelas (A') devem variar ao longo do eixo z , de modo que as micelas maiores se localizem próximas à região de menor temperatura (placa fria) e as menores junto à placa quente. Na medida em que T_h diminui, as micelas em contato com a placa quente tendem a aumentar suas dimensões (A'), e para isto necessitam de moléculas anfifílicas, que são conseguidas no volume da amostra. Este processo pode gerar a instabilidade térmica observada. Além disso, os valores determinados para τ (8 min para $\Delta T^* \sim 20^{\circ}\text{C}$ e 3 seg para $\Delta T^* \sim 2^{\circ}\text{C}$) são coerentes com a hipótese de que para os valores maiores de ΔT^* (maior A'), e como consequência τ (secção IV.2.2.2, eq. IV-6).

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES

Neste trabalho estudamos , num primeiro momento, distorções periódicas na textura da mesofase nemática calamítica (N_c) (mistura 1), com e sem o "doping" de ferrofluido, provocadas por campo magnético. Este estudo é fundamentado na teoria elástica contínua, onde numa geometria particular provocou-se distorções "bend" no diretor da mesofase. Este estudo permitiu, através de uma análise detalhada dos resultados experimentais, inicialmente, em amostras nemáticas sem o "doping", determinar a razão K_9/χ_a em função da temperatura. A análise desse comportamento nas vizinhanças da transição de fase nemático-hexagonal indicou a sua natureza de primeira ordem.

Posteriormente, considerou-se a interação magnética em amostras dopadas com diferentes concentrações de ferrofluido para uma dada temperatura. Os resultados destes processos possibilitaram determinar os primeiros valores das grandezas K_9 e χ_a , para esta mistura liotrópica, com base numa técnica aplicada especificamente às mesofases nemáticas N_c . Esta técnica pressupõe, no entanto, o conhecimento prévio da susceptibilidade magnética do ferrofluido, constituindo-se ,portanto, numa proposta nova de medida.

Foi também investigado o comportamento de um

filme de cristal líquido liotrópico - fase N_c (mistura 2) submetido a um gradiente térmico vertical. Este estudo, utilizando a técnica de microscopia ótica de luz polarizada, possibilitou caracterizar, provavelmente, a primeira instabilidade térmica em nemático liotrópico, com uma estrutura de rolos particular. Além disso estabeleceu-se os parâmetros térmicos críticos (γ_c , ΔT_c^*), assim como a relação: $30 \leq qd \leq 300$, referente ao domínio da instabilidade. Estes dados, em si, já as diferenciam substancialmente das instabilidades clássicas, e ao mesmo tempo as qualificam neste contexto como um novo fenômeno.

Investigações microscópicas das texturas realizadas durante o seu processo de formação e relaxação mostraram distorções "bend" no diretor da mesofase, em analogia com a interação magnética. Este fato possibilitou aplicar um modelo simplificado de três camadas birrefringentes e através deste determinar-se a evolução da configuração espacial do diretor. O processo de relaxação merece uma atenção especial, foi estudado também através de medidas de birrefringência ótica. Estes dois procedimentos apresentaram resultados semelhantes para o tempo característico de relaxação. Assim sendo, foi possível avaliar a viscosidade orientacional efetiva do sistema.

A análise do movimento de pequenas partículas

introduzidas na amostra indicou a existência de rolos com eixos perpendiculares à configuração inicial de orientação do diretor. A compatibilidade desta observação, com as distorções "bend" do diretor, sugeriu uma topologia de estrutura de rolos até então não verificada, onde as micelas, ao contrário do caso clássico, se movimentam num plano deslocado por um pequeno ângulo em relação ao eixo dos rolos.

Através da análise deste conjunto de resultados experimentais, sugerimos um mecanismo gerador desta instabilidade, fundamentado na variação da anisotropia de forma dos objetos micelares em função da temperatura. Entretanto, o fato de a instabilidade térmica originar-se, sob determinadas condições, sistematicamente em T_h^* , pode indicar a existência de um valor crítico para A.

Este trabalho não se encerra aqui, ao contrário, abre uma série de perspectivas, particularmente quanto à instabilidade térmica. Neste sentido, verificar a sua natureza próximo à transição de fase N_d -isotrópico, ou numa outra sequência de fase: nemática calamítica-hexagonal, pode ser interessante. Do ponto de vista teórico, um modelo que descreva o mecanismo gerador da instabilidade proposto está ainda em aberto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 . O. Lehmann, Z. Phys. Chem. 4, 462 (1889)
- 2 . F. Reinitzer, Mh. Chem. 9, 421 (1888)
- 3 . G. Friedel, Annls, Phys. 18, 273 (1922)
- 4 . P. G. de Gennes-"The Physics of Liquid Crystals" Clarendon Press- Oxford (1975)
- 5 . E. B. Priestley "Introduction to Liquid Crystals" ed. E. B. Priestley, P. I. Wojtowicz and P. Shene, Plenum Press, N.Y. (1979)
- 6 . B. J. Forrest and L. W. Reeves, Chem. Rev., 81,1 (1981)
- 7 . K. D. Lawson and T. J. Flautt, J. Amer. Chem. Soc., 89, 21 (1967)
- 8 . P. Ekwall "Advances in Liquid Crystals" ed.,G. H. Brown Academic Press, Inc. 1 (1975)
- 9 . K. Radley, L. W. Reeves and A. S. Tracey, J. Phys. Chem 80, 174 (1976)
10. L. J. Yu and A. Saupe, Phys. Rev. Lett. 45, 1000 (1980)
11. F. Fujiwara, L. W. Reeves, M. Suzuki and J. A. Vanin "Solution Chemistry of Surfactants" ed. K. L. Mittal, Plenum, N. Y. Vol. 1, pg. 77 (1979)
12. J. Charvolin, A. M. Levelut and E. T. Samulski, J. Physique Lett. 40, L - 587 (1979)

13. Y. Galerne and J. P. Marcerou, Phys. Rev. Lett. 51, 2109 (1983)
14. M. B. Lacerda Santos, Y. Galerne and G. Durand, Phys. Rev. Lett. 53, 787 (1984)
15. A. M. Figueiredo Neto, Y. Galerne, A. M. Levelut and L. Liebert, J. Physique Lett. 46, L - 499 (1985)
16. A. M. Figueiredo Neto, Tese de Livre - Docência, IFUSP Universidade de São Paulo (1988)
17. F. C. Frank, Discuss. Faraday Soc. 25, 19 (1958)
18. W. H. de Jeu, "Physical Properties of Liquid Crystalline Materials", Gordon and Breach. 1 (1980)
19. Orsay Liq. Cryst. Group, J. Chem. Phys., 51, 816 (1969)
20. F. Brochard, P. Pieranski and E. Guyon, Phys. Rev. Lett., 28, 1681 (1972)
21. E. Zhou, M. Stefanov and A. Saupe, J. Chem. Phys. 88, 5137 (1988)
22. T. Kroin, Tese de Doutorado, IFUSP Universidade de São Paulo (1990)
23. E. Govers and G. Vertogen, Liq. Cryst. 2, 31 (1987)
24. E. Dubois- Violette, G. Durand, E. Guyon, P. Manneville and P. Pieranski, in Liquid Crystals, ed. by L. Liebert Solid State Physics Suppl. 14 (Academic, New York, 1978), p.147.
25. E. Dubois-Violette, Solid State Commun, 14, 767 (1974)

26. E. Guyon and M. G. Verlarde, J. Phys. (Paris), lett.39, 205 (1978)
27. F. Lonberg and R. B. Meyer, Phys. Rev. Lett., 55,718 (1985)
28. J. Charvolin and Y. Hendriky, J. Phys. (Paris), Lett. 41, 597 (1980)
29. V. Tsvetkov, Acta Physico and Kin, (USSR),16,132 (1942)
30. S. Chandrasekhar, "Liquid Crystals", Cambridge Univ. Press, Cambridge (1980)
31. A. J. Palangana, S. Jayaraman and T. Kroin, Mol. Cryst.Liq. Cryst., 131, 217 (1985)
32. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Statistical Mechanics 2nd ed., Pergamon (1969)
33. P. G. de Gennes, Mol. Cryst. Liquid Cryst.,12,193(1972)
34. H. Zocher, Trans. Faraday Soc. 29, 945 (1933)
35. C. W. Oseen, Trans. Faraday Soc. 29, 883 (1933)
36. T. Kroin and A. M. Figueiredo Neto, Phys. Rev. A 36, 2987 (1987)
37. E. A. de Oliveira, Tese de Doutorado, IFUSP Universidade de São Paulo (1991)
38. F. Brochard and P. G. de Gennes, J. Physique 31, 691 (1970)
39. F. A. Tourinho, Tese de Doutorado Univ. de Paris (1988)
40. A. M. Figueiredo Neto and M. M. Saba, Phys. Rev. A 34, 3483 (1986)

41. L. Liebert and A. Martinet, J. Physique Lett. 40, L-363 (1979)
42. S. H. Chen and N. M. Amer, Phys. Rev. Lett., 51, 2298 (1983)
43. R. W. Chantrell, J. Popplewell and S. W. Charles, IEEE Trans. Magn. 14, 975 (1978)
44. E. Dubois-Violette, C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., 21 923 (1971)
45. F. M. Leslie, Q. J. Mech. Appl. Math. 19, 357 (1966)
46. F. Brochard, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 23, 51 (1973)
47. E. Guyon, and P. Pieranski, C. R. Hebd Seanc. Acad Sci. 274, 656 (1972)
48. E. E. Wahlstrom, "Cristalografia optica" Ao Livro Técnico S.A EDUSP, (1969)
49. M. Born and E. Wolf, "The Principles of Optics" , Pergamon Press, Oxford (1980)
50. A. J. Palangana and A. M. Figueiredo Neto, Phys. Rev. A 41, 7053 (1990)
51. P. G. de Gennes, Solid State Commu, 10, 753 (1972)
52. A. M. Figueiredo Neto and L. Q. Amaral, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 95, 129 (1983)
53. F. Y. Fujiwara and L. W. Reeves, J. Phys. Chem. 84, 653 (1981)

54. T. Haven, D. Armitage, and A. Saupe, J. Chem. Phys. 75, 352 (1981)
55. Y. Galerne and J.P. Marcerou, J. Phys. (Paris) 46, 589 (1985)
56. A.V.A. Pinto and L.Q. Amaral, J. Phys.Chem. 94, 3186 (1990)
57. T. Kroin, A. J. Palangana, and A. M. Figueiredo Neto, Phys. Rev. A 39, 5373 (1989)
58. M. Stefanov and A. Saupe, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 108, 309 (1984)
59. M. C. Valente Lopes and A. M. Figueiredo Neto, Phys. Rev. A 38, 1101 (1988)
60. Y. Hendrikx, J. Charvolin, and M. Rawiso, J. Colloid Interface Sci. 100, 597 (1984)
61. A. J. Palangana, J. Depeyrot and A. M. Figueiredo Neto, Phys. Rev. Lett. 65, 2800 (1990)
62. E. A. Oliveira, A. M. Figueiredo Neto, and G. Durand, "14 International Liquid Conference", Canada (1990)
63. P. Pieranski, F. Brochard, and E. Guyon, J. Phys. (Paris) 34, 35 (1973)
64. A. M. Figueiredo Neto, Ph. Martinot Lagard, and G. Durand, J. Phys. (Paris). Lett. 45, 793 (1984).
65. Y. Galerne, A. M. Figueiredo Neto, and L. Liebert, Phys. Rev. A 31, 4047 (1985).

APENDICE I - Modelo de três camadas birrefringentes

Uma descrição matemática da polarização da luz, em termos da componente do campo elétrico, quando esta encontra um meio birrefringente, foi originalmente proposto por G.G. Stokes^{4º} e mais tarde complementada por R.C. Jones^{4º}.

Com base nesta descrição, podemos deduzir a expressão IV-4 a partir de um modelo de três camadas birrefringentes (fig. IV-16). Desta forma, consideramos um raio incidente polarizado na direção OP, como mostrado na fig. 1a. Este raio é descrito por um vetor de Jones, que representa o campo elétrico incidente ($\vec{E}_i$), sendo definido por:

$$\vec{E}_i = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \text{I.1}$$

O raio emergente ($\vec{E}_t$) referente à primeira camada (fig. 1a), correspondente a uma rotação do eixo ótico em θ_s , é obtido através da matriz de transformação de Jones (A_1) :

$$\vec{E}_t = A_1 \vec{E}_i \quad \text{I-2}$$

com A_1 definida por :

$$A_1 = \begin{bmatrix} \cos(\theta_s - \phi) & \sin(\theta_s - \phi) \\ -\sin(\theta_s - \phi) & \cos(\theta_s - \phi) \end{bmatrix} \quad \text{I-3}$$

e assim;

$$\vec{E}_t = A_1 \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(\phi - \theta_s) \\ \sin(\phi - \theta_s) \end{bmatrix} \quad \text{I-4}$$

Por outro lado, existe uma diferença de fase (δ), produzida entre o raio ordinário e o extraordinário pelo meio birrefringente,

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n \frac{d}{3} \quad \text{I-5}$$

onde (λ) é o comprimento de onda da luz incidente, Δn a birrefringência da amostra e (d) a espessura. Nestas condições, o campo elétrico ($\vec{E}_t$) do raio emergente da primeira camada em

θ_s se relaciona com uma nova matriz de Jones (A_2);

$$A_2 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\delta} \end{bmatrix} \quad \text{I-6}$$

e assim :

$$\vec{E}_t = A_2 A_1 \vec{E}_i = \begin{bmatrix} \cos(\phi - \theta) \\ \sin(\phi - \theta) e^{i\delta} \end{bmatrix} \quad \text{I-7}$$

A seguir, procedendo-se da mesma forma com relação a segunda e terceira camadas (fig. IV-16), obtemos:

$$\vec{E} = \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} \quad \text{I-8}$$

onde a e b, são as componentes de $\vec{E}$ paralela e perpendicular ao polarizador, respectivamente. Estas componentes são mostradas na fig. 1b, sendo iguais a:

Figura 1: Onda (luz) incidente em camadas birrefringentes. P e A são as direções do polarizador e analisador, respectivamente.

a) θ_s e θ_v - ângulos entre o diretor e o eixo x das camadas na superfície e volume, respectivamente. b) $\vec{a}$ e $\vec{b}$ - componentes da onda resultante ao atravessar as três camadas.

$$a = \cos \alpha \left(\cos^2 \beta + \sin^2 \beta e^{i\delta} \right) + \frac{1}{2} \sin^2 \beta \sin \alpha e^{i\delta} - \frac{1}{2} \sin 2\beta \sin \alpha e^{i2\delta} \quad \text{I-9}$$

$$b = \frac{1}{2} \sin^2 2\beta \cos \alpha e^{i\delta} + \sin \alpha \left(\sin^2 \beta e^{i2\delta} + \cos^2 \beta e^{i3\delta} \right) - \frac{1}{2} \sin^2 \beta \cos \alpha e^{i2\delta} \quad \text{I-10}$$

O campo elétrico ($\vec{E}$) em função de suas componentes, é dado por :

$$E = a \cos \omega - b \cos \Omega \quad \text{I-11}$$

$$\text{onde, } \omega = \frac{\pi}{2} - \alpha, \quad \Omega = \frac{\pi}{2} - \omega = \alpha \quad \text{e} \quad d = \phi - \theta_s \quad \text{I-12}$$

assim;

$$E = a \sin \alpha - b \cos \alpha \quad \text{I-13}$$

A intensidade da onda eletromagnética (luz) é definida por:

$$I = E E^*$$

I-14

ou ainda;

$$I = D_1 \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha + D_2 (\sin^3 \alpha \cos \alpha - \sin \alpha \cos^3 \alpha) + D_3 (\sin^4 \alpha + \cos^4 \alpha) \quad \text{I-15}$$

onde

$$D_1 = 2 d_1 \cos^4 \beta + 4 d_2 \sin^2 \beta \cos^2 \beta - 4 d_3 \sin^2 \beta \cos^2 \beta + 2 d_3 \sin^4 \beta \quad \text{I-16}$$

$$D_2 = 4 d_2 \cos^2 \beta \sin \beta + 4 d_3 \sin^3 \beta \cos \beta \quad \text{I-17}$$

$$D_3 = 2 d_3 \sin^2 \beta \cos^2 \beta \quad \text{I-18}$$

com :

$$d_1 = 1 - \cos 3\delta$$

$$d_2 = \cos \delta - \cos 2\delta$$

$$d_3 = 1 - \cos \delta$$

I-19

Minimizando a intensidade de luz, $\frac{dI}{d\varphi} = 0$, e considerando $\varphi = \alpha + \theta_s$, determinamos a expressão (IV-4), ou seja:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} C_1 \sin 4\beta + C_2 \sin^3 \beta \cos \beta - C_3 \cos^3 \beta \sin \beta + \frac{1}{2} C_4 \sin^2 2\beta + \\ & + C_4 \sin^2 \beta \cos^2 \beta + C_5 \cos^2 \beta \cos 2\beta - \frac{1}{2} C_5 \sin^2 2\beta + \\ & + C_6 \cos^2 \beta \sin \beta - C_6 \sin^3 \beta \cos \beta = 0 \end{aligned}$$

onde $C_i (i=6)$ são funções trigonométricas de $(\theta_v - \theta_s)$ e $\beta = \varphi - \theta_s$. Esta equação foi resolvida numericamente, e a seguir apresentamos uma listagem do programa de computador utilizado.

APENDICE II - Listagem do programa computacional parao cálculo de θ_s e θ_v .

```

INTEGER      ITMAX, NROOT
REAL         EPS,ERRABS,ERRREL,ETA
PARAMETER    (NROOT=1)
INTEGER INFOCNROOT,LA,MA
REAL F,XCNROOT,XGUESSCNROOT,ESP
REAL AC(4),BC(4),CC(4),DC(4),EC(4),DNC(2),FI(2),LOC(2)
EXTERNAL F,ZREAL
DATA XGUESS/0.05/
COMMON C1,C2
EPS      = 1.0E-5
ERRABS= 1.0E-5
ERRREL= 1.0E-5
ETA      = 1.0
ITMAX    = 100
NL=2
CNST=3.1416/180.0
WRITE(5,10)
FORMAT(//,2X,'ENTRE COM DELTA N E LAMBDA (2)',/,
READ(5,*)DNC(1),LOC(1),DNC(2),LOC(2)
WRITE(5,20)
FORMAT(/,2X,'ESPESSURA, COMP. COERENCIA ?',/,
READ(5,*) ESP,QCI
WRITE(6,30)
FORMAT(/,2X,'ENTRE COM VALOR MAX E MIN DE TETA VOL (GRAUS)')
READ(5,*)TVM,TVN

```

```

WRITE(6,33)
FORMAT(2X,'ENTRE COM DELTA TETAV',/)
READ(5,*)DTV
LA=TVM+1
MA=TVN
NPTS=INT((LA-MA)/DTV)
OPEN(UNIT=1,STATUS='NEW',NAME='ANGULO.DAT')
WRITE(1,25)DN(1),LOC(1),DN(2),LOC(2),ESP,QCI
write(6,25)dn(1),lo(1),dn(2),lo(2),esp,qci
FORMAT(//,2X,'DN1,LO1,DN2,LO2,ESP, COMP.COER =',6F10.4,/)
WRITE(5,35)
FORMAT(//,1X,'P/ CADA LAMBDA, SAO CALCULADOS DOIS VALORES FI',/)
WRITE(1,40)
FORMAT(//,2X,'ANGULOS EM GRAUS')
WRITE(1,35)
WRITE(1,45)
FORMAT(/,4X,'SUP',7X,'VOL'3X,'FI(LAMBDA1)',2X,'FI(LAMBDA2)',/)
DO 1000 J=1,2
DEL1=2*3.1416*QCI*DN(J)/LOC(J)
DEL2=2*3.1416*(ESP-2*QCI)*DN(J)/LOC(J)
A(J)=1.-COS(2*DEL1+DEL2)
B(J)=1.-COS(DEL2)
C(J)=COS(DEL1)-COS(DEL1+DEL2)
DC(J)=COS(DEL2)-COS(2*DEL2)-COS(2*DEL1)+2*COS(2*DEL1-DEL2)
EC(J)=2*COS(DEL1-DEL2)-COS(2*DEL2-DEL1)-COS(DEL1)
CONTINUE
DO 2000 L=1,NPTS+1
TV=MA+DTV*(L-1)
K=INT(TV/DTV)+1

```

```

DO 3000 M=1,K
TS=(M-1)*DTV
BE=(TV-TS)*CNST
DO 4000 J=1,2
SI=SIN(BE)
CO=COS(BE)
A1=2*A(J)*CO**4+2*(D(J)-2*B(J))*(SI*CO)**2+2*C(J)*SI**4
A2=4*(C(J)*CO**3*SI+2*E(J)*SI**3*CO)
A3=2*B(J)*(SI*CO)**2
C1=4*A3-2*A1
C2=A2
CALL ZREAL(F,ERRABS,ERRREL,EPS,ETA,NROOT,ITMAX,XGUESS,X,INFO)
FI(J)=X(1)/CNST+TS
CFI(J,2)=X(2)/CNST+TS
CONTINUE
WRITE(1,50)TS,TV,FI(1),FI(2)
FORMAT(/,2X,4F8.2)
CONTINUE
CONTINUE
END
REAL FUNCTION F(X)
REAL X
COMMON C1,C2
SA=SIN(X)
CA=COS(X)
F=C1*(SA**3*CA-SA*CA**3)+(8*(SA*CA)**2-1.0)*C2
RETURN
END

```