

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA



ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO CAMPO DE TORÇÃO  
E DA MATRIZ NEMÁTICA NO PASSO DE UM  
CRISTAL LÍQUIDO COLESTÉRICO

Manoel César Valente Lopes

*Orientador: Antonio M. Figueiredo Neto*

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Manoel César Valente Lopes".

Dissertação de Mestrado  
apresentada no Instituto de  
Física da Universidade de  
São Paulo

*Defesa 19/6/89*

SÃO PAULO  
1989



530.429

L 8642

M

Ex. 1



FICHA CATALOGRÁFICA

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

Lopes, Manoel César Valente

Estudo da influência do campo de torção e da matriz  
nemática no passo de um cristal líquido colestérico.  
São Paulo, 1989.

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

Área de Concentração: Física do Estado Sólido  
Orientador: Prof. Dr. Antonio Martins de Figueiredo  
Neto

Unitermos: 1.Sistema liotrópico colestérico; 2.Pas-  
so em função da concentração de moléculas quirais; 3.  
Passo em função da anisotropia de forma das micelas;  
4.Diagramas de fases; 5.Birrefringência óptica em fun-  
ção da anisotropia de forma das micelas.

USP/IF/SBI - 21/89



## AGRADECIMENTOS

- Ao professor Antonio M. Figueiredo Neto pela sua orientação.
- Ao Teodosio, Maria Elisa, Zé Roberto e o Chico pelas discussões e sugestões.
- Aos amigos que contribuíram de uma forma ou de outra.
- Às secretárias Madalena, Claudia, Adali e Lia pela assistência.
- À Ângela ao Carlos e ao João Carlos pelos desenhos.
- Ao pessoal do xerox pelas cópias da dissertação.
- Ao CNPq pelo apoio financeiro.



KESUMO

A estrutura de cristais nematicos e do campo de ordem de primeira ordem optica e estudada utilizando-se os resultados obtidos em estudos anteriores. A estrutura nematica e descrita em termos de DeOH e H<sub>2</sub>O e de BS. O campo de ordem de primeira ordem optica e descrito em termos de BS e H<sub>2</sub>O.

A estrutura de cristais nematicos e do campo de ordem de primeira ordem optica e estudada utilizando-se os resultados obtidos em estudos anteriores. A estrutura nematica e descrita em termos de DeOH e H<sub>2</sub>O e de BS. O campo de ordem de primeira ordem optica e descrito em termos de BS e H<sub>2</sub>O.

$$M = \frac{[BS]}{[DeOH] + [H_2O]} \quad (1)$$

onde [A] indica a concentração molar de uma molecula generica A. Foram feitas medidas para a determinacao da funcao de M e a obtencao das equacoes de diagramas de fase em funcao de M e da temperatura.

As estruturas nematicas e o campo de ordem de primeira ordem optica e estudada utilizando-se os resultados obtidos em estudos anteriores. A estrutura nematica e descrita em termos de DeOH e H<sub>2</sub>O e de BS. O campo de ordem de primeira ordem optica e descrito em termos de BS e H<sub>2</sub>O.

$$M = \frac{[DeOH]}{[BS]} \quad (2)$$

Foram feitas medidas da anisotropia de forma das moleculas (A) utilizando-se o metodo de primeira ordem optica (B) e da anisotropia optica (C) e da parte da estrutura nematica e do campo de ordem de primeira ordem optica em funcao de M e da temperatura. Foi obtida a funcao de ordem de primeira ordem optica em funcao de M e da temperatura.

A parte da estrutura nematica e do campo de ordem de primeira ordem optica e estudada utilizando-se os resultados obtidos em estudos anteriores. A estrutura nematica e descrita em termos de DeOH e H<sub>2</sub>O e de BS. O campo de ordem de primeira ordem optica e descrito em termos de BS e H<sub>2</sub>O.

$$M = \dots \quad (3)$$

A relacao entre a birrefringencia optica (B) e a anisotropia de forma das moleculas (A) e dada por



## RESUMO

A influência da matriz nemática e do campo de torção no passo de um cristal líquido colestérico é investigada utilizando técnicas ópticas e difração de raios-X. A mistura estudada é composta de laurato de potássio (KL), decanol (DeOH), água ( $H_2O$ ) e sulfato de brucina heptahidratado (BS). O estudo consistiu de duas etapas:

A) Fixou-se as concentrações molares relativas entre DeOH :  $H_2O$  : KL e aumentou-se a concentração de sulfato de brucina, responsável pelo campo de torção, através do parâmetro  $M_a$  dado por:

$$M_a = \frac{[BS]}{[BS] + [KL] + [DeOH]} \quad [0.1]$$

onde [A] indica a concentração molar de uma molécula genérica A.

Foram feitas medidas para a determinação do passo em função de  $M_a$  e obtida uma superfície do diagrama de fases (temperatura em função de  $M_a$ ) dessa mistura.

B) Fixou-se as concentrações molares relativas entre BS :  $H_2O$  e variou-se o parâmetro  $M_c$ , dado por:

$$M_c = \frac{[DeOH]}{[KL]} \quad [0.2]$$

Foram feitas medidas de anisotropia de forma das micelas ( $A_a$ ) utilizando difração de raios-X, da birrefringência óptica ( $\Delta n$ ) e do passo do colestérico (P) utilizando técnicas ópticas, em função de  $M_c$ . Foi determinada também uma superfície do diagrama de fases (temperatura em função de  $M_c$ ) dessa mistura.

A partir dos resultados das medidas do passo obtidos nas duas etapas foi feita uma generalização do comportamento do passo em função de parâmetros relacionados com o campo de torção ( $M_a$ ) e a matriz nemática ( $A_a$ ) de modo que:

$$P^{-1} \propto A_a M_a \quad [0.3]$$

A relação entre a birrefringência óptica ( $\Delta n$ ) e a anisotropia de forma das micelas ( $A_a$ ) é discutida.



## ABSTRACT

The influence of the nematic matrix and of the twisting field on the pitch of a cholesteric liquid crystal is investigated by means of optical techniques and X-ray diffraction. The studied mixture is composed of potassium laurate (KL), decanol (DeOH), water ( $H_2O$ ) and heptahydrated brucine sulfate (BS). The study consists of two steps:

- a) The relative molar concentrations between DeOH : KL :  $H_2O$  are fixed and the concentration of the brucine sulfate was increased. The concentration of brucine is responsible for the twisting field, through the parameter  $M_a$ , given by:

$$M_a = \frac{[BS]}{[BS] + [DeOH] + [KL]} \quad [0.1]$$

where [A] stands for the molar concentration of a generical molecule A. Measurements were taken in order to determine the pitch as a function of  $M_a$ , as well as a surface of the phase diagram (temperature as a function of  $M_a$ ) of this mixture.

- b) The relative molar concentration between BS :  $H_2O$  was fixed, while the value of the parameter  $M_c$  was changed, being it given by:

$$M_c = \frac{[DeOH]}{[KL]} \quad [0.2]$$

Measurements were then performed on the shape anisotropy of the micelles (Aa) through X-ray diffraction, and on the optical birefringence ( $\Delta n$ ) and the cholesteric pitch (P) as functions of  $M_c$ , using optical techniques. A surface of the phase diagram of this mixture (temperature as function of  $M_c$ ) was also determined.

From the results obtained in the measuring of the pitch throughout the two stages it was possible to make a generalization of the behaviour of the pitch as a function of parameters related to the twisting field ( $M_a$ ) and the nematic matrix (Aa), so that:

$$P^{-1} \propto Aa M_a \quad [0.3]$$

Finally, the relationship between the optical birefringence ( $\Delta n$ ) and the shape anisotropy of the micelles (Aa) is discussed.



# ÍNDICE

<i>CAPÍTULO 1</i> .....	1
INTRODUÇÃO	
1.1 – Cristais líquidos .....	2
1.2 – Os constituintes básicos do cristal líquido .....	4
1.3 – Nemáticos e colestéricos .....	6
1.3.1 – Nemáticos .....	6
1.3.2 – Colestéricos .....	9
1.4 – Objetivos do trabalho .....	11
1.5 – Referências .....	13
<i>CAPÍTULO 2</i> .....	16
TEORIAS DE CAMPO MÉDIO	
2.1 – Teoria de Landau-de Gennes .....	17
2.2 – Teoria Elástica Contínua ( TEC ) .....	21
2.2.1 – Relação entre o passo colestérico (P) e a concentração de moléculas quirais ( $M_a$ ) .....	27
2.2.2 – Relação entre o passo colestérico (P) e a anisotropia de forma das micelas ( $A_a$ ) .....	32
2.2.3 – Relação entre parâmetro de ordem ( S ), anisotropia de forma das micelas ( $A_a$ ) e a birrefringência ( $\Delta n$ ) .....	34
2.2.4 – Relação entre a anisotropia de forma das micelas ( $A_a$ ) e o parâmetro $M_c$ .....	38
2.3 – Referências .....	41



<i>CAPÍTULO 3</i> .....	42
TÉCNICAS, ARRANJOS EXPERIMENTAIS	
E	
MESOFASES ESTUDADAS	
3.1 – Óptica de cristais .....	43
3.1.1 – Meios birrefringentes .....	43
3.1.2 – Luz polarizada .....	49
3.1.2.1 – Polarização por reflexão .....	49
3.1.2.2 – Polarização por dupla refração .....	51
3.1.3 – Figuras de interferência em um microscópio óptico de luz polarizada .....	52
3.1.4 – Texturas em microscópio óptico com luz polarizada .	61
3.1.4.1 – Textura Nemática e "Schlieren" .....	61
3.1.4.2 – Textura Homeotrópica .....	62
3.1.4.3 – Textura "Chevron" .....	62
3.2 – Arranjos e técnicas .....	64
3.2.1 – Sistemas de referências .....	64
3.2.2 – Arranjo experimental e procedimento nas medidas com microscópio óptico com luz polarizada .....	66
3.2.3 – Técnica óptica para medida de birrefringência .....	68
3.2.3.1 – Arranjo experimental e procedimento para a medida da birrefringência .....	71
3.2.4 – Arranjo experimental e procedimento para medida de anisotropia de forma das micelas ( Aa ) .....	73
3.2.4.1 – Difração de raios-X por uma estrutura colestérica uniaxial .....	73
3.2.4.2 – A lei de Bragg em uma estrutura liotrópica líquido cristalina .....	73
3.2.4.3 – Geometria de Laue .....	74
3.3 – Preparação da mistura .....	76
3.4 – Referências .....	77



CAPÍTULO 4 .....	78
RESULTADOS EXPERIMENTAIS	
E	
DISCUSSÃO	
4.0 – O passo no sistema liotrópico colestérico induzido .....	79
4.1 – Mistura liotrópica colestérica de KL / DeOH / H <sub>2</sub> O / BS em função da concentração de BS ( $M_a$ ) .....	80
4.1.1 – Diagrama de fases .....	81
4.1.2 – Inverso do passo ( $P^{-1}$ ) em função da concentração de BS ( $M_a$ ) .....	86
4.2 – Mistura liotrópica colestérica de KL / DeOH / H <sub>2</sub> O / BS em função do parâmetro $M_c$ .....	90
4.2.1 – Diagrama de fases .....	93
4.2.2 – Inverso do passo ( $P^{-1}$ ) em função do parâmetro $M_c$	96
4.2.3 – Medidas de birrefringência ( $\Delta n$ ) .....	98
4.2.4 – Medidas de anisotropia de forma das micelas ( $A_a$ )	102
4.2.5 – Relação entre o passo colestérico (P) e a anisotropia de forma das micelas ( $A_a$ ) .....	106
4.2.6 – Relação entre a birrefringência óptica ( $\Delta n$ ) e a anisotropia de forma das micelas ( $A_a$ ) .....	108
4.3 – Relação entre o passo (P), a concentração de moléculas quirais ( $M_a$ ) e a anisotropia de forma das micelas ( $A_a$ ) .....	110
4.4 – Referências .....	111
CAPÍTULO 5 .....	112
CONCLUSÕES	
ANEXO 1 .....	116



# CAPÍTULO 1

Podem-se dizer que a estrutura de uma substância, em uma escala molecular, é determinada pelo balanço entre a influência ordenadora das interações intermoleculares e a influência desordenadora dos movimentos térmicos. A baixas temperaturas a influência da interação intermolecular predomina dando uma configuração característica de fase sólida. A altas temperaturas a influência do movimento térmico é predominantemente dando a configuração aleatória da estrutura do gás. Entre esses dois extremos encontram-se estruturas intermediárias que representam um grau de ordem intermediário entre o sólido e o gás. Como a fase líquida é isotrópica e aleatória, a única que se identifica à sua estrutura intermediária, havendo a seguinte sequência de transições de fase:

## INTRODUÇÃO

No presente existem três tipos principais de transições de fase: a transição entre o líquido e o sólido, a transição entre o líquido e o gás, e a transição entre o sólido e o gás. Estas transições são conhecidas como transições de fase de primeira ordem<sup>(1,2)</sup> ou transições de fase de segunda ordem<sup>(3)</sup> (ou transições de fase de ordem superior).

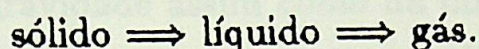
A fase sólida tem as suas moléculas ou grupos de moléculas em posições de equilíbrio "fixas" em relação umas às outras e pode ser subdividida em duas classes<sup>(4)</sup>: cristalina e não cristalina. As fases sólidas cristalinas possuem um alto grau de ordenamento no arranjo molecular (ou atômico). Pode-se dizer que todos os metais e minerais pertencem a esse grupo. As fases sólidas não cristalinas, que incluem os vidros, os plásticos e os sais, são caracterizadas por um padrão de distribuição aleatório no arranjo das estruturas moleculares (ou atômicas).

Os cristais possuem um arranjo regular tridimensional de suas moléculas, isto é, possuem simetria translacional em três direções ortogonais. Em 1839 W. Barlow, E. S. Fedorov e A. Schoenflies<sup>(5)</sup> demonstraram que com um arranjo tridimensional são possíveis 230 diferentes arranjos de moléculas de simetria.



## 1.1- Cristais Líquidos

Pode-se dizer que a estrutura de uma substância, em uma escala molecular, é determinada pelo balanço entre a influência ordenadora das interações intermoleculares e a influência desordenadora dos movimentos térmicos. A baixas temperaturas a influência da interação intermolecular predomina dando uma configuração característica da fase sólida. A altas temperaturas a influência do movimento térmico é predominante dando a configuração aleatória da estrutura do gás. Entre esses dois extremos encontram-se estruturas intermediárias às quais corresponde um grau de ordem intermediário entre o sólido e o gás. Comumente a estrutura da fase líquida isotrópica é a única que se identifica à essa estrutura intermediária, havendo a seguinte sequência de transições de fases:



No entanto existem materiais orgânicos onde essa sequência de transições de fases é mais rica, havendo entre o sólido e o líquido fases intermediárias que exibem propriedades mecânicas, óticas e de simetria do sólido cristalino e do líquido isotrópico. Essas fases intermediárias são conhecidas como **cristais líquidos**<sup>(1,2)</sup> ou **mesofases**<sup>(3)</sup> ( fases mesomórficas ).

A fase sólida tem as suas moléculas ou grupo de moléculas com os seus centros de gravidade "fixos" um em relação ao outros e pode ser subdividida em duas classes<sup>(4)</sup>: cristalinas e não cristalinas. As fases sólidas cristalinas possuem um alto grau de ordenamento no arranjo molecular ( ou atômico ). Pode-se dizer que todos os metais e minerais pertencem a esse grupo. As fases sólidas não cristalinas, que incluem os vidros, os plásticos e os gels, são caracterizados por um padrão de distribuição aleatória no arranjo das estruturas moleculares ( ou atômicas ).

Os cristais possuem um arranjo regular tridimensional de suas moléculas, isto é, possuem simetria translacional em três direções ortogonais. Em 1890 W. Barlow, E. S. Fedorov e A. Schoenflies<sup>(5)</sup> demonstraram que com um arranjo tridimensional são possíveis 230 diferentes arranjos de modelos de simetria.



Alguns cristais possuem propriedades que dependem da direção considerada, entre elas estão: condutividade térmica, condutividade elétrica, indução magnética, ferromagnetismo, propriedades dielétricas, propriedades óticas. Estas últimas são de grande interesse para o presente trabalho justificando assim uma descrição mais minuciosa classificando os materiais em cinco categorias<sup>(6)</sup>:

- 1- Oticamente isotrópicos (sistemas cúbicos).
- 2- Oticamente uniaxiais ( sistemas hexagonais e tetragonais).
- 3- Oticamente biaxiais ortorrômbicos.
- 4- Oticamente biaxiais monoclinicos.
- 5- Oticamente biaxiais triclinicos.

A estrutura da fase líquida é caracterizada por uma desordem tanto na posição dos centros de gravidade assim como da direção de suas moléculas constituintes. Isso resulta em uma fase com propriedades de fluidez, baixa resistência a tensões, daí a adaptação da mesma à forma do recipiente que o contém. A condutividade elétrica é muito baixa com exceção dos líquidos metálicos e soluções iônicas, não apresentando nenhuma anisotropia. O índice de refração é constante em todas as direções.

A diferença fundamental entre o líquido e o cristal líquido é a presença de ordens translacionais e orientacionais (orientação das moléculas ou micelas). As semelhanças entre cristal líquido e o líquido isotrópico consistem em uma ordem aleatória dos centros de massa das moléculas assim como uma baixa energia necessária para deformação tal que a menor perturbação ( campo externo, superfície irregular e impurezas ) é capaz de afetar profundamente a estrutura homogênea , seja impondo um ordenamento conveniente à fase para tornar manifesta uma determinada simetria ou destruindo uma determinada simetria<sup>(7)</sup>. A baixa energia de deformação é responsável também por uma fluidez cuja ordem é comparável à do líquido.

As mesofases podem ser "obtidas" de duas maneiras <sup>(8)</sup>:

- a- Impondo uma ordem translacional numa fase líquida em uma ou duas dimensões. As fases que têm ordenamento em duas dimensões são con-



hecidos como cristais líquidos esméticos.

b- Introduzir graus de liberdade no cristal de duas maneiras:

bi- Manter a ordem espacial dos centros de gravidade e desordenar a orientação das moléculas. São conhecidos como cristais plásticos (8,9).

bii- Alinhar as moléculas em uma direção preferencial enquanto os centros de gravidade são distribuídos aleatoriamente. São conhecidos como cristais líquidos nemáticos.

O cristal líquido é usualmente obtido quando a molécula ou micela (agrupamento de moléculas) é fortemente alongada (anisotropia de forma). Na terminologia de De Gennes (8) as moléculas que são os constituintes básicos do cristais líquidos termotrópicos são chamadas "building blocks", ou seja Blocos de Construção, que em cristais tem o seu análogo na "cela".

Dependendo da anisotropia de forma e dos parâmetros externos (temperatura, concentração relativa de solvente-soluto, campos... ) pode - se ver uma variedade de fenômenos e transições no cristal líquido.

## 1.2. Os constituintes básicos do cristal líquido.

Para se obter o cristal líquido são necessárias moléculas com forma anisotrópica (geralmente alongada ou discoforme). Essas moléculas podem ser de três tipos(8):

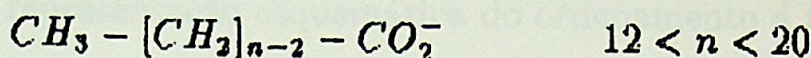
a- Pequenas moléculas orgânicas, por exemplo, o PAA (p-azoxianilose) de comprimento  $20 \text{ \AA}$  e largura  $5 \text{ \AA}$ , que produz uma fase nemática entre  $116^{\circ}\text{C}$  a  $135^{\circ}\text{C}$  à pressão atmosférica; o MBBA (N (p-metoxibenzilideno)-p-(butilanilina)) que forma fases nemáticas de  $20^{\circ}$  a  $40^{\circ}\text{C}$ , nesse caso o sistema é obtido por aquecimento de um sólido e as transições de fase ocorrem com a variação da temperatura. São conhecidos como termotrópicos.

b- Um longo bastão torcido em hélice, que são encontrados na natureza ou produzidos artificialmente. Exemplos podem ser os polipeptídeos sintéticos que têm a forma de um bastão de comprimento em torno de



300 Å e largura 20 Å, que em presença de solvente produzem mesofases. O DNA (ácido desoxiribonucleico) e alguns vírus<sup>(10)</sup> formam mesofases da mesma maneira. Esses sistemas apresentam transição de fases com bastante facilidade através da variação da concentração. Esses sistemas são conhecidos como liotrópicos.

- c- Estruturas complexas que são formadas por associações de moléculas ou íons, geralmente são formados com detergente e água. Neste caso há uma associação de um ânion alifático



mais um íon positivo ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ...). Essas são as características de uma molécula anfifílica. A cabeça polar do ácido fica em contato com a água enquanto que a cadeia alifática apolar fica longe da água. Para satisfazer as condições de afinidade as moléculas se arranjam de maneira a formar aglomerados, a partir de uma concentração crítica<sup>(11)</sup>, chamados micelas. Essas micelas são estruturas fechadas formadas por um arranjo de moléculas onde a cabeça polar fica em contato com a água enquanto a cadeia alifática fica dentro da estrutura, longe da água.

Historicamente a primeira classificação dos cristais líquidos foi devida a G. Friedel<sup>(3)</sup> que em 1922 classificou as mesofases a partir de suas simetrias. As categorias principais são os nemáticos, colestéricos e esméticos. É interessante observar que nesta classificação os colestéricos são concebidos como um tipo de nemático "torcido".

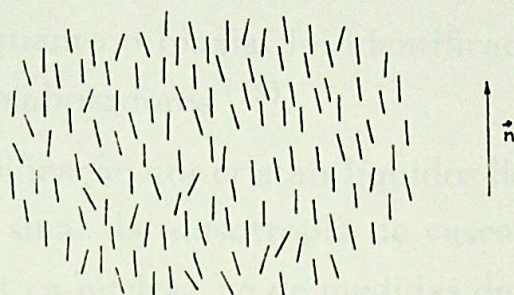
Em classificações mais modernas, que são feitas a partir dos parâmetros mais relevantes nas transições de fase<sup>(9)</sup> os cristais líquidos se dividem em dois grandes grupos: termotrópicos e liotrópicos. Neste trabalho serão abordados com mais ênfase os cristais líquidos liotrópicos nemáticos e colestéricos.



### 1.3- Nemáticos e Colestéricos

#### 1.3.1- Nemáticos

A palavra nemático foi introduzida por G. Friedel. Vem do grego "νημα" que significa fio e se refere certamente às linhas de defeitos que são comumente encontradas nesse material. O ordenamento dos constituintes básicos de um cristal líquido nemático uniaxial em um volume pequeno mas macroscópico define uma direção,  $\vec{n}$ , conhecida como diretor. Os constituintes básicos têm, em média, uma flutuação orientacional isotrópica em torno do diretor. Uma representação esquemática do ordenamento é mostrada na figura 1.1.



*Figura 1.1- Ordenamento de um cristal líquido nemático uniaxial. A direção de simetria da molécula (termotrópico) ou da micela (liotrópico) é representado por  $l$ .  $\vec{n}$  é o diretor definido nesse volume.*

As principais propriedades do nemático uniaxial são:

- a- O centro de gravidade das moléculas não têm uma ordem posicional de longo alcance ( ordem líquida ).
- b- Ordem orientacional. As moléculas ou os eixos de simetria das micelas tendem a ficar paralelos a uma dada direção, que é representada por um vetor unitário,  $\vec{n}$ , chamado diretor.
- c- A direção de  $\vec{n}$  é arbitrária no espaço. Na prática ela pode ser colocada em uma direção conhecida a partir de condições de contorno apropriadas.
- d- Os estados definidos pelos diretores  $\vec{n}$  e  $-\vec{n}$  são equivalentes.



e- O nemático só ocorre com materiais com simetria especular.

Utilizando-se técnicas de difração de raios-X<sup>(12,13,14)</sup> e microscopia óptica com luz polarizada<sup>(15,16)</sup> é possível se determinar as simetrias do material líquido cristalino.

A partir de considerações de simetria<sup>(17)</sup> é possível afirmar que na natureza são possíveis três tipos de nemático, dois uniaxiais<sup>(18)</sup> e um biaxial<sup>(19)</sup>.

Nas fases uniaxiais há um eixo de simetria infinita que define o diretor  $\bar{n}$  ou eixo óptico da fase, enquanto o biaxial possui três eixos de simetria de ordem dois, ortogonais entre si.

Os nemáticos liotrópicos uniaxiais foram identificados em 1967 por Lawson e Flautt<sup>(20)</sup>, enquanto o biaxial foi identificado no início desta década, 1980, por Saupe e colaboradores<sup>(19)</sup>.

A primeira classificação dos cristais líquidos liotrópicos nemáticos<sup>(18,21)</sup> foi feita a partir do sinal da anisotropia de susceptibilidade diamagnética (ressonância magnética nuclear) e de medidas de birrefringência óptica<sup>(22)</sup> das mesofases uniaxiais. A classificação foi a seguinte:

Tipo I: anisotropia de susceptibilidade diamagnética positiva, anisotropia óptica negativa e, na presença de campo magnético ( $\vec{H}$ ) intenso (10 kG) o diretor se orienta paralelamente à direção do campo magnético.

Tipo II: anisotropia de susceptibilidade diamagnética negativa, anisotropia óptica positiva e, em presença de campo  $\vec{H}$  o diretor se alinha perpendicularmente à  $\vec{H}$ .

Em 1979 foi proposto<sup>(23)</sup> que as micelas nas fases tipo I e tipo II teriam formas distintas a partir de considerações relativas a anisotropia de susceptibilidade diamagnética das cadeias carbonicas e da simetria global das fases uniaxiais. As de tipo I teriam a forma de um elipsóide prolato e as do tipo II a forma de um elipsóide oblato, daí a nomenclatura: nemático calamítico ( $N_C$ ) e nemático discótico ( $N_D$ ).

A partir de 1980 com a identificação da fase nemática biaxial,<sup>(19)</sup>  $N_{Bx}$ , medidas de parâmetro de ordem nas transições uniaxial - biaxial (se



gunda ordem)<sup>(24)</sup> e medidas de comprimento de correlação na transição  $N_D$  -  $N_{Bz}$  (comprimento de correlação muito maior que as dimensões micelares típicas)<sup>(25)</sup> colocaram em xeque o modelo de micela cilindro - disco para descrever todos os sistemas liotrópicos, pois nessas transições não é esperada uma modificação drástica no formato das micelas. Isso impôs uma revisão dos resultados de medidas de difração de raios-X assim como a utilização de técnicas experimentais com resolução mais aprimoradas.

Foi proposto um novo modelo<sup>(26,27,28)</sup> da estrutura da micela para explicar os novos resultados. Esse novo modelo de micela assume uma forma biaxial que por simplicidade pode ser aproximada por uma caixa, cujas dimensões espessura, largura e comprimento (  $C : B : A$  ) têm a relação métrica aproximada de 1: 2: 3. A partir daí as três fases nemáticas conservariam aproximadamente a mesma forma da micela alterando apenas as flutuações orientacionais das mesmas, vide figura 1.2. Se a micela tiver uma flutuação orientacional em torno da direção do eixo 2, do tipo rotação livre, a fase será  $N_C$  e se a flutuação orientacional se der em torno do eixo 3 a fase será  $N_D$ . Se a micela tiver flutuações orientacionais que não tornem nenhum eixo degenerado, a fase será  $N_{Bz}$ . Para sistemas ternários este é o modelo mais completo no que se refere à concordância com os resultados experimentais.

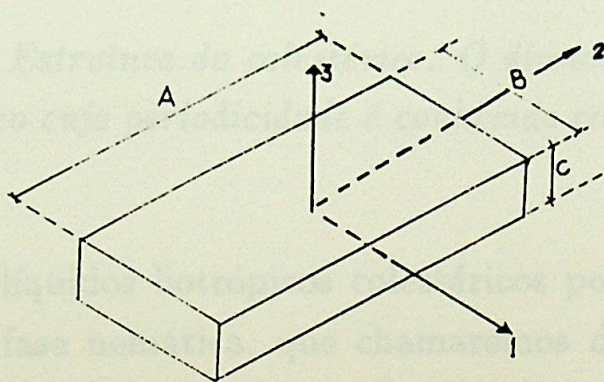


Figura 1.2- Modelo de micela biaxial. O sistema de eixos 1 2 3 está fixo na micela.



### 1.3.2- Colestéricos

Localmente, o colestérico é similar a um nemático onde os centros de gravidade das moléculas têm uma ordem líquida, mas estão alinhados em uma direção preferencial  $\vec{n}$ . Mas a longo alcance o diretor não é invariante, como no nemático, apresentando uma distorção espacial na qual o diretor descreve uma hélice cilíndrica no espaço, com uma periodicidade  $P$  conhecida como passo do colestérico<sup>(8,9)</sup>. Como a energia associada ao "twist" é<sup>(9)</sup> somente  $10^{-5}$  da energia total, a fluidez não irá diferir substancialmente da fase nemática. A figura 1.3 mostra a estrutura do colestérico.

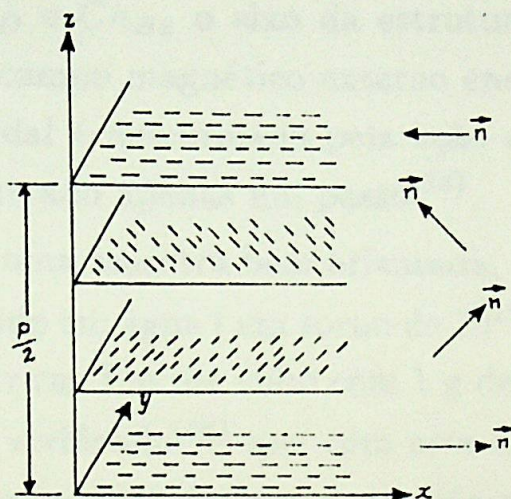


Figura 1.3- Estrutura do colestérico. O diretor  $\vec{n}$  forma uma hélice cilíndrica no espaço cuja periodicidade é conhecida como o passo do colestérico ( $P$ ).

Os cristais líquidos liotrópicos colestéricos podem ser obtidos por dopagem de uma fase nemática, que chamaremos de matriz nemática, com molécula quiral. Essas mesofases são classificadas em duas categorias a partir da papel da molécula quiral na estrutura da micela:

- 1- Intrínsecos: a molécula quiral anfifílica faz parte da estrutura da micela. Essas moléculas são geralmente de um sabão, detergente ou álcool oticamente ativo.
- 2- Induzidos: a molécula quiral não faz parte da estrutura da micela e



podem ser subdivididos em:

2i- Hidrofilico: se localiza fora da micela.

2ii- Hidrofóbico: se localiza dentro da micela.

Quanto à simetria foram identificadas três tipos de cristais líquidos colestéricos: colestérico discótico,  $Ch_D$ ,<sup>(29,30)</sup> colestérico calamítico,  $Ch_C$ ,<sup>(29,30)</sup> e colestérico biaxial,  $Ch_{B_x}$ ,<sup>(31,32)</sup>. A nomenclatura discótica, calamítica e biaxial indica que foram obtidas por dopagem com molécula quiral das fases nemáticas com o mesmo nome.

A partir de considerações teóricas e resultados experimentais há indícios que a transição entre colestéricos é de primeira ordem ou contínua.<sup>(33,34)</sup>

Nas fases  $Ch_D$  e  $Ch_{B_x}$  o eixo da estrutura helicoidal se orienta paralelamente a um campo magnético externo enquanto que para a fase  $Ch_C$  a estrutura helicoidal é desenrolada pela ação do campo magnético<sup>(7)</sup>. Na fase  $Ch_{B_x}$  foi observado apenas um passo<sup>(33)</sup>.

Para se obter uma amostra bem orientada, uma pequena quantidade de ferrofluido<sup>(35)</sup> diluído em água ( em torno de  $10^{12} \frac{\text{grãos}}{\text{cm}^3}$  ) pode ser introduzido na amostra colestérica. Em um tubo com 1 g de mistura, 5  $\mu\text{g}$  de ferrofluido é adicionado. Foi verificado<sup>(36)</sup> que com esta concentração a dopagem não modificará as propriedades ópticas e de difração de raios-X ( comparado com amostras não dopados ). Nestas condições a amostra colestérica será orientada com um campo magnético de 100 Gauss.



## 1.4- Objetivos do trabalho

Uma questão que tem suscitado grande polêmica na atualidade é a relação, em termos de ordem macroscópica e estrutura microscópica, existente entre os nemáticos e os colestéricos assim como a maneira pela qual a molécula quiral interage com a matriz nemática para produzir a distorção helicoidal.

O objetivo do trabalho consiste em dar uma contribuição para a compreensão desses problemas a partir do estudo do papel da anisotropia de forma microscópica das micelas em uma matriz nemática na distorção helicoidal.

A partir do sistema liotrópico de laurato de potássio(KL), decanol (DeOH), água ( $H_2O$ ) e sulfato de brucina hepta hidratado (BS) e utilizando técnicas de microscopia óptica de luz polarizada e difração de raios-X foi feito um estudo do diagrama de fases e do passo de duas maneiras:

- a- Variando-se a concentração da molécula quiral e mantendo-se fixa a anisotropia de forma da micela.
- b- Fixando-se a concentração de molécula quiral e variando-se dois parâmetros da matriz nemática a partir da variação da concentração relativa dos anfílicos:
  - bi- Anisotropia de forma das micelas
  - bii- Birrefringência.

No capítulo 2 é feita uma breve revisão das teorias de Landau - de Gennes envolvendo transições de fases em cristais líquidos e da Teoria Elástica Contínua envolvendo as deformações em um meio líquido cristalino.

No capítulo 3 são descritas as técnicas e arranjos experimentais de óptica e difração de raios-X assim como o procedimento para a produção de cristal líquido utilizado no trabalho.

O capítulo 4 traz os resultados experimentais e as discussões.

No capítulo 5 estão as conclusões do trabalho.

Parte dos resultados apresentados nesta dissertação constam da re-



ferência 37, veja o anexo 1.

- 1) G. Lehmann, Z. Phys. Chem. 4, 162 (1889).
- 2) F. Reinitzer, Mh. Chem. 9, 421 (1888).
- 3) G. Friedel, Ann. Phys. 18, 273 (1922).
- 4) L. Sodovnik, "Structure and Properties of Solids", Iliff Books Ltd. London (1967).
- 5) Os 230 arranjos foram deduzidos independentemente, e por diferentes métodos por:
  - a) E. Fedorov, Z. Krist. 24, 209 (1835).
  - b) A. Schoenflies, Kristallsysteme und Krystallstruktur, Leipzig (1891).
  - c) W. Barlow, Z. Krist. 23, 1 (1891).
- 6) M. Born and E. Wolf, "Principles of optics", Pergamon Press, 6 ed. (1959).
- 7) J. A. Vaino, Teses de Livre Docência, Instituto de Química-USP (1995).
- 8) P. G. de Gennes, "The Physics of Liquid Crystals", Clarendon Press - Oxford (1975).
- 9) E. B. Priestley, "Introduction to Liquid Crystals", ed. E. B. Priestley, P. L. Wojtowicz and P. Sheng, Plenum Press, N. Y. (1975).
- 10) V. Luzari, Prog. Nucl. Acid. Res. 1, 347 (1963).
- 11) L. G. Christyakov, "Advances in Liquid Crystals", ed. G. H. Brown, Acad. Press (1975).
- 12) V. Luzari, H. Mustacchi, A. Skoulios and F. R. Hesson, Acta Cryst. 13, 868 (1960).
- 13) F. Hesson, H. Mustacchi et V. Luzari, Acta Cryst. 13, 868 (1960).
- 14) J. Charvolat, A. M. Lavalot and E. T. Samulski, J. Physique Lett. 40, L-587 (1970).
- 15) F. R. Hesson, J. Res. Cosmetic Chemists, 16, 381 (1964).



## 1.5 - Referências

- 1) O. Lehmann, Z. Phys. Chem. **4**, 462 ( 1889 ).
- 2) F. Reinitzer; Mh. Chem. **9**, 421 ( 1888 ).
- 3) G. Friedel; Anns, Phys. **18**, 273 ( 1922 ).
- 4) L. Sodomka, "Structure and Properties of Solids", Iliff Books Ltd. London (1967).
- 5) Os 230 arranjos foram deduzidos independentemente, e por diferentes métodos por:
  - a- E. Fedorov, Z. Krist. **24**, 209 (1835).
  - b- A. Schoenflies, Kristallsysteme und Krystallstruktur, Leipzig (1891).
  - c- W. Barlow, Z. Krist, **23** I (1894).
- 6) M. Bohr and E. Wolf, "Principles of optics", Pergamon Press, 6 ed, (1980).
- 7) J. A. Vanin, Tese de livre docência, Instituto de Quimica-USP (1985).
- 8) P. G. de Gennes; "The Physics of Liquid Crystals", Clarendon Press - Oxford ( 1975 ).
- 9) E. B. Priestley; "Introduction to Liquid Crystals", ed. E. B. Priestley, P. I. Wojtowicz and P. Sheng, Plenum Press, N. Y. ( 1975 ).
- 10) V. Luzzati; Prog. Nucl. Acid. Res. **1**, 347 ( 1963 ).
- 11) I. G. Chistyakov; "Advances in Liquid Crystals", ed. G. H. Brown, Acad. Press ( 1975 ).
- 12) V. Luzzati, M. Mustacchi, A. Skouliod and F. R. Husson; Acta Cryst. **13**, 668 ( 1960 ).
- 13) F. Husson, H. Mustacchi et V. Luzzati; Acta Cryst. **13**, 668 ( 1960 ).
- 14) J. Charvolin, A. M. Levelut and E. T. Samulski; J. Physique Lett. **40**, L-587 ( 1979 ).
- 15) F. B. Rosevear, J. Soc. Cosmetic Chemists, **19**, 581 (1968).



- 16) Y. Hendriks, J. Charvolin, M. Rawiso, L. Liebert and M. Holmes, J. Phys. Chem. **87**, 3991 (1983).
- 17) M. J. Freiser; Phys. Rev. Lett. **19**, 1041 ( 1970 ).
- 18) K. Radley, L. W. Reeves and A. S. Tracey; J. Phys. Chem. **80**, 174 ( 1976 ).
- 19) L. J. Yu and A. Saupe; Phys. Rev. Lett. **45**, 1000 ( 1980 ).
- 20) K. D. Lawson and T. J. Flautt; J. Am. Chem. Soc. **89**, 5489 ( 1967 ).
- 21) B. J. Forrest and L. W. Reeves; Chem. Rev. **1**, 1 ( 1981 ).
- 22) A. Saupe; J. Colloid and Interface Sci. **58**, 549 ( 1977 ).
- 23) F. Fujiwara, L. W. Reeves, M. Suzuki and J. A. Vanin, "Solution Chemistry of Surfactants" ed. K. L. Mittal, Plenum Press, N. Y. Vol. 1, pg. 63 - 77 ( 1979 ).
- 24) Y. Galerne, "These d'État Université de Paris - Sud Orsay - France" ( 1983 ).
- 25) M. B. Lacerda Santos, Y. Galerne and G. Durand; Phys. Rev. Lett. **53**, 787 ( 1984 ).
- 26) Y. Galerne, A. M. Figueiredo Neto and L. Liebert, J. Chem. Phys. **87**, 3 (1987).
- 27) A. M. Figueiredo Neto, Y. Galerne, A. M. Levelut and L. Liebert, J. Phys. Lett. (Paris) **46**, L-199 (1985).
- 28) A. M. Figueiredo Neto, A. M. Levelut, L. Liebert and Y. Galerne, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **129**, 191 (1985).
- 29) L. J. Yu and A. Saupe; J. Am. Chem. Soc. **102**, 4879 (1980).
- 30) A. M. Figueiredo Neto, L. Liebert and A. M. Levelut; J. Physique **45**, 1505 (1984).
- 31) A. M. Figueiredo Neto, Y. Galerne and L. Liebert; J. Phys. Chem. **89**, 3939 (1985).
- 32) A. M. Figueiredo Neto and M. E. Marcondes Helene; J. Phys. Chem. **91**, 1466 (1987).



- 33) H. R. Brand and H. Pleiner; J. Physique Lett. **46**, L-711 ( 1985 ).
- 34) T. Kroin, A. M. Figueiredo Neto, L. Liebert and Y. Galerne, submetido à publicação.
- 35) Grãos de  $Fe_3O_4$  com diâmetro  $\simeq 100$  Angstrom, recobertos com ácido oleico e diluído em água.
- 36) M. E. Marcondes Helene, comunicação privada.
- 37) M. C. Valente Lopes and A. M. Figueiredo Neto; Phys. Rev. A **38**, 2 ( 1988 ).

TEORIAS DE CAMPO MÉDIO



**CAPÍTULO 2****TEORIAS DE CAMPO MÉDIO**



## 2.1- Teoria de Landau - de Gennes\*

\* O livro "Introduction to liquid crystals", referência 1, é utilizado como texto base para os itens 2.1 e 2.2.

A teoria de Landau estabelece uma função de partição da forma<sup>(1)</sup>:

$$Z(T) = \int D.\sigma(\vec{r}).e^{-\beta \int d^3\vec{r} \phi[\sigma(\vec{r});T] + \chi [\vec{\nabla}\sigma(\vec{r});T]} \quad [2.1]$$

onde  $D \sigma(\vec{r})$  é a integral de caminho de Feynman e denota a integração sobre todas as possíveis funções  $\sigma(\vec{r})$  que é o parâmetro de ordem escalar, um invariante espacial que caracteriza o sistema em equilíbrio,  $\beta$  é dado por  $(K_b T)^{-1}$  ( $K_b$  é a constante de Boltzmann),  $\phi$  é a densidade de energia livre,  $\chi$  é a densidade de energia de interação,  $T$  a temperatura.

A partir da função de partição é possível determinar a energia livre que será caracterizada por um parâmetro de ordem  $\sigma$  e uma temperatura  $T$ . O ponto fundamental é a determinação do valor e da amplitude de flutuação do parâmetro de ordem.

Em 1937 Landau propôs uma dependência funcional da densidade de energia livre em termos do parâmetro de ordem e suas derivadas espaciais, perto de uma transição de fase de segunda ordem<sup>(2)</sup>. Landau sugeriu que a densidade de energia livre poderia ser expandida em uma série de potências de seu parâmetro de ordem e de suas derivadas espaciais, com coeficientes dependentes da temperatura. Perto da transição de fase somente os primeiros termos são importantes. Nessas condições a densidade de energia livre teria a forma:

$$\phi[\sigma, T] = \sigma_0[T] + \lambda(T).\sigma + \frac{1}{2}A\sigma^2 + \frac{1}{3}B(T).\sigma^3 + \frac{1}{4}C(T).\sigma^4 + \dots \quad [2.2]$$

a partir de considerações de simetria de um dado sistema obtém-se as propriedades dos coeficientes da expansão:  $\lambda$ ,  $A$ ,  $B$  e  $C$ .

Os valores do parâmetro de ordem variam continuamente e podem ser arbitrariamente pequenos perto da temperatura de transição de fase de segunda ordem ( $T_c$ ). Quando  $\sigma = 0$  e  $T = T_c$  as primeiras derivadas da função



$\phi$  existem e são finitas. A energia livre dada nesta forma permite descrever muitos aspectos da transição de fase de um sistema que exhibe uma transição de segunda ordem.

Para os cristais líquidos, que possuem uma simetria quadrupolar, o parâmetro de ordem é representado pelo tensor simétrico <sup>(3)</sup> cuja definição macroscópica é dada por:

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \langle 3n_{\alpha}n_{\beta} - \delta_{\alpha\beta} \rangle \quad [2.3]$$

onde  $n_{\alpha}$  e  $n_{\beta}$  são as componentes cartesianas de  $\vec{n}$ , que é definido em um pequeno mas macroscópico volume de cristal líquido como sendo a direção média dos eixos de simetria das moléculas ou micelas dentro desse volume. Para um nemático biaxial  $Q_{\alpha\beta}$  pode ter quatro componentes independentes, mas para um cristal líquido uniaxial pode - se escrever :

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} S \langle 3n_{\alpha}n_{\beta} - 1 \rangle \quad [2.4]$$

S é o parâmetro de ordem escalar que pode ser representado por:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta' - 1 \rangle \quad [2.5]$$

onde  $\theta'$  é o ângulo entre o eixo de simetria molecular ( micelar ) e o eixo óptico local.

A invariância rotacional da fase isotrópica requer que qualquer grandeza física que apresenta anisotropia seja múltiplo de  $Q_{\alpha\beta}$ . Portanto pode - se escrever o tensor susceptibilidade magnética e constante dielétrica na forma <sup>(4)</sup>:

$$\chi_{\alpha\beta} = \chi \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{3} \Delta\chi Q_{\alpha\beta} \quad [2.6]$$

e

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \epsilon \delta_{\alpha\beta} + \frac{2}{3} \Delta\epsilon Q_{\alpha\beta} \quad [2.7]$$

sendo  $\Delta\chi$  e  $\Delta\epsilon$  as anisotropias de  $\chi_{\alpha\beta}$  e  $\epsilon_{\alpha\beta}$ , respectivamente, para um cristal líquido bem ordenado e  $\chi$  e  $\epsilon$  são os valores de  $\chi_{\alpha\beta}$  e  $\epsilon_{\alpha\beta}$  para a fase



isotrópica, respectivamente. As equações [2.6] e [2.7] fornecem uma definição macrosópica do parâmetro de ordem.

Nesse caso a expansão de Landau da energia livre por unidade de volume, na vizinhança da temperatura de transição ( $T_c$ ), será representada em termos da série de potências de  $Q_{\alpha\beta}$  e suas derivadas espaciais com constantes dependendo da temperatura, tendo a seguinte forma<sup>(4.1)</sup>:

$$\begin{aligned} \phi = \phi_0(\rho, T) + \frac{1}{2}A Q_{\alpha\beta} + \frac{1}{3}B Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\gamma} Q_{\gamma\alpha} + \frac{1}{4}C (Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\alpha})^2 + \\ + \frac{1}{2}L_1 \partial_\alpha Q_{\beta\gamma} \partial_\alpha Q_{\beta\gamma} + \frac{1}{2}L_2 \partial_\beta Q_{\alpha\gamma} \partial_\beta Q_{\beta\gamma} + \dots \end{aligned} \quad [2.8]$$

O termo linear em  $Q$  é nulo pois  $Q$  é um tensor de traço nulo e  $\chi$  tem um invariante na ordem  $Q^2$  e um na ordem  $Q^3$  (e poderá ter dois invariantes na ordem  $Q^4$ ). Espera-se que  $A(T)$  seja pequeno perto de  $T_c$ . Mais precisamente pode-se considerar:

$$A(T) = a(T - T_c^*)^\gamma \quad [2.9]$$

onde  $T_c^*$  é a temperatura de super resfriamento ( $T_c^* < T_c$ ) e  $\gamma$  é um expoente que na teoria de campo médio de Meier Saupe é igual a um. Essa forma permite também que  $A(T)$  passe por zero quando ocorrer a transição de fase (2).

A forma matemática da energia livre, equação [2.8], estabelece uma transição de fase de primeira e segunda ordem dependendo do valor da constante  $B$ . Essa densidade de energia livre pode dar uma boa descrição do comportamento da fase na vizinhança de uma transição de segunda ordem para um cristal líquido pois o range de temperatura da mesma é suficientemente pequeno para que a diferença  $T - T_c$  permaneça pequena.

A densidade de energia livre para um sistema uniaxial é dada por:

$$\begin{aligned} \phi = \phi_0(\rho, T) + \frac{1}{2}A Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\alpha} + \frac{1}{4}C (Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\alpha})^2 + \\ + \frac{1}{2}L_1 \partial_\alpha Q_{\alpha\beta} \partial_\beta Q_{\beta\gamma} + \frac{1}{2}L_2 \partial_\alpha Q_{\alpha\gamma} \partial_\beta Q_{\beta\gamma} + \dots \end{aligned} \quad [2.10]$$



que é válida apenas para pequenos valores do parâmetro de ordem.

Se o nemático se encontra em presença de um campo magnético  $\vec{H}$  ( ou elétrico  $\vec{E}$  ), deve - se adicionar à expressão da densidade de energia livre um termo que descreva o acoplamento entre  $\vec{H}$  ( ou  $\vec{E}$  ) e  $Q_{\alpha\beta}$  <sup>(1)</sup>.

$$\phi_M = -\frac{1}{2} \Delta\chi H_\alpha Q_{\alpha\beta} H_\beta \quad [2.11]$$

e

$$\phi_E = -\frac{1}{12\pi} \Delta\epsilon E_\alpha Q_{\alpha\beta} E_\beta \quad [2.12]$$

Essa expressão obtida para o nemático pode ser generalizada para incluir as fases colestéricas introduzindo - se um termo <sup>(1,5)</sup> envolvendo o gradiente de  $Q_{\alpha\beta}$  na energia livre:

$$\phi_c = \pm q_0 L_1 \epsilon_{\alpha\beta\gamma} Q_{\alpha\mu} \partial_\gamma Q_{\beta\mu} \quad [2.13]$$

$\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$  é o tensor de Levi - Civita, sendo que o sinal adotado representa os dois sentidos da hélice ( levógira e destrógira ) e  $q_0 = \frac{\pi}{P}$ ,  $P$  é o passo do colestérico.

A expansão da energia livre de Landau pode também ser utilizada para estudar deformações de uma matriz nemática perfeitamente alinhada. Mas neste caso é mais comum e praticô o uso da Teoria Elástica Contínua, que é equivalente à Expansão de Landau, e será descrita a seguir.



## 2.2- Teoria Elástica Contínua (TEC).

A teoria de Landau pode descrever várias propriedades das transições de uma mesofase. No entanto existem fenômenos que envolvem a resposta da matriz nemática a uma perturbação externa e em relação a elas a teoria molecular não é utilizada de forma tão imediata. Esses fenômenos são distinguidos por duas características:

- 1-) A energia envolvida, por molécula, na produção desses efeitos é pequena comparada a energia de interação intermolecular.
- 2-) As distâncias de correlação envolvidas nesses fenômenos são grandes comparadas com as dimensões moleculares ( micelares ).

Na descrição desses fenômenos de longo alcance, é mais conveniente considerar o cristal líquido como sendo um meio contínuo ao qual são associadas constantes elásticas. Dessa forma foi desenvolvida por Zocher <sup>(6)</sup>, Ossen <sup>(7)</sup> e Frank <sup>(8)</sup> uma teoria contínua fenomenológica dos cristais líquidos que tem sido largamente utilizada no estudo de efeitos induzidos por agentes externos<sup>(1)</sup>.

Na teoria de Landau o cristal líquido era caracterizado pela ordem orientacional de suas moléculas ( ou micelas ). Nesta teoria a amostra é dividida em pequenas regiões espaciais (muito maiores que as dimensões moleculares) de tal forma que a ordem orientacional de curto alcance dos eixos de simetria das moléculas ou micelas seja bem definida. A ordem orientacional dentro de um pequeno volume é expressa em termos de um vetor unitário  $\vec{n}$ . Dessa forma a amostra nemática macroscópica pode ser representada por um campo vetorial de diretores, chamado "campo diretor". A densidade de energia livre associada com a interação do cristal líquido com um agente externo pode ser representada da seguinte forma:

$$\phi = \phi_{eq.} + \Delta\phi \quad [2.14]$$

onde  $\phi_{eq.}$  é a densidade de energia livre associada ao estado de energia mínima de um nemático sem a influência de agentes externos,  $\Delta\phi$  está associado com o agente externo. Esse agente externo impõe condições de contorno ao campo diretor como por exemplo através de tratamento de parede,



gradiente de temperatura e campo elétrico ou magnético.  $\Delta\phi$  é função das componentes do diretor  $n_\alpha$  e de suas derivadas espaciais  $\frac{\partial n_\alpha}{\partial x}$ . Como geralmente  $\frac{\partial n_\alpha}{\partial x} \ll (\text{dimensões moleculares})^{-1}$  para o fenômeno de interesse, pode-se expandir  $\Delta\phi$  em uma série de potência de  $n_\alpha$  e de  $\frac{\partial n_\alpha}{\partial x}$  e conservar apenas os termos de baixa ordem. Esses termos deverão conter a informação que o diretor tem uma simetria especular (nemático uniaxial) em relação a um ponto, isto é,  $\vec{n}$  e  $-\vec{n}$  são equivalentes em termos energéticos. Essa energia livre é um escalar, logo deve ter a sua expansão com termos escalares de  $n_\alpha$  e de  $\frac{\partial n_\alpha}{\partial x}$ . Pode-se mostrar que a densidade de energia livre contém somente três termos linearmente independentes<sup>(8)</sup>. Eles são os seguintes:

$$1) [\vec{\nabla} \cdot \vec{n}(\vec{r})]^2 \quad [2.15]$$

$$2) [\vec{n}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n}(\vec{r})]^2 \quad [2.16]$$

$$3) [\vec{n}(\vec{r}) \times \vec{\nabla} \times \vec{n}(\vec{r})]^2. \quad [2.17]$$

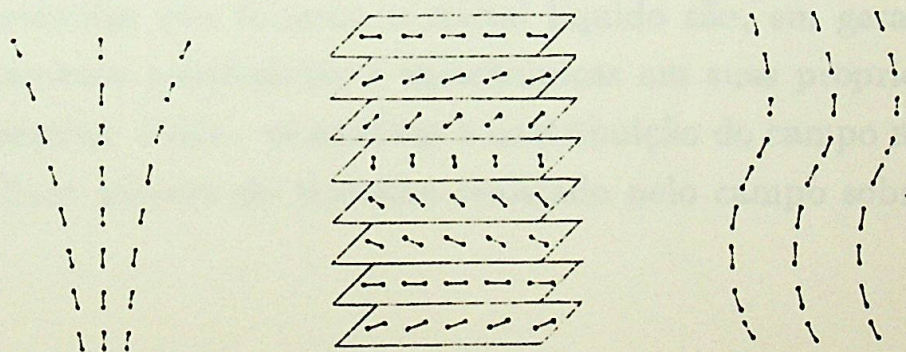


Figura 2.1- "Splay" "Twist" "Bend"

O diretor em uma fase nemática uniaxial é representado por uma seta dupla, qualquer que seja o sentido da seta o estado do sistema é invariante.



Na figura 2.1 é mostrada a distorção do diretor associada com os três termos. O primeiro termo é chamado "splay", o segundo termo "twist" e o terceiro termo "bend". Dessa forma a energia livre pode ser escrita como:

$$\Phi = \frac{1}{2} \int K_{11} [\vec{\nabla} \cdot \vec{n}(\vec{r})]^2 + K_{22} [\vec{n}(\vec{r}) \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n}(\vec{r})]^2 + \\ + K_{33} [\vec{n}(\vec{r}) \times \vec{\nabla} \times \vec{n}(\vec{r})]^2 dV \quad [2.18]$$

onde as constantes  $K_{11}$ ,  $K_{22}$  e  $K_{33}$  são, respectivamente, as constantes elásticas de "splay", "twist" e "bend" que são chamadas constantes elásticas de Frank. Como a densidade de energia livre deve ser positiva para um estado uniformemente alinhado, as constantes elásticas deverão ser positivas. Fazendo um estudo de análise dimensional<sup>(1)</sup> poderíamos estimar a ordem de magnitude das constantes: a unidade de  $K$  é  $\frac{\text{energia}}{\text{comprimento}}$ , e a energia de interação intermolecular é estimada em torno de aproximadamente 0,01 eV e o comprimento de separação entre duas moléculas é da ordem de 10 Å; dessa forma  $K$  é estimado como sendo da ordem de  $10^{-7} - 10^{-6}$  dina que está de acordo com os valores medidos experimentalmente<sup>(9)</sup>. As constantes elásticas irão depender da temperatura. Se o cristal líquido nemático é colocado sob a influência de um campo magnético ou elétrico haverá uma deformação no alinhamento dos diretores. O motivo de tal deformação é que as moléculas que formam o cristal líquido são, em geral, diamagnéticas, eletricamente polarizáveis e anisotrópicas em suas propriedades elétricas e magnéticas. Pode-se analisar a contribuição do campo na densidade de energia livre através do trabalho realizado pelo campo sobre as moléculas.



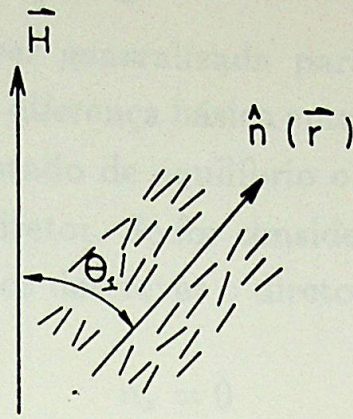


Figura 2.2- Orientação de um diretor local em relação à direção de um campo magnético externo.

Na figura 2.2 temos a orientação do diretor  $\vec{n}$  em relação a um campo magnético externo  $\vec{H}$ . O momento magnético induzido por unidade de volume paralelo e perpendicular ao diretor é, respectivamente:

$$M_{\parallel} = H \chi_{\parallel} \cos \theta_1 \quad [2.19]$$

$$M_{\perp} = H \chi_{\perp} \sin \theta_1 \quad [2.20]$$

O trabalho realizado por unidade de volume é:

$$W_{\vec{H}} = \int_0^H (-M_{\perp} \sin \theta_1 - M_{\parallel} \cos \theta_1) dH' = -\frac{H^2}{2} (\chi_{\perp} + \Delta\chi \cos^2 \theta_1). \quad [2.21]$$

Eliminando o termo que é invariante espacialmente obtemos a contribuição do campo magnético para a energia livre.

$$\Phi_H = -\frac{\Delta\chi}{2} \int [\vec{H} \cdot \vec{n}(\vec{r})]^2 dV \quad [2.22]$$

Utilizando argumentos análogos obtém-se a contribuição do campo elétrico para a energia livre como sendo:

$$\Phi_E = -\frac{\Delta\epsilon}{8\pi} \int [\vec{E} \cdot \vec{n}(\vec{r})]^2 dV \quad [2.23]$$



onde  $\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$  e  $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$

A energia livre pode ser generalizada para descrever também a um cristal líquido colestérico. A diferença básica entre um cristal líquido colestérico e um nemático é que, no estado de equilíbrio o colestérico é caracterizado por um "twist" no campo diretor. Se for considerado o eixo da hélice numa direção paralela a X podemos descrever o diretor como sendo:

$$\begin{aligned} n_x &= 0 \\ n_y &= \cos\left(\frac{\pi x}{P}\right) \\ n_z &= \sin\left(\frac{\pi x}{P}\right) \end{aligned} \quad [2.24]$$

onde P é o passo do colestérico. Usando esta representação de campo diretor, o termo referente ao "twist", equação [2.16], é calculado como sendo  $(\frac{\pi}{P})^2$ . Isto sugere<sup>(1,8)</sup> que a parte da densidade de energia livre referente ao "twist" pode ser expandida em torno de  $\frac{\pi}{P}$ <sup>(8)</sup>. A forma apropriada para o termo de "twist" da energia livre é dada por:

$$\Phi_{twist} = \int K_{33} [|\bar{n}(\bar{r}) \cdot \bar{\nabla} \times \bar{n}(\bar{r})| - \frac{\pi}{P}]^2 dV. \quad [2.25]$$

A energia livre de um sistema colestérico sob o efeito de um campo elétrico e magnético é da forma:

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{1}{2} \int K_{11} [\bar{\nabla} \cdot \bar{n}(\bar{r})]^2 + K_{22} [|\bar{n}(\bar{r}) \cdot \bar{\nabla} \times \bar{n}(\bar{r})| - \frac{\pi}{P}]^2 + \\ &K_{33} [\bar{n}(\bar{r}) \times \bar{\nabla} \times \bar{n}(\bar{r})]^2 - \Delta\chi [\bar{H} \cdot \bar{n}(\bar{r})]^2 - \frac{\Delta\epsilon}{4\pi} [\bar{E} \cdot \bar{n}(\bar{r})]^2 dV \end{aligned} \quad [2.26]$$

A equação anterior é a equação fundamental da Teoria Elástica Contínua para nemático ( $P = \infty$ ) e para o colestérico.

Por questão de simplicidade, usualmente é feita a chamada aproximação de constante única<sup>(1,5)</sup>, que consiste em igualar as três constantes elásticas, isto é:

$$K_{11} = K_{22} = K_{33} = K \quad [2.27]$$



esta aproximação é um bom instrumento para se estudar os aspectos qualitativos de uma deformação induzida por um agente externo; vide tabela 3.2 da referência 5.

Com essa aproximação a equação [2.26] fica da seguinte forma:

$$\Phi = \frac{K}{2} \int [(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + (\vec{\nabla} \times \vec{n})^2] dV \quad [2.28]$$



### 2.2.1 – Relação entre o passo colestérico (P) e a concentração de moléculas quirais ( $M_a$ ).

Para a determinação teórica da influência da molécula quiral no passo pode ser utilizada a teoria elástica contínua fazendo-se algumas considerações e minimizando-se a energia livre<sup>(5,10)</sup>. A consideração a ser feita seria um nemático perfeitamente alinhado (matriz nemática) na qual foi colocado um objeto de forma arbitrária (molécula quiral) flutuando na matriz. Nós iremos admitir que as moléculas que estão na vizinhança da molécula quiral tem uma direção bem determinada. A distorção espacial do campo diretor do nemático na vizinhança do objeto quiral não será de interesse, apenas a de longo alcance é a que conterà todas as informações físicas que serão relevantes para o problema tratado. Como somente as propriedades estáticas são relevantes na determinação da energia livre o objeto considerado será fixado em uma dada posição e orientação. A origem do eixo das coordenadas será colocada no centro de gravidade do objeto.

Utilizando se a aproximação de constante única, pois no nemático as três constantes elásticas têm os seus valores bastante próximos<sup>(4,5)</sup>, da equação [2.28] temos a energia livre da distorção do nemático na forma:

$$\Phi = \frac{K}{2} \int_V (|\vec{\nabla} \cdot \vec{n}(\vec{r})|^2 + |\vec{\nabla} \times \vec{n}(\vec{r})|^2) dV' \quad [2.29]$$

onde  $\vec{n}$  é o diretor e  $V$  o volume da amostra.

Como a deformação da matriz nemática é pequena à distâncias muito maiores que a dimensão da molécula ela poderá ter a seguinte forma:

$$\vec{n}(\vec{r}) = \vec{n}_0(\vec{r}) + \delta \vec{n}(\vec{r}) \quad [2.30]$$

onde  $\vec{n}_0(\vec{r})$  é o diretor da matriz nemática sem o objeto, e o termo  $\delta \vec{n}(\vec{r})$  representa a perturbação introduzida pela presença do objeto. Decompondo essa deformação na direção X e Y do referencial de laboratório e fazendo se uma redefinição da mesma tem-se que:

$$\delta n_x = n_x \quad [2.31]$$



$$\delta n_y = n_y \quad [2.32]$$

Com essas considerações o argumento da equação [2.29] será dado por:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{n}(x, y, z) = \vec{\nabla} \cdot [\vec{n}_0 + \delta \vec{n}(x, y, z)] \quad [2.33]$$

$$= \vec{\nabla} \cdot \delta \vec{n} \quad [2.34]$$

$$= \frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y} \quad [2.35]$$

e

$$\vec{\nabla} \times \vec{n} = \vec{\nabla} \times [\vec{n}_0 + \delta \vec{n}] \quad [2.36]$$

$$= \vec{\nabla} \times \delta \vec{n} \quad [2.37]$$

$$= -\frac{\partial n_y}{\partial z} \mathbf{i} + \frac{\partial n_x}{\partial z} \mathbf{j} + \left[ \frac{\partial n_y}{\partial x} - \frac{\partial n_x}{\partial y} \right] \mathbf{k} \quad [2.38]$$

onde  $\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{j}$  e  $\mathbf{k}$  são versores ortogonais.

De [2.35] e [2.38] obtém-se a relação abaixo:

$$[\vec{\nabla} \cdot \vec{n}]^2 + [\vec{\nabla} \times \vec{n}]^2 = |\vec{\nabla} \cdot \vec{n}|^2 \quad [2.39]$$

Da relação anterior temos que a energia livre terá a forma:

$$\Phi(x, y, z) = \frac{K}{2} \int [\vec{\nabla} \cdot (n_x \mathbf{i})]^2 + [\vec{\nabla} \cdot (n_y \mathbf{j})]^2 dV \quad [2.40]$$

Minimizando  $\Phi$ , temos que satisfazer a seguinte relação:

$$\lim \left( \frac{\delta \Phi}{\delta x} + \frac{\delta \Phi}{\delta y} + \frac{\delta \Phi}{\delta z} \right)_{\delta x, \delta y, \delta z \rightarrow 0} = 0 \quad [2.41]$$

Dos cálculos efetuados obtém-se a seguinte condição de minimização:

$$\vec{\nabla} n_x \nabla^2 n_x + \vec{\nabla} n_y \nabla^2 n_y = \vec{0} \quad [2.42]$$

Se  $\vec{\nabla} n_x$  ou  $\vec{\nabla} n_y = \vec{0}$  então  $n_x$  ou  $n_y$  será constante<sup>(10)</sup>, isso iria impedir que o sistema tivesse uma simetria cilíndrica, que não interessa ao problema tratado. Então a condição adotada será:

$$\nabla^2 n_x = \nabla^2 n_y = 0 \quad [2.43]$$



Pode se representar a distorção do diretor da seguinte maneira<sup>(5,10)</sup>:

$$\delta \vec{n}(\vec{r}) = \vec{\omega}(\vec{r}) \times \vec{n}_0 \quad [2.44]$$

e da equação [2.43] :

$$\nabla^2 \omega_x = \nabla^2 \omega_y = 0 \quad [2.45]$$

como  $\omega_z$  é arbitrário pode se impor:

$$\nabla^2 \omega_z = 0 \quad [2.46]$$

Dessa maneira a forma geral da torção em uma dada posição  $\vec{r}$  pode ser dada por<sup>(5,10)</sup>:

$$\vec{\omega}(\vec{r}) = \vec{\alpha} \frac{1}{r} + \beta : \vec{\nabla} \left( \frac{1}{r} \right) + \dots \quad [2.47]$$

onde  $\vec{\alpha}$  e  $\beta$  são respectivamente um vetor e um diádico independentes de  $\vec{r}$ .

Como os objetos que geram a distorção no nemático podem ser destrógiros ou levógiros, não podendo ser os dois simultaneamente, o termo  $(\frac{1}{r})$  não é importante para o efeito quiral pois ele é invariante por essa transformação. Para se obter uma diferença entre o objeto que gera uma distorção destrógira e levógira é necessário que o termo  $(\frac{1}{r})^2$  seja dominante. Essa condição será satisfeita somente quando  $\vec{\alpha} = \vec{0}$ , que ocorrerá quando:<sup>(10)</sup>

- O objeto for muito pequeno, então a energia de acoplamento entre  $\vec{n}$  e  $\vec{n}_0$  que é da ordem de  $4\pi K l_1$ , ( onde K é a constante elástica e  $l_1$  é uma função impar ) que será muito menor que  $k_b T$ , nesse caso o diretor  $\vec{n}$  terá a mesma probabilidade de estar em todas as direções, e  $\vec{\alpha}$  será nulo.
- O termo  $\vec{\alpha}$  é diretamente relacionado com o torque que o objeto aplica sobre a matriz nemática, que indiretamente é devido a um agente externo tal como tensão mecânica, campo magnético ou elétrico muito intenso. Como no sistema não está presente nenhum torque externo o termo  $\vec{\alpha}$  é nulo.

Analisando o termo de interesse podemos representar o diádico  $\beta$  como sendo uma função do vetor não perturbado  $\vec{n}_0$  e tendo a forma geral<sup>(5,10)</sup>:

$$\beta = -\beta + \beta_1 \vec{n}_0 : \vec{n}_0 \quad [2.48]$$



O segundo termo será desprezado pois irá descrever apenas a rotação em torno da direção  $\vec{n}_0$  e não leva a nenhuma deformação.

Com essas considerações a equação [2.44] terá a seguinte forma<sup>(5)</sup>:

$$\vec{\omega}(\vec{r}) = -\beta \vec{\nabla} \left( \frac{1}{r} \right) = \beta \frac{\vec{r}}{r^3} \quad [2.49]$$

observe-se que  $\vec{\omega}$  é um vetor axial, e  $\vec{\nabla} \left( \frac{1}{r} \right)$  é um vetor polar. Dessa maneira  $\beta$  é um pseudo escalar e não desaparecerá se o objeto considerado diferir de sua imagem especular.  $\beta$  tem a dimensão de área. A aparência da distorção está representada na figura 2.3.

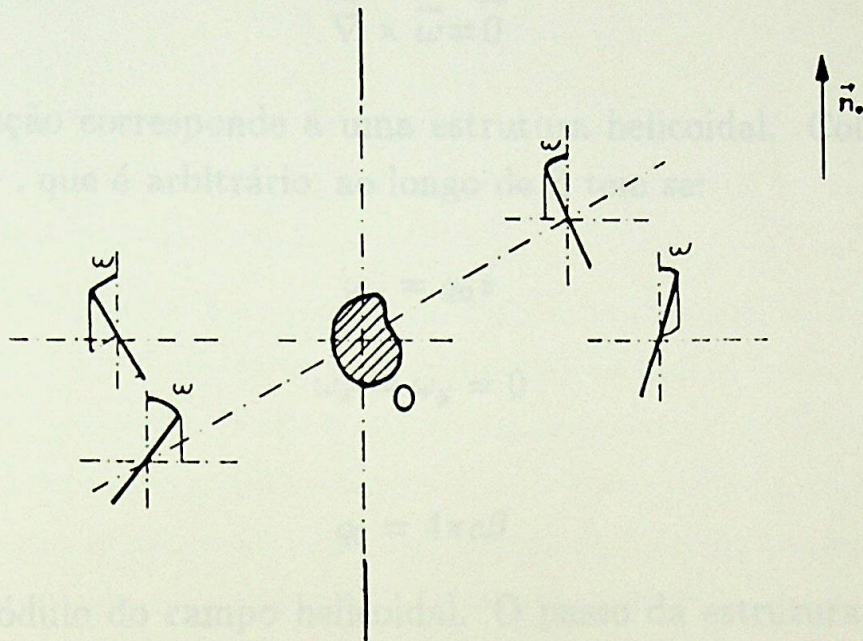


Figura 2.3- Distorção estática ( $\omega$ ) do "campo diretor" da matriz nemática em torno de um objeto quiral na origem. A figura foi obtida da referência 5.

Para uma matriz nemática que sofra a influência de  $c \frac{\text{objetos}}{\text{cm}^3}$  pode se considerar que a distorção resultante é obtida por superposição da distorção da matriz nemática devido a cada objeto, então a distorção resultante em um ponto  $\vec{r}$  será dada por:

$$\vec{\omega}(\vec{r}) = \sum_p (-\beta) \vec{\nabla} \left( \frac{1}{r_p} \right) \quad [2.50]$$



onde  $\sum_p$  é a soma sobre todas as moléculas. Nesse ponto pode se fazer uma analogia<sup>(5,10)</sup> interessante e didática sugerida por de Gennes que resulta da equivalência entre a dependência funcional de  $\vec{\omega}$  e do campo elétrico  $\vec{E}$  no vácuo. Assim podemos ver  $\vec{\omega}$  como sendo um campo, campo quiral, que foi gerado pela presença de "cargas"  $\beta$  localizadas em várias posições da amostra.

Resolvendo se a equação de Poisson, obtém se:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\omega} = 4\pi c\beta \quad [2.51]$$

e

$$\vec{\nabla} \times \vec{\omega} = \vec{0} \quad [2.52]$$

Essa solução corresponde a uma estrutura helicoidal. Colocando-se o eixo da hélice, que é arbitrário, ao longo de Z tem se:

$$\omega_x = q_0 z \quad [2.53]$$

$$\omega_y = \omega_z = 0 \quad [2.54]$$

sendo

$$q_0 = 4\pi c\beta \quad [2.55]$$

sendo  $q_0$  o módulo do campo helicoidal. O passo da estrutura helicoidal é dado por:

$$P = \frac{4\pi}{q_0} = \frac{1}{c\beta} \quad [2.56]$$

dessa relação temos que o passo é inversamente proporcional à concentração de molécula quiral. Podemos redefinir, para fins práticos o termo:

$$c\beta = \gamma M_a \quad [2.57]$$

sendo  $M_a$  a concentração molar relativa (adimensional) da molécula quiral e  $\gamma$  é uma constante com dimensão de comprimento<sup>-1</sup>. Assim a equação [2.56] fica na forma:

$$P^{-1} = \gamma M_a \quad [2.58]$$



### 2.2.2 - Relação entre o passo colestérico (P) e a anisotropia de forma das micelas (Aa).

A partir do item anterior pode-se fazer uma generalização do cálculo de de Gennes. A generalização consiste em introduzir um parâmetro fenomenológico que informa sobre a maneira que a matriz nemática reage à ação do campo de torção. Esse parâmetro seria análogo à constante dielétrica,  $\epsilon$ , que é introduzido nas equações de Maxwell quando o meio no qual queremos calcular o campo elétrico não é o vácuo. O parâmetro fenomenológico será a "constante dielétrica" da matriz nemática  $\epsilon'$ . Assim a equação [2.51] terá a forma:

$$\bar{\nabla} (\epsilon' \vec{\omega}) = 4\pi M_0 \gamma \quad [2.59]$$

Como primeira aproximação  $\epsilon'$  será considerado um escalar. Dessa forma a equação [2.59] tem uma solução que corresponde a uma estrutura helicoidal analoga àquela da equação [2.51].

A análise da influência da matriz nemática no passo do colestérico pode ser aprofundada identificando-se um parâmetro da matriz nemática que seja determinado experimentalmente e que se relacione com o parâmetro fenomenológico  $\epsilon'$ . Um parâmetro interessante é a anisotropia de forma da micela, que dá informação de quão alongado ou achatado é o constituinte básico do cristal líquido (micela ou molécula). Para que haja uma fase colestérica é necessário um certo grau de anisotropia da micela (molécula) para que a fase seja estável. É interessante observar que numa fase colestérica a amostra tende para uma fase isotrópica quanto menor for a anisotropia de forma. Admitindo-se que o parâmetro  $\epsilon'$  tende a crescer quando estiver próximo à uma fase isotrópica, que não tem passo definido, pode-se afirmar que o parâmetro  $\epsilon'$  é inversamente proporcional à anisotropia de forma, ou seja:

$$\epsilon' \propto \frac{1}{Aa} \quad [2.60]$$

assim sendo a solução da equação [2.59] é uma hélice cilíndrica com passo dado por:

$$P = \frac{1}{c\beta Aa} = \frac{1}{\gamma M_0 Aa} \quad [2.61]$$



ou seja,

$$P^{-1} = \gamma M_a \Delta a \quad (2.62)$$

Por definição temos que a birrefringência no plano arbitrário XY é dada por

$$\Delta n = (n_x - n_y) \quad (2.63)$$

onde  $n_x$  e  $n_y$  são componentes do tensor constante dielétrica que é o parâmetro de ordem macroscópico <sup>(16)</sup> dado pela equação [2.7]

No modelo de Landau de Gennes a energia livre por unidade de volume na vizinhança da transição de fase isotrópico-nemática é expandida em série de potências <sup>(17)</sup> do parâmetro de ordem dado por [2.10].

Para que exista a transição de fase é necessário que  $A$  passe pelo zero como mostra a eq. [2.9].

A densidade de energia livre pode ser dada pelos dois primeiros termos da equação [2.10] somados ao termo devido a densidade de energia de interação do sistema com um campo magnético externo. Esse termo acopla o momento de ordem  $Q$  com o campo magnético externo  $\vec{H}$  e é dado pela equação [2.11]. Dessa forma a densidade de energia livre é dada por:

$$f = f_0(\rho, T) + \frac{\lambda}{2} Q_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} H_\alpha \chi_{\alpha\beta} H_\beta \quad (2.64)$$

onde  $\chi_{\alpha\beta}$  dado pela equação [2.7]. Então temos que:

$$f = f_0(\rho, T) + \frac{\lambda}{2} Q_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} - \frac{\chi_{\alpha\beta} H_\alpha H_\beta}{2} - \frac{\Delta\chi}{2} Q_{\alpha\beta} H_\alpha H_\beta \quad (2.65)$$

Minimizamos a densidade de energia livre e considerando o vínculo  $Q_{\alpha\alpha} = 0$ , temos, pelos multiplicadores de Lagrange:

$$f = f + \lambda Q_{\alpha\alpha} \quad (2.66)$$

então ao variar  $f$  em relação às variáveis  $\lambda$  e  $Q_{\alpha\beta}$  terá a seguinte forma:

$$\lambda = 2\lambda + \Delta\chi Q_{\alpha\beta} \chi_{\alpha\beta} + 2\chi_{\alpha\beta} H_\alpha H_\beta \quad (2.67)$$



### 2.2.3- Relação entre parâmetro de ordem (S), anisotropia de forma das micelas (Aa) e a birrefringência ( $\Delta n$ ).

Por definição temos que a birrefringência no plano arbitrário XY é dada por:

$$\Delta n = \epsilon_{xx}^{\frac{1}{2}} - \epsilon_{yy}^{\frac{1}{2}} \quad [2.63]$$

onde  $\epsilon_{xx}$  e  $\epsilon_{yy}$  são componentes do tensor constante dielétrica que é o parâmetro de ordem macroscópico <sup>(4,5)</sup> dado pela equação [2.7]:

No modelo de Landau-de Gennes a energia livre por unidade de volume na vizinhança da transição de fase isotrópica - nemática é expandida em série de potências<sup>(1)</sup> do parâmetro de ordem dado por [2.10].

Para que exista a transição de fase é necessário que A passe pelo zero como mostra a eq. [2.9].

A densidade de energia livre pode ser dada pelos os dois primeiros termos da equação [2.10] somado ao termo devido a densidade da energia de interação do sistema com um campo magnético externo. Esse termo acopla o parâmetro de ordem Q com o campo magnético externo  $\vec{H}$  e é dado pela equação [2.11]. Dessa forma a densidade de energia livre é dada por:

$$\phi = \phi_0(\rho, T) + \frac{A}{2} Q_{\alpha\beta} \cdot Q_{\beta\alpha} - \frac{1}{2} H_{\alpha} \chi_{\alpha\beta} H_{\beta} \quad [2.64]$$

sendo  $\chi_{\alpha\beta}$  dado pela equação [2.7]. Então temos que:

$$\begin{aligned} \phi = \phi_0(\rho, T) + \frac{A}{2} \cdot Q_{\alpha\beta} \cdot Q_{\beta\alpha} - \\ - \frac{\chi'_{\alpha\beta}}{2} \cdot H_{\alpha} \cdot H_{\beta} - \frac{\Delta\chi}{3} \cdot Q_{\alpha\beta} \cdot H_{\alpha} \cdot H_{\beta} \end{aligned} \quad [2.65]$$

Minimizando a densidade de energia livre e considerando o vínculo  $Q_{\alpha\alpha} = 0$ , temos, pelos multiplicadores de Lagrange:

$$\phi' = \phi + \lambda \cdot Q_{\alpha\alpha}, \quad [2.66]$$

que ao ser variado de  $\delta$  em relação às variáveis  $\lambda$  e  $Q_{\alpha\beta}$  terá a seguinte forma:

$$\delta\phi' = \delta\phi + \delta\lambda \cdot Q_{\alpha\alpha} + \lambda\delta Q_{\alpha\beta} \cdot \delta_{\alpha\beta} \quad [2.67]$$



pois

$$Q_{\alpha\alpha} = Q_{\alpha\beta} \cdot \delta_{\alpha\beta} = 0 \quad [2.68]$$

então

$$\delta\phi' = \frac{\delta\phi}{\delta Q_{\alpha\beta}} \cdot \delta Q_{\alpha\beta} + \frac{\delta\lambda}{\delta Q_{\alpha\beta}} \cdot Q_{\alpha\beta} \cdot \delta_{\alpha\beta} + \lambda \cdot \delta Q_{\alpha\beta} \cdot \delta_{\alpha\beta} \quad [2.69]$$

$$\delta\phi' = \left( \frac{\delta\phi}{\delta Q_{\alpha\beta}} + \frac{\delta\lambda}{\delta Q_{\alpha\beta}} \cdot Q_{\alpha\beta} \cdot \delta_{\alpha\beta} + \lambda \cdot \delta_{\alpha\beta} \right) \delta Q_{\alpha\beta} \quad [2.70]$$

mas pela condição de mínimo,

$$\frac{\delta\phi'}{\delta Q_{\alpha\beta}} = 0 \quad [2.71]$$

que implica em

$$\frac{\delta\phi}{\delta Q_{\alpha\beta}} + \frac{\delta\lambda}{\delta Q_{\alpha\beta}} \cdot \delta_{\alpha\beta} + \lambda \delta_{\alpha\beta} = 0. \quad [2.72]$$

Considerando o vínculo, obtém-se:

$$\frac{\delta\phi}{\delta Q_{\alpha\beta}} + \lambda \delta_{\alpha\beta} = 0. \quad [2.73]$$

Fazendo as devidas substituições, determina-se:

$$\lambda = -\frac{1}{3} \cdot \left( A \cdot Q_{\alpha\beta} - \frac{\Delta\chi}{3} \cdot H_{\alpha} H_{\beta} \right) \quad [2.74]$$

Obtendo se

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{\Delta\chi}{3} (3H_{\alpha} H_{\beta} - H^2 \delta_{\alpha\beta}) \quad [2.75]$$

isto é,

$$Q_{\alpha\beta} \propto \Delta\chi. \quad [2.76]$$

Por um procedimento análogo demonstra-se que<sup>(11)</sup>:

$$Q_{\alpha\beta} \propto \Delta\epsilon. \quad [2.77]$$

A partir das relações anteriores há condição de definir  $Q_{\alpha\beta}$  em termos de parâmetros macroscópicos e assim determinar  $\epsilon_{xx}$  e  $\epsilon_{yy}$  por [2.63] e determinar  $\Delta n$ . Podemos escrever  $\epsilon_{xx}$ , lembrando que  $\vec{H} \parallel \vec{X}$ :

$$\epsilon_{xx} = \epsilon + \frac{4 \cdot \Delta\epsilon \cdot \Delta\chi \cdot H^2}{27A} \quad [2.78]$$



e

$$\epsilon_{yy} = \epsilon - \frac{2 \cdot \Delta\epsilon \cdot \Delta\chi \cdot H^2}{27A} \quad [2.79]$$

Para determinar  $\epsilon_{xx}^{\frac{1}{2}}$ , temos:

$$\epsilon_{xx}^{\frac{1}{2}} = \epsilon^{\frac{1}{2}} \left( 1 + \frac{4 \cdot \Delta\epsilon \Delta\chi H^2}{27A\epsilon} \right) \quad [2.80]$$

chamando

$$\xi = \frac{4\Delta\epsilon \cdot \Delta\chi \cdot H^2}{27 \cdot A\epsilon} \quad [2.81]$$

e admitindo se que

$$1 \gg \xi, \quad [2.82]$$

pois  $\epsilon^{\frac{1}{2}} \simeq 1.1$ ,  $A$  é considerado suficientemente grande e é o termo que prevalece na expansão de energia livre,  $\Delta\epsilon$  e  $\Delta\chi$  são da ordem de  $10^{-7}$  e  $10^{-8}$  no sistema CGS, respectivamente. A expansão é dada por:

$$(1 + \xi)^m = 1 + m \cdot \xi + m \cdot (m - 1) \frac{\xi^2}{2!} + m \cdot (m - 1)(m - 2) \frac{\xi^3}{3!} + \dots \quad [2.83]$$

onde  $m = \frac{1}{2}$ . Daí obtém-se:

$$\epsilon_{xx}^{\frac{1}{2}} = \epsilon^{\frac{1}{2}} + \frac{2 \cdot \Delta\epsilon \cdot \Delta\chi \cdot H^2}{27A\epsilon^{\frac{1}{2}}} \quad [2.84]$$

utilizando o mesmo raciocínio determina se :

$$\epsilon_{yy}^{\frac{1}{2}} = \epsilon^{\frac{1}{2}} - \frac{\Delta\epsilon \cdot \Delta\chi \cdot H^2}{27A\epsilon^{\frac{1}{2}}} \quad [2.85]$$

considerando se  $A = a(T - T_c^*)$  e  $\epsilon^{\frac{1}{2}} = n \simeq 1.1$ , obtém se da relação [2.63]:

$$\Delta n = \frac{\Delta\epsilon \cdot \Delta\chi \cdot H^2}{9a(T - T_c^*)n} \quad [2.86]$$

Da relação anterior pode se tirar a relação de proporcionalidade:

$$\Delta n \propto \Delta\chi \Delta\epsilon \quad [2.87]$$

Pode-se fazer uma especulação a respeito da relação entre  $\Delta\epsilon$  com a anisotropia de forma das micelas.  $\Delta\epsilon$  é uma grandeza macroscópica e dá



informação de quanto a constante dielétrica é anisotrópica enquanto que a anisotropia de forma das micelas é uma grandeza microscópica e informação achatadas ou alongadas são as micelas. Pode-se afirmar que, em última análise, a forma das micelas anisotrópicas determina uma distribuição de carga anisotrópica. Note-se que em uma fase isotrópica  $\Delta\epsilon$  também tenderá a zero. Usando o argumento da simplicidade pode-se admitir que:

$$\Delta\epsilon \propto Aa \quad [2.88]$$

A partir da relação anterior e a equação [2.76] obtém-se:

$$\Delta n \propto Aa S \quad [2.89]$$





### 2.2.4 - Relação entre a anisotropia de forma da micela ( $Aa$ ) e o parâmetro $M_c$ .

Inicialmente será admitido que a fase estudada é a  $Ch_D$ , a partir daí será feita uma aproximação quanto à forma da micela. Esta aproximação consiste em admitir que na fase  $Ch_D$  as micelas teriam formato discóide. Essa aproximação é razoável a partir das seguintes considerações:

- Na fase  $Ch_D$  a micela é biaxial, representada na figura 1.1, mas as micelas apresentam flutuações orientacionais em torno do eixo 3 que degeneram esse eixo<sup>(12)</sup>.
- Em medidas de difração de raios-X com tempo de exposição considerável, as bandas que são formadas são típicas de objeto com formato médio discóide. Isso ocorre porque a difração irá detectar a dimensão da bicamada e o valor médio das dimensões da micela nas direções 1 e 2.

A micela com formato discóide terá uma espessura  $E$  e um diâmetro  $D$ . Definimos a anisotropia de forma desse objeto pela razão entre o diâmetro e a espessura. Veja figura 2.4.

$$Aa = \frac{D}{E} \quad [2.90]$$

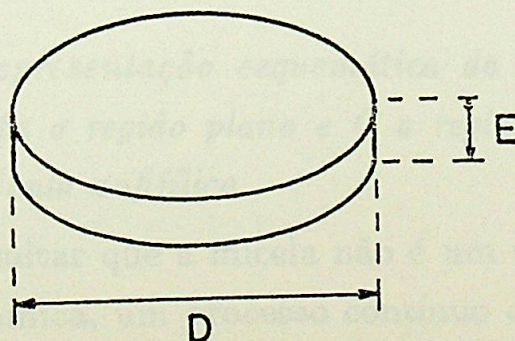


Figura 2.4- Forma aproximada da micela na fase  $Ch_D$ .  $D$  representa o diâmetro do disco e  $E$  a espessura.



Para se determinar teoricamente a relação entre a anisotropia de forma da micela ( $A_a$ ) e o parâmetro  $M_c$  serão considerados os estudos de Hendriks<sup>(13)</sup> e Rosenblatt<sup>(14)</sup> onde foi demonstrado que o DeOH e KL não estão distribuídos uniformemente na micela. Foi estabelecido que o DeOH tem alta probabilidade de ser encontrado na partes planas da micela e o KL tem alta probabilidade de ser encontrado nas partes curvas da micela.

A micela é estruturada de forma tal que a cadeia carbônica fique na parte interna da micela<sup>(15,16,17)</sup>, longe da água, pois a cadeia carbônica é hidrofóbica enquanto que as cabeças polares ficam na parte externa da micela, em contato com a água. É interessante notar também que a micela não é um corpo rígido e assim sendo as arestas da micela serão suavizadas para minimizar a energia devida à distribuição de carga. Assim sendo, a micela com a aproximação considerada terá uma representação esquemática dada pela figura 2.5.

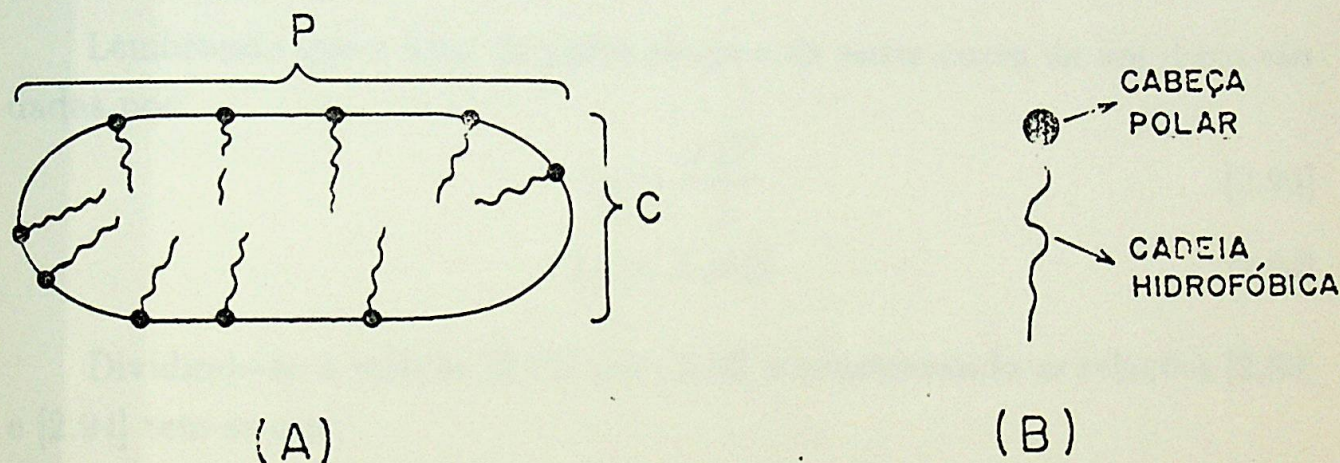


Figura 2.5- A) Representação esquemática da posição das moléculas na micela. P representa a região plana e C a região curva da micela. B) Estrutura de uma molécula anfifílica.

É interessante ressaltar que a micela não é um corpo estático, ou seja, a micela tem uma dinâmica, um processo contínuo de arranjo e desarranjo ao longo do tempo<sup>(18)</sup>. Assim sendo, se a relação entre as concentrações de DeOH e KL for alterada, o formato médio das micelas acaba sendo modificado pois as moléculas anfifílicas irão se rearranjar dentro da micela. Note-se que na parte plana também é encontrado KL assim como na parte curva se encontra DeOH.



A partir das considerações anteriores pode-se estabelecer a relação entre a anisotropia de forma da micela e o parâmetro  $M_c$  admitindo-se que a área plana da micela ( $A_P$ ) seja proporcional à concentração molar de DeOH mais uma constante devido à presença de KL na parte plana, ou seja:

$$A_P \propto a [DeOH] + b([KL]) \quad [2.91]$$

o mesmo pode ser dito a respeito da área curva da micela ( $A_C$ ), que é proporcional à concentração de KL mais uma constante devido à presença de DeOH na parte curva. Essa constante será considerada desprezível devido à quantidade relativamente pequena de DeOH em relação à de KL presente neste sistema, assim sendo, obtém-se:

$$A_C \propto c [KL] \quad [2.92]$$

Lembrando que a área da parte plana e da parte curva de um disco são dadas por:

$$A_P = \frac{\pi D^2}{2} \quad [2.93]$$

$$A_C = \pi D E \quad [2.94]$$

Dividindo-se a relação [2.91] por [2.92] e considerando as relações [2.93] e [2.94] tem-se que:

$$\frac{A_P}{A_C} = \frac{D}{2E} \propto \frac{a [DeOH]}{c [KL]} + \frac{b([KL])}{c [KL]} \quad [2.95]$$

Das relações [0.2] e [2.90] obtém-se:

$$Aa \propto a' M_c + b'([KL]) \quad [2.96]$$

$b'([KL])$  é uma constante pois neste trabalho foi feita apenas variação da concentração de DeOH. Dessa forma temos uma relação de proporcionalidade linear entre a anisotropia de forma da micela e  $M_c$ .



### 2.3 - Referências

- 1- E. B. Priestley, P. J. Wojtowicz, P. Sheng, "Introduction to Liquid Crystals", Plenum Press, N. Y. 108 (1975).
- 2- L. D. Landau , In Colected Papers of L. D. Landau, ed. by Ter Haar, ( Gordon and Breach, N. Y. 1965 )193.
- 3- P. G. De Gennes, Phys. Lett. **30-A**, 454 (1969) and Mol. Cryst. Liq. Cryst., **12**, 193 (1971).
- 4- T. W. Stinson, J. D. Litster and N. A. Clark; J. Phys. Colloque, **33**, C1-69 (1972).
- 5- P. G. de Gennes; "The Physics of Liquid Crystals," ( Clarendon Press - Oxford 1974 ).
- 6- H. Zocher;" The Efect of a Magnetic Field on a Nematic State," Trans. Faraday Soc.,**29**,445 (1933).
- 7- W. C. Ossen; "The Theory of Liquid Crystals;" Trans. Faraday Soc., **29**, 883 (1933).
- 8- F. C. Frank; " On The Theory of Liquid Crystals;" Faraday Soc. Disc., **25**,19 (1958).
- 9- P. G. de Gennes; Lecture Note on Liquid Crystals Physics, Part I (1970).
- 10- F. Brochard and P. G. de Gennes; J. Physique **31**, 691 (1970).
- 11- Y. Galerne and J. P. Marcerou, J. Physique, **46**, 589 (1985).
- 12- A. M. Figueiredo Neto, Tese de Livre Docência, IFUSP (1988).
- 13- Y. Hendrikx, J. Charvolin, M. J. Rawiso, Colloid Interface Sci. **100**, 597 (1984).
- 14- C. Rosenblatt, J. Phis. Chem. **91**, 3830 (1987).
- 15- R. Zana, C. Picot, R. Duplessix, J. Colloid Interface Sci. **93**, 43 (1983).
- 16- B. Hayter, M. Hayoun, T. Zemb, Colloid Polim. Sci. **262**, 798 (1984).
- 17- J. Tabony, J. Chem. Phys. Lett. **113**, 79 (1985).
- 18- M. B. Lacerda Santos, comunicação privada.



## CAPÍTULO 3

### 3.1.1 - Meios birrefringentes.

#### TÉCNICAS, ARRANJOS EXPERIMENTAIS

E

#### MESOFASES ESTUDADAS



Figura 3.1 - Meios isotrópico

Figura 3.2 - Meios anisotrópico

Figura 3.1 - Propagação da luz em dois meios, isotrópico e anisotrópico.  $I$  e  $F_0$  são as feixes incidente e refratado, respectivamente;  $\alpha$  e  $\beta$  são os ângulos de incidência e refração com a normal à superfície, respectivamente.  $F_0$  e  $F_1$  são os feixes ordinário e extraordinário, respectivamente.  $\alpha'$  é o ângulo entre a normal e a feixe extraordinário.



### 3.1 - Óptica de Cristais.

Esse item foi desenvolvido utilizando-se principalmente as referências 1 e 3.

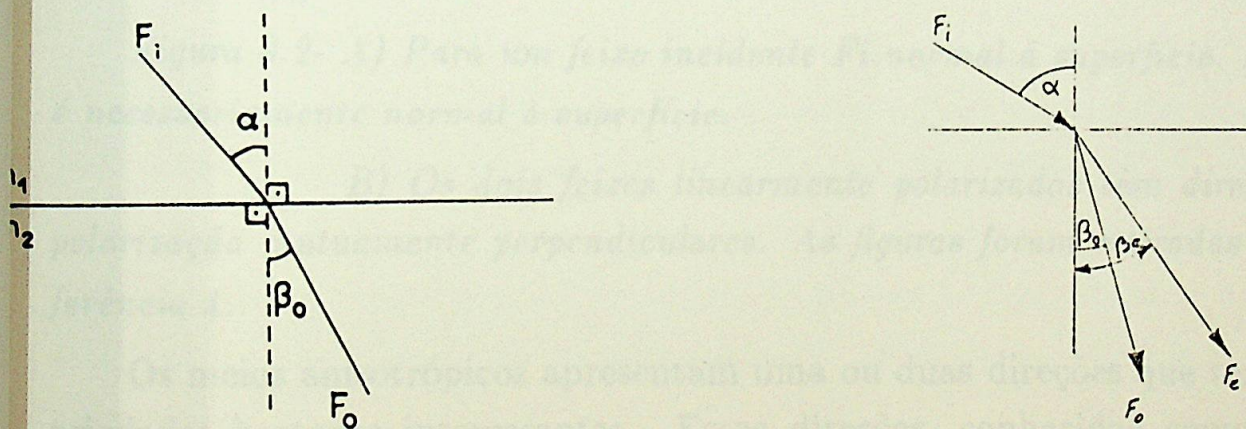
#### 3.1.1 - Meios birrefringentes.

Em termos da velocidade da propagação da luz, pode-se classificar os meios homogêneos em duas categorias: isotrópicos e anisotrópicos<sup>(1,2,3)</sup>.

Nos meios isotrópicos a velocidade de propagação da luz é igual em qualquer direção. Usando uma representação geométrica, construção de Huygens, a frente de onda será representada por uma esfera. O feixe de luz satisfaz a equação de Snellius - Descartes,

$$\frac{\text{sen } \alpha}{\text{sen } \beta_0} = \text{constante} \quad [3.1]$$

onde  $\alpha$  e  $\beta_0$  são os ângulos do feixe incidente e transmitido em relação à normal à superfície respectivamente. Esses ângulos estão representados na figura 3.1.



A) Meio isotrópico

B) Meio anisotrópico

Figura 3.1- Propagação da luz em dois meios: isotrópico e anisotrópico.

A)  $F_i$  e  $F_o$  são os feixes incidente e refratado, respectivamente;  $\alpha$  e  $\beta_0$  são os ângulos do feixe incidente e refratado com a normal à superfície respectivamente. B)  $F_o$  e  $F_e$  são os feixes ordinário e extraordinário respectivamente e  $\beta_e$  é o ângulo entre a normal e o feixe extraordinário.



O feixe de luz que vem de um meio isotrópico e se refrata num meio anisotrópico se divide em dois feixes. Estes feixes são conhecidos por ordinário e extraordinário. O feixe extraordinário não está sujeito à equação [3.1], daí o nome, enquanto o ordinário está sujeito, veja figura 3.2.A. Os dois feixes são linearmente polarizados, isto significa que o campo elétrico de cada feixe oscila apenas em um plano. O plano de oscilação do campo elétrico ( a direção nesse plano que é perpendicular a direção de propagação da luz será chamada direção de polarização ) do feixe ordinário e do feixe extraordinário são mutuamente perpendiculares, veja figura 3.2.B.

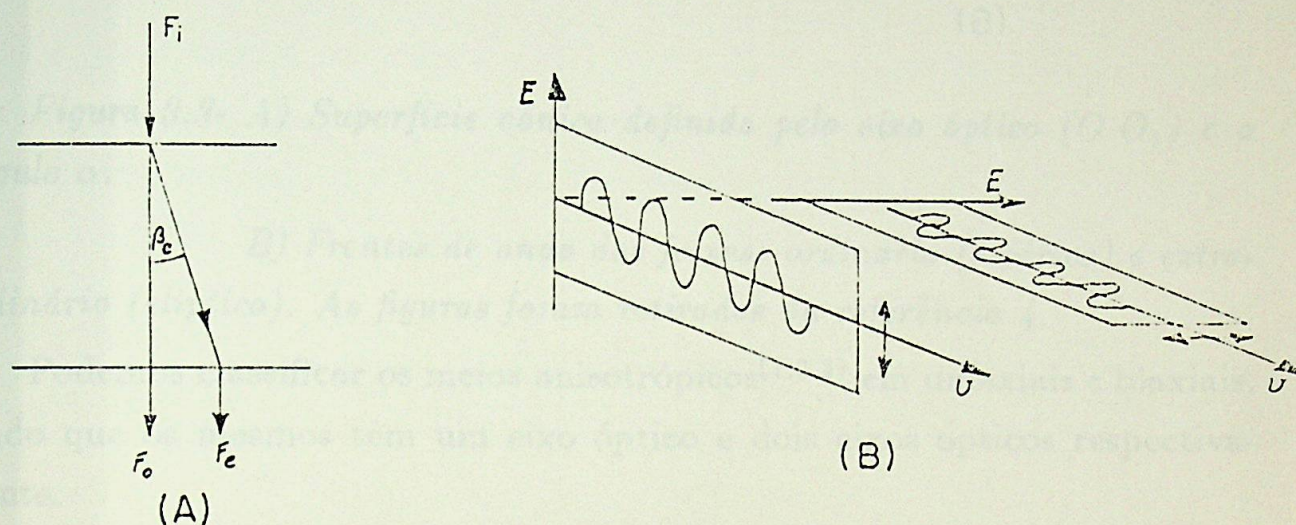


Figura 3.2- A) Para um feixe incidente  $F_i$  normal à superfície,  $F_e$  não é necessariamente normal à superfície.

B) Os dois feixes linearmente polarizados têm direção de polarização mutuamente perpendiculares. As figuras foram retiradas da referência 4.

Os meios anisotrópicos apresentam uma ou duas direções que tem propriedades bastante interessantes. Essas direções, conhecidas como eixos ópticos, são direções segundo as quais a velocidade de propagação do feixe extraordinário é a mesma em todas as direções que fazem um ângulo constante em relação à mesma, isto é, a razão  $\frac{\text{sen } \alpha}{\text{sen } \beta_e}$  é uma constante nesta superfície. Veja figura 3.3.A.



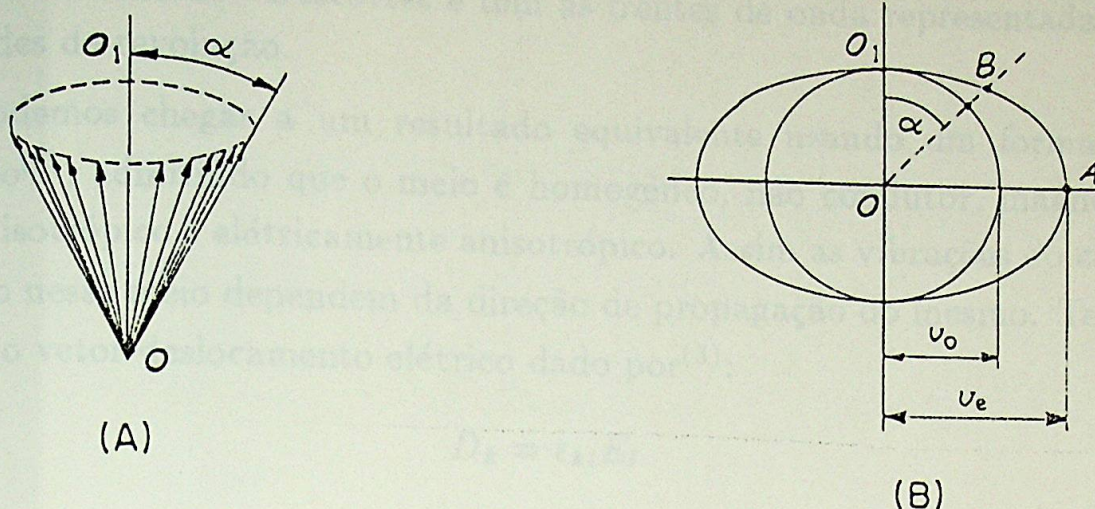


Figura 3.3- A) Superfície cônica definida pelo eixo óptico ( $O O_1$ ) e o ângulo  $\alpha$ .

B) Frentes de onda dos feixes: ordinário (esférico) e extraordinário (elíptico). As figuras foram retiradas da referência 4.

Podemos classificar os meios anisotrópicos<sup>(1,2,3)</sup> em uniaxiais e biaxiais, sendo que os mesmos têm um eixo óptico e dois eixos ópticos respectivamente.

Um feixe de luz linearmente polarizada que vem de um meio isotrópico se divide em dois feixes linearmente polarizados ao ser transmitido para um meio anisotrópico uniaxial (raio extraordinário e raio ordinário).

O feixe ordinário tem o seu plano de polarização perpendicular ao eixo óptico, satisfaz a equação de Snellius - Descartes e tem a frente de onda esférica, pois este feixe tem a velocidade de propagação isotrópica. , veja figura 3.3.B.

O feixe extraordinário tem o seu plano de polarização perpendicular ao plano de polarização do feixe ordinário, não satisfaz a equação de Snellius - Descartes e tem a frente de onda representada por um elipsóide de revolução ( revolução em torno do eixo óptico ), pois a sua velocidade de propagação é anisotrópica. Veja figura 3.3.B.

Um feixe de luz linearmente polarizada que vem de um meio isotrópico se divide em dois feixes de luz, linearmente polarizados, ao ser transmitido



para um meio anisotrópico biaxial. Esses dois feixes não irão respeitar a equação de Snellius - Descartes e tem as frentes de onda representadas por elipsóides de revolução.

Podemos chegar a um resultado equivalente usando um formalismo rigoroso<sup>(3)</sup>, admitindo que o meio é homogêneo, não condutor, magneticamente isotrópico e eletricamente anisotrópico. Assim as vibrações do campo elétrico nesse meio dependem da direção de propagação do mesmo. Tem-se, então, o vetor deslocamento elétrico dado por<sup>(3)</sup>:

$$D_k = \epsilon_{kl} E_l \quad [3.2]$$

onde  $\epsilon_{kl}$  é o tensor constante dielétrica e  $E_l$  é a componente do campo elétrico. Os índices  $k$  e  $l$  representam as três coordenadas espaciais e quando repetidas subentende-se uma soma. O tensor constante dielétrica é simétrico e com componentes independentes, então, pode-se diagonalizá-lo e chegar a<sup>(3)</sup>:

$$\begin{aligned} D_x &= \epsilon_{xx} E_x \\ D_y &= \epsilon_{yy} E_y \\ D_z &= \epsilon_{zz} E_z \end{aligned} \quad [3.3]$$

as componentes do tensor constante dielétrica  $\epsilon_{xx}$ ,  $\epsilon_{yy}$  e  $\epsilon_{zz}$  estão relacionados por:

$$\epsilon_{xx} X^2 + \epsilon_{yy} Y^2 + \epsilon_{zz} Z^2 = \text{constante} \quad [3.4]$$

onde  $X$ ,  $Y$  e  $Z$  representam um ponto no espaço e a equação acima representa um elipsóide de revolução no espaço.

Utilizando a equação [3.3] e as equações de Maxwell, determina-se a relação entre o campo elétrico,  $\vec{E}$ , a direção de propagação da radiação,  $\vec{s}$ , e o índice de refração do meio,  $n$ , dada por:

$$F_k = \frac{n^2 s_k (\vec{E} \cdot \vec{s})}{n^2 - \mu \epsilon_k} \quad [3.5]$$

onde  $\mu$  é a permeabilidade magnética do meio. Como  $\vec{E} \cdot \vec{s} = E_k s_k$  temos:

$$E_k s_k = \frac{n^2 s_k^2 (E_k s_k)}{n^2 - \mu E_k} \quad [3.6]$$



então

$$\frac{n^2 s_k^2}{n^2 - \mu E_k} = 1 \quad [3.7]$$

ou seja

$$\frac{1}{n^2} = \frac{s_x^2}{n^2 - \mu E_x} + \frac{s_y^2}{n^2 - \mu E_y} + \frac{n_z^2}{n^2 - \mu E_z} \quad [3.8]$$

considerando a velocidade de propagação da luz na direção  $\vec{k}$

$$v_k = \frac{c}{\sqrt{\mu \epsilon_k}} \quad [3.9]$$

e a velocidade de fase

$$v_p = \frac{c}{n} \quad [3.10]$$

onde  $c$  é a velocidade da luz no vácuo, temos:

$$\frac{s_x^2}{v_p^2 - v_x^2} + \frac{s_y^2}{v_p^2 - v_y^2} + \frac{s_z^2}{v_p^2 - v_z^2} = 0 \quad [3.11]$$

que é a equação de Fresnel. A equação [3.5] pode ser resolvida para cada valor de  $v_p$ . As componentes do vetor deslocamento elétrico,  $\vec{D}$ , podem ser obtidas pela equação [3.3]. Como as relações entre  $\vec{E}$  e  $\vec{D}$  são reais, o campo deverá ser linearmente polarizado.

A densidade de energia,  $W_l$ , associada ao campo eletromagnético é calculada a partir do produto de  $\vec{E}$  por  $\vec{D}$ . Utilizando a equação [3.3] chega-se a:

$$\frac{D_x^2}{\epsilon_x} + \frac{D_y^2}{\epsilon_y} + \frac{D_z^2}{\epsilon_z} = 8\pi W_l \quad [3.12]$$

fazendo

$$\begin{aligned} X &= \frac{D_x}{\sqrt{8\pi W_l}} \\ Y &= \frac{D_y}{\sqrt{8\pi W_l}} \\ Z &= \frac{D_z}{\sqrt{8\pi W_l}} \end{aligned} \quad [3.13]$$

temos:

$$\frac{X^2}{\epsilon_x} + \frac{Y^2}{\epsilon_y} + \frac{Z^2}{\epsilon_z} = 1 \quad [3.14]$$



que define um elipsóide de revolução e o eixo de simetria do mesmo coincide com a direção dos eixos do tensor constante dielétrica<sup>(3)</sup>.

Para os cristais uniaxiais há duas componentes do tensor constante dielétrica iguais. Seja  $\epsilon_x = \epsilon_y \neq \epsilon_z$  então  $v_x = v_y \neq v_z$  que são as componentes da velocidade de propagação da luz. A equação de Fresnel pode ser escrita como:

$$(v_p^2 - v_0^2) [(v_p^2 - v_e^2) \text{sen}^2 \gamma' + (v_p^2 - v_0^2) \text{cos}^2 \gamma'] = 0 \quad [3.15]$$

onde  $v_0 = v_x = v_y$ ,  $v_e = v_z$  e  $\gamma'$  é o ângulo entre a direção de propagação,  $\vec{s}$ , e o eixo Z. A equação anterior tem duas raízes:

$$v_p' = v_0 \quad [3.16]$$

e

$$v_p''^2 = v_0^2 \text{cos}^2 \gamma' + v_e^2 \text{sen}^2 \gamma' \quad [3.17]$$



### 3.1.2- Luz Polarizada

Sabemos que a luz tem um caráter ondulatório e é uma radiação eletromagnética. Quando afirmamos que a luz é polarizada linearmente<sup>(1,5)</sup> queremos dizer que a variação senoidal do vetor campo elétrico, ou campo magnético, se dá em um plano bem definido conhecido como plano de polarização ou de vibração.

A luz irradiada pelo Sol assim como as fontes de luz primárias encontradas na Terra não são polarizadas, isto é, o vetor campo elétrico vibra em todas as direções do espaço. Pode-se polarizar essa luz de várias maneiras a partir de dois princípios<sup>(1,6)</sup>:

- a- Polarização por reflexão.
- b- Polarização por dupla refração.

A seguir será feita uma descrição desses dois fenômenos.

#### 3.1.2.1- Polarização por reflexão.

Quando uma luz não polarizada atinge uma superfície refletora verifica-se que existe uma reflexão preferencial em que o vetor campo elétrico vibra perpendicularmente ao plano de incidência ( é o plano que contém a normal à superfície e o raio incidente ). A exceção é a incidência normal à superfície, pois todas as direções de vibração do campo elétrico são equivalentes. Para um ângulo particular de incidência, chamado ângulo de Brewster ou ângulo de polarização<sup>(1,3,5)</sup>, toda luz que é refletida tem o seu vetor campo elétrico vibrando no plano perpendicular ao plano de incidência. O que ocorre nesse fenômeno é que as componentes paralelas ao plano de incidência são totalmente refratadas enquanto que as componentes perpendiculares são parcialmente refratadas e as restantes refletidas. A fração refletida depende do índice de refração do material, se a superfície refletora for o vidro a fração refletida é de 15% enquanto que a restante é refratada.

Sir David Brewster, em 1812, notou que quando o ângulo de incidência se torna igual ao ângulo de polarização, os raios refletidos e refratados são perpendiculares entre si, veja figura 3.4.



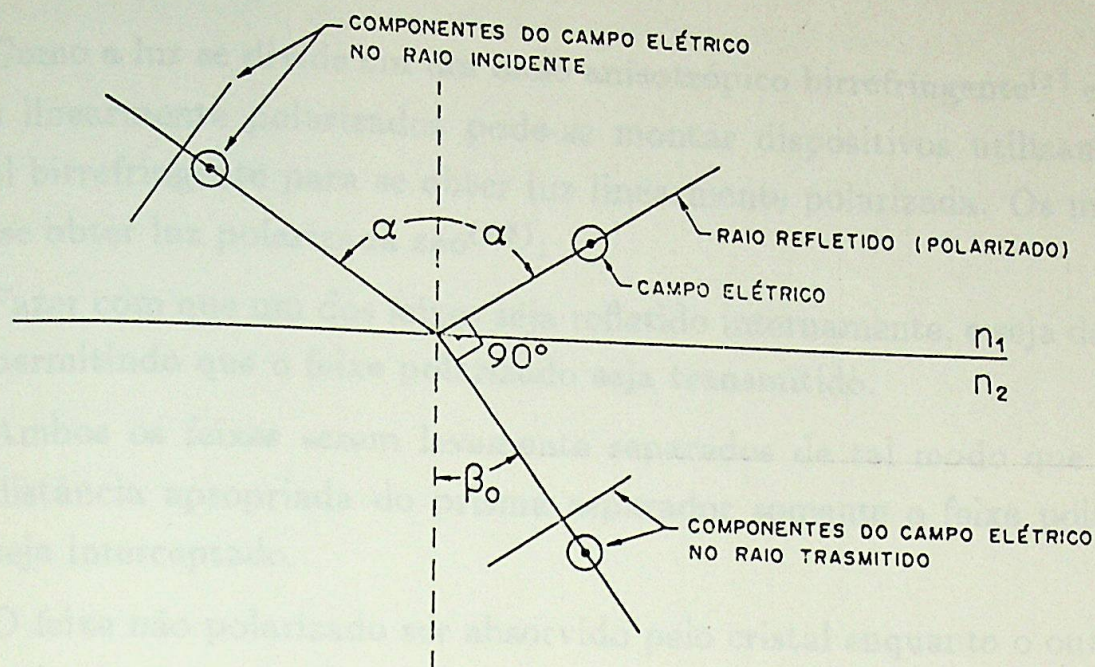


Figura 9.4- Ângulo de Brewster. A luz refletida está 100% polarizada, perpendicular ao plano de incidência (plano determinado pelo raio incidente e a normal à superfície). A figura foi retirada da referência 5.

Usando a equação [3.1] obtemos o ângulo de polarização para dois meios quaisquer que é dado por<sup>(5)</sup>:

$$\alpha_b = \arctg\left(\frac{n_1}{n_2}\right) \quad [3.18]$$

onde  $n_1$  e  $n_2$  são os índices de refração do meio onde a luz incide e refrata respectivamente.



### 3.1.2.2 – Polarização por dupla refração.

Como a luz se divide em um meio anisotrópico birrefringente<sup>(1)</sup> em dois feixes linearmente polarizados pode-se montar dispositivos utilizando um cristal birrefringente para se obter luz linearmente polarizada. Os métodos para se obter luz polarizada são<sup>(1,5)</sup>:

- a- Fazer com que um dos feixes seja refletido internamente, e seja defletido permitindo que o feixe polarizado seja transmitido.
- b- Ambos os feixes serem levemente separados de tal modo que à uma distância apropriada do prisma separador somente o feixe polarizado seja interceptado.
- c- O feixe não polarizado ser absorvido pelo cristal enquanto o outro, polarizado, se propaga sem ser afetado.

O mais conhecido polarizador que utiliza o princípio da dupla refração é o prisma de Nicol<sup>(1,5,6)</sup>, inventado em 1828 pelo escocês William Nicol e foi o único instrumento desse gênero por mais de cem anos. Foi construído com calcita ópticamente limpa. O defeito desse dispositivo é que produz um deslocamento lateral do feixe transmitido, uma imagem distorcida e o feixe transmitido é menos que 100% polarizado.

Há o prisma de Glan<sup>(6)</sup> e Thompson modificado por Ammann e Massey que é construído com um prisma de vidro com índice de refração 1,655 cimentado com um prisma de calcita, o cimento tem o mesmo índice de refração que o vidro. Um dos feixes sofre uma deflexão enquanto outro se propaga emergindo da calcita com 100% de polarização.

Outros polarizadores<sup>(5)</sup>, como o polarizador molecular, aproveita uma propriedade que alguns cristais birrefringentes possuem que é o dicroísmo. Esta propriedade consiste na absorção do feixe não polarizado deixando passar o polarizado.

Um exemplo é o polaróide, inventado em 1928 por Edwin H. Land modificado pelo mesmo em 1938, ficando conhecido como folha H. O polaróide consiste em longas moléculas poliméricas de álcool polivinil, PVA alinhados por estiramento mecânico, posteriormente banhado por uma tinta contendo



iodo que faz com que a folha apresente dicroísmo e então o PVA é laminado em uma folha suporte de burilato e de acetato de celulose.

### 3.1.3 - Figuras de interferência em um microscópio óptico de luz polarizada.

Um filme de cristal líquido entre o polarizador e o analisador do microscópio apresenta figuras de interferência<sup>(1,2,3)</sup> cujas formas e intensidades irão depender de:

- a- Orientação da amostra.
- b- Espessura do filme.
- c- Birrefringência.

A interferência é devida à diferença de percurso entre os dois conjuntos de ondas que emergem do filme. Por que não há interferência dos feixes que emergem da superfície do filme? A explicação vem de uma lei de Arago - Fresnel<sup>(1)</sup>: "Dois raios polarizados formando ângulo reto interferirão da mesma maneira que a luz comum somente quando levados para o mesmo plano".

O analisador é que irá decompor os dois feixes na sua direção de polarização e assim o feixe transmitido será a resultante da interferência do feixe ordinário e do feixe extraordinário.

Ao girarmos o filme de cristal líquido, entre o polarizador e o analisador cruzados, é observada através do microscópio uma figura de interferência que muda de intensidade luminosa, de um mínimo até um máximo, quatro vezes em uma rotação completa (eixo óptico não paralelo à direção de propagação da luz).

A análise da passagem da luz através do arranjo será feita considerando esquematicamente um polarizador e um analisador cruzados ( a direção de polarização dos dois polarizadores são mutuamente perpendiculares ) e a amostra é posicionada entre o mesmo. A luz transmitida pelo polarizador terá uma direção de polarização que por convenção será a direção norte - sul quando olhada pela ocular do microscópio e o analisador tem a sua direção



de polarização na leste - oeste. A luz que emerge do polarizador incide perpendicular à superfície do filme de cristal líquido. A luz polarizada ao se propagar no filme se divide em dois conjuntos de ondas que percorrem o meio com velocidades diferentes e polarizados perpendicularmente uma em relação a outra, sendo que o raio ordinário tem a direção de polarização perpendicular ao eixo óptico. As ondas transmitidas pelo filme irão incidir no analisador que irá transmitir somente uma componente desse feixe. Se não houver material anisotrópico entre os polarizadores não haverá luz transmitida.

Se o eixo óptico estiver perpendicular à superfície do filme, não haverá luz transmitida em uma rotação completa da platina, pois as ondas que incidem normalmente não sofrerão dupla refração, veja figura 3.3, e então não haverá diferença de percurso.

A luz ao passar pelo polarizador, o analisador e o filme de cristal líquido pode ser analisada graficamente através dos diagramas vetoriais da figura 3.5. O diagrama mostra a amplitude da luz transmitida pelo polarizador (  $P P'$  ), pelo cristal líquido (  $N N'$  e  $M M'$  ) e pelo analisador (  $A A'$  ) onde  $N N'$  e  $M M'$  são as direções de vibração do feixe ordinário e do extraordinário, respectivamente. A amplitude da onda que deixa o polarizador é representada por  $OP$  e  $OP'$ . No cristal esse feixe se divide em dois feixes polarizados, com planos de polarização perpendiculares entre si e de amplitude  $ON$  e  $ON'$  para o feixe ordinário e  $OM$  e  $OM'$  para o feixe extraordinário. Na figura 3.5 o plano de polarização do raio ordinário faz um ângulo de  $45^\circ$  com o plano de polarização da luz que emerge do polarizador.



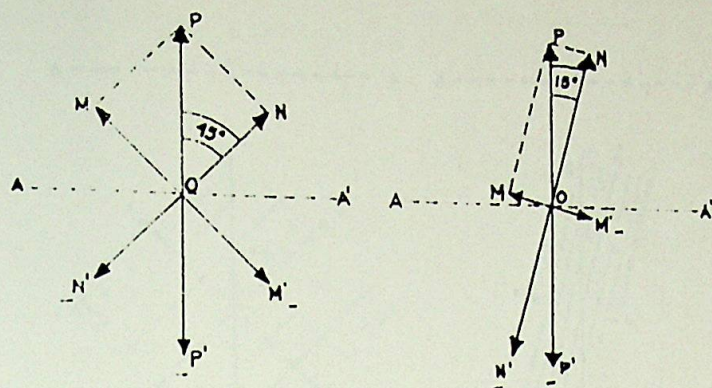


Figura 3.5- Diagramas vetoriais mostrando a amplitude da luz transmitida por um cristal anisotrópico. A direção de polarização no cristal faz um ângulo de  $45^\circ$  e  $15^\circ$  com a direção de polarização do polarizador. As figuras foram retiradas da referência 1.

Observa-se que as amplitudes ON e OM são iguais nesse caso e a soma vetorial das duas dará a amplitude OP.

Quando o plano de polarização do feixe ordinário forma um ângulo de  $15^\circ$  com a direção de polarização do polarizador, a amplitude do feixe ordinário é maior que a do feixe extraordinário. Quando os dois feixes emergirem do filme eles irão interferir, no analisador, de uma maneira que dependerá do caminho. Analisando as diferenças de caminhos  $d$ , entre o feixe ordinário e o extraordinário, sendo  $\lambda$  o comprimento de onda da luz, temos os seguintes casos:

- a-  $d = \lambda l$ , sendo  $l$  um número inteiro: O filme não afeta o feixe polarizado e o analisador não irá transmitir nada, veja figura 3.6.



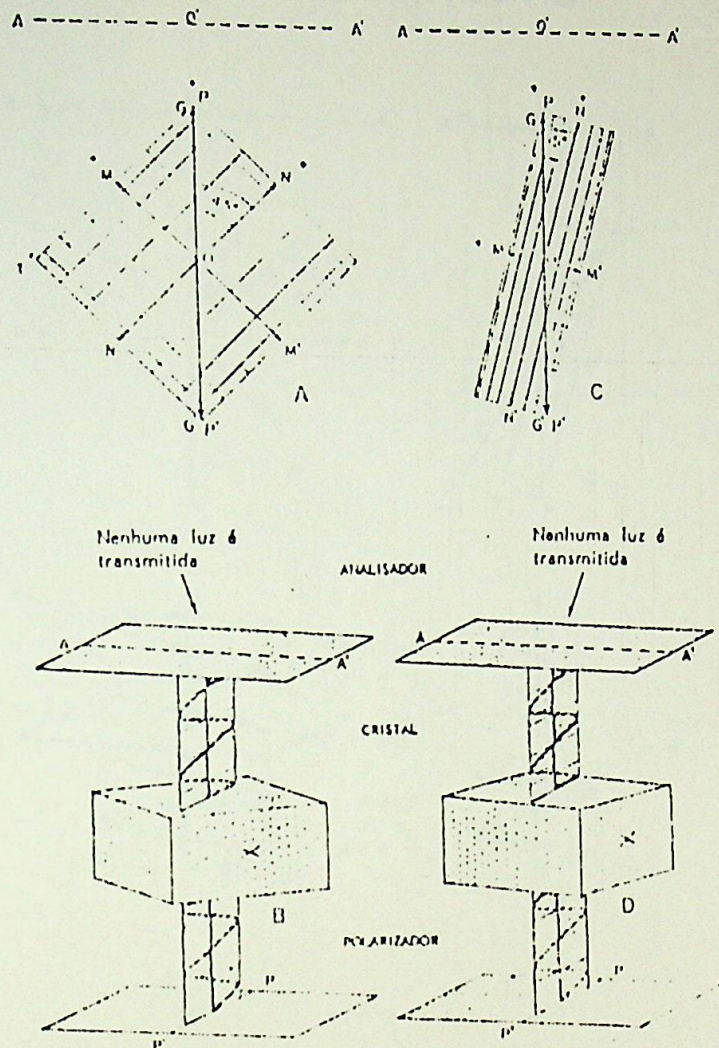


Figura 3.6- Passagem de luz através de um cristal anisotrópico, quando este produz uma diferença de caminho de  $\lambda l$ , sendo  $l$  um número inteiro. A figura foi retirada da referência 1.

b-  $d = \frac{\lambda l}{2}$ , sendo  $l$  um número ímpar:

- b.1- Quando o plano de polarização do feixe ordinário formar  $45^\circ$  com a direção de polarização do polarizador teremos uma interferência construtiva pois estarão em fase e suas projeções estarão contidas na direção de polarização do analisador. É nessa configuração que o arranjo terá a intensidade máxima entre as possíveis, veja figura 3.7.A.



- b.2- Quando o plano de polarização do feixe ordinário formar um ângulo de  $15^\circ$  com a direção de polarização do polarizador, teremos uma interferência construtiva, veja figura 3.7.B.

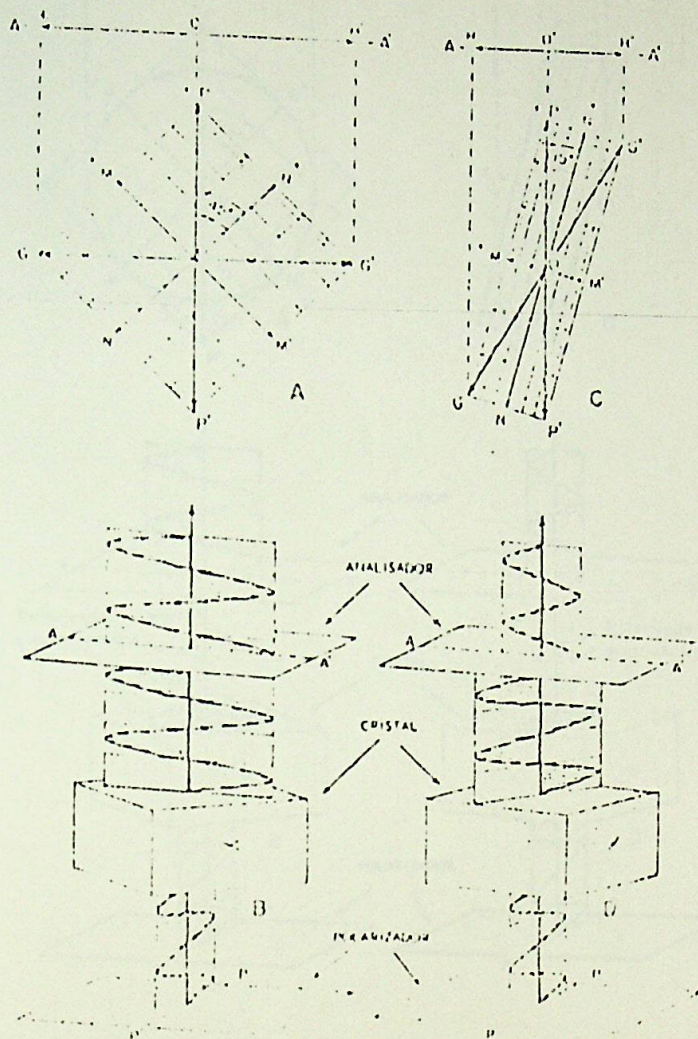


Figura 3.7- Passagem da luz através de um cristal anisotrópico quando este produz uma diferença de percurso  $d = \frac{l\lambda}{2}$ , onde  $l$  é um número ímpar. Figura retirada da referência 1.

c-  $d = \frac{l\lambda}{4}$ , sendo  $l$  ímpar:

- c.1- Quando o plano de polarização do feixe ordinário formar um ângulo de  $45^\circ$  com a direção do polarizador, teremos um feixe polarizado circularmente, veja figura 3.8.A.



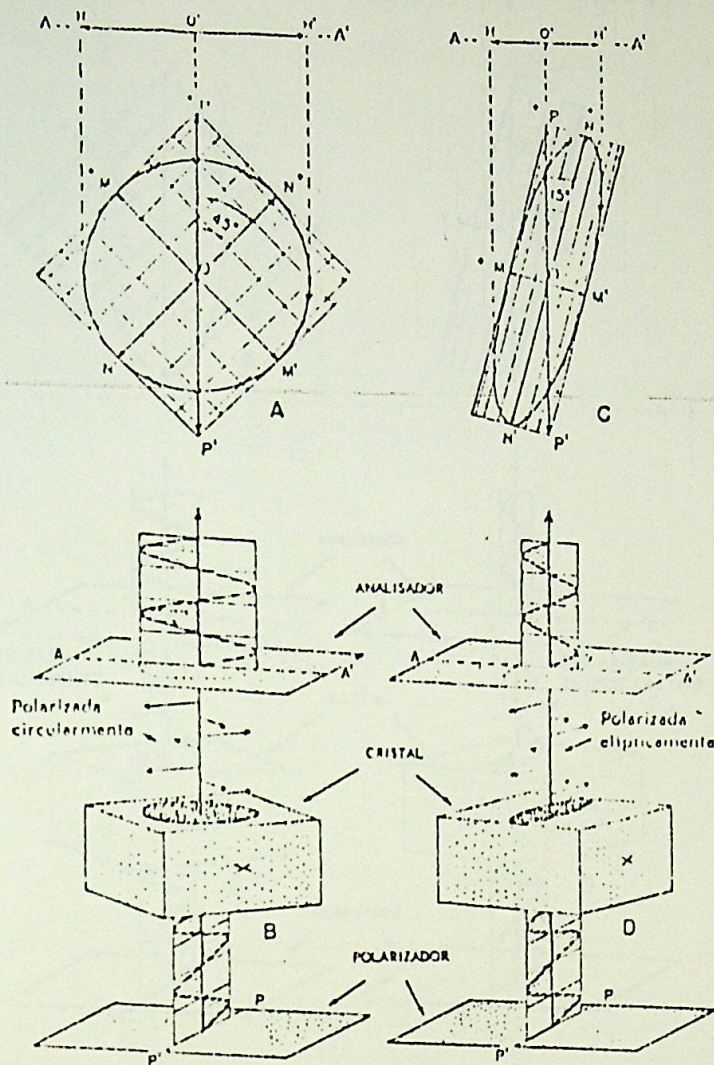


Figura 3.8- Passagem de luz através de um cristal anisotrópico quando a mesma produz uma diferença de caminho  $d = \frac{\Delta l}{4}$ , onde  $l$  é um número ímpar. Figura retirada da referência 1.

- c.2- Quando o plano de polarização do feixe ordinário formar um ângulo de  $15^\circ$  com a direção do polarizador, teremos um feixe polarizado elípticamente, veja figura 3.9.
- d-  $d = \frac{\Delta l}{8}$ , sendo  $l$  um número ímpar: O feixe transmitido será polarizado elípticamente, veja figura 3.9.



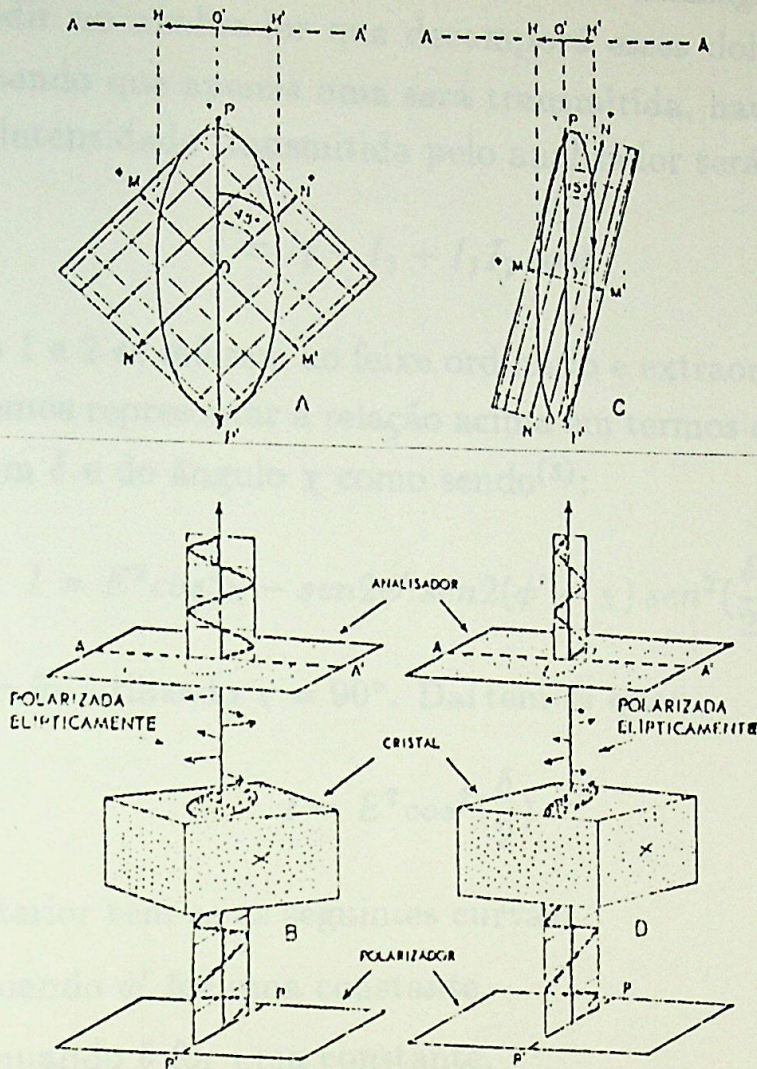


Figura 3.9- Passagem de luz através de um cristal anisotrópico quando a mesma produz uma diferença de caminho  $d = \frac{\Delta l}{8}$ , onde  $l$  é um número ímpar. Figura retirada da referência 1.

Podemos fazer um tratamento geral onde o ângulo entre a direção de polarização do polarizador e o vetor deslocamento elétrico,  $\vec{D}$  do feixe ordinário,  $\phi'$ , seja qualquer e o ângulo entre os polarizadores,  $\chi$ , seja qualquer. De início admite-se que uma onda plana linearmente polarizada e monocromática incida em um filme de cristal líquido com espessura  $D$  e a direção de propagação do feixe,  $\vec{s}$ , seja perpendicular à superfície do filme. O feixe transmitido se dividirá em dois feixes com direções de propagação



diferentes, velocidades diferentes e linearmente polarizados. Após atravessar o filme de cristal líquido os dois feixes terão uma defasagem  $\delta$ . Esses dois feixes irão incidir no analisador que decomporá esses dois feixes em duas componentes, sendo que apenas uma será transmitida, havendo assim a interferência. A intensidade transmitida pelo analisador será dada por:

$$I = I_1 + I_2 + I_1 I_2 \cos \delta \quad [3.19]$$

onde os índices 1 e 2 se referem ao feixe ordinário e extraordinário, respectivamente. Podemos representar a relação acima em termos do campo elétrico  $\vec{E}$ , da defasagem  $\delta$  e do ângulo  $\chi$  como sendo<sup>(3)</sup>:

$$I = E^2 \cos^2 \chi - \text{sen} 2\phi' \text{sen} 2(\phi' - \chi) \text{sen}^2\left(\frac{\delta}{2}\right) \quad [3.20]$$

no experimento foi utilizado  $\chi = 90^\circ$ . Daí tem-se que:

$$I = E^2 \cos^2\left(\frac{\delta}{2}\right) \quad [3.21]$$

da equação anterior tem-se as seguintes curvas:

- Isóginas quando  $\phi'$  for uma constante.
- Isócrinas quando  $\delta$  for uma constante.

A interferência com cristais líquidos uniaxiais pode ser obtida das equações [3.16] e [3.17], e é dada por:

$$v_p'^2 - v_p''^2 = (v_o^2 - v_e^2) \text{sen}^2 \gamma' \quad [3.22]$$

usando a relação [3.10], podemos escrever:

$$\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} = \left(\frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n_e^2}\right) \text{sen}^2 \gamma' \quad [3.23]$$

Admitindo-se que a birrefringência é pequena comparada com os valores absolutos dos índices de refração, sendo  $n$  o índice de refração médio, podemos escrever:

$$n'' - n' = (n_e - n_o) \text{sen}^2 \gamma' \quad [3.24]$$



A diferença de fase  $\delta$  obtida da refração de um feixe com comprimento de onda  $\lambda$  em uma lâmina de espessura  $D$  é:

$$\delta = \frac{2\pi D}{\lambda} (n_c - n_0) \text{sen}^2 \gamma' \text{cos} \theta_2 \quad [3.25]$$

As figuras de interferência apresentam um eixo de simetria infinito, paralelo ao eixo óptico.



### 3.1.4- Texturas em microscópio óptico com luz polarizada.

A técnica descrita no item 3.1.3 é utilizada para caracterizar as fases de um cristal líquido através da imagem observada em um microscópio óptico com luz polarizada. A imagem formada é conhecida como textura.

A textura observada é devida a variação contínua ou descontínua do diretor  $\vec{n}$  em função da posição  $\vec{r}$  bem como figuras típicas de distorções impostas ao meio anisotrópico por condições de contorno. As condições de contorno podem ser impostas pela superfície e/ou pela aplicação de campo magnético ou elétrico e/ou pela tração mecânica exercida sobre a amostra.

Assim os defeitos e a simetria macroscópica é que determinam a textura da fase. A verificação sistemática das texturas permite a identificação das diferentes fases. As três texturas mais encontradas nos cristais líquidos são:

- a- Textura Nemática ou "Schlieren".
- b- Textura Homeotrópica.
- c- Textura "Chevron".

As características das texturas acima serão dadas a seguir.

#### 3.1.4.1- Textura Nemática e "Schlieren".

Em amostras nemáticas é comum observar-se um conjunto de filamentos flexíveis e escuros. Esta estrutura é responsável pelo nome nemático.

A primeira análise das propriedades ópticas do nemático foi feita por Grandjean e refinada por G. Friedel<sup>(8)</sup>. Ambos reconheceram que os filamentos que apareciam não eram devidos à impurezas mas correspondiam à singularidades no alinhamento molecular.

A textura "Schlieren" é devida a condição de contorno imposta pela superfície do porta amostra. Para o nemático uniaxial há uma degenerescência orientacional contínua do diretor e frequentemente é visto um conjunto de pontos singulares na superfície. Entre os polarizadores cruzados os pontos são conectados por faixas negras mostrando a região onde o eixo óptico é paralelo à direção de um dos polarizadores, veja figura 3.10.



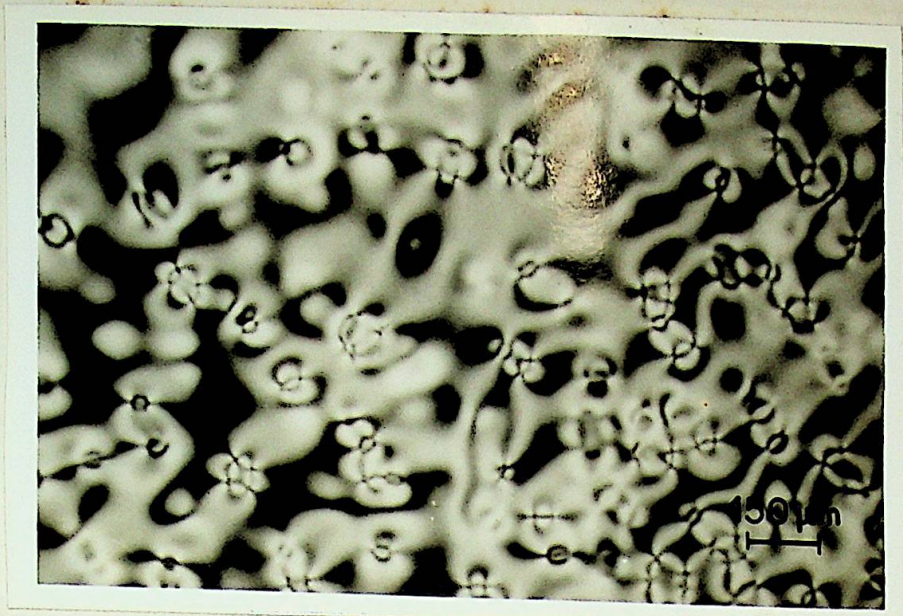


Figura 3.10- Textura "Schlieren" observada entre polarizadores cruzados.

#### 3.1.4.2- Textura Homeotrópica.

A textura homeotrópica é obtida quando a orientação do diretor  $\vec{n}$  estiver uniformemente paralela à direção de propagação da luz ( $\vec{s}$ ). Nesse caso a textura observada mostra uma região completamente escura, pois o eixo óptico estará paralelo a direção de propagação da luz  $\vec{s}$  e assim o analisador não irá transmitir luz. Esta textura pode ser conseguida tornando a normal à superfície uma direção fácil através de um tratamento na parede do porta amostra ou usando campo magnético ou elétrico.

#### 3.1.4.3- Textura "Chevron".

Esta textura aparece em cristais líquidos colestéricos<sup>(7,8)</sup> e ocorre quando o eixo helicoidal está alinhado perpendicularmente à direção de propagação da luz ( $\vec{s}$ ). Há o aparecimento de linhas claras e escuras alternadas e de espaçamento regular.

Esta textura ocorre porque no colestérico há a formação de planos onde o "campo diretor" é paralelo, isto é, nestes planos teremos uma ordem nemática local. Estes planos são conhecidos como planos colestéricos, veja figura 3.11.





*Figura 3.11- Textura "Chevron" vista entre polarizadores cruzados.*

Podemos alinhar a amostra utilizando campo magnético em uma direção perpendicular à direção de propagação da luz ( $\vec{s}$ ). O alinhamento ocorre porque o eixo helicoidal estará posicionado paralelamente ao campo magnético ( fase  $Ch_{B_x}$  e  $Ch_D$  ).

A partir desta textura pode-se obter o passo da estrutura helicoidal por medição direta com o micrômetro da ocular e também através da microfotografia, ambos previamente calibrados.



### 3.2 - Arranjos e técnicas.

#### 3.2.1 - Sistemas de referências.

Será convencionado um sistema de referência, 1 2 3, fixo na micela, que em primeira aproximação será considerada com formato discótico, onde os eixos 1 e 2 estão no plano da bicamada e o eixo três está perpendicular ao plano da bicamada, veja figura 3.12.

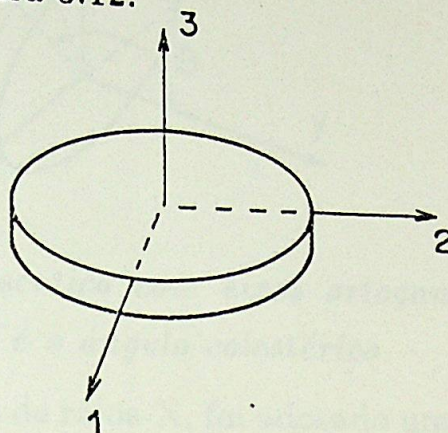
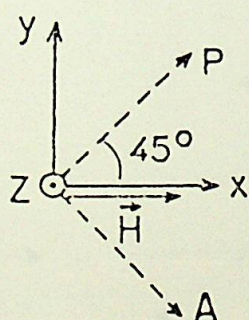
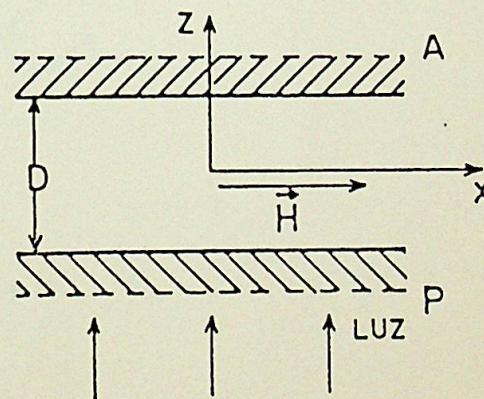


Figura 3.12 - Sistema de referência 1 2 3 fixo na micela.

Para o arranjo experimental das medidas com o microscópio será convencionado um sistema de referência, X Y Z, onde o eixo Z coincide com a direção de propagação da luz, X é paralelo ao campo magnético externo  $\vec{H}$ . O analisador e o polarizador estão cruzados e formam um ângulo de  $45^\circ$  com o eixo X, veja figura 3.13.



(A)



(B)

Figura 3.13- A) Sistema de eixos do laboratório X Y Z.  $\vec{H}$  é o campo magnético, P e A são o polarizador e o analisador respectivamente.

B) Plano X Z do referencial do laboratório. A direção de propagação da luz ( $\vec{s}$ ) é paralela à Z. D é a espessura do filme de cristal



líquido.

As posições relativas entre os referenciais de laboratório  $X Y Z$  e o da micela, no arranjo para medidas de birrefringência são representadas na figura 3.14.

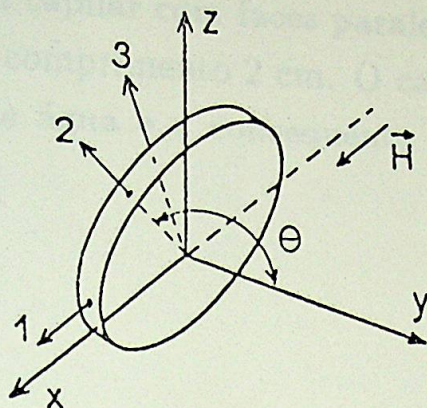


Figura 3.14- Micela discótica com eixos ortogonais 1 (= X) 2 3 no referencial de laboratório.  $\theta$  é o ângulo colestérico.

Nas medidas de difração de raios-X, foi adotado um sistema de referência  $X' Y' Z'$ , fixo no capilar cilíndrico com o eixo  $Z'$  coincidindo com o eixo de simetria do capilar,  $X'$  paralelo ao campo magnético  $\vec{H}$  e  $Y'$  é paralelo à direção do feixe incidente dos raios-X, veja figura 3.15.

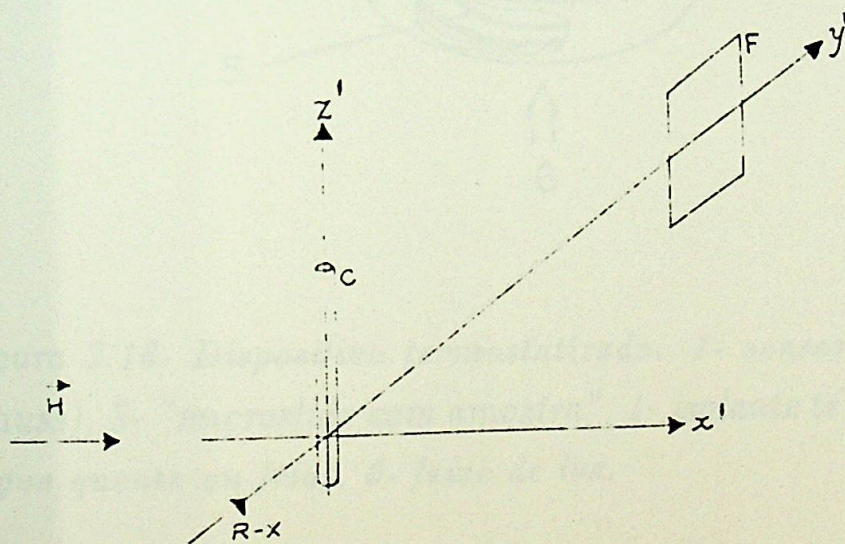


Figura 3.15- Arranjo experimental em geometria de Laue. Capilar (C), campo magnético ( $\vec{H}$ ), feixe de raios-X (R-X), filme (F) e o sistema de referência  $X' Y' Z'$



### 3.2.2- Arranjo experimental e procedimento nas medidas com microscópio óptico com luz polarizada.

Para fazer a caracterização da fase a amostra é acondicionada em um "microslide", que é um capilar com faces paralelas com espessura  $D$ , de 200  $\mu\text{m}$ , largura 2,5 mm e comprimento 2 cm. O capilar é selado com parafilme para evitar a perda de água e a conseqüente alteração da composição da amostra.

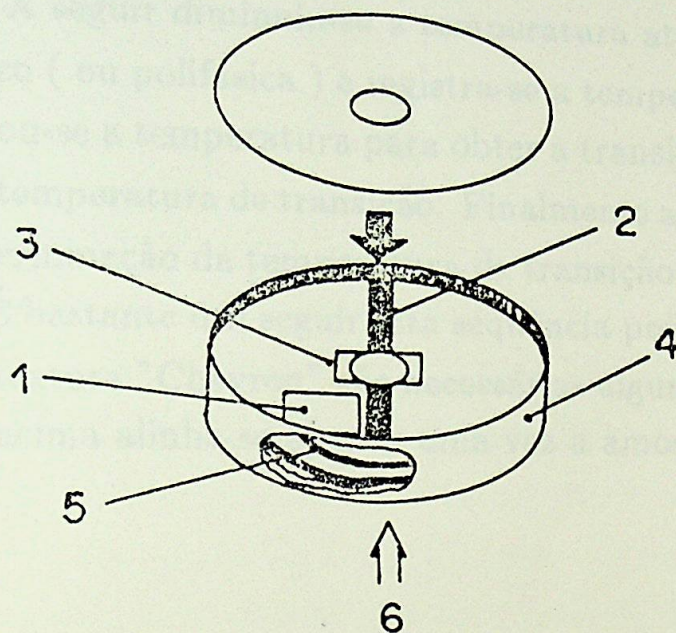


Figura 3.16- Dispositivo termostático. 1- sensor de platina, 2- ímã (100 Gauss), 3- "microslide com amostra", 4- isolante térmico, 5- serpentina (com água quente ou fria), 6- feixe de luz.

Depois de selado o capilar é colocado em um dispositivo termostático, veja figura 3.16, que permite que a amostra fique a uma temperatura controlada ( com precisão de  $0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$  ), sob a ação de um campo magnético ( 100 Gauss ). Um feixe de luz polarizada linearmente incide perpendicularmente à superfície do "microslide" Neste dispositivo está acoplado junto ao "microslide" um sensor de temperatura que é um sensor de platina PT-100



ligado a um termômetro digital que registra a temperatura da amostra.

O dispositivo é colocado sobre a platina giratória do microscópio de luz polarizada Reichert (ortoplan-pol). Abaixo da platina há um polarizador do analisador do microscópio.

Para fazer as medidas alinha-se a amostra na fase colestérica discótica, com a formação da textura "Chevron". Depois de alinhada medimos o passo do colestérico utilizando um micrômetro calibrado na ocular. Feito isso aumentou-se a temperatura lentamente de forma a permitir a observação da transição de fase  $Ch_D \rightarrow Ch_{B_x}$ , se houver, e registra-se a temperatura desta transição. A seguir diminuiu-se a temperatura até chegar a transição  $Ch_D \rightarrow$  Isotrópico ( ou polifásica ) e registra-se a temperatura de transição. A seguir aumentou-se a temperatura para obter a transição  $Ch_{B_x} \rightarrow Ch_C$ , e determinou-se a temperatura de transição. Finalmente aumenta-se a temperatura para a determinação da temperatura de transição  $Ch_C \rightarrow$  Isotrópico ( ou polifásico ). É bastante útil seguir esta sequência pois para se conseguir o alinhamento da textura "Chevron" são necessárias algumas horas e seguindo o procedimento acima alinha-se apenas uma vez a amostra.



### 3.2.3 – Técnica óptica para medida de birrefringência.

Para fazer as medidas de birrefringência utiliza-se o conceito de percurso óptico<sup>(6,3)</sup>,  $\Delta$ , que é dado pelo índice de refração e pelo deslocamento do feixe. Neste caso será dado por:

$$\Delta = (n_x - n_y)D \quad [3.26]$$

onde  $D$  é a espessura do filme e supondo que o eixo  $Z$  está perpendicular à superfície do "microslide" e  $n_x$  e  $n_y$  são os índices de refração na direção  $X$  e  $Y$  respectivamente.

A defasagem angular,  $\delta$ , é dada por:

$$\delta = \frac{2\pi\Delta}{\lambda} \quad [3.27]$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz.

Para tornar mais rigorosa<sup>(3)</sup> a análise utiliza-se a idéia de descrever os índices de refração do meio anisotrópico por um elipsóide de revolução, que é representado pela equação [3.14]. Considera-se que esse elipsóide tem o seu eixo de simetria perpendicular ao campo magnético  $\vec{H}$ . Estabelecendo dois eixos de referência um fixo ao elipsóide de revolução, 1 2 3, sendo que o eixo 3 coincide com o eixo de simetria do elipsóide; o segundo sistema de referência é fixo no laboratório,  $X Y Z$ , veja ítem 3.2.1, onde o eixo 1 será paralelo ao eixo  $X$ , então  $n_x$  é igual a  $n_1$ , veja figura 3.14. Para se determinar a birrefringência deve-se determinar  $n_x$  e  $n_y$ , assim o elipsóide será projetado na direção  $Y$  e obter:

$$\frac{1}{n_y^2} = \frac{\cos^2\theta}{n_2^2} + \frac{\sin^2\theta}{n_3^2} \quad [3.28]$$

chamando

$$\begin{aligned} n_2 &= n_1 - \delta n, \\ n_3 &= n_1 - \Delta n \end{aligned} \quad [3.29]$$

e

$$n_1 = n_x = n.$$



Obtém-se por expansão:

$$\left(\frac{n}{n_y}\right)^2 = \left(\frac{n}{n_2}\right)^2 + \text{sen}^2\theta \left[\left(\frac{n}{n_3}\right)^2 - \left(\frac{n}{n_2}\right)^2\right], \quad [3.30]$$

$$\left(\frac{n}{n_2}\right)^2 = \left(1 - \frac{\delta n}{n}\right)^2 = 1 + \frac{2\delta n}{n} \quad [3.31]$$

e

$$\left(\frac{n}{n_z}\right)^2 = 1 + \frac{2\Delta n}{n} \quad [3.32]$$

então

$$\left(\frac{n}{n_y}\right)^2 = 1 + 2\frac{\delta n}{n} + 2\text{sen}^2\theta \left(\frac{\Delta n - \delta n}{n}\right) \quad [3.33]$$

extraindo a raiz e expandindo

$$\frac{n_y}{n} = 1 - \frac{\delta n}{n} - \text{sen}^2\theta \left(\frac{\delta n - \Delta n}{n}\right) \quad [3.34]$$

mas  $n_x = n$ , então

$$n_x - n_y = \delta n + \text{sen}^2\theta (\Delta n - \delta n) \quad [3.35]$$

como as medidas foram feitas na fase colestérica discótica,  $n_1 = n_2$  daí:

$$\delta n = 0 \quad [3.36]$$

portanto a defasagem  $\delta$  será:

$$\delta = \frac{2\pi D \Delta n}{\lambda} \text{sen}^2\theta \quad [3.37]$$

Como  $\delta$  é a defasagem angular do feixe ordinário em relação ao feixe extraordinário que irão interferir no analisador, pode-se determiná-la utilizando medidas de intensidade de luz, isto é, a um máximo de intensidade associamos uma diferença de fase de  $90^\circ$  e a um mínimo o valor  $0^\circ$  ou  $180^\circ$ .

Das relações [3.20],

$$\text{sen}^2\left(\frac{\delta}{2}\right) = \frac{1 - \cos\delta}{2}, \quad [3.38]$$

$$\text{sen}^2\left(\frac{\delta}{2}\right) = \frac{I}{I_{\max}} \quad [3.39]$$



onde

$$I_{max} = E^2 \text{sen}^2(2\phi') \quad [3.40]$$

então

$$\frac{1 - \cos\delta}{2} = \frac{I}{I_{max}} = L = \frac{I - I_0}{I_{max} - I_0} \quad [3.41]$$

então

$$\delta = \arccos(1 - 2L) \quad [3.42]$$

portanto mede-se  $L$  e se determina  $\delta$ .

Para se determinar  $\theta$ , em um colestérico discótico, deve-se observar que ela não será constante, isto é, o elipsóide de revolução terá uma rotação espacial, com período  $P$ , em torno da direção do campo magnético ( $X$ ), veja figura 3.14. Para se determinar  $\theta$  utiliza-se a relação:

$$\theta = \frac{2\pi X}{P} \quad [3.43]$$

onde  $P$  é o passo do colestérico e  $X$  é a posição do plano colestérico considerado.

Obtido  $\theta$  e  $\delta$  determina-se a birrefringência através do coeficiente angular da reta obtida pelo ajuste de  $\delta$  em função de  $\text{sen}^2\theta$ .

O arranjo experimental e o procedimento serão descritos no item seguinte.



### 3.2.3.1 - Arranjo experimental e procedimento para a medida da birrefringência.

A medida de birrefringência está fundamentada no fato de que em uma amostra de cristal líquido liotrópico colestérico discótico homogênea e bem alinhada há a formação de planos colestéricos que ao interagir com a luz de um máximo até um mínimo, textura "Chevron".

A intensidade de luz foi medida em função de sua posição espacial através de um arranjo experimental que selecionava uma fração muito pequena das franjas de interferência, na ordem de  $5 \mu\text{m}$ , bem como a posição espacial dessa fração da franja com boa precisão comparada com o tamanho do passo.

No arranjo foi utilizada uma fenda de  $3 \mu\text{m}$  de abertura (pequena comparada com o passo) que foi adaptada a um dispositivo que varre uma superfície com precisão de  $1 \mu\text{m}$ . No arranjo também foi utilizado um microscópio de luz polarizada, um polarizador cruzado com o analisador, um filtro de luz ( $5263 \text{ Angstrom}$ ), um dispositivo controlador de temperatura com precisão de  $0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ , uma fotomultiplicadora RCA acoplada a um microvoltímetro. O arranjo é montado colocando-se a fenda na ocular do microscópio de forma tal que os planos colestéricos fiquem paralelos à fenda, veja figura 3.17. Feito isso foi fixado o dispositivo termostaticado ao microscópio e à fenda de tal forma que fiquem imóveis entre si, pois se isso não for feito qualquer toque poderia desalinhar o sistema e as medidas seriam prejudicadas. Ajustou-se o sensor da fotomultiplicadora de forma tal que a imagem fosse formada sobre o mesmo. Acoplou-se o filtro de luz ao microscópio e eliminou-se a ação da luz ambiente cobrindo o arranjo com um tecido preto.

As medidas foram feitas a uma temperatura fixa na fase  $C'h_D$ .

Com esse arranjo foi medida a intensidade da luz,  $I$ , em função do deslocamento da fenda,  $X$ . A partir de  $L$  e  $X$  foi determinado  $\theta$  e  $\delta$  e através do ajuste da curva  $\delta$  em função de  $\text{sen}^2\theta$  obteve-se  $\Delta n$ .



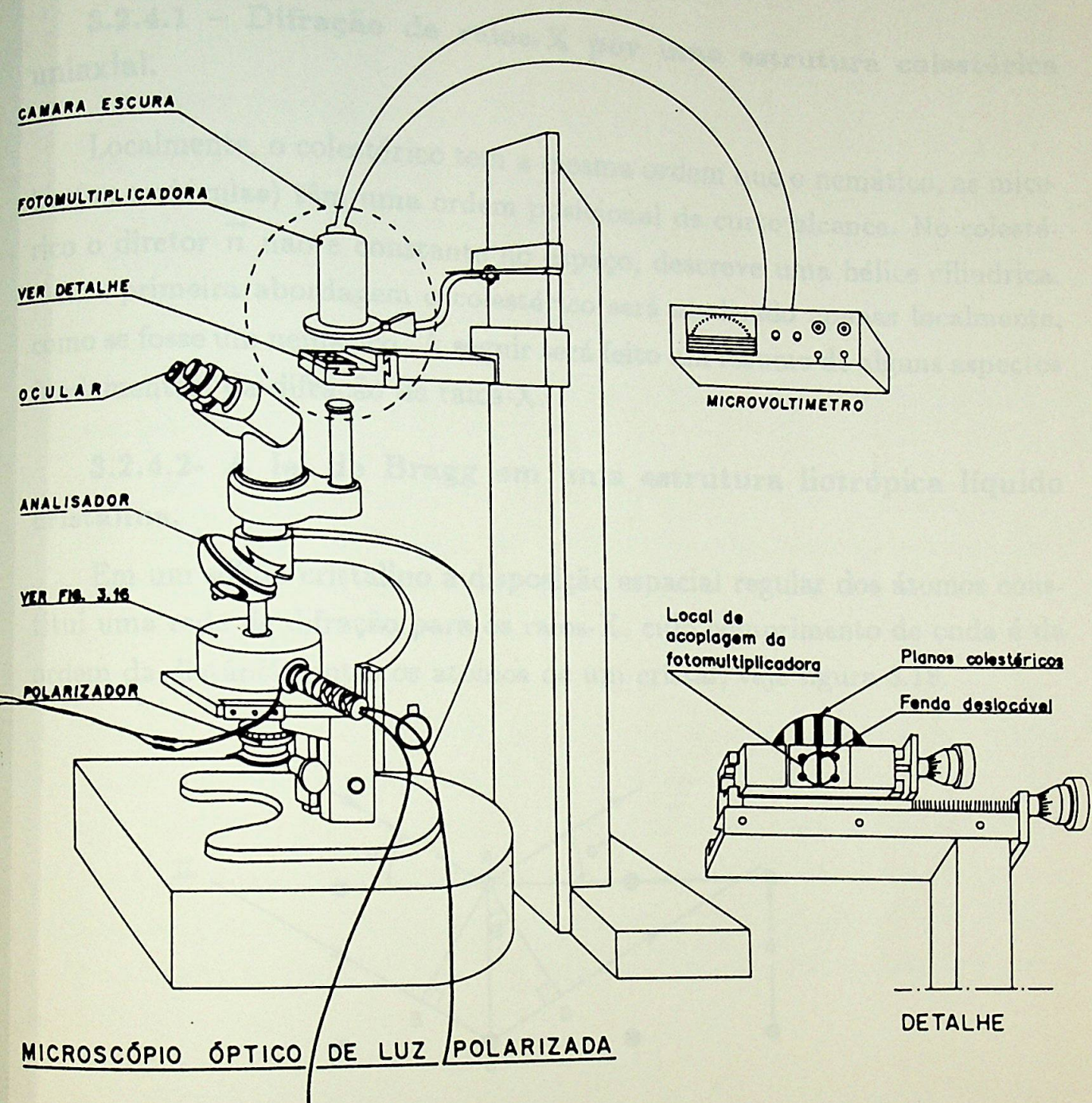


Figura 3.17 - Arranjo experimental para medida de birrefringência.



### 3.2.4 - Arranjo experimental e procedimento para medida da anisotropia de forma da micela.

#### 3.2.4.1 - Difração de raios-X por uma estrutura colestérica uniaxial.

Localmente, o colestérico tem a mesma ordem que o nemático, as micelas (ou moléculas) têm uma ordem posicional de curto alcance. No colestérico o diretor  $\vec{n}$  não é constante no espaço, descreve uma hélice cilíndrica. Numa primeira abordagem o colestérico será analisado apenas localmente, como se fosse um nemático. A seguir será feito um resumo de alguns aspectos fundamentais da difração de raios-X.

#### 3.2.4.2- A lei de Bragg em uma estrutura liotrópica líquido cristalina.

Em um sólido cristalino a disposição espacial regular dos átomos constitui uma rede de difração para os raios-X, cujo comprimento de onda é da ordem da distância entre os átomos de um cristal, veja figura 3.18.

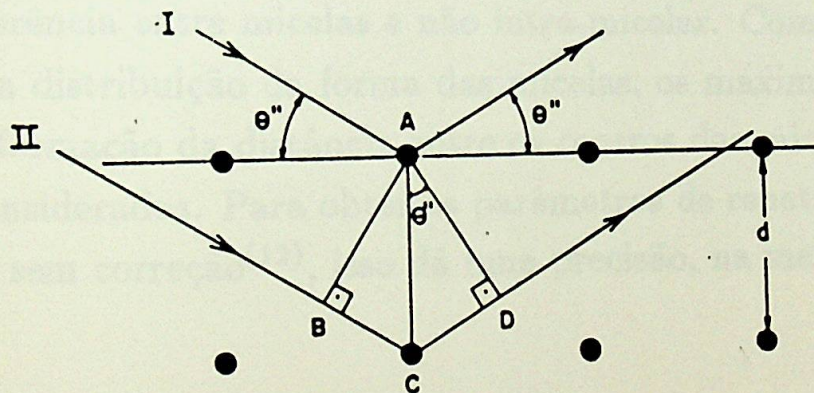


Figura 3.18- Representação dos planos de Bragg para uma estrutura cristalina.

A diferença de caminho entre o feixe I e II é de  $BC + CD = 2 CD$ .  
Analisando o triângulo ACD, obtém-se:

$$CD = d \operatorname{sen} \theta''$$

[3.43]



Nos máximos de interferência, a diferença de caminho é de um múltiplo inteiro do comprimento de onda  $\lambda$ . Então

$$2CD = n\lambda \quad [3.44]$$

onde  $n$  é inteiro e representa a ordem de difração.

Esse raciocínio<sup>(9)</sup> é utilizado para um cristal sem defeito, ideal, onde os átomos estão localizados em uma rede. Portanto para um cristal perfeito a lei de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin\theta'' \quad [3.45]$$

é aplicada diretamente. No caso de estrutura não cristalina algumas correções são feitas<sup>(9)</sup>.

No caso de cristais líquidos liotrópicos ao se analisar as bandas de difração aparece um problema: As bandas que aparecem são devidas às periodicidades intra-micelares ou extra-micelares? A resposta veio<sup>(10,11)</sup> a partir da comparação de medidas de espalhamento de raios-X e de nêutrons. Observou-se que os valores das periodicidades eram bastante similares. Assim sendo, o espalhamento produzido por esse tipo de sistema é dominado pela interferência entre micelas e não intra-micelar. Como não é conhecida a função da distribuição da forma das micelas, os máximos de intensidades irão dar informação da distância entre os centros das micelas nas diferentes direções consideradas. Para obter os parâmetros de repetição a lei de Bragg é utilizada sem correção<sup>(12)</sup>, isso dá uma precisão, na melhor das hipóteses, de 10%.

### 3.2.4.3- Geometria de Laue.

A amostra de cristal líquido é encapsulada em um capilar cilíndrico de vidro Lindemann selado à fogo, com diâmetro 1,5 mm, mantido à uma temperatura constante. Um campo magnético de 100 Gauss (ímã permanente) é aplicado na direção perpendicular ao feixe de raios-X.

O feixe incidente é filtrado por intermédio de um filtro de níquel ( $\lambda = 1,54$  Angstrom). O feixe difratado é registrado em uma chapa fotográfica. A



distância entre o capilar e a chapa fotográfica,  $D_2$ , foi fixada. Essa distância é utilizada na determinação do ângulo de Bragg, que é dado por:

$$2\theta'' = \text{arctg}\left(\frac{D_1}{D_2}\right) \quad [3.46]$$

onde  $D_1$  é a distância da banda considerada ao feixe direto no plano do difratograma. O ângulo  $2\theta''$  é conhecido como ângulo de espalhamento.

O tempo de exposição da amostra ao raios-X é da ordem de 12 horas. Com essa exposição há a formação de bandas na chapa fotográfica que são típicas de cristais líquidos. Com essas bandas obtém-se as periodicidades no plano considerado.

$$\frac{2 \text{sen}\theta''}{\lambda} = S^{-1} \quad [3.47]$$

Como as medidas foram feitas na direção  $X'$  e  $Z'$  do referencial do laboratório, as periodicidades determinadas serão do plano  $X'Z'$ . As periodicidades nas direções  $X'$  e  $Z'$  serão representados por  $S_X^{-1}$  e  $S_Z^{-1}$  respectivamente.

As dimensões  $S_X^{-1}$  e  $S_Z^{-1}$  irão expressar uma área no plano  $X'Z'$  que, em média, uma micela irá ocupar. A partir do argumento de simplicidade<sup>(13)</sup> será admitido que a espessura da lâmina de água que cobre os seis lados da micela são proporcionalmente iguais. Como a espessura da micela não irá variar com o aumento da concentração de decanol pois esta está relacionada à bicamada de KL, pode-se definir a anisotropia de forma das micelas como sendo:

$$Aa = \frac{S_X^{-1}}{S_Z^{-1}} \quad [3.48]$$



### 3.3- Preparação da mistura.

A fase líquido cristalina colestérica aparece em uma faixa de concentrações bem definidas das substâncias que compõe o sistema, que são: laurato de potássio ( KL ), decanol ( DeOH ), água (  $H_2O$  ) e sulfato de brucina ( BS ). Na preparação das amostras foi feita primeiramente a limpeza dos tubos de ensaio e da pipeta utilizando-se detergente e esponja. Enxaguou-se várias vezes com água destilada, o suficiente para que a água escorra uniformemente pela parede do vidro.

A seguir foi feita a pesagem. É interessante pesar primeiramente o sulfato de brucina ( BS ) pois é o que tem a menor porcentagem em peso na mistura, tornando possível retirar o excesso do mesmo se for necessário.

A etapa seguinte consiste na homogeneização da amostra, que consiste em agitar e centrifugar alternadamente até que a mistura fique homogênea, isto é, desapareçam os "coágulos" e as bolhas deixando a amostra transparente e fluida.

Depois de homogeneizada pode-se determinar se a amostra é birrefringente e definir, a grosso modo, as fases que existem na amostra. Para essas determinações utiliza-se dois polarizadores cruzados, água quente e fria para variar a temperatura da amostra. Observa-se a figura formada pelo escurimento da amostra pela parede do tubo de ensaio ( formando um filme de cristal líquido ) e assim determina-se as fases que existem na amostra. Esse artifício é bastante útil pois não havendo um diagrama de fases determinado para servir de guia, pode-se "consertar" a amostra sem que seja gasto material e tempo.

A amostra é "consertada" adicionando-se uma das substâncias, pois alguns comportamentos genéricos são "esperados" tais como: adicionando-se DeOH a fase  $Ch_D$  é favorecida, adicionando-se KL a fase  $Ch_C$  é favorecida, adicionando-se água a fase isotrópica é favorecida.



**3.4- Referências.**

- 1- E. E. Wohlstron, "Cristalografia óptica", Ao Livro Técnico S.A., Eduusp; 3 ed. (1969).
- 2- R. W. Ditchburn, "Light", Academic Press, 3 ed. (1976).
- 3- M. Bohr and E. Wolf, "Principles of Optics", Pergamon Press, 6 ed. (1980).
- 4- L. Tarasov, A. Tarasova, "Charlas sobre la refraccion de la luz", ed. MIR, Moscou (1985).
- 5- F. S. Crawford Jr., "Berkeley Physics Course - Ondas ", ed. Reverté, Espanha (1977).
- 6- F. W. Sears e Zemanski, "Física", Ao Livro Técnico S. A. (1962).
- 7- P. G. De Gennes, "The Physics of Liquid Crystals", Clarendon Press, Oxford (1974).
- 8- E. B. Priestley, P. J. Wojtowicz and P. Sheng, "Introduction to Liquid Crystals", Plenum Press, N. Y. (1975).
- 9- A. Guinier, "Theorie et Thechnique de la Radiocristalographie", Dunod, Paris (1956).
- 10- Y. Hendrikx, J. Charvolin, M. Rawiso, L. Liebert and M. Holmes; J. Phys. Chem. **87**, 3991 (1983).
- 11- J. Charvolin, A. M. Levelut and E. T. Samulski; J. Physique Lettres, **40**, L - 587 (1979).
- 12- A. M. Figueiredo Neto, Tese de doutorado, IFUSP (1981).
- 13- Y. Galerne, A. M. Figueiredo Neto and L. Liebert, J. Chem. Phys. **87**, 1851 (1987).



## CAPÍTULO IV

## RESULTADOS EXPERIMENTAIS

E

## DISCUSSÃO

$$M_2 = \frac{[B]}{[A] + [B] + [C]} \quad (4.1)$$

$$M_2 = \frac{[D+O]}{[K]} \quad (4.2)$$



#### 4.0 - O passo no sistema liotrópico colestérico induzido .

O comportamento do passo do cristal líquido colestérico em função da concentração da molécula quiral tem sido intensamente investigado, tanto teórica quanto experimentalmente (1,2). Para pequenas concentrações de molécula quiral ( limite de solução diluída ) o passo do colestérico é inversamente proporcional à concentração da molécula quiral ( $M_a$ ) que é dissolvida na matriz nemática (1,3,3).

Este estudo foi feito em duas etapas:

- a- Verificou-se a dependência do passo do colestérico com a concentração molar relativa de sulfato de brucina,  $M_a$ , mantendo-se fixa a anisotropia de forma das micelas ( $A_a$ ). Paralelamente levantou-se uma superfície do diagrama de fases ( temperatura em função de  $M_a$  ) do sistema.  $M_a$  é a concentração molar de moléculas quirais (BS), e é definida da seguinte maneira:

$$M_a = \frac{[BS]}{[BS] + [DeOH] + [KL]} \quad [4.1]$$

onde [a] indica a concentração molar de uma molécula genérica a.

- b- Fixou - se a concentração da molécula quiral na amostra e variou-se a anisotropia de forma das moléculas ( $A_a$ ). Essa variação foi obtida pelo aumento do parâmetro  $M_c$  (veja ítem 2.4), dado pela razão:

$$M_c = \frac{[DeOH]}{[KL]} \quad [4.2]$$

observe que  $M_c$  da referência 11 foi redefinido neste trabalho.

Foi determinada uma superfície do diagrama de fases (temperatura em função de  $M_c$ ) com  $M_a$  fixo. A birrefringência óptica ( $\Delta n$ ) das fases também foi determinada. E a partir daí foi determinada a dependência de  $\Delta n$  com  $A_a$ .

A partir dessas duas etapas foi determinada a relação entre o inverso do passo com a anisotropia de forma das micelas e  $M_a$ .



#### 4.1 – Mistura liotrópica colestérica KL/DeOH/H<sub>2</sub>O/BS em função da concentração de BS ( $M_a$ ).

Foi analisado o comportamento do passo para as diferentes concentrações do sulfato de brucina. Utilizou-se a técnica de microscopia óptica com luz polarizada na determinação do passo e das temperaturas de transição de fase.

A amostra inicial (matriz nemática), que será submetida a dopagens sucessivas de sulfato de brucina, é a seguinte:

$$[KL] = 14,14 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$$

$$[DeOH] = 5,25 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$$

$$[H_2O] = 418,7 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$$

As concentrações molares relativas entre KL : DeOH : H<sub>2</sub>O são mantidas fixas em todas as amostras iguais a 3,21 : 1,2 : 95,6. Essa concentração molar relativa é que irá manter a matriz nemática com anisotropia de forma constante. O valor de  $M_a$  variou de  $0 < M_a < 14,6 \cdot 10^{-3}$ .



### 4.1.1 - Diagrama de fases

A figura 4.1 mostra a superfície particular do diagrama de fases da mesofase colestérica de  $KL/D\epsilon OH/H_2O/BS$  sendo que a temperatura ( $T$ ) é representada na ordenada e a concentração de sulfato de brucina ( $M_a$ ) na abscissa.

O valor de  $M_c$  foi mantido constante ( $\simeq 37,13 \cdot 10^{-2}$ ). As seguintes fases foram identificadas por observação através do microscópio ótico com luz polarizada: colestérica discótica ( $Ch_D$ ), colestérica calamítica ( $Ch_C$ ), colestérica biaxial ( $Ch_{B_x}$ ), isotrópica e polifásicas a altas e a baixas temperaturas ( $\tau_1$  e  $\tau_2$  respectivamente).

Utilizou-se a técnica de microscopia ótica com luz polarizada para determinação da fase e da da temperatura de transição de fase no intervalo de temperatura  $5^\circ C \leq T \leq 45^\circ C$ , veja item 3.2.2.

Na transição  $Ch_D$  ou  $Ch_C$  para a fase isotrópica há uma mudança significativa na textura. Passa de uma textura com figuras de interferência ( com birrefringência ) para uma textura isotrópica (sem birrefringência). Na transição  $Ch_D$ ,  $Ch_C$  e  $Ch_{B_x}$  para a polifásica há uma destruição da textura característica . Na transição  $Ch_{B_x}$  para  $Ch_C$ , na presença de campo magnético, passamos de uma textura com planos colestéricos para uma textura planar. Na transição da fase  $Ch_D$  para  $Ch_{B_x}$  a textura com planos colestéricos permanece mas há o desaparecimento do homeotrópico<sup>(4)</sup>.

Observou-se polifásicos a altas temperaturas ( $\simeq 36 - 50^\circ C$ ) para todo intervalo de  $M_a$  considerado e à baixas temperaturas ( $\simeq 10^\circ C$ ). Não há certeza de que o polifásico a altas temperaturas ( $\tau_1$ ) seja o mesmo que o de baixas temperaturas ( $\tau_2$ ). A baixas temperaturas ele foi observado a partir de uma dada concentração de BS ( $M_a \geq 2 \cdot 10^{-3}$ ). Para valores menores de  $M_a$  foi observado, para baixas temperaturas, que há uma transição direta do colestérico ( $Ch_D$ ) para o isotrópico.



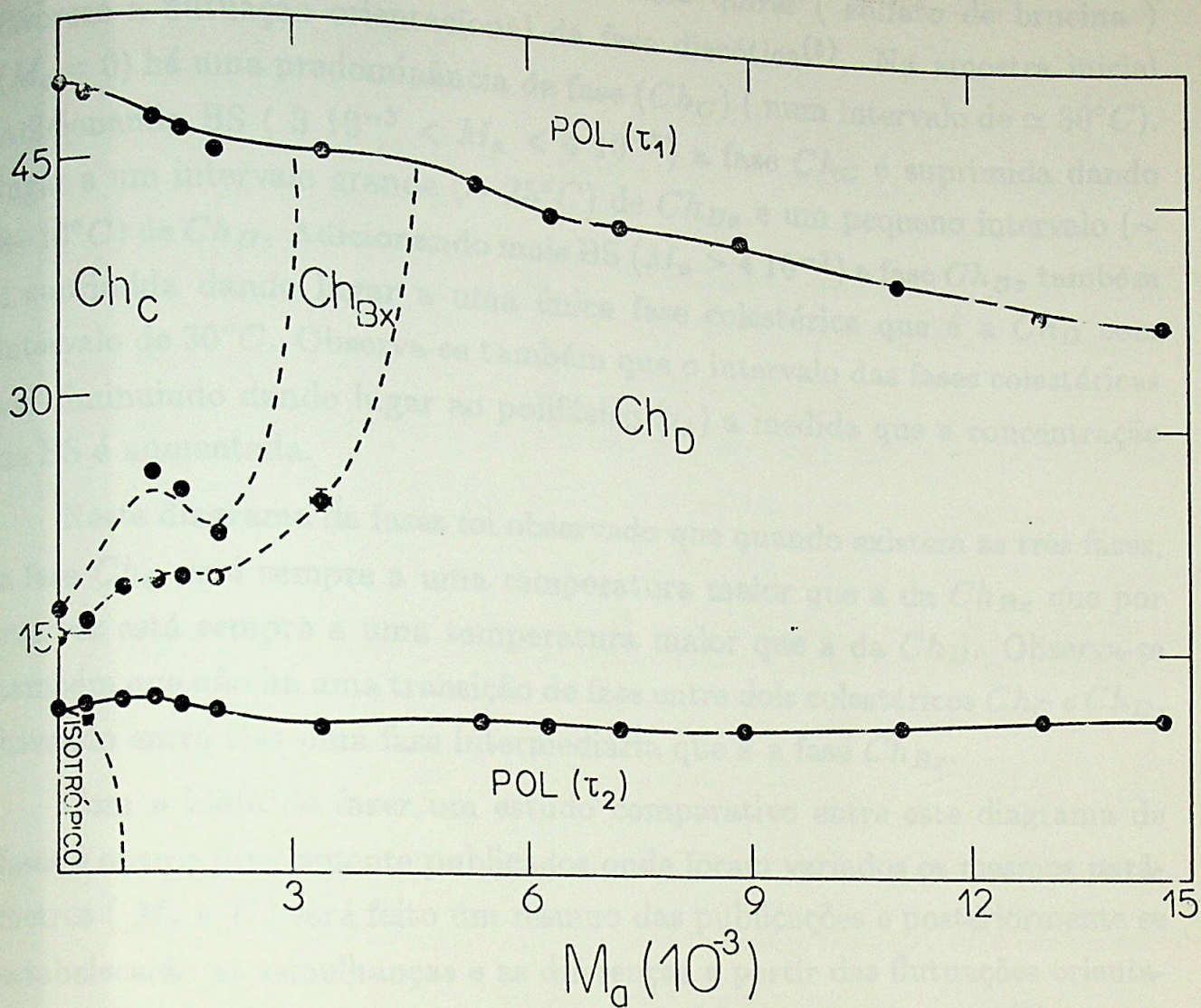


Figura 4.1- Superfície do diagrama de fases da mistura KL / DeOH / H<sub>2</sub>O / BS. A concentração molar relativa entre KL : DeOH : H<sub>2</sub>O é mantida fixa. Ch<sub>C</sub>, Ch<sub>D</sub> e Ch<sub>Bx</sub> são as fases colestéricas calamítica, discótica e biaxial respectivamente. ISO é a fase isotrópica e POL é a região polifásica.



Observou-se que a adição de molécula quiral ( sulfato de brucina ) favorece a flutuação orientacional da fase discótica<sup>(5)</sup>. Na amostra inicial ( $M_a = 0$ ) há uma predominância da fase ( $Ch_C$ ) ( num intervalo de  $\approx 30^\circ C$ ). Adicionando BS ( $3 \cdot 10^{-3} < M_a < 4 \cdot 10^{-3}$ ) a fase  $Ch_C$  é suprimida dando lugar a um intervalo grande ( $\sim 25^\circ C$ ) de  $Ch_{Bz}$  e um pequeno intervalo ( $\sim 8-10^\circ C$ ) de  $Ch_D$ . Adicionando mais BS ( $M_a > 4 \cdot 10^{-3}$ ) a fase  $Ch_{Bz}$  também é suprimida dando lugar a uma única fase colestérica que é a  $Ch_D$  com intervalo de  $30^\circ C$ . Observa-se também que o intervalo das fases colestéricas vai diminuindo dando lugar ao polifásico ( $\tau_1$ ) a medida que a concentração de BS é aumentada.

Neste diagrama de fases foi observado que quando existem as três fases, a fase  $Ch_C$  está sempre a uma temperatura maior que a da  $Ch_{Bz}$  que por sua vez está sempre a uma temperatura maior que a da  $Ch_D$ . Observa-se também que não há uma transição de fase entre dois colestéricos  $Ch_C$  e  $Ch_D$ , havendo entre elas uma fase intermediária que é a fase  $Ch_{Bz}$ .

Com a idéia de fazer um estudo comparativo entre este diagrama de fases e outros previamente publicados onde foram variados os mesmos parâmetros ( $M_a$  e  $T$ ) será feito um resumo das publicações e posteriormente se estabelecerão as semelhanças e as diferenças a partir das flutuações orientacionais das micelas e dos fenômenos associados a essas flutuações<sup>(5)</sup>.

A primeira publicação é a referência 6 onde foi estudado o sistema  $KL/D_6OH/D_2O/BS$  onde as concentrações relativas molares de  $KL : D_6OH : D_2O$  foram fixadas em 3,49 : 1,21 : 95,3 e a concentração de  $BS$  variou de  $2,7 \cdot 10^{-3}$  até  $13,2 \cdot 10^{-3}$ . O intervalo de medidas das temperaturas de transição de fase foi de  $\sim 6$  à  $44^\circ C$ . Neste intervalo foram observadas as fases  $Ch_D$ ,  $Ch_C$ ,  $Ch_{Bz}$ , polifásica e fase  $S$ .

Foi observado um polifásico a altas temperaturas ( $\sim 40^\circ C$ ). Nesta região, acima do domínio da fase  $Ch_C$ , a fase com textura "battonnet"<sup>(6)</sup> foi observada. Acima da fase  $Ch_C$  a coexistência  $Ch_C$  e  $Ch_{Bz}$  foi verificada. A fase isotrópica não foi observada a altas temperaturas.

A baixas temperaturas foi observada a fase  $S$  que era a coexistência da fase  $Ch_D$  e uma outra fase que provavelmente era uma fase coagel, mas não



foi identificada exatamente.

No diagrama de fases observou-se que há um intervalo de  $\sim 5^\circ\text{C}$  assim como um intervalo de  $\sim 3^\circ\text{C}$  para o  $Ch_D$  e  $Ch_{B_2}$  para pequenas concentrações de molécula quiral ( $3 \cdot 10^{-3} \frac{[BS]}{[KL]}$ ). Com o aumento da concentração da BS ( $7 \cdot 10^{-3}$ ) a fase  $Ch_C$  é suprimida e o intervalo de  $Ch_{B_2}$  aumenta para  $\sim 20^\circ\text{C}$  e o intervalo do  $Ch_D$  fica praticamente inalterado. Aumentando ainda mais a concentração da BS ( $9 \cdot 10^{-3}$ ) a fase  $Ch_{B_2}$  também é suprimida dando lugar a um intervalo de  $\sim 25^\circ\text{C}$  para a fase  $Ch_D$ .

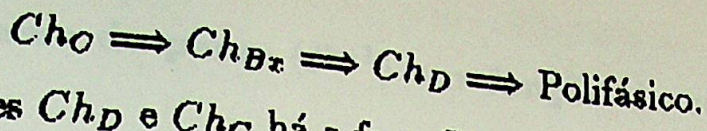
A segunda publicação é a referência 7 e o sistema estudado é o de  $KL/DeOH/D_2O/BS$  onde as proporções relativas molares entre  $KL : DeOH : D_2O$  foram mantidas constantes e iguais a  $3,136 : 1,123 : 95,740$ . O valor de  $M_a$  era da ordem de  $10^{-3}$  e o de  $M_c$  era constante e aproximadamente 0,26. O intervalo de temperatura do diagrama de fases era de  $10$  à  $45^\circ\text{C}$ .

Nesta superfície particular do diagrama de fases observou-se a presença de um grande domínio de  $Ch_C$  ( $\sim 30^\circ\text{C}$ ) e pequenos domínios para o  $Ch_D$  e  $Ch_{B_2}$  ( $\sim 3^\circ\text{C}$  e  $1^\circ\text{C}$  respectivamente) para baixas concentrações de molécula quiral. A baixas concentrações de BS foi observada a fase isotrópica a baixas e altas temperaturas. O isotrópico a baixas temperaturas foi observado para todas as concentrações de molécula quiral e a altas temperaturas foi observado para a região de  $0 < M_a < 5,7 \cdot 10^{-3}$ . Para  $M_a > 5,7 \cdot 10^{-3}$  foi observada a coexistência de fases entre o  $Ch_D$  + "battonnet" a altas temperaturas. Com o aumento da concentração de BS as fases  $Ch_C$  e  $Ch_{B_2}$  são suprimidas ( $M_a \sim 5,69 \cdot 10^{-3}$ ) dando lugar a uma grande região de  $Ch_D$ . Neste diagrama de fases foi observada uma reentrância do  $Ch_C$  e do  $Ch_{B_2}$  na fase  $Ch_D$ . Neste diagrama de fases não foi observada a transição direta entre os dois colestéricos  $Ch_C$  e  $Ch_D$  havendo sempre uma fase intermediária que é a  $Ch_{B_2}$ .

Dos diagramas de fases publicados e resumidos e do diagrama obtido neste trabalho pode -se chegar a um comportamento genérico para esse sistema, quando a concentração da molécula quiral ( $M_a$ ) é aumentada :

- a) Com o aumento de  $M_a$  há o favorecimento da fase  $Ch_D$  em detrimento das demais fases colestéricas, na sequência:





b) Entre as fases  $Ch_D$  e  $Ch_C$  há a fase  $Ch_{Bz}$ .



### 4.1.2 - Inverso do passo ( $P^{-1}$ ) em função da concentração de BS ( $M_a$ )

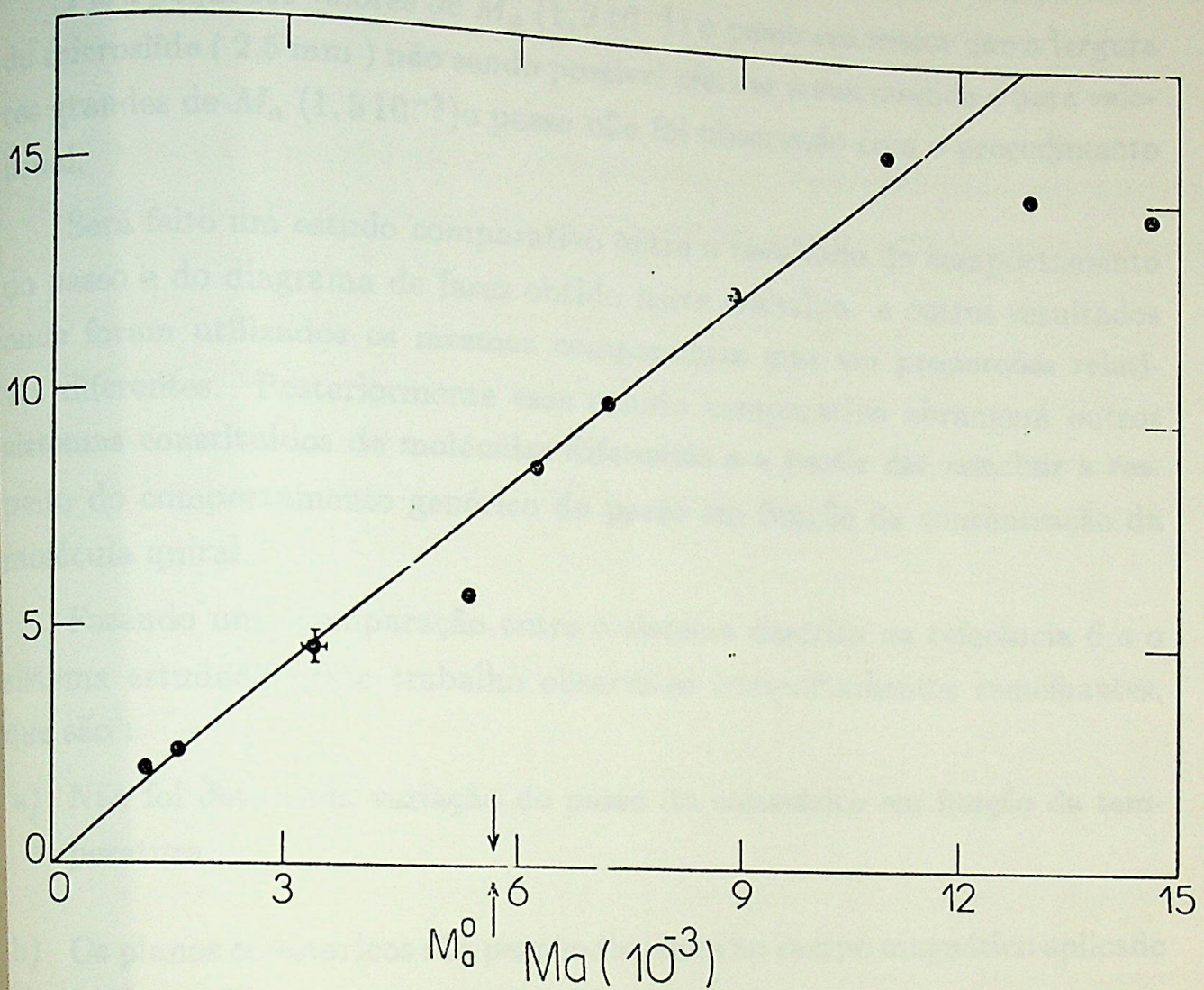
Na ausência do campo magnético a fase  $Ch_D$  apresenta uma textura "fingerprint"<sup>(3)</sup> não alinhada. Com a ajuda de um campo magnético os planos colestéricos são orientados, sem alterar as suas propriedades, pois o eixo helicoidal para a fase  $Ch_D$  se orienta paralelamente ao campo magnético aplicado. Como a resposta da matriz colestérica não é instantânea ao campo magnético, a amostra leva, em média, quatro horas para que a textura mostre os planos colestéricos homogeneamente paralelos. Os passos são medidos a partir do comprimento de três homeotrópicos consecutivos. As medidas têm a precisão de  $\pm 8 \mu m$ . As medidas do passo e da temperatura de transição de fase foram feitas na mesma amostra, isto é, para um mesmo valor de  $M_a$  foram determinados simultaneamente o passo e a temperatura de transição. O passo foi medido na fase  $Ch_D$  e em alguns casos, para fins comparativos, foi medido também na fase  $Ch_{B_x}$ .

Não foi observada a modificação no comprimento do passo em função da temperatura no intervalo de temperatura do colestérico. Espera-se<sup>(8)</sup> que a variação do passo nesse intervalo seja em torno de  $1 \mu m$ , mas esse valor não está dentro da precisão das medidas.

Na fase  $Ch_{B_x}$  o passo tem o mesmo comprimento que na fase  $Ch_D$  e os planos colestéricos são perpendiculares à direção do campo magnético. Na fase  $Ch_C$  o passo não foi determinado.

A figura 4.2 mostra o inverso do passo ( $P^{-1}$ ) em função da concentração da molécula quiral ( $M_a$ ). São observados dois tipos de comportamento bem característicos. Em regime de baixas concentrações de BS ( $M_a < 11 \cdot 10^{-3}$ ), chamado também de solução diluída, o passo é inversamente proporcional a  $M_a$ . A curva observada no gráfico é linear que corresponde à previsão teórica, dada pela equação [2.56], onde  $\gamma = 6 \cdot 10^{-3} \mu m^{-1}$ .





**Figura 4.2-** Inverso do passo ( $P^{-1}$ ) em função da concentração molar de BS ( $M_a$ ). O  $M_a^0$  é o valor fixado da concentração de BS na qual foi feita a variação da anisotropia de forma das micelas ( $A_a$ ).



Para altas concentrações de BS ( $M_a > 11 \cdot 10^{-3}$ ), chamado também de solução concentrada, o passo deixa de ser inversamente proporcional a  $M_a$ .

Para pequenos valores de  $M_a$  ( $1,2 \cdot 10^{-3}$ ) o passo era maior que a largura do microslide ( 2,5 mm ) não sendo possível efetuar a sua medida e para valores grandes de  $M_a$  ( $1,5 \cdot 10^{-2}$ ) o passo não foi observado com o procedimento usual.

Será feito um estudo comparativo entre o resultado do comportamento do passo e do diagrama de fases obtido neste trabalho. e outros resultados onde foram utilizados os mesmos componentes mas em proporções relativas diferentes. Posteriormente esse estudo comparativo abrangerá outros sistemas constituídos de moléculas diferentes e a partir daí concluir a respeito do comportamento genérico do passo em função da concentração da molécula quiral.

Fazendo uma comparação entre o sistema descrito na referência 6 e o sistema estudado neste trabalho observa-se comportamentos semelhantes, que são :

- a) Não foi detectada variação do passo do colestérico em função da temperatura.
- b) Os planos colestéricos são perpendiculares ao campo magnético aplicado ( $Ch_D$  e  $Ch_{Bz}$ ).
- c) O inverso do passo tem o comportamento linear em função da concentração da molécula quiral no limite de solução diluída.
- d) Em regime de altas concentrações de molécula quiral o inverso do passo não é linear com a concentração de molécula quiral ( limite de solução concentrada ).

Em um outro trabalho, referência 4, foi estudada a influência da molécula quiral, o sulfato de brucina, em uma matriz nemática constituída de  $KL$  ou  $SdS$  (decil sulfato de sódio) /  $DeOH/H_2O$ . Estudou-se o passo do colestérico na fase discótica e na fase calamítica ( $Ch_D$  e  $Ch_C$  respectivamente). Para o sistema com  $SDS$  o passo foi dado na forma  $P = \beta \cdot (M_a)^\gamma$



onde os resultados experimentais ajustados dão o valor  $\beta = 16,92 \mu m$  e  $\gamma = -1,06$  com  $P$  em  $\mu m$ . Este resultado indica que o passo é inversamente proporcional a  $M_a$ . Neste sistema o valor de  $M_a$  na saturação é de  $1,26$  e o menor passo medido foi de  $14 \mu m$ . A concentração molar relativa foi mantida aproximadamente constante, e dada por  $SdS : DeOH : H_2O = 4,5 : 1,5 : 94,0$  e o valor de  $M_c$  foi fixado em ( $\sim 0,743$ ). Por medidas diretas determinou-se que o passo na fase  $Ch_C$  é, em média,  $\sim 10$  vezes maior que no  $Ch_D$  para o mesmo valor de  $M_a$ . E o passo em função de  $M_a$  tinha também a forma  $P = \beta'(M_a)^{\gamma'}$  e ao ajustar os dados experimentais obteve-se os valores  $\beta' = 71,1 \mu m$  e  $\gamma' = -1,5$ .

O erro experimental na determinação de  $\gamma$  e  $\gamma'$  dá conta da diferença entre o valor teórico ( $-1$ ), veja ítem 2.1, e o valor obtido experimentalmente.

Em um trabalho publicado, citado como referência 7, foi estudado o sistema  $KL/DeOH/D_2O/BS$  com as proporções relativas molares de  $KL : DeOH : D_2O$  sendo fixadas em  $3,14 : 1,12 : 95,74$ . O valor de  $M_c$  foi fixado em  $0,263$ . Nesse caso foi observado que a baixas concentrações de molécula quiral o passo é inversamente proporcional a  $M_a$ . Nessa experiência não foi alcançada a concentração de saturação da molécula quiral. A baixas concentrações de molécula quiral não foi possível medir o passo. Fazendo uma extrapolação da reta obtida por  $P^{-1}$  em função de  $M_a$  observa-se para  $M_a = 0$  que  $P = \infty$ , isto é, a fase será nemática.

Os trabalhos descritos anteriormente se referem a sistemas constituídos de  $KL$  ou  $SdS/DeOH/H_2O$  ou  $D_2O/BS$  e têm em comum o comportamento linear do inverso do passo em função da concentração da molécula quiral ( $BS$ ) quando é mantida fixa a concentração relativa molar de  $KL$  ou  $SdS : DeOH : H_2O$  ou  $D_2O$ . Observa-se também que há uma concentração de saturação da amostra que é conhecida como limite de solução concentrada, onde o passo deixa de ser linear com o inverso da concentração de molécula quiral. Esses resultados estão de acordo com a previsão teórica da teoria elástica contínua, desenvolvida por de Gennes, veja ítem 2.2.



## 4.2 - Mistura liotrópica colestérica de $KL/DeOH/H_2O$ / BS em função do parâmetro $M_c$ .

Para dar continuidade ao estudo do passo do colestérico para esse sistema foi colocada em foco a matriz nemática, isto é, o meio onde está a molécula quiral. Assim poder contribuir para responder à seguinte pergunta: como a matriz nemática responde ao campo de torção da molécula quiral?

Esta análise foi feita variando-se a concentração de um dos componentes da matriz nemática que é o decanol.

A variação da concentração de decanol foi feita mantendo fixa a concentração molar relativa entre  $KL : BS : H_2O$  em  $3,265 : 2,8 \cdot 10^{-2} : 96,707$  e o valor de  $M_c$  foi mantido fixo em  $5,7 \cdot 10^{-3}$ . A mistura inicial utilizada foi:

$$[H_2O] = 3,48 \cdot 10^{-2} \text{ moles}$$

$$[KL] = 1,175 \cdot 10^{-3} \text{ moles}$$

$$[DeOH] = 4,07 \cdot 10^{-4} \text{ moles}$$

$$[BS] = 10^{-5} \text{ moles.}$$

O intervalo de variação de  $M_c$  para as amostras medidas foi de  $34,60 \cdot 10^{-2} < M_c < 35,38 \cdot 10^{-2}$ . O número total de amostras para esse intervalo foi de seis.

Com o aumento da concentração de decanol a região plana da micela é aumentada favorecendo assim a flutuação da fase  $Ch_D^{(9)}$ . Daí pode-se inferir que na matriz nemática assim como no meio colestérico a anisotropia de forma das micelas e a birrefringência ( logo o parâmetro de ordem  $S'$  ) serão modificados com a variação de  $M_c$ .

Foram feitas medidas de anisotropia de forma das micelas (Aa), birrefringência ( $\Delta n$ ) e do passo do colestérico em função de ( $M_c$ ).



As medidas de birrefringência  $\Delta n$  e do passo  $P$  foram feitas a partir de medidas de intensidade de luz em função do deslocamento da fenda, veja item 3.2.3, sendo que para o passo foi usado também um método alternativo que foi a medida através da ocular com escala do microscópio de luz polarizada. As medidas de  $\Delta n$  foram feitas a uma temperatura constante ( $T = 12,0 \pm 0,2^\circ C$ ) na fase  $Ch_D$  para todas as amostras, com exceção da amostra com  $M_c = 34,64 \cdot 10^{-2}$ , onde a temperatura foi de  $13,5^\circ C$ .

As medidas de anisotropia de forma foram feitas por difração de raios X em geometria de Laue com uma resolução de  $\Delta q = 5 \cdot 10^{-3} \text{ (Angstrom)}^{-1}$ . Para detectar a difração foi utilizado o método fotográfico. Em todas as amostras estudadas  $S_Z^{-1}$  ficou constante ( $48,9 \pm 0,5 \text{ Angstrom}$ ). Na tabela 4.1 são apresentados os valores de  $M_c$ ,  $P$ ,  $S_X^{-1}$ ,  $\Delta n$  e  $Aa$  das amostras investigadas.

Depois de determinados  $\Delta n$ ,  $Aa$  e  $P$  em função de  $M_c$  foi feita uma análise das relações internas do meio anisotrópico fazendo-se um cruzamento das grandezas medidas ( $\Delta n$ ,  $Aa$  e  $P$ ) entre si a partir dos gráficos de  $\Delta n$  em função de  $Aa$ ,  $\Delta n$  em função de  $P$  e  $Aa$  em função de  $P^{-1}$ .



$M_c$	$P(\mu\text{m})$	$\Delta n(10^{-3})$	$S_{\bar{x}}^{-1}(\text{\AA})$	$A_d$
0,3464	131,12	1,49	58,7	1,20
0,3477	127,08	1,22	59,7	1,22
0,3482	120,15	1,88	63,6	1,30
0,3505	114,80	2,18	66,0	1,35
0,3523	113,36	2,49	68,9	1,41
0,3531	107,44	4,28	72,4	1,48

*Tabela 4.1 - Valores medidos de  $P$ ,  $\Delta n$ ,  $S_{\bar{x}}^{-1}$  e  $A_d$  para amostras com diferentes valores do parâmetro  $M_c$ .*



A figura 4.3 mostra a superfície particular do diagrama de fases da liome-  
sofase colestérica induzida de  $KL/DeOH/H_2O/BS$  tendo-se a temperatura  
em função de  $M_c$ .

Para a determinação das temperaturas de transição de fase foi utilizada  
a técnica de microscopia óptica com luz polarizada. Foram identificadas  
nas amostras estudadas três fases colestéricas: colestérica calamítica ( $Ch_C$ ),  
colestérica discótica ( $Ch_D$ ) e a fase colestérica biaxial ( $Ch_{Bz}$ ). Além das  
fases colestéricas foram identificadas a fase isotrópica e regiões polifásicas.

A partir do diagrama de fases observa-se que para pequenos valores  
de  $M_c$  há uma reentrância das fases colestéricas na fase isotrópica. Para  
concentrações de decanol menores que  $35,60 \cdot 10^{-2}$  teremos apenas a fase  
isotrópica. Na medida em que a concentração de decanol se situa no in-  
tervalo  $34,60 \cdot 10^{-2} < M_c < 35,38 \cdot 10^{-2}$  a fase colestérica é observada num  
intervalo de temperatura de  $8^\circ C < T < 45^\circ C$  para pequenos valores de  $M_c$   
( $\sim 34,86 \cdot 10^{-2}$ ). Quando  $M_c$  aumenta o limite superior desse intervalo vai  
abaixando até  $30^\circ C$  e o limite inferior fica aproximadamente constante nas  
amostras estudadas. A fase isotrópica continua a aparecer a altas e a baixas  
temperaturas, envolvendo o colestérico, e permanece até  $M_c$  ficar em torno  
de  $34,80 \cdot 10^{-2}$ . Para valores superiores de  $M_c = 35,38 \cdot 10^{-2}$  as amostras  
tendem rapidamente para um polifásico em todas as temperaturas. É inte-  
ressante constatar que nessas fases não foi observada transição de fase entre  
 $Ch_D$  e  $Ch_C$  havendo sempre uma fase intermediária  $Ch_{Bz}$ .

Observando as sucessões de fases colestéricas ao ser aumentada a con-  
centração de decanol ( $M_c$ ), dentro do intervalo do colestérico, nota-se que  
para pequenos valores de  $M_c$  temos um grande domínio de temperatura da  
 $Ch_C$  ( $\sim 30^\circ C$ ) e pequenos domínios das fases  $Ch_D$  ( $\sim 5^\circ C$ ) e  $Ch_{Bz}$  ( $\sim 5^\circ C$ ).  
Com o aumento de  $M_c$  observa-se que a fase  $Ch_C$  desaparece ( $M_c \simeq 35,12$   
 $10^{-2}$ )



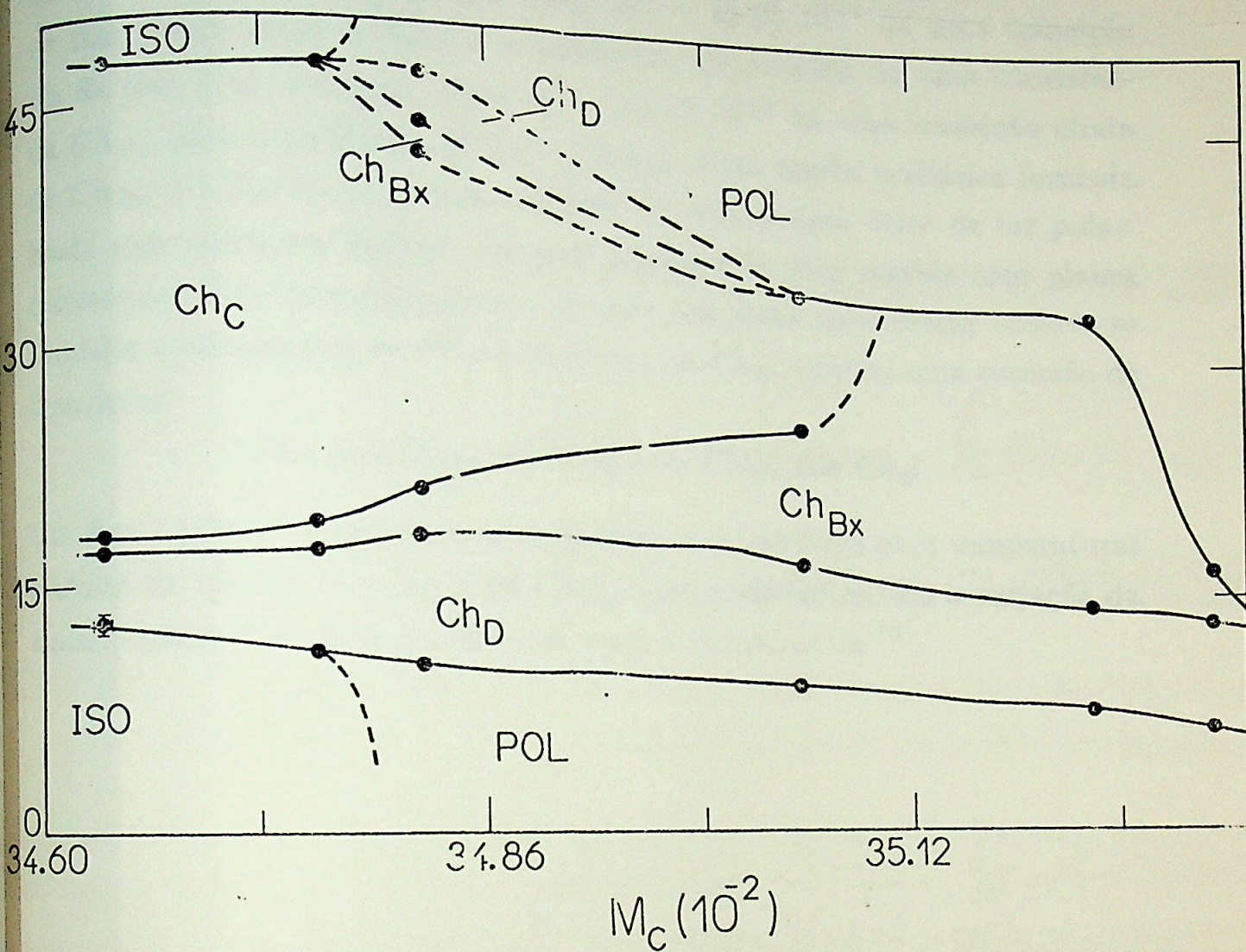
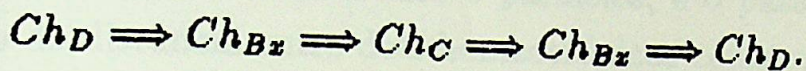


Figura 4.3- Superfície do diagrama de fases da mistura KL/DeOH/ $H_2O/BS$ . Foi mantido fixo  $M_a$  em  $5,72 \cdot 10^{-3}$ .  $Ch_D$ ,  $Ch_C$  e  $Ch_{Bx}$  são as fases colestérica discótica, calamítica e biaxial respectivamente. ISO é a fase isotrópica e POL é a região polifásica.



e a fase  $Ch_D$  fica com o seu intervalo de temperatura praticamente inalterado ( $\sim 8^\circ C$ ), por outro lado a fase  $Ch_{Bz}$  tem o seu intervalo de temperatura expandido de aproximadamente  $0,5^\circ C$  para aproximadamente  $20^\circ C$ . Observa-se também que para  $M_c \sim 35,05 \cdot 10^{-2}$  há uma transição de fase direta entre a  $Ch_C$  e a polifásica, constituída de uma coexistência da fase  $Ch_C + Ch_{Bz}$ . Para  $M_c \sim 35,12 \cdot 10^{-2}$  há uma transição direta da  $Ch_{Bz}$  para a polifásica ( $Ch_C + Ch_{Bz}$ ). Esta região polifásica formada de  $Ch_{Bz} + Ch_C$  foi observada através do microscópio ótico de luz polarizada que mostrava regiões planares coexistindo com regiões com planos colestéricos sem homeotrópicos. Dentro das fases colestéricas observa-se também a reentrância da  $Ch_C$  e da  $Ch_{Bz}$  no  $Ch_D$ , pois há uma sucessão de transições



Um fato curioso é o aparecimento de uma fase discótica para temperaturas maiores do que as do  $Ch_C$  e do  $Ch_{Bz}$ , que pode ser devido a variação da anisotropia de forma da micela (Aa) com a temperatura<sup>(10)</sup>.



### 4.2.2 - Inverso do passo ( $P^{-1}$ ) em função do parâmetro $M_c$ .

Nesta fase do estudo espera-se obter o efeito sobre o passo de uma quantidade fixa de moléculas quirais ( $M_a \simeq 5,7 \cdot 10^{-2} \pm 0,1 \cdot 10^{-2}$ ) em diferentes matrizes nemáticas. O procedimento do item 4.2 mostra em detalhe como a matriz nemática é modificada adicionando-se decanol (11).

O passo foi medido através da técnica de microscopia ótica com luz polarizada de duas formas: através de uma ocular com escalas e através do gráfico da intensidade da luz em função do deslocamento da fenda, veja o gráfico 4.4, sendo que o primeiro método tem uma precisão de  $\pm 8 \mu m$  e o segundo de  $\pm 4 \mu m$ . As medidas foram feitas em regiões homogêneas onde os homeotrópicos eram bem alinhados e paralelos, e o passo é dado como sendo o dobro da distância entre dois homeotrópicos consecutivos.

Na figura 4.4 observa-se que o inverso do passo em função de  $M_c$  tem um comportamento crescente. O intervalo de variação do passo foi de  $7,63 < P^{-1}(10^3 \mu m)^{-1} < 8,97$  para uma variação da concentração de decanol de  $34,60 \cdot 10^{-2} < M_c < 35,38 \cdot 10^{-2}$ . Esse fato indica que para uma mesma concentração de moléculas quirais, quanto maior a anisotropia de forma das micelas, menor o passo do colestérico induzido.

A alteração do passo em função da matriz nemática foi também observada em cristais líquidos termotrópicos em um trabalho de Baesler e Labes<sup>(12)</sup> no qual foi medido o poder rotatório ótico dos ésteres de colesterila em função do número de átomos de carbono na cadeia do éster, sendo que o poder rotatório ótico (molar específico) do éster aumenta quando o número de carbonos ( $n$ ) da cadeia do éster aumenta ( anisotropia de forma da molécula ). Observou-se também que para  $n \geq 10$  o poder rotatório ótico tende a se manter constante, dando uma idéia de saturação.



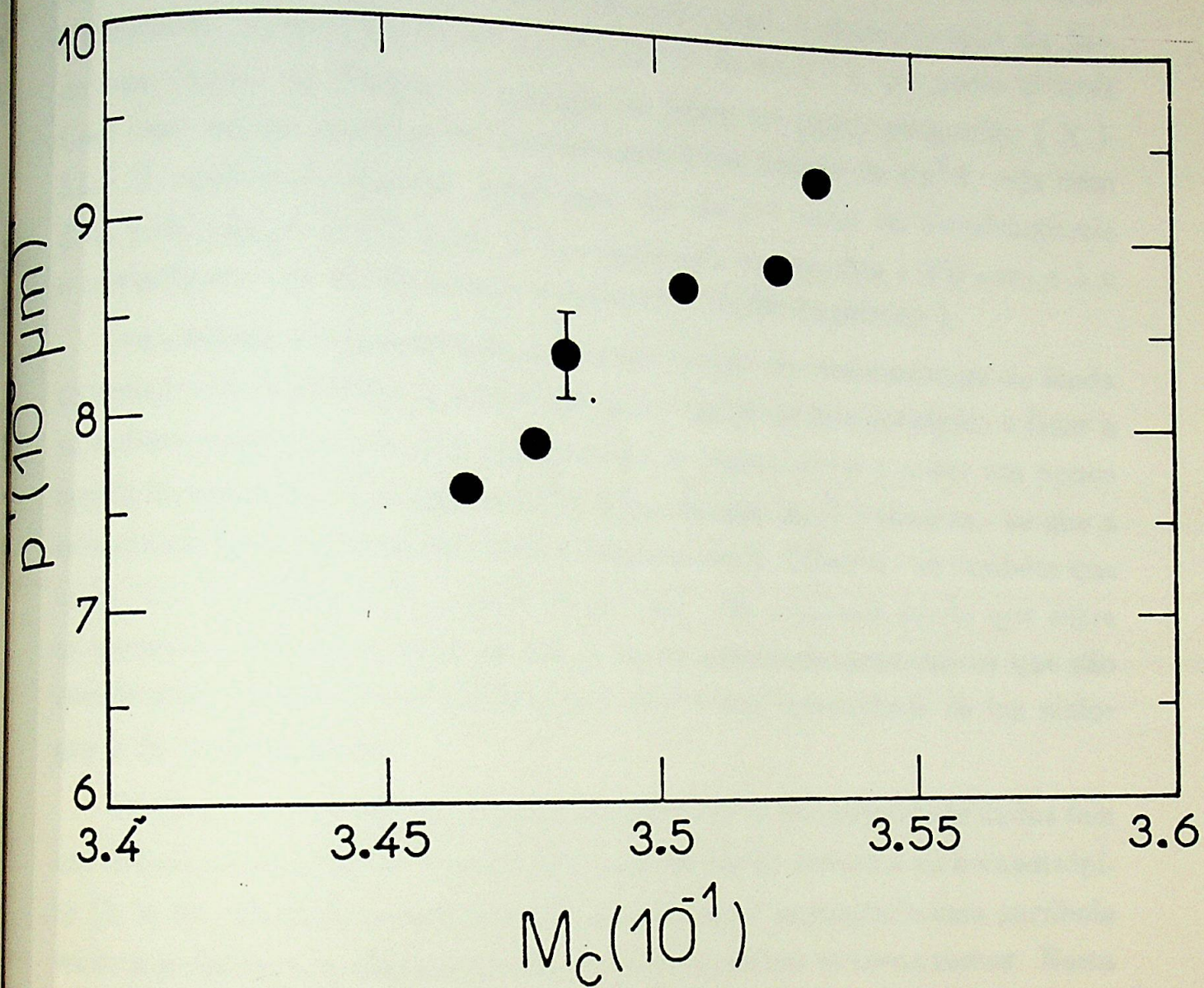


Figura 4.4- Inverso do passo ( $P^{-1}$ ) em função do parâmetro  $M_C$ .



### 4.2.3 - Medidas de birrefringência ( $\Delta n$ ).

A birrefringência foi determinada para cada uma das amostras mencionados no item 4.2. A técnica utilizada para a determinação da birrefringência consiste em medir a intensidade da luz ( $I$ ), que passa através de uma fenda, em função da posição da fenda no plano colestérico ( $X$ ). Com base nessas medidas foi determinado  $\delta$  em função de  $\sin^2 \theta$ , veja item 3.2.3 O coeficiente angular desta reta nos dará o valor da birrefringência dada pela relação [3.37], onde  $D$  é a espessura da amostra ( $200 \mu m$ ) e  $\lambda$  é o comprimento da luz incidente na amostra ( $5263$  Angstroms ).

As medidas de intensidade de luz em função do deslocamento da fenda consistem em posicionar a fenda um pouco antes do homeotrópico e fazer a varredura passando por dois homeotrópicos consecutivos e parar um pouco depois do segundo. Nas figuras 4.5 ( $L$  em função de  $X$ ) observa - se que a intensidade da luz é periódica com a variação de  $X$ . Observa - se também que entre dois homeotrópicos podem existir até três máximos sendo que entre os mesmos ( se forem mais de um ) há os pseudo-homeotrópicos que são constituídos de mínimos relativos que têm a sua intensidade de luz maior que a do homeotrópico.

Observa - se nas figuras 4.5a e 4.5b que a curva da intensidade da luz tem um formato aproximado de uma parábola na região próxima ao homeotrópico ( $X = 0$ ). Quando a concentração de decanol é aumentada essa parábola tende a se fechar e a distância entre os homeotrópicos se torna menor. Nesta figura observa - se também que há a evolução de um pseudo-homeotrópico até a terceira amostra (4.5c); e da quarta até a sexta (4.5d-f) há a evolução de um máximo de intensidade. A partir destes gráficos pode - se determinar o passo do colestérico com maior precisão pois o mínimo está bem definido enquanto que para as medidas através de uma ocular com escala o que é observado é uma região homeotrópica e não uma linha bem definida.



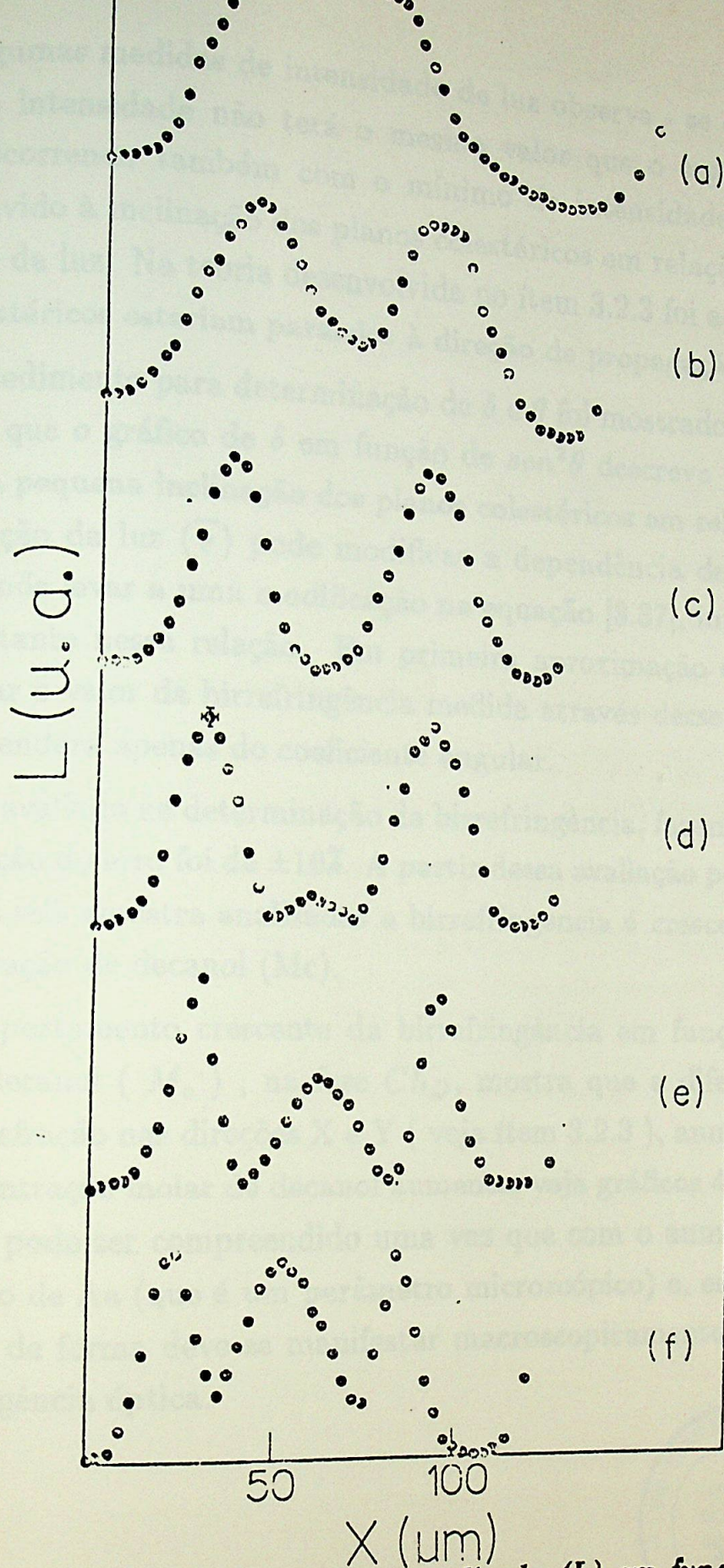


Figura 4.5- Intensidade de luz normalizada ( $L$ ) em função do deslocamento da fenda ( $X$ ). Onde o parâmetro  $M_c$  de  $a < b < c < d < e < f$ , veja tabela 4.1. O primeiro homeotrópico está em  $X = 0$ .



Em algumas medidas de intensidade de luz observa-se que o primeiro máximo de intensidade não terá o mesmo valor que o segundo máximo, o mesmo ocorrendo também com o mínimo de intensidade de luz. Isso pode ser devido à inclinação dos planos colestéricos em relação à direção de propagação da luz. Na teoria desenvolvida no item 3.2.3 foi admitido que os planos colestéricos estariam paralelos à direção de propagação da luz.

O procedimento para determinação de  $\delta$  e  $\theta$  foi mostrado no item 3.2.3. Observa-se que o gráfico de  $\delta$  em função de  $\text{sen}^2\theta$  descreve uma reta crescente. Uma pequena inclinação dos planos colestéricos em relação à direção de propagação da luz ( $\bar{s}$ ) pode modificar a dependência de  $\delta$  com  $\text{sen}^2\theta$ . Esse fato pode levar a uma modificação na equação [3.37], introduzindo um termo constante nessa relação. Em primeira aproximação esse efeito não irá modificar o valor da birrefringência medida através desse gráfico, pois a mesma dependerá apenas do coeficiente angular.

O erro avaliado na determinação da birrefringência, fazendo uma análise da propagação do erro foi de  $\pm 10\%$ . A partir dessa avaliação pode-se afirmar que para as seis amostras analisadas a birrefringência é crescente em função da concentração de decanol ( $M_c$ ).

O comportamento crescente da birrefringência em função da concentração de decanol ( $M_c$ ), na fase  $Ch_D$ , mostra que a diferença entre os índices de refração nas direções X e Y (veja item 3.2.3), aumenta à medida que a concentração molar de decanol aumenta, veja gráficos 4.6 e tabela 4.1. Esse ponto pode ser compreendido uma vez que com o aumento de  $M_c$  há um aumento de  $A_a$  (que é um parâmetro microscópico) e, esse aumento da anisotropia de forma deve se manifestar macroscopicamente num aumento da birrefringência óptica.





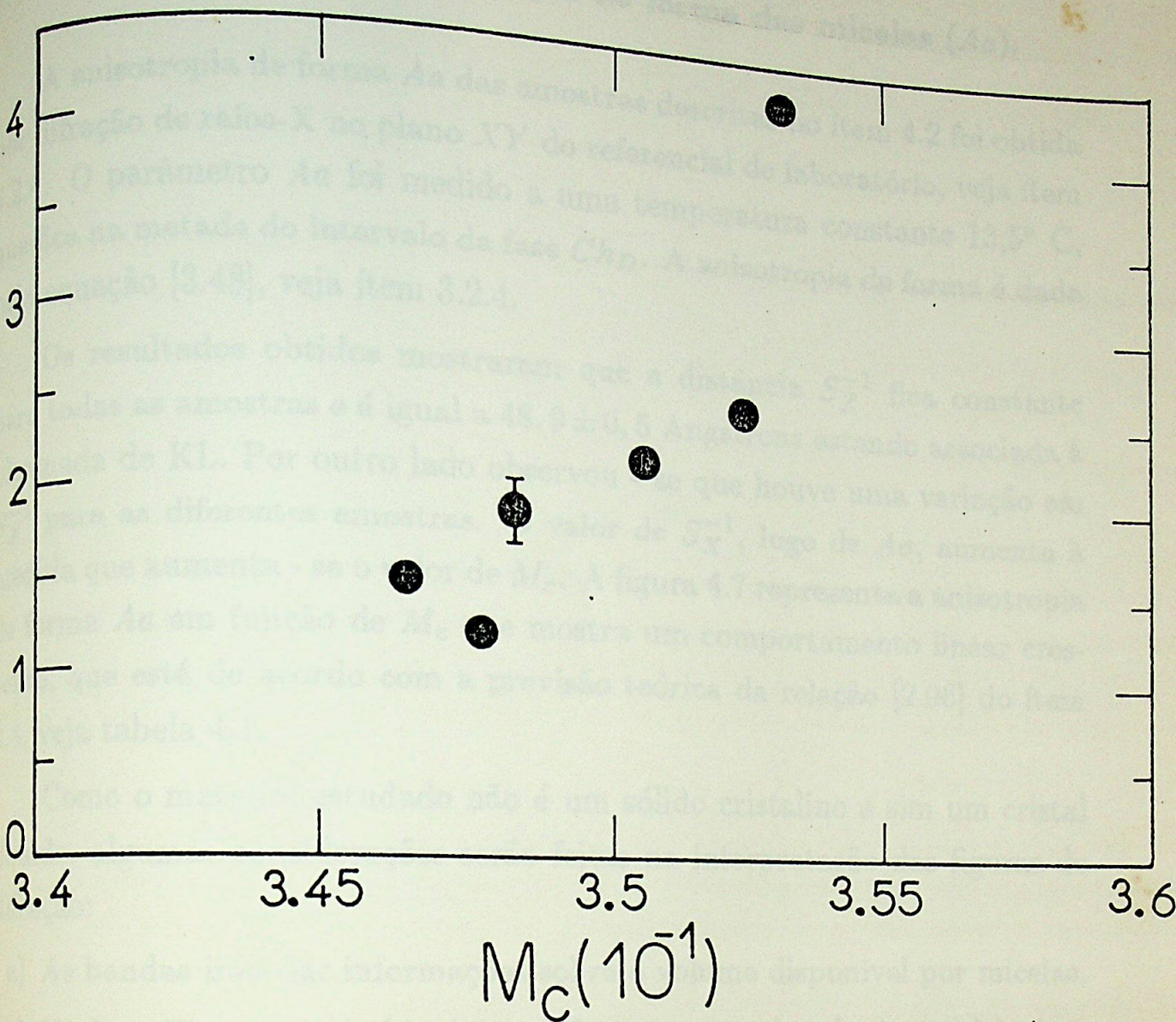


Figura 4.6- Birrefringência óptica ( $\Delta n$ ) em função de  $M_c$ , medido na fase  $Ch_D$ .



#### 4.2.4 - Medidas de anisotropia de forma das micelas ( $Aa$ ).

A anisotropia de forma  $Aa$  das amostras descritas no ítem 4.2 foi obtida por difração de raios-X no plano  $XY$  do referencial de laboratório, veja ítem 3.2.4. O parâmetro  $Aa$  foi medido a uma temperatura constante  $13,5^\circ \text{C}$ , que fica na metade do intervalo da fase  $Ch_D$ . A anisotropia de forma é dada pela equação [3.48], veja ítem 3.2.4.

Os resultados obtidos mostraram que a distância  $S_Z^{-1}$  fica constante para todas as amostras e é igual a  $48,9 \pm 0,5$  Angstroms estando associada à bicamada de KL. Por outro lado observou-se que houve uma variação em  $S_X^{-1}$  para as diferentes amostras. O valor de  $S_X^{-1}$ , logo de  $Aa$ , aumenta à medida que aumenta-se o valor de  $M_c$ . A figura 4.7 representa a anisotropia de forma  $Aa$  em função de  $M_c$  que mostra um comportamento linear crescente, que está de acordo com a previsão teórica da relação [2.96] do ítem 2.4, veja tabela 4.1.

Como o material estudado não é um sólido cristalino e sim um cristal líquido, algumas considerações serão feitas na interpretação das figuras de difração:

- a) As bandas irão dar informações sobre o volume disponível por micelas.
- b) Na fase  $Ch_D$  a micela biaxial com formato aproximado de paralelepípedo será considerada, em primeira aproximação, como tendo o formato de um disco cujas dimensões têm a seguinte relação com a micela biaxial:

$$D = \frac{A + B}{2} \quad [4.10]$$

$$E = C \quad [4.11]$$

onde  $A, B, C$  são as dimensões da micela biaxial e  $D$  e  $E$  são o diâmetro e a espessura do disco respectivamente, veja figura 4.8.



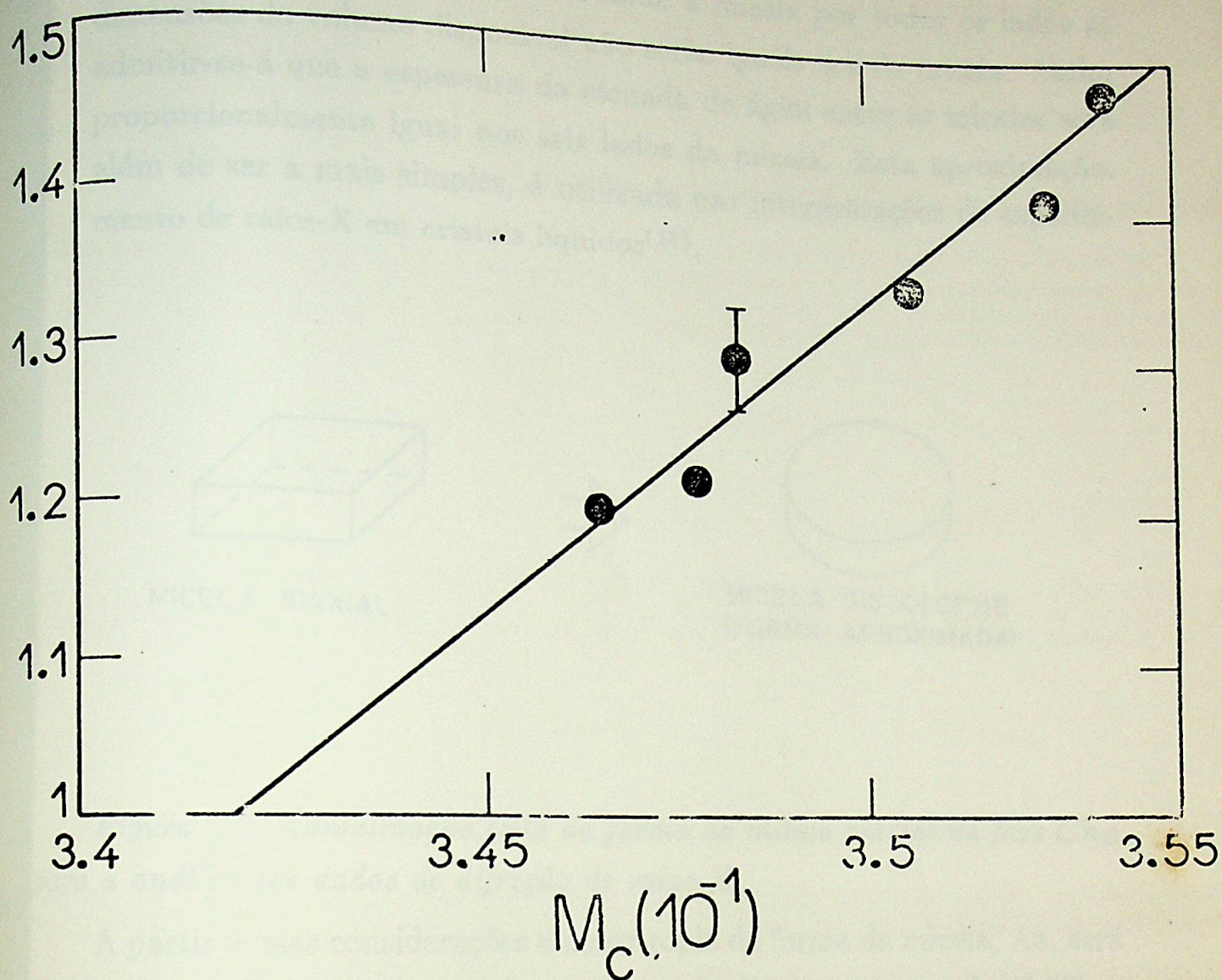
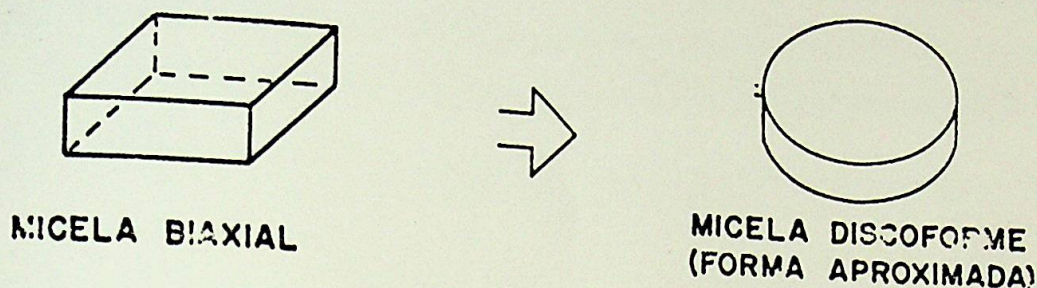


Figura 4.7- Anisotropia de forma das micelas ( $A_a$ ) em função de  $M_c$ .



c) Devido a presença de água envolvendo a micela por todos os lados as dimensões do volume disponível não serão iguais aos da micela. Assim admitir-se-á que a espessura da camada de água entre as micelas será proporcionalmente igual nos seis lados da micela. Esta aproximação, além de ser a mais simples, é utilizada nas interpretações de espalhamento de raios-X em cristais líquidos<sup>(13)</sup>.



*Figura 4.8- Aproximação feita na forma da micela biaxial na fase  $C'h_D$  para a análise dos dados de difração de raios-X.*

A partir dessas considerações a anisotropia de forma da micela,  $A_a$ , será dada pela razão do diâmetro pela espessura do disco, veja equação [2.90].

Como as medidas de raios-X foram feitas nas direções  $X'$  e  $Z'$  do referencial de laboratório, as periodicidades serão detectadas no plano  $X'Z'$ . As periodicidades nas direções  $X'$  e  $Z'$  serão representados por  $S_{X'}^{-1}$  e  $S_{Z'}^{-1}$  respectivamente. Como a fase investigada é a colestérica discótica a micela terá o seu eixo de simetria perpendicular ao campo magnético e as flutuações orientacionais das micelas terão que respeitar esse vínculo. Portanto, medindo-se  $S_{X'}^{-1}$  pelo espalhamento de raios-X, está se medindo um valor relacionado ao diâmetro do disco. Esses resultados foram discutidos e fundamentados em trabalhos previamente publicados<sup>(13)</sup>. A constância do valor medido de  $S_{Z'}^{-1}$  não é novidade. É devida à estrutura pseudolamelar<sup>(9)</sup> que é encontrada em todas as fases liotrópicas, tanto nemáticas como colestéricas.

Desta maneira a anisotropia de forma das micelas medida será dada



por:

$$Aa = \frac{D}{E} = \frac{S_X^{-1}}{S_Z^{-1}} \quad [4.12]$$

Para se obter a medida da dependência de  $Aa$  com a geometria de forma das moléculas foram realizadas com a seguinte metodologia:

- 1) Foi fixada a concentração de moléculas por  $M_0 = 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .
- 2) As medidas foram feitas no laser  $\text{CO}_2$ .
- 3) A temperatura nas quais foram feitas as medidas é constante ( $13,5^\circ$ ).

A figura 4.8 mostra a dependência de  $Aa$  com a geometria de forma das moléculas. A partir dos pontos obtidos no gráfico pode-se ajustar uma reta do tipo:

$$Aa = 0,00012 \cdot \mu + 0,00001 \quad [4.13]$$

onde  $\mu$  é o momento dipolar em  $(\text{esu})^{-1}$ . Veja figura 4.4.

É interessante observar que esta reta não tem significado físico por si só, pois para se obter a anisotropia de forma não é suficiente para produzir uma boa distribuição (coloidal ou amorfa). Veja o diagrama de fase da figura 4.5 que mostra o intervalo de parâmetro  $M_0$  ou seja de  $Aa$  para o qual existe fase coloidal.

Na figura 4.8 a concentração de moléculas por  $M_0 = 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . O intervalo de parâmetro  $Aa$  está entre  $0,00001$  e  $0,00012$   $(\text{esu})^{-1}$ . A figura 4.9 dá um intervalo de  $Aa = 0,00001$  a  $0,00012$   $(\text{esu})^{-1}$  para a concentração fixa  $M_0$  e uma variação de  $1,20 - 1,40$  na anisotropia de forma.

A distribuição do passo coloidal com o aumento da anisotropia de forma das moléculas ocorre que a anisotropia de forma está relacionada com a eficiência da molécula quando em uma fase líquida cristalina para produzir o efeito de torção.



#### 4.2.5 - Relação entre o passo colestérico (P) e a anisotropia de forma das micelas (Aa).

Para se fazer o estudo da dependência do passo do colestérico com a anisotropia de forma das micelas foram tomados alguns cuidados:

- a) Foi fixada a concentração de molécula quiral ( $M_c = 5,72 \cdot 10^{-3}$ ).
- b) As medidas foram feitas na fase  $Ch_C$ .
- c) A temperatura nas quais foram feitas as medidas é constante ( $13,5^\circ$ ).

A figura 4.9 mostra a dependência do inverso do passo com a anisotropia de forma das micelas. A partir dos pontos obtidos no gráfico pode-se ajustar uma reta do tipo:

$$P^{-1} = a' Aa \quad [4.13]$$

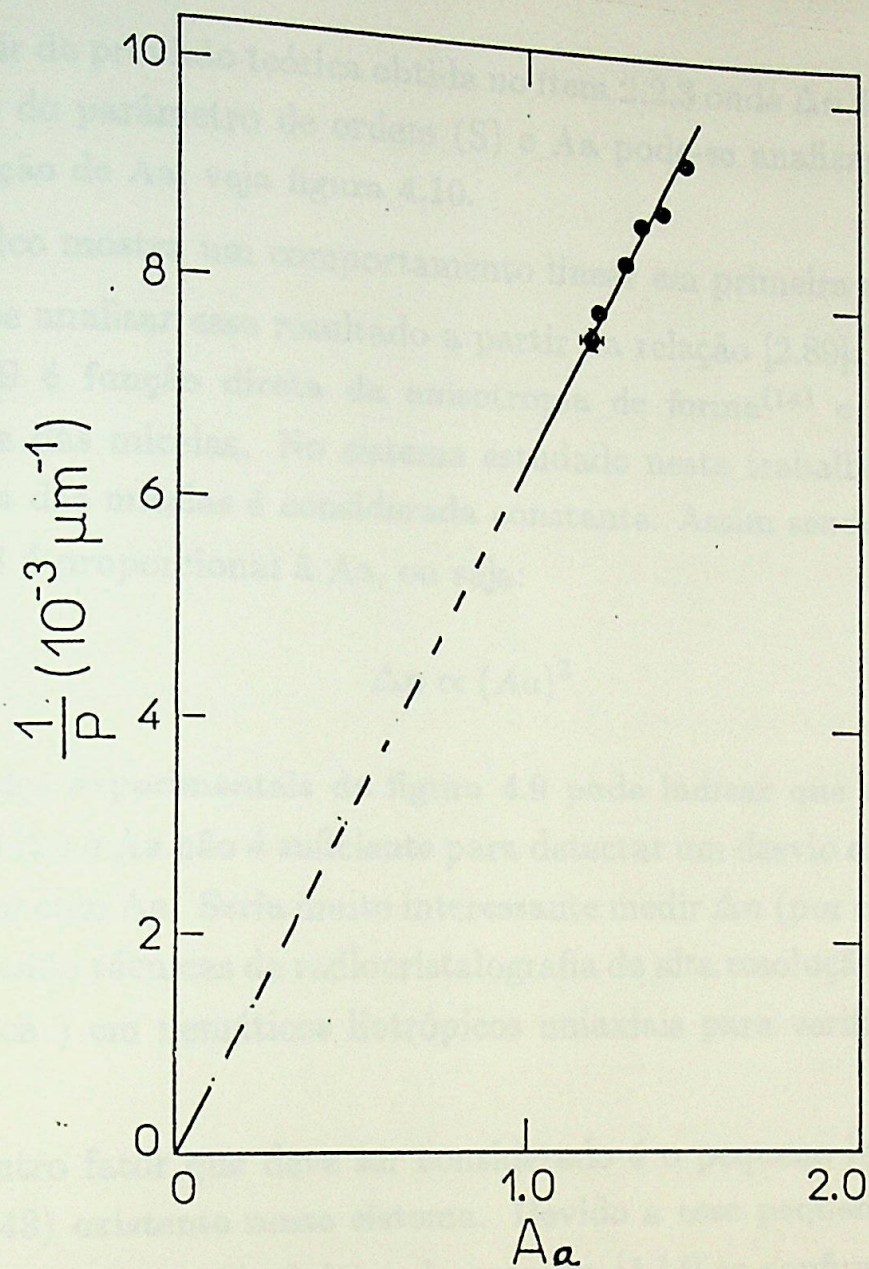
onde  $a' = 5,7 \cdot 10^{-3} (\mu m)^{-1}$ . Veja ítem 2.4.

É interessante observar que esta reta não tem significado físico perto do zero, pois nesta região a anisotropia de forma não é suficiente para produzir uma fase anisotrópica (colestérica ou nemática). Veja o diagrama de fases da figura 4.1 que mostra o intervalo do parâmetro  $M_c$  ou seja de Aa para o qual existe fase colestérica.

Na figura 4.2 a concentração na qual foram feitas as medidas está representado por  $M_c^0$ . O inverso do passo dado pela reta será da ordem de  $7,5 \cdot 10^{-3} (\mu m)^{-1}$ . A figura 4.9 dará um intervalo de  $8 - 9 \cdot 10^{-3} (\mu m)^{-1}$  para a concentração fixa  $M_c^0$  e uma variação de 1,20 - 1,48 da anisotropia de forma.

A diminuição do passo colestérico com o aumento da anisotropia de forma das micelas sugere que a anisotropia de forma está relacionada com a eficiência da molécula quiral em uma fase liquido cristalina para produzir o campo de torção.





*Figura 4.9 - Inverso do passo ( $P^{-1}$ ) em função da anisotropia de forma das micelas ( $A_a$ ).*



#### 4.2.6 – Relação entre birrefringência óptica ( $\Delta n$ ) e a anisotropia de forma das micelas ( $Aa$ ).

A partir da previsão teórica obtida no ítem 2.2.3 onde  $\Delta n$  é proporcional ao produto do parâmetro de ordem ( $S$ ) e  $Aa$  pode-se analisar o gráfico de  $\Delta n$  em função de  $Aa$ , veja figura 4.10.

O gráfico mostra um comportamento linear em primeira aproximação.

Pode-se analisar esse resultado a partir da relação [2.89]. O parâmetro de ordem  $S$  é função direta da anisotropia de forma<sup>(14)</sup> e da densidade volumétrica das micelas. No sistema estudado neste trabalho a densidade volumétrica das micelas é considerada constante. Assim sendo o parâmetro de ordem  $S$  é proporcional à  $Aa$ , ou seja:

$$\Delta n \propto (Aa)^2 \quad [4.14]$$

Os resultados experimentais da figura 4.9 pode indicar que a precisão das medidas de  $\Delta n$  e  $Aa$  não é suficiente para detectar um desvio da dependência linear de  $\Delta n$  com  $Aa$ . Seria muito interessante medir  $\Delta n$  (por conosopia)<sup>(15)</sup>  $S$  e  $Aa$  ( usando técnicas de radiocristalografia de alta resolução com radiação sincrotrônica ) em nemáticos liotrópicos uniaxiais para verificar a relação [2.89].

Um outro fator que deve ser considerado é o pequeno intervalo de  $Aa$  (1,2 até 1,48) existente nesse sistema. Devido a esse pequeno intervalo de valores de  $Aa$  a curva quadrática da equação [4.14] se confunde com a tangente da mesma dando assim um comportamento aproximadamente linear.



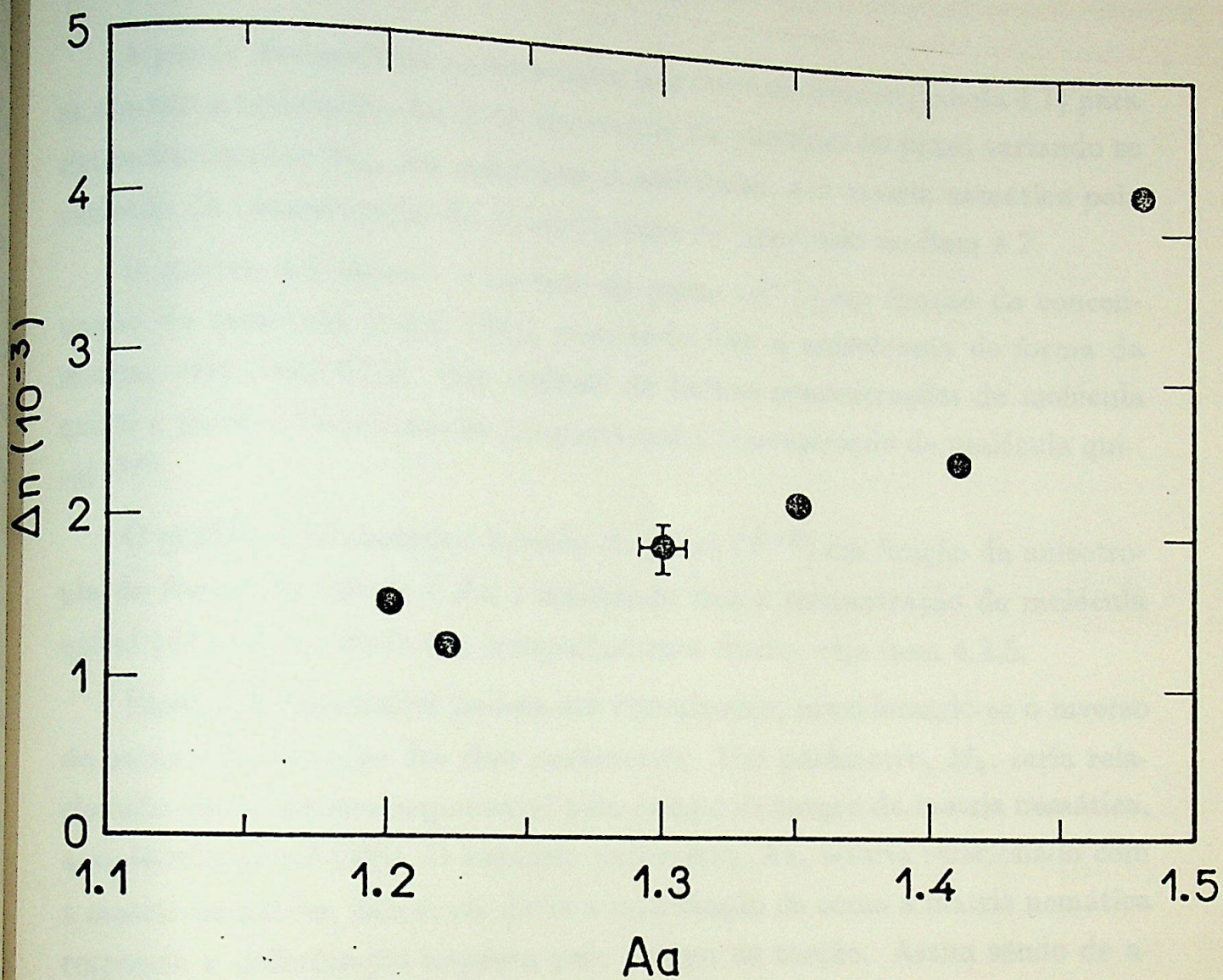


Figura 4.10 - Birrefringência óptica ( $\Delta n$ ) em função da anisotropia de forma das micelas ( $Aa$ ). A fase na qual foi feita a medida é a  $Ch_D$ .



### 4.3 - Relação entre o passo ( $P$ ), a concentração de molécula quiral ( $M_a$ ) e a anisotropia de forma ( $A_a$ ).

A partir das medidas apresentadas nos itens anteriores (tabela 4.1) para as amostras estudadas, foi feito um estudo da variação do passo variando se sistematicamente  $M_a$ , em pequenas quantidades, e a matriz nemática pela variação da concentração do decanol, como foi mostrado no item 4.2.

O gráfico 4.2 mostra o inverso do passo ( $P^{-1}$ ) em função da concentração de molécula quiral ( $M_a$ ) mantendo fixa a anisotropia de forma da micela, veja item 4.1.2. Em regimes de baixas concentrações de molécula quiral o passo é inversamente proporcional a concentração de molécula quiral (3,6).

O gráfico 4.10 mostra o inverso do passo ( $P^{-1}$ ) em função da anisotropia de forma da micela ( $A_a$ ) mantendo fixa a concentração de molécula quiral ( $M_a$ ). Foi obtido um comportamento linear, veja item 4.2.5.

Esses dois resultados podem ser sintetizados, considerando-se o inverso do passo como função dos dois parâmetros. Um parâmetro,  $M_a$ , seria relacionado com o agente responsável pelo campo de torção da matriz nemática, a molécula quiral (BS). O segundo parâmetro,  $A_a$ , estaria relacionado com a matriz nemática, isto é, ele daria a informação de como a matriz nemática responde à deformação imposta pelo campo de torção. Assim sendo de acordo com a equação [2.62]:

$$P^{-1} = P^{-1}(A_a, M_a) = \gamma A_a M_a \quad [4.15]$$



**4.4 - Referências.**

- 1- C. Robinson; *Trans. Faraday Soc.* **52**, 571 (1956).
- 2- R. Canno; *Bull. Fr. Mineral. Crystalogr.* **90**, 333 (1967).
- 3- P. G. de Gennes, "The Physics of Liquid Crystals", Claredon Oxford (1985).
- 4- A. M. Figueiredo Neto, Y. Galerne and L. Liebert, *J. Phys. Chem.* **89**, 3939 (1985).
- 5- A. M. Figueiredo Neto, Y. Galerne, A. M. Levelut and L. Liebert, *J. Physique lett.* **46**, 1-499 (1985).
- 6- A. M. Figueiredo Neto and M. E. Marcondes Helene, *J. Phys. Chem.* **91**, 1944 (1985).
- 7- G. Melniko and A. Saupe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **145**, 95-110 (1987).
- 8- Maria Elisa, comunicação privada.
- 9- A. M. Figueiredo Neto, L. Liebert and A. M. Levelut, *J. Physique*, **45**, 1505 (1984).
- 10- M. J. de Oliveira and A. M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. A*, **34**, 4 (1986).
- 11- J. Adams, W. Haas e Wysocki, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 3, 92 (1969).
- 12- H. Baessler and M. M. Labes, *J. Chem. Phys.* **52**, 2, 631 (1970).
- 13- Y. Galerne, A. M. Figueiredo Neto and L. Liebert, *J. Chem. Phys.* **87**, 131 (1987).
- 14- R. Alben, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **13**, 192 (1971).
- 15- Y. Galerne, J. P. Marcerou, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2109 (1983).



CAPÍTULO 5

2- Conclusões

Dois resultados do estudo do passo do cristal líquido colésterico isotrópico de baixa birrefringência obtido através de cristais de celulose de birrefringência positiva (K1), decano (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>), água (H<sub>2</sub>O) e sulfato de bário (BaSO<sub>4</sub>) em solução (BS) pode-se obter algumas conclusões sobre as propriedades particulares e gerais deste material.

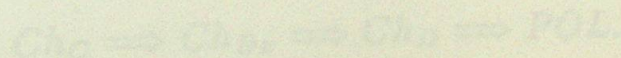
- a) Foi observado em todas as fases estudadas que o eixo de simetria da estrutura helicoidal fica sempre paralelo ao eixo vertical aplicado nas fases CH<sub>2</sub> e CH<sub>2</sub>.
- b) Observou-se que o intervalo de temperatura estudado não foi suficiente para se detectar a variação da temperatura. Esperava-se uma variação da ordem de 1 µm, mas a precisão das medidas de passo não foi suficiente para notar esta variação.
- c) A partir do levantamento do diagrama de fases foram encontradas as seguintes fases isotrópicas: isotrópica (CH<sub>2</sub>), colésterica (CH<sub>2</sub>) e birrefringente (CH<sub>2</sub>). A existência das fases CH<sub>2</sub> e CH<sub>2</sub>. As fases coléstericas foram encontradas para o isotrópico (ISO) e o polímero (POL). O intervalo de temperatura onde foi encontrado o colésterico é de 10°C até 30°C, observado caso em que estas medidas foram extrapoladas.

CONCLUSÕES

5.1- Variação da concentração molar relativa de molécula quiral.

5.1.1- Diagrama de fases.

Na depagem da matriz nemática com BS, aumentando N<sub>2</sub>, a fase CH<sub>2</sub> é favorecida:



5.1.2- Fases

O passo do colésterico, quando a matriz nemática não é alterada, apresenta um comportamento linear com o inverso da concentração de molécula quiral (1/N<sub>2</sub>) para pequenas concentrações de mesma. Essa fase contém a seguinte tabela de T<sub>1</sub>.



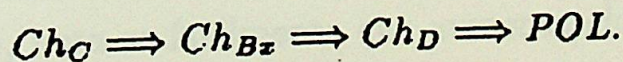
Dos resultados do estudo do passo do cristal líquido colestérico liotrópico induzido de laurato de potássio (KL), decanol (DeOH), água ( $H_2O$ ) e sulfato de brucina hepta hidratado (BS) pode-se obter algumas conclusões sobre as propriedades particulares e gerais desse material:

- a) Foi observado em todas as fases estudadas que o eixo de simetria da estrutura helicoidal fica sempre paralelo ao campo magnético aplicado nas fases  $Ch_D$  e  $Ch_{Bz}$ .
- b) Observou-se que o intervalo de temperatura estudado não foi suficiente para se detectar a variação no passo com a temperatura. Esperava-se uma variação da ordem de  $1 \mu m$ , mas a precisão das medidas do passo não foi suficiente para acusar esta variação.
- c) A partir do levantamento do diagrama de fases foram encontradas as seguintes fases colestéricas: discótica ( $Ch_D$ ), calamítica ( $Ch_C$ ) e biaxial ( $Ch_{Bz}$ ) e a coexistência das fases  $Ch_{Bz}$  e  $Ch_C$ . As fases colestéricas transitavam diretamente para o isotrópico (ISO) e o polifásico (POL). O intervalo de temperatura onde foi encontrado o colestérico é de  $10^\circ C$  até  $35^\circ C$ , havendo casos em que estes limites eram extrapolados.

### 5.1- Variação da concentração molar relativa de molécula quiral.

#### 5.1i- Diagrama de fases.

Na dopagem da matriz nemática com BS, aumentando  $M_a$ , a fase  $Ch_D$  é favorecida:



#### 5.1ii- Passo.

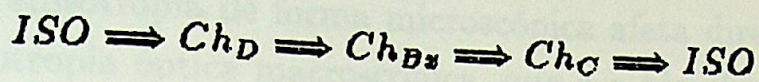
O passo do colestérico, quando a matriz nemática não é alterada, apresenta um comportamento linear com o inverso da concentração de molécula quiral ( $M_a$ ) para pequenas concentrações da mesma. Esse fato confirma a previsão teórica da TEC.



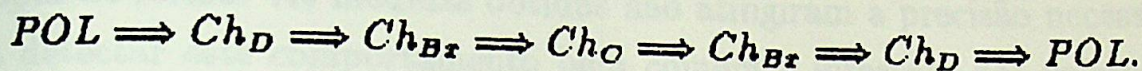
## 5.2- Variação do parâmetro $M_c$ .

### 5.2i- Diagrama de fases.

Na modificação da matriz nemática pelo aumento da concentração de decanol, mantendo-se fixa a concentração de molécula quiral, a fase coles-reentrantes é privilegiada. Foi observada também a presença de fases tórica discótica é privilegiada. Foi observada também a presença de fases tórica, ilustra bem estes reentrantes:



e



### 5.2ii- Passo.

As medidas feitas do passo mantendo-se fixa a concentração de molécula quiral e variando-se a anisotropia de forma das micelas (pelo aumento do parâmetro  $M_c$ ) mostraram que o passo diminuía com o aumento de  $M_c$ . Isso pode ser considerado como uma primeira evidência experimental da dependência do grau de torção do colestérico com a matriz nemática liotrópica, que é o meio onde atua a molécula quiral.

### 4.2iii- Anisotropia de forma das micelas.

As medidas da anisotropia de forma das micelas em função da variação do parâmetro  $M_c$  mostraram que a mesma era crescente com o aumento de  $M_c$ . Como as micelas na fase  $Ch_D$  têm, em primeira aproximação, a forma de um disco achatado, nota-se facilmente que aumentando-se o parâmetro  $M_c$  aumenta a parte plana das micelas e, conseqüentemente, a razão diâmetro-espessura do disco. Essa razão define a anisotropia de forma das micelas, logo a anisotropia aumenta com o aumento de  $M_c$ .

### 5.2iv- Birrefringência.

As medidas de birrefringência em função de  $M_c$  mostraram um comportamento crescente com o aumento de  $M_c$ . Como a anisotropia de forma



das micelas ( parâmetro microscópico ) é alterada, a anisotropia óptica ( parâmetro macroscópico que é a birrefringência), também é alterada.

*5.2v- Birrefringência óptica em função da anisotropia de forma das micelas.*

A birrefringência em função da anisotropia de forma mostrou um comportamento, em primeira aproximação, linear crescente. Isto mostra que a modificação da anisotropia de forma microscópica afeta diretamente, neste sistema, a anisotropia óptica macroscópica, que é a birrefringência. Teoricamente esperava-se que a birrefringência variasse com o quadrado da anisotropia de forma. As medidas obtidas não atingiram a precisão necessária para detectar este comportamento bem como o intervalo dos valores da anisotropia de forma investigado é bastante pequeno ( intervalo de existência das fases colestéricas ).

*5.2vi- Passo em função da anisotropia de forma.*

As medidas do inverso do passo em função da anisotropia de forma, apresentam um comportamento linear crescente no intervalo estudado.

*5.3- Comportamento do passo em função dos parâmetros  $M_a$  e  $A_a$ .*

A partir do cruzamento das informações do comportamento do passo em função de  $M_a$  ( com  $A_a$  fixo ) e do comportamento do passo em função de  $A_a$  ( com  $M_a$  fixo ) foi feita uma generalização do comportamento do passo em função dos dois parâmetros da seguinte maneira: O inverso do passo é diretamente proporcional ao produto da concentração de molécula quiral ( $M_a$ ) pela anisotropia de forma das micelas ( $A_a$ ), isto é:

$$P^{-1} \propto A_a M_a.$$



**ANEXO 1**

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

PUBLICAÇÕES

INSTITUTO DE FÍSICA  
RUA MATIAS BOCAIUA  
CAMPUS DE CAROLINA  
13506-900  
CAROLINA, SP

1997

ON THE PHASE STRUCTURE OF THE CONTACT  
MILLER LATTICE MODEL

INSTITUTO DE FÍSICA, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

1997/1998



**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**PUBLICAÇÕES**

**INSTITUTO DE FÍSICA  
CAIXA POSTAL 20516  
01498 - SÃO PAULO - SP  
BRASIL**

**IFUSP/P-782**

**ON THE PHASE STRUCTURE OF THE COMPACT  
ABELIAN LATTICE HIGGS MODEL**

**João C.A. Barata  
Instituto de Física, Universidade de São Paulo**

**Maio/1989**



JULY 15, 1988

# Influence of the microscopic shape anisotropy of the micelles on the pitch in a cholesteric lyotropic liquid crystal

M. C. Valente Lopes and A. M. Figueiredo Neto

*Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 20516, 01498 São Paulo, São Paulo, Brazil*  
(Received 3 November 1987; revised manuscript received 11 April 1988)

The influence of the microscopic shape anisotropy of the micelles on the pitch of a cholesteric lyotropic liquid crystal is investigated by x-ray diffraction and optical techniques. The mixture studied is potassium laurate, decanol, water, and brucine sulfate. The relative molar concentration of the brucine sulfate is kept constant and the relative molar concentrations of the alcohol and the soap vary. The microscopic shape anisotropy of the micelles is controlled by the balance between the molar concentrations of alcohol and soap. For a fixed molar concentration of the chiral molecule, the greater the shape anisotropy of the micelles, the smaller the cholesteric pitch. This result is discussed in terms of the analogy between the local rotation induced by the chiral molecule and the electrostatic field in a dielectric medium. The relation between the optical birefringence and the shape anisotropy is also discussed.

Cholesteric liquid crystals<sup>1</sup> may be obtained by adding a chiral molecule to nematic liquid crystals. With this doping, the resulting structure undergoes a helical distortion. Cholesteric lyotropic liquid crystals<sup>2,3</sup> are mixtures of amphiphilic compounds, water, and chiral molecules, under proper temperature-concentration conditions. The wavelength of the helical distortion is defined<sup>1</sup> as the pitch ( $P$ ) of the cholesteric structure.

The behavior of the pitch as a function of the amount of chiral molecules in cholesteric liquid crystals has been extensively investigated<sup>4-7</sup> from both theoretical and experimental points of view. In the limit of dilute solutions, i.e., when a small concentration  $M_a$  of optically active material is dissolved in a nematic matrix, it was observed that<sup>1,4-7</sup>  $P$  is inversely proportional to  $M_a$ . This result was also verified with lyotropic cholesteric liquid crystals<sup>2,3,8,9</sup> in several experiments. In all these experiments with lyotropics, the relative concentrations of the different amphiphiles (a soap and an alcohol) and the solvent (water) are kept approximately constant and the doping was made with different concentrations of the chiral molecules.

Up to now, in our knowledge, the influence of the microscopic shape anisotropy of the molecules (in thermotropics) or the micelles (in lyotropics) on the pitch of the cholesteric phase was not verified. In other words, keeping constant the concentration of chiral molecules in a cholesteric liquid crystal, how does the pitch depend on the microscopic shape anisotropy of the building blocks<sup>1</sup> (using de Gennes terminology) of the nematic-liquid-crystal matrix?

In this paper, we report what we believe to be the first experimental evidence of the dependence of  $P$  with the microscopic shape anisotropy of the micelles in a lyotropic cholesteric liquid crystal. Optical techniques are used to measure the pitch and the optical birefringence of the samples and x-ray-diffraction techniques are used to obtain the microscopic shape anisotropy of the micelles. The experimental results are described in terms of a general-

ization of de Gennes calculation (see Ref. 1, pp. 240 and 241).

The sample used is a mixture of potassium laurate (KL), decanol (DeOH), water, and brucine sulfate heptahydrate (BS). Figure 1 shows the particular surface of the phase diagram of this mixture, investigated in this work. The usual three cholesteric phases:<sup>9,10</sup> cholesteric calamitic (Ch-C), cholesteric biaxial (Ch-BX), and cholesteric discotic (Ch-D), were identified by their characteristic textures in a polarizing microscope (Wild orthoplan-pol). In this particular surface of the phase diagram, the ratio  $M_a = [BS]/([BS] + [KL] + [DeOH])$  is fixed at  $5.72 \times 10^{-3}$  (with an accuracy of  $\pm 0.02 \times 10^{-3}$ ), where  $[ ]$  represents the molar concentration of each compound. The different lyotropic phases are obtained as

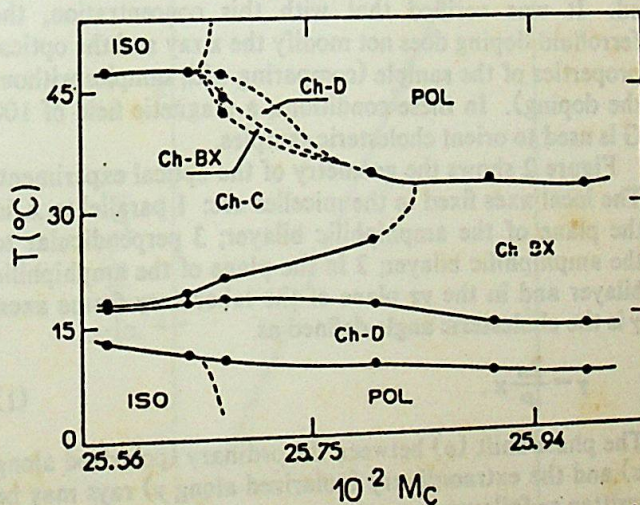


FIG. 1. Surface of the phase diagram of the mixture KL/DeOH/H<sub>2</sub>O/BS.  $M_a = [BS]/([BS] + [DeOH] + [KL]) = 5.72 \times 10^{-3}$ .  $[ ]$  is the molar concentration. Ch-D, Ch-BX, and Ch-C are the cholesteric discotic, biaxial, and calamitic phases, respectively. ISO is an isotropic phase and POL a polyphasic region.



a function of the temperature and the ratio  $M_c = [\text{DeOH}]/([\text{BS}] + [\text{DeOH}] + [\text{KL}])$ . The range of  $M_c$  investigated is  $25.58 \times 10^{-2} \leq M_c \leq 25.99 \times 10^{-2}$ . In the optical microscopic observations, cholesteric samples are encapsulated in flat glass microslides (thickness is  $D = 200 \mu\text{m}$ , width is 2.5 mm, length is 2 cm), placed in a temperature-controlled device with an accuracy of  $0.2^\circ\text{C}$ . A monochromatic light with  $\lambda_0 = 5263 \text{ \AA}$  is used in the experiment. The conventional optics of the microscope is slightly modified to give an image of the texture of the cholesteric phase in the vertical direction. A rectangular adjustable slit (length, 4 mm and width, about  $3.0 \mu\text{m}$ ) is positioned in the horizontal plane of the ocular. The length of the slit is positioned parallel to the cholesteric planes. The light intensity transmitted by the sample is detected by a photomultiplier (RCA) coupled to a microvoltmeter. In the x-ray-diffraction experiment, cholesteric samples are encapsulated in cylindrical glass capillaries (diameter, 1.5 mm) positioned in the vertical direction. The experiment is performed in a transmission geometry (Rigaku-Denki Laue camera), with point focus and mean experimental resolution of  $\Delta q = 5 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  (where the scattering vector modulus  $s$  is defined as  $2\sin\theta/\lambda_x$ ,  $2\theta$  is the scattering angle, and  $q = 2\pi s$ ). The photographic method is used to detect the diffraction. The x-ray beam is Ni-filtered ( $\lambda_x = 1.5 \text{ \AA}$ ). X-ray-diffraction patterns are obtained with the cholesteric sample placed in a temperature controlled atmosphere (accuracy of  $\pm 1^\circ\text{C}$ ). The laboratory-frame axes are defined as follows:  $y$  is the long axis of the microslide or the axis of the cylindrical capillary;  $z$  is the axis normal to the biggest surface of the microslide;  $x$  coincides with the direction of the magnetic field  $H$ .

To obtain a well-oriented sample, a small quantity of a water-based ferrofluid<sup>11</sup> (about  $10^{12}$  grains/cm<sup>3</sup>) is introduced in the cholesteric samples. Typically, in a tube with about 1 g of the mixture, 5  $\mu\text{g}$  of diluted ferrofluid is added. It was verified that with this concentration, the ferrofluid doping does not modify the x ray and the optical properties of the sample (comparing with samples without the doping). In these conditions, a magnetic field of 100 G is used to orient cholesteric samples.

Figure 2 shows the geometry of the optical experiment. The local axes fixed in the micelles are: 1 parallel to  $x$ , in the plane of the amphiphilic bilayer; 3 perpendicular to the amphiphilic bilayer; 2 in the plane of the amphiphilic bilayer and in the  $yz$  plane of the laboratory frame axes.  $\gamma$  is the cholesteric angle defined as

$$\gamma = \frac{2\pi}{P} x. \quad (1)$$

The phase shift ( $\phi$ ) between the ordinary (polarized along  $x$ ) and the extraordinary (polarized along  $y$ ) rays may be written as follows:

$$\phi = \frac{2\pi D}{\lambda_0} (n_x - n_y) = \frac{2\pi D}{\lambda_0} \Delta n \sin^2 \gamma, \quad (2)$$

and

$$\Delta n = n_x - n_3, \quad (3)$$

where  $n_l$  is the refractive index along the  $l$  axis. The rela-

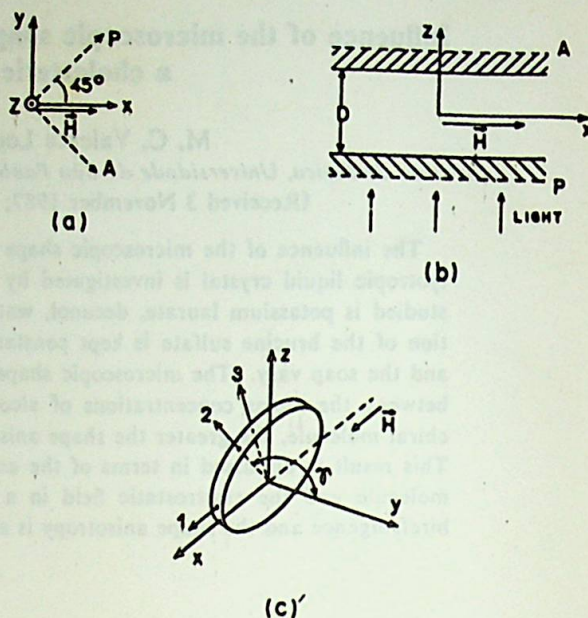


FIG. 2. Geometry of the optical experiment. (a) The laboratory frame axes  $x$ ,  $y$ , and  $z$ .  $H$  is the magnetic field.  $P$  and  $A$  are the polarizer and the analyzer (crossed Nicol prisms). (b)  $xz$  plane of the laboratory frame axes. The light beam is directed along the  $z$  axis.  $D$  is the sample thickness. (c) A discotic micelle with the local orthogonal axes 1 ( $= -x$ ), 2, and 3.  $\gamma$  is the cholesteric angle.

tive light intensity  $I$  can be calculated using Eq. (2):

$$I = \frac{1 - \cos \phi}{2}. \quad (4)$$

The pitch can be determined by measuring  $I$  as a function of  $x$  (moving the slit along the cholesteric axis) and the birefringence  $\Delta n$  is determined by the plot of  $\phi$  as a function of  $\sin^2 \gamma$ . The measurements of  $\Delta n$  are made at a fixed temperature ( $T = 12.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$ ) in the Ch-D phase for all the samples of the phase diagram shown in Fig. 1 except for the mixture with  $M_c = 25.58 \times 10^{-2}$  ( $T = 13.5^\circ\text{C}$ ). The shape anisotropy is obtained from x-ray-diffraction patterns in the plane  $xz$  of the laboratory frame:

$$A = \frac{s_x^{-1}}{s_y^{-1}}. \quad (5)$$

Within our accuracy, no modifications of the  $s_y^{-1}$  spacing distance were observed in all the lyotropic samples:  $s_y^{-1} = (48.9 \pm 0.5) \text{ \AA}$ . On the other hand, we observed a modification of the  $s_x^{-1}$  spacing distance with different samples: the greater the parameter  $M_c$ , the smaller is  $s_x$ . The parameter  $A$  is measured in a fixed temperature, in the middle of the Ch-D phase range of each mixture. In fact, the parameter  $A$  measures the anisotropy of the available volume per micelle in the  $xy$  plane. Making the simple assumption that the water equally covers the surface of the micelles,  $A$  is a good approximation of the microscopic shape anisotropy of the micelles. To a first-order approximation, we consider that the micelles in the Ch-D phase are disks. In this approach,<sup>8</sup> the spacing distance  $s_x^{-1}$  is related to the diameter of the disks. As  $s_y^{-1}$



is constant for all the samples and  $s_x^{-1}$  varies for different values of  $M_c$ , it is reasonable to conclude that the disks do not become more closely spaced along their symmetry direction. The x-ray-diffraction data show that the shape anisotropy of the micelles increases for increasing values of  $M_c$ . This result was already observed in different lyotropic nematic liquid crystals.<sup>12,13</sup> Neutron scattering studies<sup>12</sup> show that the alcohol concentrates at the flat core of the micelle rather than at the high-curvature rim. In this view, increasing the DeOH concentration, the diameter of the disks increases (the amphiphilic bilayer length remains unchanged,  $s_y^{-1}$  is constant).

Figure 3 shows the birefringence  $\Delta n$  (Ch-D phase) as a function of the shape anisotropy of the micelles ( $A$ ) for different samples.

Within our experimental accuracy, the results shown in Fig. 3 seem to indicate that the birefringence is proportional to  $A$ .

Taking into account the microscopic and "athermal" lattice model of the Onsager or Flory type developed by Alben,<sup>14</sup> the order parameter ( $S$ ) is a direct function of the shape anisotropy and the volume density of the micelles. In our system, because the amphiphilic molecules are redistributed between the micelles when the micellar size varies, the volume density of the micelles is expected to be almost constant. As a consequence, the order parameter is proportional to the shape anisotropy of the micelles. To a first-order approximation<sup>15</sup> the optical birefringence is proportional to the orientational order parameter and combining these two considerations, we expect that  $\Delta n$  is proportional to the microscopic shape anisotropy. The terminology "athermal" used by Alben in his work must be understood in the sense that the order parameter and many other features of the phases are functions of  $P/T$  (where  $P$  is the pressure). Because of this nature of the model, it is good for all temperatures.<sup>14</sup> The comparison<sup>14</sup> between the predictions of the Alben's theory (especially the order parameter values) with experiments in liquid crystals is very satisfactory and justifies its applicability to lyotropics.

Although the experimental results (Fig. 3) seem to confirm the proportionality between  $\Delta n$  and  $A$ , a more detailed approach should be considered. In fact,<sup>16</sup>  $\Delta n \propto S$  as

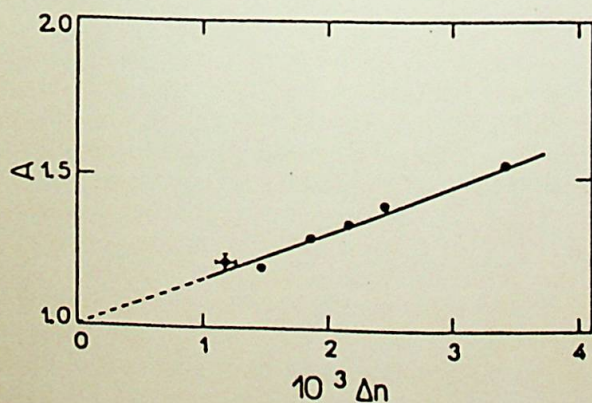


FIG. 3. The microscopic shape anisotropy of the micelles ( $A$ ) as a function of the optical birefringence ( $\Delta n$ ). Ch-D phases of the phase diagram of Fig. 1. The typical errors are shown.

long as the dielectric (or optical) anisotropy for the medium does not change with temperature. Let us assume now that the micelles change shape with temperature or some other parameter. If the shape anisotropy of the micelles increases, an increase in  $S$  (or in  $\Delta n$ ) is expected. Besides this effect in  $S$ , the increasing of  $A$  is associated with an increasing of the inherent optical anisotropy<sup>16</sup> of the micelles. The measured birefringence is proportional to  $S$  multiplied by the inherent optical anisotropy. Assuming that this latter quantity is proportional to  $A$ , then  $\Delta n$  should vary as  $SA$ . The experimental results of Fig. 3 ( $\Delta n \propto A$ ) could indicate that the accuracy of our measurement of  $\Delta n$  and  $A$  is not enough to detect a deviation of the linear dependence between  $\Delta n$  and  $A$ . In fact, it could be very interesting to measure  $\Delta n$  (using conoscopy<sup>15</sup>)  $S$  and  $A$  (using high-resolution synchrotron radiation techniques) in lyotropic uniaxial nematics to verify the proportionality between  $\Delta n$  and  $AS$ .

A very interesting fact arises when we observe the behavior of the cholesteric pitch as a function of  $M_c$  ( $M_a$  = fixed): the greater the value of  $M_c$ , the smaller the cholesteric pitch. As discussed above,  $M_c$  measures the balance between the molar concentration of decanol and potassium laurate and is directly related to the form anisotropy of the micelles. Figure 4 shows the inverse pitch as a function of  $A$ . This figure shows a linear behavior relationship  $P^{-1}$  and  $A$ .

This result may be understood by a generalization of the de Gennes calculation.<sup>1</sup> The local rotation  $\omega_l$  induced by a chiral molecule in a nematic matrix at large distances  $r$  from the molecule has the form<sup>1</sup>

$$\omega = \beta \frac{r}{r^3}, \quad (6)$$

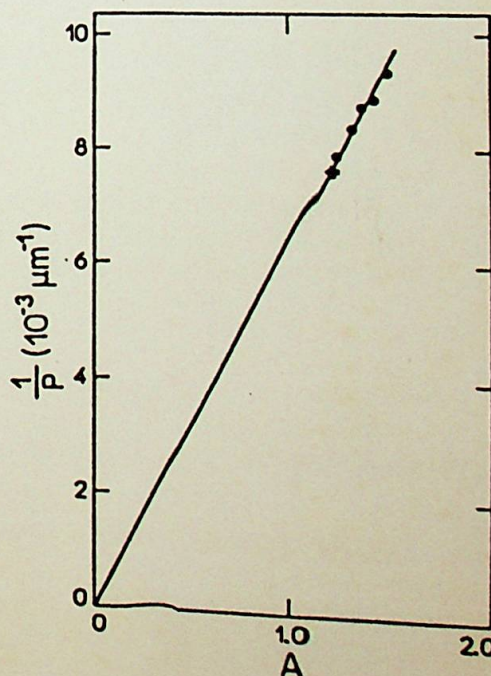


FIG. 4. The inverse pitch ( $P^{-1}$ ) as a function of the microscopic shape anisotropy of the micelles. Ch-D phases of the phase diagram of Fig. 1. The molar concentration of the chiral molecule is kept constant. The typical errors are shown.



where  $\beta$  depends on the orientation and shape of the chiral molecule. For small concentrations of the chiral molecules, the total rotation vector  $\omega(\mathbf{r})$  at the position  $\mathbf{r}$  is obtained by the superposition of  $\omega_i$ . de Gennes pointed out<sup>1</sup> the analogy between  $\omega$  and the electrostatic field in the free space. The chiral molecules are the sources of  $\omega$  while point charges are the sources of the electrostatic field. Going deeper in this analogy, the electrostatic field produced by a point charge in the free space is different from the field produced by this charge in a dielectric medium. In other words, the rotation  $\omega_i$  induced by a chiral molecule could be influenced by some parameters of the nematic medium. If the shape anisotropy of the micelles is equal to 1, we expect  $|\omega| = 0$ . At this point we introduce a phenomenological parameter  $\epsilon$  in the model, that gives information about the response of the nematic matrix to the twist imposed by the chiral molecule (in analogy with the dielectric constant in electromagnetism). So,

$$\nabla \cdot (\epsilon \omega) = 4\pi M_a \beta, \quad (7)$$

and the solution corresponds to a helical structure.<sup>1</sup> Assuming that the bigger the form anisotropy of the micelles the greater the response of the nematic matrix to the twist (the smaller the pitch), we have the solution of Eq. (7):

$$\frac{1}{P} \propto M_a A, \quad (8)$$

which is verified in Fig. 4.

In conclusion, we have observed the influence of the microscopic shape anisotropy of the micelles on the pitch in a cholesteric lyotropic liquid crystal (Ch-D phase) keeping constant the concentration of the chiral molecule. In these conditions, the greater the shape anisotropy, controlled by the balance between the alcohol and the soap concentrations, the smaller the pitch.

It is a pleasure to thank Dr. Y. Galerne for very helpful discussions on the  $\Delta n$  measurements and Conselho Nacional de Pesquisas (CNPq) for financial support.

<sup>1</sup>P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon, Oxford, 1975).

<sup>2</sup>K. Radley and A. Saupe, *Mol. Phys.* **35**, 1405 (1978).

<sup>3</sup>L. J. Yu and A. Saupe, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4879 (1980).

<sup>4</sup>C. Robinson, *Trans. Faraday Soc.* **52**, 571 (1956).

<sup>5</sup>C. Robinson, J. C. Ward, and R. B. Beevers, *Discuss. Faraday Soc.* **25**, 29 (1958).

<sup>6</sup>R. Cano and P. Chatelain, *C. R. Acad. Sci. Ser. B* **259**, 252 (1964).

<sup>7</sup>R. Cano, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr.* **90**, 333 (1967).

<sup>8</sup>A. M. Figueiredo Neto, L. Liebert, and A. M. Levelut, *J. Phys. (Paris)* **45**, 1505 (1984).

<sup>9</sup>A. M. Figueiredo Neto and M. E. Marcondes Helene, *J. Phys.*

*Chem.* **91**, 1466 (1987).

<sup>10</sup>A. M. Figueiredo Neto, Y. Galerne, and L. Liebert, *J. Phys. Chem.* **89**, 3939 (1985).

<sup>11</sup>Grains of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  with length 100 Å, coated with oleic acid, dispersed in water.

<sup>12</sup>Y. Hendrikx, J. Charvolin, and M. Rawiso, *J. Colloid Interface Sci.* **100**, 597 (1984).

<sup>13</sup>C. Rosenblatt, *J. Phys. Chem.* **91**, 3830 (1987).

<sup>14</sup>R. Alben, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **13**, 192 (1971).

<sup>15</sup>Y. Galerne and J. P. Marcerou, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2109 (1983).

<sup>16</sup>T. W. Stinson, J. D. Litster, and N. A. Clark, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **33**, C-69 (1972).