

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-IFUSP



305M810T2896

“COMPORTAMENTO CRÍTICO NÃO-  
UNIVERSAL NA TRANSIÇÃO DE FASES  
NEMÁTICA UNIAXIAL-BIAXIAL EM UMA  
MISTURA LIOTRÓPICA”

Leila Thomazelli Thieghi

Dissertação submetida  
para a obtenção do título  
de Mestre em Ciências

Banca Examinadora:

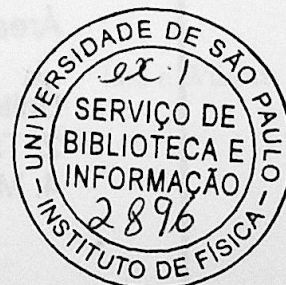
- Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto (Orientador)
- Prof.<sup>a</sup> Dra. Tânia Tomé Martins de Castro (USP)
- Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Júnior (USP - São Carlos)

*Sylvio Roberto Accornero*  
Prof. Sylvio Roberto Accornero  
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

São Paulo

1998

*defesa 30/11*



S301429P

T429.C

M

exc. 1

### FICHA CATALOGRÁFICA

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

Thieghi, Leila Thomazelli

Comportamento Crítico Não Universal na Transição de  
Fase Nemática Uniaxial-Biaxial em uma Mistura Liotrópica.  
São Paulo, 1998.

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

Orientador: Prof. Dr. Antonio Martins Figueiredo Neto  
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Unitermos: 1. Cristal Líquido Liotrópico;  
2. Transições de Fases; 3. Expoentes Críticos;  
4. Microscopia Óptica de Luz Polarizada.

USP/IF/SBI-070/98

## AGRADECIMENTOS

A todos desejo expressar meus agradecimentos aqueles que contribuíram de alguma forma a realização deste trabalho.

Antes de tudo, agradeço a Deus pelas oportunidades que Ele vem me dando ao longo da minha vida.

A meus pais, Iára e Wilson, pelo esforço que sempre fizeram para que eu tivesse condições de me dedicar por comprometer minha carreira profissional.

Ao Prof. Dr. Fernando Martins Figueiredo Neto, meu orientador, pela oportunidade de trabalhar com ele, pela confiança que em mim depositou e por sua orientação sempre acertada.

Ao Prof. Dr. Luiz Sant'Ana Cappel, meu namorado, pelo carinho, pela paciência e por sempre estar para que eu sempre seguisse em frente diante das dificuldades.

Aos Prof. Drs. Pierre Tofféano (University of Amiens, France) e Vladimir Chepur (University of Kostov on the Don, Russia), pela valiosa contribuição técnica em nosso trabalho.

A Prof. Dra. Sônia Mafai Shibli, que me iniciou no mundo dos cristais líquidos.

A Prof. Dra. Elisabeth Andreoli de Oliveira pelas sugestões e muitas vezes por responder a minhas perguntas.

A Rita Torres dos Santos, pela sugestões, pela paciência em me ajudar com dúvidas sobre Química, e também pela amizade.

Aos amigos do IBCQ, pelo apoio técnico, pela ajuda, pelo amizade, incentivo e paciência.

Aos técnicos do laboratório, Iára e Odeir, pelo apoio técnico.

A meus pais,

Iára e Wilson

## AGRADECIMENTOS

A autora deseja expressar seus agradecimentos àqueles que contribuíram de alguma forma à realização deste trabalho:

Antes de tudo, agradeço a Deus pelas oportunidades que Ele vem me dando ao longo de minha vida;

A meus pais, Iára e Wilson, pelo esforço que sempre fizeram para que eu tivesse uma boa formação e também por compreenderem minha escolha profissional;

Ao Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto, meu orientador, pela oportunidade de realizar este trabalho, pela confiança em mim depositada e por sua orientação sempre atenciosa;

Ao Fabio Luiz Sant'Anna Cuppo, meu namorado, pelo carinho, pela paciência e pelo incentivo para que eu sempre seguisse em frente diante das dificuldades;

Aos Profs. Drs. Pierre Tolédano (University of Amiens, França) e Vladimir Dimitriev (University of Rostov on the Don, Rússia), pela valiosa contribuição teórica em nosso trabalho;

À Prof. Dra. Suhaila Maluf Shibli, que me iniciou no estudo dos cristais líquidos;

À Prof. Dra. Elisabeth Andreoli de Oliveira pelas sugestões e muitas vezes por responder a minhas perguntas;

À Rita Tereza dos Santos, pelas sugestões, pela paciência em responder minhas dúvidas sobre Química, e também pela amizade;

Aos amigos do GFCX, pelo acolhimento, pela ajuda, pela amizade, incentivo e paciência;

Aos técnicos de eletrônica, Edu e Odair, pelo apoio nesta parte;

Aos técnicos do grupo, Renata, Amarildo, Ângelo e Martins, pelo suporte técnico;

Ao pessoal da oficina mecânica do Edifício van der Graff, especialmente ao Sr. Donato;

Às secretárias do departamento de Física Experimental, Rosana, Lurdes, Iracema e Eliane;

À Dra. Elizabete Costa Leite, a quem devo muito do que sou hoje como pessoa;

Ao laboratório de Materiais Magnéticos do IFUSP, pela doação de alguns ímãs e pelo uso do cortador dos mesmos;

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

1.1.1.1 - Propriedades físicas das resinas epoxídicas	11
1.1.1.2 - Propriedades mecânicas das resinas epoxídicas	12
1.1.1.3 - Propriedades térmicas das resinas epoxídicas	13
1.1.1.4 - Propriedades elétricas das resinas epoxídicas	14
1.1.1.5 - Propriedades ópticas das resinas epoxídicas	15
1.1.1.6 - Propriedades químicas das resinas epoxídicas	16
1.1.1.7 - Propriedades de cura das resinas epoxídicas	17
1.1.1.8 - Propriedades de adesão das resinas epoxídicas	18
1.1.1.9 - Propriedades de compatibilidade das resinas epoxídicas	19
1.1.1.10 - Propriedades de estabilidade das resinas epoxídicas	20
1.1.1.11 - Propriedades de resistência das resinas epoxídicas	21
1.1.1.12 - Propriedades de durabilidade das resinas epoxídicas	22
1.1.1.13 - Propriedades de biocompatibilidade das resinas epoxídicas	23
1.1.1.14 - Propriedades de biodegradabilidade das resinas epoxídicas	24
1.1.1.15 - Propriedades de toxicidade das resinas epoxídicas	25
1.1.1.16 - Propriedades de irritação das resinas epoxídicas	26
1.1.1.17 - Propriedades de sensibilização das resinas epoxídicas	27
1.1.1.18 - Propriedades de carcinogenicidade das resinas epoxídicas	28
1.1.1.19 - Propriedades de mutagenicidade das resinas epoxídicas	29
1.1.1.20 - Propriedades de teratogenicidade das resinas epoxídicas	30
1.1.1.21 - Propriedades de reprodutibilidade das resinas epoxídicas	31
1.1.1.22 - Propriedades de estabilidade genética das resinas epoxídicas	32
1.1.1.23 - Propriedades de estabilidade celular das resinas epoxídicas	33
1.1.1.24 - Propriedades de estabilidade orgânica das resinas epoxídicas	34
1.1.1.25 - Propriedades de estabilidade inorgânica das resinas epoxídicas	35
1.1.1.26 - Propriedades de estabilidade ambiental das resinas epoxídicas	36
1.1.1.27 - Propriedades de estabilidade social das resinas epoxídicas	37
1.1.1.28 - Propriedades de estabilidade econômica das resinas epoxídicas	38
1.1.1.29 - Propriedades de estabilidade política das resinas epoxídicas	39
1.1.1.30 - Propriedades de estabilidade cultural das resinas epoxídicas	40
1.1.1.31 - Propriedades de estabilidade religiosa das resinas epoxídicas	41
1.1.1.32 - Propriedades de estabilidade filosófica das resinas epoxídicas	42
1.1.1.33 - Propriedades de estabilidade ética das resinas epoxídicas	43
1.1.1.34 - Propriedades de estabilidade estética das resinas epoxídicas	44
1.1.1.35 - Propriedades de estabilidade científica das resinas epoxídicas	45
1.1.1.36 - Propriedades de estabilidade tecnológica das resinas epoxídicas	46
1.1.1.37 - Propriedades de estabilidade industrial das resinas epoxídicas	47
1.1.1.38 - Propriedades de estabilidade comercial das resinas epoxídicas	48
1.1.1.39 - Propriedades de estabilidade financeira das resinas epoxídicas	49
1.1.1.40 - Propriedades de estabilidade jurídica das resinas epoxídicas	50
1.1.1.41 - Propriedades de estabilidade administrativa das resinas epoxídicas	51
1.1.1.42 - Propriedades de estabilidade legislativa das resinas epoxídicas	52
1.1.1.43 - Propriedades de estabilidade constitucional das resinas epoxídicas	53
1.1.1.44 - Propriedades de estabilidade internacional das resinas epoxídicas	54
1.1.1.45 - Propriedades de estabilidade global das resinas epoxídicas	55
1.1.1.46 - Propriedades de estabilidade universal das resinas epoxídicas	56
1.1.1.47 - Propriedades de estabilidade absoluta das resinas epoxídicas	57
1.1.1.48 - Propriedades de estabilidade eterna das resinas epoxídicas	58
1.1.1.49 - Propriedades de estabilidade infinita das resinas epoxídicas	59
1.1.1.50 - Propriedades de estabilidade total das resinas epoxídicas	60
1.1.1.51 - Propriedades de estabilidade completa das resinas epoxídicas	61
1.1.1.52 - Propriedades de estabilidade perfeita das resinas epoxídicas	62
1.1.1.53 - Propriedades de estabilidade ideal das resinas epoxídicas	63
1.1.1.54 - Propriedades de estabilidade máxima das resinas epoxídicas	64
1.1.1.55 - Propriedades de estabilidade superior das resinas epoxídicas	65
1.1.1.56 - Propriedades de estabilidade excelente das resinas epoxídicas	66
1.1.1.57 - Propriedades de estabilidade ótima das resinas epoxídicas	67
1.1.1.58 - Propriedades de estabilidade perfeita das resinas epoxídicas	68
1.1.1.59 - Propriedades de estabilidade absoluta das resinas epoxídicas	69
1.1.1.60 - Propriedades de estabilidade eterna das resinas epoxídicas	70
1.1.1.61 - Propriedades de estabilidade infinita das resinas epoxídicas	71
1.1.1.62 - Propriedades de estabilidade total das resinas epoxídicas	72
1.1.1.63 - Propriedades de estabilidade completa das resinas epoxídicas	73
1.1.1.64 - Propriedades de estabilidade perfeita das resinas epoxídicas	74
1.1.1.65 - Propriedades de estabilidade ideal das resinas epoxídicas	75
1.1.1.66 - Propriedades de estabilidade máxima das resinas epoxídicas	76
1.1.1.67 - Propriedades de estabilidade superior das resinas epoxídicas	77
1.1.1.68 - Propriedades de estabilidade excelente das resinas epoxídicas	78
1.1.1.69 - Propriedades de estabilidade ótima das resinas epoxídicas	79
1.1.1.70 - Propriedades de estabilidade perfeita das resinas epoxídicas	80
1.1.1.71 - Propriedades de estabilidade absoluta das resinas epoxídicas	81
1.1.1.72 - Propriedades de estabilidade eterna das resinas epoxídicas	82
1.1.1.73 - Propriedades de estabilidade infinita das resinas epoxídicas	83
1.1.1.74 - Propriedades de estabilidade total das resinas epoxídicas	84
1.1.1.75 - Propriedades de estabilidade completa das resinas epoxídicas	85
1.1.1.76 - Propriedades de estabilidade perfeita das resinas epoxídicas	86
1.1.1.77 - Propriedades de estabilidade ideal das resinas epoxídicas	87
1.1.1.78 - Propriedades de estabilidade máxima das resinas epoxídicas	88
1.1.1.79 - Propriedades de estabilidade superior das resinas epoxídicas	89
1.1.1.80 - Propriedades de estabilidade excelente das resinas epoxídicas	90
1.1.1.81 - Propriedades de estabilidade ótima das resinas epoxídicas	91
1.1.1.82 - Propriedades de estabilidade perfeita das resinas epoxídicas	92
1.1.1.83 - Propriedades de estabilidade absoluta das resinas epoxídicas	93
1.1.1.84 - Propriedades de estabilidade eterna das resinas epoxídicas	94
1.1.1.85 - Propriedades de estabilidade infinita das resinas epoxídicas	95
1.1.1.86 - Propriedades de estabilidade total das resinas epoxídicas	96
1.1.1.87 - Propriedades de estabilidade completa das resinas epoxídicas	97
1.1.1.88 - Propriedades de estabilidade perfeita das resinas epoxídicas	98
1.1.1.89 - Propriedades de estabilidade ideal das resinas epoxídicas	99
1.1.1.90 - Propriedades de estabilidade máxima das resinas epoxídicas	100
1.1.1.91 - Propriedades de estabilidade superior das resinas epoxídicas	101
1.1.1.92 - Propriedades de estabilidade excelente das resinas epoxídicas	102
1.1.1.93 - Propriedades de estabilidade ótima das resinas epoxídicas	103
1.1.1.94 - Propriedades de estabilidade perfeita das resinas epoxídicas	104
1.1.1.95 - Propriedades de estabilidade absoluta das resinas epoxídicas	105
1.1.1.96 - Propriedades de estabilidade eterna das resinas epoxídicas	106
1.1.1.97 - Propriedades de estabilidade infinita das resinas epoxídicas	107
1.1.1.98 - Propriedades de estabilidade total das resinas epoxídicas	108
1.1.1.99 - Propriedades de estabilidade completa das resinas epoxídicas	109
1.1.1.100 - Propriedades de estabilidade perfeita das resinas epoxídicas	110
CAPÍTULO 2	111
2.1 - INTRODUÇÃO	112
2.1.1 - Objetivos	113
2.1.2 - Justificativa	114
2.1.3 - Metodologia	115
2.1.4 - Resultados	116
2.1.5 - Conclusões	117
2.1.6 - Referências	118
2.1.7 - Anexos	119
2.1.8 - Bibliografia	120
2.1.9 - Glossário	121
2.1.10 - Símbolos	122
2.1.11 - Abreviações	123
2.1.12 - Siglas	124
2.1.13 - Unidades	125
2.1.14 - Conversões	126
2.1.15 - Tabelas	127
2.1.16 - Figuras	128
2.1.17 - Equações	129
2.1.18 - Fórmulas	130
2.1.19 - Diagramas	131
2.1.20 - Fluxogramas	132
2.1.21 - Mapas	133
2.1.22 - Gráficos	134
2.1.23 - Tabelas de dados	135
2.1.24 - Planilhas eletrônicas	136
2.1.25 - Bancos de dados	137
2.1.26 - Sistemas de informação	138
2.1.27 - Redes de computadores	139
2.1.28 - Internet	140
2.1.29 - E-mail	141
2.1.30 - Web	142
2.1.31 - Blog	143
2.1.32 - Wiki	144
2.1.33 - Podcast	145
2.1.34 - Vídeo	146
2.1.35 - Áudio	147
2.1.36 - Imagem	148
2.1.37 - Texto	149
2.1.38 - Tabela	150
2.1.39 - Figura	151
2.1.40 - Equação	152
2.1.41 - Fórmula	153
2.1.42 - Diagrama	154
2.1.43 - Fluxograma	155
2.1.44 - Mapa	156
2.1.45 - Gráfico	157
2.1.46 - Tabela de dados	158
2.1.47 - Planilha eletrônica	159
2.1.48 - Banco de dados	160
2.1.49 - Sistema de informação	161
2.1.50 - Rede de computadores	162
2.1.51 - Internet	163
2.1.52 - E-mail	164
2.1.53 - Web	165
2.1.54 - Blog	166
2.1.55 - Wiki	167
2.1.56 - Podcast	168
2.1.57 - Vídeo	169
2.1.58 - Áudio	170
2.1.59 - Imagem	171
2.1.60 - Texto	172
2.1.61 - Tabela	173
2.1.62 - Figura	174
2.1.63 - Equação	175
2.1.64 - Fórmula	176
2.1.65 - Diagrama	177
2.1.66 - Fluxograma	178
2.1.67 - Mapa	179
2.1.68 - Gráfico	180
2.1.69 - Tabela de dados	181
2.1.70 - Planilha eletrônica	182
2.1.71 - Banco de dados	183
2.1.72 - Sistema de informação	184
2.1.73 - Rede de computadores	185
2.1.74 - Internet	186
2.1.75 - E-mail	187
2.1.76 - Web	188
2.1.77 - Blog	189
2.1.78 - Wiki	190
2.1.79 - Podcast	191
2.1.80 - Vídeo	192
2.1.81 - Áudio	193
2.1.82 - Imagem	194
2.1.83 - Texto	195
2.1.84 - Tabela	196
2.1.85 - Figura	197
2.1.86 - Equação	198
2.1.87 - Fórmula	199
2.1.88 - Diagrama	200
2.1.89 - Fluxograma	201
2.1.90 - Mapa	202
2.1.91 - Gráfico	203
2.1.92 - Tabela de dados	204
2.1.93 - Planilha eletrônica	205
2.1.94 - Banco de dados	206
2.1.95 - Sistema de informação	207
2.1.96 - Rede de computadores	208
2.1.97 - Internet	209
2.1.98 - E-mail	210
2.1.99 - Web	211
2.1.100 - Blog	212
2.1.101 - Wiki	213
2.1.102 - Podcast	214
2.1.103 - Vídeo	215
2.1.104 - Áudio	216
2.1.105 - Imagem	217
2.1.106 - Texto	218
2.1.107 - Tabela	219
2.1.108 - Figura	220
2.1.109 - Equação	221
2.1.110 - Fórmula	222
2.1.111 - Diagrama	223
2.1.112 - Fluxograma	224
2.1.113 - Mapa	225
2.1.114 - Gráfico	226
2.1.115 - Tabela de dados	227
2.1.116 - Planilha eletrônica	228
2.1.117 - Banco de dados	229
2.1.118 - Sistema de informação	230
2.1.119 - Rede de computadores	231
2.1.120 - Internet	232
2.1.121 - E-mail	233
2.1.122 - Web	234
2.1.123 - Blog	235
2.1.124 - Wiki	236
2.1.125 - Podcast	237
2.1.126 - Vídeo	238
2.1.127 - Áudio	239
2.1.128 - Imagem	240
2.1.129 - Texto	241
2.1.130 - Tabela	242
2.1.131 - Figura	243
2.1.132 - Equação	244
2.1.133 - Fórmula	245
2.1.134 - Diagrama	246
2.1.135 - Fluxograma	247
2.1.136 - Mapa	248
2.1.137 - Gráfico	249
2.1.138 - Tabela de dados	250
2.1.139 - Planilha eletrônica	251
2.1.140 - Banco de dados	252
2.1.141 - Sistema de informação	253
2.1.142 - Rede de computadores	254
2.1.143 - Internet	255
2.1.144 - E-mail	256
2.1.145 - Web	257
2.1.146 - Blog	258
2.1.147 - Wiki	259
2.1.148 - Podcast	260
2.1.149 - Vídeo	261
2.1.150 - Áudio	262
2.1.151 - Imagem	263
2.1.152 - Texto	264
2.1.153 - Tabela	265
2.1.154 - Figura	266
2.1.155 - Equação	267
2.1.156 - Fórmula	268
2.1.157 - Diagrama	269
2.1.158 - Fluxograma	270
2.1.159 - Mapa	271
2.1.160 - Gráfico	272
2.1.161 - Tabela de dados	273
2.1.162 - Planilha eletrônica	274
2.1.163 - Banco de dados	275
2.1.164 - Sistema de informação	276
2.1.165 - Rede de computadores	277
2.1.166 - Internet	278
2.1.167 - E-mail	279
2.1.168 - Web	280
2.1.169 - Blog	281
2.1.170 - Wiki	282
2.1.171 - Podcast	283
2.1.172 - Vídeo	284
2.1.173 - Áudio	285
2.1.174 - Imagem	286
2.1.175 - Texto	287
2.1.176 - Tabela	288
2.1.177 - Figura	289
2.1.178 - Equação	290
2.1.179 - Fórmula	291
2.1.180 - Diagrama	292
2.1.181 - Fluxograma	293
2.1.182 - Mapa	294
2.1.183 - Gráfico	295
2.1.184 - Tabela de dados	296
2.1.185 - Planilha eletrônica	297
2.1.186 - Banco de dados	298
2.1.187 - Sistema de informação	299
2.1.188 - Rede de computadores	300
2.1.189 - Internet	301
2.1.190 - E-mail	302
2.1.191 - Web	303
2.1.192 - Blog	304
2.1.193 - Wiki	305
2.1.194 - Podcast	306
2.1.195 - Vídeo	307
2.1.196 - Áudio	308
2.1.197 - Imagem	309
2.1.198 - Texto	310
2.1.199 - Tabela	311
2.1.200 - Figura	312
2.1.201 - Equação	313
2.1.202 - Fórmula	314
2.1.203 - Diagrama	315
2.1.204 - Fluxograma	316
2.1.205 - Mapa	317
2.1.206 - Gráfico	318
2.1.207 - Tabela de dados	319
2.1.208 - Planilha eletrônica	320
2.1.209 - Banco de dados	321
2.1.210 - Sistema de informação	322
2.1.211 - Rede de computadores	323
2.1.212 - Internet	324
2.1.213 - E-mail	325
2.1.214 - Web	326
2.1.215 - Blog	327
2.1.216 - Wiki	328
2.1.217 - Podcast	329
2.1.218 - Vídeo	330
2.1.219 - Áudio	331
2.1.220 - Imagem	332
2.1.221 - Texto	333
2.1.222 - Tabela	334
2.1.223 - Figura	335
2.1.224 - Equação	336
2.1.225 - Fórmula	337
2.1.226 - Diagrama	338
2.1.227 - Fluxograma	339
2.1.228 - Mapa	340
2.1.229 - Gráfico	341
2.1.230 - Tabela de dados	342
2.1.231 - Planilha eletrônica	343
2.1.232 - Banco de dados	344
2.1.233 - Sistema de informação	345
2.1.234 - Rede de computadores	346
2.1.235 - Internet	347
2.1.236 - E-mail	348
2.1.237 - Web	349
2.1.238 - Blog	350
2.1.239 - Wiki	351
2.1.240 - Podcast	352
2.1.241 - Vídeo	353
2.1.242 - Áudio	354
2.1.243 - Imagem	355
2.1.244 - Texto	356
2.1.245 - Tabela	357
2.1.246 - Figura	358
2.1.247 - Equação	359
2.1.248 - Fórmula	360
2.1.249 - Diagrama	361
2.1.250 - Fluxograma	362
2.1.251 - Mapa	363
2.1.252 - Gráfico	364
2.1.253 - Tabela de dados	365
2.1.254 - Planilha eletrônica	366
2.1.255 - Banco de dados	367
2.1.256 - Sistema de informação	368
2.1.257 - Rede de computadores	369
2.1.258 - Internet	370
2.1.259 - E-mail	371
2.1.260 - Web	372
2.1.261 - Blog	373
2.1.262 - Wiki	374
2.1.263 - Podcast	375
2.1.264 - Vídeo	376
2.1.265 - Áudio	377
2.1.266 - Imagem	378
2.1.267 - Texto	379
2.1.268 - Tabela	380
2.1.269 - Figura	381
2.1.270 - Equação	382
2.1.271 - Fórmula	383
2.1.272 - Diagrama	384
2.1.273 - Fluxograma	385
2.1.274 - Mapa	386
2.1.275 - Gráfico	387
2.1.276 - Tabela de dados	388
2.1.277 - Planilha eletrônica	389
2.1.278 - Banco de dados	390
2.1.279 - Sistema de informação	391
2.1.280 - Rede de computadores	392
2.1.281 - Internet	393
2.1.282 - E-mail	394
2.1.283 - Web	395
2.1.284 - Blog	396
2.1.285 - Wiki	397
2.1.286 - Podcast	398
2.1.287 - Vídeo	399
2.1.288 - Áudio	400
2.1.289 - Imagem	401
2.1.290 - Texto	402
2.1.291 - Tabela	403
2.1.292 - Figura	404
2.1.293 - Equação	405
2.1.294 - Fórmula	406
2.1.295 - Diagrama	407
2.1.296 - Fluxograma	408
2.1.297 - Mapa	409
2.1.298 - Gráfico	410
2.1.299 - Tabela de dados	411
2.1.300 - Planilha eletrônica	412
2.1.301 - Banco de dados	413
2.1.302 - Sistema de informação	414
2.1.303 - Rede de computadores	415
2.1.304 - Internet	416
2.1.305 - E-mail	417
2.1.306 - Web	418
2.1.307 - Blog	419
2.1.308 - Wiki	

# ÍNDICE ANALÍTICO

AGRADECIMENTOS.....	iii
Resumo.....	vii
Abstract.....	viii
<b>CAPÍTULO 1.....</b>	<b>IX</b>
INTRODUÇÃO.....	IX
1.1-CRISTAIS LÍQUIDOS.....	ix
1.1.1- Cristais líquidos termotrópicos:.....	xii
1.1.1.1- A fase nemática.....	xiv
1.1.1.2 - A fase colestérica.....	14
1.1.1.3 - A fase esmética.....	15
1.1.1.4 – A fase colunar.....	16
1.1.2 - Cristais líquidos liotrópicos:.....	16
1.1.2.1 - A fase nemática.....	18
1.1.2.2 - A fase colestérica.....	21
1.1.2.3 - A fase hexagonal.....	21
1.1.2.4 - A fase lamelar.....	22
1.1.2.5 - A fase cúbica.....	22
1.1.2.6 - Medidas de expoentes críticos em cristais líquidos liotrópicos.....	23
1.2-OBJETIVOS.....	24
<b>CAPÍTULO 2.....</b>	<b>26</b>
FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	26
2.1 - ÓPTICA DE CRISTAIS.....	26
2.1.1 - Introdução.....	26
2.1.2 - Óptica de meios anisotrópicos.....	30
2.1.2.1 - Propagação de ondas monocromáticas num meio anisotrópico.....	32
2.1.2.1.1 - Propagação de luz em cristais uniaxiais.....	34
2.1.2.1.2 - Propagação de luz em cristais biaxiais.....	36
2.1.2.1.2.1 - Dupla refração em cristais.....	37
2.1.2.2 - Interferência em cristais:.....	38
2.1.2.2.1 - Interferência com cristais uniaxiais.....	39
2.1.2.2.2 - Interferência com cristais biaxiais.....	40
2.2 - TRANSIÇÕES DE FASES.....	42
2.2.1 - Definição de expoente crítico.....	44
2.2.2 - Modelos estatísticos.....	46
2.2.2.1 - Teoria de Landau – de Gennes.....	48
2.2.2.1.1 - Parâmetro de ordem em cristais líquidos.....	51
2.2.2.1.2 - Especificidade dos cristais líquidos liotrópicos.....	55
2.2.2.2 - O Modelo XY.....	60
<b>CAPÍTULO 3.....</b>	<b>63</b>
TÉCNICAS, ARRANJOS EXPERIMENTAIS E AMOSTRAS ESTUDADAS.....	63
3.1 – Microscopia óptica de luz polarizada e seu arranjo experimental.....	63

3.2 - O compensador de Berek .....	65
3.3 – Procedimento experimental.....	68
3.4 - Amostras estudadas .....	70
<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>73</b>
RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	73
4.1 - Determinação de $T_c$ e $\beta$ .....	75
4.2 - Interpretação dos resultados.....	81
<b>CAPÍTULO 5.....</b>	<b>83</b>
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	83
<b>APÊNDICE 1 .....</b>	<b>85</b>
TRABALHO PUBLICADO .....	85
<b>APÊNDICE 2 .....</b>	<b>899</b>
PROGRAMA COMPUTACIONAL PARA O CÁLCULO DE DIFERENÇA DE CAMINHO ÓPTICO.....	89
<b>APÊNDICE 3 .....</b>	<b>90</b>
FÓRMULAS MOLECULARES .....	90
<b>APÊNDICE 4 .....</b>	<b>91</b>
CONCENTRAÇÕES DAS AMOSTRAS UTILIZADAS.....	91
<b>APÊNDICE 5 .....</b>	<b>92</b>
GRÁFICOS EXPERIMENTAIS DE BIRREFRINGÊNCIA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA .....	92
<b>APÊNDICE 6 .....</b>	<b>94</b>
GRÁFICOS EXPERIMENTAIS DILOGARÍTMICOS DE BIRREFRINGÊNCIA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	94
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>96</b>

## Resumo

Realizamos medidas do expoente crítico do parâmetro de ordem,  $\beta$ , ao longo da transição de fase nemática uniaxial-biaxial em um cristal líquido liotrópico composto por laurato de potássio/1-decanol/água, em função da concentração relativa dos componentes da mistura.

Para a determinação do expoente crítico  $\beta$  medimos a birrefringência do cristal líquido em função da temperatura, durante a transição de fases. As medidas foram realizadas através da técnica de microscopia óptica de luz polarizada com compensador de Berek.

Os resultados obtidos mostram que o expoente crítico do parâmetro de ordem,  $\beta$ , não segue nem o Modelo XY nem o Modelo de Campo Médio, podendo ter valores entre  $1/3$  e  $1$ , tendo uma forte dependência com a composição da amostra.

## Abstract

Measurements were made of the critical exponent of the order parameter  $\beta$  along the phase transition nematic uniaxial-biaxial in a lyotropic liquid crystal composed by potassium laurate/1-decanol/water, as a function of the relative concentration of the mixture components.

For the determination of the critical exponent  $\beta$  we measured the birefringence of the liquid crystal as a function of the temperature, along the phase transition. The measurements were done using optical microscopy with a Berek compensator.

The results show that the critical exponent of the order parameter  $\beta$  follows neither the XY Model nor the Mean Field Model, presenting values between 1/3 and 1, strongly dependent on the sample composition.

## INTRODUÇÃO

### 1.1-CRISTAIS LÍQUIDOS

O estudo dos cristais líquidos começou em 1888 quando um botânico Austríaco chamado Friedrich Reinitzer observou<sup>[1]</sup> que um material conhecido como benzoato de colesterila tinha dois distintos pontos de fusão. Em seus experimentos, Reinitzer primeiramente aumentou a temperatura de uma amostra sólida e observou que esta amostra transitou a um líquido turvo; conforme aumentou mais a temperatura, o material transitou de novo para um líquido transparente. Por causa deste trabalho, Reinitzer é freqüentemente citado como descobridor de uma nova fase da matéria – a fase líquida cristalina. Na mesma época, Otto Lehmann observou<sup>[2]</sup> que substâncias como oleato de amônio e p-azoxi-fenetol fundiam, passando por um estado intermediário no qual o líquido era birrefringente. Coube a Lehmann a designação “cristal líquido” por pensar que a única diferença entre os cristais líquidos e os cristais sólidos se resumia ao grau de fluidez.

Os cristais líquidos, ou mesofases, formam um estado intermediário entre um sólido cristalino e um líquido isotrópico; seu grau de ordem molecular é intermediário entre a ordem orientacional e posicional de longo alcance nos sólidos cristalinos, e a desordem posicional de longo alcance nos líquidos e gases.

Os cristais líquidos apresentam anisotropias em suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas semelhantes às de um sólido cristalino anisotrópico, e propriedades mecânicas semelhantes aos líquidos, o que caracteriza sua fluidez. São classificados essencialmente por sua simetria e grau de ordenamento. As mesofases que apresentam ordenamento posicional, mas não orientacional, são chamadas de cristais plásticos, enquanto que as que apresentam ordem orientacional e algumas vezes posicional são chamadas de cristais líquidos.

A motivação no estudo de cristais líquidos se deve a muitos fatores, tais como:

- Mostradores de cristal líquido “flat-panel” fazem a informação altamente portátil;
- Os cristais líquidos são os únicos materiais até o presente que podem ser utilizados para mostradores de baixa energia, de pequena espessura e portáteis;
- Eles são utilizados na criação de novos produtos, tais como janelas “switchable”;
- Eles possuem propriedades ópticas únicas, úteis na indústria opto-eletrônica;
- Eles são importantes componentes de sistemas vivos;
- Eles são encontrados em itens domésticos do dia a dia, tais como sabões e lubrificantes.

A tecnologia em cristais líquidos tem tido um maior efeito não somente em muitas áreas da ciência e engenharia, mas também no dia a dia. Aplicações para este especial tipo de material ainda estão sendo descobertas e continuam dando soluções únicas e efetivas para muitos problemas diferentes, tais como:

- Termômetros de Cristal Líquido

Um determinado tipo de cristal líquido, nemático quiral (colestérico), reflete a luz com um comprimento de onda igual a um múltiplo inteiro do passo da hélice. Devido ao passo da hélice ser dependente da temperatura, a cor refletida também é dependente da temperatura. Assim, cristais líquidos tornam possível indicar precisamente a temperatura somente olhando a cor do termômetro. Misturando diferentes componentes, um dispositivo para qualquer intervalo de temperaturas pode ser construído.

O “stress card”, uma novidade popular há alguns anos, tomou vantagem unicamente da habilidade do cristal líquido nemático quiral exibir diferentes cores quando em contato com diferentes temperaturas.

Dispositivos especiais de cristal líquido podem ser aderidos à pele mostrando um “mapa” de temperaturas. Isto é útil porque vários problemas físicos, tal como os tumores, têm uma temperatura diferente da temperatura dos tecidos vizinhos.

Sensores de temperatura de cristal líquido podem também ser usados para encontrar más conexões em uma placa de circuito, detectando a característica de mais alta temperatura.

- “Optical Imaging”

Uma aplicação dos cristais líquidos que está sendo explorada somente agora é “optical imaging” e gravação. Nesta tecnologia, uma cela de cristal líquido é colocada entre duas camadas de um fotoconductor. Luz é aplicada no fotoconductor, o qual aumenta a condutividade do material. Isto causa um campo elétrico no cristal líquido correspondente à intensidade da luz. O padrão do impulso elétrico pode ser transmitido por um eletrodo, o qual permite a imagem ser gravada. Esta tecnologia está ainda sendo desenvolvida e é uma das áreas mais promissoras em pesquisa de cristais líquidos.

- Mostradores de Cristal Líquido

Uma das aplicações mais importantes da tecnologia de cristais líquidos é seu uso em mostradores de cristal líquido (LCDs). De telas de computador a relógios de pulso e calculadoras de bolso, este tipo de mostrador está envolvido numa interface extremamente importante. LCDs são similares aos outros tipos de mostradores no que eles trabalham seletivamente controlando regiões específicas (chamadas pixels) na tela, que são claros ou escuros. Combinações destas áreas podem ser agrupadas para formar imagens.

- Outras Aplicações dos Cristais Líquidos

Cristais líquidos têm muitos outros usos. Eles são usados para testes mecânicos não destrutivos sob tensão. Esta técnica é também utilizada para visualização de ondas RF (rádio frequência) em guias de ondas. Eles são utilizados em aplicações médicas onde, por exemplo, a pressão transiente, transmitida pelos pés quando o paciente está caminhando no chão, pode ser medida.

Como novas propriedades e tipos de cristais líquidos estão sendo investigadas e pesquisadas, estes materiais estão certamente ganhando maior importância em aplicações industriais e científicas a cada dia.

Os cristais líquidos se dividem em duas grandes famílias: os termotrópicos e os liotrópicos.

### 1.1.1- Cristais líquidos termotrópicos:

São substâncias orgânicas compostas por moléculas anisométricas<sup>[3]</sup>, onde os fatores importantes nas transições de fases são temperatura e pressão<sup>[4]</sup>.

Cristais líquidos termotrópicos podem ser classificados em dois tipos: cristais líquidos enantiotrópicos<sup>[5]</sup>, os quais podem ser obtidos pela diminuição da temperatura de um líquido ou pelo aumento da temperatura de um sólido, sendo a transição reversível, e cristais líquidos monotrópicos<sup>[6]</sup>, os quais podem ser obtidos ou por um aumento na temperatura de um sólido ou por uma diminuição na temperatura de um líquido, mas não ambos. Em geral, mesofases termotrópicas ocorrem devido às forças de dispersão anisotrópicas entre as moléculas e devido às interações de volume excluído.

Um número muito grande de compostos químicos é conhecido por exibirem uma ou várias fases líquido cristalinas. Apesar de diferenças significativas na composição química, estas moléculas têm algumas características químicas e físicas comuns. Há dois tipos de cristais líquidos termotrópicos: de moléculas discóticas<sup>[5]</sup> e de moléculas alongadas<sup>[5]</sup>. Moléculas discóticas são constituídas de um centro de anéis aromáticos adjacentes com configuração que segue ordenamento colunar bidimensional.

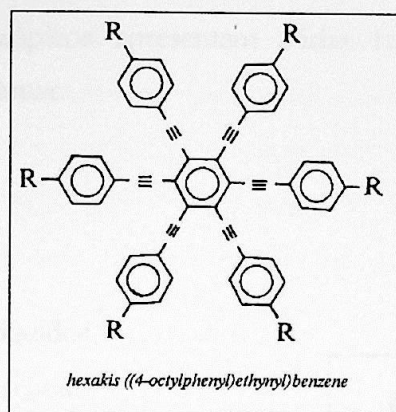


Figura 1-01: Molécula discótica de um cristal líquido termotrópico.

Moléculas alongadas têm uma geometria que segue um ordenamento preferencial ao longo de uma direção espacial.

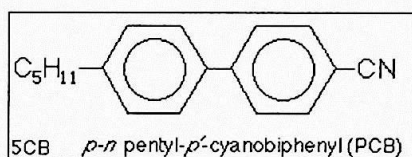


Figura 1-02: Molécula alongada do cristal líquido 5CB.

Os cristais líquidos calamíticos, formados por moléculas alongadas, tal como 5CB mostrado na figura 1-02, requerem uma acomodação da molécula a qual deve ser mantida através da rigidez e linearidade de seus constituintes. Isto é, para que a molécula apresente as características de um cristal líquido, ela deve ser rígida. Isto é realizado pela interconecção de duas unidades cíclicas rígidas. Unidades contendo múltiplos vínculos, tais como  $-(CH=N)-$ ,  $-N=N-$ ,  $-(CH=CH)_n-$ ,  $-CH=N-N=CH-$ , etc., são usadas desde que elas restrinjam a liberdade de rotação. Estes grupos podem se conjugar com anéis de fenila, aumentando a polarizabilidade anisotrópica. Isto aumenta o comprimento molecular e mantém a rigidez.

Cristais líquidos termotrópicos apresentam várias fases como, por exemplo, nemática, colestérica, esmética e colunar.

#### 1.1.1.1- A fase nemática

Os cristais líquidos termotrópicos nemáticos apresentam ordem posicional de curto alcance e ordem orientacional de longo alcance. Suas moléculas são geralmente alongadas com a forma aproximada de bastões rígidos e se orientam, em média, com seus eixos de simetria paralelos entre si.

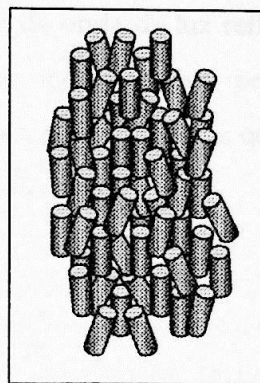


Figura 1-03: Esquema da fase nemática.

#### 1.1.1.2 - A fase colestérica

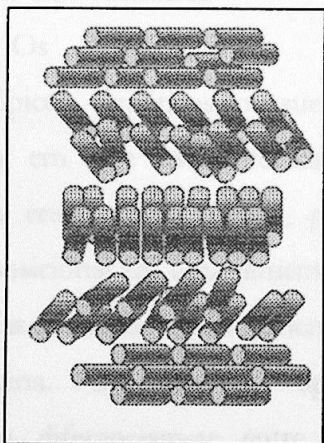


Figura 1-04(a): Esquema da fase colestérica.

Os cristais líquidos termotrópicos colestéricos são formados por moléculas com atividade óptica (compostos quirais) ou pela adição de um soluto quiral em uma fase nemática. Na fase colestérica há uma mudança contínua de orientação do diretor através do meio, de modo que as moléculas tenham um arranjo molecular helicoidal.

Uma característica importante dos colestéricos é o passo do colestérico,  $p$ , (ou passo da hélice) que é a distância para o diretor dar uma volta completa na hélice. Os cristais líquidos colestéricos exibem uma importante característica conhecida como reflexão seletiva, onde a luz com comprimento de onda igual (ou múltiplo inteiro) ao passo do colestérico é refletida quando incide sobre ele. Esta característica é fundamental na construção dos termômetros de cristal líquido, pois há uma dependência do comprimento do passo com a temperatura, o que resulta numa mudança no comprimento de onda da luz refletida com a temperatura. O comprimento de onda da luz refletida pode ser controlado pelo ajuste na composição química, dependendo se eles são formados apenas por compostos quirais ou por moléculas nemáticas com um dopante quiral disperso dentro do meio.

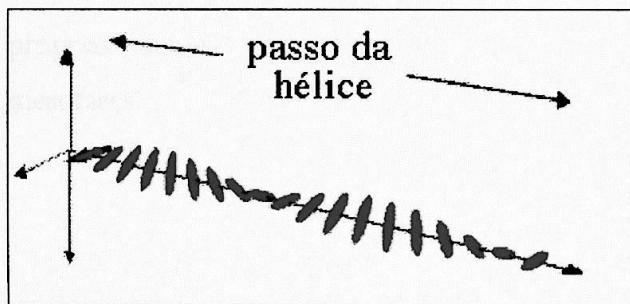


Figura 1-04(b): Passo do colestérico (ou passo da hélice). Distância necessária para o diretor dar uma volta completa em torno da hélice.

### 1.1.1.3 - A fase esmética

Os cristais líquidos termotrópicos esméticos possuem uma estrutura em que as moléculas estão dispostas em camadas, isto é, possuem ordem posicional em uma dimensão, mas dentro das camadas a ordem orientacional é pequena. Os diversos tipos de esméticos diferenciam-se entre si pela disposição das moléculas dentro das camadas.

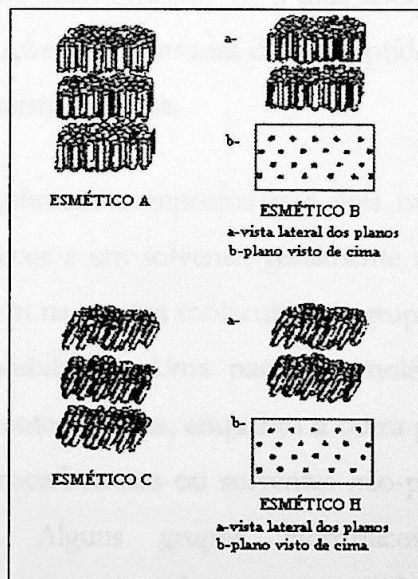


Figura 1-05: Fases esméticas A, B, C e H.

#### 1.1.1.4 – A fase colunar

Os cristais líquidos termotrópicos colunares se diferenciam dos anteriores porque eles são formados por moléculas com a forma de discos ao invés de bastões rígidos. Esta mesofase é caracterizada por colunas de moléculas empilhadas. As colunas são empacotadas juntas para formar um arranjo bidimensional. O arranjo das moléculas dentro das colunas e o arranjo das próprias colunas conduzem a novas mesofases.

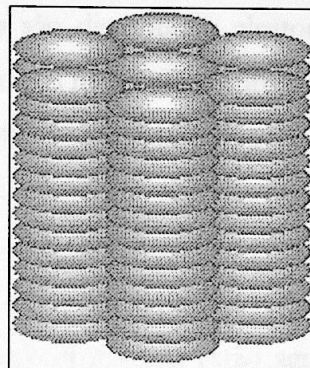


Figura 1-06: Esquema da fase colunar.

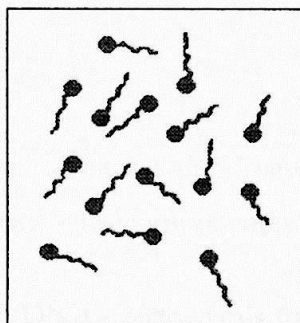
#### 1.1.2 - Cristais líquidos liotrópicos:

Em 1950, Elliott & Ambrose<sup>[6]</sup> observaram a formação de uma fase líquida birrefringente quando da dissolução de poli- $\gamma$ -benzil-L-glutamato (PBLG) em clorofórmio. Estudos mais detalhados destas fases foram realizados por Robinson<sup>[7,8,9]</sup> o qual apontou as semelhanças entre a superestrutura molecular nas soluções concentradas de polipeptídeos e a estrutura encontrada em cristais líquidos colestéricos termotrópicos.

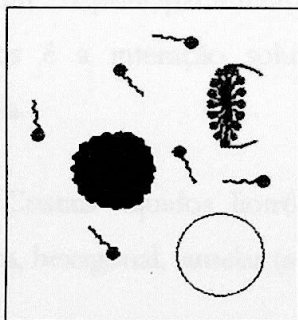
Cristais líquidos liotrópicos são sistemas químicos compostos por dois ou mais constituintes. Eles são misturas de compostos anfífilicos e um solvente, geralmente a água. Compostos anfífilicos são caracterizados por possuírem na mesma molécula dois grupos que diferem grandemente em suas propriedades de solubilidade. Uma parte da molécula é hidrofílica, altamente solúvel em água ou outros solventes polares, enquanto a outra parte é lipofílica (ou hidrofóbica), altamente solúvel em hidrocarbonetos ou solventes não-polares, como pode ser visto na figura 1-07 (a). Alguns grupos hidrofílicos são  $-OH$ ,  $-N(CH_3)_3Br$ ,  $-CO_2H$ ,  $-CO_2Na$ ,  $-SO_3K$ ,  $-O(CH_2-CH_2-O)_nH$  e  $-PO_4-CH_2CH_2-NH_2$ . Típicos grupos hidrofóbicos são  $-C_nH_{2n+1}$ ,  $-C_6H_4-C_nH_{2n+1}$

e alguns outros radicais contendo longas cadeias de hidrocarbonetos, com ou sem anéis aromáticos incluídos.

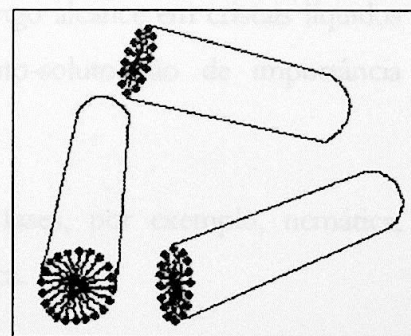
Em uma diluição extrema, moléculas anfifílicas são distribuídas aleatoriamente e uniformemente pela solução. À medida que a concentração das moléculas anfifílicas aumenta, para uma determinada concentração, tipicamente  $10^{-4} \text{ M}^{[4]}$ , conhecida como concentração micelar crítica (cmc), entretanto, agregados de moléculas começam a ser formados. Estes agrupamentos de moléculas são chamados micelas. A figura 1-07 (b) mostra as estruturas de micelas esféricas e cilíndricas. Em ambas as formas, as cabeças hidrofílicas estão localizadas na periferia externa do agregado, enquanto que as caudas hidrofóbicas estão agrupadas no interior das micelas.



(a) MOLÉCULAS ANFIFÍLICAS



(b) MICELAS ESFÉRICAS



MICELAS CILÍNDRICAS

Figura 1-07 (a): Esquema de moléculas anfifílicas, mostrando as cabeças hidrofílicas e as caudas hidrofóbicas.  
1-07 (b): Esquema de micelas esféricas e cilíndricas; em ambos os casos, as cabeças hidrofílicas estão para o lado de fora das micelas, em contato com o solvente, enquanto que as caudas hidrofóbicas ficam “protegidas” no interior das micelas.

Vale observar que as cabeças hidrofílicas estão localizadas em permanente contato com o solvente, enquanto as caudas hidrofóbicas são mantidas no interior das micelas sem contato com o solvente.

Micelas não são entidades compostas por um número fixo de moléculas tendo uma forma geométrica fixa. Elas podem ser consideradas como em equilíbrio com as moléculas anfílicas ao redor, e flutuando constantemente em tamanho e forma em resposta a variações de temperatura.

A observação das estruturas das micelas permite a compreensão<sup>[10]</sup> da propriedade de solubilidade das soluções aquosas de componentes anfílicos. O interior das micelas pode ser pensado como pequenas bolsas de puro líquido de hidrocarboneto. Os interiores das micelas, as bolsas de hidrocarboneto, são então capazes de dissolver outras moléculas lipofílicas ou hidrofóbicas adicionadas à solução.

Nos cristais líquidos liotrópicos os fatores importantes nas transições de fases são temperatura, pressão e concentração relativa dos componentes.

O Ácido Desoxirribonucléico (DNA), certos vírus (por exemplo, vírus do mosaico do tabaco (TMV)), e muitos polipeptídeos sintéticos formam mesofases liotrópicas quando dissolvidos em um solvente apropriado (usualmente a água) em uma concentração conveniente. A principal interação produzindo ordem de longo alcance em cristais líquidos liotrópicos é a interação soluto-solvente; interações soluto-soluto são de importância secundária.

Cristais líquidos liotrópicos apresentam diversas fases, por exemplo, nemática, colestérica, hexagonal, lamelar (semelhante à esméctica) e cúbica.

#### **1.1.2.1 - A fase nemática**

Os cristais líquidos liotrópicos nemáticos se dividem em nemáticos uniaxiais e biaxiais (esta última, característica encontrada somente em liotrópicos), sendo que os uniaxiais se dividem em calamíticos e discóticos.

A fase uniaxial calamítica apresenta anisotropia de susceptibilidade diamagnética  $\chi_a > 0$  e o vetor diretor  $\hat{n}$  (ou eixo óptico) se orienta paralelo a um campo magnético aplicado, enquanto que a fase uniaxial discótica apresenta  $\chi_a < 0$  e o vetor  $\hat{n}$  se orienta perpendicularmente ao campo magnético aplicado. Experiências de difração de raios X e de nêutrons<sup>[11]</sup>, onde foram consideradas estruturas micelares estáticas, mostraram que os agregados micelares possuem a forma de elipsóides prolatos\* na fase uniaxial calamítica e de elipsóides oblatos† na fase uniaxial discótica. Novas experiências com difração de raios X<sup>[12,13]</sup> mostraram que as micelas em misturas ternárias com um anfifílico, um álcool e água são intrinsecamente biaxiais (figura 1-08), onde diferentes fases são obtidas por flutuações orientacionais dos agregados micelares em torno dos eixos de simetria. Desta forma:

- fase uniaxial discótica ( $N_D$ ): apresenta flutuações orientacionais em torno do eixo  $\alpha$ , perpendicular à dimensão maior do objeto, que degeneram aquela direção;
- fase uniaxial calamítica ( $N_C$ ): apresenta flutuações orientacionais em torno do eixo  $\beta$ , paralelo à dimensão maior do objeto, degenerando aquela direção;
- fase biaxial ( $N_{BC}$ ): apresenta flutuações de pequena amplitude ao longo das três direções ( $\alpha, \beta, \gamma$ ).

---

\* Elipsóide prolato: elipsóide de revolução obtido por meio da rotação de uma elipse em torno de seu eixo maior.

† Elipsóide oblato: elipsóide de revolução obtido por meio da rotação de uma elipse em torno de seu eixo menor.

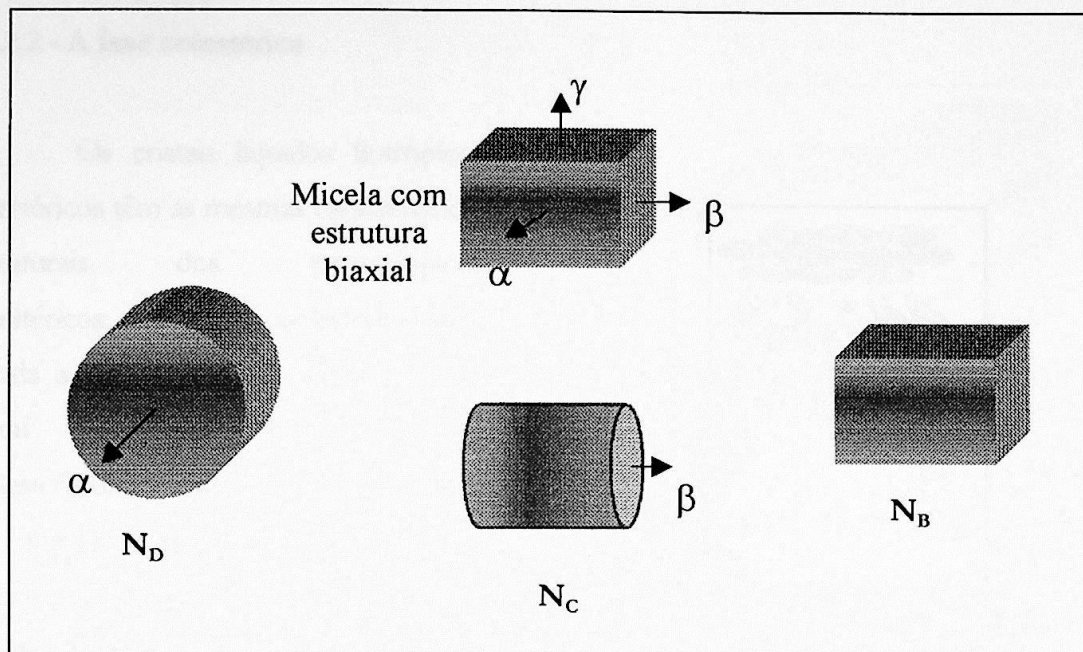


Figura 1-08: Esquema de micelas biaxiais com três eixos de simetria ( $\alpha, \beta, \gamma$ ). A fase biaxial caracteriza-se por flutuações orientacionais de pequena amplitude em torno dos três eixos micelares, a fase discótica caracteriza-se por flutuações orientacionais em torno do eixo  $\alpha$  perpendicular à direção maior da micela, e a fase calamítica caracteriza-se por flutuações orientacionais em torno do eixo  $\beta$  paralelo à dimensão maior do objeto.

Cristais líquidos liotrópicos nemáticos uniaxiais possuem ordem orientacional de longo alcance onde as micelas se orientam, em média, paralelas entre si e ordem posicional de curto alcance, tal como mostra a figura 1-09. Esta orientação média das micelas é dada pelo vetor unitário  $\hat{n}$  (vetor diretor).

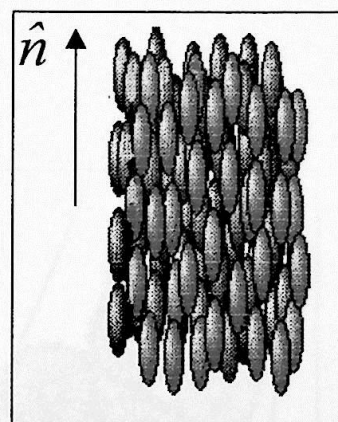


Figura 1-09: Esquema da fase liotrópica nemática uniaxial.

Não existe, entretanto, correlação posicional de longo alcance dos centros de massa das moléculas, determinando a fluidez desta fase.

### 1.1.2.2 - A fase colestérica

Os cristais líquidos liotrópicos colestéricos têm as mesmas características estruturais dos termotrópicos colestéricos, sendo que a colestericidade é gerada a partir da adição de um soluto quiral a uma fase nemática (colestericidade induzida) ou utilizando um anfifílico quiral na preparação da amostra (colestericidade intrínseca). A distância correspondente a uma rotação completa do diretor é chamada de passo do colestérico (ou passo da hélice).

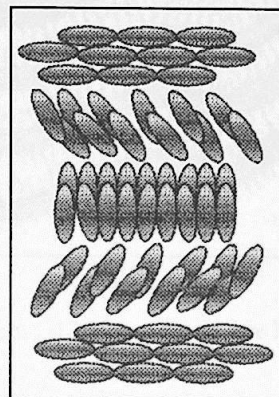


Figura 1-10: Esquema da fase colestérica

### 1.1.2.3 - A fase hexagonal

Os cristais líquidos liotrópicos hexagonais são formados por micelas cilíndricas e devido à grande anisometria destes agregados eles tendem a se alinhar em uma direção formando domínios de redes cristalinas.

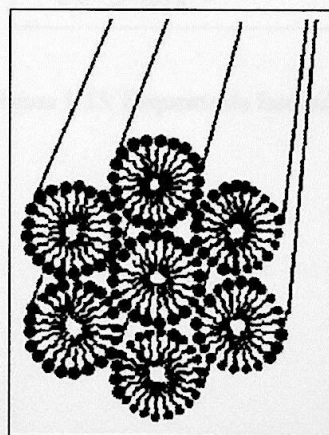


Figura 1-11: Esquema da fase hexagonal

#### 1.1.2.4 - A fase lamelar

Os cristais líquidos liotrópicos lamelares são formados por bicamadas de moléculas anfifílicas paralelas umas às outras e intercaladas por camadas de solvente (em geral a água).

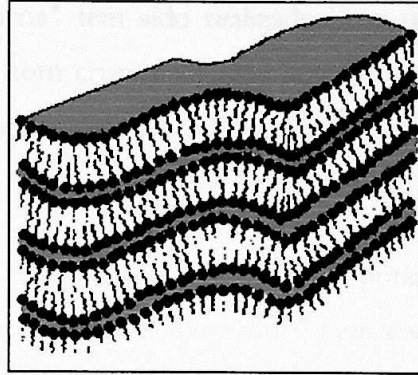


Figura 1-12: Esquema da fase lamelar.

#### 1.1.2.5 - A fase cúbica

Os cristais líquidos liotrópicos cúbicos são formados por micelas esféricas que se agrupam formando uma rede cristalina cúbica.

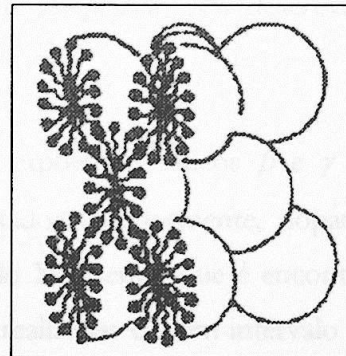


Figura 1-13: Esquema da fase cúbica.

### 1.1.2.6 - Medidas de expoentes críticos em cristais líquidos liotrópicos

Muitos trabalhos envolvendo expoentes críticos\* têm sido realizados nos últimos anos, em diversas áreas da Física. Medidas realizadas com cristais líquidos liotrópicos até o presente fornecem valores de expoentes críticos ora regidos pela teoria de Campo Médio, ora regidos pelo Modelo XY.

Medidas de conoscopia em um liotrópico composto por laurato de potássio / decanol / água pesada (LK/DeOH/D<sub>2</sub>O) realizadas por Galerne e Marcerou<sup>[14]</sup> indicaram que dentro da precisão de suas medidas, 0,01 K, a aproximação de Campo Médio se aplica à transição uniaxial-biaxial.

No entanto, Saupe e colaboradores<sup>[15,16]</sup> estudaram as propriedades críticas desta transição numa amostra com os mesmos constituintes que a citada anteriormente e suas medidas, numa região de aproximadamente 20 mK em torno da temperatura crítica, revelaram que o comportamento crítico se afasta da aproximação de Campo Médio. Os expoentes críticos  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  determinados na transição indicam que o Modelo XY descreve bem o comportamento observado.

de Sant'Ana e Figueiredo Neto<sup>[17]</sup> mediram os expoentes críticos  $\beta$  e  $\gamma$  para um liotrópico nemático de mesmos constituintes que os citados anteriormente, dopados com moléculas quirais, e verificaram que eles seguem o Modelo XY, sendo que é encontrado um desvio da teoria de Campo Médio quando as medidas são realizadas em um intervalo próximo à transição, correspondendo a  $\Delta T/T_c \sim 10^{-4}$ , onde  $\Delta T$  é o intervalo de temperatura onde as medidas foram realizadas e  $T_c$  é a temperatura crítica.

Todos estes trabalhos acima citados têm em comum o fato de terem realizado as medidas para uma única concentração do cristal líquido, embora as concentrações se diferenciem um pouco de um trabalho para outro.

## 1.2–OBJETIVOS

Nosso trabalho veio com a proposta de contribuir para a caracterização da transição nemática uniaxial-biaxial em uma mistura liotrópica. Para isto, realizamos medidas do expoente crítico do parâmetro de ordem,  $\beta$ , ao longo de toda a linha de existência da transição em questão num diagrama de fases experimental, de um cristal líquido liotrópico composto por laurato de potássio / 1-decanol/ água.

Objetivamos investigar a influência do intervalo de existência da fase nemática biaxial (em temperatura) no valor do expoente crítico do parâmetro de ordem. Uma vez que a anisometria da micela varia com a temperatura e com as concentrações relativas dos componentes da mistura<sup>[18,19]</sup>, objetivamos investigar a influência desse fenômeno no expoente crítico do parâmetro de ordem. Este estudo será efetuado através de medidas de birrefringência óptica em função da temperatura, utilizando um microscópio óptico de luz polarizada.

No Capítulo 2, introduzimos alguns conceitos sobre transições de fases e fenômenos críticos, e também sobre óptica em cristais líquidos.

No Capítulo 3, apresentamos a montagem experimental e descrevemos métodos e procedimentos utilizados na preparação das amostras.

No Capítulo 4, apresentamos nossos resultados experimentais.

No Capítulo 5, apresentamos nossas conclusões e perspectivas.

No apêndice 1 apresentamos a publicação de nossos resultados.

No apêndice 2 apresentamos o programa computacional para o cálculo de diferença de caminho óptico.

---

\* Uma descrição sobre expoentes críticos e modelos teóricos está feita na Capítulo 2.

No apêndice 3 apresentamos as fórmulas moleculares dos constituintes do cristal líquido utilizado.

No apêndice 4 apresentamos as concentrações das amostras utilizadas.

Finalmente, nos apêndices 5 e 6 apresentamos os gráficos experimentais.

## 2.1.1 - Introdução

Quando a luz incide sobre um cristal líquido, ela sofre refração e reflexão em função da anisotropia óptica do material.

Neste trabalho, vamos estudar a reflexão e a refração da luz em um cristal líquido, analisando a dependência da velocidade de propagação da luz com o ângulo de incidência.

Para isso, vamos utilizar um cristal líquido nemático, que apresenta uma orientação preferencial das moléculas.

Quando a luz incide sobre o cristal líquido, ela sofre refração e reflexão em função da anisotropia óptica do material.

A velocidade de propagação da luz no cristal líquido depende do ângulo de incidência.

É o ângulo de refração, em relação à normal, que determina a velocidade de propagação da luz no cristal líquido.

A velocidade de propagação da luz no cristal líquido depende do ângulo de incidência.

Neste trabalho, vamos estudar a reflexão e a refração da luz em um cristal líquido, analisando a dependência da velocidade de propagação da luz com o ângulo de incidência.

Para isso, vamos utilizar um cristal líquido nemático, que apresenta uma orientação preferencial das moléculas.

Quando a luz incide sobre o cristal líquido, ela sofre refração e reflexão em função da anisotropia óptica do material.

A velocidade de propagação da luz no cristal líquido depende do ângulo de incidência.

É o ângulo de refração, em relação à normal, que determina a velocidade de propagação da luz no cristal líquido.

A velocidade de propagação da luz no cristal líquido depende do ângulo de incidência.

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1 - ÓPTICA DE CRISTAIS

#### 2.1.1 - Introdução

Quanto à velocidade de propagação da luz, os meios homogêneos se dividem em isotrópicos e anisotrópicos<sup>[20]</sup>.

Nos meios isotrópicos, a velocidade de propagação da luz é igual em qualquer direção, e o feixe de luz obedece à equação de Snell-Descartes:

$$n_i \operatorname{sen}\theta_i = n_r \operatorname{sen}\theta_r \quad (2.01)$$

onde  $\theta_i$  é o ângulo de incidência em relação à normal (N);

$n_i$  é o índice de refração do meio (1);

$\theta_r$  é o ângulo de refração em relação à normal (N);

$n_r$  é o índice de refração do meio (2).

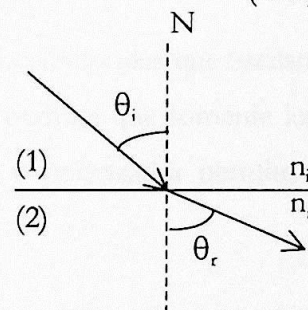


Figura 2-01: Esquema da refração.

Nos meios anisotrópicos, a velocidade de propagação da luz dentro do meio depende da direção de incidência da luz. Ao incidir em um meio anisotrópico, um feixe de luz se divide em dois feixes, um ordinário e um extraordinário, sendo ambos linearmente polarizados. Os planos de oscilação do campo elétrico destes feixes são mutuamente perpendiculares.

Os meios anisotrópicos são classificados em uniaxiais, que têm apenas um eixo óptico\*, e biaxiais, que têm dois eixos ópticos.

\* Eixo óptico: Num cristal anisotrópico, direção que é um eixo de simetria para a forma geométrica do cristal e para a disposição espacial das partículas constitutivas do cristal.

Para um meio anisotrópico uniaxial, um feixe de luz incidente linearmente polarizado é transmitido como dois feixes linearmente polarizados. O raio ordinário satisfaz a equação de Snell-Descartes e tem plano de polarização perpendicular ao eixo óptico e frente de onda esférica. O raio extraordinário não satisfaz a equação de Snell-Descartes, tem plano de polarização perpendicular ao plano de polarização do raio ordinário e frente de onda representada por um elipsóide de revolução.

Para um meio anisotrópico biaxial, um feixe de luz linearmente polarizada proveniente de um meio isotrópico se divide em dois feixes linearmente polarizados, que não obedecem à lei de Snell-Descartes, e suas frentes de onda são representadas por elipsóides de revolução.

A luz na natureza encontra-se geralmente não polarizada. Um feixe de luz não polarizado pode ser visto como resultante de dois feixes polarizados em diferentes planos e sem nenhuma relação permanente de fases.

Dizemos que a luz está linearmente polarizada quando ela contém ondas que oscilam apenas em um plano específico. Um polarizador é um material que permite que somente luz com uma direção de polarização passe através dele. A direção que o polarizador permite a passagem da luz é chamada de eixo fácil.

Se dois polarizadores são colocados em série de modo que seus eixos fáceis estejam paralelos, um raio de luz passará através de ambos. Todavia, se os eixos fáceis forem colocados a  $90^\circ$  (cruzados), a luz polarizada pelo primeiro será extinta pelo segundo. Este efeito é demonstrado no seguinte diagrama. Na figura 2-02(a) os polarizadores estão paralelos, enquanto que na figura 2-02(b) estão cruzados.

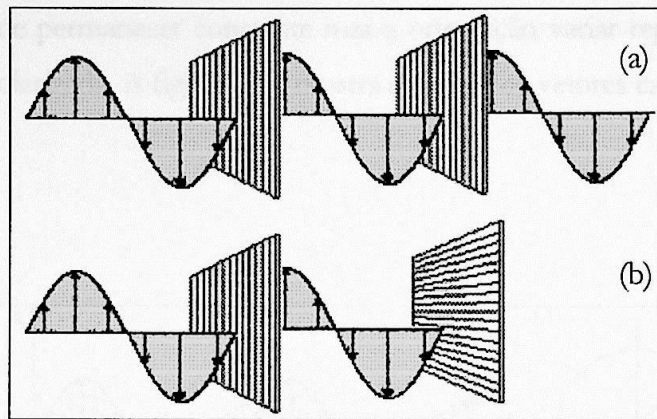


Figura 2-02: Representação de passagem de luz através de polarizadores paralelos(a) e cruzados(b).

A polarização linear é um caso especial de luz circularmente polarizada. Considere duas ondas luminosas, uma polarizada no plano  $xy$  e outra no plano  $yz$ . Se as ondas alcançam seus pontos máximos e mínimos ao mesmo tempo (elas estão em fase), o vetor resultante leva a uma onda linearmente polarizada a  $45^\circ$ . Assim, dizemos que um feixe está plano polarizado se a orientação do campo elétrico permanecer constante e apenas sua amplitude variar. Isto é mostrado na figura 2-03.

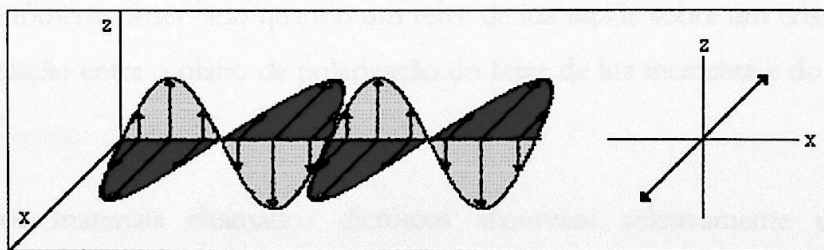


Figura 2-03: Luz linearmente polarizada.

Se as duas ondas estão  $90^\circ$  fora de fase (uma está no máximo e a outra está em zero), a onda resultante é circularmente polarizada. De fato, o vetor campo elétrico resultante da soma das componentes faz uma rotação em torno da origem à medida que a onda se propaga.

Então, se a amplitude permanecer constante mas a orientação variar regularmente, a luz será dita circularmente polarizada. A figura 2-04 mostra a soma dos vetores campo elétrico para tais ondas.

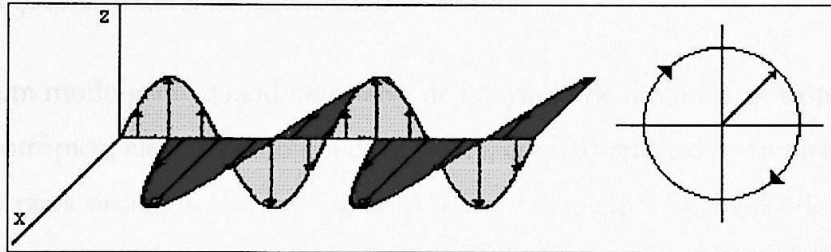


Figura 2-04: Luz circularmente polarizada.

O caso mais geral é quando a diferença de fase é um ângulo arbitrário (não necessariamente  $90^\circ$  ou  $180^\circ$ ). Este caso é chamado polarização elíptica porque o vetor campo elétrico traça uma elipse (ao invés de uma linha ou uma circunferência, como anteriormente). Assim, se tanto a amplitude quanto a orientação variarem, a luz será dita elípticamente polarizada.

O fenômeno observado quando um feixe de luz incide sobre um cristal anisotrópico depende da relação entre o plano de polarização do feixe de luz incidente e do eixo óptico do cristal.

Certos materiais chamados dicróicos absorvem seletivamente uma das duas componentes ortogonais de um feixe incidente polarizado, apresentando uma anisotropia da estrutura cristalina. Estes materiais apresentam um eixo principal, também chamado eixo óptico, determinado pela configuração atômica. A absorção de luz será tanto maior quanto maior for a espessura do material, e apresentarão cores diferentes dependendo da direção de observação.

Num sólido cristalino, os átomos estão fortemente ligados, formando assim uma rede periódica. Os responsáveis pelas propriedades ópticas são os elétrons dos átomos, que por sua vez, recebem influência dos átomos vizinhos, resultando assim forças distintas entre os elétrons em diferentes direções. Desta forma, tanto o índice de refração quanto a velocidade de propagação da onda serão determinados pela diferença existente entre a frequência do campo elétrico e a frequência natural característica dos elétrons.

De um modo geral, quando um feixe de luz vindo de um meio isotrópico penetra em um meio anisotrópico, ele é dividido em duas partes, que são refratadas em direções diferentes (formando os raios ordinário e extraordinário). Este fenômeno é chamado de dupla refração ou birrefringência. Assim sendo, chamamos de birrefringentes os cristais que apresentam pelo menos dois índices de refração diferentes. Alguns sistemas, como ortorrômbico, monoclinico e triclinico, possuem dois eixos ópticos, sendo chamados cristais biaxiais; eles possuem então três índices de refração diferentes, onde a birrefringência é a medida da diferença numérica entre o maior e o menor deles.

Quando um raio de luz proveniente de um meio isotrópico atravessa um cristal líquido (meio anisotrópico), os raios ordinário e extraordinário depois de atravessarem o cristal estarão com uma diferença de fase  $\delta$ . Devido ao atraso causado pela diferença de fase  $\delta$  haverá uma diferença de caminho óptico entre as ondas dada por

$$\delta = k_o A \quad (2.02)$$

onde  $A$  é a diferença de caminho óptico e  $k_o = 2\pi/\lambda_o$ , onde  $\lambda_o$  é o comprimento de luz que está sendo usada.

### 2.1.2 - Óptica de meios anisotrópicos

Quando uma onda eletromagnética interage com um meio material, vários fenômenos podem ocorrer, dependendo da natureza da radiação e também da natureza do meio material em questão<sup>[21]</sup>. Em nossa discussão, estaremos considerando um meio

homogêneo, não condutor, magneticamente isotrópico e eletricamente anisotrópico. Desta forma, as vibrações elétricas neste meio irão depender da direção de oscilação do campo elétrico da onda incidente. Assim, a relação entre o campo elétrico  $\vec{E}$  e o campo de deslocamento elétrico  $\vec{D}$  é expressa através do tensor dielétrico  $\vec{\epsilon}$  da seguinte forma:

$$D_k = \epsilon_{kl} E_l \quad (2.03)$$

onde os subíndices  $k$  e  $l$  representam as três coordenadas espaciais  $x$ ,  $y$  e  $z$ , e a soma fica implícita na repetição dos subíndices. O tensor  $\vec{\epsilon}$  é simétrico<sup>[21]</sup>, de segunda ordem e tem seis componentes independentes, o que torna possível a existência de um sistema de coordenadas fixo no meio em questão, que diagonaliza este tensor e a equação (2.03) pode ser reescrita para o tensor diagonalizado como

$$D_k = \epsilon_{kk} E_k \quad (2.04)$$

onde o subíndice  $k$  ( $k = x, y, z$ ) indica a direção na qual os vetores  $\vec{D}$  e  $\vec{E}$  são paralelos. As direções assim determinadas são denominadas autovetores de  $\vec{D}$ , e as constantes  $\epsilon_x$ ,  $\epsilon_y$  e  $\epsilon_z$  são os autovalores de  $\vec{D}$  ou constantes dielétricas principais e estão relacionadas por uma equação de um elipsóide no espaço:

$$\epsilon_x x^2 + \epsilon_y y^2 + \epsilon_z z^2 = constante \quad (2.05)$$

Para meios não magnéticos, o índice de refração é dado por  $n = \sqrt{\epsilon/\epsilon_0}$ , onde  $\epsilon$  é a permissividade elétrica do meio considerado e  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo. Associados às constantes dielétricas principais temos os índices de refração principais, relacionados pela equação de um elipsóide, e que expressos em coordenadas cartesianas ficam da forma:

$$n_x^2 E_x^2 + n_y^2 E_y^2 + n_z^2 E_z^2 = \frac{8\pi\omega \epsilon_0}{\epsilon_0} \quad (2.06)$$

onde  $\omega_e = \frac{\vec{E} \cdot \vec{D}}{8\pi}$  é a densidade de energia.

### 2.1.2.1 - Propagação de ondas monocromáticas num meio anisotrópico

Ondas planas de frequência angular  $\omega$  se propagando com velocidade de fase  $v = c/n$  na direção do vetor  $\vec{s}$ , onde  $\vec{s}$  é um vetor unitário perpendicular à superfície plana de fase constante da onda, cuja direção em meios anisotrópicos não necessariamente coincide com a direção de propagação de energia, são proporcionais a:

$$e^{i\omega\left(\frac{n}{c}(\vec{r}\cdot\vec{s})-t\right)} \quad (2.07)$$

Utilizando (2.03) e as equações de Maxwell obtemos um conjunto de equações lineares homogêneas que serão satisfeitas por valores não nulos somente se o determinante associado for nulo. Isto implica na seguinte relação, satisfeita pelo índice de refração,  $n$ , pelo vetor de propagação,  $\vec{s}$ , e pelas constantes dielétricas principais<sup>[21]</sup>:

$$E_k = \frac{n^2 s_k (\vec{E} \cdot \vec{s})}{n^2 - \mu \epsilon_k} \quad (2.08)$$

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

$$E_k s_k = \left( \frac{n^2 s_k s_k}{n^2 - \mu \epsilon_k} \right) E_k s_k \quad (2.09)$$

que colocada em (2.08) nos dá:

$$\frac{1}{n^2} = \frac{s_x^2}{n^2 - \mu \epsilon_x} + \frac{s_y^2}{n^2 - \mu \epsilon_y} + \frac{s_z^2}{n^2 - \mu \epsilon_z} \quad (2.10)$$

Rescrevendo esta expressão em termos das velocidades de propagação principais

$$v_x = \frac{c}{\sqrt{\mu\epsilon_x}}, \quad v_y = \frac{c}{\sqrt{\mu\epsilon_y}}, \quad v_z = \frac{c}{\sqrt{\mu\epsilon_z}} \quad (2.11)$$

e da velocidade de fase  $v_p = \frac{c}{n}$  chegamos em

$$\frac{s_x^2}{v_p^2 - v_x^2} + \frac{s_y^2}{v_p^2 - v_y^2} + \frac{s_z^2}{v_p^2 - v_z^2} = 0 \quad (2.12)$$

que é a <sup>[21]</sup> equação de Fresnel. Apesar de a equação ser quadrática em  $v_p$ , apenas  $v_p > 0$  é considerado;  $v_p < 0$  representa uma onda se propagando na direção  $-\vec{s}$ . Para cada valor de  $v_p$  podemos obter relações entre as componentes do campo  $\vec{E}$ . Das relações (2.04) podemos obter as componentes do campo  $\vec{D}$ . Sendo as relações entre  $\vec{D}$  e  $\vec{E}$  reais, estes campos devem ser linearmente polarizados, ou seja, em meios anisotrópicos apenas duas polarizações lineares (com duas velocidades de propagação) são permitidas para uma onda monocromática que se propaga neste meio.

As direções de polarização, assim como as velocidades de propagação, das ondas eletromagnéticas podem ser determinadas por meio de construções geométricas. Sendo a densidade de energia associada à onda eletromagnética ( $\omega$ ) calculada a partir do produto escalar entre os campos  $\vec{D}$  e  $\vec{E}$ , podemos obter uma relação entre as componentes do vetor  $\vec{D}$  e as constantes dielétricas principais utilizando a relações (2.04):

$$\frac{D_x^2}{\epsilon_x} + \frac{D_y^2}{\epsilon_y} + \frac{D_z^2}{\epsilon_z} = 8\pi\omega_e \quad (2.13)$$

Para um dado valor da densidade de energia, escrevemos (2.13) na forma:

$$\frac{x^2}{\epsilon_x} + \frac{y^2}{\epsilon_y} + \frac{z^2}{\epsilon_z} = 1 \quad (2.14)$$

onde  $x = \frac{D_x}{\sqrt{8\pi\omega_c}}$  e valem relações idênticas para  $y$  e  $z$ .

Esta equação define o elipsóide de ondas normais; os semi-eixos deste elipsóide coincidem com as direções dos eixos dielétricos principais.

#### 2.1.2.1.1 - Propagação de luz em cristais uniaxiais

Cristais uniaxiais são aqueles que possuem duas ou mais direções equivalentes em termos cristalográficos, em um mesmo plano. Os cristais do sistema cúbico, isotrópicos opticamente, possuindo três direções mutuamente ortogonais, equivalentes do ponto de vista cristalográfico, são excluídos desta classificação. Assim, cristais uniaxiais possuem duas permissividades dielétricas principais iguais (por exemplo,  $\epsilon_x = \epsilon_y \neq \epsilon_z$ ) ou, em outras palavras, velocidades de propagação das ondas idênticas naquelas direções ( $v_x = v_y \neq v_z$ ). Neste caso, a equação de Fresnel (2.12) pode ser rescrita como:

$$(v_p^2 - v_o^2) [(s_x^2 + s_y^2)(v_p^2 - v_e^2) + s_z^2 (v_p^2 - v_o^2)] = 0 \quad (2.15)$$

onde  $v_o = v_x = v_y$  é a velocidade da onda ordinária;

$v_e = v_z$  é a velocidade da onda extraordinária.

Para este caso, o eixo  $z$  coincide com o eixo de simetria ou eixo óptico do cristal. Sendo  $\theta$  o ângulo entre o vetor  $\vec{r}$  e o eixo  $z$ , a equação (2.15) pode ser rescrita como<sup>[21]</sup>:

$$(v_p^2 - v_o^2) [(v_p^2 - v_e^2) \text{sen}^2 \theta + (v_p^2 - v_o^2) \text{cos}^2 \theta] = 0 \quad (2.16)$$

As raízes desta equação,  $v_p'$  e  $v_p''$ , são dadas por<sup>[21]</sup>:

$$v_p'^2 = v_o^2$$

(2.17)

$$v_p^2 = v_o^2 \cos^2 \theta + v_e^2 \sin^2 \theta$$

Estas equações (2.17) indicam que cristais uniaxiais podem ser representados graficamente como elipsóides de revolução, como mostra a figura 2-05. Uma fonte natural de luz dentro de um cristal uniaxial dá lugar a ondas ordinárias esféricas e ondas extraordinárias elipsoidais. A orientação do campo com respeito ao eixo óptico determina as velocidades com que estas ondas se propagam. O campo  $\vec{E}$  da onda ordinária é sempre normal ao eixo óptico e assim se move com uma velocidade  $v_{\perp}$  em todas as direções. Por outro lado, a onda extraordinária tem uma velocidade  $v_{\perp}$  somente na direção do eixo óptico, ao longo do qual é sempre tangente à onda ordinária. Normal a esta direção,  $\vec{E}$  é paralelo ao eixo óptico e esta parte da onda se propaga com velocidade  $v_{\parallel}$ . Os materiais uniaxiais têm dois índices principais de refração,  $n_o = c / v_{\perp}$  e  $n_e = c / v_{\parallel}$ , proporcionais aos semi-eixos dos elipsóides de revolução, onde  $n_e$  é o índice de refração associado à onda extraordinária e  $n_o$  é o índice de refração associado à onda ordinária. O caso  $v_o > v_e$  ( $n_e > n_o$ ) caracteriza um cristal uniaxial positivo, e o caso  $v_o < v_e$  ( $n_e < n_o$ ) caracteriza um cristal uniaxial negativo<sup>[2]</sup>.

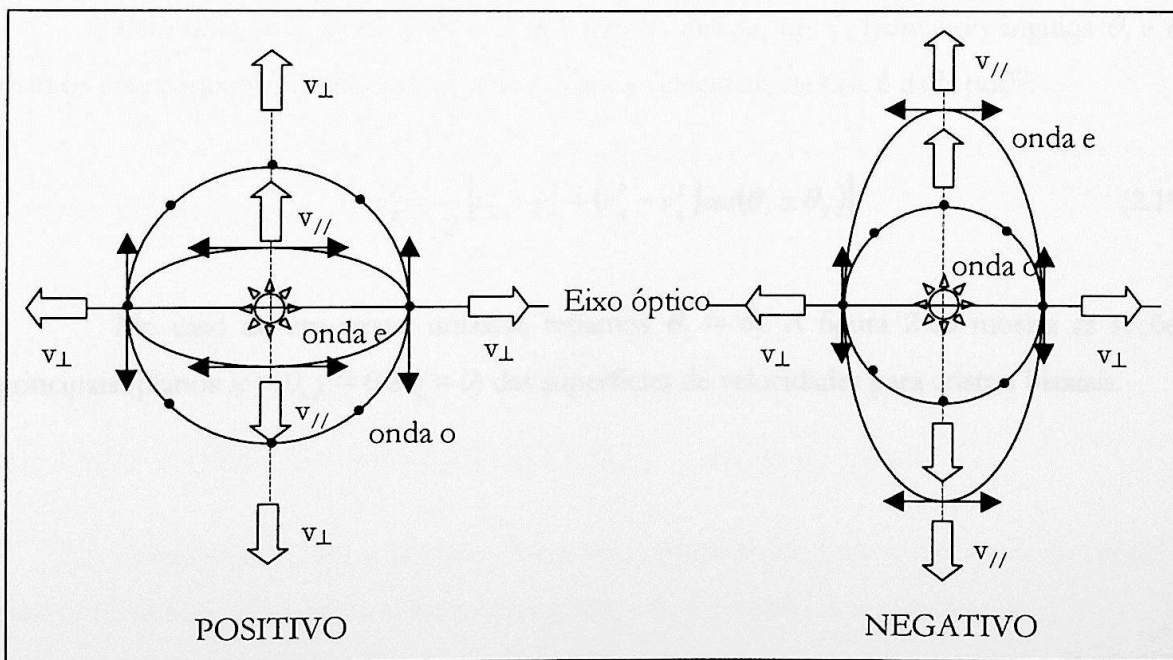


Figura 2-05<sup>[20]</sup>: Superfícies de velocidades de fase para cristais uniaxiais com anisotropias ópticas positiva e negativa.

### 2.1.2.1.2 - Propagação de luz em cristais biaxiais

Classificamos como cristais biaxiais aqueles para os quais não podem ser obtidas duas direções cristalográficas equivalentes. Sendo assim, existem três índices de refração principais distintos. Como exemplo, vejamos o caso para  $\varepsilon_x < \varepsilon_y < \varepsilon_z$  ( $v_x > v_y > v_z$ ). A indicatriz biaxial é <sup>[21,22]</sup> um elipsóide de revolução com três eixos e com três planos de simetria. Os índices de refração principais são numericamente iguais ao tamanho dos três semi-eixos, perpendiculares entre eles. Os planos de simetria, ortogonais entre eles, interceptam a indicatriz biaxial formando seções elípticas. No entanto, existem dois planos de simetria (que passam pelo centro do elipsóide) que interceptam a indicatriz formando seções circulares. Os eixos perpendiculares às seções circulares da indicatriz biaxial são denominados eixos ópticos primários. Denomina-se plano óptico o plano  $xz$  que contém os dois eixos ópticos separados por um ângulo  $2\eta$ . O ângulo  $\eta$  existente entre o eixo  $z$  e o eixo óptico pode ser escrito, em função da velocidade de propagação das ondas no cristal biaxial, na forma:

$$\operatorname{tg}\eta = \frac{s_x}{s_y} = \pm \left( \frac{v_x^2 - v_y^2}{v_y^2 - v_z^2} \right)^{1/2} \quad (2.18)$$

Para uma onda se propagando ao longo da direção de  $\vec{s}$ , formando ângulos  $\theta_1$  e  $\theta_2$  com os eixos ópticos primários, a expressão para a velocidade de fase é dada por<sup>[1]</sup>:

$$v_p^2 = \frac{1}{2} \left[ v_x^2 + v_z^2 + (v_x^2 - v_z^2) \cos(\theta_1 \pm \theta_2) \right] \quad (2.19)$$

No caso de um cristal uniaxial, teríamos  $\theta_1 = \theta_2$ . A figura 2-06 mostra as seções principais (planos  $x = 0, y = 0$  e  $z = 0$ ) das superfícies de velocidades para cristais biaxiais.

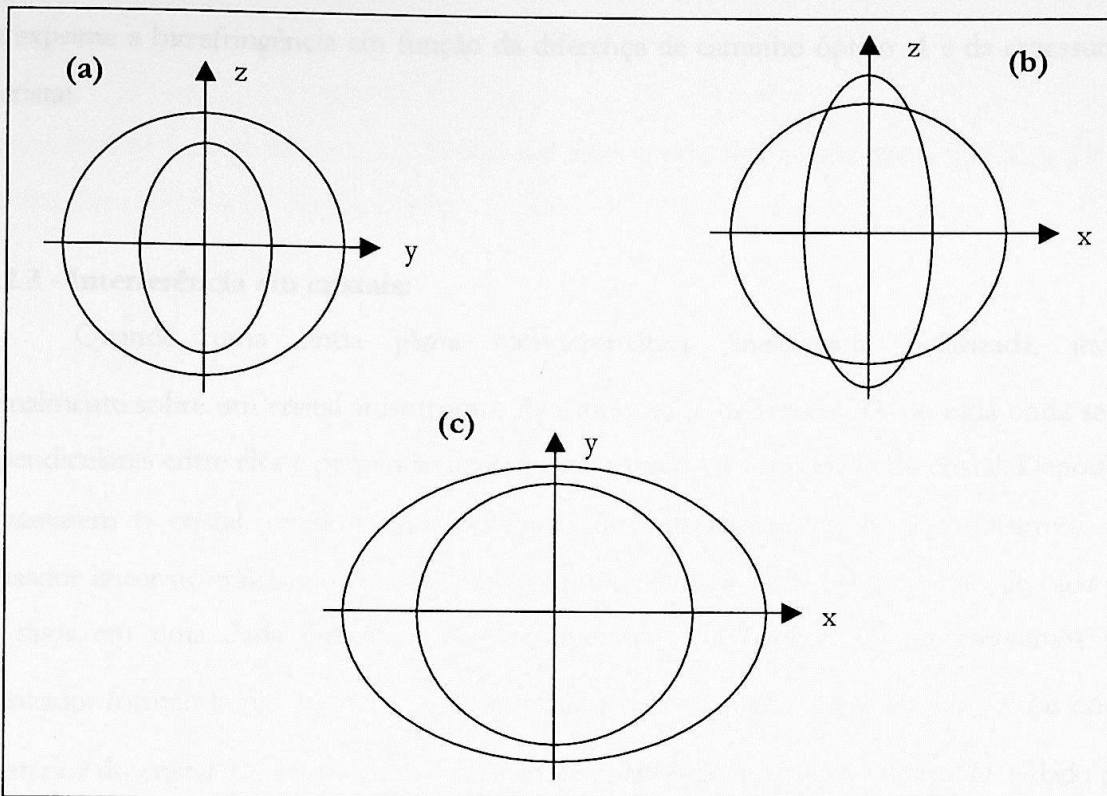


Figura 2-06: Seções de superfícies normais para cristais biaxiais. (a) plano yz; (b) plano xz; (c) plano xy.

#### 2.1.2.1.2.1 - Dupla refração em cristais

Para um cristal de espessura  $d$ , a birrefringência  $\Delta n$  se relaciona com a diferença de caminho óptico  $\Lambda$  através da relação

$$\Lambda = \int_{-d/2}^{+d/2} \Delta n(z) dz \quad (2.20)$$

que integra os valores de birrefringência em função da espessura do cristal.

Considerando que a birrefringência seja constante em toda a espessura do cristal, e para um cristal líquido nemático bem homogêneo isto é verdade, temos então que

$$\Delta n = \frac{\Lambda}{d} \quad (2.21)$$

que exprime a birrefringência em função da diferença de caminho óptico  $\Delta$  e da espessura  $d$  do cristal.

### 2.1.2.2 - Interferência em cristais:

Quando uma onda plana monocromática, linearmente polarizada, incide normalmente sobre um cristal anisotrópico de espessura  $d$ , os vetores  $\vec{D}$  de cada onda serão perpendiculares entre eles e perpendiculares à direção normal à superfície do cristal. Depois de atravessarem o cristal, os dois raios possuirão uma defasagem de  $\delta$ . Se colocarmos um analisador linear no trajeto do feixe emergente, poderemos isolar as componentes de cada um dos raios em uma dada direção e fazê-las interferir. Na figura 2-07 representamos um polarizador formando um ângulo  $\chi$  com um analisador, e as direções dos vetores  $\vec{D}$  das ondas no interior do cristal. O ângulo entre a direção de polarização e um dos vetores  $\vec{D}$  é dado por  $\phi$ .

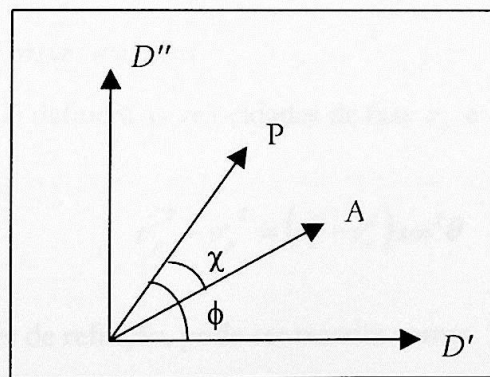


Figura 2-07: Direções de polarização  $P$  e de análise  $A$ . Direções dos vetores deslocamento elétrico  $\vec{D}$  no interior do cristal.

Quando fazemos duas ondas planas monocromáticas interferirem, a intensidade é dada por:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \delta \quad (2.22)$$

onde os índices 1 e 2 se referem a cada uma das duas ondas. Em termos dos ângulos  $\chi$ ,  $\phi$  e  $\delta$  e também dos módulos do campo elétrico de cada onda ( $E$ ), rescrevemos (2.22):

$$I = E^2 \left[ \cos^2 \chi - \text{sen}(2\phi) \text{sen} 2(\phi - \chi) \text{sen}^2 \left( \frac{\delta}{2} \right) \right] \quad (2.23)$$

Geralmente, nas experiências, utilizamos o analisador perpendicular ao polarizador, isto é,  $\chi = \pi / 2$ . Neste caso, a intensidade é dada por:

$$I = E^2 \text{sen}^2(2\phi) \text{sen}^2 \left( \frac{\delta}{2} \right) \quad (2.24)$$

Quando  $\phi$  é constante, temos curvas chamadas de isóginas, e quando  $\delta$  é constante estas curvas são chamadas de isóchromas.

#### 2.1.2.2.1 - Interferência com cristais uniaxiais

As relações (2.17) definem as velocidades de fase  $v'_p$  e  $v''_p$  em cristais uniaxiais como:

$$v'^2_p - v''^2_p = (v_o^2 - v_e^2) \text{sen}^2 \theta \quad (2.25)$$

que em função dos índices de refração, pode ser rescrita como:

$$\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} = \left( \frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n_e^2} \right) \text{sen}^2 \theta \quad (2.26)$$

Levando-se em conta que a birrefringência é pequena, quando comparada com os valores absolutos dos índices de refração, aproximando em primeira ordem temos:

$$\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} = \frac{2(n'' - n')}{\bar{n}^3} \quad (2.27)$$

onde  $\bar{n}$  é o índice de refração médio. Utilizando a mesma aproximação para o lado direito da equação (2.26), podemos rescrevê-la na forma:

$$n'' - n' = (n_e - n_o) \text{sen}^2 \theta \quad (2.28)$$

A diferença de fase  $\delta$  obtida a partir da refração de uma onda plana monocromática de comprimento de onda  $\lambda$  no interior de uma lâmina de cristal uniaxial de espessura  $d$  é escrita como<sup>[21]</sup>:

$$\delta = \frac{2\pi d}{\lambda \cos \theta_2} (n_e - n_o) \text{sen}^2 \theta \quad (2.29)$$

onde  $\theta_2$  é o ângulo de refração no interior do cristal, e as superfícies de fase constante são definidas pela relação:

$$\frac{d}{\cos \theta_2} \text{sen}^2 \theta \equiv \text{constante} \quad (2.30)$$

As figuras, ou franjas, de interferência observadas entre polarizadores cruzados apresentam um eixo de simetria infinito, paralelo ao eixo óptico. Assim, se observarmos as franjas de interferência ao longo deste eixo, para distâncias grandes (posição do observador) em comparação com a espessura do cristal, as isó cromas são circulares com o centro passando pelo eixo óptico.

#### 2.1.2.2.2 - Interferência com cristais biaxiais

Para o caso de cristais biaxiais, a expressão (2.25) pode ser generalizada<sup>[21]</sup> de modo que:

$$v_p'^2 - v_p''^2 = (v_x^2 - v_z^2) \text{sen} \theta_1 \text{sen} \theta_2 \quad (2.31)$$

(ver seção 2.1.2.1.2) que, em termos dos índices de refração é rescrita como:

$$n'' - n' = (n_z - n_x) \text{sen}\theta_1 \text{sen}\theta_2 \quad (2.32)$$

na aproximação de pequena birrefringência. A defasagem é então escrita como:

$$\delta = \frac{2\pi d}{\lambda \cos\theta_2} (n_z - n_x) \text{sen}\theta_1 \text{sen}\theta_2 \quad (2.33)$$

As superfícies de defasagem constante são definidas por:

$$\frac{d}{\cos\theta_2} \text{sen}\theta_1 \text{sen}\theta_2 = C \equiv \text{constante} \quad (2.34)$$

As franjas de interferência observadas a grandes distâncias, em comparação com a espessura da amostra, entre polarizadores cruzados apresentam os dois “olhos” típicos da simetria biaxial, que definem os dois eixos ópticos primários.

## 2.2 - TRANSIÇÕES DE FASES

Do ponto de vista teórico, uma transição de fases ocorre quando há uma singularidade na energia livre ou em uma de suas derivadas<sup>[23]</sup>. Na transição de fases, freqüentemente é visível uma mudança acentuada nas propriedades da substância. Exemplos de transições de fases são: transição líquido - gás, transição de condutor normal a supercondutor, transição de paramagneto a ferromagneto, transição nemática-isotrópica e transição nemática uniaxial-nemática biaxial — as duas últimas encontradas em cristais líquidos.

Em geral, as transições de fases são representadas em diagramas de fases, característicos para cada substância. No caso de soluções de moléculas anfífilas, como os cristais líquidos liotrópicos, tem-se o aparecimento de exóticos diagramas de fases, que são determinados principalmente pela concentração do soluto e pela temperatura.

Há em geral dois tipos de transições de fases:

- Transição de 1ª ordem: a transição é descontínua;
- Transição de 2ª ordem (ou de ponto crítico): a transição é contínua, mas sua 1ª derivada é descontínua.

Na figura 2-08, vemos um diagrama de fases de um fluido típico. À medida que a temperatura e a pressão variam, podemos ter a substância no estado sólido, líquido ou gasoso. Fronteiras de fases bem definidas separam as regiões nas quais cada estado é estável. As linhas cheias indicam uma coexistência de fases, com densidades diferentes, mas com os mesmos valores dos campos termodinâmicos. No ponto triplo,  $T_t, p_t$ , há uma coexistência de três fases distintas, com valores diferentes para as densidades termodinâmicas (volume específico, entropia por mol). O ponto crítico  $C, T_c, p_c$ , representa o término de uma linha de coexistência de fases. Percorrendo a curva de coexistência entre as fases líquida e gasosa no diagrama  $p$ - $T$ , a

diferença entre as densidades do líquido e do gás é cada vez menor, anulando-se finalmente no ponto crítico, em que as duas fases se tornam idênticas (a transição crítica é, portanto, contínua ou de 2ª ordem). Cruzando as fronteiras de fases há um salto na densidade e no calor específico, assinaturas de uma transição de 1ª ordem. Além do ponto crítico  $C$ , pode-se mover continuamente de líquido para gás.

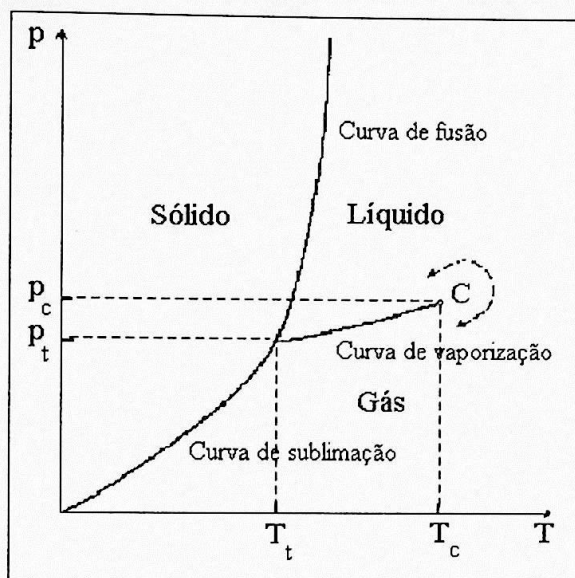


Figura 2-08: Diagrama de fases de um fluido típico. Todas as transições de fases são de 1ª ordem, com exceção da que ocorre no ponto crítico  $C$ . Além dos limites de  $C$  é possível mover continuamente de líquido para gás. A fronteira entre a fase sólida e a líquida é dita sempre de 1ª ordem e não termina em um ponto crítico.

No caso de cristais líquidos liotrópicos, observando um diagrama de fases, geralmente podemos encontrar transições de 1ª (ex.: nemática-isotrópica) e 2ª (ex.: uniaxial-biaxial) ordem. A figura 2-09 mostra um diagrama de fases em que este comportamento é visível.

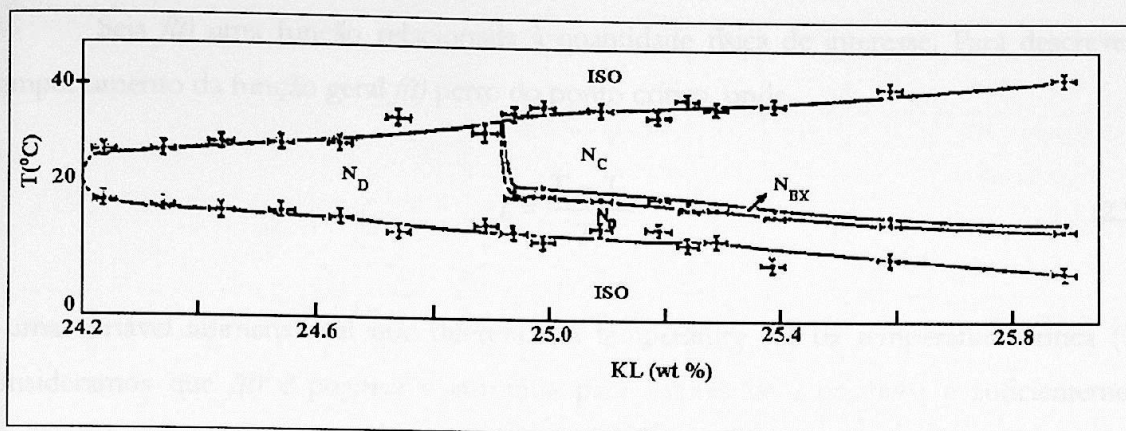


Figura 2-09: Diagrama de fases de um liotrópico com transições de 1ª e 2ª ordem<sup>[24]</sup>.

As transições de fases de 2ª ordem são caracterizadas por expoentes críticos, e seus valores dependem do modelo estatístico utilizado para descrever o sistema onde há a transição.

### 2.2.1 - Definição de expoente crítico

A determinação do comportamento crítico é feita investigando-se os expoentes críticos da transição. Os expoentes críticos são um conjunto de índices que descrevem o comportamento de várias quantidades de interesse perto do ponto crítico.

O expoente crítico permite analisar o caminho pelo qual a quantidade física em questão diverge para infinito ou converge para zero quando a temperatura, ou outra variável, aproxima-se de seu valor de ponto crítico, isto é, seu valor na transição de fases.

Os expoentes críticos são considerados universais<sup>[23,25]</sup>, transcendendo qualquer consideração sobre o sistema e são obtidos diretamente de considerações termodinâmicas e da mecânica estatística. Eles pertencem a uma grande classe considerada universal, dependendo apenas de alguns poucos parâmetros fundamentais. Para interações de curto-alcance, dependem da dimensão  $d$  do espaço e da dimensionalidade do parâmetro de ordem<sup>[23]</sup>.

Seja  $f(t)$  uma função relacionada à quantidade física de interesse. Para descrever o comportamento da função geral  $f(t)$  perto do ponto crítico, onde

$$t = \frac{T - T_c}{T_c} \quad (2.35)$$

é uma variável adimensional que diferencia a temperatura ( $T$ ) da temperatura crítica ( $T_c$ ), consideramos que  $f(t)$  é positiva e contínua para valores de  $t$  positivos e suficientemente pequenos, e que o limite  $\lambda$  existe:

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\ln f(t)}{\ln t} \quad (2.36)$$

Este limite  $\lambda$  é chamado de expoente de ponto crítico associado à função  $f(t)$ .

É comum expressarmos a aproximação assintótica na forma

$$f(t) \approx t^\lambda \quad (2.37)$$

De fato, é relativamente raro que o comportamento de uma função termodinâmica típica seja tão simples como em (2.37). Geralmente há a necessidade de termos de correção, e a equação (2.37) é rescrita usando uma expressão do tipo

$$f(t) = At^\lambda (1 + Bt^y + \dots) \quad (2.38)$$

com  $A$  e  $B$  constantes e  $y > 0$ .

Há diversos expoentes críticos, cada um associado a uma quantidade física, tais como ao parâmetro de ordem ( $\beta$ ), ao calor específico ( $\alpha$  e  $\alpha'$ ), à susceptibilidade magnética ( $\gamma$  e  $\gamma'$ ), à isoterma crítica ( $\delta$ ), entre outros.

A tabela 2-01 faz um breve resumo de alguns outros expoentes críticos para sistemas fluidos:

<i>Símbolo</i>	<i>Definição</i>	<i>Se relaciona com</i>	<i>t</i>	<i>P-P<sub>c</sub></i>	<i>ρ-ρ<sub>c</sub></i>	<i>quantidade envolvida</i>
$\alpha$	$C_V \approx t^{-\alpha}$	Calor específico	$> 0$	0	0	calor específico a volume cte. $V=V_c$
$\alpha'$	$C_V \approx (-t)^{-\alpha'}$	Calor específico	$< 0$	0	0	calor específico a volume cte. $V=V_c$
$\beta$	$\rho_L - \rho_G \approx (-t)^\beta$	Parâmetro de ordem	$< 0$	0	$\neq 0$	diferença de densidades líquido-gás
$\gamma$	$\kappa_T \approx t^{-\gamma}$	Susceptibilidade Magnética	$> 0$	0	0	Compressibilidade isotérmica
$\gamma'$	$\kappa_T \approx (-t)^{-\gamma'}$	Susceptibilidade Magnética	$< 0$	0	$\neq 0$	Compressibilidade isotérmica
$\delta$	$P - P_c \approx  \rho_L - \rho_G ^\delta \text{sgn}(\rho_L - \rho_G)$	Isoterma crítica	0	$\neq 0$	$\neq 0$	isoterma crítica

Tabela 2-01: Resumo de alguns expoentes críticos para sistemas fluidos. Apresentamos os expoentes críticos do calor específico ( $\alpha$ ,  $\alpha'$ ), obtido da relação entre a temperatura reduzida ( $t$ ) e o calor específico a volume constante ( $C_V$ ), do parâmetro de ordem ( $\beta$ ), obtido da relação entre a temperatura reduzida ( $t$ ) e da diferença de densidades líquido ( $\rho_L$ )-gás ( $\rho_G$ ), da susceptibilidade magnética ( $\gamma$ ,  $\gamma'$ ), obtido da relação entre a temperatura reduzida ( $t$ ) e a compressibilidade isotérmica ( $\kappa_T$ ), e da isoterma crítica ( $\delta$ ), obtido da relação entre a diferença pressão ( $P$ )-pressão crítica ( $P_c$ ) com o módulo da diferença de densidades líquido ( $\rho_L$ )-gás ( $\rho_G$ ) e com o sinal desta diferença<sup>[25]</sup>.

### 2.2.2 - Modelos estatísticos

Há diversos modelos que descrevem comportamentos críticos, cada um deles sendo utilizado de acordo com as condições do problema. Para cada modelo há valores esperados dos expoentes críticos, valores estes considerados universais. A tabela 2-02 mostra um resumo dos valores esperados para alguns modelos teóricos e os valores experimentais obtidos:

<i>Expoente</i>	<i>Experiência</i>	<i>Modelo Clássico</i>	<i>Modelo XY dim = 3</i>	<i>Modelo de Ising dim = 3</i>	<i>Modelo esférico</i>
$\beta$	0,3 - 0,35	0,5	0,346	$\cong 0,313$	0,5
$\gamma, \gamma'$	1,2 - 1,4	1	1,316	1,25	$\gamma = 2$
$\delta$	4,2 - 4,8	3	4,8	$\cong 5,0$	5
$\alpha, \alpha'$	$\geq 0$	0	-	0,125	-1

Tabela 2-02: Resumo dos valores experimentais contra os valores esperados de alguns expoentes críticos por alguns modelos estatísticos. Apresentamos aqui os expoentes críticos do parâmetro de ordem ( $\beta$ ), da susceptibilidade magnética ( $\gamma, \gamma'$ ), da isoterma crítica ( $\delta$ ) e do calor específico ( $\alpha, \alpha'$ )<sup>[25]</sup>.

Para uma descrição fenomenológica da interação em um sistema com muitas partículas, foram introduzidas a Teoria de van der Waals, para sistemas fluidos, e a Teoria de Campo Molecular, para sistemas magnéticos.

As teorias clássicas, que podem ser englobadas por uma fenomenologia proposta por Landau na década de 30, são utilizadas para a obtenção de um modelo simples de interações entre partículas, o qual supõe que cada partícula interage igualmente com as outras partículas do sistema. Mas este modelo prediz valores de expoentes críticos que independem da dimensão da rede e que muitas vezes não estão de acordo com os resultados experimentais. Um modelo mais realista se fez desejável, a fim de se obter indícios característicos de interações entre partículas, importantes para a determinação de propriedades críticas.

A tabela 2-03 mostra alguns modelos específicos que são uma boa aproximação para a maioria dos sistemas estudados.

A Hamiltoniana utilizada é dada por<sup>[23]</sup>

$$\mathcal{H}^{(D)} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_i^{(D)} S_j^{(D)} \quad (2.39)$$

onde:  $J$  é a energia de interação entre pares vizinhos  $\langle i,j \rangle$ ;

$S^{(D)}$  é um vetor unitário  $D$ -dimensional.

$D$  é a dimensionalidade do spin;

$D = 1$ : os spins são considerados um segmento e têm valores discretos  $\pm 1$ ;

$D = 2$ : sistema de interação isotrópica entre dois vetores unitários bidimensionais;

$D = 3$ : sistema com orientação contínua;

$D > 3$ : não há nenhum sistema físico com esta característica; este caso é estudado unicamente para a verificação de uma possível simplificação no limite  $D \rightarrow \infty$ .

$D$	<i>Hamiltoniana</i>	<i>Modelo</i>	<i>Sistema</i>
1	$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} S_{ix} S_{jx}$	Modelo de Ising	Fluidos com uma componente, misturas e ligas binárias
2	$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} (S_{ix} S_{jx} + S_{iy} S_{jy})$	Modelo de Vaks-Larkin ou Modelo XY	Transição- $\lambda$ em fluido de Bose
3	$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} (S_{ix} S_{jx} + S_{iy} S_{jy} + S_{iz} S_{jz})$	Modelo Clássico de Heisenberg	Ferromagnetos e antiferromagnetos
4	$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \left( \sum_{n=1}^{\infty} S_{in} S_{jn} \right)$	Modelo Esférico	Nenhum

Tabela 2-03: Exemplos de aplicações de alguns modelos estatísticos e as formas de suas hamiltonianas<sup>[25]</sup>.

A seguir apresentamos os dois modelos mais utilizados para a descrição do comportamento crítico em cristais líquidos liotrópicos.

### 2.2.2.1 - Teoria de Landau – de Gennes

O ponto de partida desta teoria consiste em identificar um parâmetro de ordem conveniente. Este parâmetro de ordem mede o grau de organização das moléculas na fase

ordenada em relação à fase desordenada. Landau introduziu a noção de parâmetro de ordem e deu vários exemplos<sup>[26]</sup>: a magnetização espontânea de um ferromagneto, a diferença  $v_G - v_L$  ( $v_G$  é o volume específico da fase gasosa e  $v_L$  é o volume específico da fase líquida) ao longo da curva de coexistência de um fluido, a diferença entre as concentrações do cobre e do zinco num sítio da rede cristalina da liga binária de cobre e zinco, a polarização espontânea de um material ferroelétrico, a magnetização espontânea da sub-rede ou magnetização alternada de um sistema antiferromagnético, etc. Escolhido o parâmetro de ordem, a teoria procura encontrar o valor de equilíbrio e a amplitude de flutuação deste parâmetro. Isto pode ser conseguido se conhecermos a forma da energia livre (de Landau) em termos do parâmetro de ordem e procedermos a sua minimização. Landau, em 1937<sup>[27,28,29,30]</sup>, propôs que a energia livre, nas proximidades de uma transição de fases de segunda ordem, pode ser desenvolvida em uma série de potências do parâmetro de ordem e de suas derivadas espaciais. Os coeficientes deste desenvolvimento dependem dos parâmetros pertinentes à transição de fases (temperatura, por exemplo). Perto da transição de fases, apenas os primeiros termos da série são relevantes. de Gennes<sup>[3]</sup> estendeu esta teoria às transições de fases de primeira ordem. Uma vez que o parâmetro de ordem pode ser tanto um escalar como um vetor ou mesmo um tensor, a energia livre de Landau pode ser desenvolvida nos invariantes do parâmetro de ordem.

Em um sistema macroscópico cujo estado de equilíbrio é caracterizado pelo parâmetro de ordem  $\Psi$ , qualquer perturbação no sistema produz variações espaciais no parâmetro de ordem. Para flutuações de baixa energia, as variações espaciais ocorrem em escala muito maior que as dimensões moleculares. Cada estado do sistema passa a ser caracterizado por um valor de equilíbrio do parâmetro de ordem e por flutuações em torno deste valor.

Podemos calcular o comportamento do parâmetro de ordem se tivermos informações sobre a densidade de energia livre do sistema  $F(\Psi, T)$  na vizinhança imediata de seu mínimo, a uma temperatura  $T$  (supondo a temperatura como sendo o parâmetro relevante na transição de fase).

Landau sugeriu que a 1ª derivada da função  $F(\Psi, T)$  com respeito a  $\Psi$  existe e tem valor finito (quando  $\Psi = 0$  e  $T = T_c$ ). Para a transição de fase de 2ª ordem o valor de  $\Psi$  varia

continuamente e pode ser arbitrariamente pequeno perto de  $T = T_c$ , portanto é aceitável a suposição de Landau para  $F(\Psi, T)$  perto de  $T = T_c$ :

$$F(\Psi, T) = F_0(T) + g(T)\Psi + \frac{1}{2}A(T)\Psi^2 + \frac{1}{3}B(T)\Psi^3 + \frac{1}{4}C(T)\Psi^4 + \dots \quad (2.40)$$

Para transições de 1ª e de 2ª ordem, podemos sempre definir um parâmetro de ordem tal que  $\Psi = 0$  para  $T \geq T_c$  ou seja, o estado desordenado corresponde ao mínimo de energia, e para  $T < T_c$  o estado de equilíbrio corresponde a  $\Psi \neq 0$ . A função  $F(\Psi, T)$  é simétrica em torno de  $\Psi = 0$  em uma transição de 2ª ordem. Com estas considerações concluímos que os coeficientes de ordem ímpar são nulos ( $g(T) = B(T) = 0$ ).

Landau considerou que perto de  $T_c$  o coeficiente  $C(T)$  varia pouco em função de  $T$  comparado com  $A(T)$ , e portanto é considerado uma constante positiva.

Para fases a altas temperaturas, temos que  $A(T)$  é positivo para  $T > T_c$ , porém em fases a baixas temperaturas  $A(T)$  é negativo para  $T < T_c$  e deve ser nulo para  $T = T_c$ . Então escrevemos  $A(T)$  como:

$$A(T) = a_0(T - T_c) \quad (2.41)$$

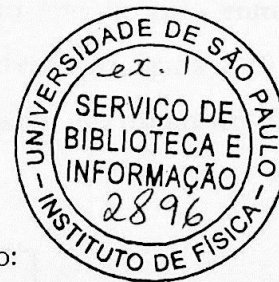
onde  $a_0$  é uma constante positiva.

Desta forma, podemos rescrever a função  $F(\Psi, T)$  como:

$$F(\Psi, T) = F_0(T) + \frac{1}{2}a_0(T - T_c)\Psi^2 + \frac{1}{4}C(T)\Psi^4, \quad (2.42)$$

com  $a_0$  e  $C > 0$ .

Vamos incluir variações espaciais do parâmetro de ordem, que envolvem a substituição de  $\sigma$  por  $\sigma(\vec{r})$  e a inclusão da contribuição da densidade de energia livre devida ao termo de interação<sup>[10,31]</sup>:



$$\gamma [\nabla \Psi(\vec{r}), T] \cong \frac{1}{2} D(T) [\nabla \Psi(\vec{r})]^2, \quad (2.43)$$

onde  $D(T) \cong cte > 0$  perto de  $T_C$ .

Combinando os termos principais, temos a densidade de energia livre de Landau dada por:

$$F_L \cong F_0(T) + \frac{1}{2} a_0 (T - T_C) \Psi^2(\vec{r}) + \frac{1}{4} C \Psi^4(\vec{r}) + \frac{1}{2} D [\nabla \Psi(\vec{r})]^2 \quad (2.44)$$

### 2.2.2.1.1 - Parâmetro de ordem em cristais líquidos

O parâmetro de ordem diferencia as fases de um cristal líquido e está diretamente ligado à estrutura e às propriedades de simetria da fase.

O parâmetro de ordem em qualquer problema de ordem-desordem tem sempre o valor 1 quando na fase perfeitamente ordenada e é nulo na fase completamente desordenada. Os valores intermediários descrevem o grau de ordenamento intermediário entre a fase isotrópica e a completamente ordenada, como pode ser observado na figura 2-10. A fase nemática apresenta maior ordem que a fase isotrópica, tendo assim um parâmetro de ordem maior que esta última.

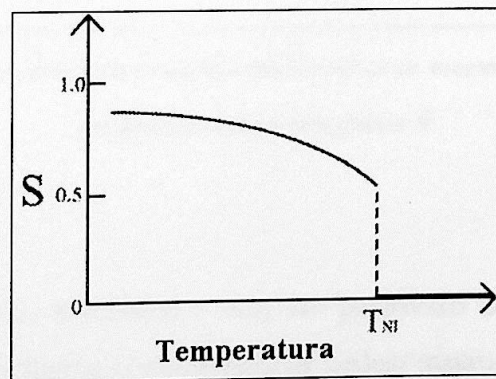


Figura 2-10: Parâmetro de ordem em função da temperatura ao longo de uma transição de fases nemática-isotrópica.  $T_{NI}$  representa a temperatura de transição da fase nemática para a fase isotrópica. Note que esta transição é de 1ª ordem (descontínua), havendo um salto no valor do parâmetro de ordem.

O parâmetro de ordem escalar microscópico para cristais líquidos <sup>[32]</sup> é dado por:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 (\hat{k} \cdot \hat{n}) (\hat{k} \cdot \hat{n}) - 1 \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (2.45)$$

onde, como mostrado na figura 2-11:

$\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$  são os versores ao longo dos eixos de simetria da micela ou molécula;

$\hat{k}$  é o versor ao longo do eixo maior;

$\theta$  é o ângulo entre o vetor diretor e o eixo maior de simetria de uma molécula;

$\langle \rangle$  é a média estatística sobre todo o “ensemble”.

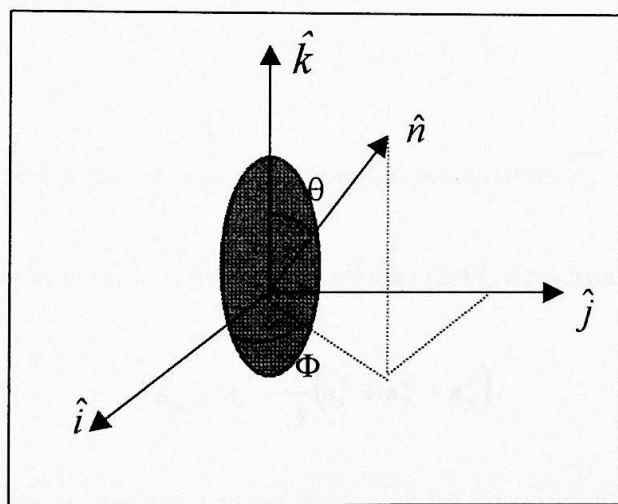


Figura 2-11: Esquema de uma micela ou molécula com seus eixos de simetria paralelos aos versores  $\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$  juntamente com o vetor diretor  $\hat{n}$ .

Experimentalmente, trabalhamos com um parâmetro de ordem macroscópico, que expressa uma resposta do volume. O parâmetro de ordem macroscópico pode ser construído levando-se em conta as anisotropias de propriedades físicas, tais como susceptibilidades magnética, elétrica e óptica. Por exemplo, para a descrição das transições de fase entre as fases nemáticas de um cristal líquido escolhe-se usualmente a parte anisotrópica da permissividade

elétrica como parâmetro de ordem. Esta escolha é particularmente justificada no caso de mesofases liotrópicas, dada a baixa birrefringência destes materiais ( $\approx 10^{-3}$ ). Este fato indica que as interações mútuas entre os campos de dipolo induzidos, devido à parte anisotrópica da susceptibilidade microscópica, podem ser desprezadas.

Seja  $\vec{\epsilon}$  o tensor susceptibilidade óptica (ou permissividade elétrica) diagonalizado. Define-se  $\overleftarrow{\epsilon}_R$  como:

$$\overleftarrow{\epsilon}_R = \frac{\vec{\epsilon}}{\epsilon_0}, \quad (2.46)$$

onde  $\epsilon_0$  refere-se ao vácuo. A parte anisotrópica do tensor  $\overleftarrow{\epsilon}_R$ ,  $\vec{\epsilon}_a$ , é escrita como:

$$\epsilon_{ai} = \epsilon_{Ri} - \frac{1}{3}(\epsilon_{R1} + \epsilon_{R2} + \epsilon_{R3}), \quad (2.47)$$

onde  $i = 1, 2, 3$  e  $\epsilon_{Ri}$  se refere ao elemento  $i$  da diagonal principal de  $\overleftarrow{\epsilon}_R$ .

Em termos dos índices de refração  $n_i$ , a relação (2.47) é rescrita como:

$$\epsilon_{ai} = n_i^2 - \frac{1}{3}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2). \quad (2.48)$$

No caso de cristais líquidos liotrópicos, como a birrefringência é baixa, isto é, utilizando as aproximações  $n_i + n_j = \frac{n_i}{2}$  e  $(n_i - n_j)^\alpha = 0$  para  $\alpha \geq 2$ , podemos escrever:

$$\begin{aligned} \epsilon_{a1} &= -\frac{4\bar{n}}{3} \left[ (n_2 - n_1) + \frac{(n_3 - n_2)}{2} \right] \\ \epsilon_{a2} &= \frac{2\bar{n}}{3} [(n_2 - n_1) - (n_3 - n_2)] \\ \epsilon_{a3} &= \frac{4\bar{n}}{3} \left[ \frac{(n_2 - n_1)}{2} + (n_3 - n_2) \right] \end{aligned} \quad (2.49)$$

onde  $\bar{n}$  é o índice de refração médio,  $n_i$  os índices de refração de um nemático ao longo das três direções ortogonais do espaço.

Obtido o tensor  $\vec{\varepsilon}_a$  podemos construir os invariantes simétricos  $\sigma_i$  para o desenvolvimento da energia livre de Landau:

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= Tr(\vec{\varepsilon}_a) = \varepsilon_{a1} + \varepsilon_{a2} + \varepsilon_{a3} = 0 \\ \sigma_2 &= \frac{2}{3} Tr(\vec{\varepsilon}_a)^2 = \frac{2}{3} (\varepsilon_{a1}^2 + \varepsilon_{a2}^2 + \varepsilon_{a3}^2) \\ \sigma_3 &= 4 det(\vec{\varepsilon}_a) = 4 \varepsilon_{a1} \varepsilon_{a2} \varepsilon_{a3}\end{aligned}\quad (2.50)$$

onde  $Tr \equiv$  traço do tensor;

$det \equiv$  determinante do tensor.

Na fase uniaxial discótica,  $N_D$ ,  $\varepsilon_{a1} = \varepsilon_{a2} < 0$ , implicando em  $\sigma_3 = \sigma_2^{3/2}$ ;

Na fase uniaxial calamítica,  $N_C$ ,  $\varepsilon_{a2} = \varepsilon_{a3} > 0$ , implicando em  $\sigma_3 = -\sigma_2^{3/2}$ ;

Na fase nemática biaxial,  $N_{Bx}$ ,  $-\sigma_2^{3/2} < \sigma_3 < \sigma_2^{3/2}$ .

Em termos dos invariantes de  $\vec{\varepsilon}_a$  a energia livre de Landau pode ser escrita como

$$F = a\sigma_2 + b\sigma_3 + \frac{1}{2}c\sigma_2^2 + d\sigma_2\sigma_3 + \frac{1}{2}e\sigma_3^2 \quad (2.51)$$

onde  $c$ ,  $d$  e  $e$  são constantes;  $a$  e  $b$ , em primeira aproximação, lineares em  $T$ . A minimização de  $F$ , levando-se em conta a dependência das constantes  $a$  e  $b$  com a temperatura, resulta numa dependência linear dos invariantes  $\sigma_2$  e  $\sigma_3$  com  $T$ .

Como o índice de refração é dado por

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\varepsilon\mu}{\varepsilon_0\mu_0}} \quad (2.52)$$

onde  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo;

$\mu_0$  é a permeabilidade do vácuo;

$\epsilon$  é a permissividade elétrica do meio;

$\mu$  é a permeabilidade do vácuo.

a birrefringência, dada por  $\Delta n = n_1 - n_2$ , sendo proporcional a  $\epsilon$ , passa a ser proporcional a nosso parâmetro de ordem físico.

Do ponto de vista experimental, a técnica óptica de conosopia laser para liotrópicos permite o acesso às birrefringências  $(n_2 - n_1)$  e  $(n_3 - n_2)$  de modo a tornar possível a cálculo dos invariantes  $\sigma_2$  e  $\sigma_3$ . No caso das fases  $N_D$  (sendo o eixo 1 definido pela direção do campo magnético que orienta a mesofase),  $n_3 > n_2 = n_1$ <sup>[14]</sup> e  $\sigma_3 = 3,26 (n_3 - n_2)^3$ . Para a fase  $N_C$ ,  $n_3 = n_2 > n_1$ <sup>[14]</sup> e  $\sigma_3 = -3,26 (n_2 - n_1)^3$ . Na fase  $N_{Bo}$ ,  $n_1 \neq n_2 \neq n_3$ <sup>[14]</sup>. No caso da microscopia óptica de luz polarizada com o compensador de Berek, temos acesso às birrefringências desde que possamos orientar o cristal líquido em geometria tanto planar como homeotrópica.

#### 2.2.2.1.2 - Especificidade dos cristais líquidos liotrópicos

No modelo usualmente aceito para termotrópicos<sup>[33]</sup>, essencialmente, qualquer tensor de "second rank" de traço nulo que expresse em média as propriedades moleculares da fase biaxial serviria como um parâmetro de ordem. Assim, utiliza-se o tensor

$$\overline{Q}_m = \overline{nn} - \overline{mm} \quad (2.53)$$

onde  $\vec{n}$  é um vetor unitário ao longo do eixo maior da molécula e  $\vec{m}$  é um vetor unitário normal ao plano da molécula<sup>[34]</sup>.

A média de  $\overline{Q}_m$  sobre todas as orientações moleculares,  $\overline{Q}_{av}$ , pode ser escrita como

$$\overline{Q}_{av} = U \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}r(\cos\theta + \sqrt{3}\sin\theta) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}r(\cos\theta - \sqrt{3}\sin\theta) & 0 \\ 0 & 0 & r\cos\theta \end{pmatrix} U^+ \quad (2.54)$$

onde  $U$  é uma matriz de rotação unitária e  $r$  e  $\theta$  têm, respectivamente, o significado do desvio em relação à configuração isotrópica e do desvio em relação à simetria uniaxial<sup>[B5]</sup>.

Os invariantes deste parâmetro de ordem são dados por

$$I_1 = \frac{2}{3} \text{Tr} \overline{Q}_{av}^2 = r^2 \quad \text{e} \quad I_2 = 4 \det \overline{Q}_{av} = r^3 \cos 3\theta \quad (2.55)$$

Em termos destes invariantes, podemos escrever o potencial termodinâmico

$$F_1(I_1, I_2) = a_1 I_1 + a_2 I_1^2 + a_3 I_1^3 + b_1 I_2 + b_2 I_2^2 + c_{12} I_1 I_2 + \dots \quad (2.56)$$

Da minimização de  $F_1(I_1, I_2)$  com respeito a  $I_1$  e  $I_2$  são encontradas as equações de estado do sistema e, então, das equações de superfícies de transição de 2ª ordem ( $N_D-N_{Bx}$  ou  $N_C-N_{Bx}$ ) podemos calcular o comportamento crítico do parâmetro de ordem na transição, considerando a usual dependência linear dos coeficientes com a temperatura crítica da transição.

O diagrama de fase teórico em função dos coeficientes  $a_1$  e  $b_1$ , figura 2-12, mostra a existência de apenas uma fase isotrópica e também a existência das três fases nemáticas que surgem de um ponto de Landau e têm suas linhas de transição de fase divergentes entre elas, o que está em desacordo com a realidade experimental, mostrada na figura 2-13.

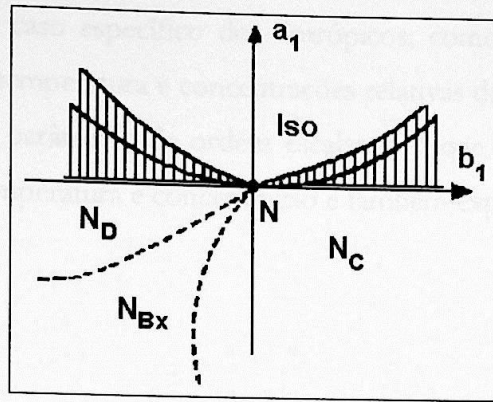


Figura 2-12: Diagrama de fase teórico em função dos coeficientes  $a_1$  e  $b_1$ .

A figura 2-13 mostra um diagrama de fase para um liotrópico em que há a presença de duas fases isotrópicas separadas pela região de existência das três fases nemáticas. Podemos notar também que as fases nemáticas surgem de um ponto de Landau, têm suas linhas de transição de fase divergindo um pouco entre elas, mas voltando a convergir para um segundo ponto de Landau em temperaturas mais baixas. Esta figura mostra também a mudança de anisotropia das micelas ao longo do diagrama de fase, em função da temperatura e da concentração dos componentes da amostra.

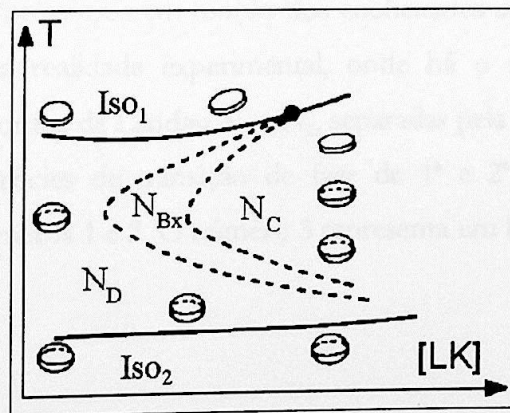


Figura 2-13: Diagrama de fase experimental usual para um liotrópico que apresenta as três fases nemáticas.

Desta forma, no caso específico dos liotrópicos, como as micelas modificam sua anisometria em função da temperatura e concentrações relativas dos constituintes, é necessária a introdução de um novo parâmetro de ordem escalar  $\tau$  <sup>[19]</sup> que representa a distribuição da forma micelar para cada temperatura e concentração e também expressa a mudança no volume das micelas:

$$\tau = \frac{n_B - n_S}{n_B + n_S} \quad (2.57)$$

onde:  $n_B$  é o n° de micelas predominantemente biaxiais por unidade de volume;

$n_S$  é o n° de micelas predominantemente esféricas por unidade de volume.

O potencial termodinâmico de misturas liotrópicas <sup>[33]</sup> que apresentam as três fases nemáticas pode agora ser escrito como função de três invariantes do parâmetro de ordem

$$I_1 = r^2 + \tau^2, \quad I_2 = I_2, \quad I_3 = \tau \quad (2.58)$$

como

$$F_2(I_1, I_2, I_3) = a_1 I_1 + a_2 I_1^2 + b_1 I_2 + b_2 I_2^2 + c_1 I_3 + c_2 I_3^2 \quad (2.59)$$

O diagrama de fase teórico em função dos coeficientes  $a_1$ ,  $b_1$  e  $c_1$ , figura 2-14, mostra uma concordância com a realidade experimental, onde há o surgimento das duas fases isotrópicas, com os dois pontos de Landau  $N_1$  e  $N_2$ , separadas pela região de existência das três fases nemáticas. As superfícies de transição de fase de 1ª e 2ª ordem são caracterizadas, respectivamente, pelos números 1 e 2. O número 3 representa um limite de estabilidade.

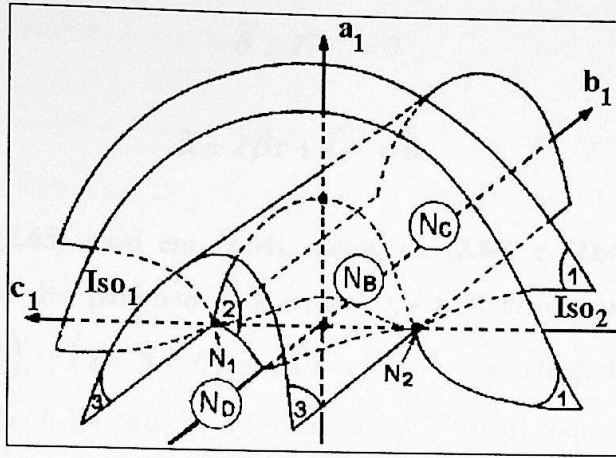


Figura 2-14: Diagrama de fase teórico em função dos coeficientes  $a_1$ ,  $b_1$  e  $c_1$ .

A equação 2-66 rescrita em função das variáveis  $r$ ,  $\theta$  e  $\tau$  é equivalente a

$$F(r, \theta, \tau) = \tilde{\alpha}\tau + \tilde{\beta}\tau^2 + \tilde{\gamma}r^2 + \tilde{\delta}r^3 \cos(3\theta) + \tilde{\mu}r^4 + \tilde{\nu}r^6 \cos^2(3\theta) + \tilde{\lambda}r^2\tau + \dots \quad (2.60)$$

onde  $\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}, \tilde{\gamma}, \tilde{\delta}, \tilde{\mu}, \tilde{\nu}, \tilde{\lambda}$  são coeficientes fenomenológicos dependentes do número  $n_0$  de micelas por unidade de volume. A minimização de  $F$  em relação a  $r$ ,  $\theta$  e  $\tau$  dá as equações de estado do sistema

$$\frac{\partial F(r, \theta, \tau)}{\partial r} = 2\tilde{\gamma} + 3\tilde{\delta}r \cos 3\theta + 4\tilde{\mu}r^2 + 6\tilde{\nu}r^4 \cos^2 3\theta + 2\tilde{\lambda}r\tau = 0 \quad (2.61)$$

$$\frac{\partial F(r, \theta, \tau)}{\partial \theta} = -\tilde{\delta} - 2\tilde{\nu}r^3 \cos 3\theta = 0 \quad (2.62)$$

$$\frac{\partial F(r, \theta, \tau)}{\partial \tau} = \tilde{\alpha} + 2\tilde{\beta}\tau + \tilde{\lambda}r^2 = 0 \quad (2.63)$$

Impondo a condição de contorno da fase biaxial ( $\cos 3\theta = \pm 1$ ), temos

$$2\tilde{\gamma} \pm 3\tilde{\delta}r + 4\tilde{\mu}r^2 + 6\tilde{\nu}r^4 + 2\tilde{\lambda}r\tau = 0 \quad (2.64)$$

$$-\tilde{\delta} \pm 2\tilde{\nu}r^3 = 0 \quad (2.65)$$

$$\tilde{\alpha} + 2\tilde{\beta}\tau + \tilde{\lambda}r^2 = 0 \quad (2.66)$$

A equação (2.65) recai em (2.64), assim, de (2.64) e (2.66) podemos calcular o comportamento crítico dos parâmetros de ordem  $\tau$ ,  $r$  e  $(r, \theta)$  na transição  $N_D-N_{B\infty}$  nas três direções,  $\tilde{\alpha}(\tilde{\gamma} = \tilde{\delta} = 0)$ ,  $\tilde{\gamma}(\tilde{\alpha} = \tilde{\delta} = 0)$  e  $\tilde{\delta}(\tilde{\alpha} = \tilde{\gamma} = 0)$ , considerando a dependência linear destes coeficientes com  $(T-T_C)$  onde  $T_C$  é a temperatura crítica da transição:

$$\begin{aligned} \tau &\approx -\frac{\tilde{\alpha}}{2\tilde{\beta}} = \tau_0(T_C - T) \\ r &\approx \left(-\frac{\tilde{\gamma}}{2\tilde{\mu}}\right)^{1/2} = a_0(T_C - T)^{1/2} \\ r_\theta &\approx \left(-\frac{\tilde{\delta}}{2\tilde{\nu}}\right)^{1/3} = b_0(T_C - T)^{1/3} \end{aligned} \quad (2.67)$$

onde  $\tau_0$ ,  $a_0$  e  $b_0$  são constantes positivas.

Para um dado caminho termodinâmico correspondendo à curva na superfície de transição  $N_D-N_{B\infty}$  o valor crítico do expoente  $\beta$  refletirá a influência mútua das variáveis  $r$ ,  $\theta$  e  $\tau$  e portanto tomará valores entre estes três números: 1, 1/2 e 1/3 [6].

### 2.2.2.2 - O Modelo XY

A Hamiltoniana para o modelo de Heisenberg anisotrópico é da forma

$$\mathcal{H} = -(4S^2)^{-1} \sum_{\vec{r}, \vec{r}'} [J_{\vec{r}-\vec{r}'}^\perp (S_{\vec{r}}^x S_{\vec{r}'}^x + S_{\vec{r}}^y S_{\vec{r}'}^y) + J_{\vec{r}-\vec{r}'}^{\parallel} S_{\vec{r}}^z S_{\vec{r}'}^z] - S^{-1} \sum_{\vec{r}} (m_\perp H_x S_{\vec{r}}^x + m_\parallel H_z S_{\vec{r}}^z) \quad (2.68)$$

onde:  $S_{\vec{r}}^i$  é a componente  $i$  da matriz cartesiana do spin para um sítio  $\vec{r}$  ;

$H^x$  e  $H^z$  são campos externos;

$J^\perp$  e  $J^\parallel$  são constantes de acoplamento spin-spin;

$m_\perp$  e  $m_\parallel$  são constantes de acoplamento spin-campo;

A somatória está restrita aos primeiros vizinhos.

O modelo admite dois tipos de anisotropia. Se  $J$  depende da interação do vetor  $\vec{r} - \vec{r}'$  o modelo tem anisotropia de rede, se  $J^{\perp} \neq J^{\parallel}$  o modelo tem anisotropia no espaço de spin.

Três casos especiais são de particular interesse porque são obtidos com relativa simplicidade:

- $J^{\perp} = 0$ : Modelo de Ising;
- $J^{\perp} = J^{\parallel}$ : Modelo isotrópico de Heisenberg;
- $J^{\parallel} = 0$ : Modelo XY.

No Modelo XY, como nos de Ising, Heisenberg e Modelo Esférico, acredita-se que há uma transição de fases, em três dimensões, para uma fase mais ordenada a temperaturas suficientemente baixas. Com a forma da Hamiltoniana, o operador parâmetro de ordem natural é a magnetização perpendicular no plano XY:

$$M^x = m_{\perp} S^{-1} \sum_{\vec{r}} S_{\vec{r}}^x \quad (2.69)$$

Acima da temperatura crítica  $T_c$ , o valor médio térmico para a magnetização desaparece,  $\langle M^x \rangle = 0$ ,  $\sigma$  são as matrizes de Pauli. Perto de  $T_c$  as flutuações de  $M^x$  são grandes.

O Modelo XY difere dos outros três porque o parâmetro de ordem do modelo XY não comuta com a Hamiltoniana de interação, o que significa que  $M_x$  e  $H_0$  não são simultaneamente observáveis e o estado de equilíbrio não consiste no estado no qual os spins estão alinhados no plano  $xy$ . Dinamicamente significa que o decaimento do parâmetro de ordem para o equilíbrio pode ser estudado.

Para o modelo de Ising bidimensional, Peierls (1936)<sup>[37]</sup> provou a existência de uma fase ordenada à baixa temperatura. Para o modelo de Heisenberg não foi tão simples. Alguns trabalhos evidenciavam a existência da transição e outros não. Até que Mermin e Wagner (1966)<sup>[38]</sup> provaram que para modelos bidimensionais não podem existir estados de ordem de longo alcance para temperatura diferente de zero. Porém, Stanley e Kaplan (1966)<sup>[39]</sup> mostraram que é possível existir uma fase de temperatura baixa sem ordem de longo alcance, mas com correlação spin-spin suficientemente atenuada que possibilita a susceptibilidade ir para o infinito.

O modelo XY é um caso especial do modelo quântico de fluido de rede, o modelo XY clássico em 3 dimensões foi estudado pelo método de desenvolvimento em séries exatas<sup>[40]</sup>, e o modelo planar clássico só foi estudado em duas dimensões. O modelo XY também pode ser estudado pela técnica de grupo de renormalização<sup>[40]</sup>.

Há uma forte evidência de que os expoentes críticos para uma dada Hamiltoniana de interação depende de  $d$ , a dimensionalidade da rede, e também depende de  $D$ , a dimensionalidade do parâmetro de ordem. Por  $D$  entendemos o número de números reais necessários para especificar completamente o parâmetro de ordem.

Esta dependência levou à uma hipótese de Universalidade (Kadanoff, 1970): “Todo sistema de mesma dimensionalidade de rede  $d$ , dimensionalidade do parâmetro de ordem  $D$  e alcance da região de interação  $\sigma$ , pode ser descrito na região crítica por uma equação de estado da mesma forma”. Na região crítica as equações de estado do sistema de uma mesma “classe universal” irão diferir somente nos valores de seus coeficientes e não nos valores de seus expoentes.

## TÉCNICAS, ARRANJOS EXPERIMENTAIS E AMOSTRAS ESTUDADAS

### 3.1 – Microscopia óptica de luz polarizada e seu arranjo experimental

A microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) consiste em observar um filme fino de cristal líquido entre polarizadores lineares cruzados através de um microscópio óptico. Esta técnica é muito utilizada para a identificação de fases líquido cristalinas através de observação de texturas<sup>[41]</sup>. Em nosso trabalho, utilizamos esta técnica também para medidas de birrefringência óptica em função da temperatura.

Utilizamos um microscópio Leitz (orthoplan-pol) como o mostrado na figura 3-01, com objetiva de 32 X.

As amostras de cristal líquido foram encapsuladas em “microslides” (Vitro Dynamics Inc.) de vidro borossilicato, de seção transversal retangular com 100  $\mu\text{m}$  de espessura e 1 mm de largura, com comprimento de cerca de 1,5 cm. Após colocarmos o cristal no interior do “microslide”, este tinha suas extremidades seladas com Parafilm M (Sigma Chemical Co.) para evitar evaporação de algum constituinte da amostra. O “microslide” devidamente selado era então acondicionado numa placa de cobre entre ímãs, com um campo de aproximadamente 100 G, e levado para dentro de um dispositivo para controle de temperatura (HS1-I da INSTEC Corp.), posicionado sobre a platina giratória (fig. 3-01-12) e mostrado em detalhes na figura 3-02.

Neste dispositivo para controle de temperatura a refrigeração é feita através da circulação de água por um tubo de cobre. A temperatura desta água pode ser controlada com uma incerteza de 1°C. O aquecimento é feito através de uma resistência elétrica cujo controle da tensão de entrada é automatizado. Assim, deixamos a temperatura da água um pouco abaixo da temperatura desejada e controlamos a temperatura na amostra através de um “software”. O sensor de temperatura fica fixo na base de cobre, sobre a qual é colocado o “microslide”. Esta base fica dentro de um dispositivo de alumínio, o qual recebe ainda um

revestimento de teflon. Entre a amostra e o alumínio, e entre o alumínio e o teflon, há duas câmaras de ar para um melhor isolamento térmico. Esta montagem permite um controle da temperatura da amostra com uma precisão de 0,01 °C.

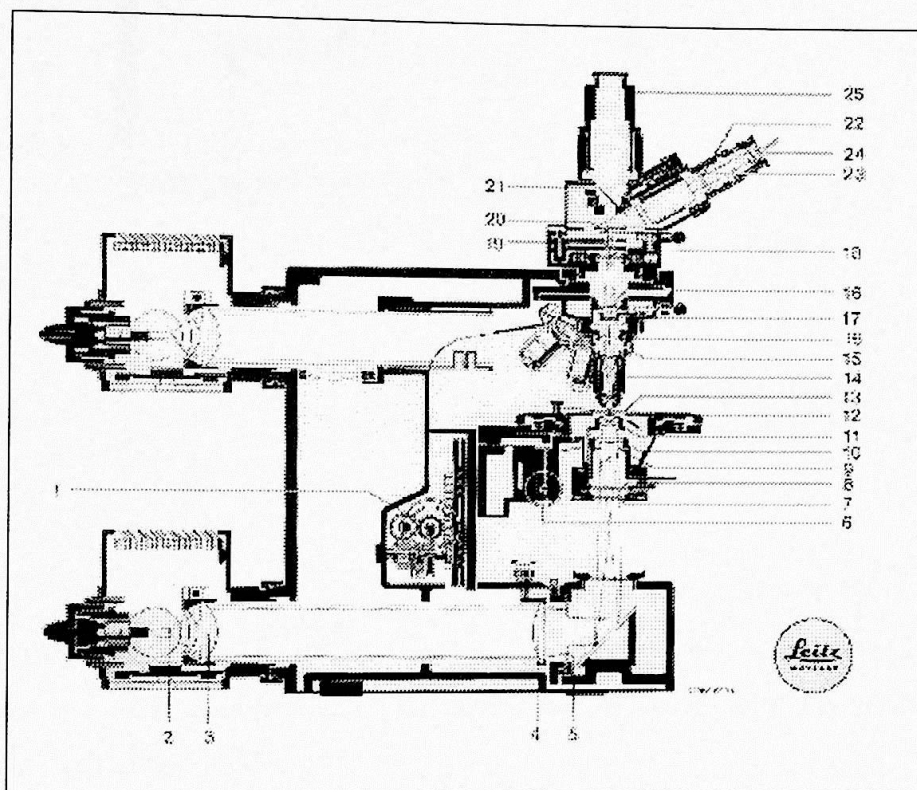


Figura 3-01: Vista seccionada de um microscópio de investigação ORTHOPLAN-POL:

**Legenda:**

**Sistema de iluminação**

- 1-Engrenagem de precisão que atua sobre a altura da platina
- 2-Filamento da lâmpada de baixa tensão
- 3-Coletor
- 4-Lente
- 5-Diafragma de campo luminoso
- 6-Deslocamento vertical do condensador
- 7-Polarizador
- 8-Placa de  $\lambda/4$  para polarização circular
- 9-Diafragma de abertura do condensador
- 10-Lente do condensador
- 11-Cabeçal do compensador
- 12-Platina giratória
- 13-Preparação

**Sistema de observação**

- 14-Objetiva
- 15-Porta-objetivas giratória
- 16-Lentes do tubo
- 17-Lente adicional para conoscopia de pequenos grãos
- 18-Analisador
- 19-Lente de BERTRAND
- 20-Diafragma de orifício para conoscopia de pequenos grãos
- 21-Prisma de desvio para observação binocular
- 22-Lente para o campo da ocular
- 23-Plano da imagem intermediária, com retículo
- 24-Lente ajustável da ocular
- 25-Tubulação para micrografia, projeção, oculares superpostas ou microfotografia.

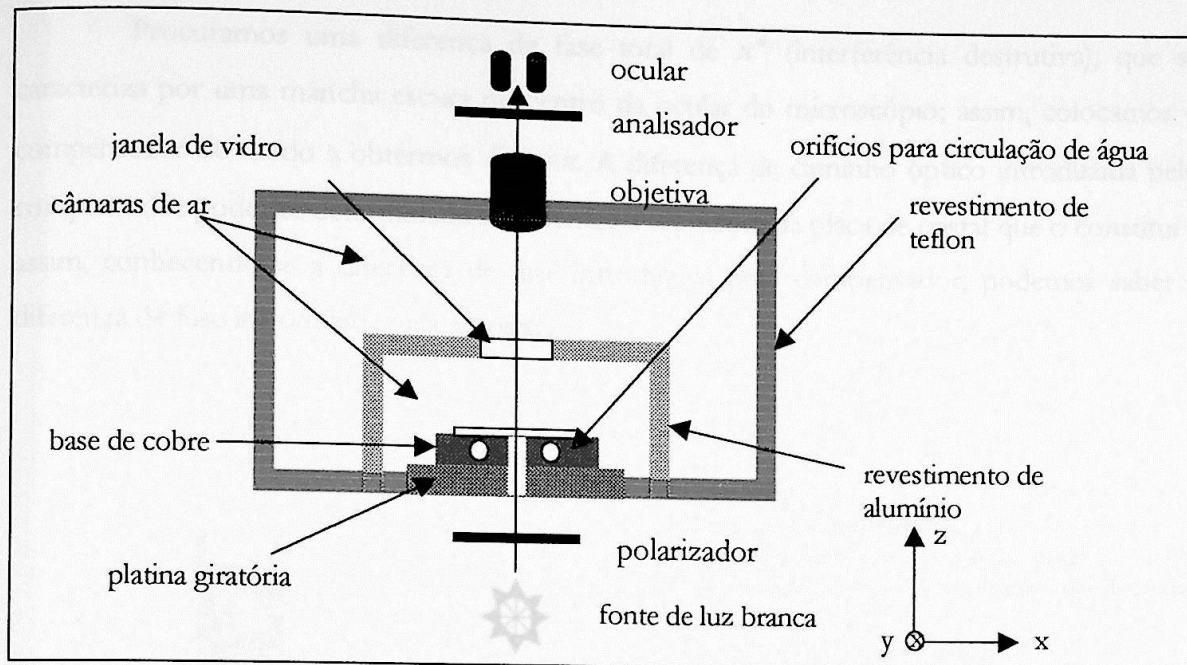


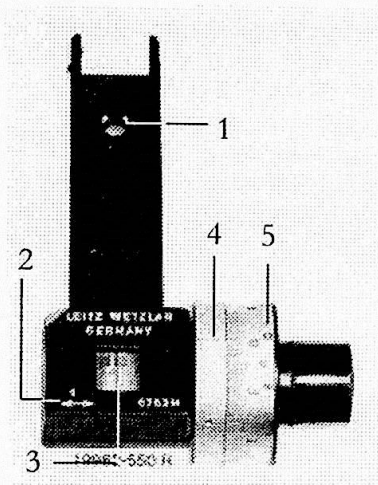
Figura 3-02: Detalhe do dispositivo para controle de temperatura na amostra.

Utilizamos luz branca ( $\bar{\lambda}_0 = 546,1 \text{ nm}$ ), entre polarizadores cruzados ( $90^\circ$ ). A amostra foi posicionada de maneira a termos seu plano óptico a  $45^\circ$  do polarizador (e também do analisador) e a diferença de caminho óptico foi medida através do compensador de Berek (Leitz Tilting Compensator B).

### 3.2 - O compensador de Berek

O compensador de Berek é um dispositivo óptico que pode imprimir um retardo de fase conhecido em uma onda, sendo por isto um instrumento muito útil em medidas de birrefringência óptica. Ele é utilizado para se compensar a diferença de fase provocada pela amostra de cristal líquido, quando a luz passa por ela. Desta forma, quando a luz chega até o observador está com uma diferença de fase total obtida pelo produto das matrizes de Jones <sup>[20]</sup> dos diferentes componentes ópticos.

Procuramos uma diferença de fase total de  $\pi^*$  (interferência destrutiva), que se caracteriza por uma mancha escura no centro da ocular do microscópio; assim, colocamos o compensador de modo a obtermos  $\delta_{total} = \pi$ . A diferença de caminho óptico introduzida pelo compensador pode ser determinada se sabemos a espessura da placa de cristal que o constitui e assim, conhecendo-se a diferença de fase introduzida pelo compensador, podemos saber a diferença de fase introduzida pela amostra.



#### LEGENDA:

- 1- Disco do compensador;
- 2- Direção principal de vibração do disco;
- 3- Janela para leitura de inclinação do disco em intervalos de  $10^\circ$ ;
- 4- Linha para leitura de escala;
- 5- Tambor para girar o disco do compensador. Permite a leitura do ângulo de inclinação em graus e frações de graus.

Figura 3-03: Compensador de Berek.

O compensador de Berek, mostrado na figura 3-03, é formado basicamente por um disco de cristal birrefringente, o fluoreto de magnésio ( $MgF_2$ ) com 1,52 mm de espessura, colocado perpendicularmente ao eixo óptico da amostra. Ao girarmos a placa de cristal, variamos a espessura da camada atravessada, de modo a podermos estabelecer

\* Condição de interferência destrutiva:  $\Lambda = \lambda_0/2 \Rightarrow \delta = \pi$ ;

Condição de interferência construtiva:  $\Lambda = \lambda_0 \Rightarrow \delta = 2\pi$ .

continuamente qualquer retardo até o máximo do compensador, que neste caso é 2800 nm. Para a realização das medidas, o cristal líquido deve estar posicionado com o eixo de maior índice de refração a 90° do eixo  $\gamma$  do compensador, e uma variação na inclinação do disco será feita até a condição de interferência destrutiva. Para melhorar a qualidade das medidas é aconselhável se inclinar o disco para ambos os lados e assim o retardo será obtido pela soma dos dois ângulos encontrados (2i), um de cada lado. As medidas serão ainda melhores se estabelecermos posições de compensação em luz monocromática (filtro de interferência) e se utilizarmos valores médios de várias medições.

Quando este disco é girado ao redor de um eixo que passa por seu plano é produzida uma diferença de caminho óptico que pode ser relacionada com o ângulo de giro através da relação<sup>[42]</sup>

$$A_{\text{compensador}} = d_c n_o \left( \sqrt{1 - \frac{\text{sen}^2 i}{n_e^2}} - \sqrt{1 - \frac{\text{sen}^2 i}{n_o^2}} \right) \quad (3-01)$$

onde  $A_{\text{compensador}}$  é a diferença de caminho óptico introduzida pelo compensador;

$d_c$  é a espessura do disco de fluoreto de magnésio do compensador;

$i$  é o ângulo de giro do disco;

$n_o$  é o índice de refração do fluoreto de magnésio para o raio ordinário;

$n_e$  é o índice de refração do fluoreto de magnésio para o raio extraordinário.

Para medidas feitas com luz branca ( $\bar{\lambda}_0 = 546,1 \text{ nm}$ )  $n_e = 1,39043$  e  $n_o = 1,37859$ .

Desta forma, já com a diferença de caminho óptico em mãos, basta utilizarmos a relação

$$\Delta n = \frac{A_{\text{amostra}}}{d_a} \quad (3-02)$$

onde  $A_{amostra}$  é obtido por meio do cálculo do produto das matrizes de Jones e se encontra tabelado (em função de  $2\lambda$ ) para o compensador utilizado neste trabalho;

$d_a$  é a espessura da amostra de cristal líquido;

$\Delta n$  é a birrefringência da amostra.

### 3.3 – Procedimento experimental

Como já visto no Capítulo 2, podemos associar a birrefringência ao parâmetro de ordem; desta forma, medimos a birrefringência da amostra em função da temperatura.

Com a técnica utilizada (MOLP com compensador de Berek) o que medimos de fato é o ângulo de giro do cristal do compensador, através do qual encontramos a diferença de caminho óptico e então calculamos a birrefringência da amostra (eq. 3-03).

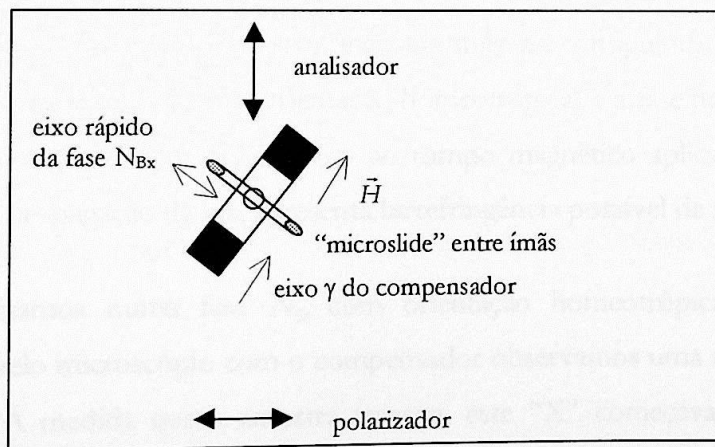


Figura 3-04: Amostra posicionada a  $45^\circ$  entre o polarizador e o analisador. Desenho planejado; na realidade, o polarizador, a amostra e o analisador estão posicionados um sobre o outro, nesta ordem.

Assim que o "microslide" é colocado no microscópio, realizamos uma varredura de temperaturas, a fim de verificarmos se há a transição de fase de interesse. Esta varredura

é feita primeiramente aumentando a temperatura da amostra até aproximadamente 45°C, temperatura provável de encontrarmos uma fase isotrópica, e depois baixando a temperatura até aproximadamente 15°C. Em caso afirmativo, fixamos a temperatura um pouco abaixo (até 2°C) da temperatura crítica ( $T_C$ ) e então aumentamos a temperatura pouco a pouco até a transição de fase — quanto mais nos aproximamos de  $T_C$ , menor é o incremento na temperatura. Com nosso arranjo experimental, o menor incremento que conseguimos controlar é de 0,01°C. Entre cada variação da temperatura, esperamos 15 min para garantirmos a estabilização da temperatura da amostra.

Como as amostras são dopadas com ferrofluido, aplicamos um campo magnético ( $\approx 100G$ ), como mostrado na figura 3-04, a fim de obtermos uma melhor orientação. Outro fator que auxilia a orientação das amostras é o choque térmico durante a varredura de temperaturas citada no parágrafo anterior. É muito importante se obter uma boa orientação antes de se iniciar as medidas, pois se isto não ocorrer a amostra se desorienta totalmente quando nos aproximamos de  $T_C$ .

Nosso interesse está na transição nemática uniaxial discótica para nemática biaxial. A fase nemática uniaxial discótica tem birrefringência nula na configuração em que  $\vec{n}$  é paralelo à direção de propagação da luz (orientação homeotrópica) e a fase nemática biaxial, com um dos diretores orientado paralelamente ao campo magnético aplicado, e o outro paralelo à direção de propagação da luz, apresenta birrefringência possível de ser medida.

Quando estamos numa fase  $N_D$  com orientação homeotrópica ou pseudo-isotrópica, olhando pelo microscópio com o compensador observamos uma mancha escura em forma de "X". À medida que a amostra transita, este "X" começava a se separar, vagarosamente, caracterizando a fase biaxial, como na figura 3-05.

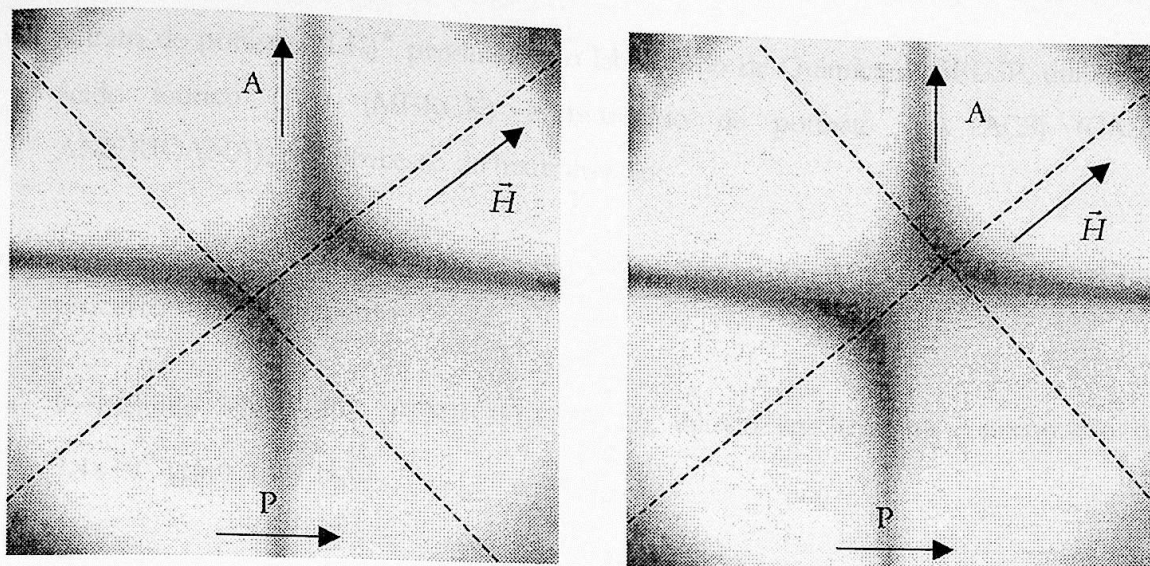


Figura 3-05: Fase biaxial vista no microscópio óptico de luz polarizada entre polarizadores cruzados a 90°.

As linhas tracejas são da ocular do microscópio.  $\vec{H}$ , P e A representam, respectivamente, as direções do campo magnético aplicado, do polarizador e do analisador. As medidas consistem em centralizarmos com o compensador as duas metades do “X”, uma de cada vez, e medirmos o ângulo para cada lado ( $i$ ) e computarmos a soma de ambos ( $2i$ ). Em cada temperatura, repetimos quatro vezes este procedimento e tiramos uma média desta soma de ângulos ( $\overline{2i}$ ). Este último valor é então colocado num micro computador que através de um programa\* fornece o valor da diferença de caminho óptico da amostra.

Para a espessura do “microslide” utilizamos sempre o valor nominal (100  $\mu\text{m}$ ) e a incerteza fornecida pelo fabricante (10 %).

### 3.4 - Amostras estudadas

Utilizamos para a confecção das amostras liotrópicas:

- água destilada e deionizada do laboratório de Química do IFUSP;

\* No apêndice 2 apresentamos o programa computacional utilizado para o cálculo da diferença de caminho óptico.

- laurato de potássio (LK)\* produzido no laboratório de Química do IFUSP, utilizando ácido láurico (PA) (MERCK) e hidróxido de potássio (PA ACS) (CASA AMERICANA), por processo de neutralização;
- 1-decanol (DeOH)\* (FLUKA), repurificado no laboratório de Química do IFUSP por processo de congelamento;
- Ferrofluido EMG 607 (FERROFLUIDICS), diluído em água na concentração de  $7,4 \times 10^{14}$  grãos / ml H<sub>2</sub>O.

O primeiro passo na preparação das amostras era a limpeza do tubo de vidro com tampa de rosca onde a amostra seria acondicionada. Os tubos de vidro eram previamente lavados com água corrente e detergente, acetona, álcool, água corrente e água bidestilada, nesta ordem; após a lavagem, os tubos eram secos em uma estufa até a completa secagem e as tampas, por serem de plástico, eram secas em local limpo e aquecido.

Para o preparo das amostras realizamos a pesagem do material em balança analítica, já pesando o material dentro do tubo de ensaio onde a amostra ficaria depois acondicionada. A pesagem era iniciada pelo laurato de potássio, em seguida o 1-decanol, a água e por fim o ferrofluido, com uma incerteza de 0,01 %. Após a mistura dos componentes, o tubo era selado com Parafilm M (Sigma Chemical Co.) e era então agitado em um agitador (Vortex) e então centrifugado a fim de eliminarmos todas as bolhas provenientes da agitação. O ferrofluido foi utilizado numa quantidade acima de uma concentração crítica<sup>[43]</sup> (aproximadamente 0,1 µl de ferrofluido para 1 ml de cristal líquido) para facilitar a orientação da amostra com a aplicação de um pequeno campo magnético (aproximadamente 100 G). Após a centrifugação, as amostras descansaram no laboratório onde se realizam as medidas, local este com temperatura e umidade do ar controlados, por aproximadamente dois dias.

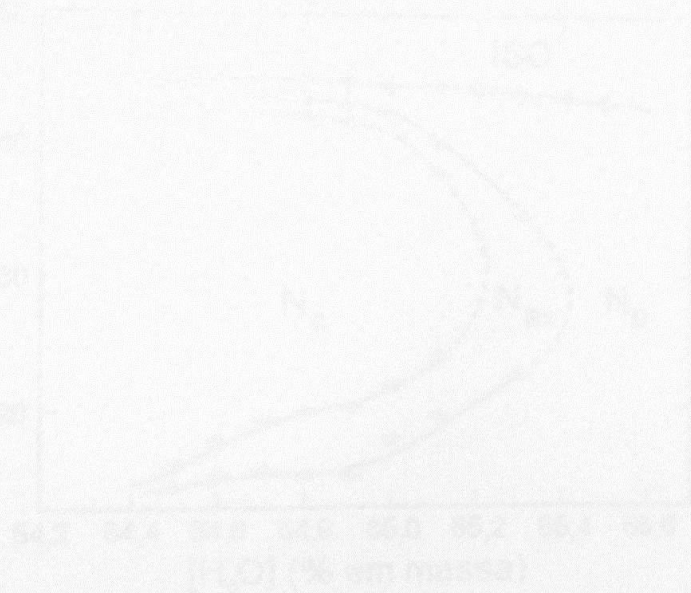
Mantivemos fixa a concentração de massa do 1-decanol em 7,10 % em massa e variamos as concentrações da água e do laurato de potássio num intervalo onde pudessem

---

\* Fórmulas moleculares no apêndice 3.

ser encontradas transições de fases nemática uniaxial discótica para nemática biaxial, o que correspondeu ao intervalo de 64,50 % a 65,31 % em massa de água\*.

As medidas foram realizadas em amostras com "tempo de vida" entre 2 a 4 dias.



\* No apêndice 4 apresentamos uma tabela com as concentrações de todas as amostras utilizadas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 4-01 mostra o diagrama de fases experimental da mistura de LK/DeOH/H<sub>2</sub>O, onde fixamos a concentração do 1-decanol em 7,10 % em massa e variamos as concentrações do laurato de potássio e da água. Para cada concentração, variamos a temperatura, fazendo o levantamento das fases existentes.

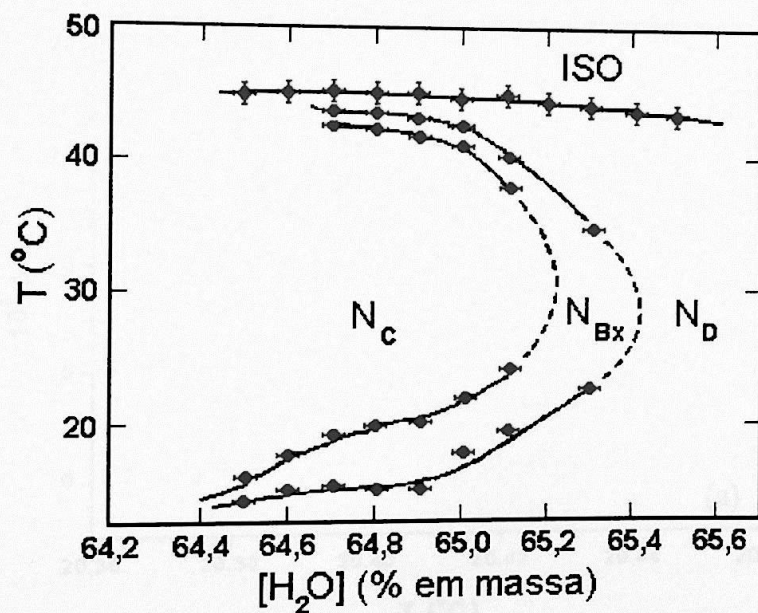


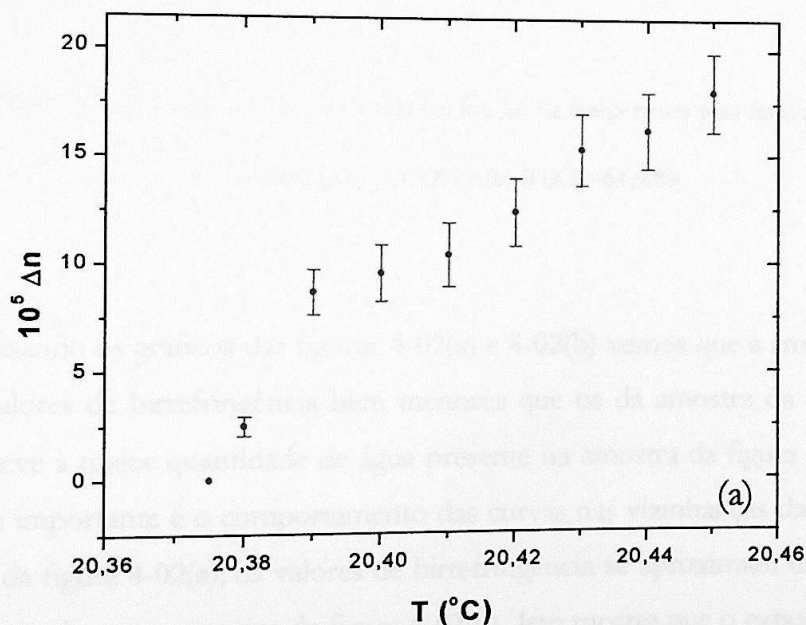
Figura 4-01: Diagrama de fases experimental feito a partir de dez amostras, correspondendo a um aumento da concentração de água de 64,50 % a 65,31 % em massa. As linhas cheias e tracejadas são apenas um guia para os olhos.

Na região investigada (temperaturas entre 15°C e 50°C e concentrações de água entre 64,2 % e 65,5 % em massa), encontramos as três fases nemáticas e também a fase

isotrópica (ISO) em altas temperaturas ( $\approx 45^\circ\text{C}$ ). A partir de  $[\text{H}_2\text{O}] = 64,70\%$  em massa houve o surgimento da fase biaxial reentrante.

Efetuamos as medidas de diferenças de caminhos ópticos na região do diagrama de fases onde havia transição de fases nemática-discótica para a nemática-biaxial com o aumento da temperatura. Utilizando a equação (3.02), que relaciona a diferença de caminho óptico com a birrefringência, construímos gráficos de birrefringência em função da temperatura\*.

Na figura 4-02 apresentamos dois gráficos típicos da birrefringência em função da temperatura para duas dentre nossas amostras.



\* No apêndice 5 apresentamos gráficos de birrefringência em função da temperatura para cada uma das amostras utilizadas.

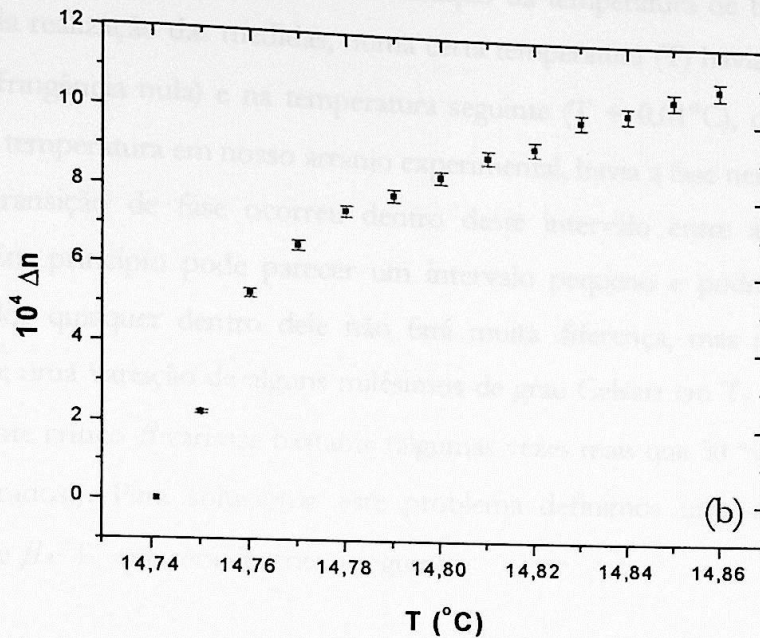


Figura 4-02: Gráficos típicos da birrefringência em função da temperatura para duas amostras.

(a) [H<sub>2</sub>O]=64,90% e (b) [H<sub>2</sub>O]=64,60%

Analisando os gráficos das figuras 4-02(a) e 4-02(b) vemos que a amostra da figura 4-02(a) tem valores de birrefringência bem menores que os da amostra da figura 4-02(b). Este fato se deve à maior quantidade de água presente na amostra da figura 4-02(a). Mas a diferença mais importante é o comportamento das curvas nas vizinhanças da transição  $N_D-N_{Bx}$ ; na curva da figura 4-02(a), os valores de birrefringência se aproximam de zero de uma forma mais suave do que a amostra da figura 4-02(b). Isto mostra que o expoente crítico do parâmetro de ordem depende da localização da fase no diagrama de fases.

#### 4.1 - Determinação de $T_c$ e $\beta$

Para a determinação da temperatura de transição  $N_D-N_{Bx}$  ( $T_c$ ) e do expoente crítico  $\beta$  utilizamos o Método dos Mínimos Quadrados fazendo um ajuste a dois parâmetros ( $T_c$  e  $\beta$ ).

Um fator bastante crítico é a determinação da temperatura de transição  $N_D-N_{Bx}$  ( $T_c$ ). Quando da realização das medidas, numa certa temperatura ( $T$ ) havia a fase nemática discótica (birrefringência nula) e na temperatura seguinte ( $T + 0,01^\circ\text{C}$ ), que era o menor incremento em temperatura em nosso arranjo experimental, havia a fase nemática biaxial, de modo que a transição de fase ocorreu dentro deste intervalo entre as duas medidas consecutivas. Em princípio pode parecer um intervalo pequeno e podemos pensar que estimar um valor qualquer dentro dele não fará muita diferença, mas não foi isto que ocorreu de fato; uma variação de alguns milésimos de grau Celsius em  $T_c$  fazia com que o valor do expoente crítico  $\beta$  variasse bastante (algumas vezes mais que 50 % de variação nos valores encontrados!). Para solucionar este problema definimos uma estratégia para a determinação de  $\beta$  e  $T_c$  que será descrita a seguir.

A equação (4-01) exprime a relação do expoente  $\beta$  com a temperatura. Desta forma, o expoente  $\beta$  está associado ao coeficiente angular de um gráfico dilogarítmico da birrefringência em função da temperatura reduzida:

$$\Delta n \propto (T - T_c)^\beta \quad (4-01)$$

portanto,

$$\log(\Delta n) = \beta \log(T - T_c) + \text{constante} \quad (4-02)$$

Assim, a função ajustada foi uma função linear do tipo

$$y = ax + b \quad (4-03)$$

onde:

$$x = \log(T - T_c) \quad \text{e} \quad \sigma_x = \frac{\sigma T}{T \log(T_c)} + \frac{\log(T)}{\log(T_c)^2} \sigma T_c; \quad (4-04)$$

$$y = \log(\Delta n) \quad \text{e} \quad \sigma_y = \frac{\sigma \Delta n}{\Delta n}; \quad (4-05)$$

e

$$\sigma = \sqrt{\sigma_y^2 + (\alpha \sigma_x)^2} \quad (4-06)$$

que é a incerteza transferida para o eixo das ordenadas, onde  $\alpha$  é o coeficiente angular de uma reta estimada e foi adotado o valor  $\alpha = 0,5^*$ .

As incertezas utilizadas acima são dadas por:

$$\sigma_T = 5 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}$$

é a incerteza nas medidas de temperatura e corresponde à metade do passo utilizado;

$$\sigma_{T_C} = 5 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}$$

é a incerteza na estimativa da temperatura crítica e corresponde à metade da diferença entre  $T_C$ 's consecutivos;

$$\sigma_d = 10^{-1} \text{ d}$$

é a incerteza na espessura do "microslide", fornecida pelo fabricante;

$$\sigma_\Lambda = 2 \times 10^{-2} \text{ } \Lambda$$

é a incerteza nas medidas de diferença de caminho óptico e foi estimada em 2 % do valor da medida;

$$\sigma_{\Delta n} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_\Lambda}{d}\right)^2 + \left(\frac{\Lambda \sigma_d}{d^2}\right)^2}$$

---

\* O valor  $\alpha=0,5$  foi adotado supondo haver um comportamento que seguisse campo médio; esta escolha foi absolutamente arbitrária e só influenciou valores de incertezas que, como veremos adiante, não foram utilizados.

é a incerteza associada à birrefringência, calculada através de fórmulas básicas de propagação de erro.

Inicialmente tomamos um valor de  $T_c$  entre a última temperatura onde foi observada a fase  $N_D$  e a primeira onde foi observada a fase  $N_B$ . Em seguida, ajustamos a função definida na equação (4-03) aos pontos experimentais utilizando um ajuste polinomial de 1º grau feito no “software” *Mathcad 5.0 Plus* e determinamos  $\beta$ . Em seguida, calculamos o “fator de qualidade” definido a seguir

$$\text{“fator de qualidade”} = \frac{\sum_{i=1}^{np} (F(x_i) - y(x_i))^2}{np} \quad (4-07)$$

onde  $F(x)$  é uma função linear ajustada aos pontos experimentais;

$y(x)$  é o valor experimental;

$np$  é o número de pontos experimentais.

O “fator de qualidade” mostra quão dispersos e afastados estão os pontos experimentais da curva ajustada, de modo que quanto menor o valor do “fator de qualidade”, mais coincidentes estão os pontos experimentais da função ajustada a eles, e melhor é este ajuste.

Introduzimos dez valores de  $T_c$ , com diferença de 1 mK entre valores consecutivos, e a cada introdução de um novo valor de  $T_c$  calculamos o “fator de qualidade”. Comparamos então os valores dos dez “fatores de qualidade” a fim de verificarmos qual o menor entre todos e escolhemos  $T_c$  e  $\beta$  associados a este valor mínimo.

Na figura 4-03 apresentamos dois gráficos dilogarítmicos típicos da birrefringência em função da temperatura reduzida para duas (as mesmas mostradas na figura 4-02) dentre as amostras investigadas\*.

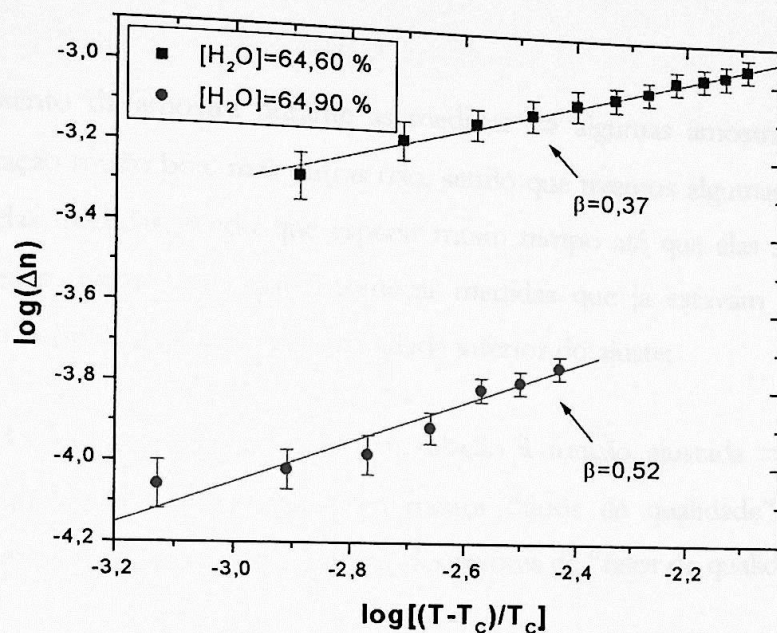


Figura 4-03: Gráficos dilogarítmicos da birrefringência em função da temperatura reduzida para duas amostras. As retas são ajustadas conforme procedimento descrito no texto.

Na realidade, as incertezas relacionadas aos valores do expoente crítico  $\beta$  fornecidas pelo ajuste de reta nos dão idéia da incerteza mínima nos valores de  $\beta$ . Para determinarmos incertezas mais realistas, ajustamos duas retas que passavam pelos pontos experimentais, uma considerando os extremos superiores das barras de incerteza, e a outra considerando os extremos inferiores das mesmas. Desta forma, a incerteza no expoente crítico fica maximizada e então podemos dizer com certeza que o valor deste encontra-se realmente dentro do limite imposto pela barra. Estas novas incertezas levam em consideração fatores experimentais, tais como:

\* No apêndice 6 apresentamos gráficos dilogarítmicos de birrefringência em função da temperatura para cada uma das amostras utilizadas.

- número de pontos considerados para a obtenção do expoente crítico  $\Rightarrow$  alguns pontos experimentais foram desprezados, geralmente os imediatamente após a temperatura de transição, pois é muito grande a dificuldade em medi-los e assim a incerteza fica muito grande. No geral, quanto maior o número de pontos experimentais, melhor a qualidade do ajuste;
- comportamento da amostra durante as medidas  $\Rightarrow$  algumas amostras apresentavam uma orientação muito boa, mas outras não, sendo que tivemos algumas dificuldades na realização das medidas, tendo que esperar muito tempo até que elas se orientassem e algumas vezes tivemos até que recomeçar medidas que já estavam em andamento; quando isto ocorria, tínhamos uma qualidade inferior do ajuste;
- dispersão dos pontos experimentais em relação à função ajustada  $\Rightarrow$  englobada no “fator de qualidade”. Os ajustes com menor “fator de qualidade” têm incertezas associadas menores que aqueles com grandes valores de “fator de qualidade”.

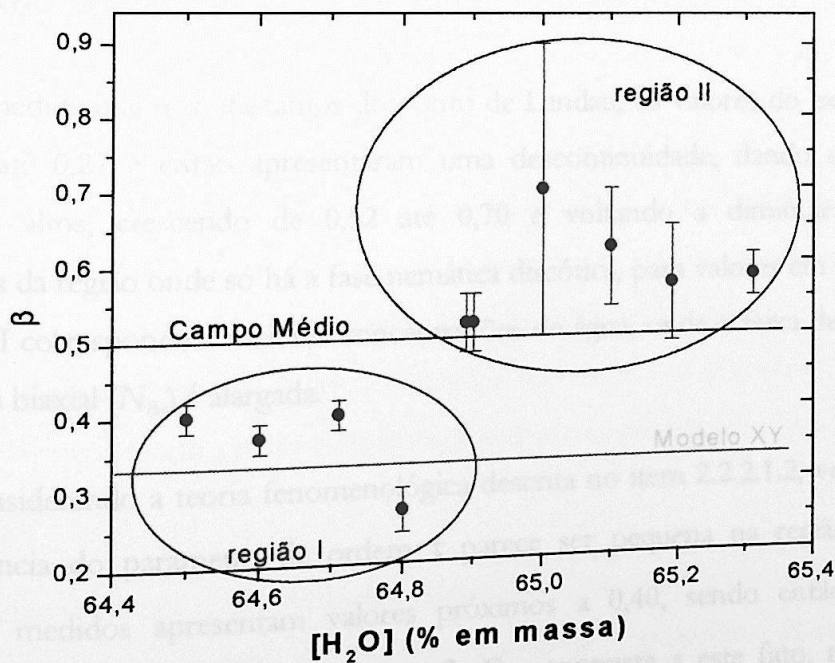


Figura 4-04: Valores obtidos do expoente crítico  $\beta$ , com incertezas que levam em conta o “fator de qualidade” e as condições experimentais.

É importante notarmos que estes valores não seguem nenhum modelo teórico conhecido, não se enquadrando nem no Modelo XY e nem no de Campo Médio, os quais têm seus valores esperados mostrados na figura 4-04. Outro fato curioso é que encontramos uma extensa região com valores do expoente crítico  $\beta$  maiores que 0,5.

Desta forma, se fez necessária a introdução de um novo modelo com novos ingredientes que pudesse, pelo menos qualitativamente, fornecer subsídios para a compreensão do comportamento encontrado (seção 2.2.2.1.2).

## 4.2 - Interpretação dos resultados

Vemos que os valores do expoente crítico  $\beta$  variaram muito ao longo do diagrama de fases. Acompanhando o diagrama de fases (figura 4-01), vemos que próximo ao ponto de Landau, os valores de  $\beta$  estão em torno de 0,4. Esta região I corresponde a menores concentrações de água e a uma faixa estreita, em relação à temperatura, de existência da fase nemática biaxial ( $N_{B\omega}$ ).

À medida que nos afastamos do ponto de Landau, os valores do expoente crítico diminuíram até 0,27 e então apresentaram uma descontinuidade, dando um salto para valores mais altos, crescendo de 0,52 até 0,70 e voltando a diminuir quando nos aproximamos da região onde só há a fase nemática discótica, para valores em torno de 0,60. Esta região II corresponde a maiores concentrações de água, onde a faixa de existência da fase nemática biaxial ( $N_{B\omega}$ ) é alargada.

Considerando a teoria fenomenológica descrita no item 2.2.2.1.2, vemos também que a influência do parâmetro de ordem  $\tau$  parece ser pequena na região I, onde os expoentes  $\beta$  medidos apresentam valores próximos a 0,40, sendo então governados principalmente pelo parâmetro de ordem  $(r, \theta)$ . Em contraste a este fato, na região II a influência de  $\tau$  torna-se predominante, com valores de  $\beta$  acima de 0,52. Acreditamos que isto expressa o fato que a população de micelas tendo uma forte biaxialidade está em

minoria na região I, ao passo que predomina na região II. Isto é consistente com o grande aumento da faixa de existência da fase nemática biaxial ( $N_{Bx}$ ) na região II, como podemos ver no diagrama de fases da figura 1. A influência da mudança volumétrica das micelas pode ser menos facilmente distinguida nas duas regiões. A descontinuidade observada nos valores medidos do expoente crítico  $\beta$  para concentrações de água entre 64,80 % e 64,90 % em massa reflete um agudo "cross over" entre os dois regimes.

Desta forma, o valor crítico do expoente  $\beta$  refletirá a influência mútua das variáveis  $r$ ,  $\theta$  e  $\tau$  e portanto tomará valores entre os números 1, 1/2 e 1/3 [36].

Medidas anteriores do expoente crítico  $\beta$  na transição  $N_D-N_{Bx}$  [44,45] encontraram valores compreendidos entre 0,35 e 0,38. Isto foi interpretado como uma confirmação do modelo XY em três dimensões, próximo do valor teórico  $\beta = 0,346$  previsto por teoria de grupo de renormalização [46]. Voltando a nossos resultados, valores semelhante de  $\beta$  puderam ser encontrados em uma estreita região da linha de transição  $N_D-N_{Bx}$  correspondendo à concentração de água entre 64,60 % e 64,70 % em massa. Desta maneira, podemos dizer que nossos resultados não contradizem medidas prévias que confirmaram um regime XY em três dimensões; o fato é que estas medidas prévias exploraram apenas uma faixa estreita da linha de transição  $N_D-N_{Bx}$ .

Apesar de não termos feito de forma sistemática outras medidas do expoente crítico nas regiões I e II, temos muitas medidas isoladas em outros planos do diagrama de fases (para concentrações de 1-decanol diferentes de 7,10 % em massa) em que pudemos muitas vezes observar valores distintos daqueles previstos nos modelos XY e Campo Médio, e que se encaixavam na previsão apresentada em nosso trabalho, isto é, entre 1/3 e 1.

Adicionamos que esta abordagem teórica, aqui apresentada para a interpretação de nossos resultados experimentais, não resolve totalmente o problema. É necessária uma teoria microscópica que consiga harmonizar os modelos estatísticos atuais e as propriedades intrínsecas dos liotrópicos, tal como a mudança de anisometria das micelas em função da temperatura.

## CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Medidas do expoente crítico do parâmetro de ordem  $\beta$  na transição de fases uniaxial-biaxial em nemáticos liotrópicos revelam uma forte dependência de  $\beta$  com a concentração dos componentes da mistura.

Este comportamento não-universal é interpretado como resultado de três diferentes contribuições, que expressam a biaxialidade micelar e a distribuição da população micelar com respeito à biaxialidade e volume.

Neste nosso modelo fenomenológico, a ordem e a mudança de forma das micelas são interpretadas considerando dois parâmetros de ordem acoplados:

- Parâmetro de ordem com dois componentes efetivos  $(r, \theta)$  onde  $r$  e  $\theta$  têm respectivamente o significado da desvio da forma micelar de uma esfera ( $r = 0$ ) e de um elipsóide de revolução ( $\theta = 0$ );
- Parâmetro de ordem escalar não crítico  $\tau$  que representa a distribuição da forma micelar para cada temperatura e concentração e também expressa a mudança no volume das micelas que foi mostrado contribuir para a forma específica do contorno da fase biaxial.

Assim, o valor do expoente  $\beta$  refletirá a influência mútua das variáveis  $r$ ,  $\theta$  e  $\tau$  e portanto tomará valores entre  $1/3$  e  $1$ .

Este trabalho abriu um leque muito grande de opções de trabalho na área de expoentes críticos em cristais líquidos liotrópicos. Como uma próxima etapa deste trabalho,

as mesmas medidas aqui apresentadas poderiam ser realizadas na transição superior nemática biaxial-uniaxial discótica do diagrama de fases.

Uma outra opção, ainda utilizando medidas ópticas, seria a realização de medidas do expoente crítico da susceptibilidade magnética  $\chi$ . Mas para a realização destas medidas é necessária a aplicação de altos campos magnéticos sobre a amostra, com valores entre 1 kG e 9 kG. Isto é muito difícil de se conseguir com nosso arranjo experimental, pois estes valores de campo magnético são muito altos para serem obtidos com ímãs permanentes e por outro lado não podemos colocar um eletroímã dentro do nosso atual controlador de temperatura. Os ímãs permanentes que chegam mais próximo do campo desejado e que estão disponíveis no mercado são os de ligas com terras raras, tal como o neodímio-ferro-boro, mas mesmo assim há problemas pois os ímãs têm um tamanho indesejado, sendo muito grandes para caberem em nosso controlador de temperatura (aumentando-se o tamanho do controlador, comprometemos o controle da temperatura). Talvez a melhor solução fosse a realização de medidas utilizando um eletroímã e feixe laser, construindo um controlador de temperatura que pudesse ser colocado no eletroímã.

Partindo para outras técnicas, podemos também medir o expoente crítico do calor específico,  $\alpha$ , desde que tenhamos um calorímetro com controle de temperatura de centésimos de grau Celsius (ou melhor), que pode ser feito com calorimetria AC.

## Nonuniversal Critical Behavior at the Uniaxial-Biaxial Nematic Phase Transition in a Lyotropic Mixture

L. T. Thieghi, S. M. Shibli, A. M. Figueiredo Neto, V. P. Dmitriev,\* and P. Tolédano†

*Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318, 05315-970, São Paulo, SP, Brazil*  
(Received 4 August 1997)

Measurements of the order-parameter critical exponent  $\beta$  at the uniaxial-biaxial nematic phase transition in a lyotropic mixture are reported. They reveal a strong dependence of  $\beta$  on the concentration of the mixture compounds with two distinct intervals of values separated by a discontinuity. This nonuniversal behavior is interpreted as the result of three different contributions, which express the micellar biaxiality and the distribution of the micellar population with respect to biaxiality and volume. [S0031-9007(98)05806-2]

PACS numbers: 64.70.Ja, 82.70.-y

In the spirit of the renormalization group theory of critical points [1] it is generally believed that the asymptotic critical behavior of any non-ionic fluid binary mixture should belong to the same universality class as ferromagnets and pure fluids, irrespective of the self-association properties of the molecular aggregates forming the solute, or of the specific solute-solvent interactions. In contrast to this view, Corti, Degiorgio and co-workers [2] reported measurements in binary lyotropic mixtures of water and non-ionic surfactants, showing continuously variable critical exponents  $\gamma$  (susceptibility) and  $\nu$  (correlation length), depending partly on the size of the micelles, and more essentially on the solvent-micelles interactions. Experimental evidence of nonuniversal values for  $\gamma$  and  $\nu$  was also obtained by Bellocq *et al.* [3] for a four-component microemulsion. The measurements of Corti *et al.* [2] on  $C_{12}E_8$  (dodecyl octaoxyethylene glycol monoether) in  $H_2O$  and  $D_2O$ , were repeated by Dietler and Cannell [4] who found 3D Ising exponent values, consistent with current theory and universality. Further works [5] generally concluded that universality was not violated in non-ionic micellar fluids, but corrections to scaling could be necessary.

In this Letter we report experimental results of the order-parameter critical exponent  $\beta$  at the uniaxial-biaxial nematic phase transition in a lyotropic mixture, which bring support to the idea of nonuniversality for the critical behavior of micellar liquid crystals of non-ionic surfactants. However, at variance with the conclusion of Corti *et al.* [2], our results show a strong dependence of  $\beta$  on the *form* and *volume* of the micelles. Furthermore, while the preceding authors, as well as Bellocq *et al.* [3], found critical values of  $\gamma$  and  $\nu$  *below* the mean-field behavior, we find that  $\beta$  takes values *below* or *above* the mean-field prediction depending on the location of the critical point on the transition line. This crossover is explained in the framework of a phenomenological model recently proposed for describing the phase diagram of lyotropic nematics [6,7].

In 1980 Yu and Saupé [8] reported the first experimental phase diagram of a lyotropic liquid crystal which

presents three nematic phases. The mixture investigated was potassium laurate, decanol, and water ( $D_2O$ ). Three distinct nematic phases are stabilized: two uniaxial (denoted  $N_D$  and  $N_C$ ) and one biaxial ( $N_B$ ), which merge at a four-phase "Landau" point with the high-temperature isotropic phase (ISO 1). Another reentrant isotropic phase (ISO 2) takes place at lower temperature. From x-ray and neutron diffraction measurements the  $N_D$  and  $N_C$  uniaxial nematic phases have been first analyzed [9] to be made, respectively, of oblate and prolate micellar aggregates dispersed in water. Further measurements [10] revealed a more subtle scheme.

(i) In the three nematic phases it was shown that within a large interval of temperature and concentration, the micelles mainly preserve their biaxial symmetry, and have on average the form of curved platelets of dimensions  $1 \times 2 \times 3$  (e.g.,  $26 \times 55 \times 85 \text{ \AA}$  in KL/DeOH/ $D_2O$ ). Therefore, the differentiation between the phases was shown to be the macroscopic consequence of different orientational spatial fluctuations of the platelets.

(ii) One has a continuous decrease of the micellar shape anisotropy and orientational order when the temperature is lowered from approximately the middle of the nematic region to the ISO 2 phase. This decrease also occurs on the left- and right-hand limits of the nematic region. The change in shape of the micelles from curved platelets to flattened spheres is clearly apparent when approaching the ISO 2 phase or close to the stability limits of the biaxial phase.

A theoretical model of the phase diagram of lyotropic liquid crystals in which the three nematic phases are present was proposed [6,7], relating the observed modification of the micellar shape to the onset of the low-temperature ISO 2 phase, and to the typical dependence on concentration and temperature of the  $N_D$ - $N_B$  and  $N_B$ - $N_C$  second-order transition lines. In this model, the ordering and deformation process of the micelles are taken into account using two coupled order parameters [7]: (i) a symmetry-breaking order parameter with two effective components ( $r, \theta$ ), where  $r$  and  $\theta$  have, respectively,

0031-9007/98/80(14)/3093(4)\$15.00

© 1998 The American Physical Society

3093

the meaning of the deviation of the micellar form from a sphere ( $r = 0$ ) and from a revolution ellipsoid ( $\theta = 0$ ), and (ii) a nonsymmetry-breaking scalar order parameter  $\tau$  which represents the distribution of the micellar shape at each temperature and concentration.  $\tau$  also expresses the change in volume of the micelles is what contributes to the specific shape of the boundaries of the biaxial phase. The effect of  $\tau$  is to produce a restructuring (a "topological metamorphosis" [6,7]) of the phase diagram consisting in a symmetric folding of the phases and of the singularities.

Using the notations of Ref. [7] [Eq. (10)] one can write the thermodynamic potential associated with the phase diagrams of the lyotropic mixtures which present the three nematic phases as

$$F(r, \theta, \tau) = \bar{\alpha}\tau + \bar{\beta}\tau^2 + \bar{\gamma}r^2 + \bar{\delta}r^3 \cos 3\theta + \bar{\mu}r^4 + \bar{\nu}r^6 \cos^2 3\theta + \bar{\lambda}r^2\tau + \dots \quad (1)$$

where  $\bar{\alpha}$ ,  $\bar{\beta}$ ,  $\bar{\gamma}$ ,  $\bar{\delta}$ ,  $\bar{\mu}$ ,  $\bar{\nu}$ , and  $\bar{\lambda}$  are phenomenological coefficients depending on the number  $n_0$  of micelles per unit volume [7]. Minimization of  $F$  with respect to  $r$ ,  $\theta$ , and  $\tau$  give the equations of state of the system. Introducing the condition  $\cos \theta = \pm 1$  which defines the boundaries of the biaxial phase, one gets the equations of the  $N_D$ - $N_B$  and  $N_C$ - $N_B$  second-order transition lines:

$$\bar{\alpha} + 2\bar{\beta}\tau + \bar{\lambda}r^2 = 0 \quad (2)$$

and

$$2\bar{\gamma} \pm 3\bar{\delta}r + 4\bar{\mu}r^2 + 6\bar{\nu}r^4 + 2\bar{\lambda}\tau = 0. \quad (3)$$

One can calculate from Eqs. (2) and (3) the critical behavior of the order parameters  $\tau$ ,  $r$ , and  $(r, \theta)$  across, let us say, the  $N_D$ - $N_B$  transition in the three directions  $\bar{\alpha}$  ( $\bar{\gamma} = \bar{\delta} = 0$ ),  $\bar{\gamma}$  ( $\bar{\alpha} = \bar{\delta} = 0$ ), and  $\bar{\delta}$  ( $\bar{\alpha} = \bar{\gamma} = 0$ ). Assuming the usual linear dependence of these coefficients on  $(T - T_c)$ , where  $T_c$  is the critical temperature at the preceding transition, one finds

$$\begin{aligned} \tau &\approx -\frac{\bar{\alpha}}{2\bar{\beta}} = \tau_0(T_c - T), \\ r &\approx \left(\frac{-\bar{\gamma}}{2\bar{\mu}}\right)^{1/2} = a_0(T_c - T)^{1/2}, \\ \text{and } r_\theta &\approx \left(\frac{-\bar{\delta}}{2\bar{\nu}}\right)^{1/3} = b_0(T_c - T)^{1/3}, \end{aligned} \quad (4)$$

where  $\tau_0$ ,  $a_0$ , and  $b_0$  are positive constants.

Accordingly, the value of the  $\beta$  exponent across the  $N_D$ - $N_B$  transition is governed by the values of three different exponents:  $\beta_{r,\theta} = \frac{1}{3}$ ,  $\beta_r = \frac{1}{2}$ , and  $\beta_\tau = 1$ , which represent three extreme tendencies associated with the respective influence of the three components of the (reducible) order parameter  $(r, \theta, \tau)$ . For a given thermodynamic path corresponding to a curve on the  $N_D$ - $N_B$  transition line, the actual critical value of the  $\beta$  expo-

nent will reflect the mixed influence of the  $r$ ,  $\theta$ , and  $\tau$  variables, and will therefore take intermediate values between the preceding three numbers. At the experimental level the  $\beta$  exponent of the physical order parameter of lyotropics, obtained from birefringence measurements in a temperature-concentration phase diagram, will also vary between these numbers as a function of the molecular concentrations of the mixture.

In order to verify this theoretical scheme, we have undertaken interferometric measurements of the  $\beta$  exponent along the  $N_D$ - $N_B$  second-order transition line in a mixture of potassium laurate/1-decanol/water (KL/DeOH/H<sub>2</sub>O) with a fixed content in DeOH (7.10 wt%). Figure 1(a) shows the experimental phase diagram with the ten measured samples corresponding to an increase of water content from 64.50 (in wt%) to 65.31%; i.e., they extend from a region close to the lower-temperature Landau point, to the region where the transition lines limiting the biaxial phase inverse their curvature. A small quantity (less than 1  $\mu\text{g}$  per ml of liquid crystal) of a water base ferrofluid has been added to the samples in order to help their orientation in the presence of a weak magnetic field ( $B \sim 200$  G). After the mixture achieved a homogeneous state, it is left at rest (at  $T \sim 22^\circ\text{C}$ ) for about four days, before the measurements of  $\beta$  are performed.

The samples were encapsulated inside microslides of 0.1 mm thickness, placed in a INSTEC HS1-i hot stage system, and positioned in a Leitz orthoplan-pol microscope. The smallest temperature steps used were 0.01  $^\circ\text{C}$  and the temperature was kept constant to about 0.005  $^\circ\text{C}$ . The samples were aligned by the combination of a small magnetic field and the walls of the microslide. With this procedure a homogeneous pseudoisotropic texture was obtained in the  $N_D$  phase, with the director parallel to the light propagation direction. After the transition to the  $N_B$  phase, a homogeneous planar texture was achieved.

The birefringence was measured with a Berek tilt compensator. The experimental setup is presented in detail in Ref. [11]. The magnetic field  $B$  is at 45 $^\circ$  from the polarizer and the analyzer, in the plane perpendicular to the light propagation direction. Special care was taken to reach an equilibrium state before each measurement. After temperature being changed between each point there was a waiting period of about 20 mn. Four measurements of the birefringence  $\Delta n$  were made at each temperature and a mean value of  $\Delta n$ , adjusted by least-squares statistics, was obtained. Figure 1(b) gives the typical  $\log(\Delta n) = f\{\log(T - T_c)/T_c\}$  curves, for three concentrations of water. The experimental results of  $\Delta n$  obtained range from about 0.01  $^\circ\text{C}$  to about 0.1  $^\circ\text{C}$  from  $T_c$ . The errors in  $\Delta n$  present in Fig. 1(b) were calculated from the usual propagation procedure and took into account the reproducibility of the experiment.

From logarithmic plots of the birefringence data as a function of reduced temperature for samples with variable water quantities, we have determined the exponent  $\beta$

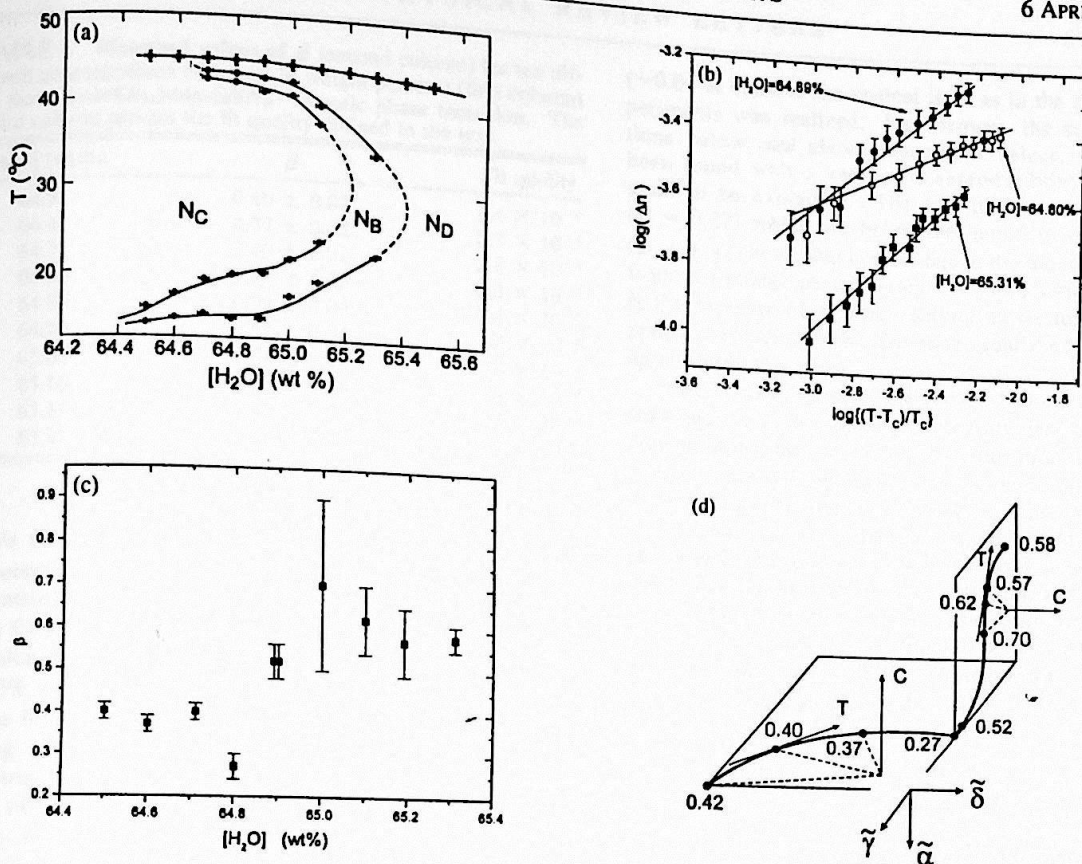


FIG. 1. (a) Experimental phase diagram with the critical points on the  $N_D$ - $N_B$  transition line at which the  $\beta$  exponent has been measured.  $[H_2O]$  represents the concentration of water in the mixture (KL/DeOH/ $H_2O$ ) with  $[DeOH] = 7.10\%$ . The solid and dashed lines are only guides for the eyes. (b) Typical dependence of  $\log(\Delta n)$  on  $\log\{(T - T_c)/T_c\}$  for three concentrations listed in Table I (first column). The solid lines are the best fits obtained with a least-squares statistics. (c) Variation of  $\beta$  as a function of  $[H_2O]$ . (d) Theoretical curve showing the thermodynamic path followed in the experiment in the  $(\bar{\alpha}, \bar{\gamma}, \bar{\delta})$  space. The measured values of  $\beta$  are indicated on the curve (here,  $c = [H_2O]$ ).

and  $T_c$ , by means of a least-squares statistics, for each sample. Table I and Fig. 1(c) summarize the values obtained for  $\beta$ . The errors in  $\beta$  present in Table I were obtained taking into account the fit quality and the reproducibility of the experiment. The third column of Table I presents the fit quality, defined here as the squared sum of the differences between the experimental value and the calculated value (from the fitting), divided by the number of experimental points used. These values suggest the following comments and interpretation.

(i) Two distinct intervals of values of  $\beta$  can be distinguished: Values between 0.27 and 0.40 (region I) are measured for the lower concentrations of water and correspond to a narrow width of stability in temperature for the  $N_B$  phase. Values comprised between 0.52 and 0.7 (region II) are obtained for the larger concentrations of water where the biaxial region is enlarged. A discontinuity appears between the two regions.

(ii) In the framework of our approach the influence of the order parameter  $\tau$  seems to be negligible in region I,

where the measured  $\beta$  exponents take values below 0.40, and are thus principally determined by the  $(r, \theta)$  order parameter. In contrast, in region II the influence of  $\tau$  becomes predominant, with values of  $\beta$  above 0.52. In our interpretation it expresses the fact that the population of micelles having a strong biaxiality is in minority in region I, whereas it dominates in region II. This is consistent with the large increase in the width in temperature of the  $N_B$  phase in region II, shown in the temperature-concentration phase diagram of Fig. 1(a). The influence of the volumetric change of the micelles can be less easily distinguished in the two regions. The discontinuity observed in the measured values of  $\beta$  for water concentrations between 64.8% and 64.9% reflects a sharp cross over between the two regimes.

Figure 1(d) shows the thermodynamic path followed in the experiment, in the  $(\bar{\alpha}, \bar{\gamma}, \bar{\delta})$  space. In region I the thermodynamic path almost remains in the  $(\bar{\gamma}, \bar{\delta})$  plane. Between 64.5% and 64.8% of water content  $\beta$  decreases continuously deviating from the bisector of

TABLE I. Measured values of  $\beta$  (second column) for ten different concentrations of water (in weight percent) (first column) at the uniaxial( $N_D$ )-biaxial( $N_B$ ) nematic phase transition. The third column present the fit quality defined in the text.

[H <sub>2</sub> O] (wt %)	$\beta$	Fit quality
64.5	$0.40 \pm 0.02$	$1.4 \times 10^{-4}$
64.6	$0.37 \pm 0.02$	$0.7 \times 10^{-4}$
64.71	$0.40 \pm 0.02$	$2.8 \times 10^{-4}$
64.80	$0.27 \pm 0.03$	$3.3 \times 10^{-4}$
64.89	$0.52 \pm 0.04$	$7.4 \times 10^{-4}$
64.90	$0.52 \pm 0.04$	$10 \times 10^{-4}$
65.00	$0.7 \pm 0.2$	$70 \times 10^{-4}$
65.10	$0.62 \pm 0.08$	$24 \times 10^{-4}$
65.19	$0.57 \pm 0.08$	$25 \times 10^{-4}$
65.31	$0.58 \pm 0.03$	$4.7 \times 10^{-4}$

this plane versus the  $\delta$  axis, and goes below the limit theoretical value  $\beta_{r,\theta} = \frac{1}{3}$ . Above 64.9% one has a drastic reorientation of the concentration axis with respect to the fixed theoretical axes. The maximal experimental value  $\beta = 0.7$  is reached for a water concentration of 65%, then  $\beta$  decreases to 0.58 close to the  $\bar{\gamma}$  axis, when the limit of stability of the  $N_B$  phase is approached. In Fig. 1 the thermodynamic path is constructed as to be always tangent to the temperature axis.

(iii) Previous measurements of the  $\beta$  exponent at the  $N_D$ - $N_B$  transition [12] found values comprised between 0.35 and 0.38. This was interpreted as a confirmation of the 3D-XY model, close to the theoretical number  $\beta = 0.346$  predicted by the renormalization group approach [13]. Following our results such values of  $\beta$  can be found in a narrow region of the  $N_D$ - $N_B$  transition line, between 64.6% and 64.7% water content. When exploring a larger portion of the  $N_D$ - $N_B$  line in a mixture of KL/DeOH/water, doped with a few percent of the polyethylene-glycol polymer, values of  $\beta$  comprised between 0.38 and 0.53 were found [14].

In summary, we have reported measurements of the  $\beta$  exponent along the uniaxial-biaxial lyotropic nematic transition, which reveal a strong dependence of  $\beta$  on the concentrations of the molecules of the mixture, and two distinct intervals of values separated by a discontinuity. These measurements have been interpreted in the framework of a phenomenological model describing the phase diagram of lyotropic nematics [6,7]. This model allows us to relate the measured values of  $\beta$  to three different contributions expressing the biaxiality of the micelles and the evolution of the distribution of the micellar population with respect to biaxiality and volume.

The nonuniversal behavior reflected by our experimental data does not contradict the previous measurements confirming a 3D-XY regime [12], but exploring only a narrow region of the  $N_D$ - $N_B$  transition line. The possibility that our measurements should correspond to a noncritical regime is not excluded although the same precision

( $\sim 0.01$  K close to the critical line) as in the previous experiments was realized. Furthermore, the strong deviations below and above mean-field values, which have been found with a very good reproducibility, would remain to be explained. The fact that  $\beta$  reaches values ( $\beta = 0.27$ ) which are below the lowest theoretical limit ( $\beta_{r,\theta} = \frac{1}{3}$ ) shows that corrections to the numbers deduced from our model are necessary. A more surprising result is the increase of  $\beta$  when getting closer to the Landau point, in contrast to the decrease usually expected when approaching this point.

Various measurements are required to confirm our results and their interpretation. Measurement of the  $\beta$  exponent along the upper  $N_D$ - $N_B$  transition line should, *a priori*, provide analogous results, since the model of Refs. [6] and [7] predicts a symmetric situation for the upper and lower parts of the phase diagram. Measurements of the critical exponents  $\gamma$  and  $\nu$  should also give values depending on the micellar concentration, and varying between limits which can be calculated from the model.

FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) and CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-Brasil) supported this work.

\*On leave from the University of Rostov on the Don, Rostov on Don, Russia.

†On leave from the University of Amiens, Amiens, France.

- [1] H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (Oxford University, London, 1971).
- [2] M. Corti and V. Degiorgio, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2005 (1985).
- [3] A. M. Bellocq, P. Honorat, and D. Roux, *J. Phys. (Paris)* **46**, 743 (1985).
- [4] G. Dietler and D. S. Cannell, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1852 (1988).
- [5] G. Maríñez-Mekler *et al.*, in *Phase Transitions in Soft Condensed Matter*, edited by T. Riste and D. Sherrington (Plenum, New York, 1989), p. 211, and references therein.
- [6] P. Tolédano and A. M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2216 (1994).
- [7] P. Tolédano *et al.*, *Phys. Rev. E* **52**, 5040 (1995).
- [8] L. J. Yu and A. Saupe, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1000 (1980).
- [9] J. Charvolin, A. M. Levelut, and E. Samulski, *J. Phys. (Paris), Lett.* **40**, L587 (1979).
- [10] Y. Galerme, A. M. Figueiredo Neto, and L. Liebert, *J. Chem. Phys.* **87**, 1851 (1987); A. M. Figueiredo Neto *et al.*, *J. Phys. (Paris), Lett.* **46**, L499 (1985).
- [11] Z. A. de Sant'Ana and A. M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. A* **46**, 7630 (1992).
- [12] P. Boonbráhn and A. Saupe, *J. Chem. Phys.* **81**, 2076 (1984); G. Melnik, P. J. Photinos, and A. Saupe, *J. Chem. Phys.* **88**, 4046 (1988); Ref. [11].
- [13] E. Brézin and J. Zinn-Justin, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 691 (1976).
- [14] S. M. Shibli and A. M. Figueiredo Neto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **260**, 623 (1995).

## Apêndice 2

### PROGRAMA COMPUTACIONAL PARA O CÁLCULO DE DIFERENÇA DE CAMINHO ÓPTICO

Programa para o pacote *Matlab*, que realiza interpolações numa tabela de valores (c) de diferenças de caminho óptico em função da soma angular  $2i$ .

```
function y = polyval(c,x)
```

```
%POLYVAL Polynomial evaluation.
```

%If V is a vector whose elements are the coefficients of a polynomial, then POLYVAL(V,s) is the value of the polynomial evaluated at s. If S is a matrix or vector, the polynomial is evaluated at all points in S.

```
%See POLYVALM for evaluation in a matrix sense.
```

```
% polynomial evaluation c(x) using Horner's method
```

```
% J.N. Little 4-26-86
```

```
nc = max(size(c));
```

```
[m,n] = size(x);
```

```
y = zeros(m,n);
```

```
for i=1:nc
```

```
    y = x .* y + c(i) * ones(m,n);
```

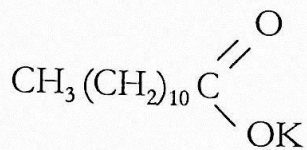
```
end
```

Apêndice 3

FÓRMULAS MOLECULARES

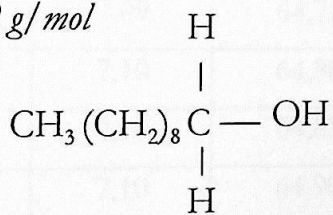
Laurato de Potássio:

Massa Molecular = 238,416 g/mol



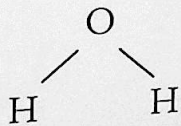
1-Decanol:

Massa Molecular = 158,29 g/mol



Água:

Massa Molecular = 18,01528 g/mol



## Apêndice 4

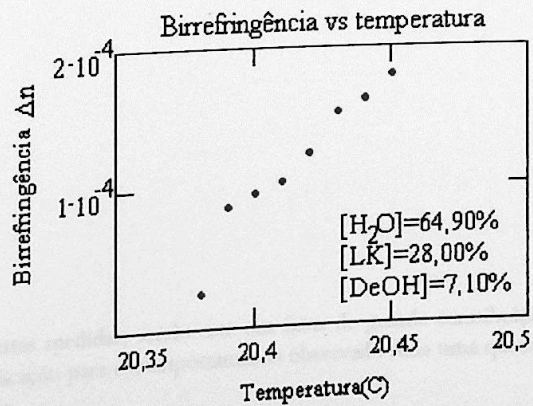
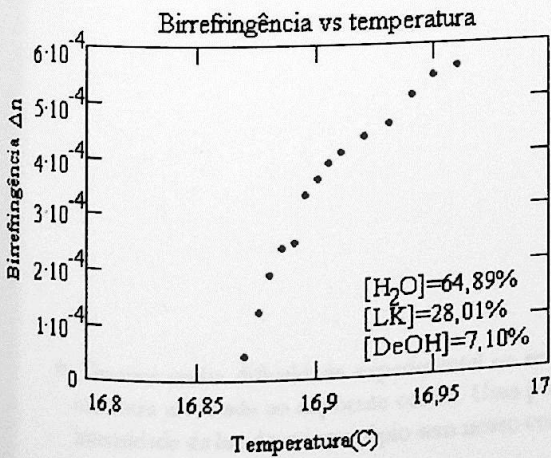
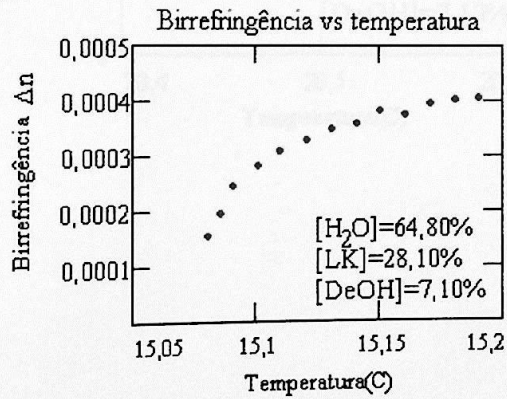
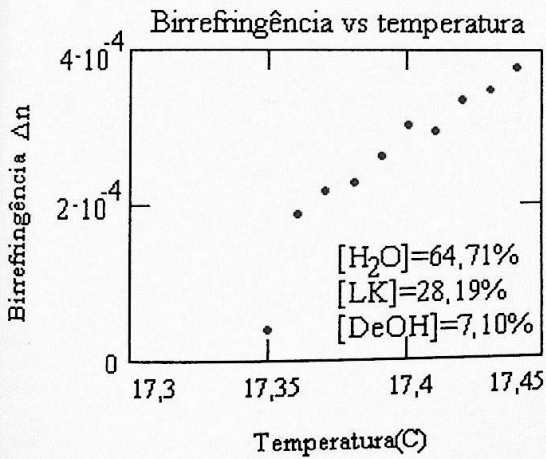
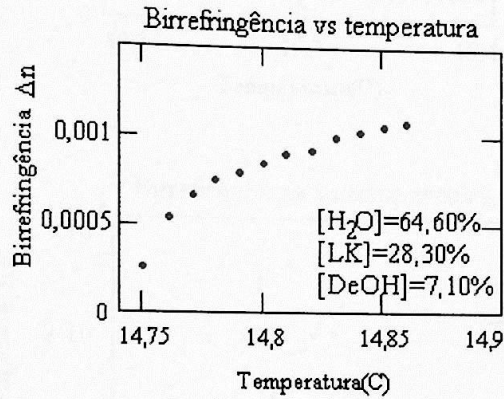
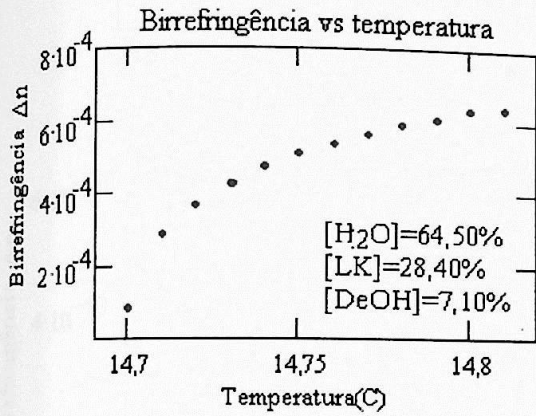
### CONCENTRAÇÕES DAS AMOSTRAS UTILIZADAS

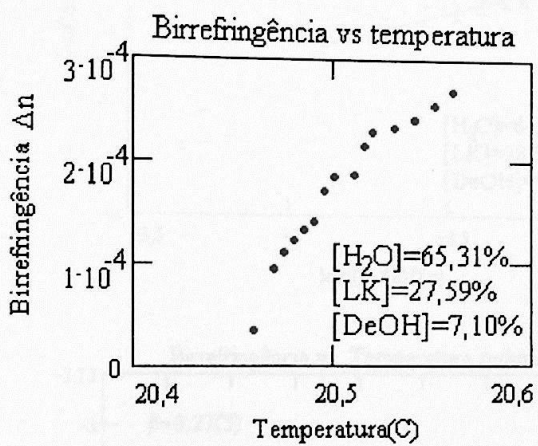
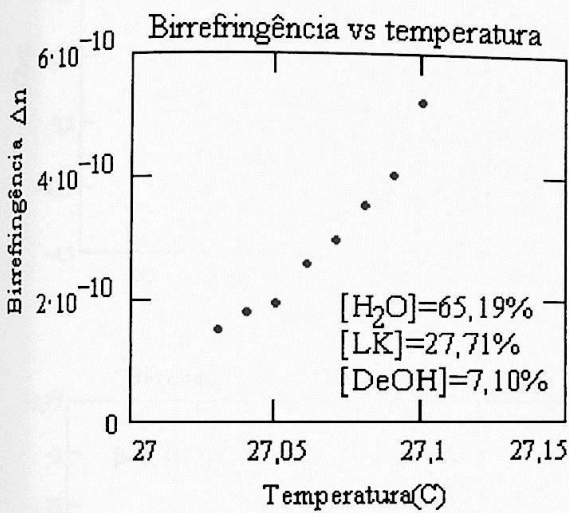
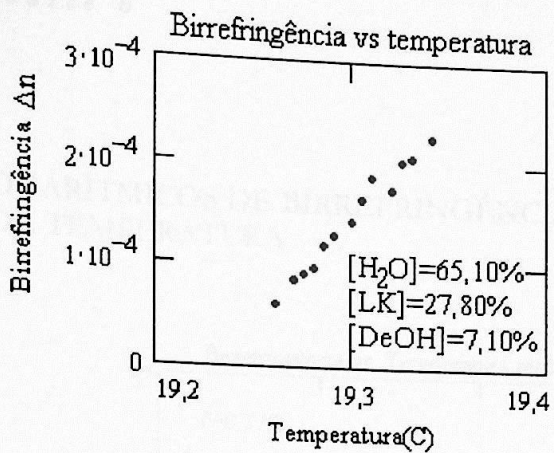
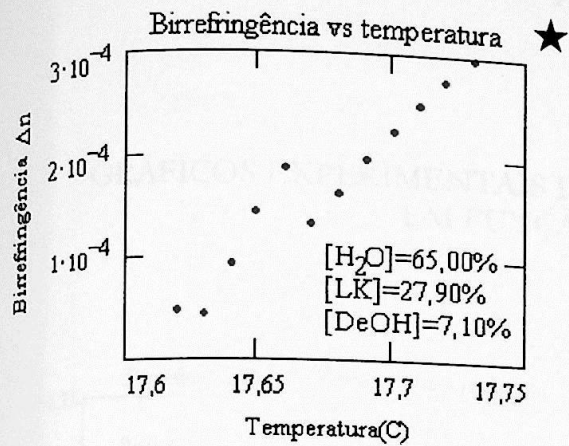
Apresentamos aqui as concentrações das amostras utilizadas neste trabalho.

[ ] representa concentração em porcentagem em massa com incertezas associadas de 0,01.

Amostra	[DeOH]	[H <sub>2</sub> O]	[LK]
LM96/1	7,10	64,50	28,40
LM97/5	7,10	64,60	28,30
LM96/2	7,09	64,71	28,20
LM97/6	7,10	64,80	28,10
LM96/3	7,10	64,89	28,01
LM96/2	7,10	64,90	28,00
LM97/6	7,10	65,00	27,90
LM96/3	7,11	65,10	27,79
LM97/7	7,11	65,19	27,70
LM97/4	7,09	65,31	27,60

GRÁFICOS EXPERIMENTAIS DE BIRREFRINGÊNCIA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

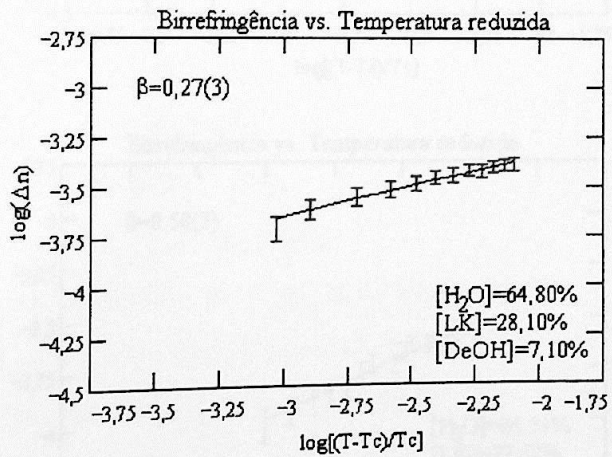
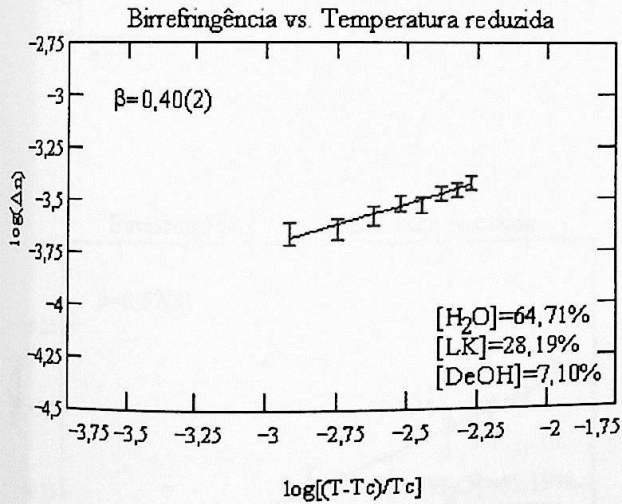
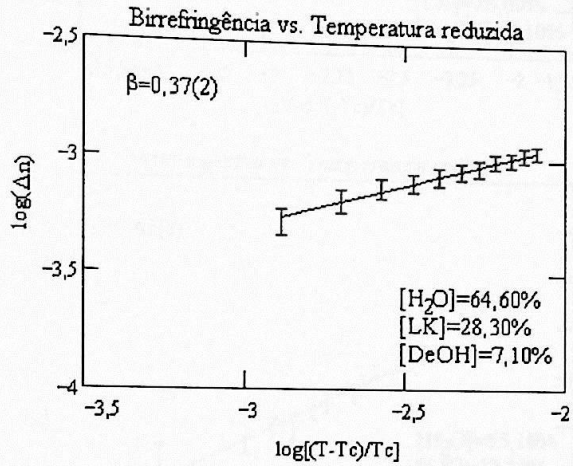
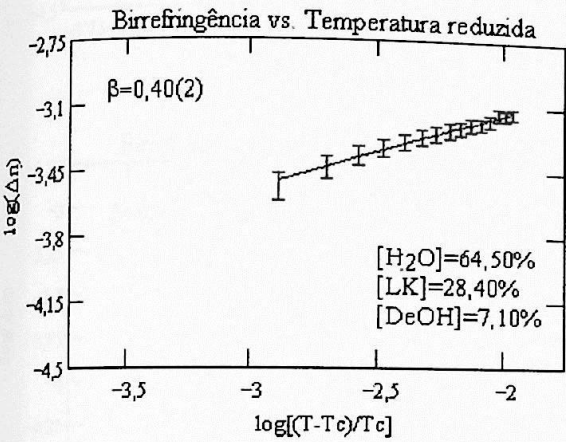


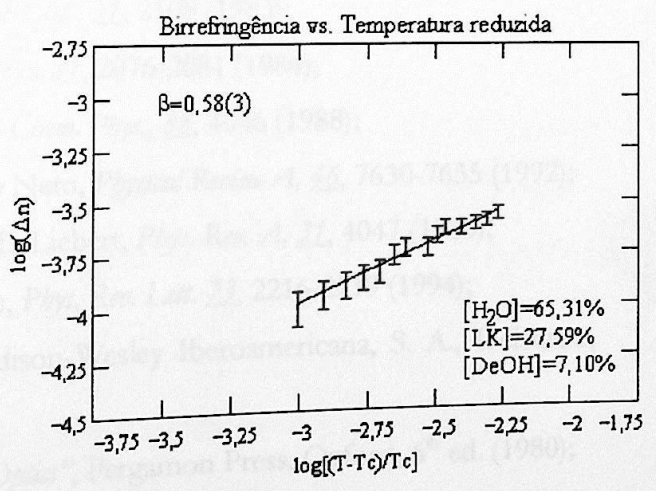
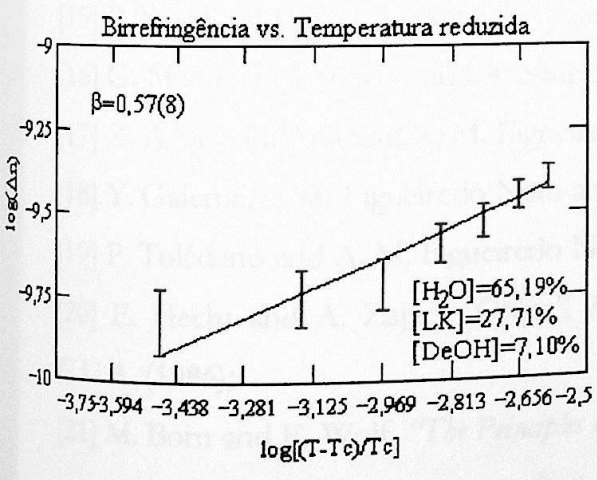
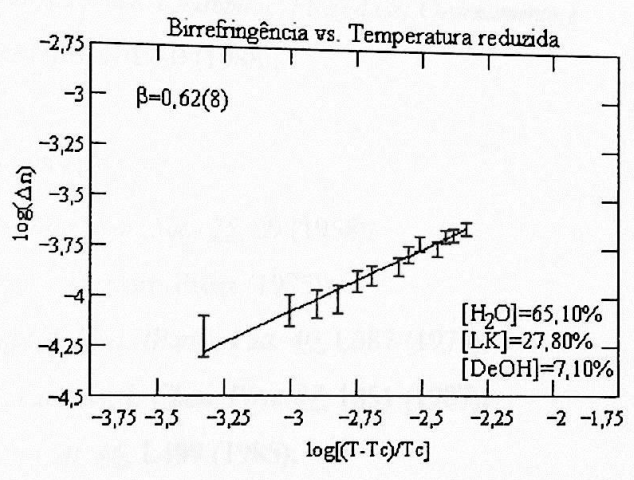
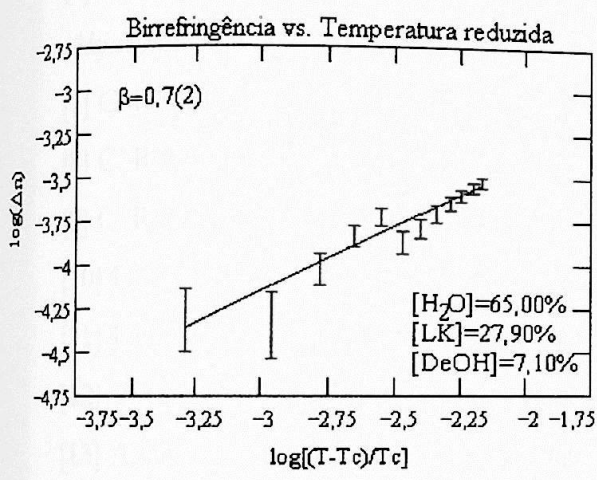
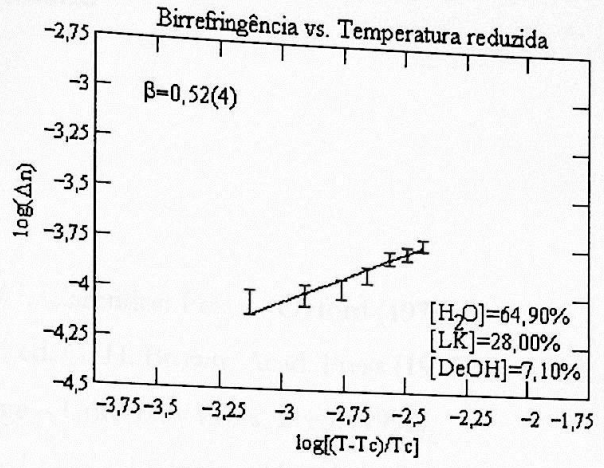
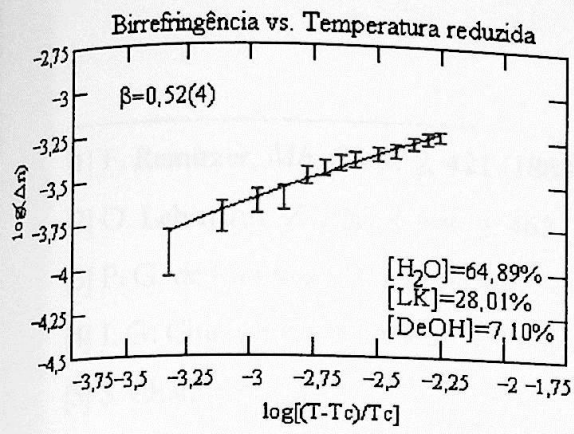


★ Tivemos muita dificuldade experimental na realização destas medidas, sendo este um fator de grande contribuição à incerteza associada ao expoente crítico. Uma possível explicação para o comportamento observado seria uma queda na intensidade da luz do microscópio sem nosso conhecimento.

Apêndice 6

GRÁFICOS EXPERIMENTAIS DILOGARÍTMICOS DE BIRREFRINGÊNCIA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA





## REFERÊNCIAS

- 
- [1] F. Reinitzer, *Mh. Chem.* **2**, 421 (1888);
- [2] O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.* **4**, 462 (1889);
- [3] P. G. de Gennes, "*The Physics of Liquid Crystals*", Clarendon Press – Oxford (1975);
- [4] I. G. Chistyakov, "*Advances in Liquid Crystals*", ed. G. H. Brown, Acad. Press (1975);
- [5] S. Chandrasekhar, "*Liquid Crystals*", Cambridge – University Press, 2<sup>a</sup> ed. (1992);
- [6] M.R. Alcântara - "*A Colestericidade em Cristais Líquidos Liotrópicos: Helicidade, Ordenamento e Alojamento de Novos Indutores*", Tese de doutoramento, IFUSP (1988);
- [7] C. Robinson, *Molec. Cryst.*, **1**, 467 (1966);
- [8] C. Robinson and J. C. Ward, *Nature*, **180**, 1183 (1957);
- [9] C. Robinson, J. C. Ward and R. B. Beevers, *Disc. Far. Soc.*, **25**, 29 (1958);
- [10] E.B. Priestley, - "*Introduction to Liquid Crystals*", Plenum Press (1975);
- [11] J. Charvolin, A. M. Levelut and E. Samulski, *J. Phys. (Paris), Lett.* **40**, L587 (1979);
- [12] Y. Galerne, A. M. Figueiredo Neto and L. Liebert, *J. Chem. Phys.* **87**, 1851 (1987);
- [13] A. M. Figueiredo Neto et al., *J. Phys. (Paris), Lett.* **46**, L499 (1985);
- [14] Y. Galerne and J. P. Marcerou, *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 2109 (1983);
- [15] P. Boonbrahm and A. Saupe, *J. Chem. Phys.* **81**, 2076-2081 (1984);
- [16] G. Melnik, P. Photinos and A. Saupe, *J. Chem. Phys.*, **88**, 4046 (1988);
- [17] Z. A. de Sant'Ana and A. M. Figueiredo Neto, *Physical Review A*, **46**, 7630-7635 (1992);
- [18] Y. Galerne, A.M. Figueiredo Neto and L. Liebert, *Phys. Rev. A*, **31**, 4047 (1985);
- [19] P. Tolédano and A. M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2216-2219 (1994);
- [20] E. Hecht and A. Zajac, "*Optica*", Addison-Wesley Iberoamericana, S. A., Delaware, E.U.A. (1986);
- [21] M. Born and E. Wolf, "*The Principles of Optics*", Pergamon Press, Oxford, 6<sup>th</sup> ed. (1980);
- [22] E. E. Wahlstrom, "*Cristalografia Óptica*", Ao Livro Técnico S.A. & EDUSP (1969);
- [23] J. M. Yeomans, "*Statistical Mechanics of Phase Transitions*", Clarendon Press-Oxford (1992);
- [24] A. M. Figueiredo Neto, "*Estrutura e Ordem Local em Cristais Líquidos Liotrópicos Nemáticos Uniaxiais e Biaxial e Colestéricos*", Tese de Livre Docência, IFUSP (1988);

- [25] H. E. Stanley, "Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena", Clarendon Press-Oxford (1971);
- [26] S. R. A. Salinas, "Introdução à Física Estatística", EDUSP (1997);
- [27] L.D. Landau, *Phys. Z. Sowjun.* **11**, 26 (1937);
- [28] L.D. Landau, *Zh. Éksp. Teor. Fiz.* **7**, 19 (1937);
- [29] L.D. Landau, *Phys. Z. Sowjun.* **11**, 545 (1937);
- [30] L.D. Landau, *Zh. Éksp. Teor. Fiz.* **7**, 627 (1937);
- [31] L.D. Landau, "On the Theory of Phase Transitions, Part I and Part II", Collected Papers of L.D. Landau, Edited by D. ter Haar, Gordon and Breach, Science Publishers, N.Y., 2<sup>nd</sup> Edition, p.193-216 (1967);
- [32] I. Khoo, "Liquid crystals – Physical Properties and Nonlinear Optical Phenomena", John Wiley & Sons, Inc. (1995);
- [33] P. Tolédano, A. M. Figueiredo Neto, V. Lorman, B. Mettout and V. Dimitriev, *Phys. Rev. E* **52**, 5040-5052 (1995);
- [34] R. Alben, *The Journal of Chemical Physics*, **59**, 4299 (1973);
- [35] R. Alben, *Physical Review Letters*, **30**, 778 (1973);
- [36] L.T. Thieghi, S.M. Shibli, A.M. Figueiredo Neto, V.P. Dimitriev and P. Tolédano, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3093-3096 (1998);
- [37] R.E. Peierls, "Quantum Theory of Solids", Oxford, Clarendon Press (1955);
- [38] N.D. Mermin and H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1133 (1966);
- [39] T.A. Kaplan, H.E. Stanley, K. Dwight and N. Menyuk, *J. Appl. Phys.* **36**, 1129 (1965);
- [40] C. Domb, "Phase Transitions and Critical Phenomena", ed. by C. Domb and M. S. Green, Academic Press, Londres (1974);
- [41] Rosevear, F.B., *The Journal of the American Oil Chemists' Society* **31**, 628 (1954);
- [42] Manual do Compensador de Berek, *Leitz Tilling Compensator B - Measuring range 5λ*;
- [43] A.M. Figueiredo Neto and M.M.F. Saba, *Phys. Rev. A*, **34**, 3483 (1986);
- [44] P. Boonbrahn and A. Saupe, *J. Chem. Phys.* **81**, 2076 (1984);
- [45] G. Melnik, P.J. Photinos and A. Saupe, *J. Chem. Phys.* **88**, 4046 (1988); Ref. [11];
- [46] E. Brézin and J. Zinn-Justin, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 691 (1976).