Universidade de São Paulo

Instituto de Física

**Efeito do Comprimento da Cadeia do Álcool nas
Transições de Fase Colestérica-Colestérica em Cristais
Líquidos Liotrópicos**

Dennys Reis

Orientador: Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto

Dissertação de mestrado apresentada ao
Instituto de Física para a obtenção do
título de Mestre em Ciências.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto (Instituto de Física, USP)

Prof. Dr. André de Pinho Vieira (Instituto de Física, USP)

Prof. Dr. Ubirajara Agero Batista (Instituto de Ciências Exatas, UFMG)

São Paulo

2013

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Reis, Dennys

Efeito do comprimento da cadeia do álcool nas transições
de fase colestérica-colestérica em cristais líquidos liotrópicos.
- São Paulo, 2013.

Dissertação(Mestrado) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física. Departamento de Física Experimental.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Unitermos: 1. Cristais líquidos; 2. Mudança de fase;
3. Física experimental; 4. Fluídos complexos.

USP/IF/SBI-080/2013

Efeito do Comprimento da Cadeia do Álcool nas Transições de Fase Colestérica-Colestérica em Cristais Líquidos Liotrópicos

Esta versão da dissertação contém as correções e alterações sugeridas pela Banca Examinadora durante a defesa da versão original do trabalho, realizada em 08/08/2013. Uma cópia desta versão está disponível no Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto (Instituto de Física, USP)

Prof. Dr. André de Pinho Vieira (Instituto de Física, USP)

Prof. Dr. Ubirajara Agero Batista (Instituto de Ciências Exatas, UFMG)

Agradecimentos

Ao Professor Antônio Martins Figueiredo Neto pela orientação, pelas discussões, pelos ensinamentos e pela paciência. Agradeço especialmente por me acolher no Grupo de Fluidos Complexos.

Ao químico Erol Akpınar da Universidade Abant İzzet Baysal na Turquia, pela colaboração neste e em outros trabalhos sobre cristais líquidos liotrópicos. Sua presença no nosso laboratório foi imprescindível para realização deste trabalho.

Aos meus familiares por tudo que me proporcionaram nesses 26 anos. Principalmente aos meus pais, José Carlos Reis e Simone Aparecida de Andrade Reis, por todo amor, confiança, dedicação, esforço, paciência e ensinamentos. Aos meus irmãos, Richard Reis e Stéphanie Reis, pela amizade e paciência. Aos meus avôs e avós, José Reis e Santa Guiomar Reis, Nivaldo de Andrade e Marlene Oliveira de Andrade, por todo amor, dedicação, esforço e ensinamentos. Aos meus tios e tias, Marcelo Andrade de Oliveira e Rosângela Aviles, Luis Carlos Reis e Solange Farias Reis, por todo carinho e ensinamentos. Aos meus primos e primas, Chandler Aviles, Isabele Reis, Júlio César Reis e Nicole Aviles, pela amizade.

A minha namorada Patrícia Ferreira Lopes pela amizade, amor, carinho, confiança, paciência e compreensão. À sua família por me acolher tão bem e pela amizade.

Aos colegas do Grupo de Fluidos Complexos por esses dois anos de trabalho. Em especial, agradeço ao Odair pelas longas conversas e discussões, mas, principalmente, pelos conselhos que foram fundamentais para que eu continuasse o curso de mestrado. Também ao Daniel e ao Tarsis pela amizade, pelas longas discussões e pela paciência.

Aos meus amigos de infância que sempre caminharam ao meu lado, mesmo que às vezes distantes.

A todos os meus professores, profissionais ou não, que tanto contribuíram para essa caminhada que não terminou.

As agências financiadoras CAPES, CNPq e FAPESP pelo auxílio financeiro deste projeto. Ao CNPq pela bolsa de mestrado no início do curso.

A todas as outras pessoas que contribuíram para este trabalho de alguma forma.

Resumo

REIS, D. **Efeito do Comprimento da Cadeia do Álcool nas Transições de Fase Colestérica-Colestérica em Cristais Líquidos Liotrópicos**. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

Misturas liotrópicas de laurato de potássio (KL)/ sulfato de potássio (K_2SO_4)/ álcool ($C_nH_{2n+1}OH$)/ água (H_2O) apresentam fases no estado líquido cristalino nemático. Essas fases nemáticas foram coesterizadas através da adição do agente quiral brucina à mistura. Este estudo foi realizado mantendo as frações molares de todos os constituintes das misturas constantes e variando o comprimento da molécula de álcool entre oito (1-octanol) e dezesseis (1-hexadecanol) átomos de carbono. Três fases colestéricas foram identificadas: Ch_D (colestérica discótica), Ch_B (colestérica biaxial) e Ch_C (colestérica calamítica). O diagrama de fases foi construído em função do número de átomos de carbono n na molécula do álcool. As transições entre as fases colestéricas foram investigadas por medições das birrefringências ópticas usando microscopia óptica de luz polarizada. As misturas com $9 \leq n \leq 12$ apresentaram as três fases colestéricas como função da temperatura e uma região de *crossover* entre as fases Ch_D e Ch_B , com comprimento de correlação a temperatura nula maior do que as dimensões micelares típicas. Misturas com $n = 8$ e $n = 13$ apresentaram transição de fase de primeira ordem entre as fases Ch_D e Ch_C , sem a presença da fase Ch_B intermediária a elas. As misturas com $n = 14, 15$ e 16 apresentaram somente a fase Ch_C como função da temperatura. Os resultados foram interpretados como consequência da nanosegregação das moléculas de álcool nas micelas com relação às moléculas do anfífilo principal.

Palavras-chave: cristal líquido liotrópico, fases colestéricas, birrefringência, nanosegregação molecular, transições de fase.

Abstract

REIS, D. **Effect of Chain Length of Alcohol on the Cholesteric to Cholesteric Phase Transitions in Lyotropic Liquid Crystals**. Dissertation (Master's degree) - Institute of Physics, University of São Paulo, São Paulo, 2013.

Lyotropic mixtures of potassium laurate (KL)/ potassium sulphate (K_2SO_4)/ alcohol ($C_nH_{2n+1}OH$)/ water (H_2O) present nematic liquid crystal phases. These nematic phases were cholesterized by the doping of the mixtures with the chiral agent brucine. This study was conducted by keeping constant the molar fractions of all constituents of the mixtures and varying the length of the alcohol molecule between eight (1-octanol) and sixteen (1-hexadecanol) carbon atoms. Three cholesteric phases were identified: Ch_D (discotic cholesteric), Ch_B (biaxial cholesteric), and Ch_C (calamitic cholesteric). The phase diagram was constructed as a function of the number of carbon atoms n in the alcohol molecule. The cholesteric-cholesteric phase transitions were investigated by measurements of the optical birefringences via polarized light microscopy. The mixtures with $9 \leq n \leq 12$ presented the three cholesteric phases as a function of temperature and a crossover between the Ch_D and Ch_B phases, with a bare correlation length larger than the typical micellar dimensions. Mixtures with $n = 8$ and $n = 13$ exhibited first order phase transitions among the Ch_D and the Ch_C phases, without the presence of the intermediate Ch_B phase. Mixtures with $n = 14$, 15 and 16 showed only the Ch_C phase as a function of temperature. These results were interpreted as a consequence of the nanosegregation of the alcohol molecules in the micelles with respect to the main amphiphilic molecules.

Keywords: lyotropic liquid crystal, cholesteric phases, birefringence, molecular nanosegregation, phase transitions.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Cristais Líquidos	1
1.2	Cristais Líquidos Liotrópicos	2
1.2.1	Fases Nemáticas	3
1.2.2	Fases Colestéricas	5
1.3	Objetivos	7
2	Teoria	9
2.1	Introdução	9
2.2	Parâmetro de Ordem	9
2.3	Teoria de Landau para a Transição $Ch_D - Ch_B$	11
2.4	Óptica de Cristais	14
2.5	Óptica de Cristais Líquidos Colestéricos	16
3	Experimental	18
3.1	Amostras Liotrópicas	18
3.2	Alinhamento de Liotrópicos	19
3.3	Microscopia de Luz Polarizada	21
3.4	Medições das Birrefringências em Liocolestéricos	23
4	Resultados e Discussões	26
4.1	Diagrama de Fases	26
4.2	Parâmetro de Ordem Biaxial e Coeficientes de Landau	32
4.3	Papel do Comprimento da Molécula de Álcool	36
5	Conclusões	40
A	Artigo Publicado	41
	Referências Bibliográficas	49

Capítulo 1

Introdução

1.1 Cristais Líquidos

Os cristais líquidos [1] são estados da matéria intermediários entre o estado sólido cristalino e o líquido isotrópico, e, por isso, também são denominados fases mesomórficas ou mesofases. Mais precisamente, estes são sistemas que possuem ordem como a dos líquidos isotrópicos em ao menos uma direção do espaço e apresentam algum grau de anisotropia em suas propriedades. Materiais nestes estados fluem como um líquido isotrópico, porém possuem propriedades ópticas semelhantes às de cristais sólidos. Vários materiais apresentam estas mesofases, como por exemplo, moléculas orgânicas anisométricas, polímeros e estruturas associadas de moléculas e íons em um solvente.

Pela definição acima, estas mesofases podem ser obtidas não impondo ordem posicional ou impondo ordem posicional em uma ou duas dimensões aos constituintes do sistema, ou ainda introduzindo graus de liberdade distintos da localização dos centros de massas dos constituintes [1]. Destas considerações resultam as fases líquido cristalinas nemáticas, esmécticas e colunares. As mesofases são classificadas por sua simetria e grau de ordenamento. As fases nemáticas não possuem ordem posicional de longo alcance, porém possuem ordem orientacional de longo alcance. As fases esmécticas possuem ordem posicional unidimensional, sendo visualizadas como um conjunto de camadas líquidas bidimensionais empilhadas umas sobre as outras com espaçamento intercamadas bem definido. As fases colunares possuem ordem posicional bidimensional em três dimensões, sendo visualizadas como um arranjo bidimensional de tubos líquidos.

A presença de fases líquido cristalinas em um material depende da estrutura de suas unidades básicas, que podem ser moléculas ou grupos de moléculas, e também de parâmetros externos (temperatura, pressão, presença de um solvente etc). Nestas condições é possível observar uma grande variedade de fenômenos e transições entre fases de cristais líquidos. Dependendo dos parâmetros físico-químicos responsáveis pelas transições entre as fases, os cristais líquidos são classificados em termotrópicos ou liotrópicos.

Para os termotrópicos, usualmente obtidos pelo aquecimento de determinadas substâncias

puras compostas por moléculas orgânicas anisométricas, os parâmetros relevantes para as transições de fases são temperatura e pressão.

Em particular, entre as fases nemáticas existe uma variante denominada nemática quiral ou colestérica. Esta fase possui características locais semelhantes às mesofases nemáticas e pode ser obtida a partir de substâncias quirais (termotrópicos), ou pela adição de um soluto quiral a uma mesofase nemática (colestericidade induzida), ou ainda usando uma molécula anfifílica quiral em um solvente (colestericidade intrínseca). Neste trabalho são estudadas mesofases liotrópicas colestéricas obtidas a partir de mesofases liotrópicas nemáticas. Portanto, as próximas seções são dedicadas a estes tópicos.

1.2 Cristais Líquidos Liotrópicos

Os cristais líquidos liotrópicos [2], ou liomesofases, são constituídos por misturas de moléculas anfifílicas e solventes em determinada temperatura, pressão e concentrações relativas. Os parâmetros relevantes nas mudanças das propriedades são variações de concentração relativa dos diferentes componentes da mistura, temperatura e pressão. Assim, alterando-se a concentração dos componentes, diferentes fases líquido cristalinas são obtidas, e também, fixada a concentração dos componentes, podem existir diferentes fases em função da temperatura e/ou pressão. Nestas misturas, as moléculas anfifílicas se arranjam espontaneamente em estruturas supermoleculares, sendo estas as unidades básicas destas mesofases.

Em [2] os liotrópicos foram classificados em três grandes famílias: sistemas micelares com agregados moleculares com anisotropia de forma da ordem de 1:2 em dimensões lineares; sistemas com agregados com anisotropia de forma da ordem 1:100 em dimensões lineares; e sistemas bicontínuos com arranjos espontâneos de moléculas anfifílicas em estruturas contínuas tridimensionais em escalas micrométricas.

Em soluções micelares, acima de uma concentração relativa de moléculas anfifílicas, denominada concentração micelar crítica (CMC, tipicamente $10^{-3} M$), as moléculas anfifílicas se agrupam espontaneamente em estruturas moleculares denominadas micelas. Em um solvente polar, as micelas apresentam um núcleo hidrofóbico, no caso deste trabalho formado pelas cadeias parafínicas dos anfifílicos, e uma parte externa, em contato com o solvente, formada pelos grupos iônicos das moléculas anfifílicas. Os mecanismos mais importantes na formação de micelas são os efeitos hidrofóbico/hidrofílico [3]. Se a concentração de moléculas anfifílicas for muito maior do que CMC (p.ex. $100 \times CMC$), surgem mesofases anisotrópicas. A classificação destas mesofases se assemelha e se estende para além da classificação das mesofases termotrópicas devido ao enorme polimorfismo dos liotrópicos [2]. Em particular, existem fases liotrópicas nemáticas e colestéricas.

1.2.1 Fases Nemáticas

De modo geral, nas mesofases nemáticas, tanto liotrópicas quanto termotrópicas, as unidades básicas anisométricas não possuem ordem posicional de longo alcance, portanto, apresentam fluidez como a dos líquidos. No entanto, elas possuem ordem orientacional, isto é, tendem a estar paralelas a um eixo comum representado por um vetor unitário $\hat{n}$, denominado diretor. A direção do diretor $\hat{n}$ é arbitrária no espaço, e geralmente é imposta por campos externos ou forças superficiais, dentre outras opções. Além disso, os estados $\hat{n}$ e $-\hat{n}$ do diretor são indistinguíveis. Fases nemáticas ocorrem apenas com materiais aquirais ou em misturas racêmicas [1].

Quando observado em um microscópio de luz polarizada, entre polarizadores cruzados, o cristal líquido nemático não apresenta uma textura homogênea, mas aparecem defeitos topológicos denominados disclinações [1]. É importante ressaltar que a textura das diferentes mesofases é um fator de grande importância na caracterização destas. Um alinhamento homogêneo do diretor pode ser alcançado por ação de campos externos ou por ação das superfícies do porta-amostra onde o material é colocado para análise. Isto é particularmente útil na caracterização experimental.

Em sistemas liotrópicos foram identificadas três fases líquido cristalinas nemáticas. Duas dessas fases possuem simetria uniaxial [4–6], N_C (nemática calamítica) e N_D (nemática discótica), e a terceira possui simetria biaxial, N_B (nemática biaxial) [7, 8]. As unidades básicas dessas mesofases são micelas com ordem posicional de curto alcance e ordem orientacional de longo alcance.

Dependendo da composição da mistura, as micelas apresentam as seguintes características: misturas com um anfífilo não apresentam a fase biaxial N_B e as micelas têm forma média de elipsóides oblatos ou prolatos; misturas com mais de um anfífilo podem apresentar as três fases nemáticas e as micelas possuem simetria ortorrômbica com sua forma idealizada representada por um paralelepípedo retangular. Diferentemente das mesofases termotrópicas, as micelas nas fases liotrópicas nemáticas e colestéricas apresentam ordem posicional de curto alcance, resultando em uma estrutura pseudolamelar em pequenas escalas.

No caso de misturas com mais de um anfífilo na composição, o que determina a fase nemática que a mistura apresenta é a ordem orientacional das micelas [9, 10]. Este é o modelo das *micelas intrinsecamente biaxiais*. De acordo com o modelo, na fase N_C as micelas possuem flutuações de orientação que são rotações completas ao redor dos seus respectivos eixos longos, paralelos ao lado maior das micelas. Na fase N_D , essas flutuações ocorrem ao redor do eixo perpendicular a maior superfície das micelas. E na fase N_B , há somente flutuações de pequenas amplitudes ao redor dos três eixos ortogonais das micelas.

Para misturas liotrópicas nas quais as moléculas anfífilas possuem cadeias carbônicas, as três fases nemáticas apresentam as propriedades discutidas a seguir [2].

A fase N_C é caracterizada por anisotropia de susceptibilidade magnética $\Delta\chi > 0$ ($\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$, onde $\chi_{\parallel}$ e $\chi_{\perp}$ são as susceptibilidades paralela e perpendicular ao diretor da fase),

anisotropia óptica negativa ($n_{\parallel} - n_{\perp} < 0$, onde $n_{\parallel}$ e $n_{\perp}$ são os índices de refração paralelo e perpendicular ao diretor da fase, respectivamente), e por um diretor $\hat{n}$ alinhado paralelamente ao campo magnético, quando este último é aplicado à amostra. Em microslides de $200\ \mu\text{m}$ de espessura, analisados em um microscópio de luz polarizada entre polarizadores cruzados, a amostra na fase N_C apresenta uma textura típica denominada *schlieren*. Aplicando um campo magnético, esta textura relaxa para uma textura planar, com $\hat{n}$ paralelo a $\vec{B}$.

A fase N_D é caracterizada por $\Delta\chi < 0$, anisotropia óptica positiva, e por um diretor $\hat{n}$ alinhado perpendicularmente ao campo magnético aplicado $\vec{B}$. Em microslides de $200\ \mu\text{m}$, uma amostra na fase N_D apresenta uma textura pseudoisotrópica, se a observação for realizada ao longo da direção do diretor e se este está homogeneamente orientado ao longo de uma direção. Esta textura isotrópica se deve a orientação paralela do diretor com a direção de propagação da luz. Esta textura é típica de um alinhamento homeotrópico do diretor. Se o diretor for orientado perpendicularmente a direção de propagação da luz, a textura será planar.

A fase N_B foi prevista por considerações de simetria [11], sendo posteriormente encontrada experimentalmente [7]. Trata-se de uma mesofase intermediária entre as fases nemáticas uniaxiais N_D e N_C , quando estas três fases estão presentes.¹ Esta fase tem três eixos mutuamente ortogonais de simetria de ordem dois e dois eixos ópticos, conforme evidenciado pelas figuras observadas por conoscopia, típicas de cristais biaxiais (portanto, os três índices de refração principais são distintos) [16]. Uma textura homogeneamente orientada conforme procedimento descrito em [2] apresenta uma textura planar semelhante a da fase N_C . Para as misturas com laurato de potássio, os lados maiores das micelas orientam-se paralelos ao campo magnético aplicado $\vec{B}$ [9, 10].

Informações experimentais adicionais sobre as propriedades e características das fases liotrópicas nemáticas são encontradas em [2].

Transições de Fase Uniaxial-Biaxial em Nemáticos

Em um intervalo de temperatura de aproximadamente $\Delta T/T_c \geq 10^{-3}$, onde $\Delta T = T - T_c$, e T_c é a temperatura de transição, a transição de fase nemática uniaxial-biaxial foi demonstrada ser de segunda ordem, bem descrita por uma aproximação de campo médio, conforme medições das birrefringências ópticas $\Delta n = n_3 - n_2$ e $\delta n = n_2 - n_1$ em função da temperatura, onde n_1 , n_2 , n_3 são os índices de refração principais [12, 16].

No entanto, medidas da biaxialidade induzida pelo campo magnético em uma região

¹Recentemente E. Akpınar e colaboradores publicaram um trabalho com uma mistura liotrópica de laurato de potássio/ K_2SO_4 /1-decanol/ H_2O na qual, para um intervalo de concentrações relativas dos componentes, a fase N_B não apareceu como intermediária entre as fases N_D e N_C [12].

Também, Leube e Finkelmann reportaram uma transição direta entre a fase N_B e isotrópica para polímeros líquidos cristalinos [13, 14]. Posteriormente, este resultado foi explicado por Mukherjee e Sen usando o desenvolvimento de Landau da energia livre para nemáticos, com o parâmetro de ordem usual [eq.(2.2)], porém considerando termos e parâmetros antes excluídos [15]. Neste último trabalho também foram previstas a existência de três fases nemáticas biaxiais distintas, assim como novos diagramas de fases em que a fase N_B não aparece como intermediária entre as fases nemáticas uniaxiais.

de aproximadamente 20 mK em torno da temperatura de transição T_c indicaram que o comportamento da transição se afasta da aproximação de campo médio [17].

Os expoentes críticos associados ao parâmetro de ordem, β , e a susceptibilidade, γ , da mistura de laurato de potássio foram encontrados como $\beta = 0,38 \pm 0,03$ e $\gamma = 1,29 \pm 0,06$ [18] e são compatíveis com previsões teóricas para o modelo XY, $\beta = 0,38$ e $\gamma = 1,35$ [19].

1.2.2 Fases Colestéricas

Quando uma substância quiral é adicionada à fase nemática, produz-se uma fase colestérica. Localmente, as mesofases colestéricas comportam-se como as mesofases nemáticas. No entanto, cada molécula quiral provoca uma distorção de longo alcance no diretor $\hat{n}$, que varia continuamente através do meio. A conformação preferencial do diretor é helicoidal, ou seja, se o eixo x é o eixo da hélice, as componentes do versor diretor $\hat{n}$ são $n_x = 0$, $n_y = \cos(qx + \phi)$, $n_z = \sin(qx + \phi)$, onde q e ϕ representam o número de onda e a fase inicial da hélice, respectivamente. O eixo helicoidal x e o valor de ϕ são arbitrários. A estrutura é periódica ao longo de x e, como $\hat{n}$ e $-\hat{n}$ são equivalentes, o período espacial L é igual a metade do passo $L = \pi/|q|$. O passo do colestérico, $P = 2\pi/|q|$, é a distância ao longo do eixo da hélice que corresponde a uma rotação completa do diretor [1]. Sendo assim, um cristal líquido nemático pode ser interpretado como um colestérico de passo infinito.

Para regiões de dimensões menores que o passo do colestérico, a direção ao longo do eixo da hélice define uma nova direção de simetria, além da direção definida pelo diretor $\hat{n}$, porém, macroscopicamente, o eixo do colestérico define uma única direção de simetria para o sistema [20].

Dessa forma, assim como uma mesofase nemática pode ter seu parâmetro de ordem orientacional modificado por campos externos, resultando em uma birrefringência induzida [21] ou biaxialidade induzida [22] nas amostras, a colesterização induz uma biaxialidade intrínseca. O parâmetro de ordem biaxial resultante do efeito de colesterização foi estimado como sendo [23] $\zeta \approx q^2 l^2 = 10^{-4}$, onde l é o comprimento molecular e $q = 2\pi/P$, onde P é o passo colestérico. Esta biaxialidade foi medida em cristais líquidos termotrópicos usando ressonância magnética nuclear, porém os valores encontrados foram aproximadamente 10^3 vezes maiores que os previstos [24]. Uma análise destes resultados com um modelo de campo médio não foi suficiente para explicar a diferença entre os resultados teóricos e experimentais [25].

De maneira similar às fases liotrópicas nemáticas, três fases liotrópicas colestéricas foram identificadas [26, 27]: Ch_B (colestérica biaxial), Ch_C (colestérica calamítica) e Ch_D (colestérica discótica). Os índices B, C e D referem-se às fases nemáticas originais colesterizadas pela adição do agente quiral. Estas fases podem ser produzidas pela (i) adição de uma molécula dopante quiral à fase nemática aquiral composta de moléculas anfífilas [28–32], (ii) usando diretamente enantiômeros L ou D de uma molécula anfífila quiral [33–35] ou (iii) usando solventes quirais [36].

A estrutura de liocolestéricos é formada por micelas organizadas espontaneamente em um arranjo helicoidal mantendo localmente a ordem pseudolamelar observada em liotrópicos nemáticos [37]. Por isso, as características gerais dos padrões de difração de raios X de nemáticos e colestéricos são essencialmente similares.

O passo da estrutura colestérica, com comprimento típico da ordem de micrômetros em liotrópicos, depende da temperatura, pressão, concentração relativa do agente quiral (c_m) em relação à concentração do anfifílico principal [1] e da anisotropia de forma das micelas [38]. Quanto maior a concentração do agente quiral e/ou a anisotropia de forma das micelas, menor o passo colestérico.

Observações de amostras nas fases liocolestéricas em um microscópio óptico de luz polarizada apresentam texturas com padrões semelhantes ao de uma “impressão digital”. É possível identificar uma sequência alternada de listras claras e escuras paralelas, sendo que estas últimas, quando presentes nas mesofases Ch_C e Ch_D , são regiões pseudoisotrópicas, com o diretor orientado paralelamente com a direção de propagação da luz. Na fase Ch_B , no entanto, não há região pseudoisotrópica.

As fases Ch_D , Ch_B e Ch_C podem ser reconhecidas pela observação do comportamento das texturas quando a amostra está sujeita a um campo magnético. Na presença de campos magnéticos suficientemente fortes (ou campos poucos intensos, se as misturas estão dopadas com ferrofluidos), o eixo helicoidal das fases Ch_D e Ch_B se alinha na direção do campo magnético, porém na fase Ch_D há regiões pseudoisotrópicas nas texturas, enquanto que na fase Ch_B essas regiões desaparecem. Fases Ch_C nas mesmas condições se desenrolam na presença do campo, resultando em um alinhamento homogêneo do diretor e, portanto, em uma textura planar.

Os diagramas de fases das misturas liotrópicas com as três fases colestéricas apresentam algumas características que os diferem daqueles de misturas com as três fases nemáticas [18, 27, 39]. Em todos esses diagramas de fases, o domínio da fase Ch_B está localizado entre os domínios das fases Ch_D e Ch_C .

Transições de Fase Colestérica-Colestérica

Do ponto de vista teórico, em [20] foram utilizados argumentos de simetria para concluir que as transições $Ch_D/C-CH_B$ devem ser de primeira ordem ou que essas fases são idênticas e não há transição entre elas. Transições de fase de segunda ordem foram descartadas. No caso em que as fases são idênticas e não há transição entre elas, é utilizado o termo *crossover* para indicar uma mudança suave entre as fases, sem que ocorra mudança de simetria e/ou descontinuidade na energia livre ou nas suas primeira e segunda derivadas com relação ao parâmetro de ordem.

Essa previsão foi comprovado experimentalmente em [40]. Nesse trabalho foi demonstrado que há uma região suave de *crossover* entre as fases Ch_D e Ch_B , com comprimento de correlação à temperatura nula $\xi_0 \approx 12 \text{ nm}$, que coincidia com as dimensões típicas das micelas

da mistura utilizada. Esse comportamento difere da transição de segunda ordem entre as fases N_D e N_B , precursoras das fases colestéricas. Esta modificação no comportamento da transição de fase foi atribuída ao *campo elástico quiral* presente nas fases colestéricas e ausente nas fases nemáticas.

As transições de fase colestérica-colestérica também foram discutidas por Yu and Saupe em [41] para a mistura liotrópica de decilsulfato de sódio/ decanol/ água/ sulfato de brucina heptahidratado, anteriormente ao trabalho da descoberta da fase nemática biaxial por ambos [7] e ao trabalho de Brand e Pleiner [20]. Nesse trabalho os autores não discutem o tipo de transição que ocorre entre as fases colestéricas. No entanto, curiosamente, apresentam uma figura de uma textura de coexistência entre as fases Ch_D e Ch_C , o que talvez seja a primeira evidência de uma transição de fase de primeira ordem entre essas fases.

Liocolestéricos possuem dois graus de liberdade que podem ser utilizados para explorar o comportamento das transições de fases: a intensidade do campo elástico quiral, controlado pela quantidade de agente quiral presente na mistura; e a anisotropia de forma das micelas, controlada pelos tipos de surfactante e cossurfactante utilizados na mistura. Frequentemente, a primeira abordagem é utilizada, mantendo a mesma mistura básica e acrescentando dopante quiral, resultando nos diagramas de fase referidos anteriormente. Menos frequente é a investigação do efeito da anisotropia de forma micelar no comportamento das transições de fases, mantendo constante a quantidade de dopante quiral e variando o tipo e concentração relativa de surfactante e de cossurfactante. Recentemente, E. Akpınar e colaboradores discutiram o efeito de diferentes cossurfactantes nas transições de fases uniaxial-biaxial em mistura liotrópicas que apresentam a fase N_B [12, 42]. Algumas misturas apresentaram valores altos das birrefringências ópticas, o que pode indicar a existência de micelas mais anisométricas e/ou uma segregação de cossurfactantes nas micelas. Esses efeitos podem ser explorados na investigação de misturas liocolestéricas obtidas pela adição de dopantes quirais a essas misturas liotrópicas nemáticas.

1.3 Objetivos

Este estudo teve como objetivo investigar o efeito do comprimento da cadeia alquila de álcoois de cadeia longa ($C_nH_{2n+1}OH$, onde n representa o número de átomos de carbono na molécula de álcool) no diagrama de fases e nas transições de fases de misturas liocolestéricas.

Para este propósito foram utilizadas misturas liotrópicas quaternárias de laurato de potássio (KL)/ K_2SO_4 / $C_nH_{2n+1}OH$ / H_2O , que apresentam fases no estado líquido cristalino nemático [42], e nas quais foi introduzida brucina como agente quiral. As diferentes misturas colestéricas foram preparadas com o cossurfactante variando de 1-octanol a 1-hexadecanol, ou seja, $8 \leq n \leq 16$, mantendo as concentrações molares de todos componentes constantes.

Microscopia óptica de luz polarizada e medições das birrefringências ópticas foram usadas para identificar as mesofases e estudar as transições de fases experimentalmente.

Para a interpretação da transição colestérica-colestérica foi adotado o enfoque da teoria de Landau para as transições de fases. As medidas de birrefringência óptica nas vizinhanças da transição possibilitaram a obtenção de relações entre os coeficientes de Landau, bem como uma avaliação do comprimento de correlação a temperatura nula ξ_0 .

No Apêndice A está reproduzido o artigo *“Effect of Alkyl Chain Length of Alcohols on Cholesteric Uniaxial to Cholesteric Biaxial Phase Transitions in a Potassium Laurate/Alcohol/Potassium Sulfate/Water/Brucine Lyotropic Mixture: Evidence of a First-Order Phase Transition”*, publicado no *The Journal of Physical Chemistry B* com resultados desta dissertação. tt56

Capítulo 2

Teoria

2.1 Introdução

Neste trabalho, a teoria fenomenológica de Landau das transições de fase é utilizada como arcabouço teórico para o estudo das transições entre fases liocolestéricas [2, 43–45]. Embora descarte flutuações locais e não descreva o comportamento crítico de forma acurada, esta teoria fornece informações qualitativas como, por exemplo, a ordem da transição de fase e demonstra as implicações da simetria na natureza dos estados ordenados.

A teoria é construída a partir da definição de uma quantidade denominada parâmetro de ordem que se anula na fase de maior simetria, denominada fase desordenada, e assume valores não nulos na de menor simetria, denominada fase ordenada. Esta quantidade possui todas as simetrias desses estados.

Definido o parâmetro de ordem $\mathbf{Q}$, considera-se que a energia livre F do sistema é obtida pela minimização de um funcional que contém um termo aditivo ($F_L(T, \mathbf{Q})$) com toda informação sobre a dependência no parâmetro de ordem. Neste trabalho, o parâmetro externo responsável pela mudança do estado de equilíbrio que resulta na transição de fase é a temperatura, por isso há a dependência em T na energia livre de Landau F_L .

Considera-se que, em regiões próximas à transição de fase, F_L pode ser escrita como uma série de potências em termos dos invariantes de $\mathbf{Q}$ e, portanto, obedece a todas as simetrias associadas a este parâmetro. Neste desenvolvimento, por simplicidade, toda dependência não-trivial com a temperatura está no termo de ordem mais baixa.

Como se trata de um termo aditivo em F , a energia livre de Landau minimizada com relação aos invariantes de $\mathbf{Q}$ como função da temperatura fornece a natureza da transição de fase.

2.2 Parâmetro de Ordem

O parâmetro de ordem das fases nemáticas uniaxiais e biaxial pode ser convenientemente escolhido como um tensor $\mathbf{Q}$ de segunda ordem, simétrico e de traço nulo, sendo que nas

fases biaxiais existem três autovalores distintos, enquanto nas uniaxiais somente dois [1, 2]. Com os eixos apropriadamente escolhidos, $\mathbf{Q}$ pode ser escrito na forma diagonal geral [46],

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(S + \zeta) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(S - \zeta) & 0 \\ 0 & 0 & S \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

onde, neste caso, o autovetor diretor da fase nemática uniaxial $\hat{n}$, com autovalor S , possui a mesma direção do eixo 3 do sistema de coordenadas local da fase nemática. $\zeta \neq 0$ é o parâmetro de ordem específico da fase biaxial.

No caso geral da existência de uma fase nemática biaxial, para um sistema de referência arbitrário, os elementos do parâmetro de ordem tensorial Q_{ij} são dados por [46]

$$Q_{ij} = \frac{3}{2}S \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) - \frac{1}{2} \zeta [m_i m_j - (\hat{n} \times \hat{m})_i (\hat{n} \times \hat{m})_j], \quad (2.2)$$

onde $i, j = x, y, z$ e $\hat{m}$, $(\hat{n} \times \hat{m})$ e $\hat{n}$ são os autovetores ortogonais de Q_{ij} correspondentes aos autovalores $-\frac{1}{2}(S + \zeta)$, $-\frac{1}{2}(S - \zeta)$, S , respectivamente. A convenção usual da soma sobre índices repetidos foi adotada em todo este trabalho.

Como mencionado na Seção 1.2.2, localmente a fase colestérica se comporta como uma fase nemática e, portanto, a equação (2.2) também representa o parâmetro de ordem tensorial da fase colestérica no caso geral da existência de uma fase Ch_B , para um sistema de referência arbitrário. Porém, neste caso os autovetores não são independentes da posição, ou seja, $\hat{n} = \hat{n}(\vec{r})$ e $\hat{m} = \hat{m}(\vec{r})$.

Antes de prosseguir é definido um sistema de coordenadas cartesianas fixo no laboratório. O eixo do sistema fixo paralelo à direção do eixo helicoidal do colestérico é nomeado x ; o eixo z é paralelo à direção do diretor $\hat{n}$ na posição $x = 0$; e o eixo y é o terceiro eixo ortogonal do sistema. Este sistema de coordenadas será redefinido na Seção 3.3 no contexto do arranjo experimental utilizado neste trabalho.

Por esta definição, o sistema de referência local do colestérico rotaciona em torno do eixo x do sistema fixo no laboratório. Experimentalmente foi demonstrado em [27] que nas fases Ch_B e Ch_D , o eixo helicoidal está ao longo do eixo 1 do sistema local, associado ao menor autovalor de Q_{ij} . Sendo assim, no sistema do laboratório as componentes do versor $\hat{m}$ são $m_x = 1$, $m_y = 0$, $m_z = 0$. E os outros dois eixos do sistema local rotacionam em torno de $\hat{m}$ e x . Logo, as componentes do versor $\hat{n}$ são $n_x = 0$, $n_y = \sin w(x)$, $n_z = \cos w(x)$, e $(\vec{n} \times \vec{m})_x = 0$, $(\vec{n} \times \vec{m})_y = \cos w(x)$, $(\vec{n} \times \vec{m})_z = -\sin w(x)$, onde $w(x)$ é o ângulo entre o diretor $\hat{n}$ e o eixo z do sistema de coordenadas do laboratório em função da posição no eixo x .

Com essas componentes, o parâmetro de ordem tensorial [eq.(2.2)] das fases colestéricas

é dado por

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(S + \zeta) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3}{2}S(\sin^2 w(x) - \frac{1}{3}) + \frac{1}{2}\zeta \cos^2 w(x) & (\frac{3}{2}S - \frac{1}{2}\zeta) \sin w(x) \cos w(x) \\ 0 & (\frac{3}{2}S - \frac{1}{2}\zeta) \sin w(x) \cos w(x) & \frac{3}{2}S(\cos^2 w(x) - \frac{1}{3}) + \frac{1}{2}\zeta \sin^2 w(x) \end{pmatrix}. \quad (2.3)$$

2.3 Teoria de Landau para a Transição Ch_D - Ch_B

Sendo a densidade de energia livre de Landau f_L um escalar, seu desenvolvimento em série contém termos que são combinações escalares invariantes por rotações dos elementos do parâmetro de ordem $\mathbf{Q}$ (f_{bulk}) e dos gradientes de $\mathbf{Q}$ (f_{grad}).

Os termos no desenvolvimento dependentes dos invariantes do parâmetro de ordem $\mathbf{Q}$ são dados por [2, 46]

$$f_{bulk} = f_0 + \frac{1}{2}A \text{Tr} \mathbf{Q}^2 + \frac{1}{3}B \text{Tr} \mathbf{Q}^3 + \frac{1}{4}C (\text{Tr} \mathbf{Q}^2)^2 + \frac{1}{6}E' (\text{Tr} \mathbf{Q}^3)^2, \quad (2.4)$$

onde $C, E' > 0$ para solução estável.

Substituindo os resultados de $\text{Tr} \mathbf{Q}^2$ e $\text{Tr} \mathbf{Q}^3$ nesta expressão, resulta

$$f_{bulk} = f_0 + \alpha(S) + \beta(S)\zeta^2 + \frac{1}{2}\gamma(S)\zeta^4, \quad (2.5)$$

com

$$\begin{aligned} \alpha(S) &= \frac{3}{4}AS^2 + \frac{1}{4}BS^3 + \frac{9}{16}CS^4 + \frac{9}{96}E'S^6, \\ \beta(S) &= \frac{1}{4}A - \frac{1}{4}BS + \frac{3}{8}CS^2 - \frac{9}{48}E'S^4, \end{aligned}$$

e

$$\gamma(S) = \frac{1}{8}C + \frac{9}{48}E'S^2.$$

No desenvolvimento de Landau há somente quatro termos invariantes por rotações dependentes dos gradientes de $\mathbf{Q}$ [45]. Impondo uma restrição para termos até segunda ordem nos gradientes e segunda ordem no parâmetro de ordem, resulta em

$$(\nabla_i Q_{jk})(\nabla_i Q_{jk}), (\nabla_i Q_{ik})(\nabla_j Q_{jk}), (\nabla_i Q_{jk})(\nabla_j Q_{ik}), \epsilon_{ijk}(\nabla_i Q_{js})Q_{ks},$$

sendo que, como o terceiro termo contribui da mesma forma que o segundo (pois difere deste último apenas por um termo de energia de superfície que é desprezível quando comparado aos efeitos do volume do material) ele não é considerado separadamente [45]. Logo,

$$f_{grad} = L_0 \epsilon_{ijk}(\nabla_i Q_{js})Q_{ks} + \frac{1}{2}L_1 \nabla_i Q_{jk} \nabla_i Q_{jk} + \frac{1}{2}L_2 \nabla_i Q_{ik} \nabla_j Q_{jk}, \quad (2.6)$$

onde ϵ_{ijk} é o tensor anti-simétrico de Levi-Civita, o primeiro termo é específico da fase colestérica, pois trata-se de um pseudoescalar, e L_1 e L_2 se relacionam com as constantes elásticas de Frank [47].

As componentes não nulas do gradiente do tensor $\mathbf{Q}$ [eq.(2.3)] são,

$$\begin{aligned}\nabla_x Q_{yy} &= \frac{1}{2} \frac{\partial w(x)}{\partial x} (3S - \zeta) \sin 2w(x), \\ \nabla_x Q_{zz} &= -\frac{1}{2} \frac{\partial w(x)}{\partial x} (3S - \zeta) \sin 2w(x) = -\nabla_x Q_{yy}, \\ \nabla_x Q_{yz} &= \nabla_x Q_{zy} = \frac{1}{2} \frac{\partial w(x)}{\partial x} (3S - \zeta) \cos 2w(x).\end{aligned}$$

Substituindo estas componentes na equação (2.6), resulta

$$\begin{aligned}f_{grad} &= L_0 [Q_{zy}(\nabla_x Q_{yy}) + Q_{zz}(\nabla_x Q_{yz}) - Q_{yy}(\nabla_x Q_{zy}) - Q_{yz}(\nabla_x Q_{zz})] \\ &+ \frac{1}{2} L_1 [(\nabla_x Q_{yz})^2 + (\nabla_x Q_{yy})^2 + (\nabla_x Q_{zz})^2 + (\nabla_x Q_{zy})^2] \\ &= \frac{L_1}{4} (3S - \zeta)^2 \left[\left(\frac{\partial w(x)}{\partial x} - q \right)^2 - q^2 \right],\end{aligned}\tag{2.7}$$

onde $q = -\frac{L_0}{2L_1}$.

Em termos do ângulo $w(x)$ do colestérico esta componente da energia livre é mínima para $\frac{\partial w(x)}{\partial x} = q$ ou $w(x) = qx + w_0$, que demonstra a estrutura da hélice da fase colestérica. Pela definição do sistema de coordenadas fixo no laboratório da Seção anterior, $w_0 = 0$. Também $q = 2\pi/P$, onde P é o passo do colestérico. Assim, para a configuração colestérica,

$$f_{grad} = -\frac{L_1}{4} q^2 (3S - \zeta)^2 = -\frac{L_1 q^2}{4} (9S^2 - 6S\zeta + \zeta^2).\tag{2.8}$$

Logo, como $f_L = f_{bulk} + f_{grad}$ e usando as equações (2.5) e (2.8),

$$f_L = f_0 + \left[\alpha(S) - \frac{9}{4} L_1 q^2 S^2 \right] - \left[-\frac{3}{2} L_1 q^2 S \right] \zeta + \left[\beta(S) - \frac{L_1 q^2}{4} \right] \zeta^2 + \left[\frac{1}{2} \gamma(S) \right] \zeta^4.\tag{2.9}$$

Em virtude do parâmetro de ordem biaxial ζ governar a natureza da transição $\text{Ch}_D\text{-Ch}_B$, a expressão final da densidade de energia livre é escrita na forma usual da expressão de Landau,

$$f_L = f'_0 + \frac{1}{2} a(T) \zeta^2 + \frac{1}{4} b \zeta^4 - c q^2 \zeta,\tag{2.10}$$

com

$$\begin{aligned}f'_0 &= f_0 + \left(\alpha(S) - \frac{9}{4} L_1 q^2 S^2 \right), \\ a &= 2\beta(S) - \frac{L_1 q^2}{2},\end{aligned}$$

$$b = 2\gamma(S),$$

$$c = -\frac{3}{2}L_1S,$$

e onde $a(T)$ é definido como $a(T) = a_0(T - T_c)$, sendo T_c a temperatura de transição Ch_D-Ch_B e a_0 uma constante positiva. O termo $-cq^2\zeta$ tem origem na equação (2.8), onde o sinal negativo se deve ao fato deste termo corresponder a uma diminuição da energia livre do sistema, pois o agente quiral, representado por q^2 , causa o aparecimento de um estado mais ordenado.

Minimizando f_L com relação a ζ ,

$$\frac{\partial f_L}{\partial \zeta} = 0 \Rightarrow a_0(T - T_c)\zeta + b\zeta^3 - cq^2 = 0 \Leftrightarrow \zeta^3 + \frac{a_0}{b}(T - T_c)\zeta - \frac{cq^2}{b} = 0. \quad (2.11)$$

Trata-se de uma equação cúbica reduzida, da qual $\zeta = 0$ evidentemente não é solução, o que implica que nas fases colestéricas o parâmetro de ordem biaxial nunca se anula, embora possa ser extremamente pequeno dependendo dos valores dos coeficientes de Landau. Assim, todas as fases colestéricas são intrinsecamente biaxiais, ao menos no limite de validade do desenvolvimento de Landau em torno da temperatura de transição.

Além disso, ζ possui o seguinte comportamento assintótico com a temperatura T suficientemente distante da temperatura de transição T_c ,

$$\zeta^2 \rightarrow -\frac{a_0}{b}(T - T_c) \text{ se } T \ll T_c$$

$$\zeta \rightarrow 0 \text{ se } T \gg T_c, \quad (2.12)$$

o que demonstra que na fase mais desordenada, Ch_D, o parâmetro de ordem biaxial tende a zero, assim como a biaxialidade local da fase. Observa-se também que ζ^2 diverge linearmente com a temperatura na fase mais ordenada, Ch_B, próximo à transição.

Também pela equação (2.11), na fase Ch_D próximo à temperatura de transição T_c , se o termo $\frac{1}{4}b\zeta^4$ na equação (2.10) for suficientemente menor que os demais,

$$\zeta = \frac{c^2q}{a_0(T - T_c)},$$

ou seja, ζ tende a divergir na transição ainda na fase Ch_D. É este aumento do parâmetro de ordem biaxial na região de transição de fase que permite realizar medições com maior precisão.

Experimentalmente, para a transição entre as mesofases colestéricas Ch_D-Ch_B, o parâmetro de ordem biaxial ζ é definido como a razão entre as birrefringências ópticas [18, 40],

$$\zeta = \frac{\delta n}{\Delta n} = \frac{n_2 - n_1}{n_3 - n_2}, \quad (2.13)$$

onde n_1 , n_2 e n_3 são os índices de refração principais.

Com esta definição o parâmetro de ordem biaxial ζ pode ser determinado experimentalmente conforme demonstrado no próximo capítulo.

2.4 Óptica de Cristais

A teoria exposta nesta Seção para óptica de cristais é amplamente baseada no desenvolvimento apresentado no Capítulo 14 de [48]. Esta apresentação está limitada de modo a fornecer uma descrição detalhada o suficiente para interpretação acurada dos experimentos que foram realizados e serão apresentados neste trabalho. Para isso, é necessário descrever como se propaga um feixe de luz linearmente polarizada incidente em um cristal ou em um meio anisotrópico qualquer na forma de um paralelepípedo retangular. Para deduções e explicações adicionais é recomendado recorrer à referência citada.

Em geral, para um meio homogêneo, não condutor, magneticamente isotrópico¹ e eletricamente anisotrópico e linear, os vetores deslocamento elétrico $\vec{D}$ e campo elétrico $\vec{E}$ estão relacionados por

$$D_k = \sum_{l=1}^3 \epsilon_{kl} E_l, \quad k = 1, 2, 3 \quad (2.14)$$

onde o tensor dielétrico ϵ_{kl} é simétrico de modo que as expressões usuais para as densidades de energia elétrica e magnética e para o vetor de Poynting sejam válidas em meios anisotrópicos, e, conseqüentemente, o princípio da conservação da energia.

Sendo simétrico, o tensor ϵ pode ser diagonalizado de modo que $\epsilon_{kl} \neq 0$ se, e somente se, $l = k$. Neste caso, $D_k = \epsilon_k E_k$, para $k = 1, 2, 3$. A diagonalização é equivalente à procura de um sistema de coordenadas local no cristal de modo que esta última relação seja válida. Neste sistema de coordenadas os eixos são denominados eixos dielétricos principais e $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ são as constantes dielétricas principais do cristal.

Daqui em diante será adotado um sistema de eixos coordenados fixo no meio anisotrópico que coincide com os eixos dielétricos principais. Uma onda plana monocromática de frequência angular ω que se propaga com velocidade c/n na direção do versor $\hat{s}$ normal à frente de onda, obedece às seguintes relações no interior do meio anisotrópico,

$$E_k = \frac{v_k^2}{v_k^2 - v_p^2} s_k (\vec{E} \cdot \hat{s}), \quad k = 1, 2, 3 \quad (2.15)$$

$$\frac{s_1^2}{v_p^2 - v_1^2} + \frac{s_2^2}{v_p^2 - v_2^2} + \frac{s_3^2}{v_p^2 - v_3^2} = 0 \quad (2.16)$$

onde E_k é o campo elétrico na direção k , v_k são as velocidades principais de propagação

¹Em geral o estado líquido cristalino apresenta anisotropia magnética, porém o efeito da magnetização em fenômenos ópticos é desprezível, conseqüentemente também a anisotropia magnética.

dadas por $v_k = \frac{c}{\sqrt{\mu\epsilon_k}}$, $v_p = \frac{c}{n}$ e s_k são as componentes do vetor unitário da normal de onda $\hat{s}$ no sistema de coordenadas de eixos dielétricos principais fixo no cristal.

A partir da equação de Fresnel das nomais de onda [eq.(2.16)] resulta que, como é uma equação quadrática em v_p^2 , para cada direção $\hat{s}$ correspondem duas velocidades de fase v_p . Os dois valores $\pm v_p$ correspondentes a um dado valor v_p^2 são contados como um, pois o valor negativo corresponde à direção oposta de propagação $-\hat{s}$. Para cada um dos dois valores de v_p , as equações (2.15) podem ser resolvidas para as razões $E_1 : E_2 : E_3$, e, conseqüentemente, as razões correspondentes entre as componentes do vetor $\vec{D}$ podem ser obtidas da equação (2.14). Como essas razões são reais, os campos $\vec{E}$ e $\vec{D}$ são linearmente polarizados. Sedo assim, um meio anisotrópico permite a propagação de duas ondas planas monocromáticas com duas polarizações lineares $\vec{D}'$ e $\vec{D}''$ diferentes e duas velocidades v_p' e v_p'' diferentes em qualquer direção $\hat{s}$ dada. As duas direções de vibração dos vetores deslocamento elétrico $\vec{D}'$ e $\vec{D}''$ correspondentes a uma dada direção de propagação $\hat{s}$ são perpendiculares entre si. Como $\vec{D}$ e $\hat{s}$ são ortogonais, $\hat{s}$, $\vec{D}'$ e $\vec{D}''$ formam um sistema de eixos ortogonais.

Se a onda plana incide do vácuo em uma superfície plana de um meio anisotrópico, haverá ondas refletidas e refratadas. Em materiais anisotrópicos ocorre o fenômeno da birrefringência. Portanto, em geral, cada onda incidente resultará em duas ondas refratadas. Esses raios refratados pertencem ao plano de incidência, e se θ_i , θ_t' e θ_t'' são os ângulos da onda incidente e das duas ondas refratadas com relação a normal à superfície, segue que

$$\frac{\sin \theta_i}{\sin \theta_t'} = \frac{c}{v_p'}, \quad \frac{\sin \theta_i}{\sin \theta_t''} = \frac{c}{v_p''}. \quad (2.17)$$

É importante ressaltar que, nesse caso, as velocidades v_p' e v_p'' dependem de θ_t . No caso de incidência normal ($\theta_i = 0$) à superfície, $\theta_t' = \theta_t'' = 0$, de modo que as duas normais de onda no cristal coincidem e estão na direção da normal à superfície do meio anisotrópico.

O caso de interesse para este trabalho é o de um feixe de luz monocromática linearmente polarizada emergindo de um polarizador e incidindo normalmente em uma superfície de um paralelepípedo retangular de espessura h feito de uma material anisotrópico. Ao adentrar o paralelepípedo, o raio incidente é dividido em dois raios transmitidos com velocidades de propagação diferentes e com seus vetores $\vec{D}'$ e $\vec{D}''$ vibrando em duas direções mutuamente ortogonais em ângulos retos à direção normal à interface. Ao emergir do cristal, novamente pela equação (2.17), os raios possuem direção de propagação normal à superfície e diferença de fase δ entre as duas componentes dada por

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda}(n'' - n')h. \quad (2.18)$$

onde $n' = c/v_p'$, $n'' = c/v_p''$ e λ representa o comprimento de onda da luz no vácuo.

Se os raios emergentes são analisados com um outro polarizador (analisador) que possui direção de transmissão perpendicular ao primeiro polarizador, conforme dedução em [48], a intensidade de luz resultante da interferência destas duas ondas monocromáticas com

diferença de fase δ é

$$I = I_0 \sin^2 2\phi \sin^2 \frac{\delta}{2}, \quad (2.19)$$

onde ϕ é o ângulo entre a direção de transmissão do polarizador e a direção de vibração $\vec{D}'$, e I_0 é a intensidade de luz incidente.

Apenas para recordar, os meios anisotrópicos transparentes pertencem a um dos três grupos a seguir conforme suas propriedades ópticas. São cristais opticamente isotrópicos se $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3 = \epsilon$; ou são cristais opticamente uniaxiais se $\epsilon_1 = \epsilon_2 \neq \epsilon_3$, onde a direção 3 foi escolhida como a direção distinta do cristal; ou são cristais opticamente biaxiais se $\epsilon_1 \neq \epsilon_2 \neq \epsilon_3$.

2.5 Óptica de Cristais Líquidos Colestéricos

Suponha uma mesofase colestérica encerrada em um recipiente na forma de um paralelepípedo retangular de espessura h . A direção da normal $\hat{s}$ à onda de luz plana linearmente polarizada é perpendicular ao eixo da hélice, que coincide com o eixo 1 do sistema de coordenadas local do colestérico e também com o eixo x do sistema do laboratório. A luz se propaga na direção $+z$ do sistema de coordenadas do laboratório e o perfil de intensidade resultante é visto no plano xy . Como o sistema de referência de eixos dielétricos principais fixo no cristal gira em torno do eixo x do sistema do laboratório (Seção 2.2), as componentes da normal $\hat{s}$ no sistema local são $s_1 = 0$, $s_2 = -\sin w(x)$ e $s_3 = \cos w(x)$, em que $w(x)$ é o ângulo entre a direção de propagação da luz (eixo z) e o eixo dielétrico principal 3. Além disso, na Seção 2.3 foi obtido que $w(x) = qx$, com $q = \frac{2\pi}{P}$.

Reescrevendo a equação de Fresnel (2.16) como

$$(v_p^2 - v_2^2)(v_p^2 - v_3^2)s_1^2 + (v_p^2 - v_1^2)(v_p^2 - v_3^2)s_2^2 + (v_p^2 - v_1^2)(v_p^2 - v_2^2)s_3^2 = 0$$

e usando $s_1 = 0$,

$$(v_p^2 - v_1^2)[(v_p^2 - v_3^2)s_2^2 + (v_p^2 - v_2^2)s_3^2] = 0, \quad (2.20)$$

a partir da qual resulta que

$$v_p'^2 = v_1^2, \quad (2.21a)$$

$$v_p''^2 = s_2^2 v_3^2 + s_3^2 v_2^2. \quad (2.21b)$$

Fazendo $v_p' = c/n'$, $v_p'' = c/n''$ e $v_i = c/n_i$ com $n_i = \sqrt{\mu\epsilon_i}$, $i = 1, 2, 3$,

$$n' = n_1, \quad (2.22a)$$

$$\frac{1}{n''^2} = \frac{1}{n_2^2} \cos^2 w(x) + \frac{1}{n_3^2} \sin^2 w(x). \quad (2.22b)$$

Definindo $\delta n = n_2 - n_1$ e $\Delta n^* = n_3 - n_1$, e sabendo que para cristais líquidos liotrópicos $\delta n, \Delta n^* \approx 10^{-3}$ [16], resultam as seguintes aproximações para as razões,

$$\left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 = \left(1 + \frac{\delta n}{n_1}\right)^{-2} \cong 1 - 2 \frac{\delta n}{n_1} + O(\delta n^2), \quad (2.23a)$$

$$\left(\frac{n_1}{n_3}\right)^2 = \left(1 + \frac{\Delta n^*}{n_1}\right)^{-2} \cong 1 - 2 \frac{\Delta n^*}{n_1} + O(\Delta n^{*2}). \quad (2.23b)$$

A partir das equações (2.22),

$$\left(\frac{n'}{n''}\right)^2 = \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^2 \cos^2 w(x) + \left(\frac{n_1}{n_3}\right)^2 \sin^2 w(x). \quad (2.24)$$

Substituindo as equações (2.23) nesta última,

$$n'' = n' \left(1 - 2 \frac{\delta n + \Delta n \sin^2 w(x)}{n_1}\right)^{-1/2}, \quad (2.25)$$

sendo que $\Delta n = n_3 - n_2 = \Delta n^* - \delta n$.

Aproximando o termo entre parênteses em primeira ordem, lembrando que $\delta n, \Delta n \approx 10^{-3} \ll n_1, n_2, n_3$, segue que

$$n'' \cong n' \left[1 + \frac{\delta n + \Delta n \sin^2 w(x)}{n_1} + O(\delta n^2, \Delta n^2)\right], \quad (2.26)$$

e, portanto,

$$n'' - n' = \delta n + \Delta n \sin^2 w(x). \quad (2.27)$$

Substituindo esta equação nas equações (2.18) e (2.19), resulta que a intensidade de luz transmitida através de um cristal líquido colestérico, em um experimento usando a geometria descrita no começo desta seção, é dada de forma geral por

$$I = I_0 \sin^2[(\pi h/\lambda) (\delta n + \Delta n \sin^2 qx)], \quad (2.28)$$

com $q = 2\pi/P$.

Capítulo 3

Experimental

3.1 Amostras Liotrópicas

Para o estudo proposto foram utilizadas nove misturas liocolestéricas de laurato de potássio (KL)/ K_2SO_4 / álcool ($C_nH_{2n+1}OH$)/ H_2O / brucina, sendo que as frações molares de cada substância foram mantidas constantes para todas as amostras e a única diferença entre elas foi a espécie do álcool utilizado. Esta variou de 1-octanol até 1-hexadecanol, incrementando em um o número de átomos de carbono na molécula de álcool para cada amostra. A substância brucina é o agente quiral responsável pela colesteração das estruturas. As misturas quaternárias de KL/ K_2SO_4 / $C_nH_{2n+1}OH$ / H_2O , sem o componente quiral brucina e com o álcool também variando entre 1-octanol e 1-hexadecanol, apresentam mesofases nemáticas conforme resultados publicados em [42]. É importante ressaltar que as frações molares X das substâncias no presente trabalho ($X_{KL} = 0,0382$, $X_{K_2SO_4} = 0,0060$, $X_{álcool} = 0,0114$, $X_{H_2O} = 0,9434$, $X_{brucina} = 0,0010$) são aproximadamente idênticas às utilizadas em [42] ($X_{KL} = 0,0382$, $X_{K_2SO_4} = 0,0060$, $X_{álcool} = 0,0114$, $X_{H_2O} = 0,9444$). Esses valores foram descobertos e fornecidos pelo químico Erol Akpınar da Universidade Abant İzzet Baysal na Turquia.

As misturas liotrópicas foram preparadas de acordo com procedimentos descritos em [2]. As substâncias foram adicionadas e pesadas em sequência em tubos de ensaio previamente limpos e secos. Os materiais sólidos foram colocados primeiro (laurato de potássio, K_2SO_4 e brucina) e, após, o álcool e a água. Cada componente foi pesado em uma balança analítica com precisão de ao menos $0,0001\text{ g}$. As misturas foram homogeneizadas pela aplicação alternada e repetida de um agitador mecânico, centrifugação e, as vezes, aquecimento de até $50^\circ C$ dos tubos de ensaio. Estes foram devidamente tampados e selados para evitar evaporação das substâncias. A homogeneização das amostras foi completada em aproximadamente dois dias devido à baixa solubilidade da brucina em água. Antes dos experimentos, as misturas foram armazenadas à temperatura ambiente ($23^\circ C$) por 24 horas. As amostras nunca foram reutilizadas, afinal poderiam ocorrer mudanças nas concentrações relativas dos compostos causadas por evaporação ou deslocamento das temperaturas de transição de fase

Tabela 3.1: *Massas, em gramas, de cada componente nas amostras liocolestéricas.*

Amostra	Álcool	$m_{\text{KL}}(\text{g})$	$m_{\text{K}_2\text{SO}_4}(\text{g})$	$m_{\text{álcool}}(\text{g})$	$m_{\text{H}_2\text{O}}(\text{g})$	$m_{\text{brucina}}(\text{g})$
n_8	1-octanol	0,2365	0,0271	0,0385	0,4412	0,0107
n_9	1-nonanol	0,1876	0,0215	0,0338	0,3501	0,0085
n_{10}	1-decanol	0,2087	0,0239	0,0413	0,3893	0,0094
n_{11}	1-undecanol	0,2574	0,0295	0,0555	0,4802	0,0116
n_{12}	1-dodecanol	0,2203	0,0253	0,0513	0,4108	0,0100
n_{13}	1-tridecanol	0,2141	0,0245	0,0536	0,3994	0,0097
n_{14}	1-tetradecanol	0,2141	0,0246	0,0574	0,3995	0,0097
n_{15}	1-pentadecanol	0,2109	0,0243	0,0602	0,3936	0,0095
n_{16}	1-hexadecanol	0,2225	0,0255	0,0675	0,4154	0,0100

por eventuais reações de esterificação [49].

As substâncias utilizadas possuem a procedência descrita a seguir. O laurato de potássio (KL) foi sintetizado no Instituto de Física - USP pela neutralização de ácido láurico (Merck) com hidróxido de potássio (Merck). Posteriormente, foi recristalizado diversas vezes a partir de etanol absoluto. Álcoois de cadeia longa, 1-octanol, 1-nonanol, 1-decanol, 1-undecanol, 1-dodecanol, 1-tridecanol, 1-tetradecanol, 1-pentadecanol e 1-hexadecanol, e brucina foram comprados das empresas Merck e Sigma com pureza $> 99\%$. O sal K_2SO_4 foi comprado da empresa Fischer. Foi utilizada água deionizada purificada em um sistema Milli-Q fabricado pela Millipore Co.

As amostras estão identificadas pelo número de átomos de carbono na molécula do álcool utilizado, por exemplo, n_{10} corresponde à mistura KL/ K_2SO_4 / 1-decanol/ água/ brucina. A Tabela 3.1 apresenta as massas das diferentes substâncias em cada amostra, preparadas de modo que as frações molares fossem sempre constantes com os seguintes valores, $X_{\text{KL}} = 0,0382$, $X_{\text{K}_2\text{SO}_4} = 0,0060$, $X_{\text{álcool}} = 0,0114$, $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9434$, $X_{\text{brucina}} = 0,0010$.

3.2 Alinhamento de Liotrópicos

Para os experimentos é fundamental que as amostras liotrópicas estejam orientadas como um monodomínio, semelhante a um monocristal sólido, em contraposição a uma amostra policristalina. No entanto, quando preparada para análise, sem um procedimento prévio de alinhamento, a amostra liotrópica possui vários domínios orientados aleatoriamente. A Figura 3.1 mostra a textura de uma amostra liocolestérica visualizada em microscopia de luz polarizada entre polarizadores cruzados. Uma maneira de alinhar uniformemente os cristais líquidos é pela aplicação de um campo magnético uniforme à amostra. Isso pode ser feito com dois ímãs permanentes posicionados ao lado do porta amostra, conforme esquema da Figura 3.2. No entanto, tal procedimento exige campos magnéticos intensos ($\approx 10 \text{ kG}$).

Para contornar essa situação e poder utilizar campos de amplitude menor ($|\vec{B}| = 0,9 \text{ kG}$) foi utilizado um procedimento de alinhamento baseado em uma proposta de Brochard e de

Gennes [50]. Consiste em adicionar uma pequena quantidade de ferrofluido às amostras liotrópicas. Os ferrofluidos são suspensões coloidais de nanopartículas magnéticas com tamanho típico da ordem de 10 nm dispersas em um líquido portador. Nesse caso o alinhamento ocorre por um acoplamento mecânico entre as nanopartículas magnéticas e o diretor local da fase quando a amostra está sujeita a campos magnéticos. Este tipo de procedimento foi utilizado amplamente na investigação de liotrópicos [2, 9, 51], em particular de liocolestéricos [27, 39, 52], e exige campos magnéticos menos intensos do que amostras não dopadas. Sendo assim, neste trabalho o processo de alinhamento consistiu da aplicação conjunta de um campo magnético externo gerado por imãs permanentes e da dopagem das amostras com ferrofluido.

Figura 3.1: Texturas da mistura n_8 na fase Ch_D , $T = 25,00^\circ\text{C}$. Em (a) a amostra recém-preparada para análise está desalinhada, e em (b) foi alinhada conforme procedimento descrito na Seção 3.2. O sistema de coordenadas do laboratório está representado em (a). A e P referem-se ao analisador e polarizador, respectivamente. O campo magnético $\vec{B}$ está orientado ao longo do eixo x a 45° do polarizador.

Portanto, antes das medições, em cada amostra liotrópica foi adicionada uma pequena quantidade de ferrofluido, aproximadamente $1\text{ }\mu\text{L}$ em $2,0\text{ mL}$ de mistura liotrópica, o que corresponde aproximadamente a quantidade usualmente utilizada de $10^{13}\text{ grãos/cm}^3$ [2]. Em seguida, o tubo de ensaio foi girado continuamente numa posição de 45° com a horizontal até que todo ferrofluido estivesse homogeneamente disperso. Para esta pequena concentração de ferrofluido, nenhuma mudança detectável nas temperaturas de transição e birrefringências foi observada, dentro da precisão das medidas. Com a dopagem de ferrofluido, o tempo necessário para obter uma amostra bem alinhada foi aproximadamente 6 h .

O ferrofluido utilizado foi o tipo EMG605 fabricado pela Ferrotec, constituído por nanopartículas de Fe_3O_4 com 10 nm de diâmetro dispersas em água. A fração volumétrica de material magnético nesta suspensão é de $3,6\%$, conforme folha de dados fornecida pelo fabricante.

3.3 Microscopia de Luz Polarizada

A identificação das diferentes fases colestéricas e todas as medições neste trabalho foram realizadas por análise de imagens digitais obtidas por microscopia óptica de luz polarizada [53].

Foi utilizado o microscópio de luz polarizada modelo Ortoplan-Pol do fabricante Ernst Leitz GmbH com filtro de luz monocromática ($\lambda = 546\text{ nm}$, $\Delta\lambda = 12,5\text{ nm}$), um sistema de dois estágios para controle de temperatura (modelo HS1 da Instec Co.) e uma câmera digital (modelo DC4800, Kodak) para obtenção das imagens. O arranjo experimental está esquematizado na Figura 3.2.

As amostras foram analisadas entre polarizadores cruzados, ou seja, direção relativa de 90° entre ambos. Foi utilizada uma objetiva acromática (correção para aberração cromática para comprimentos de onda λ de 656 nm e 486 nm ; correção para aberração esférica em torno de $\lambda = 540\text{ nm}$) própria para microscopia de polarização quantitativa (sigla P no corpo da lente), de magnificação $10\times$, abertura numérica $0,25$ e que pode ser utilizada com ou sem lamínula. Com esta lente, o limite de resolução do microscópio óptico é de $1,34\text{ }\mu\text{m}$, e o raio do disco de difração (disco de Airy) projetado no sensor CCD da câmera digital é de $13\text{ }\mu\text{m}$ para $\lambda = 546\text{ nm}$ [53].

A câmera digital colorida modelo DC4800 fabricada pela Kodak possui sensor CCD GRGB matricial com $3,1$ Megapixels (2160×1440 pixels), sendo que cada pixel possui $3,58\text{ }\mu\text{m}$ de lado. De acordo com o teorema de amostragem de Nyquist, a resolução espacial da óptica do microscópio é preservada se o raio do disco de difração for amostrado por no mínimo dois pixels adjacentes no sensor CCD, o que de fato ocorre no arranjo utilizado, pois $13\text{ }\mu\text{m} \div 3,58\text{ }\mu\text{m}/\text{pixel} = 3.6$ pixels/raio do disco de Airy. Portanto, a resolução óptica do microscópio é preservada. Além disso, sensores CCD possuem uma resposta linear para um grande intervalo de intensidades [53].

O campo magnético externo possuía intensidade de $|\vec{B}| = 0,9\text{ kG}$ e foi direcionado a 45° das direções dos polarizadores cruzados (ver Figura 3.2).

O sistema de controle de temperatura foi termicamente isolado do ambiente e permitiu um controle com precisão de até $0,01^\circ\text{C}$. O intervalo de tempo entre duas medições consecutivas dependeu do respectivo intervalo de temperatura entre elas, sendo de três minutos para passos na temperatura de $0,01^\circ\text{C}$, por exemplo. Esse passo mínimo de $0,01^\circ\text{C}$ na temperatura foi utilizado somente para medições nas regiões de transição de fases, suficientemente distante dessas regiões foram utilizados passos maiores na temperatura.

Assim, foram obtidas texturas homogeneamente alinhadas e foram feitas medições das temperaturas de transição de fase, do passo da hélice do colestérico, da intensidade relativa de luz das listras das texturas e, conseqüentemente, das birrefringências δn , Δn .

Figura 3.2: Arranjo experimental constituído por um microscópio de luz polarizada com filtro de luz monocromática ($\lambda = 546 \text{ nm}$), um porta-amostra com controle de temperatura, uma câmera digital e dois ímãs permanentes ao redor do porta-amostra. No quadro menor, detalhe da parte interna do porta-amostra onde o microslide preenchido com cristal líquido é colocado para observação.

Sistema de Coordenadas do Laboratório

Conforme mencionado na Seção 2.2, o sistema de coordenadas fixo no laboratório será redefinido no contexto do arranjo experimental de forma equivalente à definição anterior. Como anteriormente, o eixo x é definido como paralelo ao eixo da hélice do colestérico, que se forma na direção do campo magnético $\vec{B}$; o eixo z é paralelo a direção de propagação do feixe de luz do microscópio e, para manter esta definição equivalente com o sistema de coordenadas da Seção 2.2, a posição $x = 0$ é escolhida sob o mínimo de intensidade de luz de uma listra homeotrópica; o eixo y é o terceiro eixo ortogonal do sistema. No microscópio, a análise é feita no plano xy . Na Figura 3.3 está representado um esquema desse sistema de coordenadas.

O sistema de referência local está definido de modo que o eixo 1 coincide com o eixo da hélice do colestérico e os eixos 2 e 3 rotacionam em torno deste.

Com esta definição as equações das Seções 2.4 e 2.5 são válidas nos experimentos realizados neste trabalho.

Figura 3.3: Sistemas de coordenadas do laboratório (LAB) e local do cristal líquido colestérico (LOCAL). A e P referem-se à direção do analisador e do polarizador, respectivamente. O campo magnético $\vec{B}$ está orientado ao longo do eixo x do sistema do laboratório, a 45° do polarizador.

3.4 Medições das Birrefringências em Liocolestéricos

Como o parâmetro de ordem biaxial da fase colestérica é dado por $\zeta = \delta n / \Delta n$ próximo a transição $\text{Ch}_B\text{-Ch}_D$, pode ser determinado experimentalmente por medições das birrefringências $\delta n = n_2 - n_1$, $\Delta n = n_3 - n_2$, conforme definição na Seção 2.5. Essas birrefringências foram medidas nas fases Ch_D e Ch_B seguindo um procedimento similar ao descrito em [18, 40].

Para tanto, as amostras colestéricas foram transferidas dos tubos de ensaio usados na preparação, para tubos capilares (microslides, fabricados pela VitroCom) de $0,2\text{ mm}$ de espessura, $4,0\text{ mm}$ de largura e 50 mm de comprimento. Para prevenir evaporação das substâncias, as extremidades dos microslides foram lacradas. Logo após, eles foram colocados no arranjo descrito na seção anterior (Figura 3.2).

As texturas colestéricas bem alinhadas foram obtidas usando o procedimento descrito na Seção 3.2. Em particular, como ressaltado anteriormente, as fases Ch_D e Ch_B se orientam com o eixo helicoidal paralelo a $\vec{B}$ e apresentam listras bem definidas, que correspondem

aos planos colestéricos. A fase Ch_C possui a estrutura helicoidal desenrolada na presença do campo magnético, portanto, uma textura planar.

Iniciando sempre na fase Ch_D (nas amostras estudadas neste trabalho, a fase Ch_D se encontrava sempre a temperaturas mais altas em relação às fases Ch_B e Ch_C), a temperatura da amostra foi diminuída passo a passo até a próxima fase, Ch_B ou Ch_C .

Como um dos objetivos era estudar a transição Ch_D - Ch_B , o interesse maior foi medir a birrefringência δn em função da temperatura. Como as medições se restringiram a um intervalo de temperaturas próximas à transição de fase Ch_D - Ch_B , Δn e P foram considerados constantes e medidos a uma temperatura próxima à transição na fase Ch_D , porém, suficientemente longe para que $\delta n \approx 0$. Isso sempre foi possível devido ao comportamento assintótico de ζ , demonstrado na Seção 2.3.

Sendo assim, nesta região da fase Ch_D em que $\delta n \approx 0$, a equação geral (2.28) resulta em

$$I = I_0 \sin^2[(\pi h/\lambda) (\Delta n \sin^2 qx)], \quad (3.1)$$

com $q = \frac{2\pi}{P}$. Esta equação foi ajustada aos dados experimentais das medições de I/I_0 em função da posição x ao longo do eixo da hélice colestérica, dos quais P foi obtido trivialmente, e, conseqüentemente, Δn . Para cada amostra foi obtido um único Δn , que funciona como constante de normalização para o parâmetro de ordem biaxial ζ . É importante ressaltar que I/I_0 em função da posição x foi medido em diversas regiões da imagem de uma mesma textura. A partir dos ajustes a cada uma dessas medições, diversos valores de Δn foram obtidos para uma dada amostra em uma determinada temperatura na fase Ch_D . Uma média desses valores de Δn foi utilizada para o cálculo de ζ .

Nas fases Ch_D e Ch_B , $\delta n = n_2 - n_1$ foi obtido a partir da medida da intensidade relativa de luz nas posições $x = \frac{P}{2}m$, $m \in \mathbb{Z}$ ao longo da direção do eixo da hélice colestérica. Por razões discutidas anteriormente, a posição $x = 0$ do sistema de coordenadas do laboratório foi definida como aquela que apresenta o mínimo de intensidade de luz sobre uma faixa homeotrópica arbitrária da fase Ch_D . Conseqüentemente, as posições $x = \frac{P}{2}m$, $m \in \mathbb{Z}$ correspondem aos mínimos de intensidade de luz sobre as faixas homeotrópicas adjacentes. Nas imagens das texturas obtidas, a região de medição foi escolhida onde as texturas se encontravam melhor alinhadas e distantes de defeitos topológicos.

Assim, invertendo a equação (2.28) com $x = \frac{P}{2}m$, $m \in \mathbb{Z}$, resulta

$$\delta n = \frac{\lambda}{\pi h} \arcsin [(I/I_0)^{1/2}]. \quad (3.2)$$

Portanto, para obter ζ em função da temperatura, bastou medir I/I_0 nos pontos $x = \frac{P}{2}m$, $m \in \mathbb{Z}$ para cada temperatura. A partir das medidas de I/I_0 sob diversos pontos, uma média dos valores obtidos para δn foi utilizada para calcular ζ .

Na fase Ch_C , suficientemente longe da transição, $\Delta n \approx 0$, e a equação geral, e não em

posições específicas como no caso anterior, é dada por

$$I = I_0 \sin^2[(\pi h/\lambda) (\delta n)],$$

ou seja, na geometria do experimento utilizado, a intensidade de luz transmitida deixa de depender da posição e passa a ser uniforme para cada valor de δn . Portanto, as texturas anteriormente espiraladas das fases Ch_D e Ch_B tornam-se planares na fase Ch_C devido a igualdade entre os índices n_3 e n_2 .

Todo o processo de medição foi realizado através da análise de imagens. Para cada temperatura uma imagem da textura liocolestérica foi obtida com a câmera digital com sensor CCD configurada para o modo manual, de modo que todos os seus parâmetros de ajuste foram controlados e mantidos constantes durante as medições, tais como *zoom*, comprimento focal, número f, velocidade do *shutter* e sensibilidade ISO. A intensidade de luz do iluminador do microscópio também foi mantida constante. Como as equações dependem apenas das intensidades relativas da luz, foi suficiente saber os valores de intensidade armazenados pelos pixels da câmera. Esta análise de leitura dos valores dos pixels foi realizada em diversas regiões de cada imagem com o *software* livre ImageJ da NIH Image [54] e com a linguagem de programação Python [55, 56]. Nenhum canal de cor foi desprezado na leitura dos valores dos pixels, sendo que o valor associado a cada pixel foi uma média dos valores de cada canal.

Após as medições dos valores dos pixels, a intensidade relativa de luz (I/I_0) foi obtida através da normalização

$$\frac{I}{I_0} = \frac{I_{exp} - I_{min}}{I_{max} - I_{min}}, \quad (3.3)$$

onde I_{exp} é a intensidade de luz medida em unidades arbitrárias e $I_{max}(I_{min})$ é o seu valor máximo (mínimo). O valor máximo corresponde à intensidade máxima na textura liocolestérica e o mínimo à posição homeotrópica na fase Ch_D , para uma temperatura suficientemente distante da transição $\text{Ch}_D\text{-Ch}_B$.

Assim, obteve-se I/I_0 e, usando as equações (3.1) e (3.2), foram obtidas as birrefringências nas fases Ch_D e Ch_B . Os resultados serão apresentados no Capítulo 4.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Diagrama de Fases

As texturas das diferentes fases liotrópicas foram identificadas por microscopia óptica de luz polarizada com as amostras entre polarizadores cruzados, usando o arranjo da Figura 3.2. Em particular, as fases liocolestéricas foram estudadas na seguinte sequência. As amostras na fase Ch_D foram mantidas no campo magnético até a observação de faixas colestéricas bem alinhadas ($\approx 6h$), de modo que os planos colestéricos estivessem alinhados paralelamente uns aos outros e perpendiculares à direção do campo magnético. Em todas as misturas investigadas, quando presente, o domínio da fase Ch_D estava localizado em temperaturas mais altas com relação aos domínios das fases Ch_B e Ch_C . As temperaturas das transições de fase colestérica-colestérica foram determinadas precisamente pela variação cuidadosa da temperatura das amostras. Por exemplo, para o caso de uma mistura que apresentou as três fases colestéricas, a sequência do experimento é descrita a seguir. Na fase Ch_D as texturas apresentam regiões homeotrópicas, Figura 4.1(a). Diminuindo a temperatura, próximo a vizinhança da transição Ch_D - Ch_B , a luz começa a ser transmitida pela amostra nestas regiões homeotrópicas, Figura 4.1(b). Isso significa que, na fase Ch_B , os dois eixos ópticos que rotacionam ao redor do eixo helicoidal não estão em orientação homeotrópica. A determinação da temperatura de transição Ch_D - Ch_B foi obtida através do ajuste da equação (2.11), conforme explicado na próxima seção. Diminuindo a temperatura, a amostra transita para a fase Ch_C e, na presença do campo magnético, a estrutura helicoidal é desfeita e uma textura planar é observada, com o diretor orientado paralelamente ao campo magnético, Figura 4.1(c).

Como pode ser observado na parte inferior da Figura 4.1(b), os defeitos básicos da fase Ch_B possuem um núcleo singular, conforme previsão de Pleiner e Brand para uma fase Ch_B como a obtida neste trabalho [26].

A partir de todas as texturas observadas e das respectivas temperaturas de transição, construiu-se a superfície do diagrama de fases em função do número de átomos de carbono n na molécula de álcool, apresentado na Figura 4.2. Observa-se que com o aumento de n as transições de fases colestéricas-colestéricas são deslocadas para temperaturas mais altas e o

Figura 4.1: Texturas da mistura n_{10} . (a) Fase Ch_D , $T = 24, 20^\circ C$; (b) Fase Ch_B , $T = 23, 70^\circ C$; (c) Fase Ch_C , $T = 18, 55^\circ C$. O sistema de coordenadas do laboratório está representado em (c). A e P referem-se ao analisador e polarizador, respectivamente. O campo magnético $\vec{B}$ está orientado ao longo do eixo x a 45° do polarizador. As linhas finas escuras sob as texturas, alinhadas paralelamente a $\vec{B}$, são agulhas de ferrofluido agregados.

domínio da fase Ch_B diminui. Estes resultados são muito similares aos observados anteriormente com as misturas de $KL/K_2SO_4/\text{álcool}/H_2O$ que apresentaram as três fases nemáticas [42]. De fato, observando a Figura 4.3, exceto pelas amostras n_8 e n_{13} que não apresentaram regiões de coexistência como no caso dos liocolestéricos, todas as outras apresentaram sequência de fases semelhantes, como, por exemplo, a amostra n_9 que no caso das fases nemáticas apresentou somente as fases N_D e N_B e no caso dos colestéricos apresentou as fases correspondentes Ch_D e Ch_B . As diferenças observadas em ambos os diagramas se devem a pequena diferença entre as frações molares relativas da água e das outras substâncias nos dois casos, e à presença da brucina.

Na interpretação de ambos os diagramas deve ser levado em consideração que enquanto a temperatura T é uma variável contínua, n assume apenas valores positivos discretos e, portanto, as linhas contínuas e pontilhadas em ambos não indicam medições e foram desenhadas apenas para mostrar as tendências observadas.

Na Tabela 4.1 são listadas as fases colestéricas que as misturas apresentaram, assim como o intervalo de temperatura da fase Ch_B . Observe que as misturas n_{14} , n_{15} e n_{16} apresentaram apenas a fase Ch_C .

Além disso, observa-se nas misturas n_8 e n_{13} uma transição de fase direta Ch_D - Ch_C sem uma fase Ch_B intermediária. Em particular, na Figura 4.4 são mostradas as texturas da mistura n_{13} em três regiões distintas: Figura 4.4(a) corresponde à fase Ch_D com as regiões homeotrópicas características; Figura 4.4(b) e a Figura 4.4(c) mostram texturas na região de coexistência Ch_D - Ch_C , sendo que na Figura 4.4(b) a textura foi obtida em uma temperatura próxima à temperatura de transição para a fase Ch_D , e na Figura 4.4(c) foi obtida próxima à temperatura de transição para a fase Ch_C ; Figura 4.4(d) corresponde a fase Ch_C com a textura planar característica. O comportamento na região de coexistência de fases se assemelha ao comportamento de coexistência de duas fases para uma mistura binária [57]. Em particular, pelo fato de a transição não ocorrer em uma temperatura única, mas em um intervalo de temperaturas. Além disso, nas texturas do domínio de coexistência, há um predomínio de regiões Ch_D quando a temperatura está mais próxima desta fase, e um predomínio de regiões Ch_C , com pequenas regiões remanescentes da fase Ch_D , conforme a temperatura diminui e se aproxima mais da fase Ch_C (Figuras 4.4(b) e (c)).

Essa coexistência de fases evidencia uma transição de primeira ordem entre as fases Ch_D e Ch_C , o que havia sido previsto em [20]. Essa previsão se justifica, pois localmente essas fases colestéricas são biaxiais, uma vez que existem três direções independentes que as caracterizam. Uma delas é definida pelo diretor da fase uniaxial $\hat{n}$, outra pelo eixo do colestérico e a terceira pela direção perpendicular a ambas. Globalmente, em escalas de comprimento muito maiores comparadas ao passo do colestérico, as fases colestéricas são uniaxiais, pois possuem um único eixo de simetria, dado pelo eixo de colesteração. Portanto, tanto a fase Ch_D quanto a fase Ch_B são localmente biaxiais e globalmente uniaxiais, embora na primeira a ordem biaxial seja muito pequena, conforme comportamento assintótico do parâmetro de ordem biaxial (Seção 2.3). Na fase Ch_B a ordem é isomórfica à da fase precursora N_B e,

Figura 4.2: Superfície do diagrama de fases em função do número de átomos de carbono n na molécula de álcool, para as misturas $\text{KL}/\text{K}_2\text{SO}_4/\text{álcool}/\text{H}_2\text{O}/\text{brucina}$. Os rótulos 2P, MP, I, C correspondem a regiões de duas fases em coexistência (sendo uma delas a fase isotrópica), várias fases em coexistência (sendo uma delas isotrópica), fase isotrópica e fase cristalina, respectivamente. As linhas sólidas e interrompidas servem apenas como guia para visualização dos diferentes domínios. As regiões hachuradas correspondem a domínios de coexistência das fases Ch_D e Ch_C .

Figura 4.3: Superfície do diagrama de fases em função do número de átomos de carbono n na molécula de álcool para as misturas $KL/K_2SO_4/\text{álcool}/H_2O$. Os rótulos $2P$, MP , I , C correspondem a regiões de duas fases em coexistência (sendo uma delas a fase isotrópica), várias fases em coexistência (sendo uma delas isotrópica), fase isotrópica e fase cristalina, respectivamente. As linhas sólidas e interrompidas servem apenas como guia para visualização dos diferentes domínios. A região hachurada evidencia o domínio da fase nemática biaxial N_B . Figura reproduzida de [42] com permissão.

Figura 4.4: Texturas da mistura n_{13} . (a) Fase Ch_D , $T = 45, 80^\circ C$; Coexistência entre as fases Ch_D e Ch_C para (b) $T = 45, 40^\circ C$ e para (c) $T = 43, 20^\circ C$; (d) Fase Ch_C , $T = 42, 00^\circ C$. O sistema de coordenadas do laboratório está representado em (d). A e P referem-se ao analisador e polarizador, respectivamente. O campo magnético $\vec{B}$ está orientado ao longo do eixo x , a 45° do polarizador. Atenção: a textura planar da fase Ch_C apresenta tom verde-escuro e, portanto, não se trata de uma textura pseudoisotrópica.

consequentemente, o grau de biaxialidade é comparável ao desta. Isso será mostrado na próxima seção pelo aumento do parâmetro de ordem nesta fase. Sendo assim, ambas as fases possuem as mesmas propriedades de simetria, o que implica que ou a transição de fase é de primeira ordem, ou as fases são idênticas e, portanto, não há transição entre elas. Uma transição de segunda ordem não é compatível com as propriedades gerais de simetria destas fases. Situação semelhante ocorre com a transição gás-líquido em um fluido simples, em que a transição ou é de primeira ordem ou não há diferença entre as fases, o que ocorre acima do ponto crítico. Nas fases nemáticas, as transições uniaxiais-biaxiais são de segunda ordem, pois a simetria muda globalmente de uniaxial para biaxial. Brand e Pleiner [20] esboçaram uma série de diagramas de fases de misturas liotrópicas que apresentam as três fases nemáticas e foram quiralizadas. Em particular, em um deles consta um exemplo de uma região de coexistência de duas fases colestéricas com a supressão da fase Ch_B , semelhante ao que foi obtido para as amostras n_8 e n_{13} .

Tabela 4.1: *Fases liocolestéricas presentes nas amostras estudadas.*

mistura	fase liocolestérica ^a	$\Delta T_{Ch_B} (^{\circ}C)^b$
n ₈	Ch _C , Ch _D	-
n ₉	Ch _B , Ch _D	> 9,4
n ₁₀	Ch _C , Ch _B , Ch _D	5,2
n ₁₁	Ch _C , Ch _B , Ch _D	3,7
n ₁₂	Ch _C , Ch _B , Ch _D	2,5
n ₁₃	Ch _C , Ch _D	-
n ₁₄	Ch _C	-
n ₁₅	Ch _C	-
n ₁₆	Ch _C	-

^aAs amostras foram medidas no intervalo de temperatura de 5 – 65°C.

^b ΔT_{Ch_B} corresponde ao intervalo de temperatura da fase colestérica biaxial.

4.2 Parâmetro de Ordem Biaxial e Coeficientes de Landau

A densidade de energia livre de Landau (f_L) da fase liocolestérica na vizinhança da transição Ch_D-Ch_B é dada pela equação (2.10), que minimizada em relação ao parâmetro de ordem biaxial ζ resulta na equação (2.11), escrita da seguinte forma para ser ajustada aos resultados experimentais,

$$T = T_c + \frac{cq^2}{a_0} \frac{1}{\zeta} - \frac{b}{a_0} \zeta^2, \quad (4.1)$$

onde a_0 , b , c são os coeficientes de Landau e T_c é uma temperatura característica da região de transição. Esta equação é ajustada aos resultados experimentais do quadrado do parâmetro de ordem biaxial ζ em função da temperatura, sendo que $\zeta = \delta n / \Delta n$ é obtido pelas medições das birrefringências ópticas $\Delta n = n_3 - n_2$ e $\delta n = n_2 - n_1$.

Como discutido na Seção 3.4, Δn é medida uma única vez para cada amostra, através do ajuste da equação (3.1) aos resultados experimentais de I/I_0 ao longo do eixo helicoidal x na fase Ch_D, para uma temperatura suficientemente longe da transição. Esse valor é considerado constante, atuando apenas como constante de normalização para ζ . Na Figura 4.5 estão apresentados esses resultados experimentais e os respectivos ajustes para cada uma das amostras. O passo do colestérico P é obtido trivialmente dos resultados experimentais como o dobro da distância entre duas faixas homeotrópicas e também é considerado constante pelos mesmos motivos de Δn . Os valores médios de ambos os parâmetros com as respectivas incertezas obtidos para cada amostra estão apresentados na Tabela 4.2. Na Figura 4.5 se observa uma diferença entre os resultados experimentais e os ajustes. São possíveis causas as aberrações dos tipos curvatura do campo e/ou distorções causadas pelas lentes do microscópio [53], ou as flutuações dos planos colestéricos por se tratar de um estado líquido, ou a falta de uma correção de campo plano e/ou espacial como as realizadas no caso de detectores

Figura 4.5: Intensidade de luz normalizada como função da posição x sobre o eixo da hélice coles-térica para as amostras n_8 a n_{13} na fase Ch_D . A linha sólida representa o ajuste da equação (3.1) aos resultados experimentais. As temperaturas em que as medições foram feitas estão indicadas na figura.

bidimensionais de raios X [58], ou ainda a falta de um ajuste de *black level* da câmera digital. As causas dessas diferenças não foram investigadas detalhadamente. No entanto, as diferenças foram consideradas nas estimativas das incertezas de Δn e P (Tabela 4.2).

A birrefringência $\delta n = n_2 - n_1$ é obtida para cada temperatura T em torno da transição Ch_D - Ch_B conforme discutido na Seção 3.4. Assim, ζ é calculado. A Figura 4.6 apresenta ζ^2 em função da temperatura para todas as amostras investigadas, com os respectivos ajustes da equação (4.1) aos resultados experimentais. Todos os ajustes foram feitos utilizando o algoritmo de mínimos quadrados não-linear de Levenberg-Marquardt como implementado no pacote SciPy [56].

As amostras n_9 , n_{10} , n_{11} e n_{12} apresentaram a fase Ch_B . Recordando o comportamento assintótico de ζ^2 suficientemente longe da região de transição, tanto na fase Ch_D quanto Ch_B (Seção 2.3), percebe-se que ambos são conectados por uma curva, sendo que o arredondamento é mais pronunciado nas amostras n_9 e n_{12} . Este arredondamento é interpretado como a biaxialidade induzida pelo agente quiral. As medições de $\zeta^2 \times T$ para essas amostras não apresentam nenhum comportamento tal que a transição Ch_D - Ch_B seja caracterizada como de primeira ordem. Neste caso seria esperado uma descontinuidade no parâmetro ζ^2 como

Figura 4.6: *Parâmetro de ordem biaxial ao quadrado em função da temperatura para as misturas n_8 a n_{13} em um intervalo de temperatura em torno da transição colestérica-colestérica. A linha sólida representa o ajuste da equação (4.1) aos dados experimentais e as linhas pontilhadas verticais representam as temperaturas de transição de fase. As diferentes fases colestéricas estão indicadas.*

Tabela 4.2: Birrefringência (Δn), passo (P), razões entre coeficientes de Landau e comprimento de correlação (ξ_0) das misturas colestéricas.

mistura	$10^3(\Delta n \pm 0, 2)$	$P \pm 2, 0(\mu m)$	$b/a_0 (K)$	$10^9 c/a_0 (cm^2 K)$	$\xi_0(nm)$
n ₈	1,3	84,2	-	-	-
n ₉	3,4	62,2	$8,1 \pm 0,7$	$1,2 \pm 0,2$	20 ± 2
n ₁₀	3,2	67,3	$2,9 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,3$	20 ± 3
n ₁₁	3,6	65,6	$3,6 \pm 0,3$	$0,7 \pm 0,5$	15 ± 5
n ₁₂	3,4	93,1	$5,1 \pm 0,4$	$2,7 \pm 1,2$	30 ± 6
n ₁₃	2,0	186,2	-	-	-

função da temperatura, e talvez até um laço de histerese, o que não foi observado aqui e nas medições realizadas em [18, 40]. As medições mostram que as fases Ch_D e Ch_B estão ligadas por uma região de *crossover* e, portanto, são idênticas. Essa região está caracterizada pelo valor da temperatura T_c , obtida pelo ajuste da equação (4.1) aos resultados experimentais.

Este comportamento se assemelha ao da magnetização molar como função da temperatura para uma substância ferromagnética submetida a um campo magnético, na transição entre as fases ferromagnéticas e paramagnéticas [57]. No caso em que o campo magnético é nulo a transição é de segunda ordem. Quando um campo magnético não nulo é aplicado, deixa de haver transição e há uma região de *crossover* entre as fases, que se tornam idênticas. De forma análoga, isso ocorre nos liotrópicos, porém com o composto quiral substituindo o campo magnético. Por isso, diz-se que esse arredondamento é devido a presença do *campo quiral elástico*, que induz uma biaxialidade na fase Ch_D, em analogia com a magnetização induzida na fase paramagnética no caso de um material ferromagnético na presença de um campo. Sendo assim, o campo quiral é o responsável por tornar a transição de fase N_D-N_B de segunda ordem no caso dos nemáticos (sem presença de campo quiral) em uma região de *crossover* no caso dos liocolestéricos (presença do campo quiral, transição Ch_D-Ch_B). Recordemos que as fases colestéricas foram obtidas das fases nemáticas pela adição do agente quiral. Tal alteração foi prevista em [20] usando argumentos envolvendo as simetrias das fases, conforme discutido no final da seção anterior.

As razões entre os coeficientes de Landau obtidas de cada um dos ajustes estão apresentadas na Tabela 4.2.

A relação c/a_0 informa sobre a biaxialidade induzida pela quiralidade na fase Ch_D e apresentou ordem de magnitude de $\sim 10^{-9} cm^2 K$ para as amostras estudadas aqui. Considerando que o coeficiente de Landau c possui a mesma ordem de grandeza da constante elástica de Frank (K) típica das fases colestéricas [40], a ordem de grandeza de c/a_0 está próxima às estimativas de $K/a_0 \sim 3 \times 10^{-9} cm^2 K$ de dados disponíveis na literatura para a biaxialidade induzida magneticamente na transição de fase nemática discótica uniaxial para nemática biaxial [59, 60]. Comparando a razão c/a_0 com a de outras misturas colestéricas, as amostras deste trabalho apresentaram valores que são aproximadamente uma ordem de grandeza maiores do que aqueles com a mistura de KL/1-decanol/H₂O, com os agentes quirais sul-

fato de brucina heptahidratado (BSH), 1-N-lauril alaninato de potássio, e d-octanol [40], e duas ordens de grandeza menores do que aqueles obtidos com as misturas de KL/cloreto de decilamônio/água/BSH [18].

Novamente considerando $c \approx K$, o comprimento de correlação do parâmetro de ordem biaxial é escrito como $\xi_0 \sim [c/(|a_0|T_c)]^{1/2}$. Os valores de ξ_0 para as amostras n_9 a n_{12} são dados na Tabela 4.2. Esses valores estão de acordo com o avaliado por medições de espalhamento de luz em liotrópicos nemáticos [61], sendo maior do que a dimensão micelar típica (da ordem de 10 nm). Sendo assim, isso sugere que as mudanças estruturais responsáveis pela transição ocorrem em uma escala de comprimento maior do que as dimensões micelares, o que está de acordo com o modelo das micelas intrinsecamente biaxiais (IBM, do inglês *intrinsically biaxial micelle*) [9, 10]. O IBM considera que, em misturas liotrópicas com um surfactante e um cosurfactante apresentando as fases uniaxiais e biaxial, as micelas possuem simetria ortorrômbica, isto é, são intrinsecamente biaxiais e as transições de fase ocorrem por mudanças nas flutuações orientacionais. No caso de fases colestéricas obtidas pela dopagem de fases nemáticas com moléculas quirais, não são esperadas grandes modificações estruturais nas micelas. O campo elástico quiral arranja os volumes de correlação em uma estrutura helicoidal em escalas de comprimento da ordem de $10^2\text{ }\mu\text{m}$, mudando o caráter da transição de segunda ordem para uma região de *crossover* no caso das misturas n_9 , n_{10} , n_{11} e n_{12} , e para transição de primeira ordem no caso das misturas n_8 e n_{13} .

4.3 Papel do Comprimento da Molécula de Álcool

A partir dos resultados obtidos nas seções anteriores e de diversos trabalhos da literatura, faremos uma discussão qualitativa a fim de entender a função do comprimento da cadeia do álcool nas fases e transições de fase colestéricas. No entanto, deve ser ressaltado que as conclusões obtidas devem ser investigadas em mais detalhes usando outras técnicas como, por exemplo, NMR e experimentos de contraste em espalhamento de nêutrons.

Para tanto deve-se considerar a localização média das moléculas de álcool nas micelas. Estudos de contraste de seções de choque com espalhamento de nêutrons com a mistura KL/1-decanol/ H_2O indicaram que as moléculas 1-decanol estão localizadas preferencialmente nas superfícies mais planas das micelas, ao invés de em suas bordas [62]. Disto resulta que as moléculas do surfactante principal e do cosurfactante não estão distribuídas homogeneamente nas micelas, implicando uma segregação molecular. No entanto, o quanto as moléculas estão segregadas pode depender do comprimento da cadeia do álcool (cosurfactante).

Este aspecto foi discutido anteriormente no caso de misturas liotrópicas com as três fases nemáticas, com diferentes álcoois [42]. Naquele caso, o anfifílico principal da mistura foi o KL ($n_{\text{KL}} = 11$ carbonos na cadeia [63]) e diferentes álcoois, com número de carbonos na cadeia alquila (n) variando de oito a dezesseis, foram utilizados para preparar as misturas liotrópicas, da mesma forma que neste trabalho, porém sem adição de brucina. De acordo com

Figura 4.7: Intervalos de temperatura das fases (a) Ch_D , (b) Ch_B e (c) Ch_C como função do número de átomos de carbono na molécula de álcool para as misturas que apresentaram estas três fases colestéricas.

o modelo IBM, a simetria local ortorrômbica das micelas é a mesma nas três fases nemáticas, e flutuações orientacionais delas resultam na natureza macroscópica das duas fases nemáticas uniaxiais e da biaxial. Essas flutuações orientacionais dependem da anisotropia de forma das micelas, que varia como função da temperatura, concentração relativa dos diferentes componentes da mistura e a relação entre o comprimento da cadeia do principal anfifílico e aquela do álcool. O comprimento da cadeia do anfifílico principal define a dupla camada da micela e a ordem pseudo-lamelar observada em lionemáticos e em liocolestéricos. De maneira esquemática, pode-se considerar que a micela possui a forma de um paralelepípedo de dimensões A', B', C' , com $A' > B' > C'$, onde as dimensões A', B' formam a maior superfície micelar plana, e C' representa a espessura da bicamada. Os resultados obtidos em [42] sugerem que as moléculas de álcool segregam em proporções diferentes, dependendo do valor de n em comparação a n_{KL} . Para $n < n_{KL}$ as moléculas de álcool se acumulam preferencialmente na superfície mais plana das micelas, favorecendo a fase nemática discótica, enquanto para $n > n_{KL}$ as moléculas de álcool se acumulam preferencialmente nas superfícies mais curvas das micelas, favorecendo a fase nemática calamítica. Este mesmo comportamento é observado no diagrama de fases de liocolestéricos, Figura 4.2. Considerando apenas as misturas que apresentam as três fases colestéricas, o aumento no comprimento da cadeia do álcool resulta num aumento do domínio da fase Ch_C , e a diminuição dos domínios Ch_B e Ch_D , Figura 4.7. Este resultado sugere que álcoois de cadeia longa ($n > n_{KL}$) tendem a se empacotar preferencialmente nas bordas das micelas, provavelmente por razões estéricas, desde que é mais fácil acomodar moléculas mais longas nesta parte das micelas. Com isso há um aumento na anisotropia de forma das micelas de forma que elas se tornam mais alongadas (por exemplo, aumentando mais A' com relação a B'). Esta anisotropia de forma favorece as flutuações orientacionais que levam à fase N_C e, conseqüentemente, à fase Ch_C . Por outro lado, álcoois de cadeia curta podem ser incorporados mais facilmente nas superfícies mais planas das micelas, favorecendo a fase colestérica discótica, Figura 4.2.

No caso das fases colestéricas, espera-se que, dependendo da natureza do dopante quiral, eles podem ser incorporados na micela de formas diferentes. Por exemplo, dopantes quirais pequenos, como ácido L-mandélico, podem estar localizados entre os grupos polares das mo-

Figura 4.8: *Estrutura molecular da brucina.*

léculas de surfactante que formam a bicamada e/ou nas bordas das micelas. No entanto, dopantes quirais relativamente grandes, como brucina, devem estar localizadas diferentemente. A molécula de brucina possui duas partes diferentes: uma (parte 1) consiste de um anel benzênico plano onde dois grupos eter ($-\text{OCH}_3$) estão ligados; a outra (parte 2) consiste em uma região não plana, Figura 4.8. Sendo assim, a parte 2 é mais volumosa que a parte 1. Quando este dopante quiral é adicionado às misturas liotrópicas nemáticas KL/ K_2SO_4 / álcool/ H_2O , a parte apolar da brucina pode ser empacotada dentro da micela, na dupla camada de KL. Este empacotamento resulta em um aumento desta dimensão micelar típica (C'), que, de acordo com o modelo IBM, favorece as flutuações orientacionais que levam à fase Ch_C .

Neste experimento, como a fração molar de brucina é a mesma em todas as misturas investigadas, a amplitude do campo elástico quiral permanece a mesma para todas amostras investigadas. O valor do passo da estrutura colestérica pode ser considerado uma medição da eficiência do campo elástico quiral de estabelecer o arranjo helicoidal. Quanto menor o passo, mais eficiente é o campo elástico quiral. Foi mostrado que $1/P$ é proporcional a concentração do agente quiral e à anisotropia de forma micelar [1, 38].

Os resultados apresentados na Figura 4.9 indicam que quanto maior a diferença entre o número de átomos de carbono na cadeia do álcool com relação ao anfifílico principal ($n_{\text{KL}} = 11$), maior é o passo. Considerando o modelo IBM, isto indica micelas menos anisométricas [38].

Como mencionado anteriormente, as misturas n_8 e n_{13} apresentaram transições de primeira ordem entre as fases Ch_D e Ch_C . Os intervalos de temperatura dos domínios de coexistência de fases são aproximadamente 5°C e 3°C , respectivamente. A existência da fase Ch_B entre as duas fases Ch_D e Ch_C parece ser fortemente dependente da anisotropia de forma das micelas. No caso da mistura n_{13} , devido ao comprimento da molécula de álcool ser maior do que aquele do KL, parece razoável considerar que as moléculas de álcool se acumulam preferencialmente nas bordas das micelas. Esta segregação deve aumentar uma das dimensões micelares, por exemplo, A' . Mudanças na temperatura também podem modificar a segregação das moléculas de álcool nas bordas. O aumento da temperatura pode promover uma distribuição mais homogênea do álcool nas bordas, implicando uma micela mais simétrica

Figura 4.9: *Passo na fase Ch_D como função do número de átomos de carbono na molécula de álcool. A fração molar de brucina é a mesma para todas as amostras. A linha pontilhada serve apenas como guia visual.*

($A' \approx B'$). Esta nova geometria favorece as características das flutuações orientacionais da fase discótica. Neste caso, a anisotropia de forma micelar que permite a existência da fase biaxial não é alcançada. De maneira similar isso poderia ocorrer para a mistura n_8 , porém com as moléculas de álcool se acumulando preferencialmente na superfície mais plana das micelas.

Capítulo 5

Conclusões

Misturas lionemáticas de $\text{KL}/\text{K}_2\text{SO}_4/\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ com o álcool variando de 1-octanol a 1-hexadecanol foram colesterizadas com a molécula quiral brucina. Este estudo foi realizado mantendo a fração molar de todos os constituintes das misturas constantes e variando somente o comprimento da molécula de álcool. Construimos a superfície do diagrama de fases em função do número de átomos de carbono n na molécula de álcool para esses liocolestéricos. As características apresentadas se assemelham às aquelas do diagrama de fases obtido previamente para as misturas lionemáticas com aproximadamente as mesmas frações molares. Em todos os casos, quando presente, o domínio da fase Ch_D estava localizado a temperaturas mais altas do que o domínio das fases Ch_B e/ou Ch_C . As misturas com $n = 9, 10, 11$ e 12 apresentaram as fases colestéricas Ch_D , Ch_B e Ch_C , exceto a mistura com $n = 9$, que não apresentou a fase Ch_C . Nestas, conforme n aumenta, as temperaturas das transição de fase colestérica-colestérica são deslocadas para temperaturas mais altas e o domínio da fase Ch_B diminui. Medições do parâmetro de ordem biaxial mostraram que há uma região de *crossover* entre as fases Ch_D e Ch_B , sendo o campo elástico quiral responsável por impor uma biaxialidade à fase Ch_D . Os comprimentos de correlação calculados estão de acordo com o obtido por medições de espalhamento de luz em nemáticos liotrópicos, sendo maiores do que as dimensões micelares típicas. Isso sugere que as mudanças estruturais responsáveis pelo *crossover* ocorrem em escalas maiores do que as dimensões micelares, concordando com o modelo das micelas intrinsecamente biaxiais. As misturas com $n = 8$ e $n = 13$ apresentaram somente as fases Ch_D e Ch_C sem uma fase Ch_B intermediária. Observamos uma região de coexistência entre ambas, o que evidencia que a transição Ch_D - Ch_C é de primeira ordem. As misturas com $n = 14, 15$ e 16 apresentaram somente a fase Ch_C . Todos esses resultados foram interpretados como consequência da nanosegregação das moléculas de álcool nas micelas com relação às moléculas do anfifílico principal.

Apêndice A

Artigo Publicado

Neste apêndice está reproduzido o artigo “*Effect of Alkyl Chain Length of Alcohols on Cholesteric Uniaxial to Cholesteric Biaxial Phase Transitions in a Potassium Laurate/ Alcohol/ Potassium Sulfate/ Water/ Brucine Lyotropic Mixture: Evidence of a First-Order Phase Transition*”, publicado no *The Journal of Physical Chemistry B* com resultados desta dissertação.

Effect of Alkyl Chain Length of Alcohols on Cholesteric Uniaxial to Cholesteric Biaxial Phase Transitions in a Potassium Laurate/Alcohol/Potassium Sulfate/Water/Brucine Lyotropic Mixture: Evidence of a First-Order Phase Transition

Dennys Reis,[†] Erol Akpınar,[‡] and Antônio Martins Figueiredo Neto^{*,†}

[†]Instituto de Física, Universidade de São Paulo, P.O. Box 66318, 05314-970, São Paulo, São Paulo, Brazil

[‡]Department of Chemistry, Arts and Sciences Faculty, Abant İzzet Baysal University, P.O. Box 14280, Golkoy, Bolu, Turkey

ABSTRACT: Lyotropic cholesteric liquid crystalline phases were prepared by doping the quaternary mixture of potassium laurate (KL)/potassium sulfate (K_2SO_4)/alcohol (n -OH)/water with the chiral agent brucine. Different long-chain alcohols whose alkyl chains (n) vary from 8 (1-octanol) to 16 (1-hexadecanol) were used. The cholesteric uniaxial to cholesteric biaxial phase transitions were investigated by measuring the birefringences via polarizing optical microscopy, and the phase diagram was constructed as a function of the alkyl chain length of the alcohols. Alcohols with $9 \leq n \leq 12$ presented the three cholesteric phases (cholesteric discotic— Ch_D , cholesteric biaxial— Ch_B , and cholesteric calamitic— Ch_C). The Ch_D -to- Ch_B transition was shown to be continuous, with a bare correlation length bigger than the typical micellar dimensions. Mixtures with $n = 8$ and $n = 13$ showed a first-order phase transition between the Ch_D and the Ch_C phases, without the presence of the Ch_B phase in between. These results are interpreted in terms of the nanosegregation of the alcohol molecules in the micelles with respect to the main amphiphiles molecules.

INTRODUCTION

Lyotropic biaxial nematic phase (N_B) is an intermediate phase between uniaxial discotic (N_D) and uniaxial calamitic (N_C) nematic phases.^{1–3} The phase transitions between the uniaxial and biaxial phases are of second order, well-described within a mean-field approach.²

Cholesteric lyotropic phases (also named lycholesterics) can be obtained by doping the lyotropic mixture, presenting the nematic phase, with chiral agents.^{4–6} Similarly to the nematic phases, three types of cholesteric lyotropics were identified:⁶ cholesteric biaxial (Ch_B), cholesteric discotic (Ch_D), and cholesteric calamitic (Ch_C). The labels refer to the original nematic phase cholesterized by the addition of the chiral agent. These phases can be produced by three ways: (i) addition of chiral dopant molecule such as brucine sulfate to the achiral nematic phase composed of amphiphilic molecules, e.g., potassium laurate (KL) and other additives (salt, water, and/or cosurfactant like another amphiphilic molecule or 1-alcohol),^{7–11} (ii) directly using L- or D-enantiomer of a racemic (DL-form) amphiphilic molecule, for example, L-alaninehydrochloride dodecylester,^{12–14} and (iii) using chiral solvents.¹⁵ The first two ways are widely used to produce lyotropic cholesteric phases by several research groups, and the last one is not so common.

The structure of lycholesterics was shown to be formed by micelles organized in a helical arrangement keeping, locally, the pseudolamellar ordering observed in lyotropic nematics.¹⁶ The pitch of the cholesteric structure (P) depends on the relative molar concentration of the chiral agent (c_m), with respect to the

concentration of the main amphiphile¹⁷ and on the shape anisotropy of the micelles.¹⁸ The bigger the concentration of the chiral agent and/or the shape anisotropy of the micelles, the smaller the cholesteric pitch.

Cholesteric-to-cholesteric phase transitions in the lyotropic mixture of sodium decyl sulfate/decanol/water/brucine sulfate heptahydrate were discussed by Yu and Saupe.¹⁹ The phase diagrams of lyotropic mixtures with the three cholesteric phases present some features that differ from those of mixtures with the three nematic phases. Examples of phase diagrams, where the three cholesteric phases are present, are given in refs 6, 20, and 21. In all these phase diagrams, the Ch_B phase domain is located in between the Ch_D and the Ch_C domains. To the best of our knowledge, a direct transition between the Ch_D and the Ch_C was not experimentally reported.

Experimentally, the Ch_D – Ch_B phase transition was shown to be continuous,²² differently from the N_D – N_B transition, with correlation length $\xi \approx 12$ nm, which coincides with the typical dimensions of the micelles in lycholesterics. This modification on the behavior of the phase transition was attributed to the *chiral elastic field* present in cholesteric phases.

From the theoretical point of view, Brand and Pleiner²³ invoked symmetry reasons to conclude that the $Ch_{D/C}$ – Ch_B transitions should be of first order or continuous, discarding the second-order phase transition. However, there is not in the

Received: November 6, 2012

Revised: December 14, 2012

Published: December 27, 2012

Table 1. Molar Fractions (X) of Each Component in the Lyotropic Cholesteric Mixtures

mixture	alcohol	X_{KL}	$X_{\text{K}_2\text{SO}_4}$	X_{alcohol}	$X_{\text{H}_2\text{O}}$	X_{brucine}	cholesteric phase ^a	ΔT_{B} (°C) ^b
n_8	OcOH	0.0382	0.0060	0.0114	0.9434	0.0010	Ch _C , Ch _D	
n_9	NonOH	0.0382	0.0060	0.0114	0.9434	0.0010	Ch _B , Ch _D	>9.4
n_{10}	DeOH	0.0382	0.0060	0.0114	0.9434	0.0010	Ch _C , Ch _B , Ch _D	5.2
n_{11}	UnDeOH	0.0382	0.0060	0.0114	0.9433	0.0010	Ch _C , Ch _B , Ch _D	3.7
n_{12}	DDeOH	0.0382	0.0060	0.0114	0.9433	0.0010	Ch _C , Ch _B , Ch _D	2.5
n_{13}	TDeOH	0.0382	0.0060	0.0114	0.9434	0.0010	Ch _C , Ch _D	
n_{14}	TeDeOH	0.0382	0.0060	0.0114	0.9433	0.0010	Ch _C	
n_{15}	PDeOH	0.0382	0.0060	0.0114	0.9433	0.0010	Ch _C	
n_{16}	HDeOH	0.0382	0.0060	0.0114	0.9434	0.0010	Ch _C	

^aThe lowest working temperature was 5.0 °C. ^b ΔT_{B} corresponds to the cholesteric biaxial temperature range.

literature an experimental report of a first-order phase transition between cholesteric phases. As pointed out before, lyotropic cholesterics have two degrees of freedom which may be worked out to explore the behavior of the phase transition: the intensity of the chiral elastic field, controlled by the amount of chiral agent present in the mixture, and the shape anisotropy of the micelles which will be organized in the helical structure, controlled by the types of the surfactant and cosurfactant in the mixture. Usually, experimentalists employ the first approach, keeping the same basic mixture and increasing the amount of chiral dopant, giving rise to the phase diagrams already referred. Less frequent is the investigation of the effect of the micellar shape anisotropy in the phase transition behavior, keeping constant the amount of chiral dopant and changing the type and relative concentration of surfactant and cosurfactant. Recently, we discussed the effect of different cosurfactants in the uniaxial-to-biaxial phase transition in lyotropic mixtures presenting the N_B phase.^{24,25} Some of these mixtures presented high values of the optical birefringence that could indicate the existence of more anisometric micelles and/or a nano-segregation of the cosurfactant in the micelles. These effects could be explored to investigate the nature of lycholesteric mixtures obtained by adding chiral dopants to those lyotropic mixtures presenting the uniaxial and biaxial nematic phases.

In this study, we investigated the effect of the alkyl chain length of the long-chain 1-alcohols (n -OH) on the phase diagram and phase transitions of lycholesteric mixtures. For this purpose, we used the quaternary lyotropic mixtures of potassium laurate (KL)/K₂SO₄/ n -OH/H₂O,^{24,25} which present the three nematic phases, and introduced brucine as the chiral agent. Different cholesteric mixtures were prepared with the cosurfactant varying from 1-octanol to 1-hexadecanol, keeping all the components concentrations (in mole fractions) constant. Polarizing optical microscopy and measurements of the optical birefringences were used to identify the mesophases and study the phase transitions.²²

EXPERIMENTAL SECTION

Potassium laurate was synthesized in our laboratory by neutralization of lauric acid (Merck) with potassium hydroxide (Merck). Following the neutralization, it was recrystallized several times from absolute ethanol. Long-chain alcohols, 1-octanol (OcOH), 1-nonanol (NonOH), 1-decanol (DeOH), 1-undecanol (UndeOH), 1-dodecanol (DDeOH), 1-tridecanol (TDeOH), 1-tetradecanol (TeDeOH), 1-pentadecanol (PDeOH), and 1-hexadecanol (HDeOH), and brucine were commercially available from Merck and Sigma with purity >99%. The salt K₂SO₄ and water-based ferrofluid were obtained from Fischer and Ferrotec, respectively. A small amount of

ferrofluid (less than 1 μL in about 2.5 mL of the mixture) was used to improve the alignment of the mixture subjected to an external magnetic field of about 0.9 kG. We have checked that, at this small concentration, no detectable changes in the transition temperatures and birefringences were observed, within our accuracy. With the ferrofluid doping, the time necessary to obtain a well-oriented sample decreases from days to hours.

The details of the preparation of the lyotropic quaternary mixtures of KL/K₂SO₄/alcohol/H₂O, which presented the nematic phases, were discussed elsewhere.^{24,25} The alcohols in the mixtures were changed from octanol (OcOH) to hexadecanol (HDeOH), keeping the mole fractions of all constituents constant (Table 1).

For texture investigation, pitch, and birefringences measurements, lyotropic samples were encapsulated in 0.2 mm thick microslides. A Leitz Ortoplan-Pol microscope (with monochromatic light, $\lambda = 546$ nm) and a temperature-controlled device for the sample were employed in the experiments. To prevent water loss, both ends of the microslides were closed with special glue on which UV-light was applied to polymerize it. Microslides were put into a heating stage (Instec) to identify the phases and determine the transition temperatures. The stage was thermally insulated in such a way that the temperature was controlled with an accuracy of 0.01 °C.

The birefringences of the Ch_D and Ch_B phases were measured following a procedure similar to the one described in ref 22. Shortly, the microslide filled with the sample was put in the heating stage and a magnetic field ($|\vec{B}| = 0.9$ kG) was applied to the sample, in the plane of the microscope stage. The laboratory frame of reference is defined as follows: the x -axis is parallel to the magnetic field direction; the z -axis is parallel to the light beam; the y -axis is the third orthogonal axis of the frame. The Ch_D and Ch_B orient with the helical axis parallel to $\vec{B}$. The well-aligned cholesteric fingerprint texture with stripes (Ch_D) was obtained after keeping the samples in the magnetic field for about 6 h. Starting from the Ch_D phase, the temperature was changed step by step until the next phase (Ch_B or Ch_C). At each stabilized temperature, pictures were taken with a digital CCD camera keeping constant the light intensity of the microscope illuminator as well as all the parameters of the camera (zoom, focal length, f-number, and shutter speed). The light intensity was measured from the intensities of the pixels in different positions along the stripes of the fingerprint texture in the Ch_B or Ch_D phases using the software ImageJ from NIH Image. It is important to notice that the Ch_C has the helical structure unwound in the presence of the magnetic field.

RESULTS AND DISCUSSION

Phase Diagram. The textures were identified under polarizing optical microscope. Samples in the Ch_D phase were kept in the magnetic field until well-aligned cholesteric stripes were observed, i.e., stripes mostly perfectly aligned parallel to each other and perpendicular to the magnetic field. In all the mixtures investigated, when the three cholesteric phases are present, the Ch_D phase domain is located at higher temperatures with respect to the Ch_B and Ch_C phase domains. Then, the cholesteric uniaxial to cholesteric biaxial phase transition temperatures were determined precisely by carefully changing the temperature of the samples. As a working example, let us analyze the case of a mixture that presented the three cholesteric phases. In the Ch_D phase, dark regions were observed between the bright cholesteric stripes, Figure 1a.

Figure 1. Textures from the mixture n_9 . (a) Ch_D phase, $T = 20.00\text{ }^\circ\text{C}$; (b) Ch_B phase, $T = 12.50\text{ }^\circ\text{C}$. The labels P and A refer to the polarizer and analyzer, respectively. The magnetic field is oriented along the x -axis at 45° from the polarizer.

These regions correspond to the director oriented parallel to the light propagation direction, perpendicular to the plane of the analyzer and polarizer of the microscope. They correspond to the cholesteric planes homeotropically oriented. Decreasing the temperature, near the vicinity of the Ch_D -to- Ch_B transition, light starts to be transmitted by the sample at these previously black regions (Figure 1b). This means that, at the Ch_B phase, the two optical axes that spin around the helical axis are not in a homeotropic orientation. Details about the determination of this transition temperature will be given in the following. Further decreasing the temperature sample transits to the Ch_C phase, and as the magnetic field is present, the helical axis is unwound and a planar texture (with the director oriented parallel to the magnetic field) is observed. Pleiner and Brand predicted the existence of defects with singular cores in the Ch_B phase.²⁶

After all phase transition temperatures were obtained, they were used to construct the surface of the phase diagram shown in Figure 2, as a function of the alkyl chain length of the alcohol. Two important results can be seen in Figure 2, as the alkyl chain length of the alcohols increases: (i) the cholesteric uniaxial to cholesteric biaxial phase transition is shifted to the higher temperatures; (ii) the cholesteric biaxial domain got smaller. These results are similar to our previous observations with the mixtures of $\text{KL}/\text{K}_2\text{SO}_4/\text{alcohol}/\text{H}_2\text{O}$, presenting the three nematic phases, with different long-chain alcohols.²⁵

A remarkable aspect of this phase diagram is the direct Ch_D -to- Ch_C phase transition without passing through the Ch_B phase, observed in mixtures with n_8 (the shortest) and n_{13} (the longest) alcohols. Figure 3 shows the textures of the mixture

Figure 2. Phase diagram of $\text{KL}/\text{K}_2\text{SO}_4/\text{alcohol}/\text{H}_2\text{O}/\text{brucine}$ mixtures, which was constructed by plotting the phase transition temperatures vs the alkyl chain length of the alcohols. The labels 2P, MP, I, and C correspond to two-phase (one of them is isotropic) and multiphase (one of them is isotropic) regions, isotropic, and crystalline phase, respectively. Solid and dashed lines are only guides for the eyes.

Figure 3. Textures from the mixture n_{13} . (a) Ch_D phase, $T = 46.70\text{ }^\circ\text{C}$; (b) coexistence between Ch_D and Ch_C phases, $T = 45.35\text{ }^\circ\text{C}$; (c) coexistence between Ch_D and Ch_C phases, $T = 43.50\text{ }^\circ\text{C}$. The labels P and A refer to the polarizer and analyzer. The magnetic field is oriented along the x -axis.

with n_{13} , observed under the microscope in three different temperatures. Figure 3a corresponds to the Ch_D phase with the homeotropic black stripes. Decreasing the temperature, coexistence between the Ch_D and the Ch_C is observed. Figure 3b shows the original Ch_D texture, now with droplets of the Ch_C being formed on it. Decreasing more the temperature, still in the coexistence phase domain, some homeotropic regions (from the Ch_D) are present, together with planar regions (from the unwound Ch_C)—Figure 3c. Decreasing more the temperature the entire sample transits to the Ch_C phase, showing a homogeneous planar texture. As pointed out in the Introduction section, this direct transition was not experimentally reported before, although theoretically predicted.²³

These aspects will be discussed in the following. Mixtures whose composition had alcohol with more than 13 carbons in the chain provided only Ch_C phase.

Scalar Order Parameter and the Landau Coefficients.

The free-energy density (F) of the cholesteric phase, in the vicinity of the uniaxial-to-biaxial transition, may be written as^{21,22}

$$F = \frac{1}{2}a(T)\zeta^2 + \frac{1}{4}b\zeta^4 - cq^2\zeta \quad (1)$$

where ζ is the scalar order parameter of the biaxial phase, $q = 2\pi/P$, $a(T) = a_0(T - T_c)$, a_0 , b , c are the Landau coefficients, and T_c is the cholesteric uniaxial-to-biaxial transition temperature. Minimization of eq 1 with respect to ζ gives an expression that relates the scalar biaxial order parameter with T and q : $cq^2 = a_0(T - T_c)\zeta + b\zeta^3$. The asymptotic behaviors of ζ^2 as a function of T are $\zeta = 0$ in the Ch_D phase and $\zeta^2 = -(a_0/b)(T - T_c)$ in the Ch_B phase. From the experimental point of view, the scalar order parameter may be obtained by measuring the optical birefringences of the sample. We define the optical birefringences as $\Delta n = n_3 - n_2$ and $\delta n = n_2 - n_1$, where the labels 1, 2, and 3 refer to a frame which spins along the helical structure, with the 1-axis parallel to the x -axis. In the homeotropic regions of the oriented Ch_D texture, the 3-axis (representing the director direction) is parallel to the z -axis of the laboratory frame. In this condition $\delta n = 0$ and $\Delta n \neq 0$. When the sample transits to the Ch_B phase, both birefringences are different from zero. In a first-order approach, the biaxial scalar order parameter may be written as $\zeta \sim \delta n/\Delta n$.²² To measure Δn we took pictures of a well-oriented sample in the Ch_D phase close to the Ch_D – Ch_B phase transition temperature, plotted the light intensity (I) along the x -axis, and compared with the equation²²

$$I = I_0 \sin^2[(\pi D/\lambda)\Delta n \sin^2(qx)] \quad (2)$$

where I_0 is the maximum intensity of the stripes, D is the sample thickness, and the homeotropic regions were set as the background of the pattern. Figure 4 shows a typical result of I as a function of x in the Ch_D phase. The values Δn of each sample are given in Table 2.

To obtain we measured the light intensity in the homeotropic regions of the pattern as a function of the

Figure 4. Normalized light intensity measured as a function of the distance x from a homeotropic stripe, along the magnetic field direction. Sample n_{11} in the Ch_D phase, $T = 31.00^\circ\text{C}$. The solid line is the plot of eq 3.

Table 2. Birefringence (Δn), Pitch (P), Ratios between Landau Coefficients, and Bare Correlation Length (ξ_0) of the Cholesteric Mixtures

mixture	10^3 ($\Delta n \pm 0.2$)	$P \pm 2.0$ (μm)	b/a_0 (K)	$10^9 c/a_0$ ($\text{cm}^2 \text{K}$)	ξ_0 (nm)
n_8	1.3	84.2			
n_9	3.4	62.2	8.1 ± 0.7	1.2 ± 0.2	20 ± 2
n_{10}	3.2	67.3	2.9 ± 0.2	1.2 ± 0.3	20 ± 3
n_{11}	3.6	65.6	3.6 ± 0.3	0.7 ± 0.5	15 ± 5
n_{12}	3.4	93.1	5.1 ± 0.4	2.7 ± 1.2	30 ± 6
n_{13}	2.0	186.2			

temperature, around the Ch_D – Ch_B transition temperature, for each sample, and the values were substituted into the equation²²

$$I = I_0 \sin^2[(\pi D/\lambda)\delta n] \quad (3)$$

Figure 5 shows the plots of ζ^2 as a function of the temperature for all the samples investigated and the fits of the equation

Figure 5. Squared biaxial order parameter as a function of the temperature for the different mixtures with the different alcohols. Solid lines are fits of the equation obtained by the minimization of the free-energy density F with respect to ζ , taking into account the asymptotic behaviors, to the experimental data.

obtained by the minimization of the free-energy density F with respect to ζ , taking into account the asymptotic behaviors. The parameters obtained from these fits are presented in Table 2.

Assuming that the Landau coefficient c has the same order of magnitude of the typical Frank elastic constant (K) of the cholesteric phase,²² we can write the bare correlation length of the biaxial order parameter as $\xi_0 \sim [c/(|a_0|T_c)]^{1/2}$. The values of ξ_0 for the mixtures are given in Table 2.

Samples n_9 , n_{10} , n_{11} , and n_{12} presented an interesting behavior of ζ^2 as a function of the temperature in the vicinity of T_c , where a rounding off connects the two asymptotic behaviors. This characteristic is due to the presence of the *elastic chiral field* that imposes a chirality-induced biaxiality in the Ch_D phase. The rounding off is more pronounced in samples n_9 and n_{12} .

The ratio c/a_0 informs about the chirality-induced biaxiality in the Ch_D phase and, in our experiment, has the order of magnitude of $\sim 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{K}$. This order of magnitude agrees with the estimations of $K/a_0 \sim 3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{K}$ from data available in the literature for the magnetically induced biaxiality in the uniaxial discotic nematic to biaxial nematic phase

transition.^{27,28} Comparing this ratio with other cholesteric mixtures, our values are about 1 order of magnitude bigger than that obtained with the mixtures of KL/DeOH/H₂O, with the chiral agents brucine sulfate heptahydrate (BSH), 1-*N*-lauroyl potassium alaninate, and *d*-octanol,²² and 2 orders of magnitude smaller than that obtained with the mixture of KL/decylammonium chloride/water/BSH.²¹ The bare correlation length (ξ_0) calculated in our experiment also agrees with that evaluated by light-scattering measurements in lyotropic nematics,²⁹ being larger than the typical micellar dimensions (of the order of 10 nm). This result suggests that the structural changes responsible for the transition occurs in a length scale bigger than the micellar dimensions, supporting the intrinsically biaxial micelle (IBM) model.^{30,31} The IBM assumes that in lyotropic mixtures with a surfactant and a cosurfactant, presenting the uniaxial and biaxial phases, micelles are intrinsically biaxial (orthorhombic symmetry) and orientational fluctuations are responsible for the phase transitions. In the case of the cholesteric phases, obtained by the doping of originally nematic phases with chiral molecules, no drastic modifications of the micelles are expected. The elastic chiral field arranges the correlation volumes in a helical structure in length scales of the order of $10^2 \mu\text{m}$. This elastic field, however, changes the character of the transition, from the second order, in the case of the nematics, to continuous in the case of some of the cholesterics investigated in the present work. The other theoretically predicted possibility, the first-order transition, was observed in mixtures n_8 and n_{13} .

Role of the Alcohol Chain Length. In order to understand the role of the alkyl chain length of the alcohol in the cholesteric phases and phase transitions, we have to consider how alcohol molecules are located in the micelles. The neutron contrast studies with the mixture KL/DeOH/H₂O indicated that the DeOH molecules are preferentially located in the flattest surface of the micelle, rather than in their rims.³² This result tells us that the surfactant and alcohol molecules are not homogeneously distributed in the micelle, implying a molecular segregation. However, this segregation may be more or less pronounced, depending on the alcohol (or cosurfactant) chain length. This aspect was already discussed in the case of lyotropic mixtures with the three nematic phases, with different alcohols.²⁵ Let us summarize the main conclusions of this study where the main surfactant was the KL ($n_{\text{KL}} = 11$ carbons in the chain³³) and different alcohols, with number of carbons in the alkyl chain (n) varying from 8 to 16, were used to prepare the lyotropic mixtures. According to the IBM model, the orthorhombic local symmetry of the micelles is the same in the three nematic phases, and orientational fluctuations of them lead to the macroscopic nature of the two uniaxial and the biaxial nematic phase. These orientational fluctuations depend on the shape anisotropy of the micelles, which change as a function of the temperature, relative concentration of the different compounds of the mixture, and the relation between the chain length of the main amphiphile and that of the alcohol. The chain length of the main amphiphile defines the micellar double layer and the pseudolamellar ordering observed in lyonematics (and on lycholesterics). Just to help the understanding, let us assume that the micelle may be (instantly) sketched as a parallelepiped of dimensions A', B', C' , with $A' > B' > C'$, where the dimensions A', B' form the largest micellar flat surface, and C' represents the bilayer. Our results lead to the conclusion that alcohol molecules segregate in different ways, depending on the value of n with respect to n_{KL} . For $n >$

n_{KL} alcohol molecules accumulate more in the flattest surface of the micelles (favoring the discotic nematic phase— A', B' plane), whereas for $n < n_{\text{KL}}$ alcohol molecules accumulate preferentially in the curved surfaces of the micelle (favoring the calamitic nematic phase). The same behavior is observed in our present experimental phase diagram with the cholesteric phases (Figure 2). Taking into account only the mixtures that present the three cholesteric phases, increasing the alcohol chain length leads to an increase of the Ch_C phase domain and a decrease of the Ch_B and Ch_D domains (Figure 6). This result suggests that

Figure 6. Temperature ranges of the (a) Ch_D , (b) Ch_B , and (c) Ch_C phases as a function of the number of carbons on the alcohol alkyl chain.

long-chain alcohols ($n > n_{\text{KL}}$) tend to pack preferentially in the rims, probably due to steric reasons since it is easy to accommodate longer molecules on this part of micelles, increasing the shape anisotropy of the micelles in the sense that they become more elongated (for instance, increasing more A' with respect to B'). This shape anisotropy favors the orientational fluctuations which gives rise to the N_C and, consequently, the Ch_C phase (Figure 2). On the other hand, small-chain alcohols may be more easily incorporated in the flattest surface of micelles, favoring the cholesteric discotic phase (Figure 2).

In the case of the cholesteric phases, it can be expected that, depending on the nature of the chiral dopant, they can be placed in the micelle differently. For instance, a small chiral dopant, like *L*-mandelic acid, may be located between the head groups of the surfactant molecules existing on the large micelle surfaces and/or in the rims of the micelles. However, relatively large chiral dopants, like brucine, should be located differently. The brucine molecule has two different parts: one (part 1) consists of the planar benzene ring to which two ether groups ($-\text{OCH}_3$) are bound; the other (part 2) is a little bit complex part which is not as planar as part 1 (Figure 7).

Figure 7. Molecular structure of brucine.

If we consider it in 3D in space, part 2 is bulkier than part 1. When this chiral dopant is added to our quaternary mixtures of KL/ K_2SO_4 /alcohol/ H_2O , the nonpolar part of the brucine is expected to pack inside the micelle, in the KL double layer. This packing leads to an increase of this typical micellar dimension (C'), which, according to the IBM model, favors the orientational fluctuations that give rise to the Ch_C phase. In the present experiment, as the molar fraction of brucine is the same in all the mixtures investigated, we may consider that the

amplitude of the chiral elastic field remains the same for all the samples investigated. What changes with the different alcohols used is the elastic medium that will be cholesterized by the dopant. The value of the pitch of the cholesteric structure may be seen as a measurement of the efficiency of the elastic chiral field to establish the helical arrangement. The smaller the pitch, more efficient is the elastic chiral field. It was previously shown that $1/P$ is proportional to the concentration of the chiral agent and to the micellar shape anisotropy.^{17,18}

Our results indicate that as the number of carbon atoms in the alcohol chain differs more with respect to that of the main amphiphile ($n_{\text{KL}} = 11$), the bigger the pitch. In the IBM framework, this indicates less anisometric micelles and, consequently, for the same chiral agent concentration, a higher value of the pitch (Figure 8).

Figure 8. Pitch of the Ch_D phase as a function of the number of carbons in the alcohol alkyl chain. The molar fraction of brucine is kept constant. The dashed line is only a guide for the eyes.

As pointed out before, the existence of a first-order transition between the Ch_D and Ch_C phases is remarkable. The temperature ranges of the phase coexistence domains are about 5 and 3 °C for mixtures n_8 and n_{13} , respectively. The existence of the Ch_B phase between the two uniaxial phases seems to be strongly dependent on the shape anisotropy of the micelles. In the case of the mixture n_{13} , due to that the length of the alcohol molecule is bigger than that of the KL, it seems reasonable to assume that the alcohol molecules preferentially accumulate in the micellar rims. This segregation should increase one of the micellar dimensions, for instance, A' . Changes in the temperature may modify the nanosegregation of the alcohol molecules in the rims. Increasing the temperature may promote a more homogeneous distribution of the alcohol in the rims, implying in a more symmetric micelle ($A' \approx B'$). This new geometry favors the orientational fluctuations characteristics of the discotic phase. The micellar shape anisotropy that allows the existence of the biaxial phase is not achieved. A similar process may occur in the case of mixtures with n_8 , now with the alcohol molecules accumulating preferentially in the flattest surface of the micelles. This picture certainly must be investigated in more details by using complementary techniques as, e.g., NMR and contrast neutron scattering experiments.

CONCLUSION

The phase diagram of lyotropic mixtures of KL/ K_2SO_4 /alcohol/ H_2O doped with brucine was constructed as a function

of the alkyl chain length of the alcohol, keeping constant the mole fraction of all the mixture constituents. The mixtures with the number of carbon atoms $n = 9, 10, 11$, and 12 , i.e., with $9 < n_{\text{KL}} < 12$, where n_{KL} is the number of carbons of the KL, presented the three cholesteric phases. As the alkyl chain length of the alcohols increases the cholesteric uniaxial to cholesteric biaxial phase transitions is shifted to the higher temperatures, and the cholesteric biaxial domain got smaller. Measurements of the biaxial order parameter in the vicinity of the transition Ch_D -to- Ch_B revealed that this transition is continuous. The chiral elastic field imposes a chirality-induced biaxiality in the Ch_D phase. The order of magnitude of this chirality-induced biaxiality in the Ch_D phase agrees with the estimations for the magnetically induced biaxiality in the uniaxial discotic nematic to biaxial nematic phase transition. The bare correlation length calculated agrees with that evaluated by light-scattering measurements in lyotropic nematics, being larger than the typical micellar dimensions. This result suggests that the structural changes responsible for the transitions occur in a length scale bigger than the micellar dimensions, supporting the IBM model. Mixtures with alcohols of $n = 8$ and $n = 13$ carbon atoms presented a first-order phase transition between the Ch_D -to- Ch_C . This result was interpreted as a consequence of the nanosegregation of the alcohol molecules in the micelles with respect to the main amphiphile molecules (KL).

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: afigueiredo@if.usp.br.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank the Scientific and Technological Research Council of Turkey (TÜBİTAK), the National Institute of Science and Technology on Complex Fluids (INCT-FCx), CNPq, and FAPESP from Brazil for supporting this study.

REFERENCES

- (1) Yu, L. J.; Saupe, A. Observation of a biaxial nematic phase in potassium laurate-1-decanol-water mixtures. *Phys. Rev. Lett.* **1980**, *45*, 1000–1003.
- (2) Galerne, Y.; Marcerou, J. P. Temperature behavior of the order-parameter invariants in the uniaxial and biaxial nematic phases of a lyotropic liquid crystal. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *51*, 2109–2111.
- (3) Figueiredo Neto, A. M.; Salinas, S. R. *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals*; Oxford University Press, Inc.: New York, 2005.
- (4) Radley, K.; Saupe, A. Cholesteric states of micellar solutions. *Mol. Phys.* **1978**, *35*, 1405–1412.
- (5) Acimis, M.; Reeves, L. W. A type II aqueous cholesteric lyomesophase. *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 1533–1541.
- (6) Figueiredo Neto, A. M.; Galerne, Y.; Liebert, L. Cholesterization of a biaxial nematic lyomesophase studied by X-ray diffraction and optical microscopy. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3939–3941.
- (7) Ocak, C.; Acimis, M.; Akpinar, E.; Gök, A. Effects of salts and structure of chiral dopants on the induced pitch from micellar nematic phases. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 5703–5707.
- (8) Akpinar, E.; Acimis, M.; Ocak, C. Strange mass density behaviour of a micellar chiral nematic phase composed of an amphiphilic racemic mixture and its L-enantiomer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 645–646.
- (9) Partyka, J.; Hiltrop, K. On chirality induction in lyotropic nematic liquid crystals. *Liq. Cryst.* **1996**, *20*, 611–618.
- (10) Dorfner, H.-D. Chirality, twist and structures of micellar lyotropic cholesteric liquid crystals in comparison to the properties

of chiralic thermotropic phases. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2002**, *98*, 285–340.

(11) Lee, H.; Labes, M. M. Helical twisting power of amino acids in a nematic lyophase. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *108*, 125–132.

(12) Acimis, M.; Akpınar, E. Mass density measurements as a tool to distinguish between micelle size and shape in nematic and chiral nematic phases. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4197–4203.

(13) Covello, P. S.; Forrest, B. J.; Marcondes Helene, M. E.; Reeves, L. W.; Vist, M. Type II DM lyotropic nematics and their derived cholesteric forms. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 176–181.

(14) Radley, K.; Cattey, H. Amphiphilic cholesteric liquid crystals prepared from the quaternary ammonium surfactant S-(–)-1-hexadecyl-1-methyl-2-pyrrolidinemethanol bromide. *Liq. Cryst.* **1992**, *12*, 875–878.

(15) Osipov, M. Theory for cholesteric ordering in lyotropic liquid crystals. *Nuovo Cimento D* **1988**, *10*, 1249–1262.

(16) Figueiredo Neto, A. M.; Levelut, A. M.; Galeme, Y.; Liebert, L. Local ordering in lyotropic cholesteric liquid crystals studied by X-ray scattering. *J. Phys. (Paris)* **1988**, *49*, 1301–1306.

(17) de Gennes, P. G.; Prost, J. *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed.; Oxford University Press, Inc.: Oxford U.K., 1993.

(18) Lopes, M. C. V.; Neto, A. M. F. Influence of the microscopic shape anisotropy of the micelles on the pitch in a cholesteric lyotropic liquid crystal. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 1101–1104.

(19) Yu, L. J.; Saupe, A. Liquid crystalline phases of the sodium decylsulfate/decanol/water system. Nematic–nematic and cholesteric–cholesteric phase transitions. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4879–4883.

(20) Marcondes Helene, M. E.; Figueiredo Neto, A. M. Topology of a surface of the phase diagram of the cholesteric lyotropic mesophase: potassium laurate/1-decanol/water/1-N-lauroyl potassium alaninate. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Incorporating Nonlinear Opt.* **1988**, *162*, 127–138.

(21) de Sant’Ana, Z. A.; Neto, A. M. F. Uniaxial-to-biaxial cholesteric and nematic phase transitions on a lyotropic alcohol-free mixture. *Phys. Rev. A* **1992**, *46*, 7630–7635.

(22) Kroin, T.; Figueiredo Neto, A. M.; Liébert, L.; Galerne, Y. Chirality-induced biaxiality at the uniaxial-to-biaxial cholesteric phase transition. *Phys. Rev. A* **1989**, *40*, 4647–4651.

(23) Brand, H. R.; Pleiner, H. Cholesteric to cholesteric phase transitions in liquid crystals. *J. Phys., Lett.* **1985**, *46*, 711–718.

(24) Akpınar, E.; Reis, D.; Figueiredo Neto, A. M. Lyotropic mixture made of potassium laurate/1-undecanol/K₂SO₄/water presenting high birefringences and large biaxial nematic phase domain: A laser conoscopy study. *Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys.* **2012**, *35*, 1–9.

(25) Akpınar, E.; Reis, D.; Neto, A. M. F. Effect of alkyl chain length of alcohols on nematic uniaxial-to-biaxial phase transitions in a potassium laurate/alcohol/K₂SO₄/water lyotropic mixture. *Liq. Cryst.* **2012**, *39*, 881–888.

(26) Pleiner, H.; Brand, H. R. New type of cholesteric liquid crystal. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *54*, 1817–1819.

(27) Boonbrahm, P.; Saupe, A. Critical behavior of uniaxial–biaxial nematic phase transitions in amphiphilic systems. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 2076–2081.

(28) Kroin, T.; Neto, A. M. F. Bend periodic distortion of the texture in nematic lyotropic liquid crystals with and without ferrofluid. *Phys. Rev. A* **1987**, *36*, 2987–2990.

(29) Lacerda Santos, M. B.; Galerne, Y.; Durand, G. Critical slowing down of biaxiality fluctuations at the uniaxial-to-biaxial phase transition in a lyotropic disklike nematic liquid crystal. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53*, 787–790.

(30) Figueiredo Neto, A. M.; Galerne, Y.; Levelut, A. M.; Liebert, L. Pseudo-lamellar ordering in uniaxial and biaxial lyotropic nematics: A synchrotron X-ray diffraction experiment. *J. Phys., Lett.* **1985**, *46*, 499–505.

(31) Galerne, Y.; Neto, A. M. F.; Liébert, L. Microscopical structure of the uniaxial and biaxial lyotropic nematics. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 1851–1856.

(32) Hendrikx, Y.; Charvolin, J.; Rawiso, M. Uniaxial–biaxial phase transition in lyotropic nematic solutions: Local biaxiality in the uniaxial phase. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 3534–3537.

(33) Beaman, D. K.; Robertson, E. J.; Richmond, G. L. From head to tail: Structure, solvation, and hydrogen bonding of carboxylate surfactants at the organic–water interface. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 12508–12516.

Referências Bibliográficas

- [1] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford: Oxford University Press, Inc., 2 ed., 1993. [1](#), [3](#), [5](#), [6](#), [10](#), [38](#)
- [2] A. M. F. Neto and S. R. Salinas, *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals*. New York: Oxford University Press, Inc., 2005. [2](#), [3](#), [4](#), [9](#), [10](#), [11](#), [18](#), [20](#)
- [3] C. Tanford, *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*. New York: Wiley, 1980. [2](#)
- [4] K. D. Lawson and T. J. Flautt, “Magnetically oriented lyotropic liquid crystalline phases,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 89, no. 21, pp. 5489–5491, 1967. [3](#)
- [5] K. Radley, L. W. Reeves, and A. S. Tracey, “Effect of counterion substitution on the type and nature of nematic lyotropic phases from nuclear magnetic resonance studies,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 80, no. 2, pp. 174–182, 1976.
- [6] A. L. J. Charvolin and E. Samulski, “Lyotropic nematics : molecular aggregation and susceptibilities,” *J. Physique (Paris) Lett.*, vol. 40, pp. 587–592, 1979. [3](#)
- [7] L. J. Yu and A. Saupe, “Observation of a biaxial nematic phase in potassium laurate-1-decanol-water mixtures,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, pp. 1000–1003, 1980. [3](#), [4](#), [7](#)
- [8] L. Amaral, “Micelles forming biaxial lyotropic nematic phases,” *Liquid Crystals*, vol. 37, no. 6-7, pp. 627–640, 2010. [3](#)
- [9] A. Figueiredo Neto, Y. Galerne, A. Levelut, and L. Liebert, “Pseudo-lamellar ordering in uniaxial and biaxial lyotropic nematics : a synchrotron x-ray diffraction experiment,” *J. Physique Lett.*, vol. 46, no. 11, pp. 499–505, 1985. [3](#), [4](#), [20](#), [36](#)
- [10] Y. Galerne, A. M. F. Neto, and L. Liebert, “Microscopical structure of the uniaxial and biaxial lyotropic nematics,” *J. Chem. Phys.*, vol. 87, no. 3, pp. 1851–1856, 1987. [3](#), [4](#), [36](#)
- [11] R. Alben, “Liquid crystal phase transitions in mixtures of rodlike and platelike molecules,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 59, no. 8, pp. 4299–4304, 1973. [4](#)
- [12] E. Akpınar, D. Reis, and A. M. Figueiredo Neto, “Lyotropic mixture made of potassium laurate/1-undecanol/k₂so₄/water presenting high birefringences and large biaxial nematic phase domain: a laser conoscopy study,” *Eur. Phys. J. E*, vol. 35, pp. 1–9, 2012. [4](#), [7](#)
- [13] H. F. Leube and H. Finkelmann, “New liquid-crystalline side-chain polymers with large transversal polarizability,” *Die Makromolekulare Chemie*, vol. 191, no. 11, pp. 2707–2715, 1990. [4](#)

- [14] H. F. Leube and H. Finkelmann, "Optical investigations on a liquid-crystalline side-chain polymer with biaxial nematic and biaxial smectic a phase," *Die Makromolekulare Chemie*, vol. 192, no. 6, pp. 1317–1328, 1991. [4](#)
- [15] P. K. Mukherjee and K. Sen, "On a new topology in the phase diagram of biaxial nematic liquid crystals," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 130, no. 14, p. 141101, 2009. [4](#)
- [16] Y. Galerne and J. P. Marcerou, "Temperature behavior of the order-parameter invariants in the uniaxial and biaxial nematic phases of a lyotropic liquid crystal," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 51, pp. 2109–2111, 1983. [4](#), [17](#)
- [17] G. Melnik, P. Photinos, and A. Saupe, "Critical properties of the uniaxial–biaxial transition in micellar nematic phases," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 88, no. 6, pp. 4046–4051, 1988. [5](#)
- [18] Z. A. de Sant’Ana and A. M. F. Neto, "Uniaxial-to-biaxial cholesteric and nematic phase transitions on a lyotropic alcohol-free mixture," *Phys. Rev. A*, vol. 46, pp. 7630–7635, 1992. [5](#), [6](#), [13](#), [23](#), [35](#), [36](#)
- [19] J. C. Le Guillou and J. Zinn-Justin, "Critical exponents for the n -vector model in three dimensions from field theory," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 39, pp. 95–98, Jul 1977. [5](#)
- [20] H. Brand and H. Pleiner, "Cholesteric to cholesteric phase transitions in liquid crystals," *J. Physique Lett.*, vol. 46, no. 15, pp. 711–718, 1985. [5](#), [6](#), [7](#), [28](#), [31](#), [35](#)
- [21] Y. Poggi and J. C. Filippini, "Magnetic-field dependence of the order parameter in a nematic single crystal," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 39, pp. 150–152, Jul 1977. [5](#)
- [22] D. A. Dunmur, K. Szumilin, and T. F. Waterworth, "Field-induced biaxiality in nematics," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 149, no. 1, pp. 385–392, 1987. [5](#)
- [23] R. G. Priest and T. C. Lubensky, "Biaxial model of cholesteric liquid crystals," *Phys. Rev. A*, vol. 9, pp. 893–898, Feb 1974. [5](#)
- [24] Z. Yaniv, N. A. P. Vaz, G. Chidichimo, and J. W. Doane, "Direct nuclear-magnetic-resonance measurements of biaxiality in the cholesteric liquid crystalline phase," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 47, pp. 46–49, Jul 1981. [5](#)
- [25] Y. R. Lin-Liu and M. A. Lee, "Molecular field theory of phase-induced biaxiality in cholesteric liquid crystals," *Phys. Rev. A*, vol. 28, pp. 2580–2583, Oct 1983. [5](#)
- [26] H. Pleiner and H. R. Brand, "New type of cholesteric liquid crystal," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 54, pp. 1817–1819, Apr 1985. [5](#), [26](#)
- [27] A. M. Figueiredo Neto, Y. Galerne, and L. Liebert, "Cholesterization of a biaxial nematic lyomesophase studied by x-ray diffraction and optical microscopy," *J. Phys. Chem.*, vol. 89, no. 18, pp. 3939–3941, 1985. [5](#), [6](#), [10](#), [20](#)
- [28] C. Ocaik, M. Acimis, E. Akpınar, and A. Gok, "Effects of salts and structure of chiral dopants on the induced pitch from micellar nematic phases," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 2, pp. 5703–5707, 2000. [5](#)

- [29] E. Akpınar, M. Acimis, and C. Ocak, “Strange mass density behaviour of a micellar chiral nematic phase composed of an amphiphilic racemic mixture and its l-enantiomer,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 3, pp. 645–646, 2001.
- [30] J. Partyka and K. Hiltrop, “On chirality induction in lyotropic nematic liquid crystals,” *Liq. Cryst.*, vol. 20, no. 5, pp. 611–618, 1996.
- [31] H.-D. Dörfler, “Chirality, twist and structures of micellar lyotropic cholesteric liquid crystals in comparison to the properties of chiralic thermotropic phases,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 98, no. 3, pp. 285 – 340, 2002.
- [32] H. Lee and M. M. Labes, “Helical twisting power of amino acids in a nematic lyophase,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 108, no. 1-2, pp. 125–132, 1984. 5
- [33] M. Acimis and E. Akpınar, “Mass density measurements as a tool to distinguish between micelle size and shape in nematic and chiral nematic phases,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 5, pp. 4197–4203, 2003. 5
- [34] P. S. Covello, B. J. Forrest, M. E. Marcondes Helene, L. W. Reeves, and M. Vist, “Type ii dm lyotropic nematics and their derived cholesteric forms,” *J. Phys. Chem.*, vol. 87, no. 1, pp. 176–181, 1983.
- [35] K. Radley and H. Cattey, “Amphiphilic cholesteric liquid crystals prepared from the quaternary ammonium surfactant s-(-)-1-hexadecyl-1-methyl-2-pyrrolidinemethanol bromide,” *Liq. Cryst.*, vol. 12, no. 5, pp. 875–878, 1992. 5
- [36] M. Osipov, “Theory for cholesteric ordering in lyotropic liquid crystals,” *Il Nuovo Cimento D*, vol. 10, pp. 1249–1262, 1988. 5
- [37] A. Figueiredo Neto, A. Levelut, Y. Galerne, and L. Liebert, “Local ordering in lyotropic cholesteric liquid crystals studied by x-ray scattering,” *J. Phys. France*, vol. 49, no. 7, pp. 1301–1306, 1988. 6
- [38] M. C. V. Lopes and A. M. F. Neto, “Influence of the microscopic shape anisotropy of the micelles on the pitch in a cholesteric lyotropic liquid crystal,” *Phys. Rev. A*, vol. 38, pp. 1101–1104, 1988. 6, 38
- [39] M. E. Marcondes Helene and A. M. Figueiredo Neto, “Topology of a surface of the phase diagram of the cholesteric lyotropic mesophase: Potassium laurate/1-decanol/water/in-lauroyl potassium alaninate,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Incorporating Nonlinear Optics*, vol. 162, no. 2, pp. 127–138, 1988. 6, 20
- [40] T. Kroin, A. M. F. Neto, L. Liebert, and Y. Galerne, “Chirality-induced biaxiality at the uniaxial-to-biaxial cholesteric phase transition,” *Phys. Rev. A*, vol. 40, pp. 4647–4651, 1989. 6, 13, 23, 35, 36
- [41] L. J. Yu and A. Saupe, “Liquid crystalline phases of the sodium decylsulfate/decanol/water system. nematic-nematic and cholesteric-cholesteric phase transitions,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102, no. 15, pp. 4879–4883, 1980. 7
- [42] E. Akpınar, D. Reis, and A. M. Figueiredo Neto, “Effect of alkyl chain length of alcohols on nematic uniaxial-to-biaxial phase transitions in a potassium laurate/alcohol/k₂so₄/water lyotropic mixture,” *Liq. Cryst.*, vol. 39, no. 7, pp. 881–888, 2012. 7, 18, 28, 30, 36, 37

- [43] J. P. Toledano and P. Toledano, *The Landau Theory of Phase Transitions*. Singapore: World Scientific Publishing Co., 1987. [9](#)
- [44] E. B. Priestley, P. J. Wojtowicz, and P. Sheng, *Introduction to Liquid Crystals*. New York: New York Plenum Press, 1975.
- [45] D. C. Wright and N. D. Mermin, “Crystalline liquids: the blue phases,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 61, pp. 385–432, Apr 1989. [9](#), [11](#)
- [46] E. F. Gramsbergen, L. Longa, and W. H. de Jeu, “Landau theory of the nematic-isotropic phase transition,” *Physics Reports*, vol. 135, no. 4, pp. 195 – 257, 1986. [10](#), [11](#)
- [47] F. C. Frank, “I. liquid crystals. on the theory of liquid crystals,” *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 25, pp. 19–28, 1958. [12](#)
- [48] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*. New York: Pergamon Press Inc., 1993. [14](#), [15](#)
- [49] G. Melnik and A. Saupe, “Microscopic textures of micellar cholesteric liquid crystals,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 145, no. 1, pp. 95–110, 1987. [19](#)
- [50] F. Brochard and P. de Gennes, “Theory of magnetic suspensions in liquid crystals,” *J. Phys. France*, vol. 31, no. 7, pp. 691–708, 1970. [20](#)
- [51] L. Liebert and A. Martinet, “Coupling between nematic lyomesophases and ferrofluids,” *J. Physique Lett.*, vol. 40, no. 15, pp. 363–368, 1979. [20](#)
- [52] L. Liebert and A. Martinet, “Ferroelectric lyotropic,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. MAG-16, no. 2, pp. 266–269, 1980. [20](#)
- [53] D. B. Murphy, *Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging*. New York: Wiley-Liss, Inc., 2001. [21](#), [32](#)
- [54] W. Rasband, “Imagej,” 1997-2013. [25](#)
- [55] M. Lutz, *Programming Python*. O’Reilly Media, 4 ed., 2010. [25](#)
- [56] E. Jones, T. Oliphant, P. Peterson, *et al.*, “SciPy: Open source scientific tools for Python,” 2001–. [25](#), [33](#)
- [57] M. J. de Oliveira, *Termodinâmica*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2 ed., 2012. [28](#), [35](#)
- [58] B. B. He, *Two-dimensional X-ray Diffraction*. John Wiley and Sons, Inc., 2009. [33](#)
- [59] P. Boonbrahm and A. Saupe, “Critical behavior of uniaxial–biaxial nematic phase transitions in amphiphilic systems,” *J. Chem. Phys.*, vol. 81, no. 4, pp. 2076–2081, 1984. [35](#)
- [60] T. Kroin and A. M. F. Neto, “Bend periodic distortion of the texture in nematic lyotropic liquid crystals with and without ferrofluid,” *Phys. Rev. A*, vol. 36, pp. 2987–2990, 1987. [35](#)

- [61] M. B. L. Santos, Y. Galerne, and G. Durand, “Critical slowing down of biaxiality fluctuations at the uniaxial-to-biaxial phase transition in a lyotropic disklike nematic liquid crystal,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 53, pp. 787–790, 1984. [36](#)
- [62] Y. Hendriks, J. Charvolin, and M. Rawiso, “Uniaxial-biaxial phase transition in lyotropic nematic solutions: Local biaxiality in the uniaxial phase,” *Phys. Rev. B*, vol. 33, pp. 3534–3537, Mar 1986. [36](#)
- [63] D. K. Beaman, E. J. Robertson, and G. L. Richmond, “From head to tail: Structure, solvation, and hydrogen bonding of carboxylate surfactants at the organic-water interface,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 25, pp. 12508–12516, 2011. [36](#)