e. 1

TEODÓSIO KROIN

SBI-IFUSP
305M810T1683

TITULO: DISTORÇÃO PERIÓDICA TIPO "BEND" E ESTUDO DA BIAXIALIDADE INDUZIDA POR UM CAMPO QUIRAL EM CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
1683
e. 1
INSTITUTO DE FÍSICA

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

Defesa: 24.8.90

Orientador: Dr. Antonio Martins Figueiredo Neto

São Paulo

1990

T530.429
K93d
D
e.1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Kroin, Teodosio
Distorção periódica tipo "Bend" e estudo da biaxialidade induzida por um campo quiral em cristais líquidos liotrópicos. São Paulo, 1990.

Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento de Física Experimental
Área de Concentração: Física do Estado Sólido
Orientador: Profº Dr. Antonio Martins Figueiredo Neto

Unitermos: 1.Cristais líquidos; 2.Cristais líquidos liotrópicos; 3.Medidas de constantes elásticas e anisotropia de susceptibilidade diamagnética; 4.Biaxialidade induzida por um campo quiral.

USP/IF/SBI - 18/90

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina

Ao Instituto de Física da USP

Ao CNPq, CAPES, CNRS

Ao Professor Dr. A. M. Figueiredo Neto pela orientação

Aos Doutores Y. Galerne, L. Liébert, G. Durand, T.R. Taylor, A.V. Pinto e H. Olmedo

Aos técnicos Ângelo, Sérgio, Odair, Caca, Eduardo , Alfredo

Aos colegas do Departamento de Física da UFSC

Aos colegas do grupo de Ótica de Cristais Líquidos do IFUSP

Aos colegas do grupo de Cristalografia do IFUSP

À todos que colaboraram neste trabalho

Aos meus amigos O. Kaiute e A. J. Palangana e família

Em especial à

Waldemiro e Waldemira

Marli e Marcelo

RESUMO

A criação de uma textura periódica por ação de um campo magnético na fase nemática calamítica de um cristal líquido liotrópico, usando a teoria elástica do contínuo é estudada. O período (P) desta distorção permite a obtenção da grandeza K_3/χ_a , onde K_3 é a constante elástica "bend" e χ_a é a anisotropia de susceptibilidade diamagnética. A existência de um campo magnético crítico de Fredericskz, permite a determinação de K_2/χ_a , onde K_2 é a constante elástica "twist". Dopando a amostra com ferrofluido e comparando os resultados de medidas nestas amostras com medidas em amostras sem dopagem, determina-se o valor de χ_a.

A biaxialidade induzida por um agente quiral é medida na transição de fase colestérica uniaxial-colestérica biaxial no sistema liotrópico: laurato de potássio, 1-decanol, água e um dopante quiral. As medidas mostram que esta transição é contínua mas não de segunda ordem, como ocorre na transição nemática uniaxial-nemática biaxial. Esta mudança é interpretada como um efeito do campo elástico quiral presente nas fases colestéricas.

ABSTRACT

The creation of periodic distortion by the action of magnetic fields in a nematic calamitic lyotropic liquid crystal using the continuum elastic theory is discussed. The wavelenght (P) of that distortion allows the measurement of K_3/χ_a , where K_3 is the bend elastic constant and χ_a the anisotropy of diamagnetic susceptibility. The existence of a Fredericskz critical magnetic field allows the measurement of K_2/χ_a , where K_2 is the twist elastic constant. By doping of the sample of liquid crystal with ferrofluid and comparing the measurements in this new sample with those in samples without doping the value of χ_a is obtained.

The chirality-induced biaxiality is measured at the uniaxial to biaxial cholesteric phase transition of the lyotropic system: potassium laurate, 1-decanol, water and some chiral agent. The measurements show that the uniaxial to biaxial cholesteric phase transition is continuous but not second order as the uniaxial to biaxial nematic phase transition. This change is interpreted to be an effect of the chiral elastic field present in the cholesteric phases.

ÍNDICE

		página
Capítulo	I - Introdução	1
	I.1 - Cristais líquidos	1
	I.2 - Cristais líquidos liotrópicos	3
	I.3 - Constantes físicas dos cristais líquidos	6
	I.4 - Transição de fase nos cristais líquidos	8
	I.5 - Biaxialidade induzida	10
	I.6 - Objetivos	11
	I.7 - Bibliografia	13
Capítulo	II - Distorção periódica tipo "Bend"	15
	II.1 - Teoria	15
	II.2 - Experimental	25
	II.3 - Resultados e discussão	31
	II.4 - Bibliografia	54
Capítulo	III - Estudo da biaxialidade induzida por um campo quiral	56
	III.1 - Teoria	56
	III.2 - Experimental	67
	III.3 - Resultados e discussão	74
	III.4 - Bibliografia	100

Capítulo IV - Conclusões 102

IV.1 - Distorção periódica tipo "Bend" 102

IV.2 - Estudo da biaxialidade induzida por um campo quiral 103

I - INTRODUÇÃO

I.1 - CRISTAIS LÍQUIDOS

O nome cristal líquido designa um estado da matéria intermediário entre o estado sólido cristalino e o líquido isotrópico. A denominação líquido vem de suas propriedades mecânicas semelhantes aos líquidos comuns (como a água por exemplo). A palavra cristal se referre às propriedades anisotrópicas (variam com a direção) apresentadas por seu comportamento ótico, elétrico e magnético, as quais são semelhantes às apresentadas por um sólido cristalino anisotrópico.

As primeiras observações sobre os cristais líquidos foram feitas no final do século passado por Reitnizer[1] e Lehmann[2].

Os cristais líquidos que podem ser obtidos da fusão de um sólido cristalino são ditos termotrópicos (CLT = cristal líquido termotrópico), podendo existir mais de uma fase tipo cristal líquido, entre a fase sólida cristalina e a fase líquida isotrópica propriamente dita. Os CLT são obtidos de compostos orgânicos, sendo as moléculas orgânicas dos tipos mais diversos, mas sempre existindo uma anisotropia em suas propriedades. Os CLT foram classificados por Friedel[3], de acordo com suas propriedades estruturais em três classes

principais: Nemáticos, Colestéricos e Esméticos.

A fase nemática é caracterizada por uma ordem orientacional de longo alcance, mas não existe nenhuma ordem translacional (não existe ordem de longo alcance na posição do centro de massa das moléculas). Isto é, no caso das moléculas serem alongadas (situação mais comum), existe um alinhamento das mesmas ao longo de uma direção preferencial, paralela ao eixo comprido da molécula. Devido a esta orientação, os cristais líquidos nemáticos homogêneamente alinhados se comportam como cristais uniaxiais[4] únicos. É usual definirmos um vetor unitário $\vec{n}(\vec{r})$ para caracterizarmos a orientação local do cristal líquido, e este vetor é chamado diretor da fase.

A fase colestérica é vista como um caso particular da fase nemática, na qual ocorre uma mudança contínua do diretor através do meio. Nesta fase as moléculas possuem um arranjo molecular helicoidal, o qual é responsável pelo poder rotatório e reflexão seletiva da luz. A distância ao longo do eixo em torno do qual o diretor está variando, e que corresponde a uma rotação completa do mesmo, é chamada passo do colestérico. Um cristal líquido nemático é um colestérico de passo infinito. Um modo de colesterizarmos uma fase nemática é dopando a mesma com um agente quiral (molécula que possui atividade ótica). Neste trabalho, usaremos este tipo de dopagem para obtermos um cristal líquido colestérico.

Um cristal líquido nemático quando observado com um microscópio de luz polarizada, não apresenta um alinhamento

homogêneo em todos os seus pontos, mas aparecem defeitos semelhantes à linhas, da qual o nome nemático é derivado. A imagem vista no microscópio é chamada textura do cristal líquido. A textura das diferentes fases de amostras de cristal líquido é um fator de grande importância na determinação da caracterização das mesmas[5]. Um alinhamento homogêneo do diretor pode ser alcançado por ação de campos externos, ou por ação das superfícies do porta-amostra onde o cristal é colocado para estudo.

I.2 - CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS

Um cristal líquido obtido por adição de um solvente em um surfactante sólido, é chamado cristal líquido liotrópico (CLL). O solvente comumente usado é a água ou a água deuterada. O surfactante é formado por moléculas que possuem uma parte polar (cabeça polar) e uma cadeia parafínica não polar. Estas moléculas são conhecidas como moléculas anfifílicas. Alterando-se a concentração dos componentes, podemos obter diferentes fases tipo cristal líquido. Também, uma vez fixada a concentração dos componentes, podem existir diferentes fases em função da temperatura.

Quando a concentração das moléculas anfifílicas na mistura é baixa, elas se encontram dispersas no solvente como simples eletrólito[6]. A partir da concentração molar crítica

(CMC) elas se agrupam formando micelas. As micelas possuem um núcleo hidrofóbico, formado pelo agrupamento das cadeias parafínicas, e uma parte externa formada pelas cabeças polares, a qual fica em contato com o solvente. O formato da micela, e as diferentes fases que podem ser obtidas em uma determinada mistura é função da concentração dos componentes, bem como da temperatura.

Os CLL também são formados pela adição de um álcool[7], sal[8] ou uma outra molécula anfifílica[9] ao sistema surfactante + solvente.

As fases de CLL conhecidas são classificadas em : lamelar, hexagonal, nemática e cúbica. Descreveremos apenas as propriedades das fases nemáticas. Uma descrição e comportamento das outras fases pode ser encontrada na literatura[10].

No final da década de 80, Lawson e Flaut[11], trabalhando com uma mistura de quatro componentes (água/surfactante /sal/álcool) encontraram uma fase de cristal líquido que se orientava expontâneamente na presença de campo magnético, e quando vista no microscópio, apresentava textura idêntica aos nemáticos termotrópicos. Por este motivo, esta fase foi denominada nemática, e as micelas foram identificadas como tendo a forma de discos. Após esta descoberta, foram identificadas fases nemáticas liotrópicas com diferentes misturas. A orientação de uma fase nemática por ação de um campo magnético, ocorre devido à anisotropia de

susceptibilidade diamagnética χ_a, do cristal líquido. Alterando-se a concentração relativa dos componentes na mistura, pode-se alterar χ_a. Foi inicialmente mostrado por Charvolin[12], que a alteração do sinal de χ_a em fases nemáticas, resulta da alteração da forma dos agregados (micelas) na mistura. Quando $\chi_a<0$ o diretor se orienta perpendicularmente ao campo magnético e a fase é do tipo II ou discótica (N_D). No caso de $\chi_a>0$ o diretor se orienta paralelamente ao campo aplicado, e a fase é conhecida como tipo I ou calamítica (N_C). Ambas fases comportam-se como sistemas uniaxiais. Através dos resultados de medidas de raios-X , Charvolin identificou o formato das micelas na fase tipo II (N_D) como sendo discos ou elipsóides oblatos, com uma espessura aparoximada de 20 Å e um diâmetro aproximado de 65 Å. Na fase N_C os agregados micelares são cilindros ou elipsóides prolatos com um diâmetro aproximado de 26 Å.

Quando as fases nemáticas tipo I e II ocorrem numa mesma mistura por variação de temperatura, estudos de ressonância magnética nuclear tem evidenciado uma transição de primeira ordem[13]. Contudo, estudos mais detalhados mostram que existe uma fase nemática biaxial (N_{BX}), separando as mesmas[7]. A transição de fase separando as fases nemáticas uniaxiais com a fase nemática biaxial é de segunda ordem[14]. O surgimento das três fases nemáticas em um CLL sòmente ocorre em poucos sistemas, em geral com a adição de álcool na mistura. Recentemente as três fases nemáticas foram detectadas num CLL

composto por dois surfactantes e água[9].

Com respeito ao formato das micelas nestas mesofases nemáticas, apesar dos resultados de Charvolin, anteriormente citados, indicarem um formato tipo disco na fase N_D e cilindro na fase N_C, existem controvérsias na literatura quanto ao verdadeiro formato das micelas. Em particular, Figueiredo Neto e outros[15], tem proposto uma ordem pseudo-lamelar para estas fases nemáticas, com uma estrutura micelar básica no formato de uma caixa retangular (similar a uma caixa de fósforo). Segundo aqueles pesquisadores, o que distingue uma fase nemática de outra, são flutuações de orientação em torno dos eixos que definem a caixa retangular.

Quando um agente quiral é adicionado a um CLL que apresenta fases nemáticas, ocorre uma torção expontânea do diretor $\vec{n}$ que caracteriza a fase nemática, produzindo a fase colestérica anteriormente definida. Neste caso, para cada tipo de fase nemática, temos uma fase colestérica correspondente, e em particular o estudo da transição da fase colestérica discótica (Ch_D)-colestérica biaxial (Ch_B), será assunto de estudo do presente trabalho.

I.3 - CONSTANTES FÍSICAS DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Do ponto de vista do comportamento físico de um cristal líquido, é bem estabelecido que as teorias existentes

descrevem de modo geral um CLT e um CLL. No caso de um CLT o componente estrutural básico é uma molécula e para os CLL é uma micela.

Quando uma amostra de cristal líquido é colocada num porta-amostra para ser analisado, o diretor $\vec{n}$ pode variar de ponto para ponto. Devido a anisotropia nas suas propriedades físicas, o diretor pode ser forçado a ter um único alinhamento, por meio de campos externos. Estes campos podem ser de origem magnética ou elétrica, sendo os de origem magnética preferidos em virtude do melhor entendimento da interação do mesmo com o cristal líquido. Uma outra técnica que tem sido largamente usada para provocar o alinhamento, é o tratamento das superfícies do porta-amostra, com o depósito de agentes orgânicos, ou através de fricção sobre as superfícies do vidro[16] que são utilizados como porta-amostras.

Como descrito na seção II.1.1 deste trabalho, as deformações básicas que ocorrem em um cristal líquido estão associadas a três constantes elásticas. Estas constantes podem ser obtidas por observações de disclinações[17], medidas de intensidade de luz espalhada pelo cristal líquido[18] e através a distorção do alinhamento, mediante a aplicação de um campo magnético[19] (transição de Fredericksz).

Saupe e colaboradores[20] usaram a técnica da transição de Fredericksz para medir as constantes elásticas de um CLL, sendo estes os únicos valores encontrados na literatura para os CLL.

I.4 - TRANSIÇÃO DE FASE NOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Para caracterizarmos as diferentes fases que ocorrem nos cristais líquidos, usamos um parâmetro de ordem, que está diretamente ligado a ordenação do sistema. Para um cristal uniaxial, o eixo de simetria da unidade básica, possui uma direção preferencial de orientação ao longo do diretor $\vec{n}$, e neste caso um parâmetro de ordem tensorial $Q_{\alpha\beta}$ é definido por[21] :

$$Q_{\alpha\beta} = S\,(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3}\,\delta_{\alpha\beta})$$

onde n_α são as componentes de $\vec{n}$ com respeito a um sistema de coordenadas fixo no laboratório. S é um parâmetro de ordem escalar definido por :

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

onde θ é o ângulo entre o diretor $\vec{n}$ e o eixo de simetria de uma unidade básica. Quando o diretor é escolhido ao longo do eixo z, $Q_{\alpha\beta}$ é escrito na sua forma diagonal :

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{2}{3}\begin{vmatrix} -\frac{1}{2}S & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}S & 0 \\ 0 & 0 & S \end{vmatrix}$$

Para um cristal biaxial, a diagonalização do tensor $Q_{\alpha\beta}$ envolve dois parâmetros de ordem escalares[21] semelhantes a S.

Uma vez definido um parâmetro de ordem, as transições de fase que podem ocorrer num cristal líquido são de um modo geral de dois tipos. Quando o parâmetro de ordem varia descontínuamente na transição (ocorre um salto no valor do parâmetro de ordem), a transição é de primeira ordem. Se não existe uma descontinuidade, mas ocorre uma descontinuidade na derivada do parâmetro de ordem, a transição é de segunda ordem. Podem ocorrer casos em que a derivada do parâmetro de ordem é contínua, neste caso a transição é dita contínua, mas não de segunda ordem. Do ponto de vista termodinâmico, este tipo de transição não é considerada como sendo uma transição de fase, e as duas fases são consideradas como uma única fase. Como exemplo de um sistema onde isto ocorre, citamos o comportamento da água após o seu ponto crítico, em um diagrama temperatura x pressão.

Para estudar o comportamento de um sistema numa transição de fase, Landau[22] propos uma teoria para a forma da energia livre próximo à transição. de Gennes[23] aplicou esta teoria para o estudo da transição nemática-isotrópica nos cristais líquidos. Como a energia livre é um escalar, a sua expansão em termos de um parâmetro de ordem, sòmente contém termos que são combinações invariantes dos elementos do parâmetro de ordem tensorial $Q_{\alpha\beta}$.

Galerne[14] estudando as transições de fase no sistema

liotrópico (laurato de potássio/decanol/água), através de medidas de birrefrigência ótica, determinou os invariantes do parâmetro de ordem, e verificou que as transições entre as fases nemáticas podem ser explicadas do ponto de vista de teoria de Landau-de Gennes. Em particular, as transições N_D-N_{BX} e N_C-N_{BX} são de segunda ordem.

I.5 - BIAXIALIDADE INDUZIDA

Uma fase nemática uniaxial orientada, possui o diretor $\vec{n}$ estatísticamente alinhado ao longo de uma direção (eixo z). Não existe preferência de orientação com respeito ao plano xy, caracterizando uma simetria cilíndrica. Quando aplicamos um campo magnetico ao longo do eixo de simetria z, e se o sistema tende a se alinhar paralelamente ao campo aplicado (caso de uma fase nemática com $\chi_\alpha > 0$), não ocorre alteração da simetria cilíndrica da fase. Contudo, se o campo for aplicado ao longo do eixo x ou y, e se este for capaz de provocar uma orientação do diretor $\vec{n}$ perpendicular ao campo (caso de uma fase nemática com $\chi_\alpha < 0$), temos uma biaxialidade induzida pelo campo no sistema, pois a simetria cilíndrica deixa de existir.

Um outro modo de alterarmos a simetria uniaxial de uma fase nemática, é através a dopagem da mesma com um agente quiral, fazendo com que a fase se torne colestérica. Neste caso, a direção ao longo do eixo do colesterico, define uma

nova direção de simetria, alem da direção definida pelo diretor $\vec{n}$. Ocorre novamente uma quebra da simetria cilíndrica. Isto é válido do ponto de vistal local (para regiões de dimensões menores que o passo da hélice do colestérico), pois macroscópicamente o eixo do colestérico define um única direção de simetria para o sistema. Embora fraca, esta biaxialidade tem sido detectada experimentalmente[24] para cristais líquidos termotrópicos.

I.6 - OBJETIVOS

I.6.1 - ESTUDO DA BIAXIALIDADE INDUZIDA POR UM CAMPO QUIRAL

O aparecimento das três fases nemáticas em um sistema liotrópico (N_D, N_{BX} e N_C), possibilitou o estudo da natureza da transicão entre elas. Verificou-se que a transicão N_D-N_{BX} e de segunda ordem.

Quando um sistema liotrópico é dopado com um agente quiral, em correspondência com as fases nemáticas N_D, N_{BX} e N_C, temos três distintas fases colestéricas, identificadas[25] como Ch_D, Ch_B e Ch_C. Brand e Pleiner[26], investigando teoricamente a natureza da transicão Ch_D-Ch_B , concluiram que em virtude da simetria destas fases, esta transição deve ser de primeira ordem ou não existir transição (idênticamente ao que ocorre com a água após o ponto crítico).

Estudando o diagrama de fase no sistema liotrópico laurato de potássio/decanol/água/sulfato de brucina, onde sulfato de brucina é o agente quiral, Helene e Figueiredo[27] aventaram a possibilidade da transição Ch_D-Ch_B ser de primeira ordem. Não existindo na literatura, outros dados referentes a natureza desta transição, um dos objetivos do presente trabalho é estudar a mesma, bem como realizar medidas quantitativas da biaxialidade induzida pelo agente quiral na mistura liotrópica.

I.6.4 - DISTORÇÃO PERIÓDICA TIPO "BEND"

A aplicação de um campo magnético a um cristal líquido liotrópico na fase N_C, faz com que ocorra um alinhamento do mesmo, com o diretor $\vec{n}$ na direção do campo. Contudo se aplicarmos o campo numa direção perpendicular a uma direção de alinhamento prévio, ocorre uma textura periódica característica da fase N_C. No entanto, medidas quantitativas da dependência do período da textura como função da intensidade do campo, não foram feitas. Neste sentido, o objetivo desta parte do trabalho, foi analisar esta textura periódica com a teoria do contínuo para os cristais líquidos e realizar medidas quantitativas.

O mesmo fenômeno do aparecimento da textura periódica também está presente em cristais líquidos nemáticos

calamíticos (N_c) dopados com ferrofluido (ver seção II.1.4). Isto permite estudar a influência de baixos campos magnéticos (~ 100 Gauss) em amostras dopadas com diferentes concentrações de ferrofluido.

I.7 - BIBLIOGRAFIA

1 - F. Reinitzer, Montash Chem., 9, 421(1888)

2 - O. Lehmann, Z. Kryst., 18, 464(1890)

3 - G. Friedel, Ann. der Phys., 18, 273(1922)

4 - M. Born e E. Wolf, Principles of Optics, 4 °ed., Pergamon Press, (1970)

5 - D. Dietrich, Textures of Liquid Crystals, 1° ed.,Verlag Chimie, Weinheim, New York, (1978)

6 - B.J. Forrest e L.W. Reeves, Chem. Rev., 81, 1(1981)

7 - L.J. Yu e A. Saupe, Phys. Rev. Lett., 45, 1000(1981)

8 - M.C. Holmes e J. Charvolin, J. Phys. Chem., 88,1(1984)

9 - E.A. Oliveira, L. Liebert e A.M. Figueiredo Neto, Liq. Crystals, 5, 1669 (1989)

10 - O.J. Tiddy, Phys. Rep., 57, 1(1980)

11 - K.D. Lawson e T.J. Flautt, J. Amer. Chem. Soc., 89, 21(1967)

12 - J. Charvolin e A.M. Levelut, J. Phys. Lettres, 40, 587(1979)

13 - K. Radley, L.W. Reeves e A.S. Tracey, J. Phys. Chem., 80, 74(1976)

14 - Y. Galerne e J.P. Marcerou, Phys. Rev. Lett., 51, 23(1983)

15 - A.M. Figueiredo Neto, Y. Galerne, A.M. Levelut e L. Liébert, J. Physique Lettres, 46, 499(1985)

16 - D.W. Berreman e T.J. Scheffer, Phys. Rev.A, 5, 1397(1972)

17 - F.C. Frank, Disc. Far. Soc., 25, 819(1958)

18 - Orsay Liq. Cryst. Group, J. Chem. Phys., 51, 816(1969)

19 - F. Brochard, P. Pieranski e E. Guyon, Phys. Rev. Lett., 28, 1681(1972)

20 - T. Haven, D. Armitage e A. Saupe, J. Chem. Phys., 75, 352(1984)

21 - M.J. Stephen e J.P. Straley, Rev. of Mod. Phys., 46, 4(1974)

22 - L.D. Landau e E.M. Lifshitz, Stat. Phys., 2º ed., Pergamon Press, Oxford(1979)

23 - P.G. de Gennes, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 12, 193(1971)

24 - Z. Yaniv, N.A.P. Vaz, G. Chidichino e J.W. Doane, Phys. Rev. Lett., 47, 1(1981)

25 - A.M. Figueiredo Neto, Y. Galerne e L. Liébert, J. Phys. Chem., 89, 3939(1985)

26 - H.R. Brand e H. Pleiner, J. Physique Lettres., 46, 711(1985)

27 - M.E. Helene e A.M. Figueiredo Neto, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 162, B(1988)

II - DISTORCÃO PERIODICA TIPO "BEND"

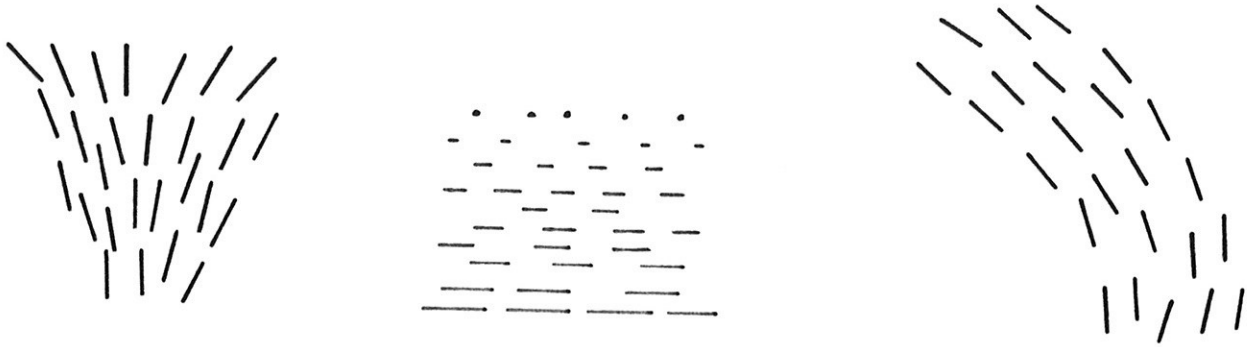
II.1 - TEORIA

II.1.1 - TEORIA DO CONTÍNUO

Uma fase nematica ideal possui o diretor $\vec{n}$ estatísticamente paralelo a uma determinada direção. Contudo, modificações na direção do diretor $\vec{n}$ podem ser provocadas por agentes externos tais como campos eletrico ou magnetico ou mesmo interações com as paredes do recipiente que limitam o cristal líquido. Nesta situação o diretor pode sofrer alterações no seu alinhamento medio, e representamos tal fato por uma dependência do vetor posição ($\vec{r}$) do diretor $\vec{n}$ ou seja : $\vec{n} = \vec{n}(\vec{r})$. Este processo é usualmente caracterizado por dois comportamentos : a) as distâncias características envolvidas na alteração do diretor são muito maiores que as dimensões das partículas do cristal líquido nematico ; b) a energia envolvida por partícula é muito menor que a energia de interação entre elas. Resumindo, podemos dizer que os fenômenos de distorção do diretor $\vec{n}$ ocorrem em uma escala bem superior às dimensões das partículas e não envolvem o detalhe do tipo de interação entre as mesmas. Tais fenômenos são usualmente descritos por uma teoria que recebe o nome de teoria do contínuo. O próprio nome nos diz que ocorre uma

alteração do diretor $\vec{n}$ em função da posição, que varia contínuamente de um ponto para outro no volume da amostra.

A energia livre por unidade de volume (F_d) devido a alteração de orientação do diretor $\vec{n}$ pode ser expressa em função do $\vec{\nabla} \cdot \vec{n}$ e $\vec{\nabla} \times \vec{n}$ e envolve três tipos de deformações[1].



$\vec{\nabla} \cdot \vec{n}$ "splay"

$\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n})$ "twist"

$\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})$ "bend"

Figura II.1.1.1 - Tipos de deformação em cristais líquidos

Associada a cada tipo de deformação temos uma constante a qual recebe o nome de constante elástica, pois a mudança contínua da orientação do diretor é semelhante a que ocorre em um material elástico ao sofrer deformações. Em resumo, temos :

$$F_d = K_1(\vec{\nabla}.\vec{n})^2 + K_2(\vec{n}.\vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + K_3(\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n}))^2 \qquad (II.1.1)$$

onde K_i, $i = 1, 2, 3$ são as constantes elásticas de "splay", "twist" e "bend" em acordo com as definições históricas das mesmas[2]. As constantes elásticas são positivas, pois caso contrário, um cristal líquido nemático não distorcido poderia não corresponder a um mínimo da energia livre.

II.1.2 - TEORIA DO CONTÍNUO EM PRESENÇA DO CAMPO MAGNÉTICO

Devido a anisotropia de susceptibilidade diamagnética dos cristais líquidos, um campo magnético aplicado aos mesmos interage via acoplamento com o diretor $\vec{n}$ da fase, e a densidade de energia livre envolvida no processo é dada por[1] :

$$F_H = -\frac{1}{2}\chi_a \left[\vec{H} \cdot \vec{n}(\vec{r}) \right]^2 \qquad \text{(II.1.2)}$$

onde χ_a $(\chi_{//} - \chi_\perp)$ é a anisotropia de susceptibilidade diamagnética. Esta energia é negativa pois tende a abaixar a energia total do sistema devido ao alinhamento por ação do campo magnético $\vec{H}$.

Portanto, em presença do campo magnético $\vec{H}$, a densidade de energia livre total de um cristal líquido nemático é dada por :

$$F = F_d + F_H \qquad \text{(II.1.3)}$$

II.1.3 - TEXTURA COM PAREDES PERIÓDICAS

A energia envolvida na interação do campo magnético $\vec{H}$ com um cristal líquido nemático uniaxial, via acoplamento com o diretor $\vec{n}$ (ver eq. II.1.2) é a mesma quer o diretor se alinhe paralelo ou anti-paralelo ao campo. No processo de alinhamento, as duas possibilidades são físicamente equivalentes e a região entre os dois domínios, onde o diretor varia contínuamente de direção, é chamada de parede. Sob determinadas condições experimentais podemos provocar o aparecimento de paredes periódicas em cristais líquidos liotrópicos, as quais nos permitem determinar o valor da constante elástica envolvida no processo.

Vamos supor inicialmente que exista um cristal líquido nemático, com o diretor $\vec{n}$ uniformemente alinhado segundo uma direção (direção x na figura II.1.2.1), e que este alinhamento sobre as superfícies do porta-amostra, não possa ser alterado pela aplicação de um campo magnético (hipótese de um ancoramento forte). A hipótese do ancoramento forte, implica na existência de um valor mínimo de campo magnetico, chamado de campo crítico (H_c) de Fredericskz[9], para a deformação do alinhamento do diretor $\vec{n}$ no volume da amostra ocorrer. Suporemos tambem que aplicando um campo magnético acima de um certo valor crítico H_c, perpendicular ao alinhamento inicial (ao longo do eixo y da figura II.1.2.1), ocorre uma deformação periódica do diretor ao longo do eixo x, conforme mostrado na mesma figura.

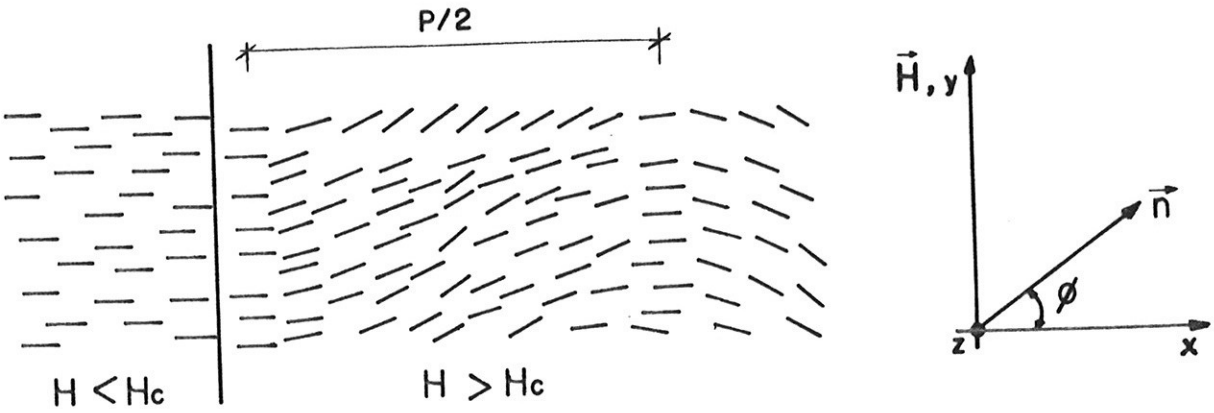


Figura II.1.2.1 - Deformação periodica provocada por campo magnetico em um cristal líquido nematico

Nestas condições o diretor $\vec{n}$ é dado por :

$$\vec{n} = (\cos\emptyset(x,z) \ , \ \mathrm{sen}\emptyset(x,z) \ , \ 0)$$

onde z está na direção da espessura do porta-amostra.

Em acordo com esta geometria, minimizando a energia livre do sistema (eq. II.1.3), obtemos a seguinte equação de Euler-Lagrange :

$$\left[\left(\frac{K_3}{K_1} - 1 \right) \left(\frac{\partial \emptyset}{\partial x} \right)^2 - \frac{\chi_a H^2}{K_1} \right] \operatorname{sen}\emptyset \cos\emptyset \; -$$

$$\left[1 + \left(\frac{K_3}{K_1} - 1 \right) \right] \cos^2\emptyset \frac{\partial^2 \emptyset}{\partial x^2} - \frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{\partial^2 \emptyset}{\partial z^2} = 0 \quad \text{(II.1.4)}$$

No caso de pequenas deformações ($\emptyset \leq 10^\circ$) e na hipotese de

$$\frac{\chi_a H^2}{K_1} \gg \left(\frac{K_3}{K_1} - 1 \right) \left(\frac{\partial \emptyset}{\partial x} \right)^2$$

a equação resultante passa a ser :

$$\frac{\partial^2 \emptyset}{\partial x^2} + \frac{\chi_a H^2}{K_3} \emptyset + \frac{K_2}{K_3} \cdot \frac{\partial^2 \emptyset}{\partial z^2} = 0 \qquad \text{(II.1.5)}$$

Usando a técnica de separação de variáveis para resolver esta equação diferencial , temos :

$$\emptyset (z) = M (x) \; . \; N (z)$$

$$\frac{K_2}{K_3 N} \cdot \frac{d^2 N}{dz^2} = - C^2 \quad \therefore \quad \frac{d^2 M}{M \, dx^2} + \frac{\chi_a H^2}{K_3} = C^2 \qquad \text{(II.1.6)}$$

onde C é uma constante.

Supondo que nas superfícies do porta-amostra o diretor $\vec{n}$ mantenha o seu alinhamento inicial, N(z) é dado por :

$$N(z) = \cos\left(\frac{\pi z}{d}\right) \qquad e \qquad C^2 = \frac{\pi^2 K_2}{d^2 K_3} \qquad (II.1.7)$$

$z = \pm d/2$ define as superfícies do porta-amostra e "d" representa a espessura do mesmo.

Das equações II.1.6 e II.1.7 a solução para a dependência com o eixo x é dada por :

$$M(x) = R \cos\left(\frac{2\pi}{P} x + \varphi\right)$$

onde R é uma constante e P (período da distorção da textura periódica) obedece a seguinte equação :

$$P^{-2} = \frac{\chi_a H^2}{4\pi^2 K_3} - \frac{1}{4 d^2} \cdot \frac{K_2}{K_3} \qquad (II.1.8)$$

Esta equação é a base para a determinação experimental das grandezas K_3/χ_a e K_2/K_3 .

Quando $H = H_c$ (campo crítico) temos $P \to \infty$ e resulta da equação II.1.8 :

$$H_c \cdot d = \pi \left(\frac{K_2}{\chi_a}\right)^{1/2} \qquad (II.1.9)$$

II.1.4 - FERROFLUIDOS

Ferrofluido é o nome dado a um material formado pela

suspensão de grãos magnéticos, de dimensão da ordem da 10^2 Å, em um fluido. Para evitar a aglomeração dos grãos, os mesmos são revestidos com um agente dispersivo ou são dotados de cargas elétricas[4].

Por volta de 1970, de Gennes[1] aventou a possibilidade de misturar partículas magnéticas nos cristais líquidos nemáticos (CLN) com o intuito de diminuir o campo magnético necessário para o alinhamento do diretor $\vec{n}$, que geralmente é da ordem de 10 kGauss, e juntamente com F. Brochard[5] construiu uma teoria da suspensão magnética dos grãos em CLN. Básicamente, o efeito das partículas magnéticas no processo de alinhamento do CLN não é via ação do campo criado por elas, mas devido ao acoplamento mecânico em virtude da forma das mesmas , ou da forma de aglomerados não esféricos que elas formam. Para o caso de grãos na forma de agulhas, é mostrado que a energia de distorção de um CLN é mínima se o eixo longo do grão coincide com o diretor $\vec{n}$ da fase, e para alterar esta orientação necessita-se de uma energia muito maior que a energia térmica do sistema. Então, o processo de alinhamento de um ferronemático (CLN dopado com ferrofluido) em campos magnéticos de baixa intensidade (aprox. 100 Gauss) ocorre do seguinte modo: inicialmente o campo aplicado orienta os grãos magnéticos e estes homogeneamente alinhados interageam via acoplamento mecânico com as unidades básicas do CLN (moléculas ou micelas), provocando o alinhamento do diretor $\vec{n}$ na fase. Para que ocorra o alinhamento em toda a amostra, é necessário

uma concentração mínima de grãos magnéticos[6] (ferrofluido).

A técnica da dopagem com ferrofluido para diminuir a intensidade do campo mangético $\vec{H}$ necessário para o alinhamento do CLN, tem sido largamente usada em CLN liotrópicos[7], em particular, devido ao fato da fase conter água e a existência de ferrofluido a base de água, o que não provoca alteração de natureza química na fase.

Com respeito às propriedades magnéticas dos ferrofluidos, Chantrell e colaboradores[8] mostraram que os mesmos comportam-se como materiais super-paramagnéticos e sua susceptibilidade magnética é dada por :

$$\chi_f = 5{,}79 \times 10^{-4} \frac{C\, M_s\, D^{\sigma} \exp(4{,}5\, \sigma^2)}{k_B T} \qquad \text{(II.1.10)}$$

onde M_s é a magnetização de saturação do material do grão magnético ; D é o diâmetro médio dos grãos ; σ é o desvio padrão do diâmetro reduzido ; k_B é a constante de Boltzmann ; T é a temperatura e C é a concentração dos grãos magnéticos no ferrofluido.

II.1.5 - DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS K_g E χ_a

Ao doparmos um CLN com ferrofluido com baixa concentração de grãos (mas acima da concentração mínima), a densidade de energia livre do sistema, dito ferronemático, em

presença de um campo magnético $\vec{H}$ pode ser escrita como[5] :

$$F_T = F - M\,\vec{n}\,.\,\vec{H} + f\,\frac{k_B\,T}{V}\log f \qquad \text{(II.1.11)}$$

onde F é a expressão derivada anteriormente para um CLN (equação II.1.3) e os dois ultimos termos são devidos ao ferrofluido. As grandezas que constam desta equação são :
M - módulo do vetor momento magnético médio da suspensão dos grãos magnéticos ; f - chamado de fator de preenchimento e definido pelo produto da concentração dos grãos pelo seu respectivo volume (V) ; k_B - constante de Boltzmann ; T - temperatura. O terceiro termo representa a contribuição de entropia dos grãos e não envolve o diretor $\vec{n}$ da fase, podendo ser desconsiderado no processo de minimização de energia via alinhamento do diretor. O termo ($M\,\vec{n}\,.\,\vec{H}$) representa o acoplamento entre os grãos e o campo magnético $\vec{H}$, mas devido ao fato do ferrofluido ser um sistema superparamagnético , este termo pode ser escrito como :

$$M\,\vec{n}.\vec{H} = \frac{1}{2}\,\chi_f\,(\vec{H}\,.\,\vec{n})^2$$

Assim, a densidade de energia livre de um ferronemático em presença de um campo magnético $\vec{H}$ pode ser escrita como :

$$F_T = F_D - \frac{1}{2}\,(\chi_a + \chi_f)\cdot(\vec{H}\cdot\vec{n})^2 \qquad \text{(II.1.12)}$$

onde $(\chi_a + \chi_f)$ é considerada uma anisotropia de susceptibilidade magnética efetiva (χ_e) do ferronemático. Portanto se usarmos as condições da seção II.1.3 para um ferronemático, podemos determinar experimentalmente a grandeza K_g/χ_e .

Em resumo, podemos determinar experimentalmente as grandezas K_g/χ_a e K_g/χ_e e por consequinte χ_e/χ_a. Através da relação entre esta grandeza e χ_f (equação II.1.13) é possível determinarmos o valor da grandeza χ_a , desde que os parâmetros do ferrofluido utilizado sejam conhecidos.

$$\chi_a = \left(\frac{\chi_e}{\chi_a} - 1 \right)^{-1} \cdot \chi_f \qquad \text{(II.1.13)}$$

II.2 - EXPERIMENTAL

II.2.1 - AMOSTRA UTILIZADA - PREPARAÇÃO DA FASE

A amostra utilizada é uma mistura de laurato de potássio $[CH_3(CH_2)_{10}COOK]$, 1-decanol $[CH_3(CH_2)_8CH_2OH]$, e água $[H_2O]$ nas seguintes concentrações em peso % :

(KL) laurato de potássio 29,4

(DeOH) 1-decanol 6,6

(H_2O) água 64,0

O laurato de potássio foi preparado no laboratório de química do Instituto de Física da USP, e recristalizado por três vezes em etanol absoluto. O 1-decanol com procedência da Merck foi redestilado no mesmo laboratório , de onde tem origem também a água destilada e deionizada.

Após a pesagem dos componentes a mistura era agitada e centrifugada várias vezes até a obtenção de uma mistura homogênea. A amostra sòmente era usada após decorridas 72 horas do início de sua preparação. Antes do uso nos porta-amostras, uma verificação preliminar da natureza da fase é feita entre polarizadores cruzados.

Para as medidas óticas a amostra era encapsulada em capilares planos (procedência da Vitro Dynamics Inc.) de seção retangular, com espessuras de 0.1 , 0.2 e 0.3 mm. As extremidades do capilar eram vedadas com parafilme e um determinado capilar com amostra não era utilizado para medidas num intervalo de tempo superior a 60 horas. Neste tempo não ocorriam alterações nas temperaturas de transição e birrefrigência da amostra (ver seção II.3.2)

Os capilares usados não passavam por nenhum tratamento prévio de limpeza, e em média entre cada cinco capilares preenchidos com amostra , sòmente em dois ocorria um alinhamento, do cristal líquido na fase nemática calamítica, suficiente para medidas. Efetuando um processo de limpeza com água destilada e solução sulfocrômica o resultado não se alterava. Em particular, para um determinado capilar onde não

ocorria alinhamento, o processo de limpeza não era capaz de provocar alteração no grau de orientação.

Na tentativa de obter porta-amostras onde quase sempre fosse possível provocar o alinhamento do cristal líquido, foram construidos dezenas de porta-amostras com superfícies de lâminas de vidro para microscopia, prèviamente limpas. Como espaçadores usamos "mylar" de diferentes espessuras. A tentativa de alinhamento do cristal líquido nestes porta-amostras foi menos eficiente. Entre dezenas destes porta-amostras utilizados, sòmente em um foi possível alinhar a amostra, mas a textura periódica provocada pelo campo magnético relaxava ràpidamente com o tempo (ver figura II.3.2.5), o que era uma indicação que a hipótese do forte ancoramento não era satisfeita. Por estes motivos, não trabalhamos com estes porta-amostras.

II.2.2 - GEOMETRIA DO EXPERIMENTO

A figura II.2.2.1 nos mostra a geometria do experimento. O eixo x é definido pela direção longa do capilar e é segundo esta direção que fazemos o alinhamento inicial do diretor $\vec{n}$. O campo magnético $\vec{H}$ aplicado no plano do capilar, para a formação da textura com paredes periódicas, define o eixo y. As observações óticas são feitas ao longo do eixo z.

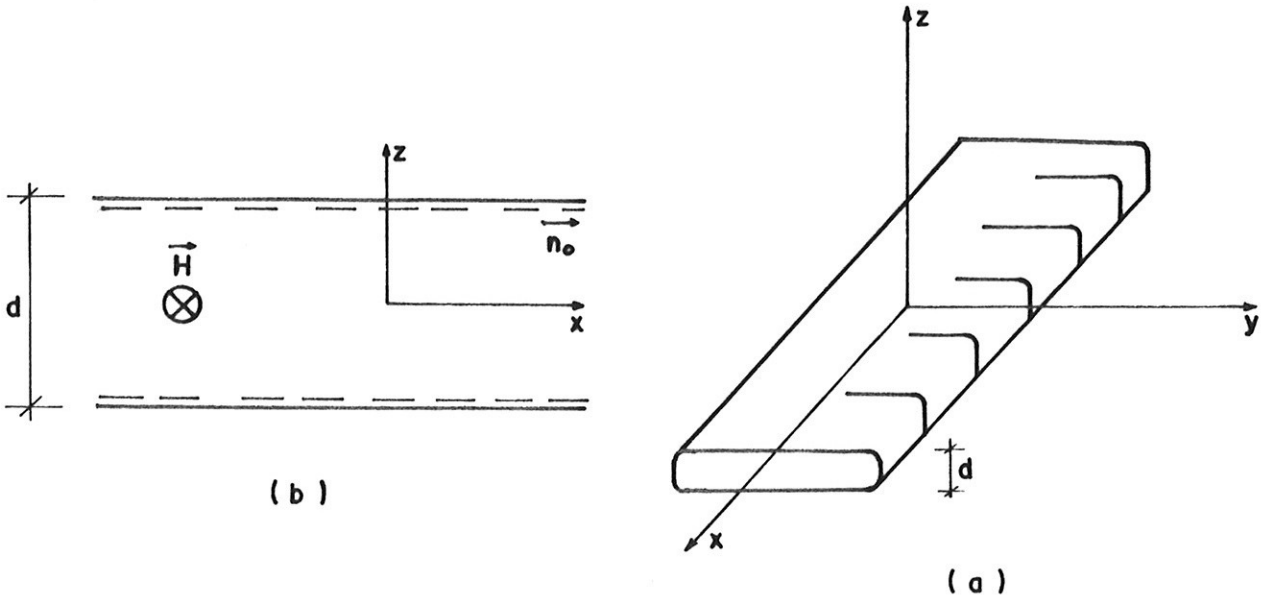


Figura II.2.2.1 - Geometria do experimento. a) Esquema da posição do capilar em relação aos eixos do laboratório x, y e z . b) Corte no plano xz com a indicação do alinhamento inicial do diretor $\vec{n}$.

II.2.3 - ALINHAMENTO E OBTENÇÃO DA TEXTURA PERIÓDICA

O alinhamento do diretor $\vec{n}$ da amostra de cristal líquido na fase nemática calamítica ao longo do eixo maior do capilar, foi feito por um campo magnético de intensidade superior a 10 kGauss, num intervalo de tempo nunca inferior a 1 hora. Alguns capilares logo após serem preenchidos com amostra, via um processo de sucção, já apresentavam um alinhamento (cor

homogênea vista entre polarizadores cruzados), e outros mesmo decorrido um tempo de 3 horas ou mais no campo magnético , não adquiriam um alinhamento uniforme e eram rejeitados.

Após a verificação do alinhamento, por análise de textura e medida da birrefrigência , um campo magnético $\vec{H}$ de intensidade controlada foi aplicado no plano do capilar e perpendicular à direção inicial do alinhamento, para a obtenção da textura com paredes periódicas. O tempo necessário para a formação das paredes é função da intensidade do campo magnético e da espessura do capilar. Estes tempos são mostrados em detalhe na seção dos resultados experimentais. O campo magnético foi fornecido por eletroimãs e no caso de amostras dopadas com ferrofluido, por pequenos imãs permanentes.

II.2.4 - DOPAGEM COM FERROFLUIDO

O ferrofluido utilizado foi a base de água com grãos magnéticos de Fe_3O_4 revestidos com ácido oleico, de procedência da Ferrofluidics Corporation. Para cada concentração, sòmente 1 micro-litro de ferrofluido foi adicionado a aproximadamente 1,5 mili-litros de amostra, no sentido de não alterar as suas propriedades. Após a última dopagem (3 μl de ferrofluido) as temperaturas de transição são verificadas e não ocorrem alterações superiores à 0,6 ^{o}C.

No caso da birrefrigência não tivemos alterações superior ao erro individual da medida.

A dopagem foi feita com o uso de micro-seringas.

II.2.5 - CONTROLE DE TEMPERATURA

Para as medidas de temperaturas de transição a amostra no capilar foi colocada em um dispositivo termostatizado com a temperatura controlada em 0,2 °C. As medidas do passo da textura periódica foram realizadas na temperatura ambiente, onde tivemos uma variação de 4 °C. A leitura da temperatura era feita entre os polos do eletroimã e ocorreram alterações entre 20 e 28°C, que serão objeto de uma discussão pormenorizada na seção dos resultados.

II.2.6 - TÉCNICA UTILIZADA - MICROSCOPIA ÓTICA

A análise da textura das fases e a medida do passo das paredes periódicas, foi feita através o uso da técnica de microscopia ótica de luz polarizada[9]. O alinhamento da amostra foi verificado por uma extinção das cores de interferência , no caso do eixo ótico da fase coincidir com a direção do polarizador ou analisador, bem como observando a uniformidade da cor apresentada pela amostra em caso contrário. Para

obtermos uma medida quantitativa relacionada com o alinhamento, um compensador de Berek[9] foi acoplado ao microscópio e antes de provocarmos o aparecimento da textura periódica por ação do campo magnético, a birrefrigência da amostra era medida.

As medidas da periodicidade da textura foram feitas com o uso de uma ocular graduada.

II.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

II.3.1 - TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO E BIRREFRIGÊNCIA

As temperaturas de transição do cristal líquido liotrópico estudado, identificadas por análise de textura ótica são :

fase isotrópica $14,0 \pm 0,5$ °C fase nemática calamítica $50,0 \pm 0,5$ °C fase isotrópica

A birrefrigência da amostra, medida com o uso de um compensador de Berek[9] acoplado ao microscópio, era feita anteriormente à aplicação do campo magnético que provocava a textura periódica, e todos os valores se situaram entre :

$$2,9 \times 10^{-3} < \Delta n < 3,1 \times 10^{-3}$$

Esta variação é superior ao erro de medida ($0,04 \times 10^{-3}$) e pode ser atribuida ao grau de alinhamento e a variação de temperatura ($8^{\circ}C$), nas diferentes medidas realizadas.

II.3.2 - MEDIDAS DA PERIODICIDADE DA TEXTURA

As tabelas II.3.2.1 e II.3.2.2 mostram a dependência do passo da periodicidade (P) em função do campo magnético aplicado. O tempo *t* corresponde ao tempo de permanência no campo magnético de um determinado capilar para a formação das paredes periódicas. Os valores de P^{-2} constantes das tabelas, representam a média de várias medidas em regiões dos capilares onde a textura é uniforme (ver figura II.3.2.1).

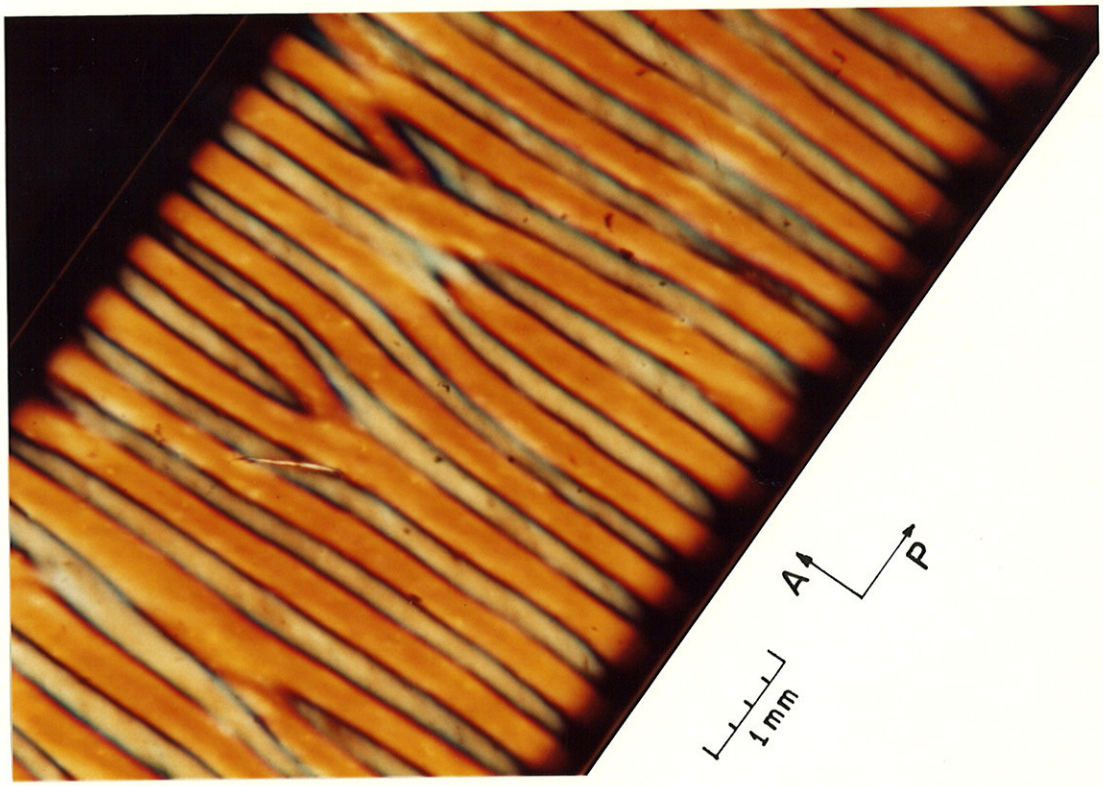


Figura II.3.2.1 - Textura periódica típica da amostra em um capilar de 0,2 mm, vista entre polarizadores cruzados (P e A). Amostra sem ferrofluido. Campo magnético $\vec{H}$ = 1,87 kGauss.

TABELA II.3.-2.1

espessura do capilar	t (horas)	H^2 ($10^5 G^2$)	P^{-2} (mm^{-2})
0,3	14	14	0,5
	9	19	1,4
	4	31	3,5
	1,5	40	5,1
	1,0	52	5,4
	0,5	60	9,0
0,3	8	22	1,4
	4	35	3,5
	0,5	53	6,9
0,2	11	26	1,7
	5	30	2,5
	3	35	3,0
	3	40	3,7
	2	47	4,6
	1	58	6,9
0,1	12	65	3,0
	10	72	3,8
	6	80	5,1
	2	10	8,5

Os valores para a espessura de 0,2 mm, na tabela II.3.2.1, representam a média para quatro diferentes capilares.

TABELA II. 3. 2. 2

concentração grãos/cm^3	t (horas)	H^2 ($10^5 G^2$)	P^{-2} (mm^{-2})
$C_1 = 2 \times 10^{12}$	20	22	1,8
	6	40	2,3
	3	62	4,4
	2	80	7,9
$C_2 = 5 \times 10^{12}$	4	22	3,1
	3	28	5,5
	1	48	6,4
	0,5	60	10,5
	0,5	80	13,4
$C_3 = 8 \times 10^{12}$	4	12	3,4
	2	22	5,8
	1	33	8,5
	0,5	40	9,7
	0,5	40	11,5
	0,5	40	13,4

Para valores de H^2 menores que 25×10^5 G^2 , no caso de capilares de espessura 0.2 mm , não ocorria a formação de paredes periódicas com nitidez suficiente para medidas. O mesmo é válido para valores de H^2 menores que 60×10^5 G^2 , no caso de capilares de 0.1 mm (ver figura II.3.2.2). É importante salientarmos que alguns capilares mesmo apresentando um alinhamento uniforme vistos ao microscópio e fornecendo a mesma birrefrigência , forneciam valores de passo (P) incompatíveis com os resultados médios da tabela II.3.2.1. Isto será objeto de análise mais detalhada na seção II.3.5.

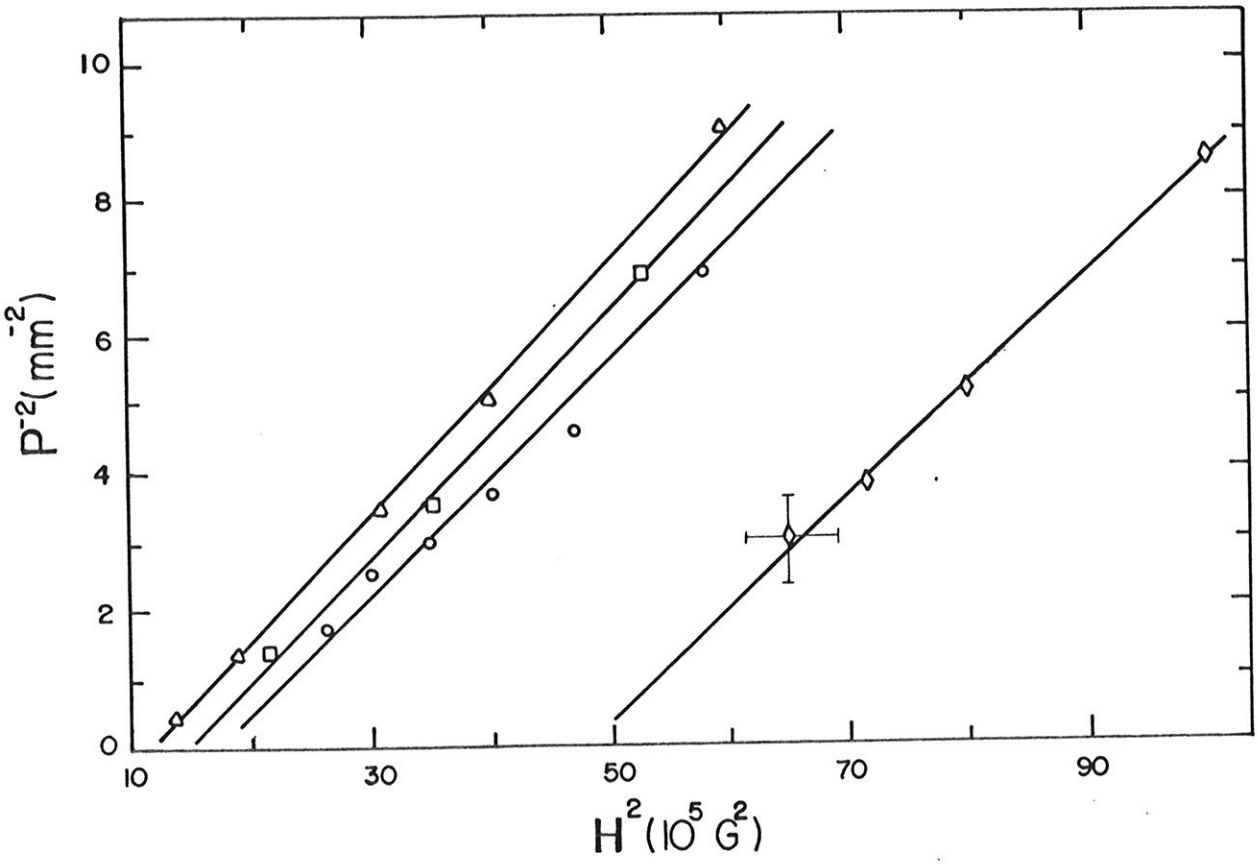


Figura II.3.2.2 - Dependência do inverso do quadrado do passo da textura periódica com o quadrado do campo magnético aplicado $\vec{H}$. Amostra sem ferrofluido. Espessura dos capilares :

Δ = 0,3 mm ; □ = 0,3 mm ; o = 0,2 mm ; ◊ = 0,1 mm

A figura II.3.2.3 mostra a dependência do inverso do quadrado do passo da textura periódica com o quadrado do campo magnético, para amostras dopadas com ferrofluido (ver tabela

II.3.2.2). Em particular os pontos para $h^2 = 400$ Gauss^2 e concentração C_3, representam os valores de P^{-2} para três regiões distintas de um mesmo capilar.

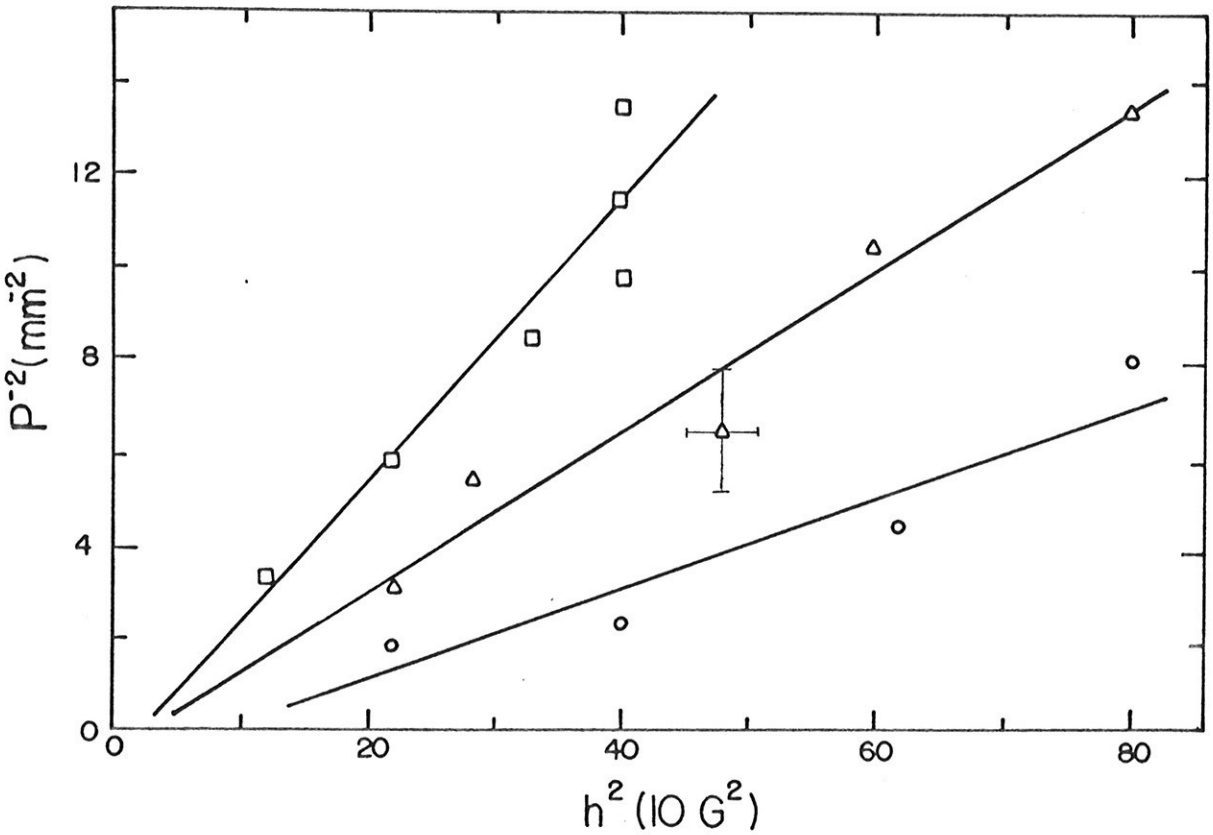


Figura II.3.2.3 - Dependência do inverso do quadrado do passo da textura periódica com o quadrado do campo magnético aplicado $\vec{h}$. Amostra com ferrofluido. Espessura do capilar 0,2mm. Concentrações: o = C_1 ; Δ = C_2 ; □ = C_3

Para observarmos possíveis alterações nas propriedades da amostra encapsulada nos capilares em função do tempo , efetuamos medidas das temperaturas de transição e birrefrigência de uma amostra num capilar de espessura 0,2 mm. Em ambas medidas não tivemos alterações superiores ao erro de medida, após decorridas 72 horas do preenchimento do capilar.

No intuito de verificarmos se a variação da temperatura no intervalo de 20 à 28 °C poderia ocasionar grandes alterações nas propriedades da amostra, efetuamos medidas da birrefrigência versus temperatura. O gráfico da figura (II.3.2.4) nos mostra que a variação de Δn no intervalo de temperatura acima citado, não é superior a $0,14 \times 10^{-3}$. Este é um dos fatores que explicam a não existência de grandes discrepâncias nos valores mostrados no gráfico de P^{-2} versus H^2 , mesmo existindo medidas à 20 °C e a 28 °C, para um mesmo capilar. As grandezas físicas da amostra estudada, idênticamente ao que ocorre com Δn, não devem sofrer alterações no intervalo de temperatura acima, além do que o processo de medida consegue detectá-las.

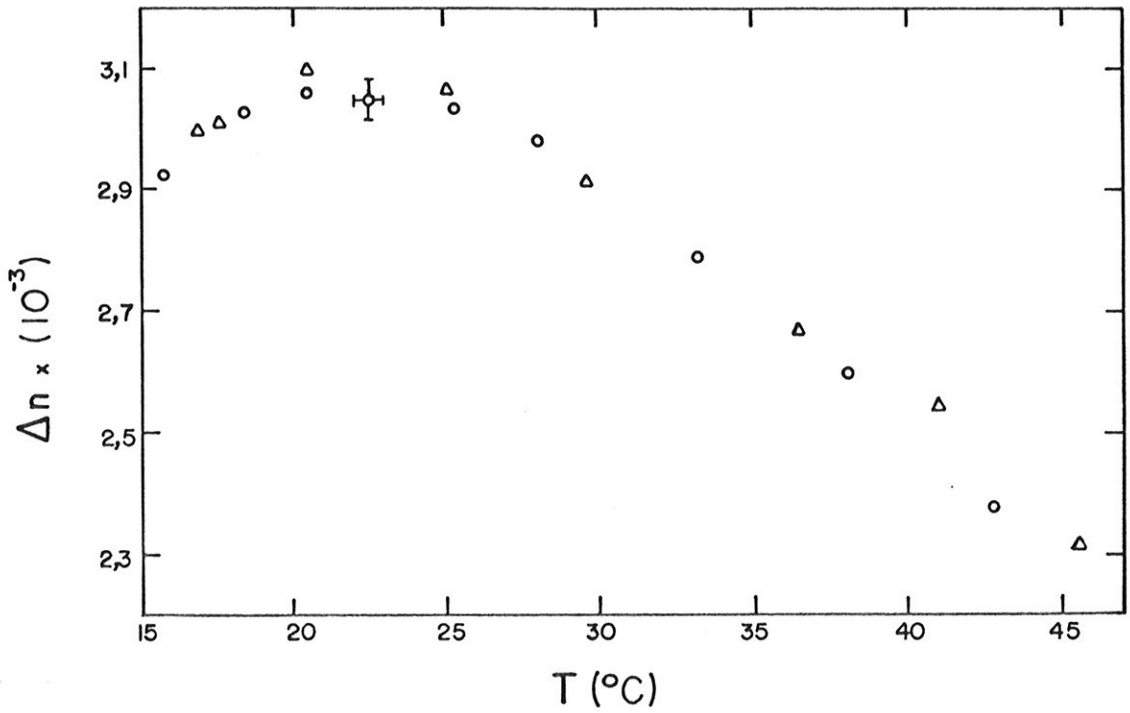


Figura II.3.2.4 - Dependência da birrefrigência da amostra com a temperatura. Δ - Medidas com temperaturas crescentes. O - Medidas com temperaturas decrescentes.

Apresentamos no gráfico da figura II.3.2.5 medidas da periodicidade com o tempo (P^{-2} versus t) para alguns capilares com o intuito de mostrarmos que apesar do processo de formação

das paredes periódicas ser dinâmico , ocorrendo o relaxamento completo da amostra após muitas horas sob a ação do campo magnético (t de relaxação $\gg$ t de formação das paredes), podemos em primeira aproximação usar o modelo estático proposto. Discutiremos mais sobre este ponto na seção Discussão dos Resultados. Na mesma figura está mostrado um caso de porta-amostra feito com lâminas de microscópio (pontos ▽) onde devido à não existência de um tratamento das mesmas, não podemos garantir o ancoramento rígido do diretor $\vec{n}$ na superfície. Neste caso em particular está ocorrendo um relaxamento muito superior aos capilares. Devido a este fato, os porta-amostras construidos com lâminas de vidro não foram utilizados para as medidas da periodicidade da textura em função do campo magnético aplicado.

A figura II.3.2.6 mostra um porta-amostra do tipo capilar onde a periodicidade uma vez formada, não se alterava com a mudança do valor do campo magnético aplicado. Mesmo após efetuarmos uma limpeza neste capilar a periodicidade se mantinha. Para este capilar o ancoramento do diretor $\vec{n}$ ao longo do seu eixo maior, nas superfícies do mesmo, deve ser fraco e a periodicidade produzida pela ação do campo magnético pela primeira vez, deve se estender por todo o volume da amostra, inclusive sobre a superfície. Por algum motivo não identificado, as micelas acompanhando a periodicidade do diretor $\vec{n}$ na superfície, "colam" sobre a mesma de tal forma que o campo magnético usado para reorientar a amostra não

consegue alterar a orientação periódica na superfície. Deste modo, quando submetemos a amostra a um novo valor de campo magnético para provocar a textura periódica, a periodicidade já existente nas superfícies, deve governar o sistema, fornecendo sempre o mesmo valor de passo P, independente do valor do campo aplicado. Isto mostra que existem efeitos de ancoramento na superfície de tal ordem, que sòmente alguns capilares forneceram resultados em acordo com o modelo proposto, isto é, cujas condições de ancoramento forte assumidas como hipótese são verificadas.

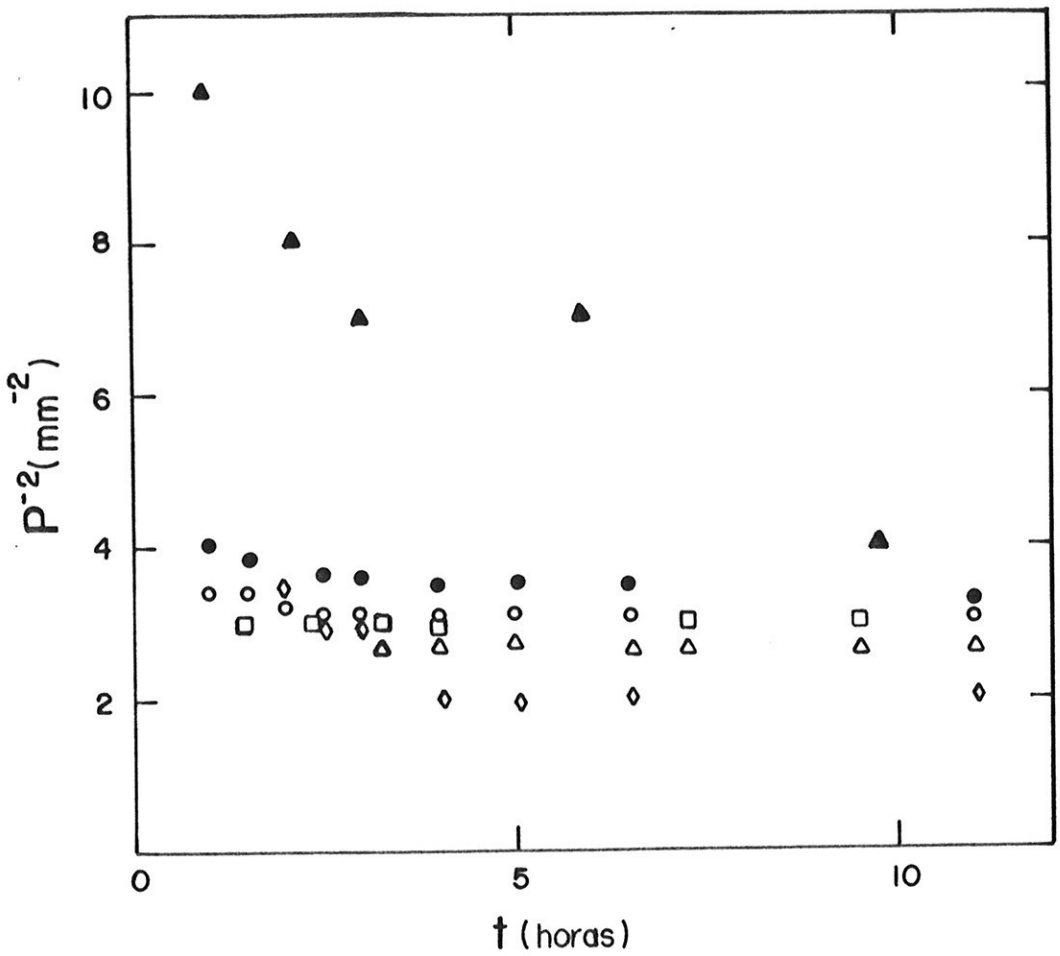


Figura II.3.2.5 - Dependência do inverso do quadrado do passo da textura periódica com o tempo.

● - capilar com espessura de 0,3 mm ; $H^2 = 50 \times 10^5\ G^2$

○ - capilar com espessura de 0,2 mm ; $H^2 = 35 \times 10^5\ G^2$

□ - capilar com espessura de 0,2 mm ; $H^2 = 35 \times 10^5\ G^2$

△ - capilar com espessura de 0,2 mm ; $H^2 = 30 \times 10^5\ G^2$

◊ - capilar com espessura de 0,2 mm ; $H^2 = 19 \times 10^5\ G^2$

▲ - porta-amostra de lâminas de vidro com espessura de 0,1 mm ; $H^2 = 50 \times 10^5\ G^2$

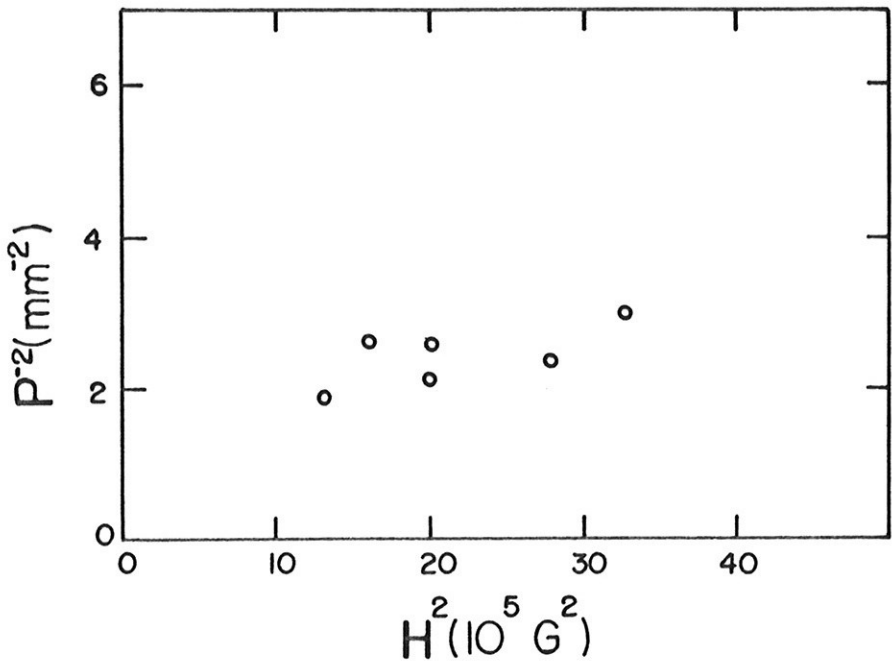


Figura II.3.2.6 - Dependência do inverso do quadrado do passo da textura periódica com o quadrado do campo magnético aplicado $\vec{H}$. Amostra sem ferrofluido. Capilar de 0,2 mm.

II.3.3 - DETERMINAÇÃO DE K_3 , K_2 E χ_a

O gráfico da figura II.3.2.2 nos permite determinar o valor da grandeza K_3/χ_a , através o uso da equação II.1.8 da seção II.1.3 e da inclinação das retas para as diferentes espessuras dos porta-amostras utilizados. Temos :

$$K_g/\chi_a = (15 \pm 2) \times 10 \text{ dynas}$$

O mesmo gráfico também permite determinar o valor do campo crítico (H_c) para as diferentes espessuras dos capilares. Com o uso da equação II.1.9 e estes valores de H_c , determinamos o valor da grandeza K_2/χ_a como sendo :

$$K_2/\chi_a = (9 \pm 4) \times 10 \text{ dynas}$$

Do mesmo modo anterior, o gráfico da figura II.3.2.3 fornece o valor da grandeza K_g/χ_e para cada concentração de ferrofluido. De posse destes valores construimos o gráfico da figura II.3.3.1, o qual nos permite determinar o valor de χ_e/χ_a como função da concentração de ferrofluido, isto é :

$$\frac{\chi_e}{\chi_a} = \gamma C + 1 \text{ , pois para } C = 0 \text{ temos } \chi_e = \chi_a.$$

γ é uma constante.

Comparando esta expressão com a expressão teórica (equação II.1.13) encontramos : $\gamma = (C\ \chi_a)^{-1}\chi_f$, a qual nos permite determinar o valor de χ_a. Na literatura encontramos os valores dos parâmetros físicos do ferrofluido utilizado.

diâmetro dos grãos $D = (154 \pm 5)$ Å [7,8]

desvio padrão do diâmetro reduzido $\sigma = (0,63 \pm 0,01)$ [8]

magnetização de saturação dos grãos $M_s = 5660$ Gauss [10]

Em resumo para a amostra de cristal líquido liotrópico estudada, na fase calamítica e na temperatura $T = (24 \pm 4)$ °C, temos:

CONSTANTE ELÁSTICA "BEND" $K_3 = (1,2 \pm 0,6) \times 10^{-6}$ dynas

CONSTANTE ELÁSTICA "TWIST" $K_2 = (7 \pm 6) \times 10^{-8}$ dynas

ANISOTROPIA DE SUSCEPTIBILIDADE DIAMAGNÉTICA $\chi_a = (8 \pm 3) \times 10^{-9}$

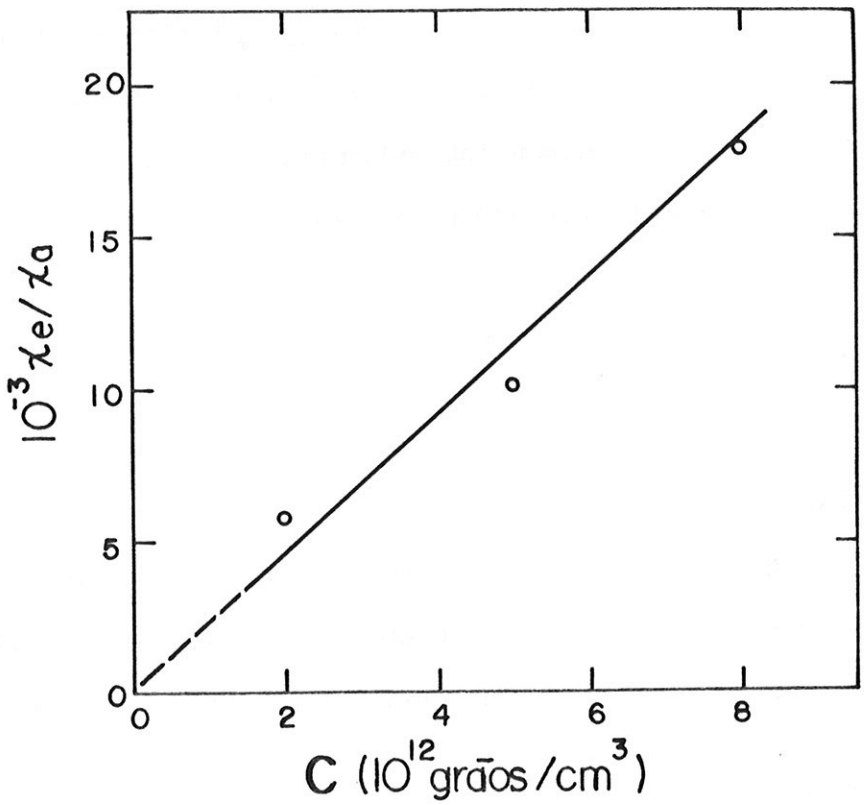


Figura II.3.3.1 - χ_e/χ_a como função da concentração de ferrofluido.

III.3.4 - ERROS

O erro nas medidas do passo devido a não uniformidade da textura das paredes periódicas é da ordem de 20%. O erro no valor da intensidade do campo magnético é de 6%. O erro em K_g/χ_a é obtido pelo desvio dos valores das inclinações das retas do gráfico da figura II.3.2.2 , e em K_g/χ_e pela maior e menor inclinação da reta, estimada no gráfico da figura II.3.2.3. Os erros em K_g e χ_a são obtidos pela propagação dos erros em χ_e e K_g/χ_a. A maior fonte de erro nestas grandezas é devido aos erros nos parâmetros para o cálculo de χ_e, especialmente D e σ. Para o cálculo do erro na grandeza K_2/χ_a foi considerado o desvio provocado pelos valores de H_c obtidos diretamente da figura II.3.2.2. O erro na grandeza K_2 foi calculado pela propagação dos erros nas grandezas K_2/χ_a e χ_a.

II.3.5 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Em acordo com o modelo estático proposto existe uma dependência linear de P^{-2} com H^2 , bem como existe um campo magnético limiar crítico, para a deformação periódica "Bend" ocorrer, o qual é função da espessura do porta-amostra. O ponto básico para o surgimento do campo crítico é a suposição no modelo da existência de um forte ancoramento do diretor $\vec{n}$

da fase, nas superfícies do porta-amostra, o qual não é alterado pela aplicação do campo magnético. Apesar do experimento ser realizado com capilares onde não existia um tratamento de superfície para garantir o forte ancoramento, os resultados experimentais (ver fig. II.3.2.2) mostram que existe um forte ancoramento, pois existe um campo crítico para a obtenção das paredes periódicas. Contudo, a grande variação nos valores de $H_c x d$ (49 Gauss.cm < $H_c x$ d < 138 Gauss.cm) obtidos a partir do gráfico da figura II.3.2.2, são uma indicação que a hipótese do forte ancoramento pode ser um tanto duvidosa. Outro fato que pode colocar em dúvida o ancoramento forte é o resultado de alguns experimentos feitos com capilares, apresentarem um valor de campo crítico bem abaixo dos valores médios representados na figura acima citada. Estas duas colocações podem sugerir que ao contrário de um ancoramento forte, podemos ter um ancoramento que pode variar de um capilar para outro, e não ser totalmente rígido. Por outro lado, não pode ser perfeitamente livre, pois caso contrário não existiria um campo crítico. O ancoramento pode ser de tal forma que possa ser alterado, ou por ação de um campo magnético intenso ($H > 4H_c$) atuando por um intervalo de tempo curto, ou por ação de um campo de baixa intensidade atuando por um tempo bastante longo. Denominaremos este tipo de ancoramento como parcialmente rígido. Nas nossas medidas utilizamos campos de baixa intensidade ($H_{máx} < 2H_c$) e intervalos de tempos curtos (comparados ao tempo de relaxação

completo da textura periódica), o que não nos permite diferenciar entre um ancoramento forte e um parcialmente rígido. Do ponto de vista experimental tudo se passa como se tivéssemos um ancoramento forte. Experimentos no sentido da tentativa da determinação do tipo de ancoramento de cristais líquidos liotrópicos em superfícies de vidro sem um tratamento prévio, estão em andamento no grupo de Ótica de Cristais Líquidos do IFUSP.

Outro ponto importante a ser colocado é que este modelo fornece resultados satisfatórios em virtude do tempo de relaxação da amostra, em presença do campo magnético, ser muito alto (da ordem de dias para campos menores que 2 H_c) e a textura periódica que está presente, assim permanece por um tempo muito maior que o tempo necessário para a obtenção das medidas, o que nos permite a aplicação do modelo estático para o estudo das mesmas.

Muitos trabalhos na literatura analisam o surgimento da textura periódica provocada pela ação do campo magnético (ver refs. 11 e as demais lá citadas). Os primeiros trabalhos constantes na literatura[12,13] que estudam o comportamento de amostras de cristais líquidos submetidos a um campo magnético, em acordo com a geometria da figura II.2.2.1, mostram a existência de um campo crítico que segue a equação II.1.9. Estes trabalhos se referem sòmente a uma deformação torcional ("twist") ao longo da espessura da amostra e não citam a deformação periódica. Esta deformação puramente torcional se

propaga na amostra segundo um tempo característico (τ) dado por[12]:

$$\tau = \frac{\gamma\, d^2}{\pi^2\, K_2\, ((H/H_c)^2 - 1)} \qquad (\text{para } H \geq H_c)$$

onde γ é a viscosidade rotacional da amostra e as outras grandezas são as mesmas definidas em seções anteriores. Em particular, no caso de cristais líquidos liotrópicos, $\gamma \sim 10$ poise[14], e para uma espessura d = 0,2 mm e campo magnético H ~ 3 kGauss, temos $\tau \sim 10$ minutos. Este seria o tempo característico para se atingir uma deformação puramente de torção, sem o aparecimento da textura periódica. Acontece que os resultados experimentais mostram a existência da textura periódica e o trabalho de F. Lonberg[15] mostra os motivos pelos quais a mesma é favorecida perante a textura puramente torcional. Inicialmente o campo magnético aplicado começa a girar o diretor $\vec{n}$ para alinhá-lo paralelo a $\vec{H}$. Devido a não polaridade do diretor, este giro pode ser à direita ou à esquerda da direção inicial do diretor ($\vec{n}_o$), conforme mostrado na figura II.3.5.1. Estas zonas de rotação do diretor, geram um fluxo de matéria ao longo do campo $\vec{H}$ aplicado, induzindo um fluxo de matéria em algumas regiões da amostra conhecido como "back-flow".

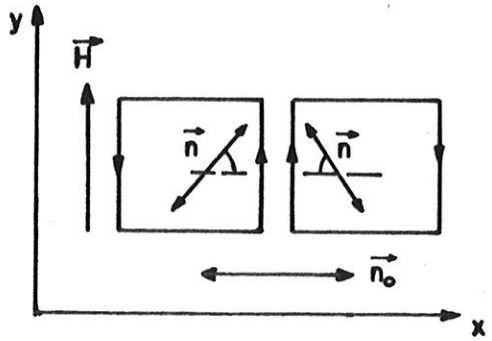


Figura II.3.5.1 - Fluxo gerado pela rotação em oposição do diretor

Devido ao "back-flow" a viscosidade transversal passa a ser um parâmetro importante no tempo característico para a resposta do sistema à ação do campo aplicado, e não mais únicamente a viscosidade torcional γ. Ou seja, o sistema passa a ter uma viscosidade efetiva, que é menor que a viscosidade torcional γ, a qual é a responsável pela diminuição do tempo característico para a formação da textura periódica em comparação com o tempo de formação da textura puramente torcional (tipo "twist"). A textura periódica uma vez formada, acaba relaxando para uma orientação uniforme ($\vec{n}$ // $\vec{H}$), segundo uma dependência temporal inversamente proporcional ao campo magnético, que como medimos experimentalmente é da ordem de dias para $H \leq 2\ H_c$. É para esta textura periódica de longa duração que o nosso modelo estático foi aplicado.

Os trabalhos de Franklin Lonberg[13] e George Srajer[16], apresentam medidas da periodicidade versus campo magnético para amostras de p-Metoxibenzilideno-p-butilanilina (MBBA(cristal líquido termotrópico)),e poli γ-benzil-glutamato (PBG(polímero)) + cloreto de metileno e dioxano (como solventes), respectivamente. Se usarmos os valores experimentais por eles obtidos para determinar o valor de K_g/χ_a pela inclinação da reta do gráfico $P^{-2} \times H^2$, não encontramos um resultado compatível com o valor desta grandeza determinado por outros métodos. Isto parece indicar alguns problemas com o nosso modelo estático aproximado, contudo no nosso experimento o valor máximo de intensidade do campo magnético aplicado é da ordem de 1,8 H_c e nos experimentos acima citados, o valor mínimo do campo é da ordem de 6,6 H_c para o caso do MBBA, e $H_{min} \sim 2{,}2\ H_c$ para amostras de PBG. Para valores tão altos de intensidades de campos magnéticos, as medidas realizadas em nosso sistema, mostram um comportamento que não segue a equação linear II.1.8 da seção II.1.3.

A figura II.3.5.2 mostra a dependência de P^{-2} com H^2 para valores de intensidade de campo magnético no intervalo $H_c < H < 11{,}5\ H_c$ para o nosso sistema. Podemos perceber nítidamente nesta figura três comportamentos distintos. A região A corresponde a região linear, a qual está expandida na figura II.3.2.2 e é usada para a determinação de K_g/χ_a. No caso das medidas para o PBG e MBBA, os valores de campo se

situam na região **B** e **C** respectivamente. Ambas regiões não seguem o regime linear proposto em nossa aproximação estática, e portanto não podem ser utilizados para o cálculo de K_g/χ_a. Outro motivo a ser considerado, é que para valores tão altos de campo, o valor da periodicidade da textura decai muito mais ràpidamente, tornando o modelo estático inaplicável.

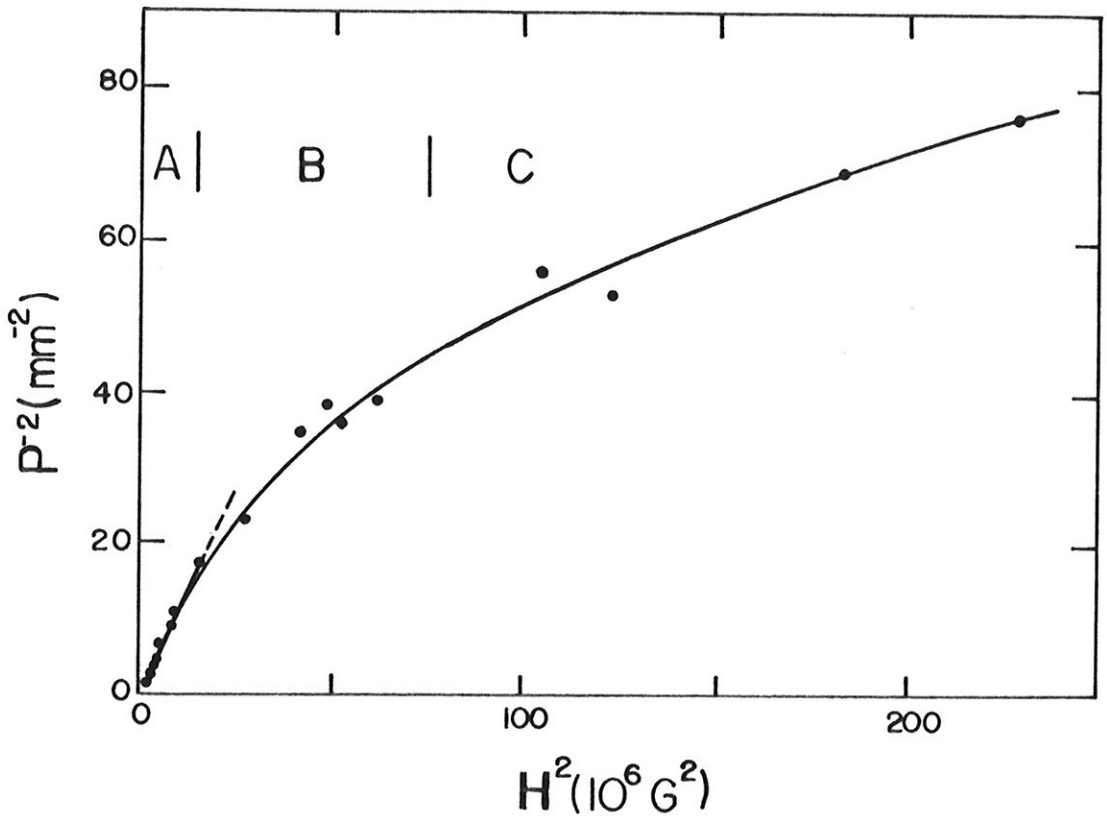


Figura II.3.5.2 - Dependência do inverso do quadrado do passo da textura periódica em função do quadrado do campo magnético. d = 0,2 mm

Valores das grandezas K_3 e χ_a para cristais líquidos liotrópicos na fase calamítica não constam na literatura. Saupe e colaboradores[14,17], mediram estas grandezas para um sistema contendo Cloreto de decil amonia (DACl) na fase nemática discótica e encontraram :

$$5x10^{-7} \text{ dynas} < K_3 < 2x10^{-6} \text{ dynas} \quad \text{e} \quad 2x10^{-9} < \chi_a < 5x10^{-9}$$

onde o menor valor é para temperaturas menores. Os valores para o nosso sistema ($K_3 = 1,2 \times 10^{-6}$ dynas e $\chi_a = 8 \times 10^{-9}$) são ligeiramente maiores que aqueles, mas os componentes e a própria fase são diferentes, não permitindo assim uma comparação além da ordem de grandeza.

II.4 - BIBLIOGRAFIA

1 - P.G. de Gennes, The Physics of Liquid Crystals (Clarendon, Oxford,1975)

2 - F.C. Frank, Disc. Far. Society, 215,19 (1958)

3 - V. Frederisckz e V. Zolina, Trans. Faraday Soc.,29,919 (1933)

4 - F.A. Tourinho, Tese de Doutoramento (1988)

5 - F. Brochard e P.G. de Gennes, J. Phys. (Paris), 31,691 (1970)

6 - A.M. Figueiredo Neto e M.M.F. Saba, Phys. Rev.A., 34,3483 (1986)

7 - L. Liebert e A. Martinet, J. Phys. (Paris), 40,363 (1979)

8 - R.W. Chantrell, J. Popplewell e S.W. Charles, IEEE Trans. Magn. , 14,975 (1978)

9 - E.E. Wahlstrom, Cristalografia Óptica (Ao Livro Técnico S.A., Rio de Janeiro, 1969)

10 - R. Kaiser e G. Miskolczy, J. Appl. Phys. , 41,1064 (1970)

11 - F. Lonberg e R.B. Meyer, Phys. Rev. Lett. , 55,718 (1985)

12 - P.Pieranski, F. Brochard e E. Guyon, J. Phys. (Paris), 34, 35 (1973)

13 - H.Gruler, T.J.Scheffer e G.Meier, Z. Naturforsch, 27a, 966(1972)

14 - T.Haven, D.Armitage e A.Saupe, J.Chem. Phys.,75,352 (1981)

15 - F. Lonberg, S. Fraden, A.J. Hurd e R.B. Meyer, Phys. Rev. Lett., 52,21 (1984)

16 - G.Srajer, S.Fraden e R.B.Meyer, Phys. Rev. A, 39, 9 (1989)

17 - M. Stefanov e A. Saupe, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 108,309 (1984)

III - ESTUDO DA BIAXIALIDADE INDUZIDA POR UM CAMPO QUIRAL

III.1 - TEORIA

III.1.1 - INTRODUÇÃO

Modificações no parâmetro de ordem orientacional de um CLN podem ser provocadas por campos externos (elétrico ou magnético) e podem ser observados pela alteração dos índices de refração. Esta alteração dos índices causa uma mudança na textura do CLN vista entre polarizadores cruzados. As modificações introduzidas pelo campo externo no parâmetro de ordem são devidas essencialmente a interação do mesmo com os modos de orientação coletivos[1]. Isto produz um efeito muito maior que nos líquidos isotrópicos normais (líquidos que não possuem fase de cristal líquido), onde o campo aplicado interage somente com as moléculas individuais. No caso de um CLN, dependendo da orientação relativa entre o campo e o diretor $\vec{n}$, o campo aplicado induz uma birrefrigência[2] ou biaxialidade[3] nas amostras, a qual é possível de ser medida.

A biaxialidade induzida também pode aparecer quando dopamos uma amostra de CLN com moléculas quirais, produzindo a fase colestérica (ver seção I.2). Cada molécula quiral adicionada ao CLN provoca uma distorção de longo alcance no diretor $\vec{n}$, de modo semelhante ao caso do campo elétrico

criado por uma carga elétrica, no caso eletrostático[1]. O efeito global da dopagem pelas moléculas quirais produz a fase colestérica e dizemos normalmente que elas produzem um campo quiral que introduz o eixo helicoidal da fase. O eixo helicoidal introduz diferenças entre as direções perpendiculares ao diretor $\vec{n}$ e deste modo temos uma biaxialidade intrínseca presente nos cristais líquidos colestéricos. Priest e Lubensky[4] estimaram o parâmetro de ordem biaxial resultante do efeito da colesterização ($\zeta \sim \langle \mathrm{sen}^2\theta \cos 2\varphi \rangle$, φ e θ sendo os ângulos de Euler de um sistema fixo nas moléculas com respeito ao sistema de laboratório) como sendo : $\zeta \sim q^2 l^2 = 10^{-4}$, onde l é o comprimento molecular e $q = 2\pi/P$, onde P é o passo do colestérico. Verificações experimentais desta biaxialidade foram feitas primeiramente em cristais líquidos termotrópicos por Yaniv[5] e outros, usando experimentos de ressonância magnética nuclear, mas os valores encontrados foram aproximadamente 10^3 vezes maiores que os previstos por Priest. Lin-Liu e Lee[6] analisaram estes resultados experimentais com um modelo de campo médio, mas não conseguiram explicar a diferença dos resultados teóricos com os experimentais. Isto mostra que a questão da biaxialidade induzida por um campo quiral permanece aberta e será o assunto de estudo desta parte do trabalho.

Para estudar esta biaxialidade induzida realizamos medidas interferométricas na vizinhança da transição de fase colestérica uniaxial discótica - colestérica biaxial (Ch_D-Ch_B)

em cristais líquidos liotrópicos. Próximo à transição, a biaxialidade induzida cresce consideravelmente, o que permite a realização de medidas com maior precisão.

III.1.2 - TEORIA DE LANDAU-de GENNES PARA A TRANSIÇÃO Ch_D -Ch_B

Uma fase colestérica comporta-se localmente como uma fase nemática[1]. No caso da existência de uma fase nemática biaxial, o parâmetro de ordem tensorial $Q_{\alpha\beta}$ da fase colestérica correspondente é dado por[7] :

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{3}{2} S \left(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta}\right) - \frac{1}{2} \zeta \left[m_\alpha m_\beta - (\vec{n} \times \vec{m})_\alpha \cdot (\vec{n} \times \vec{m})_\beta\right]$$

onde $\vec{m}$, $(\vec{n} \times \vec{m})$ e $\vec{n}$ são os auto-vetores ortogonais de $Q_{\alpha\beta}$ correspondentes aos auto-valores

$$Q_{xx} = -\frac{1}{2}(S + \zeta) \quad , \quad Q_{yy} = -\frac{1}{2}(S - \zeta) \quad , \quad Q_{zz} = S$$

Neste caso o eixo z do sistema do laboratório coincide com o auto-vetor $\vec{n}$ (diretor da fase nemática uniaxial). S é o parâmetro de ordem usual de um CLN uniaxial ($S = \langle P_2(\cos\theta)\rangle$) e ζ é o parâmetro de ordem específico da fase biaxial ($\zeta = \langle \mathrm{sen}^2\theta \cos 2\varphi\rangle$) anteriormente definido (ver seção III.1.1).

De acordo com a teoria de Landau-de Gennes, a densidade

de energia livre pode ser expandida em função dos invariantes do parâmetro de ordem tensorial $Q_{\alpha\beta}$ e também dos invariantes de suas derivadas espaciais (gradientes de $Q_{\alpha\beta}$). Considerando aproximação de primeira ordem, a contribuição dos invariantes dos gradientes para a densidade de energia livre é dada por[8] :

$$F_{\square} = L_o \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} Q_{\alpha\delta} \nabla_\gamma Q_{\beta\delta} + \frac{1}{2} L_1 \nabla_\alpha Q_{\beta\gamma} \nabla_\alpha Q_{\beta\gamma} + \frac{1}{2} L_2 \nabla_\alpha Q_{\alpha\beta} \nabla_\gamma Q_{\gamma\beta} \qquad \text{(III.1.2.1)}$$

$\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}$ é o tensor anti-simétrico de Levi-Civita, e o primeiro termo é específico da fase colestérica.

Para a fase colestérica biaxial (Ch_B) foi mostrado experimentalmente[9] que o eixo helicoidal está ao longo do eixo x, associado ao menor auto-valor de $Q_{\alpha\beta}$. Nesta configuração colestérica as componentes dos auto-vetores são dadas por :

$$n_x = 0 \quad \therefore \quad n_y = \text{sen}\omega(x) \quad \therefore \quad n_z = \cos\omega(x)$$

$$m_x = 1 \quad \therefore \quad m_y = 0 \quad \therefore \quad m_z = 0$$

$$(\vec{n} \times \vec{m})_x = 0 \quad \therefore \quad (\vec{n} \times \vec{m})_y = \cos\omega(x) \quad \therefore \quad (\vec{n} \times \vec{m})_z = -\,\text{sen}\omega(x)$$

As componentes do tensor $Q_{\alpha\beta}$ cujos gradientes não são nulos são :

$$\partial_x Q_{yy} = \text{sen}\omega(x)\cos\omega(x)\frac{\partial\omega(x)}{\partial x}\,[3S - \zeta]$$

$$\partial_x Q_{zz} = \text{sen}\omega(x)\cos\omega(x)\frac{\partial\omega(x)}{\partial x}\,[3S + \zeta]$$

$$\partial_x Q_{yz} = \partial_x Q_{zy} = (\cos^2\omega(x) - \operatorname{sen}^2\omega(x))\frac{\partial\omega(x)}{\partial x}\cdot\frac{1}{2}\,[3S - \zeta] =$$

$$= (Q_{zz} - Q_{yy})\,\frac{\partial\omega(x)}{\partial x}$$

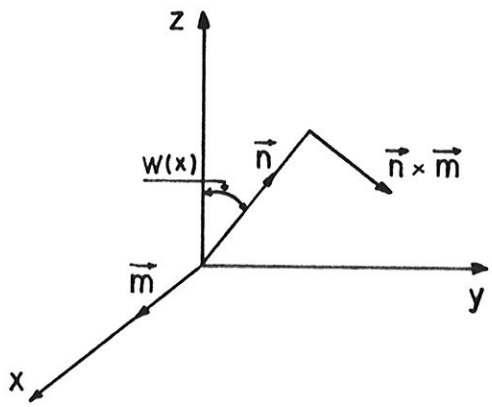


Figura III.1.2.1 - Representação espacial dos auto-vetores para uma fase colestérica com o eixo helicoidal ao longo do eixo x.

Em virtude da densidade de energia livre não depender da posição local do diretor $\vec{n}$ da fase nemática uniaxial, podemos considerar $\omega(x) = 0$ para simplificar os cálculos, resultando sòmente duas componentes não nulas de $\nabla_\alpha Q_{\alpha\beta}$ as quais são :

$$\partial_x Q_{yz} = \partial_x Q_{zy} = (Q_{zz} - Q_{yy})\,\frac{\partial\omega(x)}{\partial x} = \frac{1}{2}\,[3S - \zeta]\frac{\partial\omega(x)}{\partial x}$$

Substituindo esta expressão na equação III.1.2.1, resulta :

$$F_{\square} = L_1(Q_{zz} - Q_{yy})^2\;\left[\left(\frac{\partial\omega(x)}{\partial x} - q\right)^2 - q^2\right]$$

onde $q = -\dfrac{L_o}{2L_1}$.

Em termos do ângulo $\omega(x)$ do colestérico, esta energia é mínima para $\partial\omega(x)/\partial x = q$, ou $\omega(x) = q.x + \omega_o$, o que indica o correto "enrolamento" da fase colestérica. Vemos também que $q = 2\pi/P$, onde P é o passo do colestérico. Em resumo, para a configuração colestérica que estamos considerando, temos :

$$F_{\square} = -\frac{L_1}{4} q^2(3S - \zeta)^2 = -\frac{L_1 q^2}{4}(9S^2 - 6S\zeta + \zeta^2) \qquad \text{(III.1.2.2)}$$

Os termos na expansão de Landau-de Gennes dependentes dos invariantes do parâmetro de ordem $Q_{\alpha\beta}$, podem ser escritos como[7] :

$$F_{INV} = \alpha(S) + \beta(S)\zeta^2 + \gamma(S)\zeta^4$$

Em virtude do parâmetro de ordem biaxial ζ, introduzido pelo campo quiral, governar a natureza da transição $Ch_D - Ch_B$, podemos escrever a expressão final da densidade de energia livre na forma usual da expressão de Landau, como função apenas do parâmetro ζ :

$$F = F_{INV} + F_{\square} = \frac{1}{2}\alpha(T)\zeta^2 + \frac{1}{4}b\zeta^4 - cq^2\zeta \qquad \text{(III.1.2.3)}$$

onde $\alpha(T) = \alpha_o(T - T_c)$, sendo T_c a temperatura de transição $Ch_D - Ch_B$ e α_o uma constante. O termo $(-cq^2\zeta)$ é derivado da expressão III.1.2.2 onde o termo ζ^2 é muito menor que $6S\zeta$.

O sinal negativo é devido ao fato desté termo corresponder a uma diminuição da energia livre do sistema, pois o agente quiral (representado por q^2 na expressão) causa o aparecimento de um estado mais ordenado.

Da expressão III.1.2.3 tiramos o comportamento do parâmetro ζ na transição, a saber:

a) se o termo $\frac{1}{4}\, b\zeta^4$ for muito menor que os demais, ou seja se $|T - T_c| >> |\alpha_o|^{-1}\, b^{1/3}\, c^{2/3}\, q^{4/3}$ a minimização da energia fornece:

$$\frac{\partial F}{\partial \zeta} = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \zeta = \frac{c^2 q}{\alpha_o (T - T_c)}$$

Esta expressão indica que ζ tende a divergir na transição.

b) quando $T \sim T_c$ o termo $\alpha(T)\zeta^2$ na equação III.1.2.3 tende a zero e neste caso a minimização de energia fornece :

$$\frac{\partial F}{\partial \zeta} = 0 \qquad \Rightarrow \qquad \zeta = \left(\frac{c q^2}{b} \right)^{1/3} \qquad \text{(III.1.2.4)}$$

Resumindo, ζ cresce ao se aproximar da transição mas em $T = T_c$ satura-se e atinge seu máximo valor dado pela equação III.1.2.4. É este aumento do parâmetro de ordem na transição que nos permite realizar medidas com maior precisão.

III.1.3 - DEFINIÇÃO DE UM PARÂMETRO DE ORDEM - MEDIDAS DE INTENSIDADE DE LUZ

Quando temos uma fase nemática uniaxial orientada segundo o eixo *z* (figura III.1.3.1), os eixos *1* e *2* do elipsóide do cristal líquido são equivalentes e a birrefrigência da fase é dada por : $\Delta n = n_3 - n_1 = n_3 - n_2$. Quando colesterizamos esta fase nemática uniaxial, ela passa a ter simetria biaxial e neste caso os três índices principais de refração são diferentes ($n_1 \neq n_2 \neq n_3$). O eixo do colestérico introduz uma birrefrigência entre as direções *1* e *2* dada por : $\delta n = n_1 - n_2$.

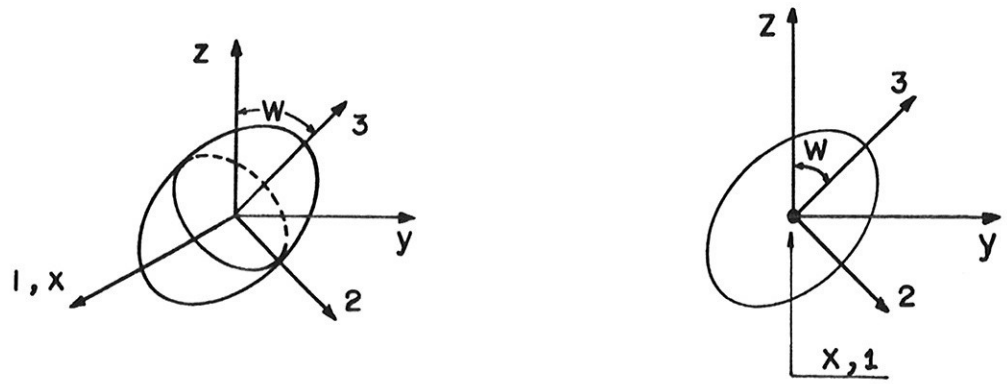


Figura III.1.3.1 - Orientação espacial dos eixos *1*, *2*, *3* do elipsóide do cristal líquido em relação aos eixos x, y, z do sistema do laboratório.

Em acordo com a geometria da figura III.1.3.1, quando um feixe de luz monocromática atravessa o cristal segundo o eixo z, o mesmo é dividido duplamente no interior do cristal, com suas velocidades de propagação dadas por[10] :

$$v_p'^2 = v_x^2 = v_1^2$$

$$v_p'^2 = v_y^2 = v_2^2 \cos^2\omega(x) + v_3^2 \operatorname{sen}^2\omega(x)$$

Reescrevendo estas expressões em termos dos índices principais de refração, temos :

$$n_x = n_1 \quad \therefore \quad \frac{1}{n_y^2} = \frac{1}{n_2^2}\cos^2\omega(x) + \frac{1}{n_3^2}\operatorname{sen}^2\omega(x) \qquad \text{(III.1.3.1)}$$

Utilizando as expressões de Δn e δn e o fato de seus valores para cristais líquidos liotrópicos serem da ordem de 10^{-3}, temos:

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

$$\left(\frac{n_1}{n_3}\right)^2 = \left(\frac{n_1}{n_1+\Delta n}\right)^2 \cong 1 - 2\frac{\Delta n}{n_1}$$

Substituindo estas equações na equação III.1.3.1 e rearranjando os termos, temos :

$$n_y \cong n_1 + \delta n + (\Delta n - \delta n)\operatorname{sen}^2\omega(x)$$

Deste modo a birrefrigência do sistema entre as direções x e y é dada por :

$$n_y - n_x = \delta n + (\Delta n - \delta n)\,\mathrm{sen}^2\omega(x) \qquad \text{(III.1.3.2)}$$

A diferença de fase φ associada a esta birrefrigência é :

$$\varphi = \frac{2\pi d}{\lambda}(n_y - n_x) \qquad \text{(III.1.3.3)}$$

onde d é a espessura da amostra de cristal líquido e λ é o comprimento de onda da luz.

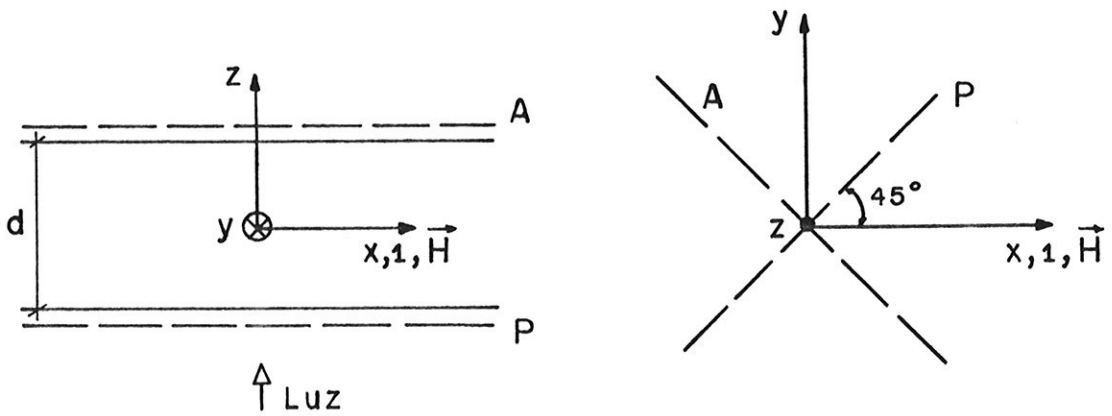


Figura III.1.3.2 - Geometria do experimento

Em um experimento com a geometria da figura III.1.3.2, a intensidade de luz normalizada que atravessa o sistema é dada por:

$$I = \frac{1}{2}(1 - \cos\varphi) \qquad \text{(III.1.3.4)}$$

Na fase colestérica Ch_D , distante da transição, $\delta n \sim 0$ e resulta das equações III.1.3.2 e III.1.3.4 :

$$\frac{2\pi d}{\lambda} \Delta n \, \mathrm{sen}^2\omega(x) = \mathrm{arc}\cos(1 - 2I) \qquad \text{(III.1.3.5)}$$

Esta expressão é a base para a determinação experimental de Δn a partir das medidas de I como função da posição do ângulo do colestérico ($\omega(x)$).

A determinação do parâmetro δn, que fornece a biaxialidade induzida pelo agente quiral, é feita medindo a intensidade de luz na posição do eixo x em que $\omega(x) = 0$, pois neste caso resulta :

$$I = \frac{1}{2}(1 - \cos\varphi) = \frac{1}{2}(1 - \cos\frac{2\pi d}{\lambda}\delta n) \qquad \text{e}$$

$$\delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \mathrm{arc\ sen}(I^{1/2}) \qquad \text{(III.1.3.6)}$$

O acoplamento entre o parâmetro de ordem da fase biaxial ζ e as birrefrigências é feito através da normalização $\zeta = \frac{\delta n}{\Delta n}$.

III.2 - EXPERIMENTAL

III.2.1 - DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras utilizadas foram extraídas da mistura de laurato de potássio (KL), 1-decanol (DeOH) e água (H_2O) em diferentes concentrações. A procedência destes compostos está mencionada na seção II.2.1. Para a colesterização usamos três tipos de agentes quirais : 1-N-lauroil-alaninato de potássio (l-LAK),o qual foi sintetizado no laboratório de Química do Departamento de Física Experimental do IFUSP; sulfato de brucina heptahidratado (BS),de procedência da Fluka com 98% de pureza e d-octanol com 99% de pureza de procedência da Aldrich.

A preparação das amostras seguiu o procedimento descrito na seção II.2.1. Uma pequena quantidade de ferrofluido (ver seção II.1.4) foi adicionada a todas as amostras para permitir o seu alinhamento através o uso de um campo magnético de baixa intensidade (H ~ 100 Gauss). As porcentagens em peso dos diferentes componentes para as diversas amostras estudadas, estão discriminadas na tabela III.2.1.1.

T A B E L A I I I. 2. 1. 1

amostra	porcentagem em peso %					
	KL	DeOH	H_2O	BS	l-LAK	d-octanol
d-octanol	25,99	5,79	66,66	–	–	1,56
l-LAK1	28,56	6,99	64,16	–	0,29	–
l-LAK2	28,17	7,20	64,13	–	0,49	–
l-LAK3	28,24	7,05	64,16	–	0,54	–
l-LAK4	26,30	7,14	65,53	–	1,03	–
BS1	28,58	7,12	63,96	0,34	–	–
BS2	29,59	6,89	62,79	0,73	–	–
BS3	29,29	6,95	62,76	1,00	–	–
BS4	29,35	6,76	62,88	1,01	–	–
BS5	29,21	6,95	62,58	1,28	–	–
BS6	29,13	6,91	62,42	1,54	–	–
BS7	28,36	6,57	62,59	2,49	–	–
BS8	28,66	6,48	61,76	3,10	–	–

Como porta-amostras usamos capilares de 0,2 mm de espessura da Vitrodynamics Corp., os quais não foram submetidos a nenhum tratamento de limpeza. O preenchimento dos mesmos com as amostras de cristal líquido, era feito por sucção. A vedação das extremidades foi feita com parafilme. Um determinado capilar com amostra não foi utilizado para

medidas, após decorridas 40 horas de sua preparação. O alinhamento das amostras era feito na fase Ch_D por ação de um campo magnético produzido por pequenos imãs permanentes (H ~ 100 Gauss), por um período aproximado de 12 horas.

III.2.2 - MEDIDAS DE INTENSIDADE DE LUZ

As figuras III.2.2.1 e III.2.2.2 mostram o arranjo experimental para a determinação das medidas de intensidade de luz. Os polarizadores P_1 e P_2 estão cruzados e colocados à 45° da direção definida pelo campo magnético $\vec{H}$ (eixo 1,x).

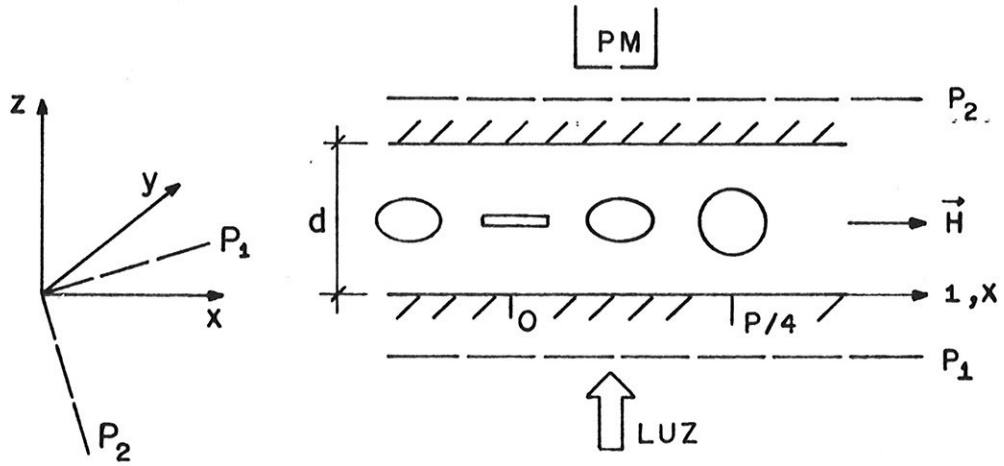


Figura III.2.2.1 - Arranjo experimental. As micelas na fase colestérica Ch_D são representadas por barras, elipses ou círculos de acordo com sua orientação helicoidal em torno do eixo 1,x.

A imagem da textura da amostra é focalizada no plano de uma fenda estreita (~ 0,1 mm), colocada paralelamente às linhas escuras da amostra (ver detalhe na figura III.2.2.2). A fenda é acoplada a um parafuso micrométrico, e pode ser deslocada perpendicularmente aos planos colestéricos (linhas escuras vistas na textura). A fotomultiplicadora (PM) colocada na saída da fenda e acoplada a um nanovoltímetro, mede a intensidade de luz que atravessa o sistema. Um filtro de interferência é usado para a monocromatização da luz (λ = 5460 Å). A montagem experimental também permite a observação da amostra pelas oculares normais do microscópio.

Inicialmente a intensidade de luz é medida na fase Ch_D, distante da temperatura de transição de fase Ch_D-Ch_B (~ 2°C da transição), em função da distância x da região homeotrópica (posição 0 sobre o eixo 1,x na figura III.2.2.1). Esta medida permite a determinação da birrefrigência $\Delta n = n_3 - n_1$, definida na seção III.1.3, bem como o passo (P) da hélice da amostra colestérica. Para a obtenção do parâmetro δn (ver seção III.1.3), referente a biaxialidade induzida pelo campo quiral, a fenda é posicionada sobre a franja homeotrópica e a intensidade de luz é medida em função da temperatura. As medidas são feitas com temperaturas crescentes e decrescentes, respectivamente. Para evitar possíveis erros devido a pequena mudança de posição da franja homeotrópica com o tempo, uma varredura da fenda sobre a mesma era feita, de tal modo que a leitura da intensidade sempre corresponde a um mínimo.

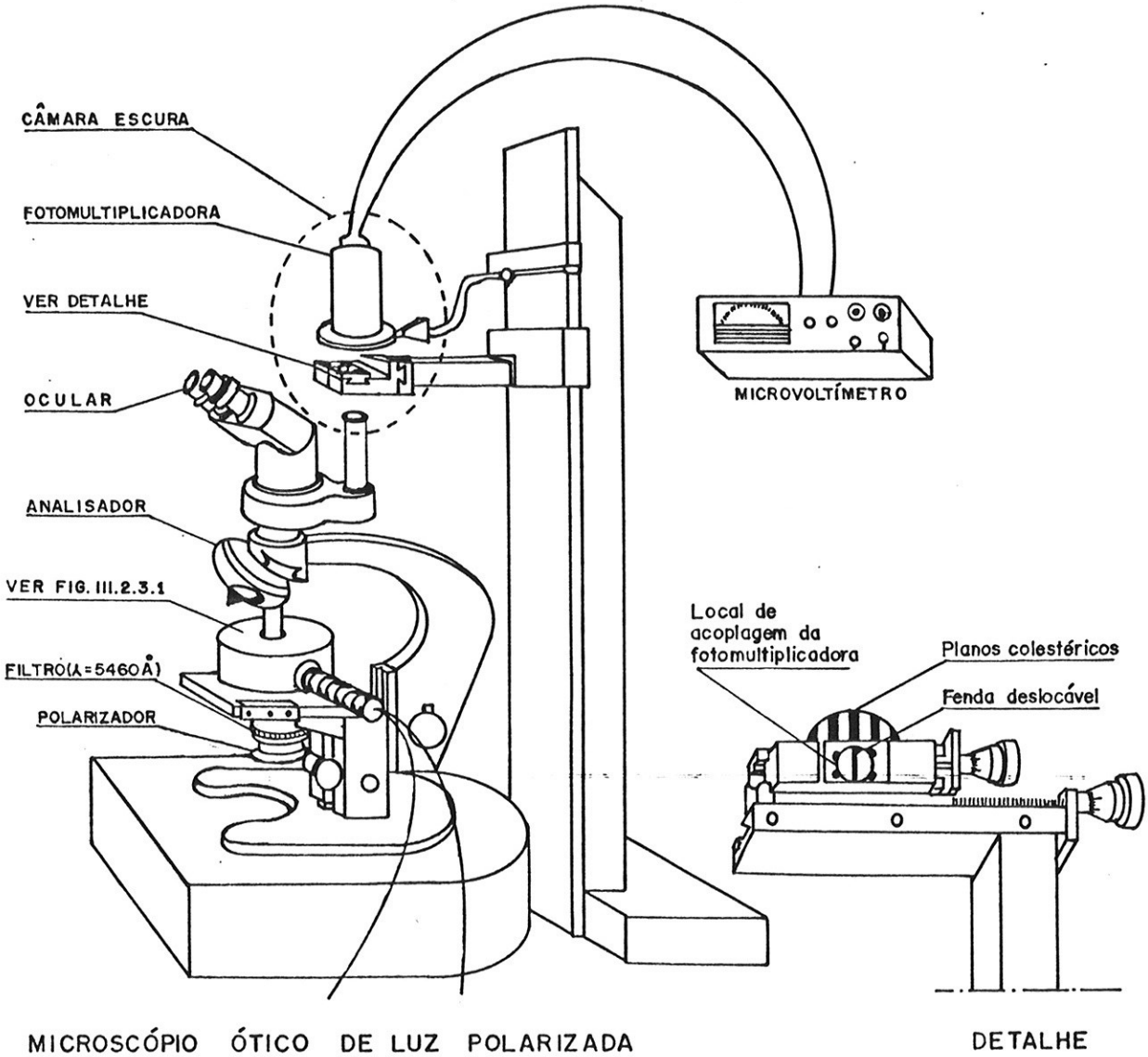


Figura III.2.2.2 - Arranjo experimental para medidas de intensidade de luz

III.2.3 - CONTROLE DE TEMPERATURA

As medidas foram realizadas com os porta-amostra colocados no interior de um dispositivo termostatizado, onde a temperatura era controlada com uma precisão de 0,01 °C. A figura III.2.3.1 mostra um esquema deste dispositivo. Basicamente ele é composto de dois compartimentos. Um externo onde circula água, a qual é controlada com uma precisão de 0,2 °C e um interno onde está localizado uma resistência de aquecimento e um sensor de platina que estão acoplados ao controlador de centésimos de graus. Na parte interna também existe uma depressão onde o porta-amostra é colocado.

O controlador de centésimos de graus é do tipo integral-diferencial e foi projetado e construido na oficina eletrônica do Departamento de Física Experimental do IFUSP.

As medidas de intensidade de luz demoravam aproximadamente 1,30 horas e neste intervalo de tempo, para uma temperatura constante, a variação de temperatura não ultrapassava 0,01 °C. Para as medidas da intensidade de luz em função da temperatura, as variações eram feitas em intervalos de 2 minutos com um passo de 0,01 °C.

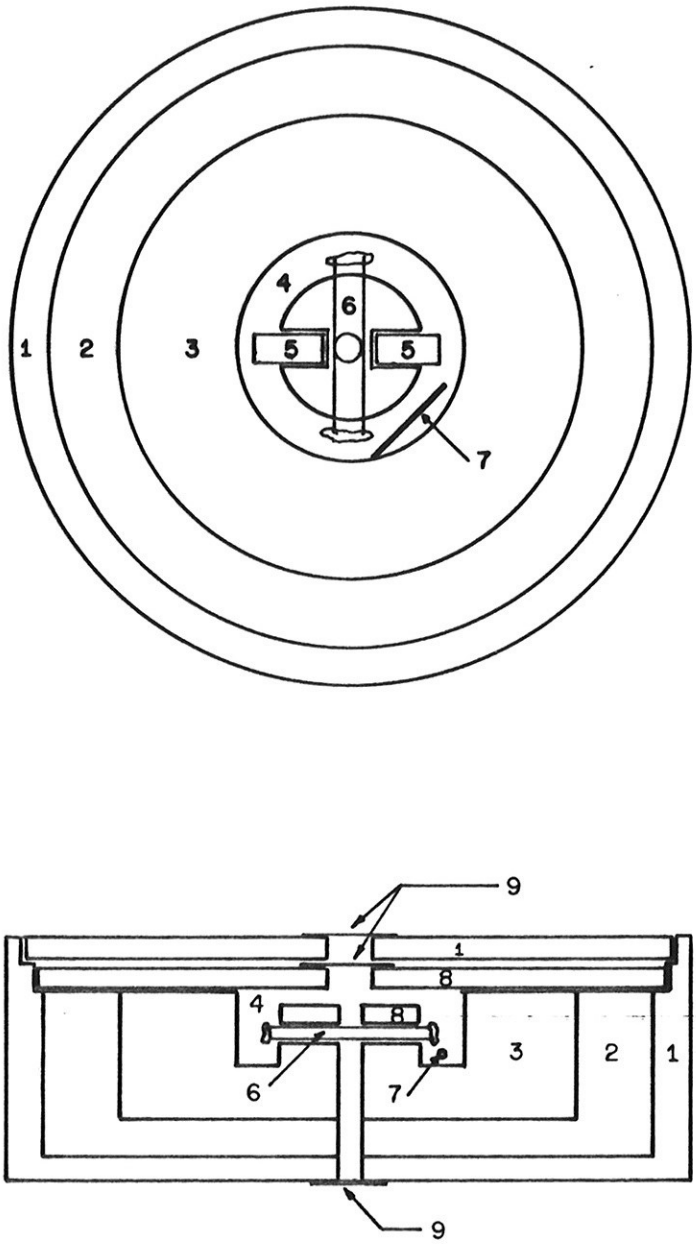


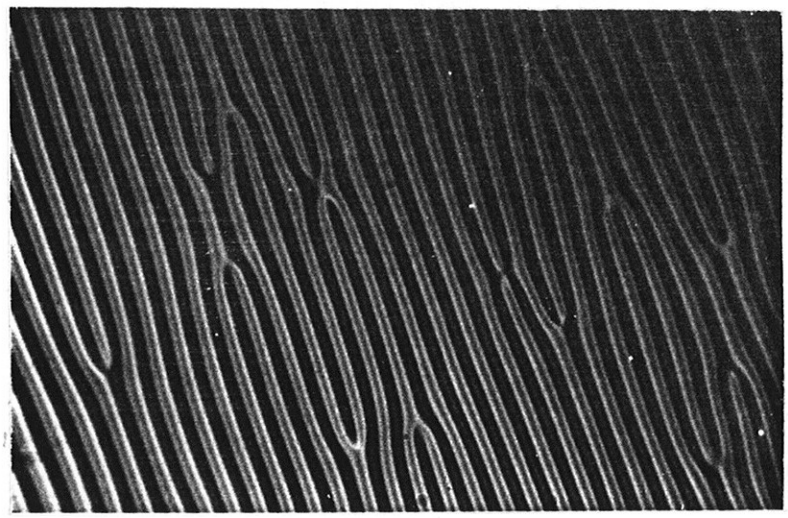
Figura III.2.3.1 - DISPOSITIVO TERMOSTATIZADO

1 - Isolante térmico ; 2 - Água circulante ; 3 - Resistência de aquecimento ; 4 - Parte rebaixada ; 5 - Imãs ; 6 - Capilar 7 - Sensor de platina ; 8 - Cobertura metálica ; 9 - Janelas de vidro

III.3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.3.1 - RESULTADOS

A textura de uma amostra colestérica alinhada na fase Ch_D (figura III.3.1.1), apresenta linhas bem definidas, as quais correspondem aos planos colestéricos. Em particular, as linhas escuras um pouco espessas, correspondem a região dos planos colestéricos homeotrópicamente orientados.



80μm

Figura III.3.1.1- Amostra alinhada de cristal líquido liotrópico colestérico na fase Ch_D.

Quando a amostra transita para a fase Ch_B, a região homeotrópica desaparece (ver figura III.3.1.2) devido ao aumento da biaxialidade nesta fase.

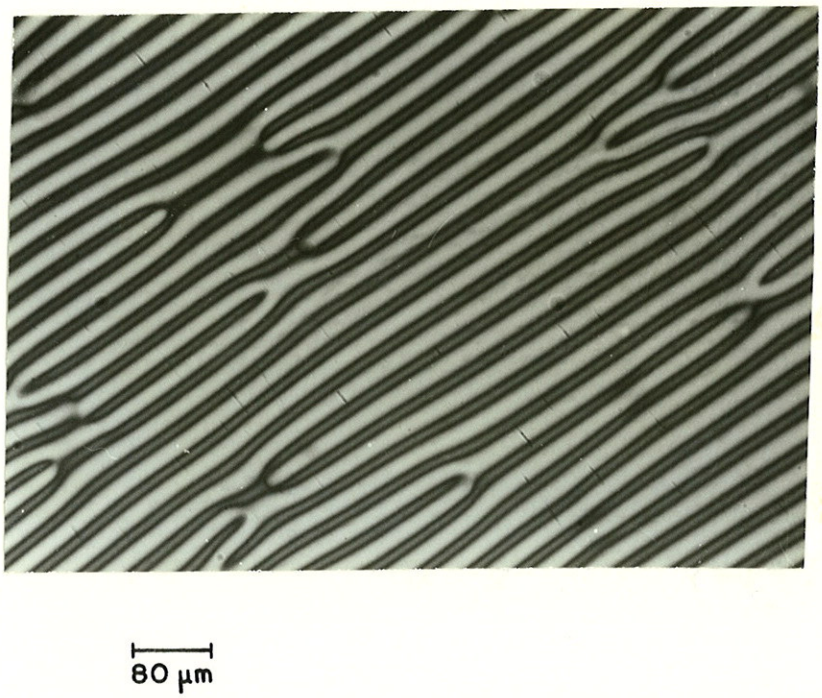


Figura III.3.1.2 - Amostra alinhada de cristal líquido liotrópico colestérico na fase Ch_B.

Após o alinhamento de uma determinada amostra, a intensidade de luz (I_M) era medida em função da posição das franjas de interferência da textura na fase Ch_D. A tabela

III.3.1.1 e o gráfico da figura III.3.1.3 mostram os resultados para um conjunto de medidas da amostra BS4 (ver tabela III.2.1.1) que será identificada como amostra BS4(c). Na tabela III.3.1.1, NDM representa o número de divisões do parafuso micrométrico, que a posteriori foi calibrado em função do comprimento em mm.

T A B E L A III.3.1.1

NDM	I_M (unids. arbs.	NDM	I_M (unids. arb.)	NDM	I_M (unids. arbs.)
8	52,0 ± 0,5	16	77,0	28	114 ± 5
10	18,0	17	108 ± 5	30	106
11	15,0	18	125	32	56,0 ± 0,5
11,5	14,0	19	125	34	23,0
12	15,0	20	115	36	17,0
13	21,0	22	80,0 ± 0,5	37	16,0
14	33,0	24	64,0	38	25,0
15	54,0	26	83,0	40	42,0

A posição dos máximos de intensidade luz, obtidos do gráfico da figura III.3.1.3, permite a determinação de Δn. A intensidade de luz normalizada I, anteriormente definida (ver seção III.1.3), é obtida através da seguinte normalização :

$$I = \frac{I_M - I_{min}}{I_{MAX} - I_{min}}$$

onde I_M é a intensidade de luz medida em unidades arbitrárias, e I_{MAX}(I_{min}) é o seu valor máximo (mínimo).

De acordo com esta normalização e com o uso da equação III.1.3.5, quando $I_M = I_{MAX}$, temos a seguinte igualdade :

$$\frac{2\pi d}{\lambda} \Delta n \, \mathrm{sen}^2 \omega(x) = \pi$$

de onde resulta: $$\Delta n = \frac{\lambda}{2d \, \mathrm{sen}^2 \frac{2\pi x}{P}}$$

Para determinar a birrefrigência associada à biaxialidade induzida pelo campo quiral ($\delta n = n_1 - n_2$), as medidas de intensidade de luz, são feitas na posição homeotrópica da textura da amostra (posição $x = 0$ μm da figura III.3.1.3) em função da temperatura.

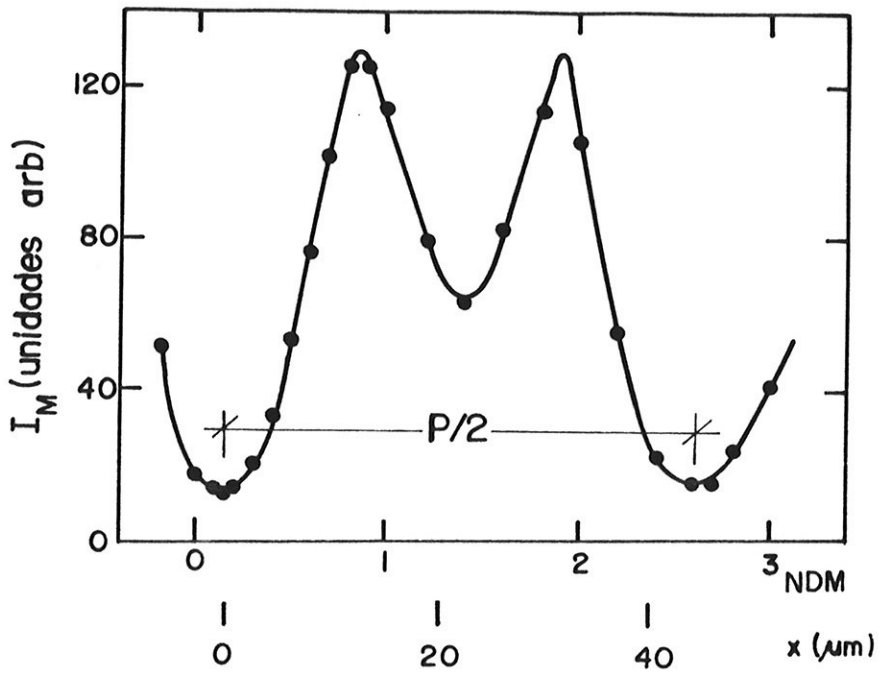


Figura III.3.1.3 - Intensidade de luz em função da distância x da franja homeotrópica, na fase Ch_D. Amostra BS4(c)

Os resultados para a amostra BS4(c) estão na tabela III.3.1.2, onde também estão incluidos os valores de δn, calculados com o uso da equação III.1.3.6, e o quadrado do parâmetro de ordem biaxial $\zeta = \delta n/\Delta n$. A primeira coluna de I_M na tabela III.3.1.2 corresponde às medidas de intensidade de luz feitas com o aumento da temperatura e a segunda coluna com a diminuição da mesma.

TABELA III. 3. 1. 2

$T \pm 0,01$ (°C)	$I_M \pm 0,5$ (u. arbs.)	$I_M \pm 0,5$ (u. arbs.)	$\delta n \times 10^4$	$\zeta^2 \times 10^2$
13,77	13,0	13,0	0	0
13,78	13,0	—	0	0
13,79	13,0	13,0	0	0
13,80	13,0	—	0	0
13,81	13,0	13,0	0	0
13,82	13,5	—	$0,6 \pm 0,4$	$0,07 \pm 0,09$
13,83	14,0	15,0	$1,0 \pm 0,3$	$0,19 \pm 0,12$
13,84	16,0	—	$1,4 \pm 0,3$	$0,37 \pm 0,19$
13,85	25,0	26,0	$2,9 \pm 0,4$	$1,6 \pm 0,6$
13,86	34,0	—	$3,8 \pm 0,5$	$2,8 \pm 1,1$
13,87	41,0	39,5	$4,4 \pm 0,5$	$3,7 \pm 1,3$
13,88	47,0	—	$5,0 \pm 0,6$	$4,7 \pm 1,7$
13,89	52,0	49,0	$5,3 \pm 0,7$	$5,2 \pm 2,0$
13,90	59,0	58,0	$5,9 \pm 0,8$	$6,5 \pm 2,5$

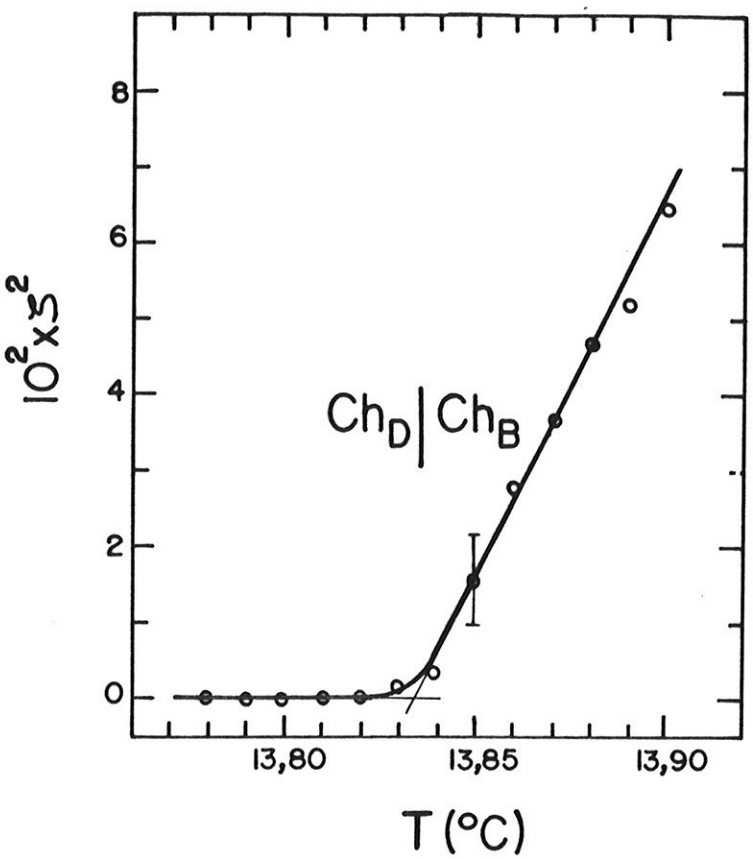


Figura III.3.1.4 - Quadrado do parâmetro de ordem biaxial (ζ) como função da temperatura. Amostra BS4(c).

Na figura anterior a linha sólida representa um ajuste para ζ^2, obtido da minimização da equação III.1.2.3 com seus coeficientes ajustados. A curva mostra dois comportamentos assintóticos distantes da temperatura de transição $T = T_c$:

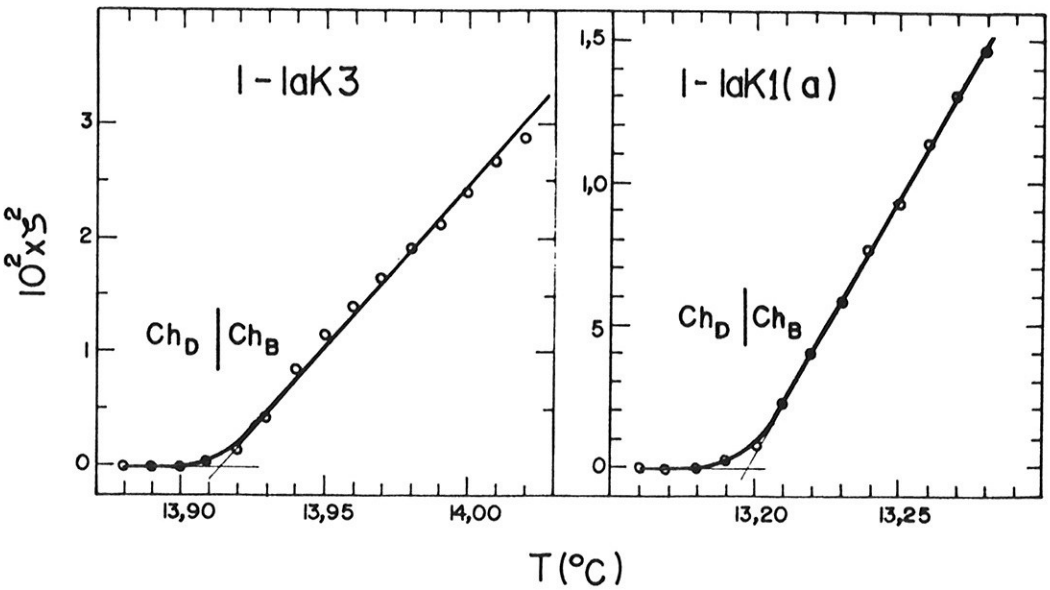
a) $\zeta = 0$ na fase Ch_D

b) $\zeta^2 = -\frac{a_o}{b}(T - T_c)$ na fase Ch_B.

A região linear permite a obtenção do parâmetro $|a_o|/b$.

Quando $T = T_c$, obtemos diretamente o parâmetro $(cq^2)/b$, através o uso da equação III.1.2.4.

O procedimento usado para o cálculo dos parâmetros da amostra BS4(c) é o mesmo para as demais amostras e a tabela III.3.1.3 mostra os resultados obtidos. Em particular, os gráficos das figuras que vem a seguir mostram o comportamento do quadrado do parâmetro de ordem biaxial (ζ^2) em função da temperatura para todas as amostras estudadas.



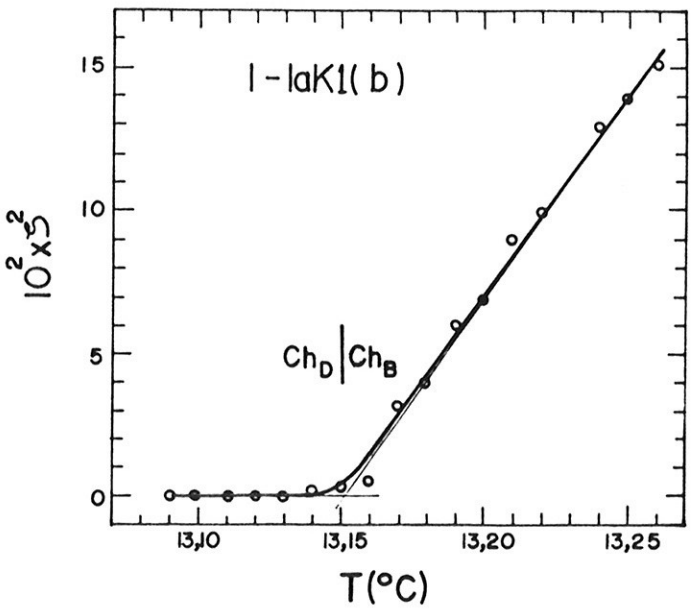


Figura III.3.1.5 - Quadrado do parâmetro de ordem biaxial (ζ) como função da temperatura. Amostras 1-lak3, 1-lak1(a), 1-lak1(b)

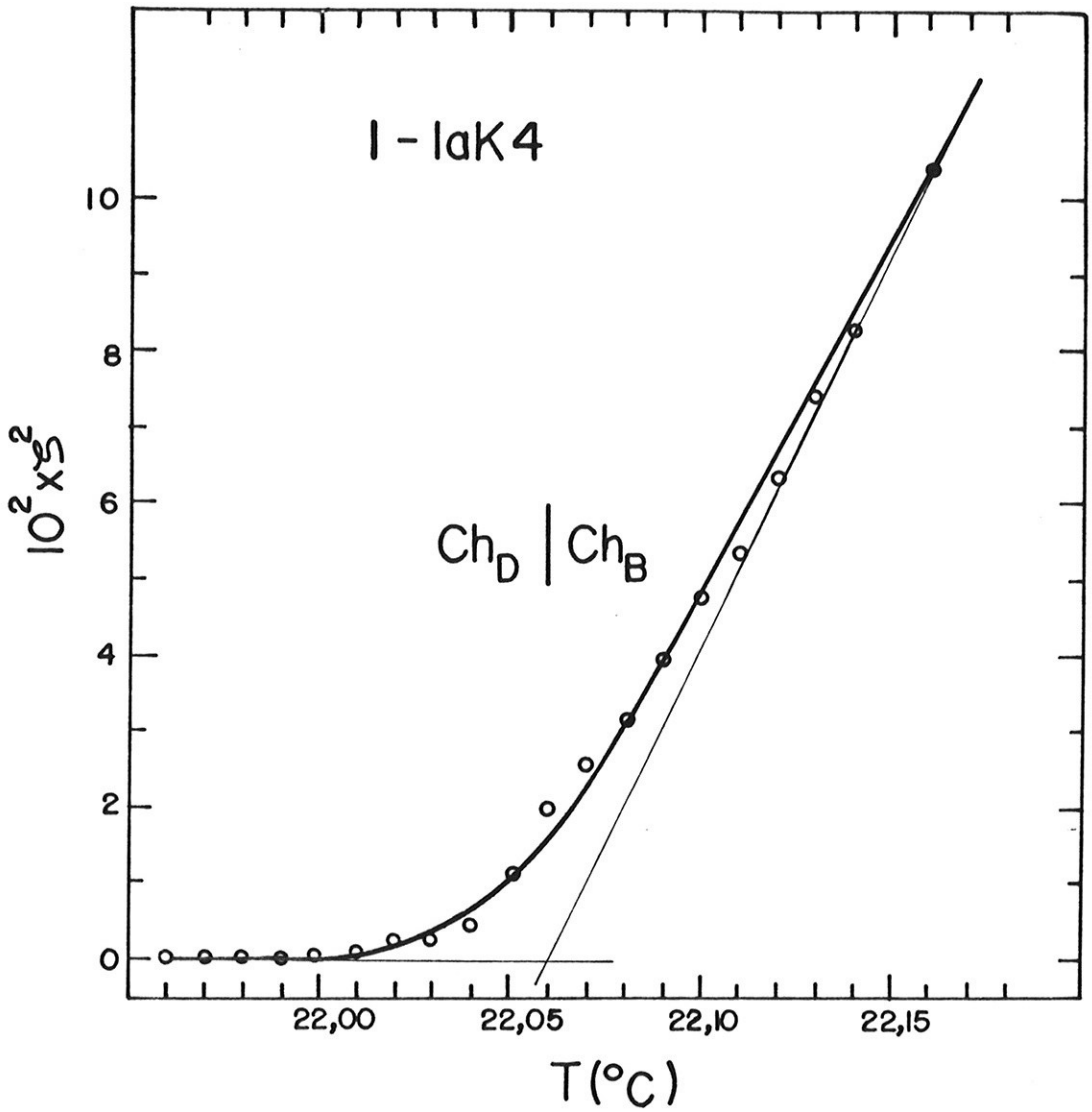


Figura III.3.1.6 - Quadrado do parâmetro de ordem biaxial (ξ) como função da temperatura. Amostra 1-lak4

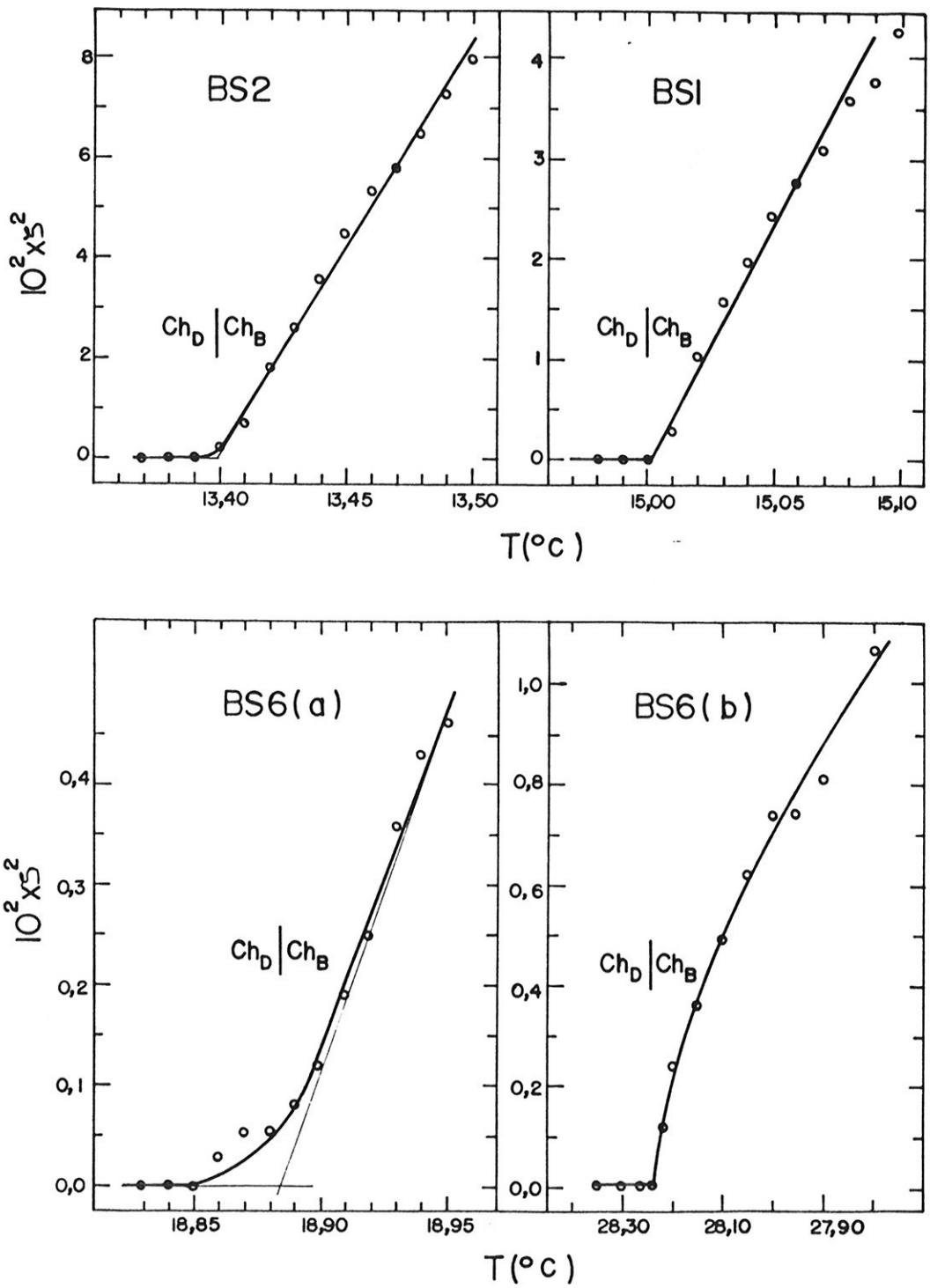


Figura III.3.1.7 - Quadrado do parâmetro de ordem biaxial (ξ) como função da temperatura. Amostras BS2, BS1, BS6(a), BS6(b)

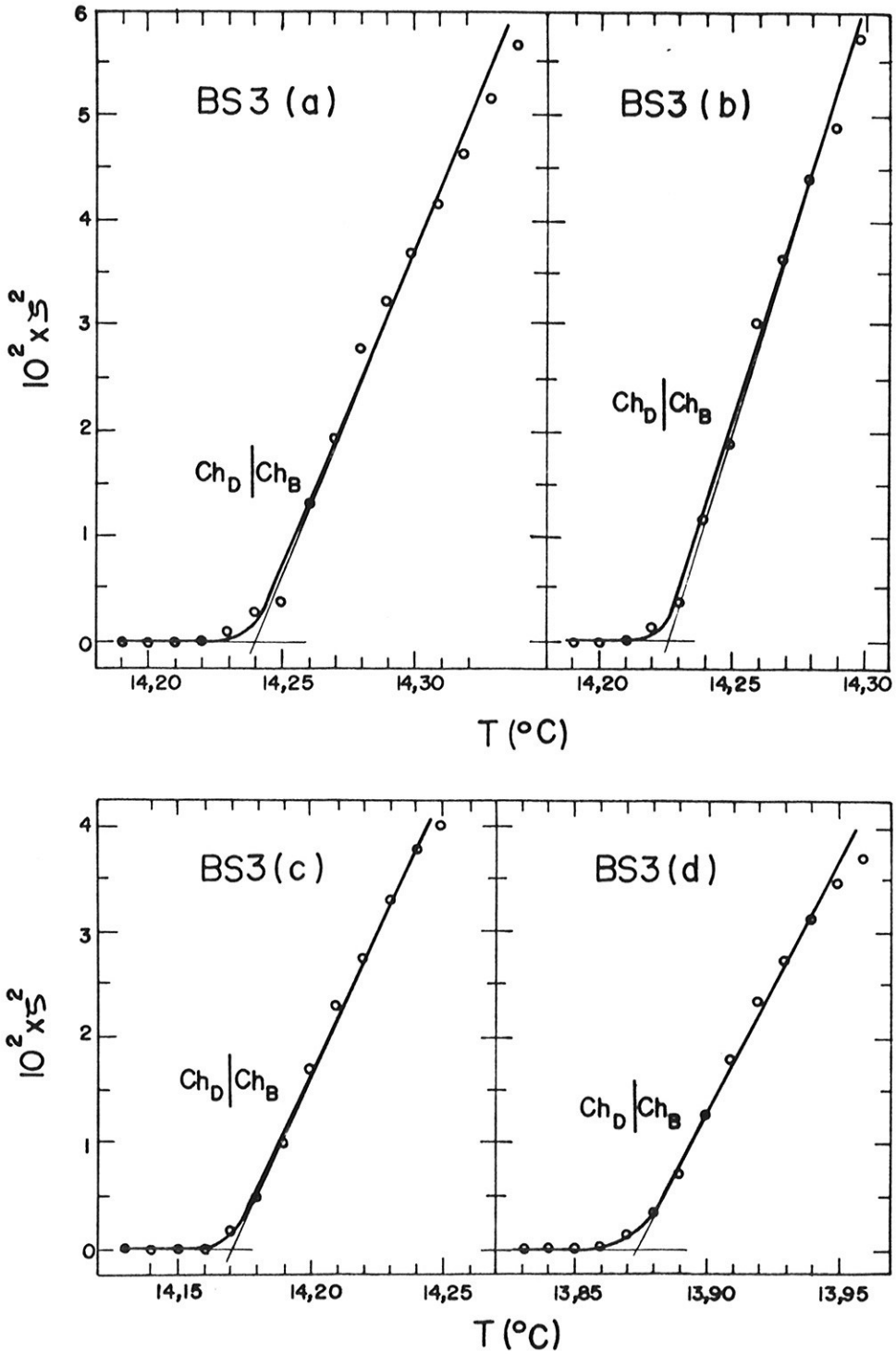


Figura III.3.1.8- Quadrado do parâmetro de ordem biaxial (ξ) como função da temperatura. Amostras BS3(a), BS3(b), BS3(c), BS3(d)

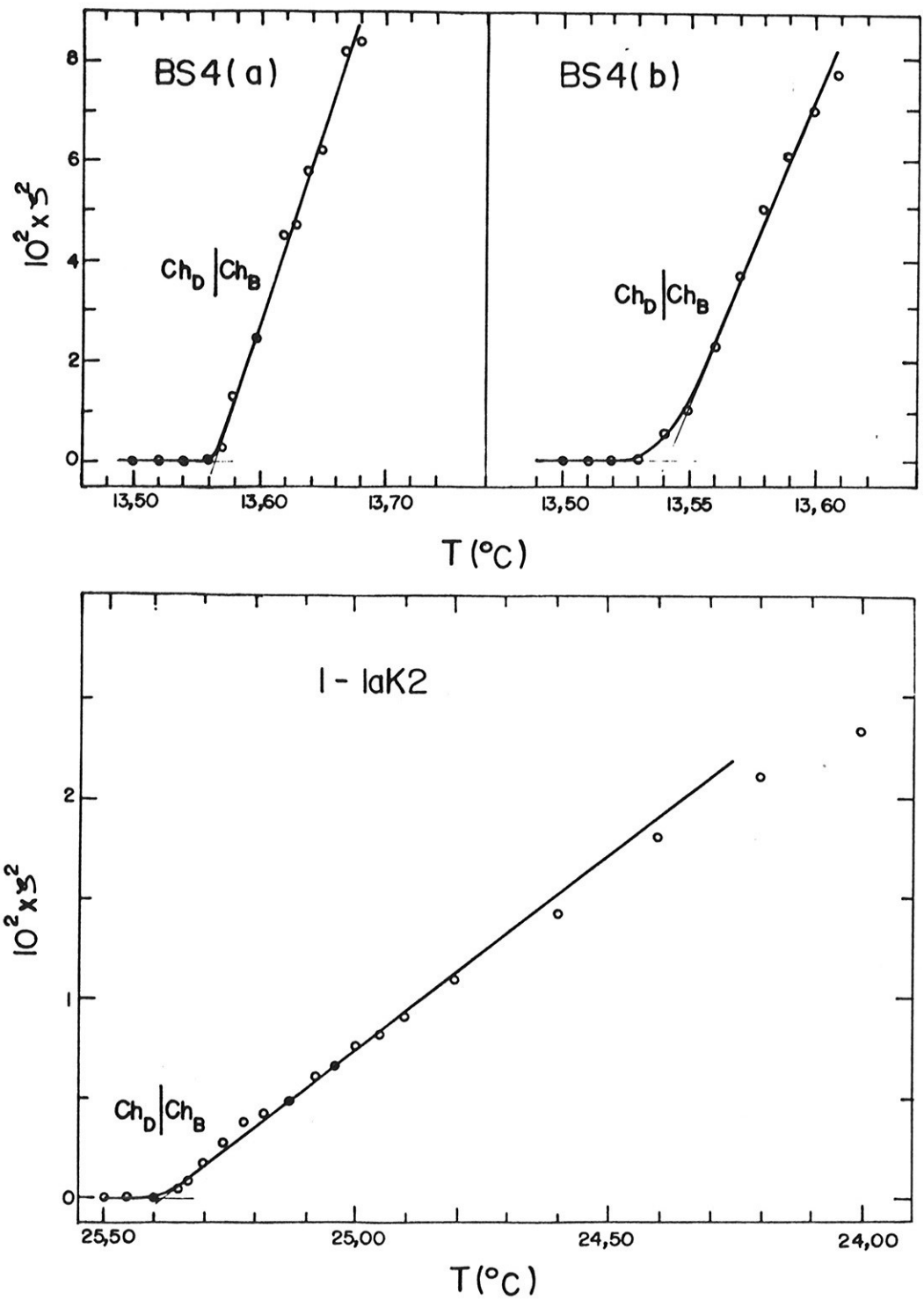


Figura III.3.1.9 - Quadrado do parâmetro de ordem biaxial (ζ) como função da temperatura. Amostras BS4(a), BS4(b), 1-lak2

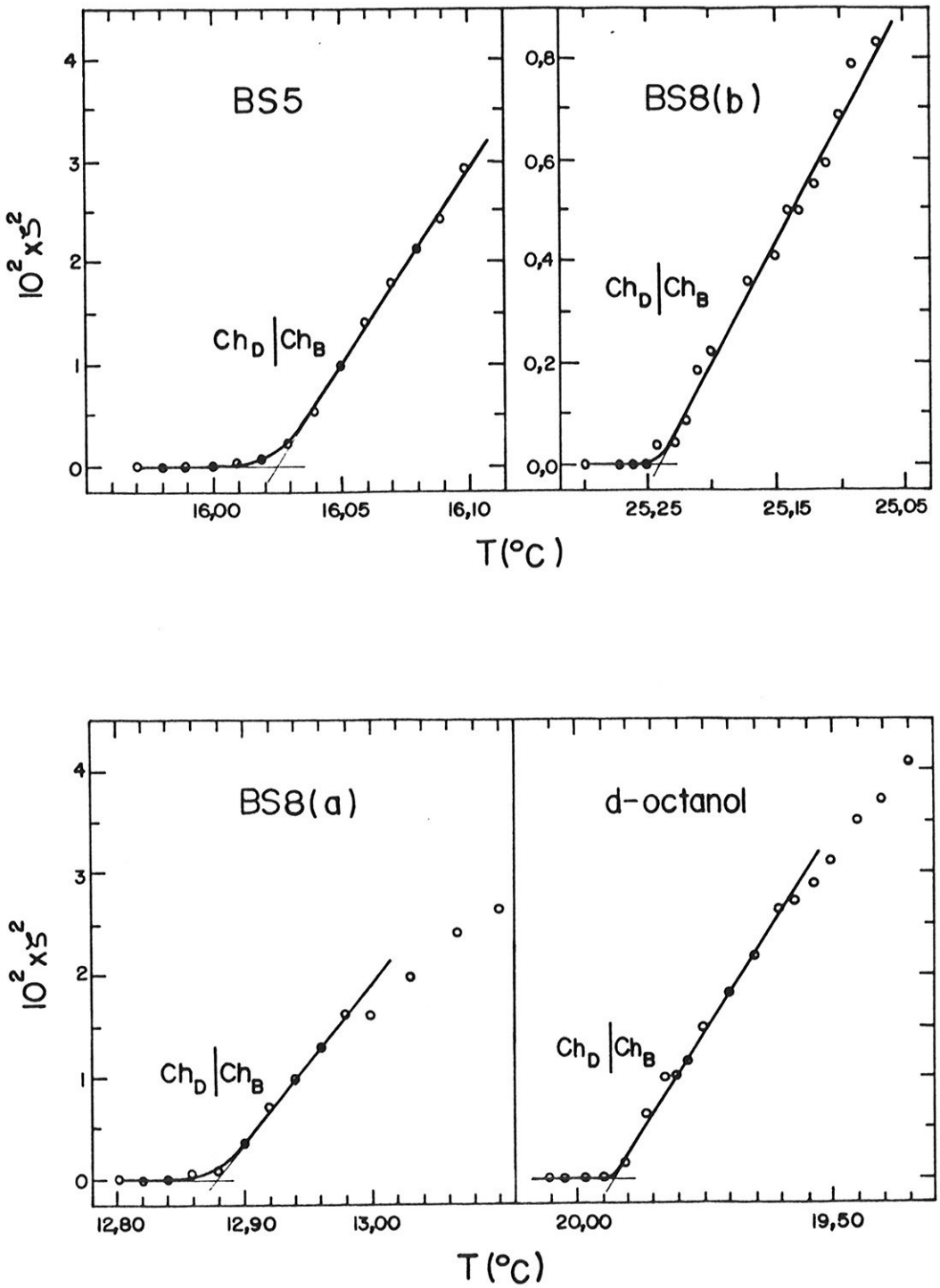


Figura III.3.1.10 - Quadrado do parâmetro de ordem biaxial (ξ) como função da temperatura. Amostras BS5, BS8(b), BS8(a), d-octanol

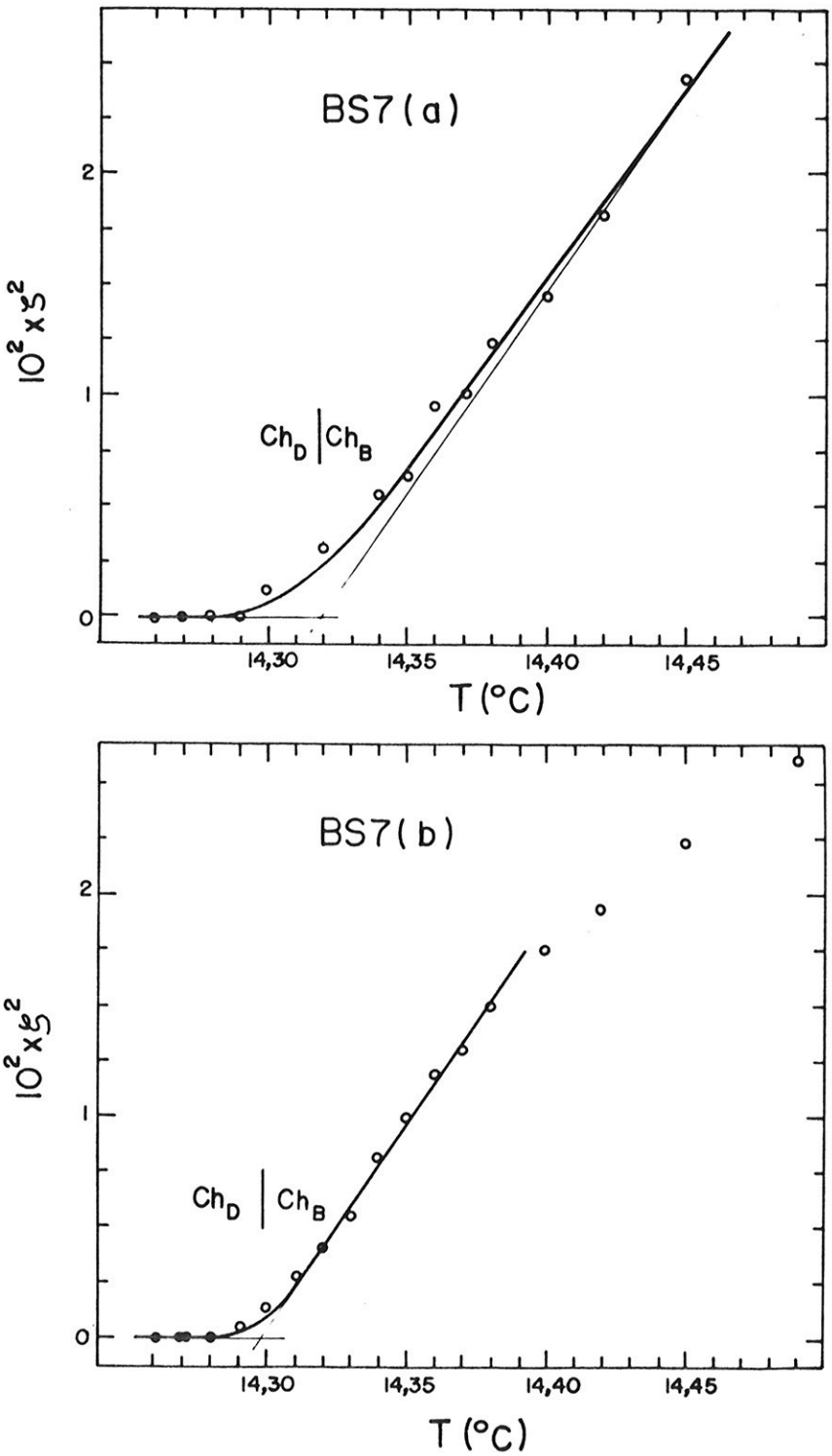


Figura III.3.1.11 - Quadrado do parâmetro de ordem biaxial (ξ) como função da temperatura. Amostras BS7(a), BS7(b)

TABELA III. 3. 1. 5

amostra	T_c (°C) ± 0,01	P (μm) ± 5%	$10^3 \Delta n$ ± 15%	$10^4 \frac{cq^2}{b}$	$\frac{\lvert\alpha_o\rvert}{b}$ (°K^{-1})	$10^{-3} \frac{cq^2}{\lvert\alpha_o\rvert}$
d-octanol	Ch_B 19,93 Ch_D	280	2,6	0,0±0,3	0,06±0,02	0,0±0,5
l-LAK1(a)	Ch_D 13,20 Ch_B	310	1,9	4 ± 3	1,8 ± 0,6	0,22±0,17
l-LAK1(b)	Ch_D 13,15 Ch_B	310	2,1	1,6±1,1	1,4 ± 0,4	0,11±0,08
l-LAK2	Ch_B 25,38 Ch_D	127	4,6	0,0±0,1	0,02±0,01	0,0±0,4
l-LAK3	Ch_D 13,91 Ch_B	112	2,7	0,3±0,2	0,3 ± 0,1	0,10±0,08
l-LAK4	Ch_D 22,06 Ch_B	60	1,7	20 ± 14	1,4 ± 0,4	1,4±1,2
BS1	Ch_D 15,00 Ch_B	420	2,1	0,0±0,3	0,5 ± 0,2	0,00±0,06
BS2	Ch_D 13,40 Ch_B	94	2,6	0,0±0,3	0,8 ± 0,3	0,00±0,04
BS3(a)	Ch_D 14,24 Ch_B	85	2,6	0,9±0,7	0,6 ± 0,2	0,15±0,13
BS3(b)	Ch_D 14,23 Ch_B	85	2,4	0,6±0,4	0,7 ± 0,3	0,09±0,07
BS3(c)	Ch_D 14,17 Ch_B	85	2,7	0,4±0,3	0,5 ± 0,2	0,08±0,07
BS3(d)	Ch_D 13,87 Ch_B	85	3,2	0,9±0,7	0,5 ± 0,2	0,18±0,14
BS4(a)	Ch_D 13,56 Ch_B	87	2,5	0,0±0,6	0,6 ± 0,2	0,0±0,1
BS4(b)	Ch_D 13,54 Ch_B	87	2,3	3 ± 2	1,0 ± 0,3	0,30±0,22
BS4(c)	Ch_D 13,83 Ch_B	87	2,3	1,3±0,9	1,0 ± 0,3	0,13±0,10
BS5	Ch_D 16,03 Ch_B	90	3,2	0,7±0,5	0,4 ± 0,2	0,18±0,14
BS6(a)	Ch_D 18,88 Ch_B	123	3,9	0,02±0,01	0,07±0,03	0,29±0,23
BS6(b)	Ch_B 28,24 Ch_D	100	3,3	0,0±0,1	0,03±0,01	0,0±0,4
BS7(a)	Ch_D 14,32 Ch_B	60	4,3	1,1±0,7	0,18±0,06	0,6±0,5
BS7(b)	Ch_D 14,30 Ch_B	60	4,3	0,3±0,2	0,19±0,07	0,16±0,14
BS8(a)	Ch_D 12,88 Ch_B	52	5,0	0,4±0,3	0,16±0,06	0,25±0,20
BS8(b)	Ch_B 25,24 Ch_D	50	3,8	0,00±0,03	0,05±0,02	0,00±0,06

O gráfico da figura III.3.1.12 mostra os valores de $(cq^2)/|\alpha_o|$ em função de q^2. Os pontos marcados com uma cruz são para as transições reentrantes $Ch_B - Ch_D$ que ocorrem em uma temperatura superior à transição normal $Ch_D - Ch_B$ (ver tabela III.3.1.3). Para as amostras 1-LAK1, BS3, BS4 e BS7 as medidas foram feitas duas ou mais vezes, em intervalos de horas, para verificarmos possíveis alterações nos resultados e a sua repetibilidade.

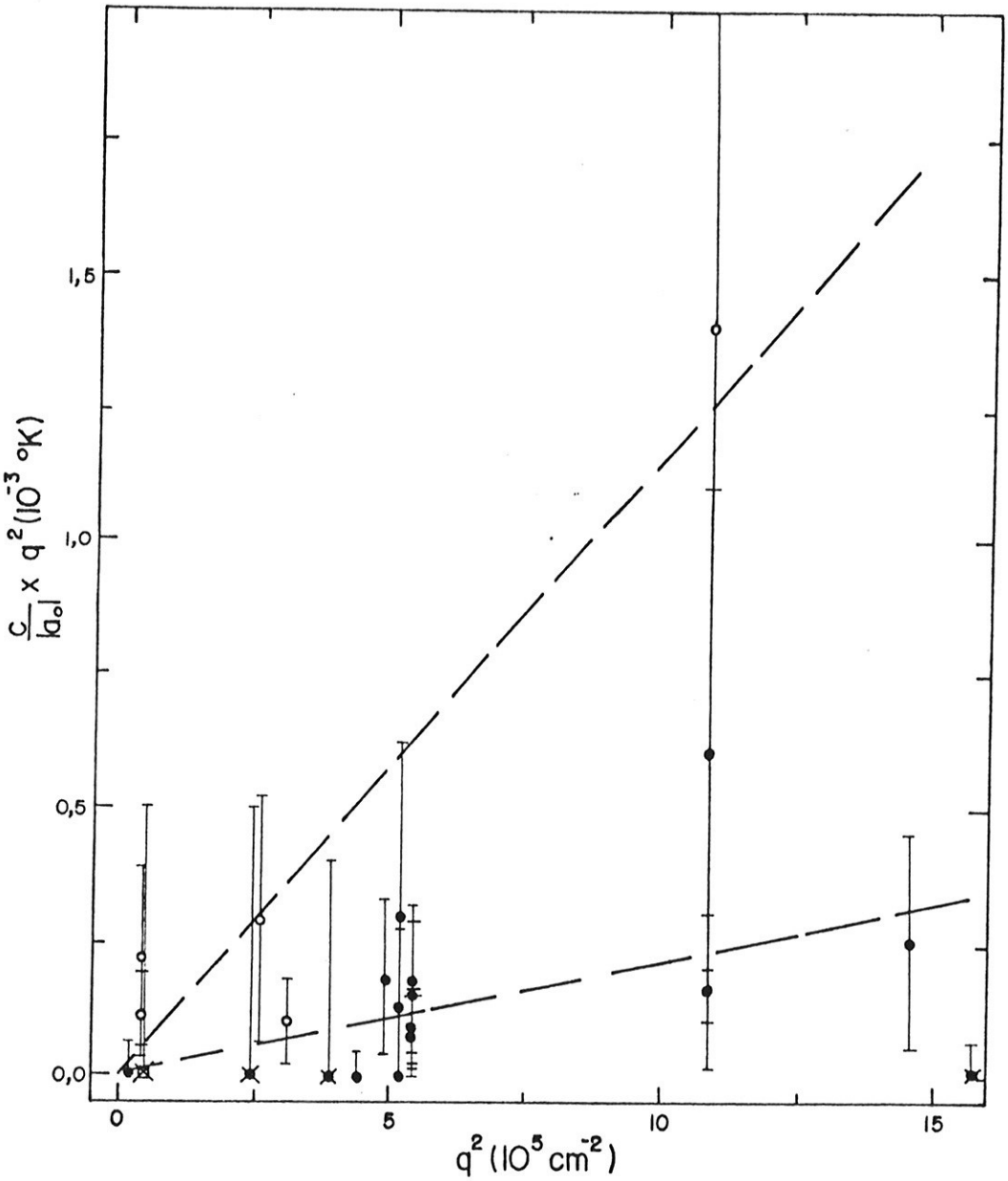


Figura III.3.1.12 - Coeficiente $cq^2/|\alpha_o|$ em função do quadrado do vetor de onda colestérico q^2

o – l-lak ; ● – BS ; □ – d-octanol

III.3.2 - ERROS

O desvio na posição (x) do gráfico da figura III.3.1.3 é dado pela metade de uma divisão do parafuso micrométrico e corresponde a 0,9 μm. O passo (P) das amostras são estimados diretamente dos gráficos da mesma figura. Os pontos na posição correspondentes aos valores máximos de intensidade de luz, no mesmo gráfico, permite encontrar o valor de β. O cálculo do erro em β é obtido pela propagação do erro nas grandezas x e P. Sendo $\beta = (\pi)/(\text{sen}^2\, 2\pi x P^{-1})$ na posição x para o qual a intensidade é máxima, seu desvio é dado por :

$$(\Delta\beta)^2 = \left(\frac{\partial\beta}{\partial x}\right)^2 \cdot \Delta x^2 + \left(\frac{\partial\beta}{\partial P}\right)^2 \cdot \Delta P^2$$

O valor de β é usado para a determinação da birrefrigência Δn e seu respectivo desvio.

$$\Delta n = \frac{\beta\lambda}{2\pi d} \qquad \therefore \qquad d \text{ é a espessura da amostra}$$

$$\Delta(\Delta n)^2 = \left(\frac{\lambda}{2\pi d} \cdot \Delta\beta\right)^2 + \left(\frac{\beta}{2\pi d} \cdot \Delta\lambda\right)^2 + \left(\frac{\beta\lambda}{2\pi d^2} \cdot \Delta d\right)^2$$

A espessura da amostra foi medida através o uso de um microscópio com um desvio de 2%. A parcela $(\lambda\Delta\beta/2\pi d)^2$ é a principal fonte do erro em Δn.

A biaxialidade $\delta n = \lambda \text{ arc sen}(I^{1/2})/\pi d$ tem seu desvio dado por:

$$(\Delta\delta n)^2 = \left(\frac{\partial\delta n}{\partial\lambda}\right)^2 \Delta\lambda^2 + \left(\frac{\partial\delta n}{\partial d}\right)^2 \Delta d^2 + \left(\frac{\partial\delta n}{\partial I}\right)^2 \Delta I^2$$

Neste caso a terceira parcela é a responsável pelo maior fator do erro em δn, sendo aproximadamente 100 vezes superior ao erro das demais parcelas.

No desvio em ζ^2, o erro no fator δn é o responsável pelo maior erro.

O gráfico da figura III.3.2.1 mostra como foram obtidos os desvios nas grandezas $|\alpha_o|/b$ e cq^2/b respectivamente. As retas (a) e (b) são usadas para determinar a estimativa do desvio na inclinação (parâmetro $|\alpha_o|/b$), bem como para o desvio no parâmetro cq^2/b, que é dado pelo valor de ζ^2 quando $T=T_c$, ou seja, quando as retas cortam o eixo da temperatura.

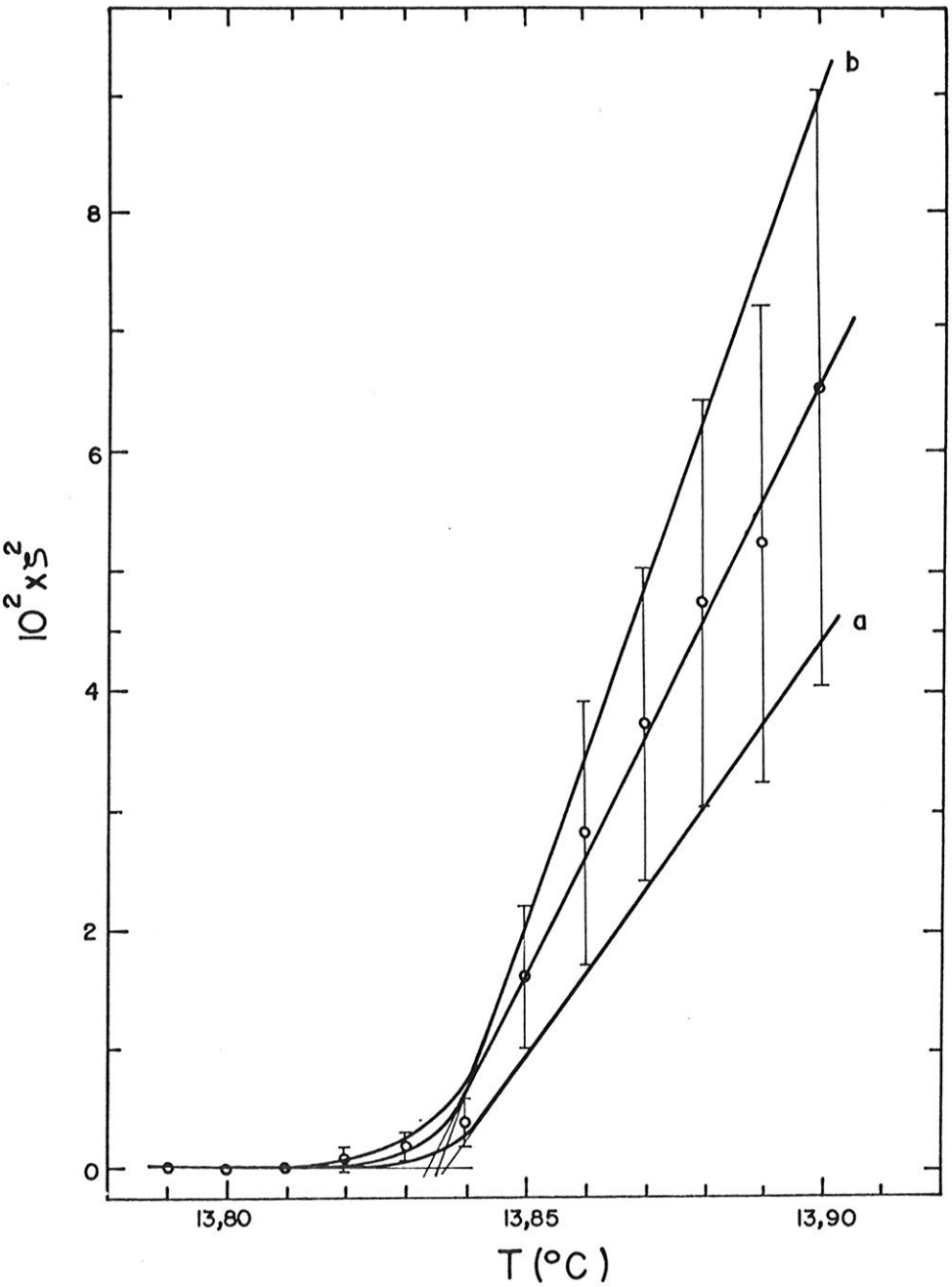


Figura III.3.2.1 - Quadrado do parâmetro de ordem biaxial como função da temperatura. Amostra BS4(c).

III.3.3 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os gráficos de $\zeta^2 \times T$ apresentados na seção anterior, mostram dois comportamentos típicos de ζ distantes da temperatura de transição, a saber :

$\zeta = 0$ na fase Ch_D e $\zeta^2 = \frac{|\alpha_o|}{b} (T - T_C)$ na fase Ch_B.

Próximo da temperatura de transição, ζ^2 apresenta um desvio deste comportamento, o qual é representado nos gráficos, por um arredondamento unindo os dois comportamentos assintóticos. Este desvio é interpretado como sendo a biaxialidade induzida pelo agente quiral. As medidas de $\zeta^2(T)$ contém pontos obtidos com a elevação e decréscimo da temperatura, e não mostram nenhum efeito de histerese, bem como nenhum comportamento que possa caracterizar a transição como sendo de primeira ordem. Na verdade, os gráficos mostram que a transição Ch_D-Ch_B é contínua, mas não de segunda ordem.

Em uma transição de primeira ordem deveria ocorrer uma descontinuidade no parâmetro ζ^2, nos gráficos $\zeta^2 \times T$, pois na temperatura de transição, no caso da transição ser de primeira ordem, temos um salto no parâmetro de ordem. Uma outra característica de uma transição de primeira ordem é o surgimento de um laço de histerese. Quando elevamos a temperatura lentamente, pode ocorrer que a fase em que a amostra se encontra, se estenda além da temperatura de transição propriamente dita, T_C , caracterizando uma fase

meta-estável. Após a transição e invertendo o processo, isto é, abaixando a temperatura, o sistema transita em uma temperatura inferior à T_c. Temos assim um laço de histerese com a elevação e o abaixamento da temperatura.

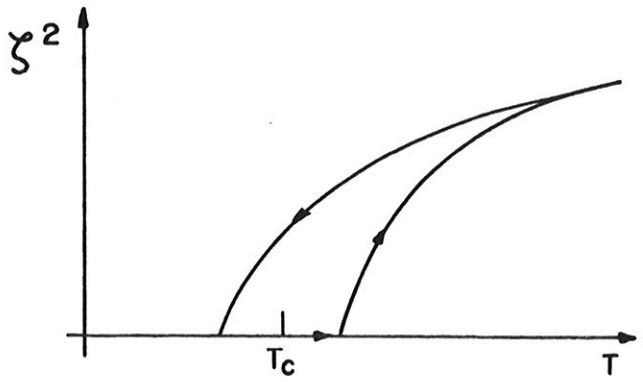


Figura III.3.3.1 - Laço de histerese numa transição de primeira ordem

No caso de uma transição de segunda ordem. temos uma descontinuidade na derivada do parâmetro de ordem, o que nos forneceria um gráfico de $\zeta^2 \times T$ conforme esboçado na figura III.3.3.2.

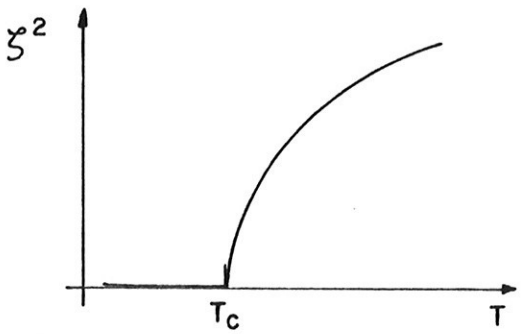


Figura III.3.3.2 - Comportamento do quadrado do parâmetro de ordem numa transição de segunda ordem.

Como a fase colestérica é obtida da fase nemática pela adição de um agente quiral, e sendo a transição de fase N_D-N_B de segunda ordem, podemos dizer que o agente quiral é o responsável pela alteração da natureza da transição de fase. Tal mudança já tinha sido prevista teóricamente por Brand e Pleiner[11], os quais utilizaram considerações de simetria para indicar a natureza da transição.

Do ponto de vista local, as fases Ch_D e Ch_B são biaxiais, pois existem três direções independentes que as caracterizam. Uma delas é definida pelo diretor da fase uniaxial $\vec{n}$, outra pelo eixo do colestérico e a terceira pela direção perpendicular à ambas. Do ponto de vista macroscópico, as fases possuem um único eixo de simetria, dado pelo eixo de colesterização. Em sendo assim, com respeito à simetria, ambas fases são idênticas e podemos ter a sua coexistência numa mesma temperatura (o que caracteriza uma transição de primeira ordem), ou então não definimos transição entre as mesmas, pois ambas são indistinguíveis do ponto de vista já mencionado.

A figura III.3.1.12 mostra os resultados de $(cq^2)/|\alpha_0|$ em função de q^2, para as amostras estudadas. Os pontos marcados com uma cruz são correspondentes às amostras que apresentaram uma sequência de fases do tipo Ch_D-Ch_B-Ch_D, sendo aqueles pontos referentes a transição Ch_B-Ch_D, a qual ocorria em uma temperatura superior. Neste caso, as quatro medidas constantes do gráfico, mostram que o valor do

parâmetro $c/|\alpha_o|$ é nulo, ou devido ao erro na sua determinação, muito pequeno ($\leq 2 \times 10^{-10} cm^2.^oK$).

Os pontos restantes do gráfico são referentes à transição Ch_D-Ch_B. Neste caso, apesar da grande dispersão dos pontos e do erro envolvido, existe uma ligeira indicação que as amostras que possuem um passo menor (maior concentração de agente quiral), tem uma maior biaxialidade induzida, o que é em princípio esperado. Contudo, os dados não permitem concluir que a biaxialidade induzida tenha uma dependência com a natureza do agente quiral. As retas tracejadas no gráfico mencionado, fornecem uma estimativa do valor da grandeza $c/|\alpha_o|$:

$$2 \times 10^{-10}\ cm^2.^oK \leq c/|\alpha_o| \leq 12 \times 10^{-10}\ cm^2.^oK$$

Para efeito de comparação com outros valores da literatura, consideramos o coeficiente da biaxialidade induzida pelo agente quiral como sendo : $c/|\alpha_o| \sim 7 \times 10^{-10} cm^2.^oK$.

Boonbrahm e Saupe[12], estudaram a biaxialidade induzida por campo magnético, na transição N_D-N_B, em uma amostra com a seguinte composição em peso: KL/DeOH/D_2O = 25,92/6,24/68,13 %. A composição desta amostra é similar as que estudamos (ver tabela III.2.1.1). Das suas medidas, deduzimos $\chi_a/|\alpha_o|$ como sendo aproximadamente 10^{-11} unidades cgs. Como estimativa do parâmetro K/χ_a, onde K é o valor da constante elástica, tomamos o valor que consta da seção II.3.3 deste trabalho,

para uma amostra de composição semelhante. Apesar deste valor ser para uma fase calamítica N_C, o seu valor para a fase N_D não deve ser muito diferente. Este valor de K/χ_a também é consistente com outros valores da literatura, conforme anteriormente citado (seção II.3.5), o que reforça a frase anterior.

Com os valores de $\chi_a/|\alpha_o|$ e K/χ_a estimamos o valor do coeficiente $K/|\alpha_o|$ para a transição N_D-N_B como sendo :

$$K/|\alpha_o| \sim 1,5 \times 10^{-9}\ cm^2.\,^oK$$

Uma outra medida de $K/|\alpha_o|$ constante na literatura, para a transição N_D-N_B, obtida de medidas de espalhamento de luz[13], para a amostra cuja composição em peso é : $KL/DeOH/H_2O$ = 25,29/6,24/68,47 , fornece $K/|\alpha_o| \sim 10^{-8}\ cm^2.\,^oK$.

Das equações III.1.2.2 e III.1.2.3 temos $c \sim (6/4)SL_1$, e da literatura[14] $L_1 = K/2S^2$, de onde concluimos que $c \sim K$, para $S \sim 0,5$. Levando em conta esta aproximação, os valores de $c/|\alpha_o|$, calculados com os dados da literatura, são aproximadamente uma ordem de grandeza maiores que o valor estimado de nossas medidas. Esta diferença pode ser devida a diferença de concentração das amostras, bem como a natureza do campo causador da biaxialidade, que no nosso caso é o agente quiral. Outro fator que pode causar um aumento no parâmetro $c/|\alpha_o|$ é a existência de um possível gradiente vertical de temperatura na amostra, o qual provoca um cruzamento das fases

discótica e biaxial, causando um maior arredondamento do parâmetro ζ^2 na transição, e consequentemente um valor maior para o parâmetro mencionado. Em virtude de nossas amostras, na transição superior Ch_B-Ch_D não ser influenciada por este possível gradiente, acreditamos que se ele existir, não deve provocar um efeito que possa alterar o valor daquela grandeza. Em sendo assim, somos de parecer que nosso valor de $c/|\alpha_o|$ está mais próximo do real.

O parâmetro $c/|\alpha_o|$ permite a determinação do comprimento de correlação[15] $\xi = \xi_o(T_c/\Delta T)^{1/2}$, do parâmetro de ordem biaxial na fase discótica uniaxial, com $\xi_o = (K/|\alpha_o| x T_c)^{1/2}$. Usando a aproximação $c \sim K$ estimamos o valor de $\xi_o \sim 150$ Å. Este valor é ligeiramente inferior ao valor $\xi_o \sim 200 - 400$ Å obtido por Lacerda Santos e outros[19], determinado a partir de medidas de espalhamento de luz. O valor de ξ_o é menor que as dimensões micelares[9] e consequentemente ξ também o é, o que está em concordância com os aspectos microscópicos das três fases nemáticas, conforme observado por Figueiredo Neto e outros[16,17].

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
1683
e.1
INSTITUTO DE FÍSICA

III.4 - BIBLIOGRAFIA

1 - P.G. de Gennes, The Physics of Liquid Crystals (Clarendon, Oxford,1975)

2 - Y. Poggi e J.C. Filippini, Phys. Rev. Lett., 39,150 (1977)

3 - D.A.Dunmur, K. Szumilin e T.F. Waterworth, Mol. Cryst. Liq. Cryst.,149, 385(1987)

4 - R.G. Priest e T.C. Lubensky, Phys. Rev. A, 9, 893(1974)

5 - Z. Yaniv, N.A.P. Vaz, G. Chidichino e J.W. Doane, Phys. Rev. Lett., 47, 46(1981)

6 - Y.R. Lin-Liu e M.A. Lee, Phys. Rev. A, 28, 2580(1983)

7 - E.F. Gramsbergen, L. Longa e W. H. de Jeu, Phys. Rep., 135,4(1986)

8 - E.B. Priestley, P.J. Wojtowicz e P. Sheng, Int. to Liq. Cryst., RCA Lab., Princeton, New Jersey, 2º edição(1979)

9 - A.M. Figueiredo Neto, Y. Galerne e L. Liébert, J. Phys. Chem., 89, 3939(1985)

10 - M. Born e E. Wolf, Principles of Optics, Pergamon Press, 6º edição(1980)

11 - H.R. Brand e H. Pleiner, J. Phys. Lett., 46, 711(1983)

12 - P. Boonbrahm e A. Saupe, J. Chem. Phys., 81, 2076(1984)

13 - M.B. Lacerda Santos, Y. Galerne e G. Durand, Phys. Rev. Lett., 53, 787(1984)

14 - M.J. Stephen e J.P. Straley, Rev. of Mod. Phys., 46, 617(1974)

15 - Y. Galerne, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 165, 131(1988)

16 - A.M. Figueiredo Neto, Y. Galerne, A.M. Levelut e L. Liébert, J. Phys. Lett., 46, 499(1985)

17 - Y. Galerne, A.M. Figueiredo Neto e L. Liébert, J. Chem. Phys., 91, 1466(1987)

IV - CONCLUSÕES

IV.1 - DISTORÇÃO PERIÓDICA TIPO "BEND"

Para determinar o valor da constante elástica tipo "bend", em um cristal líquido liotrópico, na fase nemática calamítica (N_C), produzimos na amostra uma textura periódica, via ação de um campo magnético. Por meio desta técnica e usando a teoria do contínuo, determinamos o valor da grandeza K_3/χ_α. A experiência também permite encontrar o valor do campo crítico (H_C), o qual é utilizado na determinação da grandeza K_2/χ_α.

Dopando a amostra com ferrofluido, e repetindo a experiência com a mesma técnica, determinamos o valor da grandeza $K_3/(\chi_\alpha + \chi_f)$, para três concentrações diferentes de ferrofluido. Conhecido o valor de χ_f como função da concentração, e usando os valores das grandezas acima, determinamos K_3 , K_2 e χ_α.

Utilizamos como amostra um cristal líquido liotrópico, obtido da mistura Laurato de potássio/1-decanol/Água. As medidas foram feitas na temperatura ambiente, na fase calamítica (N_C), e os valores determinados para as grandezas foram :

$$K_3 = (1,2 \pm 0,6) \times 10^{-6} \text{ dynas}$$

$$K_2 = (7 \pm 6) \times 10^{-8} \text{ dynas}$$

$$\chi_{\alpha} = (8 \pm 3) \times 10^{-9}$$

Como perspectiva de trabalhos futuros podemos mencionar:

a) em virtude da textura periódica não ser um estado estacionário, podem ser realizados estudos sobre o comportamento hidrodinâmico do sistema.

b) No modelo usado para a determinação dos parâmetros acima mencionados, foi feita a suposição da existência de um ancoramento rígido do diretor $\vec{n}$ nas superfícies do porta-amostra. A experiência mostrou que para campos de intensidade não superior a 5 kGauss, atuando por um tempo não demasiadamente longo, isto se verifica. Contudo isto não é verdade para alguns porta-amostras. Neste sentido é interessante realizar experimentos que possam esclarecer se o ancoramento pode ser alterado por ação de campos magnéticos intensos, atuando por pequenos períodos de tempo, ou por campos de baixa intensidade atuando por períodos de tempo longos. Em resumo, verificar a verdadeira natureza do ancoramento de um cristal líquido liotrópico sobre as paredes de um porta-amostra.

IV.2 - ESTUDO DA BIAXIALIDADE INDUZIDA POR UM CAMPO QUIRAL

Usamos a técnica interferométrica para estudar a transição de fase Ch_D-Ch_B, em cristais líquidos liotrópicos

(CLL). As medidas mostraram que esta transição é contínua, mas não de segunda ordem, como ocorre na transição N_D-N_{BX} de CLL na fase nemática. Mostraram também a existência de uma biaxialidade pré-transicional induzida, na fase Ch_D. Ambos efeitos são devidos a presença do campo elástico quiral.

O coeficiente da susceptibilidade $c/|\alpha_o|$ mostrou-se independente da natureza do agente quiral, mas foi observada uma ligeira indicação de sua dependência com a concentração do mesmo, a qual é diretamente proporcional ao passo da amostra colestérica. Através o uso do parâmetro $c/|\alpha_o|$ determinamos o comprimento de correlação ξ_o na transição Ch_D-Ch_B: ξ_o = 150 Å.

Devemos enfatizar que esta foi a primeira vez que medidas interferométricas foram realizadas para estudar o comportamento da transição Ch_D-Ch_B e verificar a existência da biaxialidade induzida por um campo elástico quiral. Neste sentido, novas medidas são necessárias para tornar mais esclarecedora a influência ou não da natureza do agente quiral, bem como para tentar aumentar significativamente a a precisão nas mesmas.