



**UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE MARINGÁ**

**PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

---

**WLADIMIR SÉRGIO BRAGA**

***Transição de Fase Nemática Calamítica – Isotrópica  
Reentrante: Um Estudo de Parâmetros Ópticos e  
Elásticos.***

*Dissertação apresentada à Universidade  
Estadual de Maringá, para a obtenção do  
grau de Mestre em Física.*

*Orientador: Prof. Dr. Antonio José Palangana.*

---

Maringá  
2004

# SUMÁRIO

Resumo	iv
Abstract	v
<b>1 – Introdução</b> .....	<b>1</b>
1.1 Cristais Líquidos.....	1
1.2 Cristais Líquidos Termotrópicos - CLT .....	2
1.3 Cristais Líquidos Liotrópicos – CLL.....	4
1.4 Objetivos .....	6
<b>2 – Fundamentação Teórica</b> .....	<b>7</b>
.....	
2.1 Parâmetro de Ordem.....	7
2.2 Teoria Elástica Contínua.....	9
2.3 Distorção Periódica.....	11
2.4 Razão $K_{33}/K_{11}$ .....	13
2.5 Ferrofluidos.....	17
<b>3 – Técnicas e Arranjos Experimentais</b> .....	<b>18</b>
3.1 Microscopia Óptica de Luz Polarizada.....	18
3.2 Birrefringência Óptica.....	20
3.3 Distorção Periódica.....	22
3.4 Densidade.....	25
3.5 Preparação das Amostras.....	26
<b>4 – Resultados e Discussão</b> .....	<b>33</b>
4.1 Texturas Periódicas Induzidas por Campo Magnético.....	34
4.2 $K_{33}/K_{11}$ .....	41
4.3 Diagrama de Fases.....	46
<b>5 – Conclusão</b> .....	<b>58</b>
<b>6 – Bibliografia</b> .....	<b>60</b>

*Dedico este trabalho a minha esposa Tania, e minha filha Thais, fontes de inspiração, apoio e incentivo em tudo que faço.*

## Agradecimentos

---

Meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que, de uma forma ou outra, tornaram possível a realização deste trabalho:

À Universidade Estadual de Maringá.

Agradeço, de um modo especial, ao Prof. Dr. Antonio José Palangana pelo tempo e paciência dedicados a mim na orientação deste trabalho.

A todos os companheiros do Laboratório de Cristais Líquidos da UEM, em especial ao Msc. Anderson Reginaldo Sampaio, pela ajuda nas medidas realizadas.

Ao Prof. Msc. Perseu Ângelo Santoro pelo suporte e manutenção dos equipamentos, assim como na síntese do Laurato de Potássio.

A todos os companheiros de estudos do mestrado que nos créditos, de pronto, nos auxiliaram.

À oficina mecânica do Departamento de Física da UEM, pela construção das peças utilizadas no trabalho.

Aos meus pais Antonio e Maria por todo o apoio e incentivo que me foram transmitidos.

## Resumo

Neste trabalho foram estudadas, inicialmente, a formação e relaxação de estruturas periódicas induzidas por campo magnético em amostra nemática calamítica da mistura: laurato de potássio, decanol e água. O processo de relaxação de tais estruturas culmina com a formação de elipses. Com base na teoria elástica contínua, medidas da razão do comprimento entre o eixo maior e menor da elipse permitiram obter a razão  $K_{33}/K_{11}$  em função da temperatura, onde  $K_{33}$  é a constante elástica de “bend” e  $K_{11}$  a constante elástica de “splay”. Amostras nemáticas preparadas a base de  $D_2O$  e dopadas com ferrofluido foram também investigadas no presente trabalho.

Numa segunda etapa, o diagrama de fases clássico das misturas liotrópicas de laurato de potássio, decanol e  $D_2O$ , proposto por L.J.Yu e A.Saupe, foi investigado. Uma nova sequência de fases, não prevista no referido diagrama, isotrópica reentrante - nemática calamítica – isotrópica foi caracterizada através de uma análise digital de texturas, com e sem orientação magnética, via microscopia óptica de luz polarizada acoplada a uma câmera digital CCD. Medidas complementares de densidade, com alta resolução, realizadas por meio de um densímetro DMA – 60 são consistentes com a sua existência.

## Abstract

In this work, we studied, initially, the formation and relaxation of periodic structures induced by magnetic field in calamitic nematic samples of potassium laurate, decanol and water. The relaxation process of such structures culminates in the formation of ellipses. Based on the continuous elastic theory, measures of the ratio of the length between the largest and the smallest axes of the ellipses made it possible to obtain the  $K_{33}/K_{11}$  ratio as function of the temperature, where  $K_{33}$  is the elastic constant of “bend” and  $K_{11}$  the elastic constant of “splay”. Nematic samples prepared with  $D_2O$  and doped with ferrofluid were also investigated in the present work.

In the second stage, the classic phase diagram of the lyotropic mixtures of potassium laurate, decanol and  $D_2O$ , proposed by L. J Yu and A. Saupe, was investigated. A new phase sequence, not predicted in the above mentioned diagram, reentrant isotropic – nematic calamitic – isotropic phase transitions, was characterized through a digital analysis of textures, with or without magnetic orientation, via polarized light optical microscopy attached to a *CCD* digital camera. Complementary measures of density, with high resolution, performed with a DMA – 60 densimeter are consistent with its existence.

## Introdução

### 1.1 Cristais Líquidos

Algumas experiências pioneiras realizadas por F. Reinitzer<sup>1</sup> em 1888 mostraram que substâncias orgânicas não apresentavam o ponto de fusão bem definido, mas passavam por fases intermediárias, entre a fase sólida e a fase líquida. Estes fatos serviram de ponto de partida para um novo campo de pesquisa, os *Cristais Líquidos*, como foi definido pouco depois, em 1889, por O. Lehmann<sup>2</sup>. O termo *crystal líquido*<sup>3</sup> significa um estado intermediário entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico. Uma substância neste estado possui forte anisotropia em suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, características estas de um sólido cristalino. Além disto, apresentam um certo grau de fluidez que faz lembrar os líquidos convencionais.

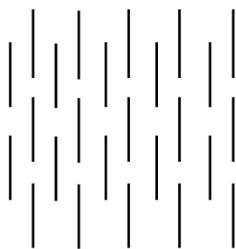
**Em 1922, G. Friedel<sup>4</sup>, após concluir que se tratava de um novo estado da matéria, propôs o termo mesomórfica (ou mesofase). Para caracterizar essa nova fase, a forma geométrica da molécula, como no caso de um cilindro ou disco, é um fator importante para que as mesofases possam acontecer. Dependendo dos detalhes que a estrutura molecular apresenta, o sistema pode atravessar uma ou mais mesofases antes de se transformar em um líquido isotrópico. Atualmente, diversas substâncias orgânicas são conhecidas como cristais líquidos.**

**Os cristais líquidos são classificados em dois grandes grupos: termotrópicos e liotrópicos. Os termotrópicos são de grande interesse na pesquisa básica e aplicações tecnológicas<sup>5</sup> nos dispositivos eletro-ópticos..., etc. Por outro lado, os sistemas liotrópicos são sensíveis a vibrações mecânicas e além disso apresentam propriedades similares a membranas biológicas<sup>6</sup>.**

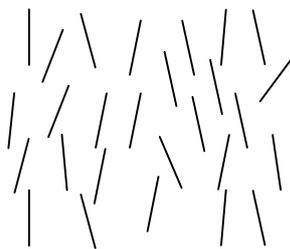
## 1.2 Cristais Líquidos Termotrópicos – CLT

São assim chamados devido ao fato de que as transições envolvidas ocorrem mais facilmente pela variação da temperatura e pressão<sup>3</sup>. Geralmente, os materiais que apresentam este tipo de fase são compostos orgânicos cujas moléculas são alongadas ou em forma de disco.

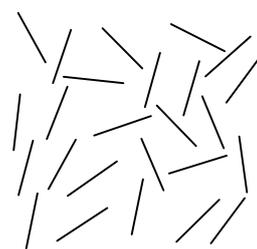
G. Friedel<sup>4</sup> propôs uma classificação baseada na simetria exibida e na ordem molecular da mesofase. Desta forma, distinguem-se três grandes classes: **esmética, nemática e colestérica**<sup>3</sup>. No caso de um cristal (fig. 1.1(a)), pode-se observar que existe uma ordem posicional e uma orientacional. Na mesofase nemática (*N*) (Fig.1.1(b)) as moléculas possuem ordem orientacional de longo alcance, mas não possuem ordem translacional de curto alcance, ao passo que nos líquidos isotrópicos, não existe ordem alguma (Fig. 1.1(c)).



(a)

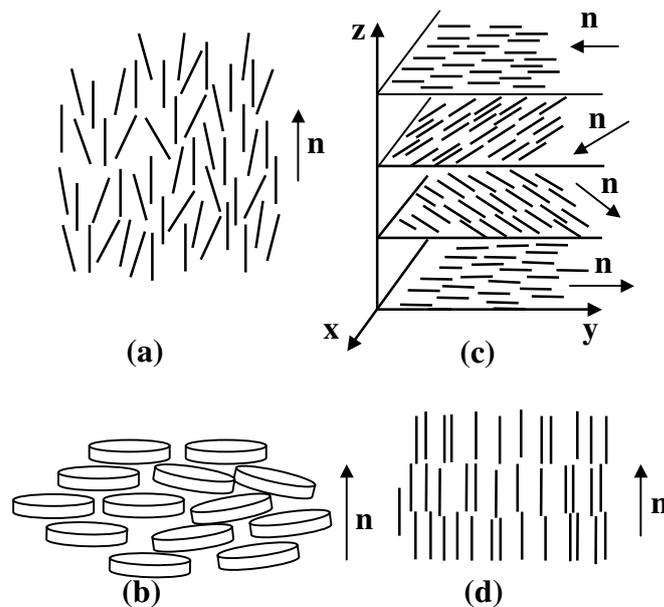


(b)



(c)

**Figura 1.1:** Representação esquemática de um cristal (a), e das fases nemática (b) e isotrópica (c).



**Figura 1.2:** Representação esquemática do arranjo molecular em cristais líquidos termotrópicos. (a) Fase nemática composta por moléculas alongadas. (b) Fase nemática discótica. (c) Fase colestérica, na qual podemos ver a mudança na direção do diretor ao longo do eixo z. (d) Fase esmética A. O vetor unitário  $\vec{n}$  (diretor) indica a direção preferencial das moléculas.

Na fase nemática as moléculas são normalmente alongadas e orientam-se espontaneamente com seus eixos maiores paralelamente entre si, evidenciando uma direção preferencial na qual é associado um vetor unitário  $\vec{n}$ , chamado de *diretor* (Fig. 1.2(a)). Dentro deste grupo existem ainda os *nemáticos* discóticos (Fig. 1.2(b)) que levam este nome pelo fato de suas moléculas terem a forma de disco<sup>3</sup> que podem dar origem a uma fase denominada *colunar*, semelhante à fase hexagonal dos sistemas liotrópicos. A

mesofase *colestérica* ( $N^*$ ) é vista como um caso particular da fase nemática, na qual ocorre uma mudança contínua do diretor através do meio (Fig. 1.2(c)). Nesta fase as moléculas possuem um arranjo molecular helicoidal responsável pelo poder rotatório e reflexão da luz. A distância ao longo do eixo em torno do qual o diretor está variando, que corresponde a uma rotação completa, é chamada passo do colestérico. Um modo de colestemizarmos uma fase nemática é dopando-a com moléculas que possuam atividade óptica (agente quiral)<sup>7</sup>. *Cristais líquidos esméticos* têm estrutura estratificada existindo, desta forma, um certo grau de ordem translacional (Fig. 1.2(d))<sup>3</sup>.

### 1.3 Cristais Líquidos Liotrópicos – CLL

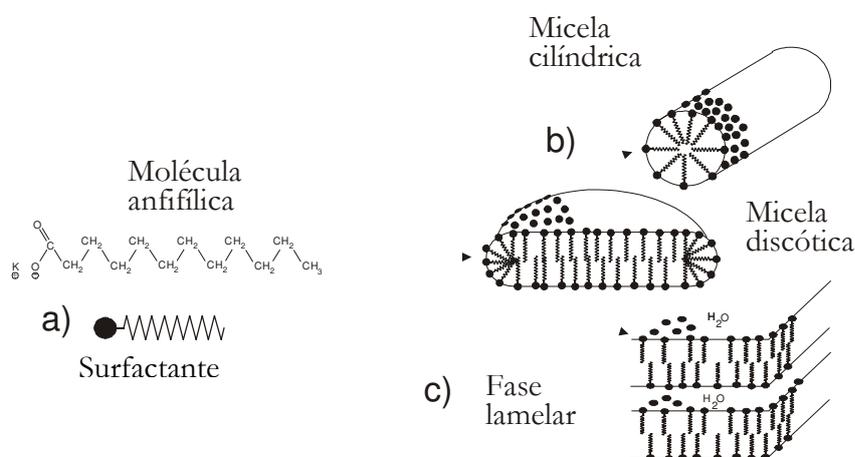
Os cristais *líquidos liotrópicos* são formados por dois ou mais componentes que participam da solução soluto – solvente<sup>3,8</sup>, onde ao menos um componente é surfactante. O solvente normalmente usado é a água ou a água deuterada. São utilizados, ainda, componentes adicionais como um álcool. Um exemplo familiar de tal sistema é o sabão (dodecil sulfato de sódio) em água.

A característica do surfactante é a de ser constituído por moléculas *anfifílicas*, que possuem uma parte polar (*cabeça polar*) ligada a uma cadeia carbônica longa apolar (*cauda parafínica*). A cabeça polar é *hidrofílica*, solúvel em água ou outro solvente polar, enquanto que a cauda parafínica é *lipofílica* (ou hidrofóbica), solúvel em hidrocarbonetos ou solventes apolares (Fig. 1.3(a)). Assim, os compostos anfifílicos são caracterizados por terem afinidade simultânea por fases aquosas e apolares<sup>9</sup>. Na presença do solvente, e acima de uma concentração molar crítica, as moléculas anfifílicas formam aglomerados denominados de *micelas*. A separação parcial entre anfifílico e solvente pode formar diversas mesofases liotrópicas, tendo como parâmetros fundamentais a concentração e a temperatura.

Neste sentido, as fases liotrópicas nemáticas, colestérica, lamelar, hexagonal têm merecido atenção de diversos pesquisadores. Para tal pesquisa foram utilizadas diferentes técnicas experimentais (microscopia óptica, ressonância magnética nuclear – RMN, difração de raios – X,... etc). Duas

fases nemáticas liotrópicas uniaxiais são classificadas como calamítica ( $N_C$ ) – agregados micelares são elipsóides prolatos – e discótica ( $N_D$ ) onde os agregados são elipsóides oblatos.<sup>10,11</sup> (Fig. 1.3(b)). A partir de 1980, L.J.YU e A. Saupe<sup>12</sup>, mostraram evidências experimentais da existência de uma fase nemática biaxial ( $N_B$ ) situada entre as duas nemáticas uniaxiais.

Na fase lamelar (L) (Fig. 1.3(c)), as moléculas anfifílicas estão dispostas em camadas contendo água entre elas, formando uma estrutura muito semelhante a das membranas biológicas<sup>5,13</sup>. A fase hexagonal recebe este nome por suas micelas estarem arranjadas numa disposição hexagonal. Na presente dissertação discutiremos somente as mesofases nemáticas liotrópicas com ênfase sobre a fase nemática calamítica situada entre duas fases isotrópicas. Um estudo mais aprofundado com relação às diferentes fases liotrópicas e termotrópicas tem sido apresentado por diversos autores<sup>3,5,10,12,14</sup>.



**Figura 1.3:** Representação, simplificada, da estrutura do surfactante e de algumas micelas. (a) Molécula anfifílica alongada que pode dar origem a micelas. (b) Micelas em forma de cilindro e disco. (c) Fase lamelar. Em todas as formas, as cabeças hidrofílicas estão associadas

umas às outras no lado externo dos agregados, enquanto que as caudas hidrofóbicas estão agrupadas no interior das micelas.

## 1.4 Objetivos

No presente trabalho, com base na teoria elástica contínua, pretende-se investigar o processo de formação e relaxação de estruturas periódicas observadas na mesofase nemática calamítica ( $N_C$ ), produzidas pela interação com um campo magnético em uma configuração de orientação planar do diretor na referida mesofase para uma mistura de laurato de potássio, decanol e água (KL/DeOH/H<sub>2</sub>O). Na presença do campo magnético e após um determinado tempo essas estruturas evoluem formando elipses. A razão entre os comprimentos maior e menor dos eixos da elipse fornece uma medida direta da razão entre constantes elásticas de Frank. Em nosso caso refere-se à razão entre as constantes elásticas de “bend” ( $K_{33}$ ) e “splay” ( $K_{11}$ ). Desta forma pode-se determinar a razão  $K_{33} / K_{11}$  em função da temperatura no domínio da mesofase  $N_C$  e nas proximidades das transições de fases  $N_C$  – isotrópica reentrante e  $N_C$  – isotrópica, respectivamente.

Em uma segunda etapa deste trabalho, objetivamos caracterizar e identificar as transições de fases *isotrópica reentrante – nemática calamítica – isotrópica* a partir de um diagrama de fases clássico do sistema liotrópico formado por laurato de potássio, decanol e água deuterada. Temos ainda, por finalidade, estabelecer o domínio desta nova seqüência de fases no referido diagrama.

No capítulo 2 apresentamos a fundamentação teórica da presente dissertação com ênfase sobre a definição de parâmetro de ordem da fase nemática, teoria elástica contínua e ferrofluidos. Uma atenção especial é dedicada à determinação, do ponto de vista teórico, da razão entre as constantes elásticas de Frank como resultado da aplicabilidade da teoria elástica no contexto de interação magnética com o diretor da fase  $N_C$ .

No capítulo 3 descrevemos as técnicas e arranjos experimentais utilizados no presente trabalho, assim como as amostras liotrópicas estudadas. No capítulo 4 apresentamos e discutimos os resultados experimentais e, no capítulo 5, destacamos as conclusões da dissertação e encaminhamos algumas questões relacionadas com perspectivas futuras.

## Capítulo 2

### Fundamentação Teórica

#### 2.1 Parâmetro de Ordem

A escolha de um parâmetro de ordem microscópico adequado para os cristais líquidos nemáticos pode ser feita considerando-se a estrutura e as propriedades de simetria desses materiais<sup>5</sup>. Neste sentido, para determinar o grau de ordem orientacional da fase nemática, foi introduzido por V.Tsvetkov<sup>15</sup> um parâmetro de ordem microscópico ( $S$ ), definido por:

$$S = \frac{1}{2} \langle (3 \cos^2 \theta - 1) \rangle, \quad (2.1.1)$$

onde  $\theta$  é o ângulo que o eixo de simetria da micela ou molécula faz com o diretor  $\vec{n}$  e  $\langle \rangle$  representa uma média estatística sobre uma função de distribuição orientacional  $f(\cos \theta)$ . Em termos de orientação, num alinhamento estatisticamente ideal  $S = 1$  e para um totalmente desordenado  $S = 0$ . Na prática, os valores de  $S$  para a fase nemática são intermediários e dependem da temperatura.

Macroscopicamente, a escolha do parâmetro de ordem pode estar diretamente relacionado com certas grandezas físicas que são determinadas experimentalmente, como por exemplo, a susceptibilidade diamagnética ( $\chi_a$ ), a birrefringência óptica ( $\Delta n$ ), ....etc. Neste contexto, a fase nemática pode ser descrita em termos de um parâmetro de ordem tensorial<sup>5</sup> ( $Q_{\alpha\beta}$ ). Este parâmetro deve contemplar as propriedades de simetria da fase, sendo definido por<sup>5,16</sup>:

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{3}{2} \frac{\chi_{\alpha\beta}^a}{\chi_a^{\text{máx}}}, \quad (2.1.2)$$

onde  $\chi_{\alpha\beta}^a = \chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \chi_{\gamma\gamma} \delta_{\alpha\beta}$  e  $\chi_{\alpha\beta}$  é a componente do tensor de susceptibilidade magnética  $\overset{\leftrightarrow}{\chi}$ , assim definido para uma fase nemática biaxial<sup>16</sup>:

$$\overset{\leftrightarrow}{\chi} = \begin{bmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{bmatrix}, \quad (2.1.3)$$

onde  $\chi_{\parallel}$  e  $\chi_{\perp}$  são as susceptibilidades diamagnéticas paralela e perpendicular ao eixo de simetria da fase, respectivamente, e  $\chi_a^{\text{máx}}$  representa a máxima anisotropia de susceptibilidade diamagnética da fase nemática. Considerando o tensor de susceptibilidade diamagnética molecular ( $\overset{\leftrightarrow}{\xi}$ ) pode-se relacionar  $\chi_a$  – grandeza macroscópica – com o parâmetro de ordem microscópico ( $S$ ) por<sup>5,16</sup>:

$$\chi_a = \chi_a^{\text{máx}} S, \quad (2.1.4)$$

onde a medida de  $\chi_a$  fornece o grau de ordem orientacional da fase nemática.

Nos sistemas liotrópicos a birrefringência é baixa ( $\sim 10^{-3}$ ) e nesses sistemas a parte anisotrópica do tensor susceptibilidade óptica  $\left( \overset{\leftrightarrow}{\varepsilon}_a \right)$  pode ser considerada como parâmetro de ordem<sup>17</sup>. Este fato se justifica, uma vez que a interação mútua entre os dipolos elétricos induzidos é desprezível. Nesta perspectiva, para uma fase nemática liotrópica uniaxial com  $\chi_a > 0$ , os

elementos da diagonal do tensor  $\left( \overset{\leftrightarrow}{\varepsilon}_a \right)$  se relacionam com as birrefringências

ópticas pelas expressões:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{a_x} &= \frac{-4.\bar{n}}{3} \left( \Delta n + \frac{\delta n}{2} \right) \\ \varepsilon_{a_y} &= \frac{-2.\bar{n}}{3} (\Delta n - \delta n) \\ \varepsilon_{a_z} &= \frac{4.\bar{n}}{3} \left( \frac{\Delta n}{2} + \delta n \right),\end{aligned}\tag{2.1.5}$$

sendo  $\bar{n}$  o índice de refração médio da amostra líquido cristalina e as birrefringência dadas por:  $\delta n = (n_z - n_y)$  e  $\Delta n = (n_y - n_x)$ , respectivamente ( $x$ ,  $y$  e  $z$  são os eixos fixos do referencial de laboratório). No caso das fases nemáticas uniaxiais, os elementos da diagonal do tensor são proporcionais<sup>17</sup> ao parâmetro de ordem orientacional  $S$ . Isto significa que  $S$  pode ser avaliado através das medidas de birrefringência óptica. Diversas técnicas experimentais têm sido utilizadas para determinar  $\Delta n$ , como por exemplo, conosopia laser<sup>17</sup>, que permite o acesso às birrefringências das fases nemáticas uniaxiais e biaxial com boa resolução, pela diferença de caminho óptico com compensador de Berek e medidas diretas dos índices de refração extraordinário / ordinário através de um refratômetro de Abbe.

## 2.2 Teoria Elástica Contínua

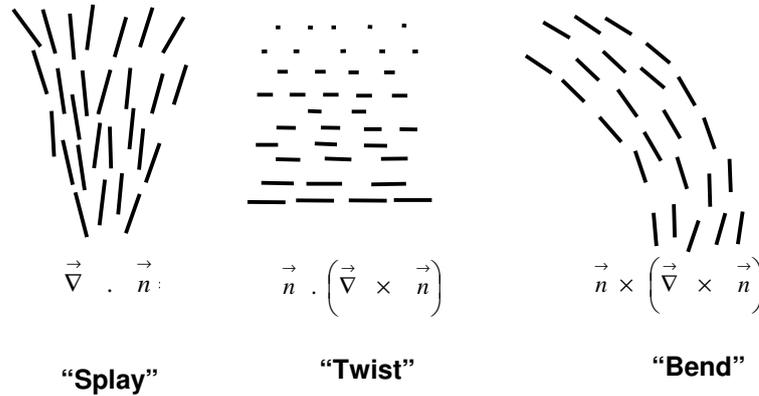
As distorções do diretor  $\bar{n}$  em um cristal líquido nemático estão, em geral, associadas a interações com campos externos: elétrico, magnético e com a superfície do porta amostra. Em geral, as dimensões das distorções são muito maiores que as dimensões moleculares e as energias disponíveis por molécula, para as distorções, são inferiores às energias de interação molecular. Por esta razão, o cristal líquido nemático pode ser considerado como um meio contínuo, as distorções do diretor passam a ser descritas por um vetor  $\vec{n}(\vec{r})$ , sendo  $\vec{r}$  o vetor que define a posição do elemento de volume utilizado na definição do diretor. Baseados nessas condições C. W. Ossen<sup>18</sup>, H. Zocher<sup>19</sup> e

F. C. Frank<sup>20</sup> desenvolveram uma teoria de natureza fenomenológica para cristais líquidos nemáticos, denominada de teoria elástica contínua, similar à teoria contínua de elasticidade dos sólidos.

De forma análoga à lei de Hooke, a densidade de energia livre associada às distorções do diretor ( $F_d$ ) é definida pela expressão:

$$F_d = \frac{1}{2} \left\{ K_{11} (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + K_{22} (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + K_{33} (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 \right\} , \quad (2.2.1)$$

onde  $K_{11}$  é a constante elástica de “splay”,  $K_{22}$  a constante elástica tipo “twist” e  $K_{33}$  a constante elástica de “bend”. Estas constantes são positivas e dependem da temperatura. Estas deformações estão indicadas na figura 2.1.



**Figura 2.1:** Tipos de deformações básicas em cristais líquidos.

A expressão (2.2.1) pode ser generalizada, tendo em vista o acoplamento do diretor com o campo magnético externo ( $F_m$ )<sup>8</sup>:

$$F_m = F_d - \frac{1}{2} \chi_a (\vec{n} \cdot \vec{H})^2 , \quad (2.2.2)$$

onde  $\chi_a = \chi_{||} - \chi_{\perp}$  é a anisotropia de susceptibilidade diamagnética responsável pela interação do diretor com o campo magnético aplicado, e  $\chi_{||}$  ( $\chi_{\perp}$ ) é a susceptibilidade diamagnética paralela (perpendicular) ao diretor da fase.

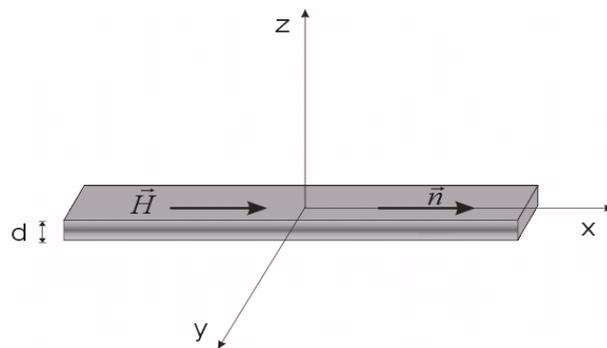
O procedimento empregado no estudo das diferentes configurações topológicas do diretor consiste em minimizar a densidade de energia livre (Eq. 2.2.2) via equação de Euler-Lagrange<sup>5</sup> (Eq. 2.2.3) em cada variável de interesse.

$$\frac{\partial G}{\partial y} - \frac{d}{dx} \frac{\partial G}{\partial \left( \frac{dy}{dx} \right)} = 0 \quad (2.2.3)$$

Nesta equação,  $G = [d\phi(x)/dx]^2$ . As equações resultantes nem sempre admitem soluções analíticas e o grau de dificuldade para resolvê-las é diferente para cada configuração do diretor.

### 2.3 Distorção Periódica

Para induzir distorções periódicas da textura na fase  $N_C$  previamente orientada é necessário aplicar um campo magnético ao longo do eixo  $y$  (Fig. 2.2), ou seja, perpendicular à direção de alinhamento obtida inicialmente. Neste ponto, é importante ressaltar a existência de duas possibilidades de orientação do diretor – paralelo ou antiparalelo ao campo aplicado – equivalentes do ponto de vista energético. A região entre os domínios, onde o diretor muda continuamente de direção, recebe o nome de parede<sup>21</sup>.



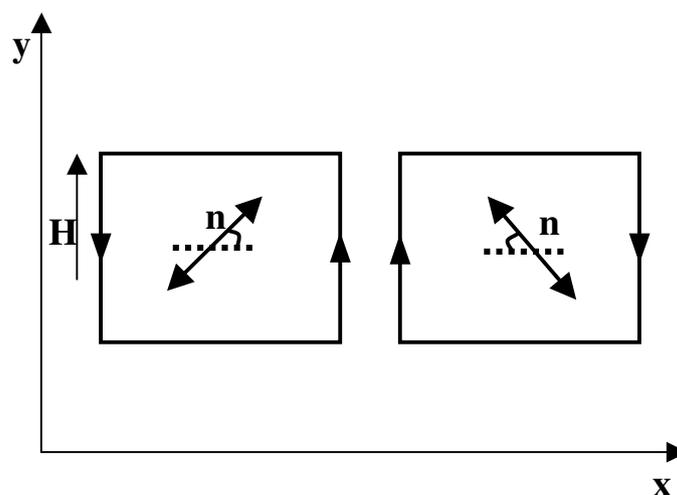
**Figura 2.2:** Configuração de orientação planar do diretor – Fase  $N_C$ .

A susceptibilidade magnética, que tende a alinhar o diretor ao longo do campo, e a energia elástica, que favorece a sua orientação na superfície, são

responsáveis pelas distorções do diretor para valores do campo magnético acima da transição de V. Fredericksz.<sup>22,23</sup>

No interior da amostra, o diretor está sujeito à ação simultânea de dois torques: o primeiro de origem magnética que tende a girá-lo, e o segundo de natureza elástica - proveniente das camadas superficiais - que tende a restaurar a posição de equilíbrio do diretor. As distorções periódicas das texturas, formadas por ação do campo magnético, são medidas com auxílio de uma ocular graduada acoplada ao microscópio.

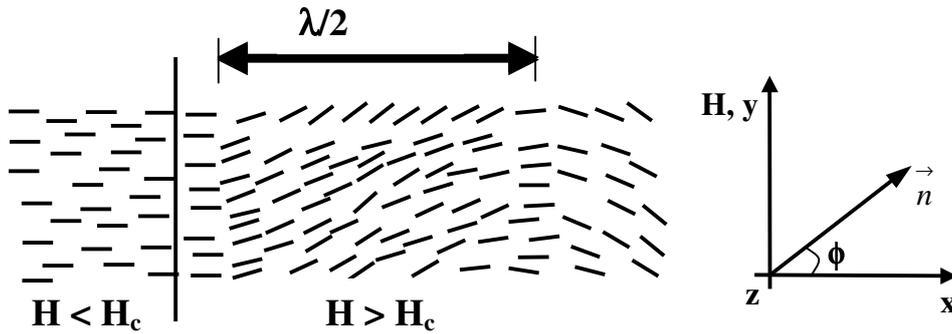
O mecanismo que dá conta do surgimento de texturas periódicas é descrito no trabalho de F. Lonberg<sup>24</sup> e colaboradores. Inicialmente o campo magnético aplicado começa a orientar o diretor  $\vec{n}$  para alinhá-lo paralelamente a  $\vec{H}$ . As zonas de rotação do diretor geram um fluxo de matéria conhecido como “back-flow” (Fig. 2.3) ao longo do campo  $\vec{H}$  em algumas regiões da amostra. Devido ao “back-flow” a viscosidade transversal passa a ser um parâmetro importante no tempo característico para a resposta do sistema à ação do campo aplicado, e não mais unicamente à viscosidade torcional. Neste momento, o sistema passa a ter uma viscosidade efetiva menor que a viscosidade tipo “twist”, a qual é a responsável pela diminuição do tempo característico para a formação da textura periódica quando comparado com o tempo de formação da textura torcional.



**Figura 2.3:** Fluxo gerado pela rotação em oposição ao diretor<sup>23</sup>.

## 2.4 Razão $K_{33}/K_{11}$

Consideremos uma configuração de orientação planar do diretor, indicado na figura 2.4, na qual as componentes do diretor são:  $n_x = \cos \phi$ ,  $n_y = \sin \phi$  e  $n_z = 0$  ou em notação vetorial  $\vec{n} = (\cos \phi \vec{e}_x, \sin \phi \vec{e}_y)$ ,  $\vec{H} = (0, H \vec{e}_y, 0)$  e  $\phi = \phi(x, y, z)$  é o ângulo que  $\vec{n}$  forma no plano  $xy$ , com a direção  $x$ .



**Figura 2.4:** Deformação periódica, provocada por campo magnético – fase  $N_C$ .  $\lambda$  é o comprimento de onda das distorções periódicas e  $H_C$ , campo crítico de Fredericksz<sup>25</sup>.

A densidade de energia livre do sistema, (Eq. 2.2.1 e 2.2.2 ), é dada por:

$$F = \frac{1}{2} (K_{11} \sin^2 \phi + K_{33} \cos^2 \phi) (\partial_x \phi)^2 + (K_{33} \sin^2 \phi + K_{11} \cos^2 \phi) (\partial_y \phi)^2 + 2(K_{33} - K_{11}) \sin \phi \cos \phi (\partial_x \phi)(\partial_y \phi) + K_{22} (\partial_z \phi)^2 - \chi_a H^2 \sin^2 \phi \quad (2.4.1)$$

onde os termos  $(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2$ ,  $(\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}))^2$ ,  $(\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n}))^2$  e  $(\vec{n} \cdot \vec{H})^2$  são :

$$(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 = \sin^2 \phi (\partial_x \phi)^2 + \cos^2 \phi (\partial_y \phi)^2 - 2 \sin \phi \cos \phi (\partial_x \phi)(\partial_y \phi). \quad (2.4.2)$$

$$(\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}))^2 = (\partial_z \phi)^2 \quad (2.4.3)$$

$$\left(\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})\right)^2 = \sin^2 \phi (\partial_x \phi)^2 + \cos^2 \phi (\partial_y \phi)^2 + 2 \sin \phi \cos \phi (\partial_x \phi)(\partial_y \phi) \quad (2.4.4)$$

$$\left(\vec{n} \cdot \vec{H}\right)^2 = H^2 \sin^2 \phi . \quad (2.4.5)$$

Denominando  $f$  como sendo termo de auto interação da equação (2.4.1):

$$f = \left(K_{11} \sin^2 \phi + K_{33} \cos^2 \phi\right) (\partial_x \phi)^2 + \left(K_{33} \sin^2 \phi + K_{11} \cos^2 \phi\right) (\partial_y \phi)^2 + 2(K_{33} - K_{11}) \sin \phi \cos \phi (\partial_x \phi)(\partial_y \phi) + K_{22} (\partial_z \phi)^2. \quad (2.4.6)$$

Introduzindo as variáveis  $x = x(u, v)$ ,  $y = y(u, v)$  e  $z = z$  e considerando a regra da cadeia, temos:

$$\partial_u \phi = \frac{\partial x}{\partial u} \partial_x \phi + \frac{\partial y}{\partial u} \partial_y \phi$$

$$e \quad (2.4.7)$$

$$\partial_v \phi = \frac{\partial x}{\partial v} \partial_x \phi + \frac{\partial y}{\partial v} \partial_y \phi .$$

Nestas novas variáveis, a equação (2.4.6) assume uma forma simplificada:

$$f = K_{uu} (\partial_u \phi)^2 + K_{vv} (\partial_v \phi)^2 \quad . \quad (2.4.8)$$

Substituindo a equação (2.4.7) na equação (2.4.8), temos:

$$f = \left\{ \left[ K_{uu} \left( \frac{\partial x}{\partial u} \right)^2 + K_{vv} \left( \frac{\partial x}{\partial v} \right)^2 \right] (\partial_x \phi)^2 + \left[ K_{uu} \left( \frac{\partial y}{\partial u} \right)^2 + K_{vv} \left( \frac{\partial y}{\partial v} \right)^2 \right] (\partial_y \phi)^2 \right. \\ \left. + 2 \left[ K_{uu} \frac{\partial x}{\partial u} \frac{\partial y}{\partial u} + K_{vv} \frac{\partial x}{\partial v} \frac{\partial y}{\partial v} \right] (\partial_x \phi)(\partial_y \phi) + K_{22} (\partial_z \phi)^2 \right\} , \quad (2.4.9)$$

$$\text{onde: } K_{uu} = K_{33}; K_{vv} = K_{11}, \quad \frac{\partial x}{\partial u} = \cos \phi, \quad \frac{\partial y}{\partial u} = \sin \phi, \quad \frac{\partial x}{\partial v} = -\sin \phi \quad \text{e} \quad \frac{\partial y}{\partial v} = \cos \phi .$$

Note que as equações (2.4.6) e (2.4.9) são iguais. Neste caso  $f$  adquire uma forma simples,

$$f = K_{33}(\partial_u \phi)^2 + K_{11}(\partial_v \phi)^2 + K_{22}(\partial_z \phi)^2. \quad (2.4.10)$$

O vetor posição é definido por:

$$\vec{r} = x\vec{e}_x + ye_y, \quad (2.4.11)$$

onde as variáveis  $x = x(u, v)$  e  $y = y(u, v)$ . Neste contexto, os vetores  $\vec{e}_u = \partial_u(\vec{r})$  e  $\vec{e}_v = \partial_v(\vec{r})$ . A direção de crescimento de  $u$  ( $v$ ) é dada por  $\vec{e}_u$  ( $\vec{e}_v$ ). Não é difícil demonstrar que:

$$\vec{e}_u = \frac{\partial x}{\partial u}\vec{e}_x + \frac{\partial y}{\partial u}\vec{e}_y = \cos \phi \vec{e}_x + \sin \phi \vec{e}_y$$

e

$$(2.4.12)$$

$$\vec{e}_v = \frac{\partial x}{\partial v}\vec{e}_x + \frac{\partial y}{\partial v}\vec{e}_y = -\sin \phi \vec{e}_x + \cos \phi \vec{e}_y$$

Note que o produto escalar  $(\vec{e}_u \cdot \vec{e}_v) = 0$  e, além disso,  $\vec{e}_u = \vec{n}$  indica a direção de crescimento da coordenada  $u$  (direção do diretor) perpendicular à direção da coordenada  $v$ . A seguir, determinamos explicitamente o termo de interação com o campo magnético aplicado  $(\vec{n} \cdot \vec{H})$ ,

$$\vec{n} \cdot \vec{H} = H(\vec{e}_y \cdot \vec{n}) = H(\sin \phi \vec{e}_u + \cos \phi \vec{e}_v) \cdot \vec{e}_u = H \sin \phi, \quad (2.4.13)$$

onde  $\vec{e}_x = \cos \phi \vec{e}_u - \sin \phi \vec{e}_v$  e  $\vec{e}_y = \sin \phi \vec{e}_u + \cos \phi \vec{e}_v$ .

A densidade de energia livre (Eq. 2.4.2) fica:

$$F = \frac{1}{2} \{ K_{33} (\partial_u \phi)^2 + K_{11} (\partial_v \phi)^2 + K_{22} (\partial_z \phi)^2 - \chi_a H^2 \sin^2 \phi \}. \quad (2.4.14)$$

Negligenciando a coordenada  $z$  do sistema e fazendo  $u = \sqrt{K_{33}} w$  e

$v = \sqrt{K_{11}} t$  temos:

$$f = (\partial_w \phi)^2 + (\partial_t \phi)^2. \quad (2.4.15)$$

A solução mais simples da equação (2.4.15) possui simetria esférica,

$$w^2 + t^2 = 1. \quad (2.4.16)$$

A transformação das coordenadas  $(w, t)$  para  $(u, v)$  converte  $\sqrt{K_{33}}$  na direção de  $w$  e  $\sqrt{K_{11}}$  em  $t$ . Supondo  $K_{33} > K_{11}$ , o círculo transforma-se numa elipse, com  $w = u/\sqrt{K_{33}}$  e  $t = v/\sqrt{K_{11}}$ . Substituindo estes parâmetros na equação (2.4.16), obtêm-se:

$$\frac{u^2}{K_{33}} + \frac{v^2}{K_{11}} = 1. \quad (2.4.17)$$

Neste sentido, a razão entre o comprimento do semi-eixo maior ( $a$ ) e menor ( $b$ ) é dada por:

$$\frac{a}{b} = \sqrt{\frac{K_{33}}{K_{11}}}. \quad (2.4.18)$$

A equação (2.4.18) fornece um método simples para determinar a razão entre constantes elásticas. Este método foi originalmente proposto por L.Léger<sup>26</sup>, na década de 70, para determinar a razão entre constantes elásticas na fase nemática termotrópica em diferentes configurações do diretor. Na presente

dissertação, o referido método será empregado na determinação de  $K_{33}/K_{11}$  em função da temperatura nas proximidades da transição de fase nemática calamítica – isotrópica reentrante.

## 2.5 Ferrofluidos

Devido à baixa anisotropia de susceptibilidade magnética ( $10^{-6}$  cgs), os cristais líquidos necessitam de campos magnéticos relativamente altos ( $H > 10$  kG) para orientar-se, o que torna difícil a realização de experimentos com este tipo de sistemas.

Uma forma de se reduzir esses campos magnéticos e conseguir-se uma boa orientação no diretor das amostras, sem alterar as propriedades físico-químicas, foi proposta teoricamente no início da década de setenta<sup>27</sup>. Esta proposição foi confirmada através do “doping” de ferrofluidos (ff) em amostras líquido-cristalinas.

Ferrofluidos<sup>28</sup> são suspensões coloidais de partículas magnéticas, com dimensões aproximadas de  $10^2$  Å, dispersos em um fluido e revestidas por agentes dispersivos com a finalidade de evitar a aglomeração. Esses materiais possuem alta susceptibilidade magnética.

O acoplamento entre o diretor  $\vec{n}$  e as partículas do ferrofluido, que induz sua orientação, é de natureza essencialmente mecânica. A partir de uma concentração mínima de ferrofluido<sup>29</sup>, intensidades magnéticas em torno de  $10^2$  Gauss são suficientes para orientar o diretor da mesofase. Trabalhos neste sentido foram realizados a partir de 1979 em liotrópicos<sup>30</sup> e de 1983 em termotrópicos<sup>31</sup>.

## Capítulo 3

### Técnicas e Arranjos Experimentais

#### *3.1 Microscopia Óptica de Luz Polarizada*

As mesofases líquido-cristalinas apresentam diferentes texturas e, em geral, podem ser identificadas e investigadas através de um microscópio óptico de luz polarizada. No processo de verificação das transições de fase em Cristais Líquidos foi utilizado um microscópio óptico de luz polarizada (modelo DM LP da marca Leica), que possui um sistema de polarização (Fig. 3.1). Quando os polarizadores estão cruzados, nenhuma luz é transmitida para a ocular, a menos que exista uma substância opticamente anisotrópica entre eles. Para investigar as texturas, foi utilizada uma câmera CCD (modelo DXC-107A marca Sony) acoplada ao microscópio (Fig. 3.2). A textura retrata a simetria macroscópica da fase, assim como as singularidades de configuração topológicas do diretor, impostas pelas superfícies do porta-amostras e/ou interação com diferentes campos externos.

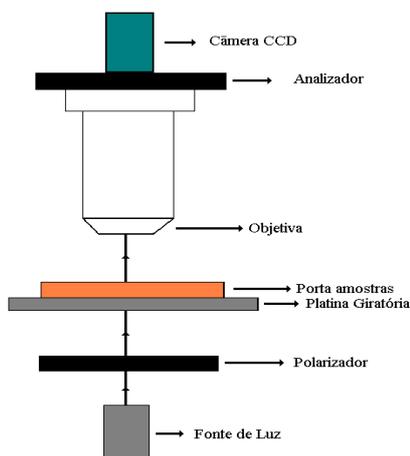
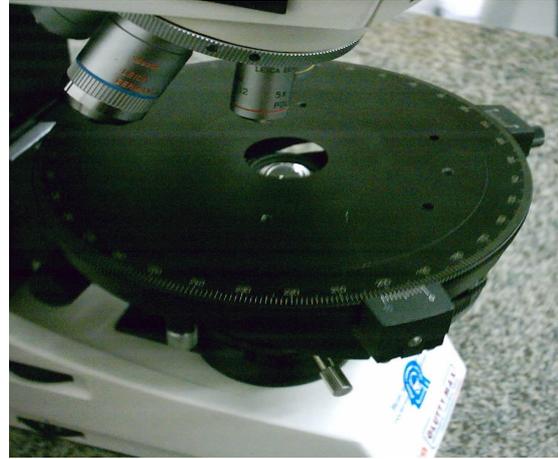


Figura 3.1: *Esquema óptico do microscópio.*



(a)



(b)

Figura 3.2: (a) *Microscópio com a câmera CCD acoplada e indicação para a conexão do compensador de Berek.* (b) *Detalhes da platina giratória.*

A técnica de microscopia óptica se torna mais poderosa em termos de investigação na medida em que ela possui diferentes acessórios ópticos. Com um compensador de Berek, a birrefringência óptica pode ser medida a partir da diferença de caminho óptico. Uma transição de fase nemática uniaxial – biaxial pode ser caracterizada via conosopia óptica em um microscópio óptico com uma lente de Amici – Bertrand<sup>32</sup>. Existem outros acessórios ópticos de igual importância que torna a referida técnica fundamental na investigação desses sistemas e em áreas afins.

### 3.2 Birrefringência Óptica

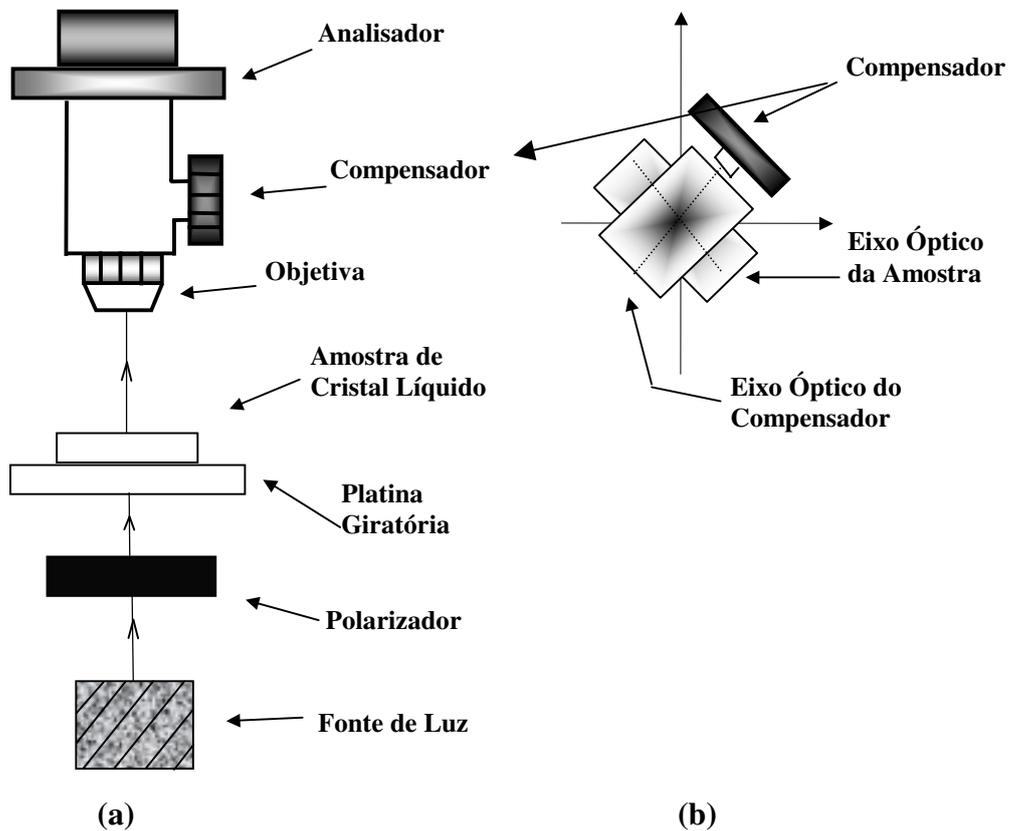
Nesta medida, a amostra deve estar bem orientada utilizando-se luz branca. O microscópio possui uma fenda (Fig. 3.3) para a conexão do compensador de Berek, o qual fornece as medidas para o cálculo da birrefringência óptica. O compensador possui uma lâmina de fluoreto de magnésio ( $\text{MgF}_2$ ) com espessura de 1,52 mm, ligada a um tambor calibrado com precisão de  $5 \times 10^{-2}$  graus. Ao inclinarmos a lâmina do compensador, introduzimos uma diferença de caminho óptico ( $\delta$ ) entre os raios ordinário e extraordinário, de modo que esta diferença seja igual a  $\lambda/2$ , garantindo-nos uma interferência destrutiva. A diferença de caminho óptico é dada por:

$$\delta = e \cdot \Delta n \quad , \quad (3.2.1)$$

onde  $e$  é a espessura do capilar correspondente e  $\Delta n = (n_{//} - n_{\perp})$  é a diferença entre os índices de refração (ordinário e extraordinário) de cada meio.

Para a determinação da birrefringência, utilizamos capilares planos com espessura  $e = 200\mu$  que, após terem sido selados, eram colocados para orientar (alinhamento do diretor  $\vec{n}$ ) num campo magnético com intensidade de 12 kG por  $\sim 8$  horas.

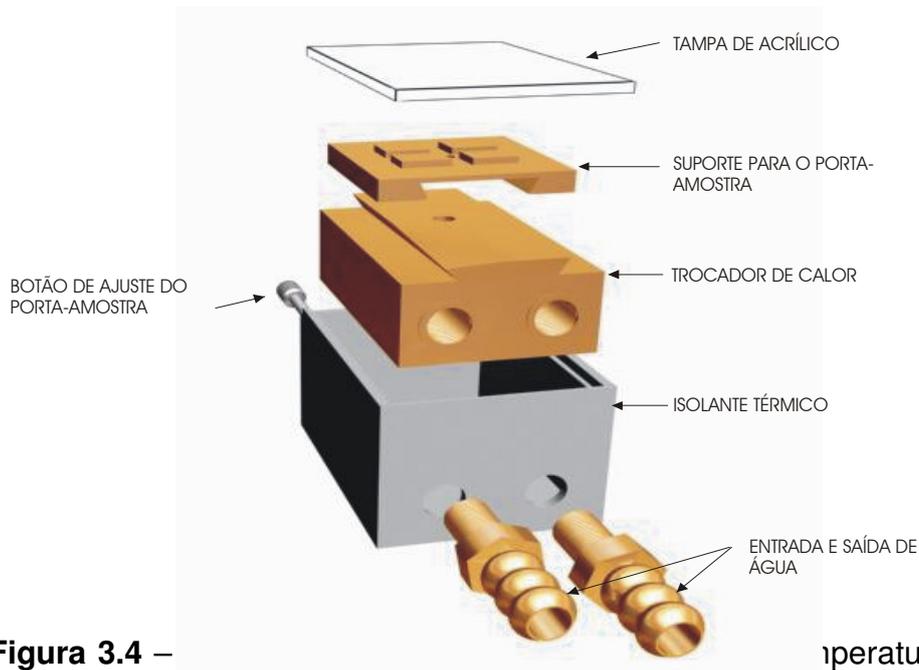
Na interferência destrutiva, observa-se uma franja escura, que é vista variando-se o ângulo do compensador para a direita e para a esquerda. Para cada temperatura, anota-se os valores destes ângulos. Somando-se os ângulos encontrados e utilizando uma tabela fornecida pelo fabricante, determina-se a diferença de caminho óptico, ou seja, a birrefringência óptica da amostra liotrópica.



**Figura 3.3:** (a) Esquema do arranjo experimental utilizado para medidas de birrefringência óptica com o compensador de Berek. (b) Orientação da amostra em relação ao compensador: os eixos ópticos são ortogonais e o ângulo entre o polarizador e o eixo óptico da amostra deve ser de  $45^{\circ}$ .

### 3.3 Distorção Periódica.

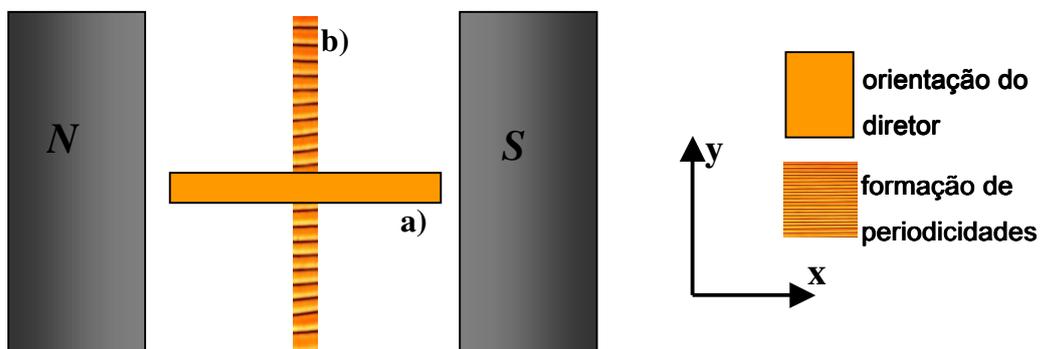
As amostras preparadas nas diferentes concentrações são encapsuladas em “microslides” com as seguintes dimensões: comprimento 2,5 cm, largura 2,5 mm e 0,2 mm de espessura. Eles são vedados e colocados no interior de um dispositivo termostatzado, que está acoplado a um banho térmico, com saída externa, por onde circula água. Junto a posição da amostra, um sensor de platina Pt-100 possibilita a medida da temperatura com uma precisão de  $0,01^{\circ}\text{C}$ . O esquema desse dispositivo está indicado na fig. 3.4.



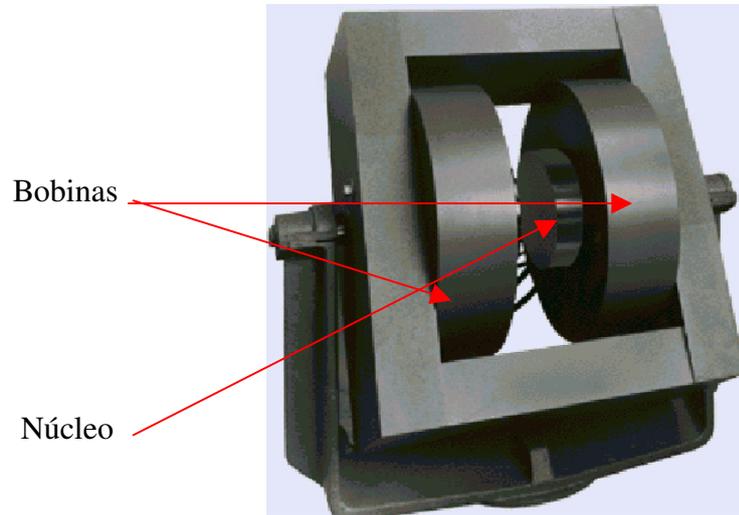
**Figura 3.4** – amostras.

peratura das

A seguir, o dispositivo termostatizado com a amostra a ser investigada é colocado entre os pólos de um eletroímã (Figs. 3.5 e 3.6), que permite aplicar campos magnéticos controlados ( $\sim 15$  Kg). As observações microscópicas ópticas das texturas são feitas em um microscópio DM LP acoplado com uma câmera CCD. Para amostras dopadas com ferrofluidos, o arranjo experimental é o mesmo e a intensidade de campo magnético variou entre 500 a 2000 G.



**Figura 3.5:** Representação esquemática da formação das estruturas periódicas. (a) orientação do diretor (b) formação de periodicidades.



(a)



(b)

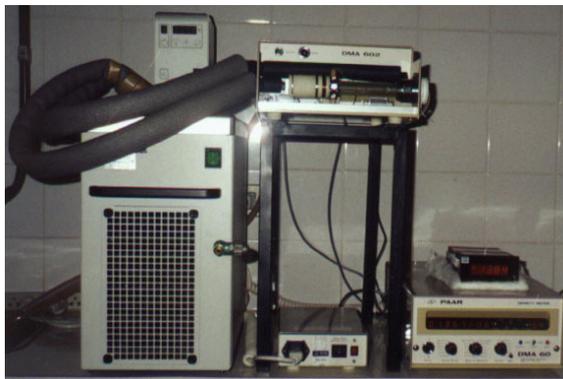
*Figura 3.6: Eletroímã. (a) Bobinas e núcleos, entre os quais são colocadas as amostras para orientação e distorção. (b) Fonte de alimentação do eletroímã.*

### 3.4 Densidade

O sistema DMA – 602 HT com uma unidade de medida de períodos DMA - 60 (Fig.3.7) é um instrumento de pesquisa que possibilita a medida de densidade<sup>33</sup> de fluidos com alta sensibilidade. Seu princípio básico consiste de um porta amostra, tubo de vidro em forma de U com uma extremidade livre (curva), que vibra quando o ímã fixo na extremidade livre do porta amostra é estimulado pela passagem de corrente elétrica em uma bobina. Um sensor “mede” o período de oscilação do porta amostra e registra-o em uma unidade de processamento (DMA-60). O domínio do referido em termos de temperatura situa-se entre -28 e 150 °C com precisão de  $1,5 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ . O controle externo de temperatura é feito por meio de um banho térmico com precisão de 0,01 °C.

No processo de calibração, medidas de densidade (água desgaseificada e ar) são realizadas em função da temperatura no intervalo de 10,0 a 94,0 °C, onde se determina a constante de calibração do equipamento de pesquisa. A partir dos valores de período do ar ( $T_{AR}$ ), água ( $T_{\text{água}}$ ) e constante de calibração do equipamento (K), através da equação (3.4.1), temos acesso às densidades das respectivas amostras estudadas.

$$\rho_{am} = K \left[ (T_{am})^2 - (T_{\text{água}})^2 \right] + \rho_{\text{água}} \quad . \quad (3.4.1)$$



**Figura 3.7:** Sistema DMA 602 HT.

*Com a finalidade de otimizar e agilizar o processo de medidas de densidade, o sistema DMA-602 HT foi informatizado pelo professor P. A. Santoro (DFI-UEM), tornando assim possível a obtenção de dados com mais confiabilidade.*

### **3.5 Preparação das amostras:**

Nas amostras liotrópicas investigadas, neste trabalho, foram utilizados os seguintes compostos: laurato de potássio ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^-\text{K}^+$ ), decanol ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$ ), água deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Durante a síntese do laurato de potássio no próprio Laboratório de Cristais Líquidos (LCL) do Departamento de Física (DFI) da Universidade Estadual de Maringá (UEM), o processo de recristalização foi realizado repetidas vezes, utilizando-se etanol absoluto para garantir a pureza do mesmo. O decanol e a água deuterada foram adquiridos dos laboratórios Aldrich/Sigma e a água foi destilada e deionizada no próprio laboratório de cristal líquido.

Utilizando amostras da literatura<sup>12,34</sup> de concentrações conhecidas, envolvendo uma mistura ternária de laurato de potássio (KL), decanol (DeOH) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), simplesmente chamada de KL/DeOH/ $\text{H}_2\text{O}$ , fez-se a correção para água deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ), em que a mistura passa a ser conhecida como KL/DeOH/ $\text{D}_2\text{O}$  (os cálculos para esta correção são mostrados abaixo).

Para simplificar o tratamento matemático, vamos considerar as concentrações dos componentes da mistura como:

KL= a (%) ; DeOH = b (%) e H<sub>2</sub>O = c (%) ,  
 sendo que:  $a(\%)+b(\%)+c(\%)=100\%$ . (3.5.1)

Por regra de três simples encontramos as seguintes relações:

$$1\text{molKL} \rightarrow M_{KL}g \quad , \quad X_{KL} = \frac{a}{M_{KL}} \text{ moles} \quad \text{e} \quad (3.5.2)$$

$$X_{KL} \leftarrow a ,$$

onde M<sub>KL</sub>= massa de laurato em gramas e

X<sub>KL</sub>= número de moles de laurato;

$$1\text{molDeOH} \rightarrow M_{DeOH}g \quad , \quad X_{DeOH} = \frac{b}{M_{DeOH}} \text{ moles} \quad \text{e} \quad (3.5.3)$$

$$X_{DeOH} \leftarrow b ,$$

onde M<sub>DeOH</sub>= massa de decanol em gramas e

X<sub>DeOH</sub>= número de moles de decanol;

$$1\text{molH}_2\text{O} \rightarrow M_{H_2O}g \quad , \quad X_{H_2O} = \frac{c}{M_{H_2O}} \text{ moles} \quad \text{e} \quad (3.5.4)$$

$$X_{H_2O} \leftarrow c ,$$

onde M<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = massa de água em gramas e

X<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = número de moles de água;

Assim, a razão molar entre o laurato de potássio e os outros componentes da mistura podem ser escritas como:

$$R_{KL/DeOH} = \frac{a}{b} = \frac{X_{KL}}{X_{DeOH}} = \frac{\frac{a}{M_{KL}}}{\frac{b}{M_{DeOH}}} = \frac{a}{b} \cdot \frac{M_{DeOH}}{M_{KL}} \quad \text{e} \quad (3.5.5)$$

$$R_{KL/H_2O} = \frac{a}{c} = \frac{X_{KL}}{X_{H_2O}} = \frac{\frac{a}{M_{KL}}}{\frac{c}{M_{H_2O}}} = \frac{a}{c} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{KL}} .$$

Na nova mistura (KL/DeOH/D<sub>2</sub>O), vamos considerar as concentrações em peso (%) de cada componente como sendo:

$$KL = a'(\%) ; \text{DeOH} = b'(\%) \text{ e } H_2O = c'(\%) ,$$

$$\text{sendo que: } a'(\%) + b'(\%) + c'(\%) = 100\% . \quad (3.5.6)$$

Com os valores das massas moleculares de H<sub>2</sub>O e D<sub>2</sub>O , podemos escrever as razões:

$$\frac{M_{H_2O}}{M_{D_2O}} \cong 0,9 \text{ e } \frac{M_{D_2O}}{M_{H_2O}} \cong 1,1 . \quad (3.5.7)$$

Seguindo os procedimentos das equações (3.5.2), (3.5.3) e (3.5.4), encontramos as relações para o número de moles dos componentes da nova mistura, que serão escritos como:

$$X'_{KL} = \frac{a'}{M_{KL}} ; \quad X'_{DeOH} = \frac{b'}{M_{DeOH}} ; \quad X'_{D_2O} = \frac{c'}{M_{D_2O}} . \quad (3.5.8)$$

*Assim como já o fizemos, a razão molar entre o laurato de potássio e os outros componentes será, neste novo sistema:*

$$R_{KL/DeOH} = \frac{a'}{b'} = \frac{X'_{KL}}{X'_{DeOH}} = \frac{\frac{a'}{M_{KL}}}{\frac{b'}{M_{DeOH}}} = \frac{a'}{b'} \cdot \frac{M_{DeOH}}{M_{KL}} \text{ e} \quad (3.5.9)$$

$$R_{KL/H_2O} = \frac{a'}{c'} = \frac{X'_{KL}}{X'_{H_2O}} = \frac{\frac{a'}{M_{KL}}}{\frac{c'}{M_{H_2O}}} = \frac{a'}{c'} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{KL}} .$$

Usando as equações (3.5.5) e (3.5.9) chegamos a equações de correlação entre os dois sistemas:

$$b' = a' \frac{b}{a} \quad \text{e} \quad c' = a' \cdot \frac{c}{a} \cdot \frac{M_{D_2O}}{M_{H_2O}} .$$

(3.5.10)

Com (3.5.6) pode-se escrever:

$$\left( a' + a' \frac{b}{a} + a' \frac{c}{a} \cdot \frac{M_{D_2O}}{M_{H_2O}} \right) = 100\% ,$$

(3.5.11)

onde, isolando  $a'$ , tem-se:

$$a' \left( 1 + \frac{b}{a} + \frac{c}{a} \cdot \frac{M_{D_2O}}{M_{H_2O}} \right) = 100 \% .$$

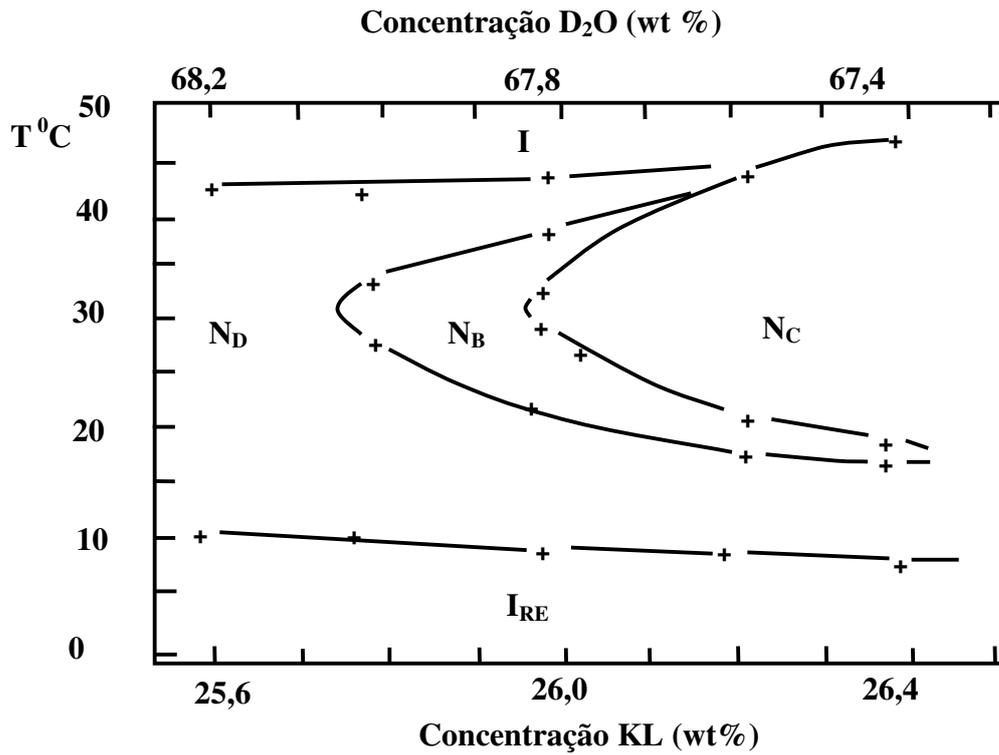
(3.5.12)

Com o valor de  $a'$ , basta substituir nas equações (3.5.10) e encontramos os valores de  $b'$  e  $c'$  respectivamente, completando as concentrações (wt%) dos componentes na nova mistura, agora com água pesada.

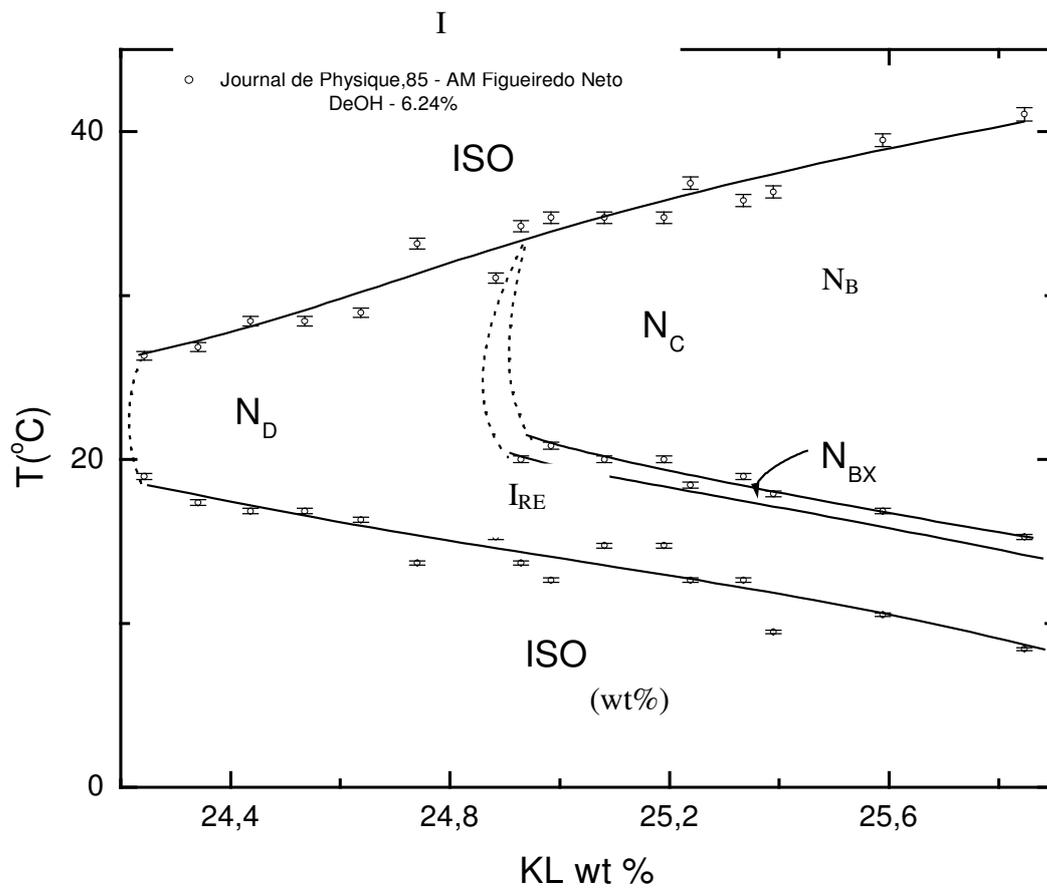
As porcentagens em peso (wt%) dos compostos, bem como as temperaturas de transição de fase estão representadas na tabela 3.1. As referidas amostras são baseadas nos diagramas de fases representados nas figuras 3.8 e 3.9. A amostra 1 refere-se à mistura KL/DeOH/H<sub>2</sub>O com concentrações (29,4 / 6,6 / 64,0) respectivamente, na qual observou-se a seqüência de fases *isotrópica reentrante - nemática calamítica - isotrópica*. As amostras 2,3,4,5 e 6 fazem parte de uma seqüência de amostras utilizando-se a mistura KL/DeOH/D<sub>2</sub>O em diferentes concentrações dos componentes, mantendo-se fixa a concentração do decanol em 6,24 (wt%). As amostras 7,8,9, e 10 fazem parte de outra seqüência de amostras utilizando-se o sistema KL/DeOH/H<sub>2</sub>O, mantendo-se fixa a concentração do decanol em 6,17 (wt%) e variando-se a concentração dos demais componentes da mistura. Note que na amostra 9 a seqüência de fases *isotrópica reentrante - nemática calamítica - isotrópica* foi novamente encontrada. Os resultados destas duas seqüências de amostras serão plotadas em gráficos no próximo capítulo.

**Tabela 3.1:** Composição das misturas liotrópicas em porcentagens de peso (wt%) e temperaturas de transições de fases T(°C).  $I_{RE}$  – isotrópica reentrante,  $N_D$  – nemática discótica,  $N_B$  – nemática biaxial,  $N_C$  – nemática calamítica e  $I$  - isotrópica dos componentes e temperatura de transição.

Amostras	wt(%)				T(°C)			
	KL	D <sub>e</sub> OH	D <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	$I_{RE} \rightarrow N_C$		$N_C \rightarrow I$	
1					10, 8		46, 5	
					$I_{RE} \rightarrow N_D$	$N_D \rightarrow N_B$	$N_B \rightarrow N_C$	$N_C \rightarrow I$
2	25,60	6,24	68,16	-	11,5	23,4	25,0	43,7
3	26,00	6,24	67,76	-	10,5	16,1	17,5	46,8
4	26,40	6,24	67,36	-	9,7	16,3	16,5	49,0
5	26,80	6,24	66,96	-	10,5	12,2	12,4	51,3
					Coex.	Coex. $\rightarrow N_C$		$N_C \rightarrow I$
6	27,00	6,24	66,76	-	10,0	14,5		56,7
					$I_{RE} \rightarrow N_D$	$N_D \rightarrow N_B$	$N_B \rightarrow N_C$	$N_C \rightarrow I$
7	26,67	6,17	67,16	-	14,2	14,5	14,7	49,6
8	26,87	6,17	66,96	-	13,6	13,9	14,2	51,1
					$I_{re} \rightarrow N_C$		$N_C \rightarrow I$	
9	27,07	6,17	66,76	-	11,6		52,4	
					Coexist. $\rightarrow N_C$		$N_C \rightarrow I$	
10	27,47	6,17	66,36	-	11,6		54,6	



**Figura 3.8:** Diagrama de Saupe e colaboradores<sup>12</sup>. Sistema KL/DeOH/D<sub>2</sub>O. Concentração fixa de DeOH em 6,24 (wt%).



Água Pesada e 1-Decanol (6.24 wt%).

### Resultados e Discussão

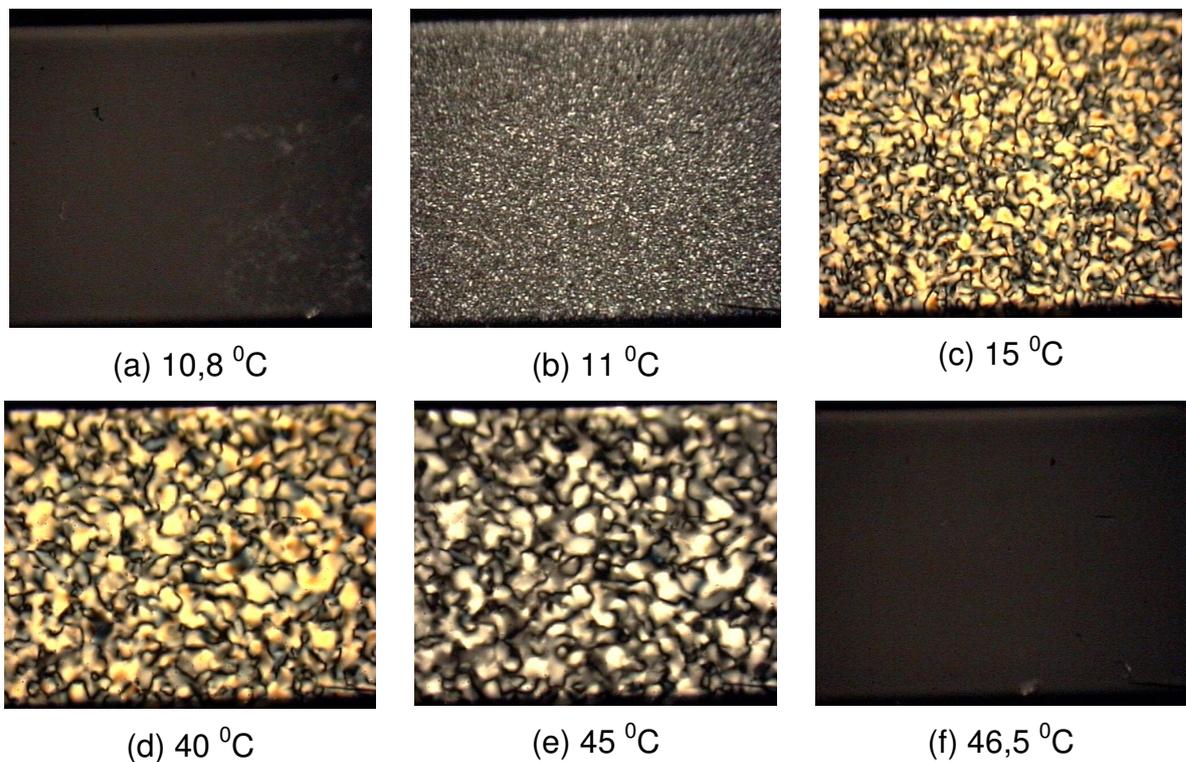
Apresentamos neste capítulo os resultados obtidos com as técnicas de medidas utilizadas para analisar as misturas liotrópicas compostas por: KL/DeOH/H<sub>2</sub>O e KL/DeOH/D<sub>2</sub>O. As mesofases apresentadas pelas respectivas misturas foram identificadas por meio de microscopia óptica de luz polarizada. Medidas de birrefringência<sup>35</sup> óptica foram realizadas utilizando-se um compensador de Berek, cujos resultados serão mostrados mais adiante.

Ainda no primeiro sistema (KL/DeOH/H<sub>2</sub>O), mostraremos os padrões de cores apresentados pela amostra e a formação das distorções periódicas provocadas por campo magnético que culminam em estruturas elípticas no domínio da fase N<sub>C</sub>. Utilizando a razão entre o comprimento dos eixos maior e menor destas estruturas elípticas, encontramos a razão entre as constantes elásticas “bend” e “splay”. Numa investigação preliminar, este mesmo procedimento foi adotado para a amostra do primeiro sistema dopada com ferrofluido e para a amostra do segundo sistema para duas intensidades de campo magnético.

No segundo sistema (KL/DeOH/D<sub>2</sub>O), preparando-se uma série de amostras com base em diagramas de fases divulgados na literatura<sup>34</sup>, investigou-se a existência da fase N<sub>C</sub> entre duas fases isotrópicas. O mesmo procedimento foi adotado para o primeiro sistema fazendo-se a correção para água deuterada, de acordo com os cálculos da seção 3.5.

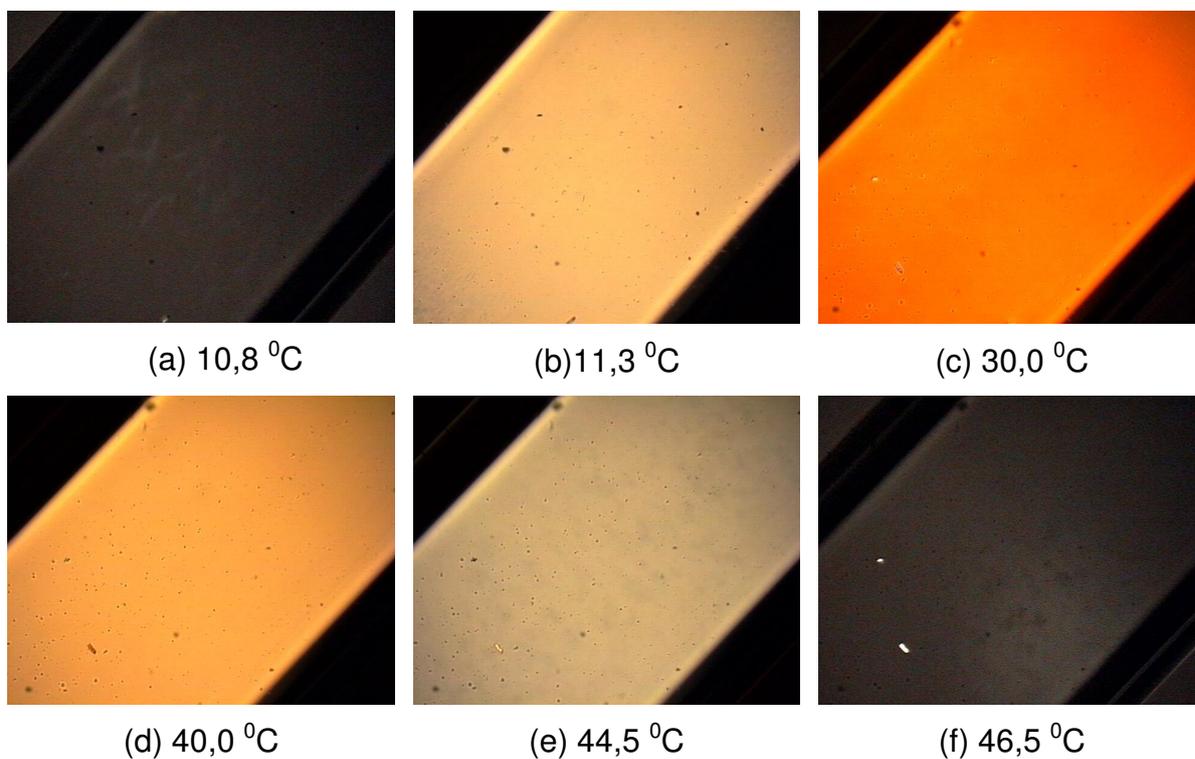
## 4.1 Texturas Periódicas Induzidas por Campo Magnético.

A Figura 4.1 mostra algumas texturas típicas e as temperaturas de transições das mesofases  $I_{RE} - N_C - I$  da mistura KL/DeOH/H<sub>2</sub>O (amostra 1), observadas através de uma câmera CCD acoplada ao microscópio óptico de luz polarizada. O controle da temperatura da amostra é feito através de um banho térmico com precisão de 0,01°C. A fase nemática calamítica ( $N_C$ ) apresenta uma textura “schlieren” que muda para isotrópica com o aumento ou redução da temperatura.



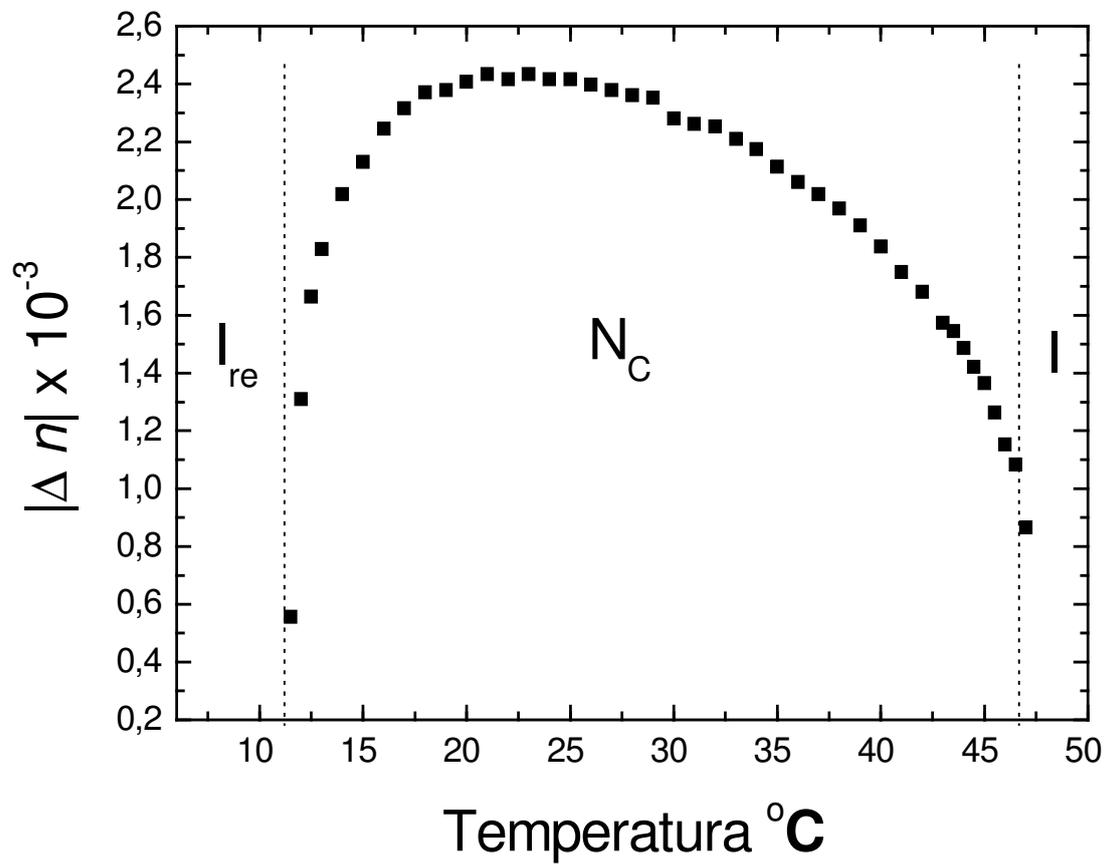
**Figura 4.1:** (a) Amostra na fase isotrópica reentrante. (b) início da transição  $I_{RE}-N_C$ . (c,d,e) Amostra na fase  $N_C$ . (f) Amostra na fase isotrópica.

Na figura 4.2 mostramos, para a amostra 1, a fase  $N_C$  previamente orientada em campo magnético e girada de  $45^\circ$  em relação ao plano de polarização da luz, onde se observa variação no padrão de cor próximo as respectivas transições.

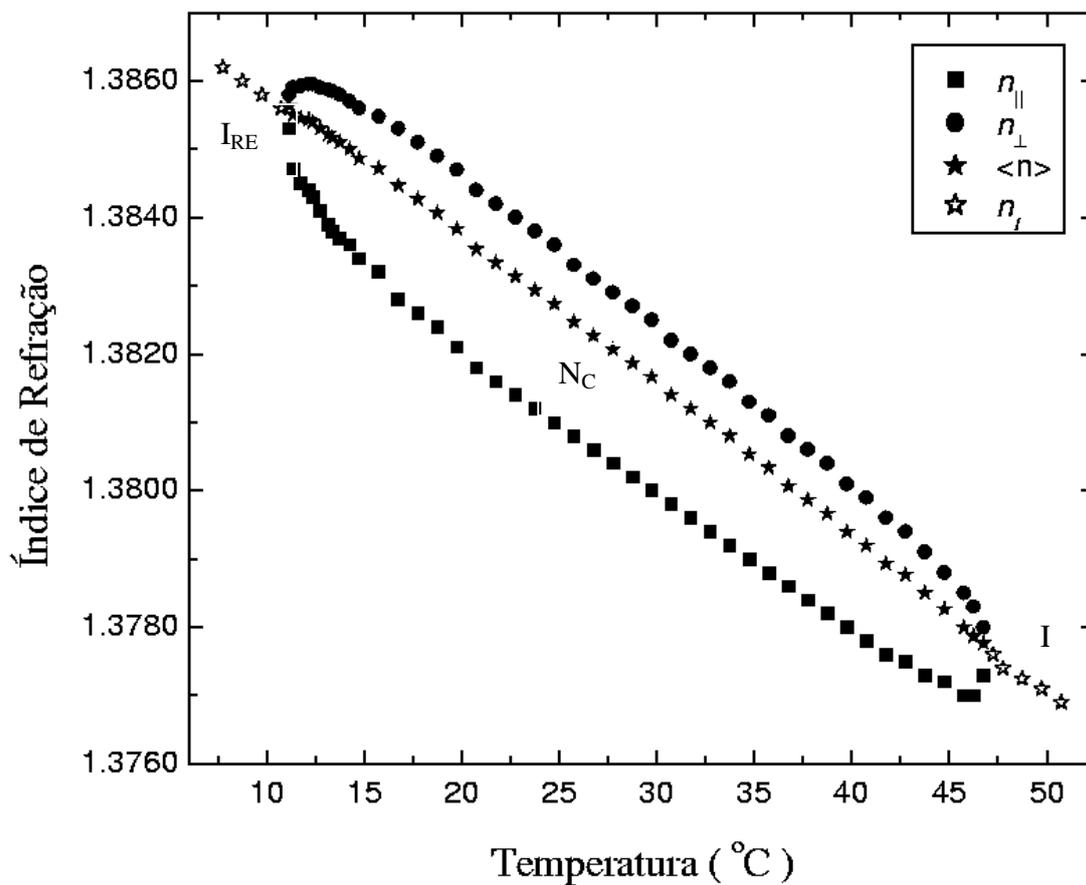


**Figura 4.2:** (a) Isotrópica reentrante. (b) proximidade da transição  $N_C - I_{RE}$ . (c) e d)  $N_C$  (e) proximidade da transição  $N_C - I$ . (f) Isotrópica.

Utilizando-se um compensador de Berek foram realizadas, na amostra KL/DeOH/H<sub>2</sub>O, medidas de birrefringência óptica ( $\Delta n$ ) em função da temperatura. Para tal finalidade, a amostra foi acondicionada num “microslide” de espessura  $200\mu m$  e orientada num campo magnético  $H \sim 12 kG$  por 4 horas à temperatura de  $25^{\circ}C$ . Os valores da birrefringência nas proximidades das transições de fases  $N_C - I_{RE}$  e  $N_C - I$  e no domínio da fase  $N_C$  são plotados na figura 4.3. Note que  $\Delta n$  tende a zero nas proximidades da transição  $N_C - I_{RE}$  e torna máximo à temperatura ambiente. A partir deste ponto  $\Delta n$  decresce com o aumento da temperatura e desaparece na fase isotrópica. Este comportamento de  $\Delta n$  é característico da fase  $N_C$  entre duas fases isotrópicas<sup>33</sup>. Na mesma literatura<sup>33</sup>, encontramos resultados de medidas realizadas com o refratômetro de Abbe (Fig. 4.4) apresentando os índices de refração extraordinário ( $n_{\parallel}$ ) e ordinário ( $n_{\perp}$ ) na fase nemática calamítica do sistema KL/DeOH/H<sub>2</sub>O, em função da temperatura (comprimento de onda  $\lambda_D = 589,3nm$ ). Na figura podemos observar que o valor médio dos índices de refração,  $\langle n \rangle$ , na região da fase nemática calamítica, decresce linearmente com a temperatura e se une aos valores dos índices de refração nas fases isotrópicas .



**Figura 4.3:** Birrefringência óptica em função da temperatura — sistema KL/DeOH/H<sub>2</sub>O.  $I_{RE}$ ,  $N_C$ , e  $I$  — fases isotrópica reentrante, nemática calamítica e isotrópica, respectivamente.

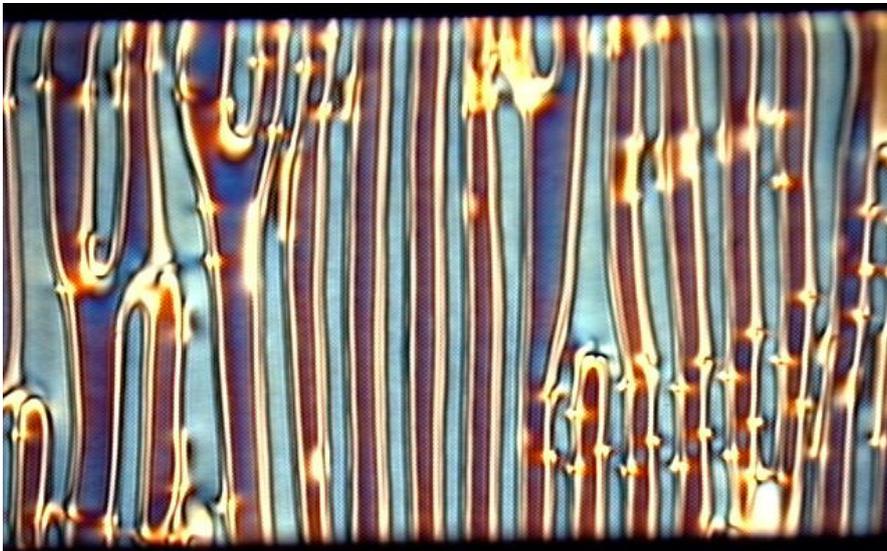


**Figura 4.4:** Valores medidos<sup>33</sup> dos índices de refração extraordinário ( $n_{\perp}$ ) e ordinário ( $n_{||}$ ) na fase nemática calamítica e nas fases isotrópicas ( $n_t$ ) do sistema KL/DeOH/H<sub>2</sub>O apresentando as transições de fases  $N_C - I_{RE}$  e  $N_C - I$  em função da temperatura, utilizando-se um refratômetro de Abbe.

A amostra na fase  $N_C$  foi inicialmente orientada por aplicação de um campo magnético  $\vec{H} \sim 12kG$ , durante  $\sim 6$  horas ao longo do eixo maior do capilar. Como critério de orientação da amostra, considerou-se a homogeneidade nas cores de interferência, observadas na textura da mesofase entre polarizadores cruzados. Após atingir o alinhamento planar, a amostra foi girada em  $90^\circ$  em relação ao campo magnético – diretor  $\vec{n}$  paralelo ao eixo y (Fig. 2.2). No decorrer do experimento, a temperatura da amostra foi controlada com uma precisão de  $0,01^\circ\text{C}$ . A textura observada no microscópio óptico de luz polarizada apresenta distorções periódicas do diretor com as paredes formadas na direção do campo magnético aplicado  $\vec{H}$ . É oportuno mencionar, no entanto, que o intervalo de tempo necessário para formar essas paredes periódicas do diretor aumenta à medida que a intensidade do campo magnético diminui (Fig. 4.5).



(a)



(b)

**Figura 4.5:** a) Textura orientada (amostra 1) vista por microscopia óptica de luz polarizada,  $H \sim 12 \text{ kG}$ . b) Textura periódica,  $H \sim 8 \text{ kG}$ . Fase –  $N_C$ .

## 4.2. $K_{33}/K_{11}$

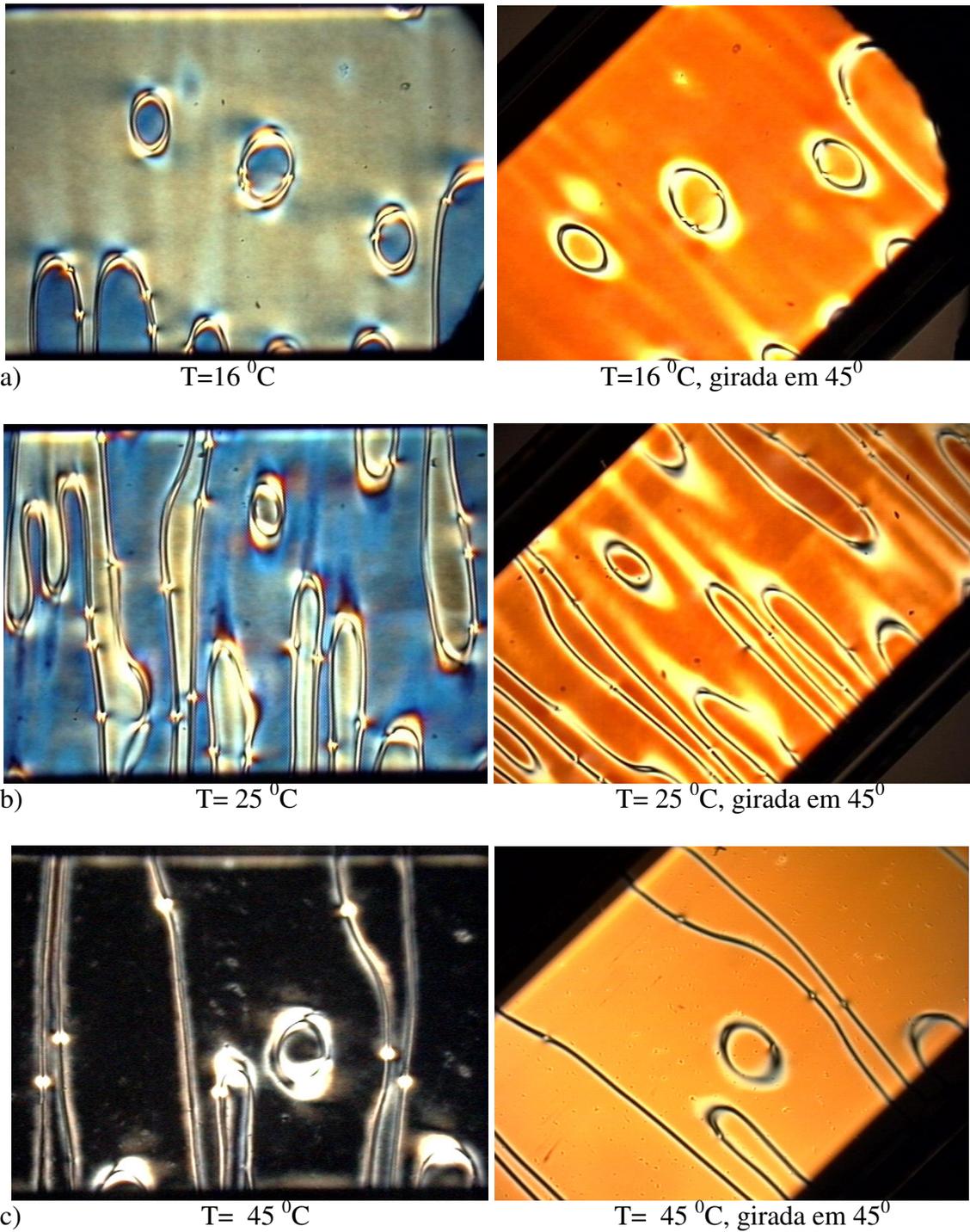
O processo de relaxação das “paredes” na presença de campo magnético é em geral lento e culmina com a formação de estruturas elípticas. A figura 4.6 mostra uma série de texturas da fase  $N_C$  com tais estruturas. O processo de formação destas elipses é descrito de forma satisfatória pela equação (2.4.18), para um campo magnético aplicado  $H \sim 8 \text{ kG}$ .

Com o auxílio de uma ocular graduada, os comprimentos dos eixos maior ( $a$ ) e menor ( $b$ ) das elipses foram determinados nas proximidades das transições de fase  $N_C-I_{RE}$ ,  $N_C-I$  e no domínio da fase  $N_C$ . Através destes obteve-se a razão  $K_{33}/K_{11}$ . Estes dados são indicados na tabela 4.1.

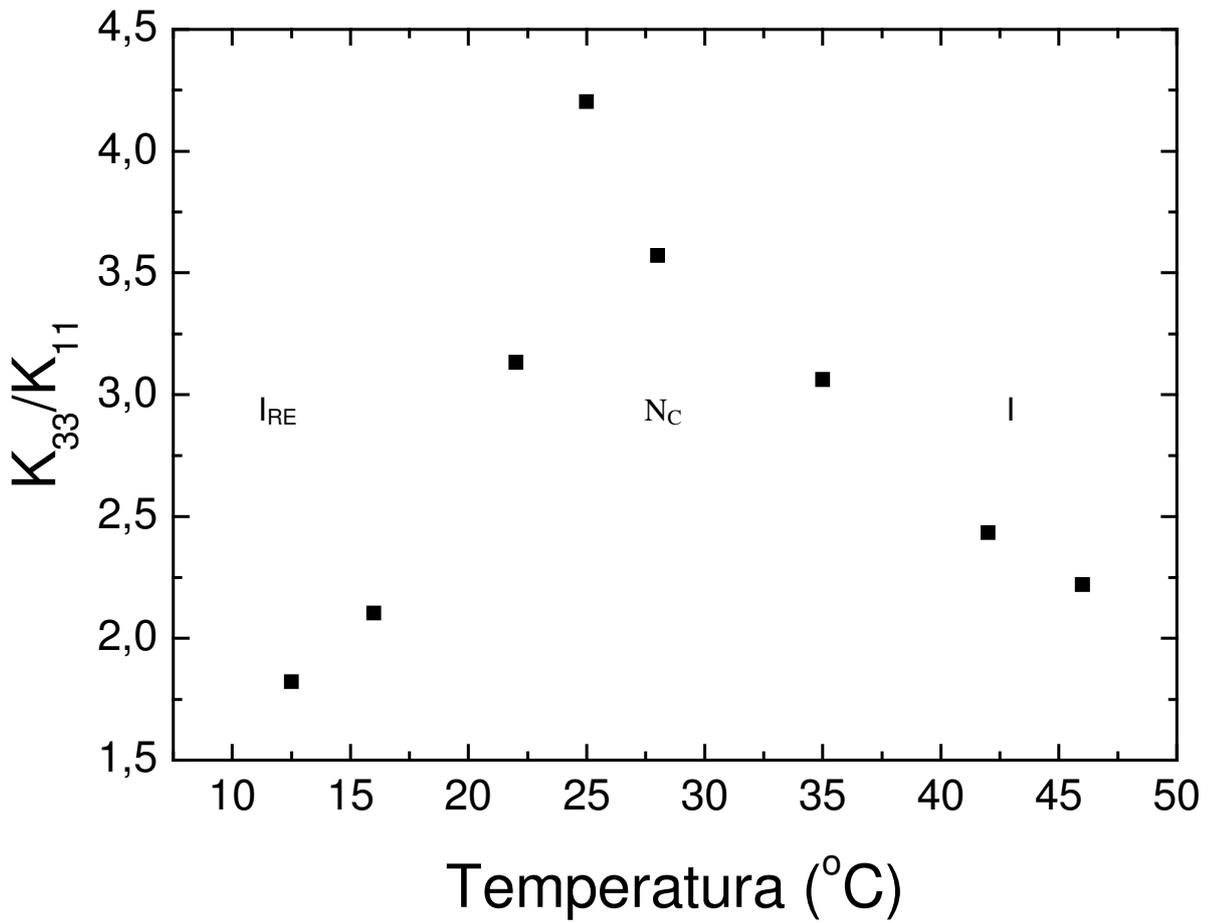
**O comportamento de  $K_{33}/K_{11}$  em função da temperatura nas proximidades das transições  $N_C-I_{RE}$ ,  $N_C-I$  e no domínio da fase  $N_C$  é indicado na figura 4.7.**

**Tabela 4.1:** Razão entre os comprimentos dos eixos maior e menor ( $a/b$ ) das elipses. Razão entre as constantes elásticas de “bend”( $K_{33}$ ) e “splay”( $K_{11}$ ) – fase  $N_C$ . Valores obtidos para mostra 1 (sistema KL/DeOH/H<sub>2</sub>O).

Temperatura(°C)	12,5	16,0	22,0	25,0	28,0	35,0	42,0	46,0
Razão (a/b)	1,35	1,45	1,77	2,05	1,89	1,75	1,55	1,45
$K_{33}/K_{11}$	1.8	2.1	3.1	4.2	3.6	3,1	2,4	2,1
Tempo (horas)	14	15	16	17	18	20	21	31



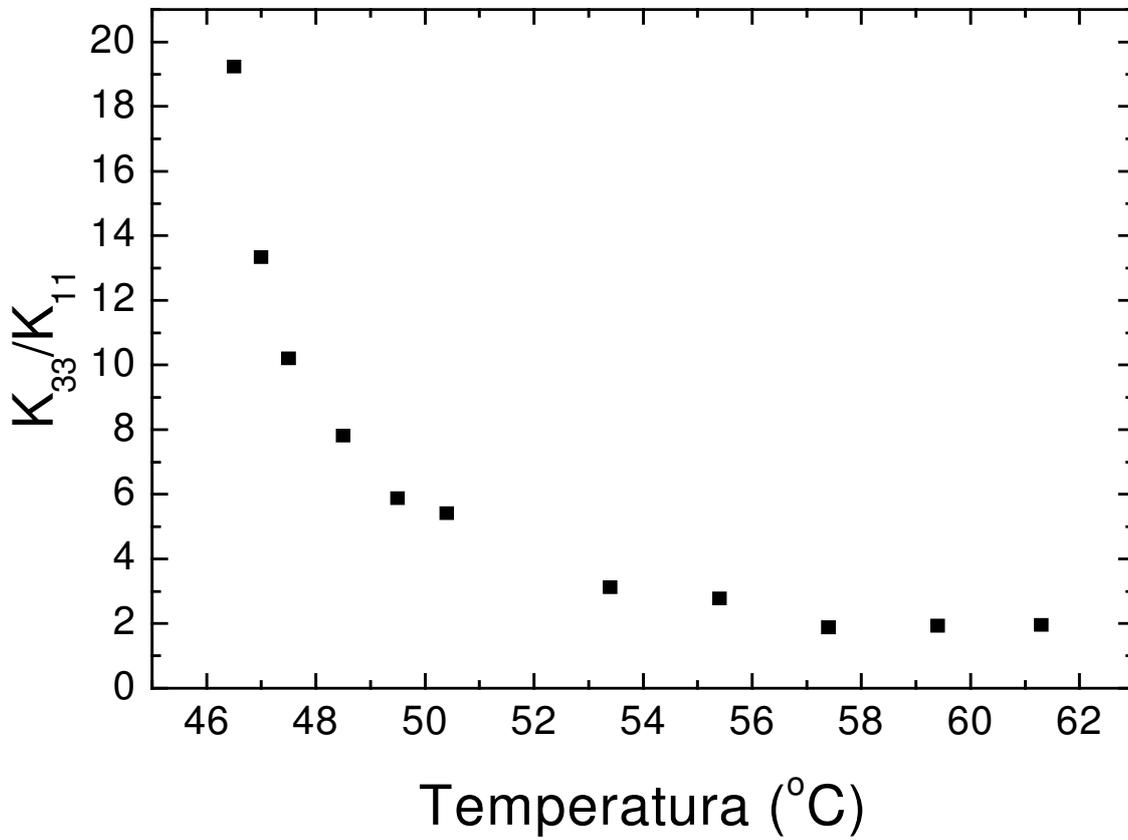
**Figura 4.6:** Estrutura elípticas para amostra 1 (sistema KL/DeOH/H<sub>2</sub>O): (a) próxima da transição  $N_C$ - $I_{RE}$ . (b) no domínio da fase  $N_C$ . (c) próxima a transição  $N_C$ - $I$ .



**Figura 4.7:** Razão entre as constantes elásticas “bend” e “splay” - sistema *KL/DeOH/H<sub>2</sub>O* (amostra 1).

Observa-se na fig. 4.7 que  $K_{33}/K_{11}$  tem um comportamento crescente com o aumento da temperatura, atingindo um máximo próximo à temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$ , e decrescente para temperaturas maiores que esta. Fazendo uma analogia com o gráfico da birrefringência, nota-se que o comportamento de  $K_{33}/K_{11}$  é crescente quando a birrefringência aumenta e decrescente quando a birrefringência diminui, entretanto, de concavidade contrária.

Existem poucos dados experimentais na literatura sobre estes parâmetros e, em particular, para misturas liotrópicas. Isto dificulta uma análise mais crítica com relação aos valores obtidos. Até onde pesquisamos, não encontramos valores para a referida razão para a fase  $N_C$  desse sistema. Apesar de todas as limitações, o trabalho de Saupe e colaboradores<sup>36</sup> (Fig. 4.8) apresenta medidas da referida razão em função da temperatura, próximo às transições de fase nemática discótica ( $N_D$ ) – isotrópica ( $I$ ), numa mistura composta por cloreto de decilamônia (DACl), cloreto de amônia ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) e água. Nota-se, neste trabalho, que a tendência de comportamento da razão é decrescente com a aproximação da transição de fase  $N_D - I$ , cuja concavidade é similar aos nossos resultados.



**Figura 4.8: Razão entre as constantes “bend” e “splay” em função da temperatura para o sistema DACl /  $\text{NH}_4\text{Cl}^{36}$ .**

**De acordo com o que foi discutido na seção 2.5, para simular campos maiores, a amostra com água normal foi dopada com ferrofluido numa concentração de ~ 0,3 µl/ g, e a amostra com água deuterada, sem ferrofluido, foi submetida também a campos indicados na tabela 4.2, mantendo-se a temperatura nas duas situações em 25<sup>0</sup>C.**

**Tabela 4.2: Razão  $a/b$  e  $K_{33}/K_{11}$  - sistemas  $KL/DeOH/H_2O$  (amostra 1), dopado com ferrofluido e  $KL/DeOH/D_2O$ .**

Temperatura 25,0 °C	Sistema KL/DeOH/H <sub>2</sub> O (com ferrofluido – 0,3µl/g)			Sistema KL/DeOH/D <sub>2</sub> O	
	H (Gauss)	500	1000	2000	5000
Razão (a/b)	1,84	1,86	1,88	1,9	1,9
$K_{33}/K_{11}$	3,4	3,5	3,5	3,6	3,6

Os resultados de  $K_{33}/K_{11}$  são praticamente os mesmos para os dois sistemas da tabela 4.2. No entanto, quando comparamos estes valores com os obtidos no gráfico da figura 4.6, para a mesma temperatura, notamos uma pequena diferença. Os resultados da tabela 4.2 não são conclusivos, necessitando maior investigação.

### **4.3 Diagrama de Fases.**

Dois importantes diagramas<sup>12,34</sup> de fases mostram claramente a existência de uma fase nemática biaxial – mistura liotrópica constituída de surfactante, álcool e D<sub>2</sub>O – situada originalmente entre as duas nemáticas uniaxiais. Experiências importantes, próximas às transições de fases, foram realizadas e seus resultados estabeleceram a natureza de segunda ordem para as transições de fase uniaxial-biaxial. No entanto, os referidos diagramas não prevêm a

ocorrência de uma fase nemática calamítica entre duas fases isotrópicas. Este fato nos motivou a investigar tal possibilidade. Como previsto nos referidos diagramas (Fig. 3.8 e 3.9), fixando-se a concentração de decanol em 6,24 (wt%) e variando os demais componentes, foram preparadas uma série de amostras como mostramos na tabela 3.1. De acordo com esta tabela, podemos verificar que as amostras 2 e 3 apresentam a seqüência de fases prevista no diagrama proposto por Galerne e colaboradores. Nas amostras 4 e 5 o domínio das fases  $N_D$  e  $N_B$  é pequeno, o que torna difícil a identificação de sua transição. Em 6, não encontramos uma fase isotrópica reentrante e sim, uma coexistência de fases. Ainda nesta tabela, podemos notar que os domínios das fases  $N_D$  e  $N_B$  diminuem à medida que aumentamos a concentração de laurato de potássio, desaparecendo completamente na amostra 5, o que não é previsto nos diagramas estudados<sup>12,34</sup>. Vemos ainda que não há uma variação significativa na temperatura de transição para a fase isotrópica reentrante. Por outro lado, ocorre um aumento na temperatura de transição de fase  $N_C$  – isotrópica, a medida em que aumentamos a concentração de laurato de potássio e  $D_2O$  (Fig. 4.9). A seqüência de fases procurada,  $I_{RE} - N_C - I$ , não foi encontrada, e sim uma coexistência de fases (amostra 6).

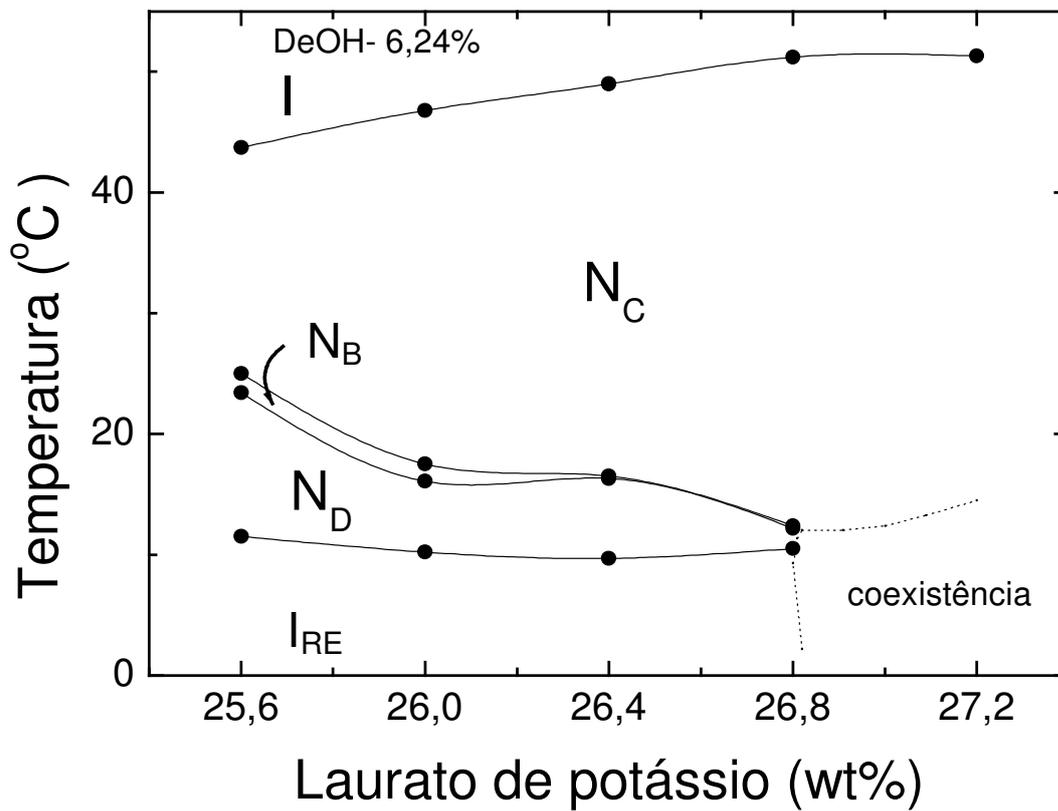
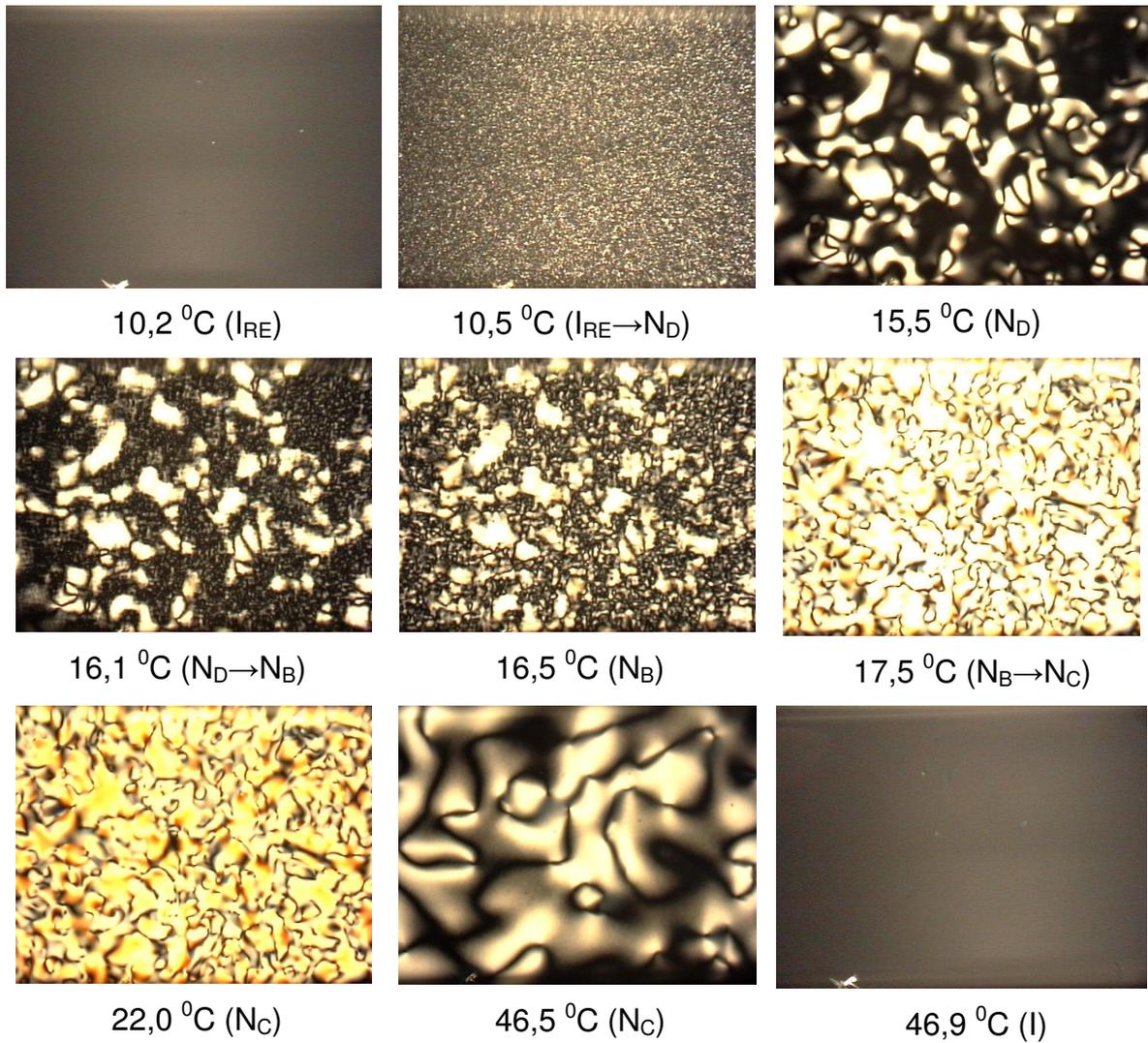


Figura 4.9: Diagrama de fases do sistema KL/DeOH/D<sub>2</sub>O encontrado para a seqüência de amostras (2, 3, 4, 5, e 6 –

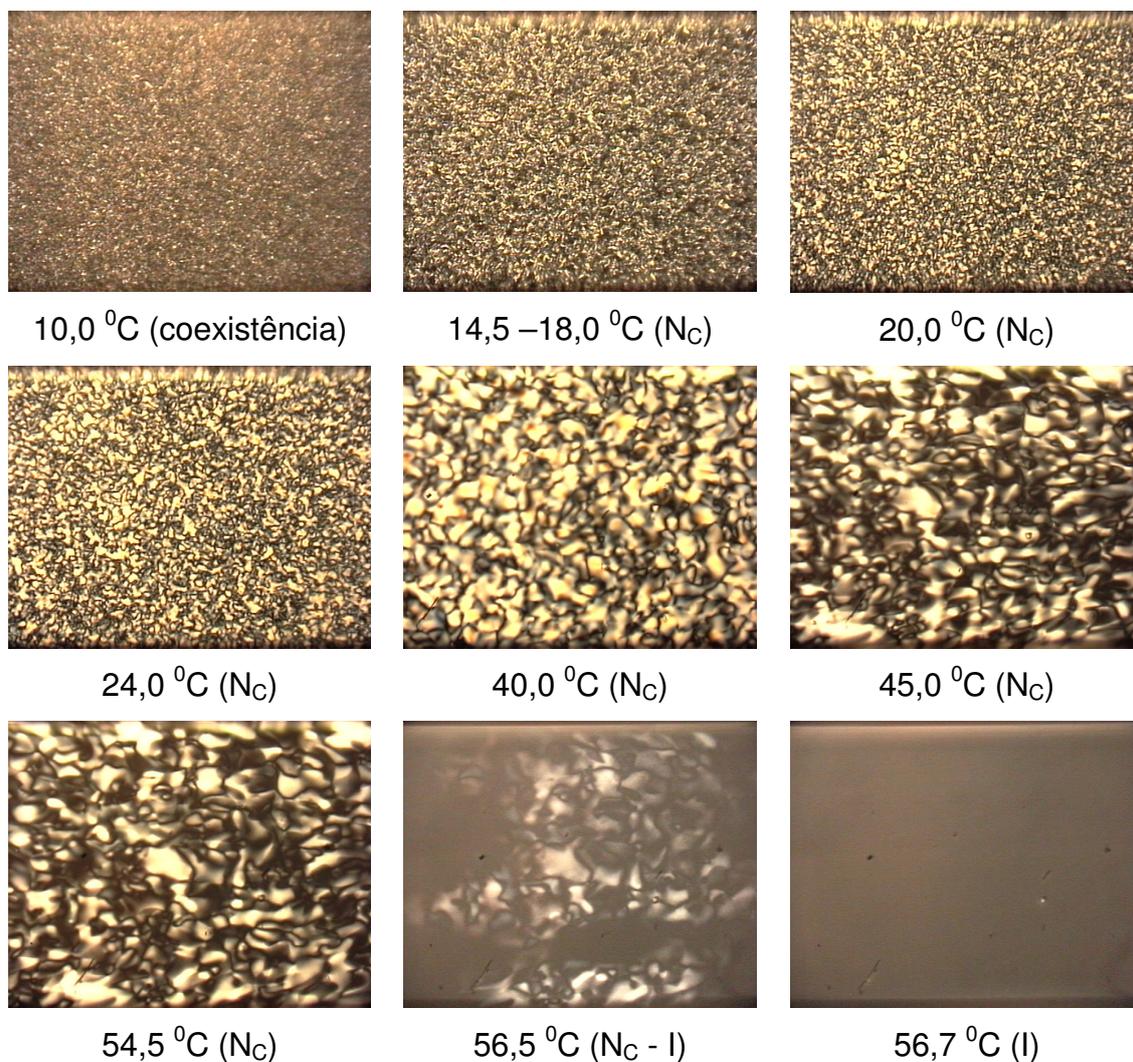
Tabela 3.1) onde a massa de DeOH foi mantida constante (6,24 wt%) .

A figura 4.10 exibe as transições de fases para a amostra preparada com água deuterada. Ela mostra as transições de fase isotrópica reentrante – nemática discótica – nemática biaxial – nemática calamítica – isotrópica.



**Figura 4.10:** Transições de fases amostra 3 (ver tabela 3.1) do sistema KL(26,00)/DeOH(6,24)/D<sub>2</sub>O(67,76).

Na seqüência de texturas (Fig. 4.11) mostramos as transições de fases da amostra 6. Observa-se em  $T \sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$  uma coexistência de fase e não uma fase isotrópica reentrante. Com a elevação da temperatura temos a ocorrência da transição de fase  $N_C - I$ .



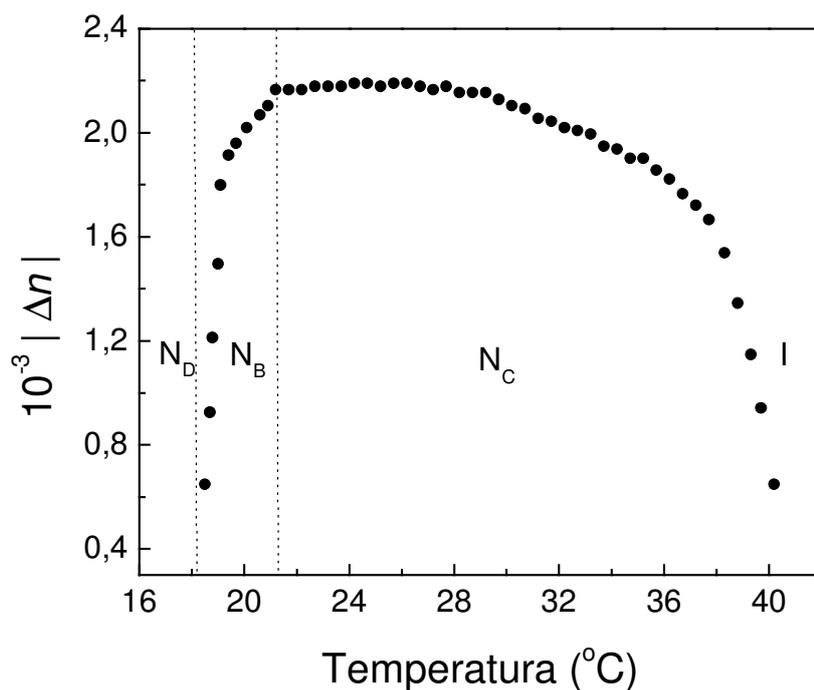
**Figura 4.11:** Transições de fases da amostra 6 (ver tabela 3.1).

Todas as texturas das fases apresentadas pelas amostras foram identificadas de acordo com as técnicas discutidas no capítulo 3. No caso específico da transição  $N_B - N_C$  a observação por microscopia óptica é de difícil visualização. Para caracterizar a transição de fase  $N_B - N_C$  tivemos a

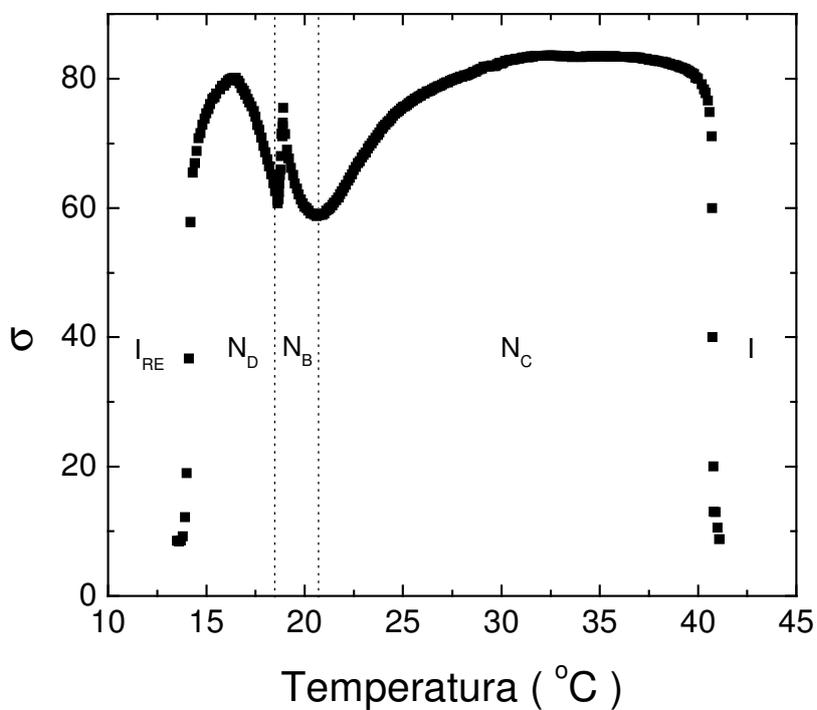
colaboração do aluno de doutoramento A. R. Sampaio e do professor P. A. Santoro, nas técnicas de processamento de imagem digital e medidas de birrefringência óptica. Ambas as técnicas fornecem claramente o ponto de transição  $N_B - N_C$  de acordo com as figuras 4.12 e 4.13. Uma descrição com mais detalhes sobre as mencionadas técnicas experimentais são encontradas nas Refs. [33, 35]. Por outro lado, a transição de fase nemática discótica ( $N_D$ ) –  $N_B$  é reconhecida por microscopia óptica de luz polarizada, assim como as transições  $N_C (N_D) - I$ .

Na seqüência de investigação do diagrama de fase, a concentração de decanol foi fixada em 6,17 (wt %). Aumentando-se a concentração de laurato de potássio (KL/DeOH/D<sub>2</sub>O) foi possível encontrar a seqüência de fases procurada:  $I_{RE} - N_C - I$ . A amostra 9 da tabela 3.1 apresenta as texturas dessa seqüência de fases (Fig. 4.14). Verificamos também a resposta em termos de orientação da fase  $N_C$  na interação com campo magnético. O resultado deste experimento é similar ao encontrado na figura 4.1 (KL/DeOH/H<sub>2</sub>O). A região procurada do diagrama de fase é representada na figura 4.15. Este é um ponto importante da presente dissertação, uma vez que focalizamos uma região dos diagramas de fases clássicos (KL/DeOH/D<sub>2</sub>O) não investigada antes, segundo o nosso conhecimento.

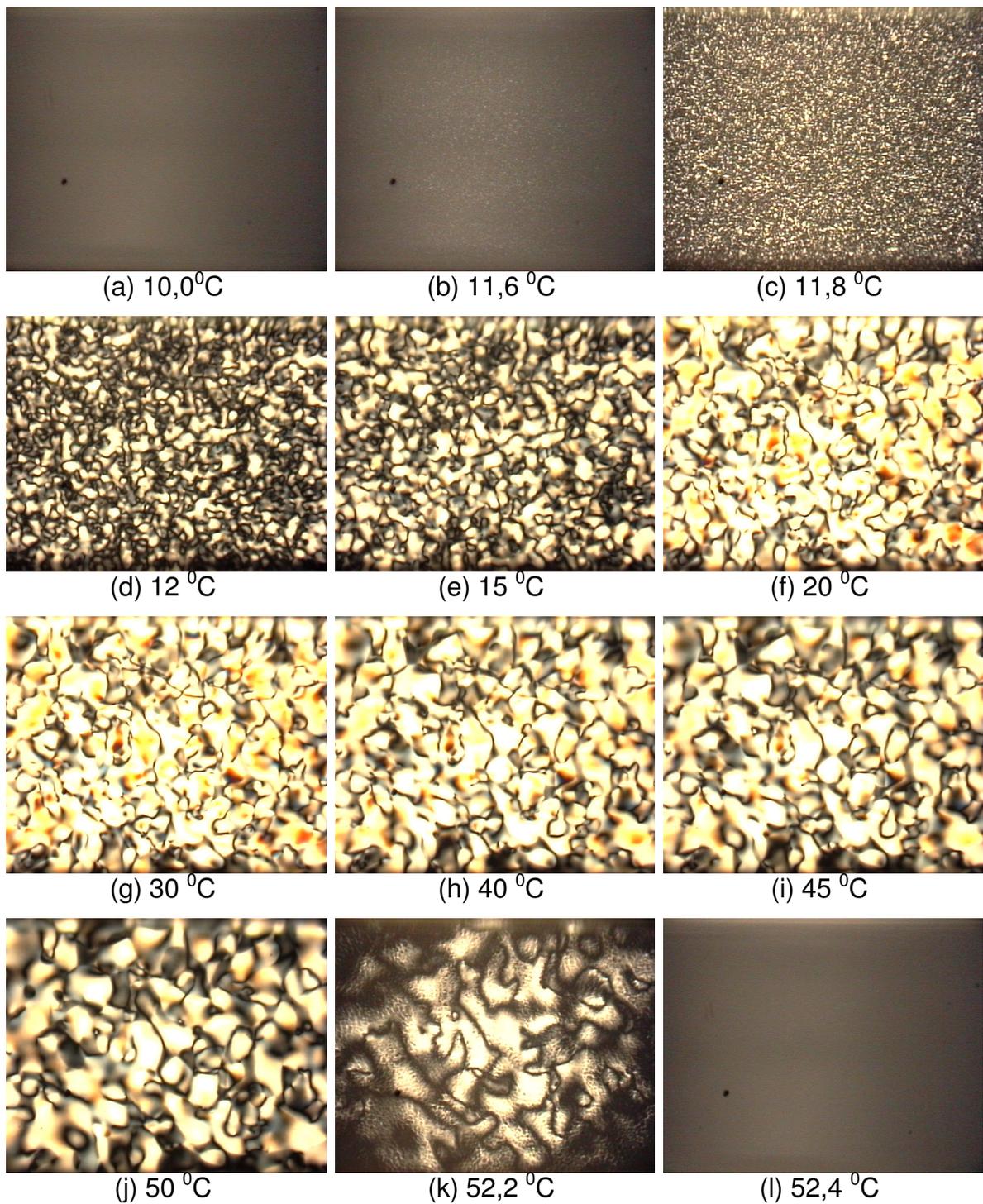
Do ponto de vista termodinâmico, a nova seqüência de fases foi investigada através de medidas de densidade. Este é um parâmetro fundamental no estudo de transição de fase. Numa transição de fase de primeira ordem, espera-se uma descontinuidade da densidade no ponto de transição. Entretanto, a densidade deve mudar continuamente quando a transição de fase apresentar característica de segunda ordem. As transições de fases em nemáticas uniaxiais – nemática biaxial são próximas de segunda ordem e as nemáticas uniaxiais – isotrópicas são “fracamente” de primeira ordem. Para tal finalidade, utilizamos um densímetro de alta resolução ( $\sim 10^{-6}$  g/cm<sup>3</sup>) acoplado a um banho térmico com precisão de 0,01°C.



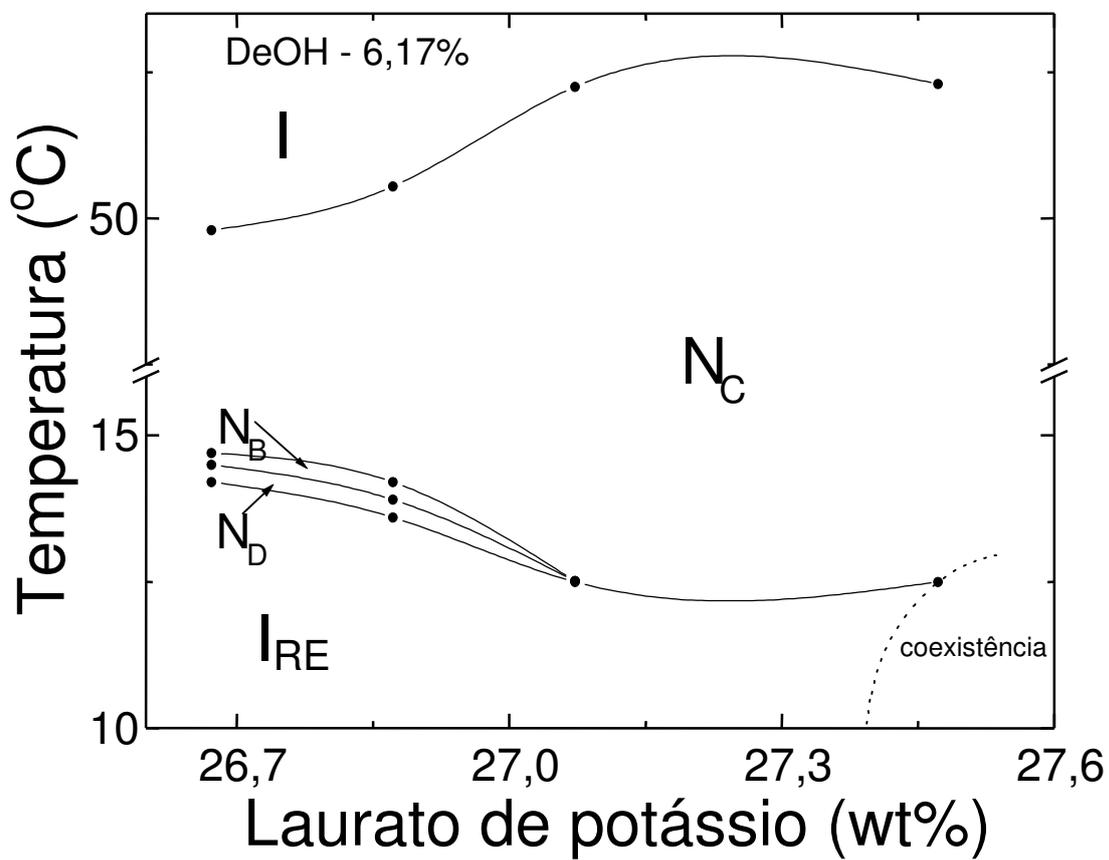
**Figura 4.12:** Identificação do domínio da fase biaxial por birrefringência óptica<sup>35</sup> em sistema KL/DeOH/D<sub>2</sub>O.



**Figura 4.13:** Identificação do domínio da fase biaxial pelo método de imagem digital<sup>35</sup> para sistema KL/DeOH/D<sub>2</sub>O.

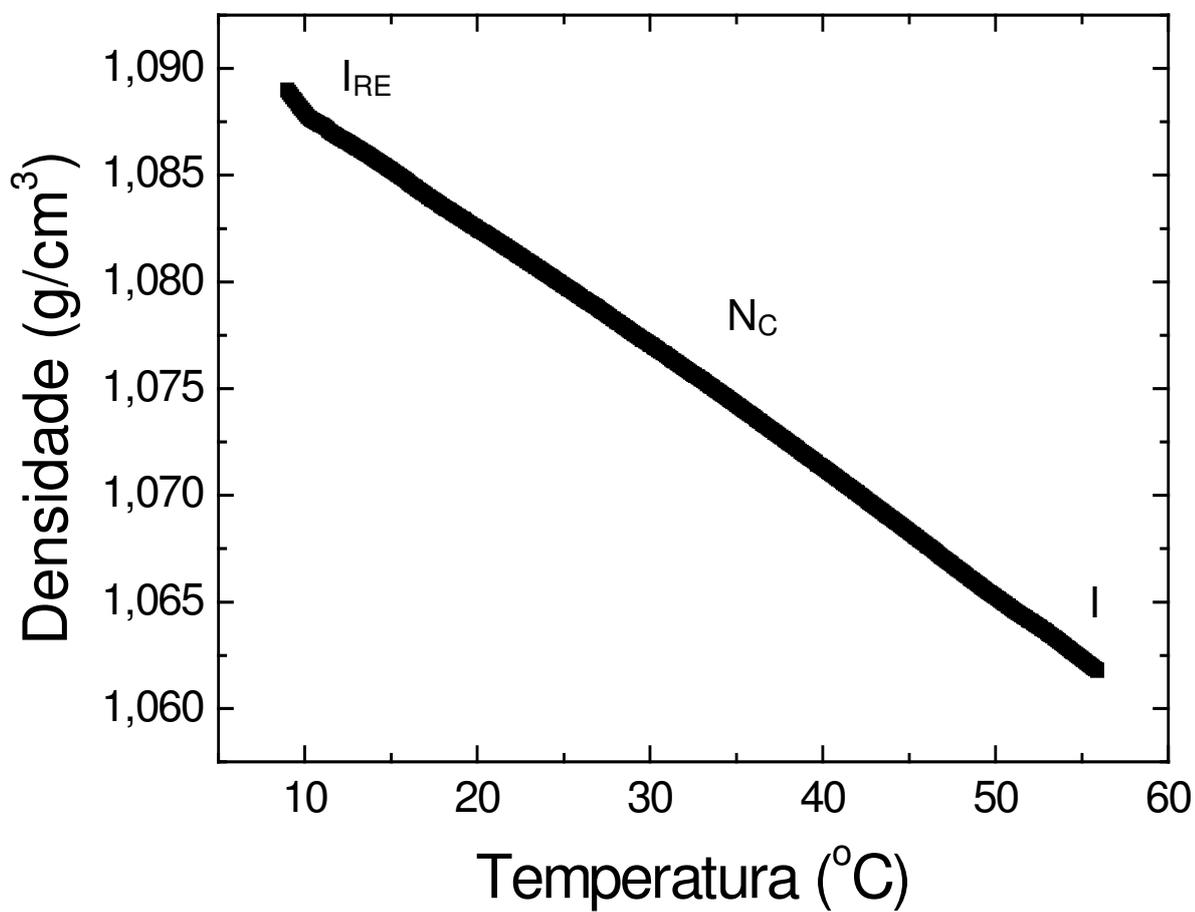


**Figura 4.14:** (a) Amostra 9 do sistema (KL/DeOH/D<sub>2</sub>O) apresentando fase isotrópica reentrante. (b e c) início da transição  $I_{RE} - N_C$ . (d,e,f,g,h,i e j) evolução da fase  $N_C$ . (k) Início da transição  $N_C - I$ . (l) Amostra na fase isotrópica I.

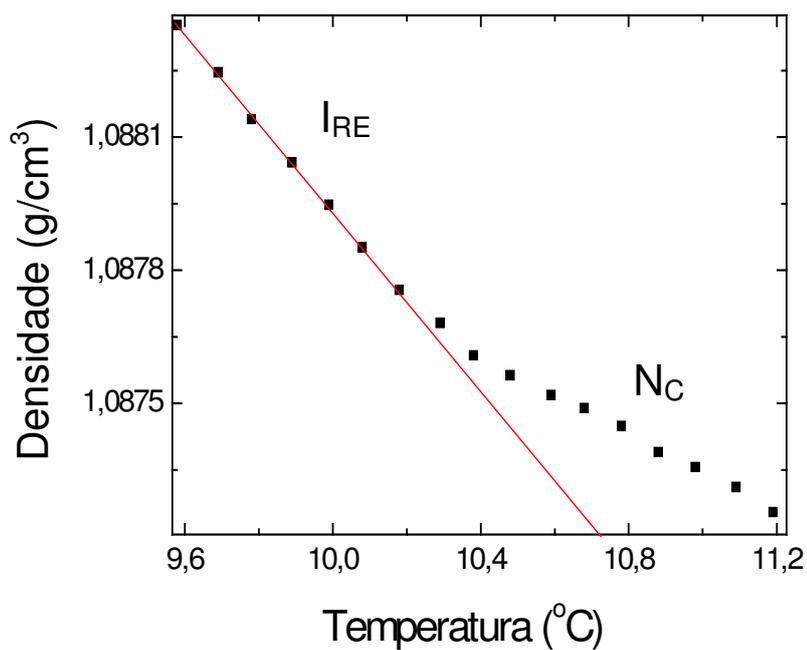


**Figura 4.15:** Diagrama de fases proposto para a mistura KL/DeOH/D<sub>2</sub>O. A massa de DeOH foi mantida constante em 6,17 (wt%).

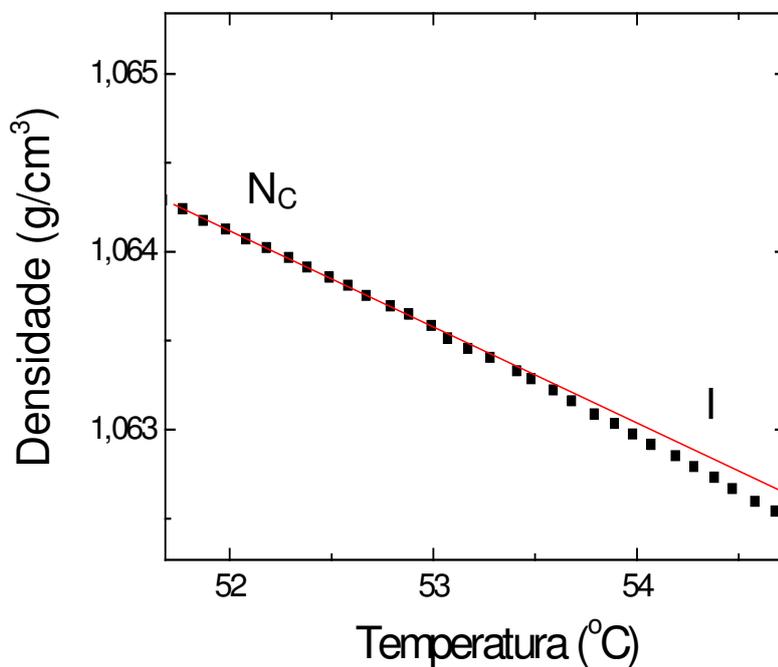
A figura 4.16 mostra a variação da densidade da amostra liotrópica (sistema KL/DeOH/D<sub>2</sub>O) nas regiões das fases isotrópica reentrante ( $I_{RE}$ ), isotrópica ( $I$ ) e nemática calamítica ( $N_C$ ), para um ciclo de aquecimento da amostra. Note que a densidade decresce com o aumento da temperatura, e apresenta uma pequena mudança nos pontos de transição  $I_{RE} - N_C$  e  $N_C - I$ , respectivamente. As figuras 4.17 e 4.18 mostram as expansões das regiões próximas às transições de fase, ao longo das quais se observam pequenas variações de densidade. Estes resultados experimentais são consistentes com características de transições de fase “fracamente de primeira ordem”. Neste ponto, os resultados mostram, ainda, em termos de comportamento de densidade que a transição  $I_{RE} - N_C$  é mais pronunciada com relação à transição  $N_C - I$ . É possível que esta diferença de comportamento de densidade entre as referidas transições possa estar refletindo mudanças na anisotropia de forma dos agregados micelares em cada fase. Novos experimentos são requeridos para aprofundar conhecimentos sobre estas transições de fases.



**Figura 4.16:** Densidade em função da temperatura para a amostra 9 da mistura liotrópica - KL/DeOH/D<sub>2</sub>O .



**Figura 4.17:** Densidade em função da temperatura nas vizinhanças da transição  $I_{RE} - N_C$  (região ampliada da figura 4.16).



**Figura 4.18:** Densidade em função da temperatura nas proximidades da transição  $N_C - I$  (região ampliada da figura 4.16).

## Referências Bibliográficas

- [1] F. Reinitzer, Monatsh. Chem., **9**, 421 (1888)
- [2] O. Lehmann, Z. Phys. Chem., **4**, 462 (1889)
- [3] S. Chandrasekhar, "*Liquid Crystals*", Cambridge Univ. Press, Cambridge (1980)
- [4] G. Friedel, Ann. Physique., **18**, 273 (1922)
- [5] E. B. Priestley, P. J. Wojtowicz, and Ping Sheng. "*Introduction to Liquid Crystals*". Plenum Press, N. Y., (1979)
- [6] G. H. Brown & J.J. Wolken – "*Liquid Crystals and Biológica Structures*" (Acad. Press, N.Y. 1979)
- [7] T. Kroin, Tese de Doutorado, IFUSP Universidade de São Paulo, (1990)
- [8] V. Luzzati and A. Tardieu, Ann. Rev. of Phys. Chem., **25**,79 (1974)
- [9] R. G. Laughlin. "*The aqueous phase behavior of surfactants*". In Colloid Science, **6**. Academic Press, London, (1996).
- [10] B. J. Forrest and L. W. Reeves. Chem. Rev., **81**,1, (1981).
- [11] Y. Hendrikx, J. Chavolin, M. Rawiso, L. Liébert, and M. C. Holmes. J. Phys. Chem., **87**:3991-3999, (1983).
- [12] L. J. Yu and A. Saupe. Phys. Rev. Lett., **45**,1000, (1980).
- [13] S. Friberg. *Lyotropic liquid crystals*. Naturwissens.,**64**, 612, (1977).
- [14] K. D. Lawson and T. J. Flautt, J. Amer. Chem. Soc., **89**,21, (1967).
- [15] V. Tsvetkov , Acta Physico and Kin, (USSR), **16**,132 (1942).
- [16] W. H. de Jeu, "*Physical Properties of Liquid Crystalline Materials*", Gordon and Breach. 1 (1980).
- [17] Y. Galerne and J. P. Macerou, Phys. Rev. Lett. **51**, 2109 (1983).
- [18] C. W. Oseen, Trans. Faraday Soc. **29**, 883 (1933)
- [19] H. Zocher, Trans. Faraday Soc. **29**, 945 (1933)
- [20] F. C. Frank, Discuss. Faraday Soc. **25**, 19 (1958)
- [21] P. G. de Gennes and J. Prost. "*The Physics of Liquid Crystals*", Clarendon Press, Oxford, 2<sup>nd</sup> ed., (1993).
- [22] F. Lonberg and R. B. Meyer, Phys. Rev. Lett., **55**, 718 (1985).

- [23] T. Kroin and A. M. Figueiredo Neto, Phys. Rev. A, **36**, 2987 (1987).
- [24] F. Lonberg, S. Fraden, A. J. Hurd and R. B. Meyer, Phys. Rev. Lett., **52**, 21 (1984).
- [25] V. Fredericksz and V. Zolina, Trans. Faraday Soc., **29**, 919 (1933).
- [26] L. Léger, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **24**, 33 (1973)
- [27] F. Brochard and P. G. de Gennes, J. Phys. **31**, 691 (1970).
- [28] F. A. Tourinho, *Tese de Doutorado*, Universidade de Paris (1988).
- [29] A. M. Figueiredo Neto and M. M. Saba, Phys. Rev. **A 34**, 3483 (1986).
- [30] L. Liebert and A. Martinet, J. Phys. Lett. **40**, L-363 (1979).
- [31] S. H. Chen and N. M. Amer, Phys. Rev. Lett., **51**, 2298 (1983).
- [32] E. E. Wahlstrom, "*Cristalografia Óptica*", Ao livro Técnico S.A EDUSP, (1969).
- [33] P. A. Santoro, Dissertação de Mestrado, UEM, (2002)
- [34] A .M. Figueiredo Neto, L. Liebért and Y. Galerne, J. Phys. Chem., **89**, 3737 (1985).
- [35] A.R. Sampaio, R. C. Viscovini and A. J. Palangana, Mol. Cryst. Liq. Cryst, **408**, 45 (2004)
- [36] T. Haven, D. Armitage and A. Saupe, J. Chem. Phys., **75**, 352 (1981).