



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Gelearde Pereira de Souza

FASE NEMÁTICA BIAXIAL LIOTRÓPICA:

UM ESTUDO DE PARÂMETROS ÓPTICOS

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Palangana

*Dissertação apresentada a Pós-Graduação em
Física da Universidade Estadual de Maringá
para a obtenção de Título de Mestre*

Maringá
Maio de 2009

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Gelearde Pereira de Souza

**Fase Nemática Biaxial Liotrópica: Um Estudo de Parâmetros
ópticos**

*Dissertação apresentada a Pós-Graduação em
Física da Universidade Estadual de Maringá
para a obtenção de Título de Mestre*

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Palangana

Banca examinadora:

Prof. Dr. Antonio José Palangana – UEM (orientador)

Prof. Dr. Sergio Leonardo Gómez – UEPG

Prof. Dr. Newler Marcello Kimura – UEM

Maringá
Maio 2009

Agradecimentos

Agradeço a Deus por todos os momentos vividos durante a elaboração deste trabalho.

Agradeço aos meus pais, Ilza e Luiz de Souza e ao meu irmão Thiago, pela compreensão, apoio, dedicação e pelo amor recebido por todo este período.

A minha namorada Márcia Adriana, pela paciência e dedicação.

Aos professores do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, pelo conhecimento transmitido.

Aos colegas de labuta do Laboratório de Cristal Líquido, Davi, Danilo e pelos demais colegas do curso pelo apoio na realização das medias, pelo companheirismo e pela forma amigável que sempre se dedicaram a mim

Aos funcionários que envolvem o Departamento de Física e o Mestrado da UEM, pela gentileza e competência na realização dos trabalhos.

E dispenso os meus mais sinceros agradecimentos ao professor Doutor Antonio José Palangana, pela forma amigável que sempre me atendeu, pela paciência, compreensão, e por todo apoio recebido, e pela forma instigante que foi realizado o trabalho.

As agencias, Fundação Araucária e CAPES pelo apoio financeiro.

“A Deus, em tudo seja dado o louvor, a glória e a honra.”

Sumário

AGRADECIMENTOS.....	III
RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
INTRODUÇÃO.....	1
1.1. UNIDADES FUNDAMENTAIS.....	3
1.1.1. <i>Cristais Líquidos Termotrópicos</i>	5
1.1.2. <i>Cristais Líquidos Liotrópicos</i>	6
1.1.3. <i>Cristais Líquidos Poliméricos</i>	7
1.2. MESOFASES LÍQUIDO CRISTALINAS.....	9
1.2.1. <i>Fases Nemáticas</i>	9
1.2.2. <i>Fase Isotrópica</i>	11
1.3. SÓLIDOS CRISTALINOS.....	12
1.4. ÍNDICE DE REFRAÇÃO EM CRISTAIS LÍQUIDOS.....	12
1.5. OBJETIVOS	13
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	14
2.1. MEIOS ORDENADOS E PARÂMETROS DE ORDEM.....	14
2.1.1. <i>Teoria de Landau – de Gennes</i>	17
2.2. FORMAÇÃO DE IMAGEM DIGITAL	20
2.3. PROPAGAÇÃO DA LUZ NOS CRISTAIS E A TEORIA DA DUPLA REFRAÇÃO.....	20
2.4. ÓPTICA DOS CRISTAIS	25

2.4.1.	<i>Cristais isotrópicos</i>	28
2.4.2.	<i>Cristais anisotrópicos</i>	29
PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL		34
3.1.	MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA.....	34
3.2.	PROCESSAMENTO DE IMAGEM DIGITAL	37
3.3.	CONOSCOPIA ÓPTICA	40
3.4.	DENSIMETRIA.....	42
3.5.	REFRATÔMETRIA	45
3.6.	PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	48
RESULTADOS E DISCUSSÃO		51
4.1.	MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA	51
4.2.	DENSIMETRÍA.....	58
4.3.	ÍNDICE DE REFRAÇÃO.....	60
CONCLUSÃO		69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		71
APÊNDICE		I
A.	LEIS DE MAXWELL SÓLIDOS CRISTALINOS	I
B.	LISTA DE CRISTAIS E SUAS PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS	III

Resumo

Neste presente trabalho utilizamos medidas de índice de refração de um cristal líquido liotrópico que apresentou as seguintes transições de fase: I–N_D–N_B–N_C–I. Mas nosso interesse se concentrou na meso fase nemático biaxial, por apresentar características ópticas possíveis de serem analisadas por meio de analogia com cristais sólidos nesta mesma fase. A determinação do ângulo 2V da indicatriz, nos permitiu tirar conclusões importantes a cerca d sinal óptico da micela na fase biaxial $N_B^- \leftrightarrow N_B^+$, separadas por um ponto definido como *sinal óptico indefinido*; e nos permitiu fazer análises próximo as transições de fase, N_D–N_B e N_B–N_C. Medidas complementares de densidade nos permitiram observar uma pequena variação do volume próximo as transições nemáticas o que nos levou a crer que nestas transições as micelas do cristal líquido sofrem uma mudança em sua geometria, porém a mudança em seu volume é praticamente imperceptível. Análise de microscopia óptica de luz polarizada nos permitiu identificar cada uma das fases estudadas, orientadas e não orientadas, e processadas por meio de um programa de computador.

Abstract

In this present work, we used refraction index measures of a liquid crystal, which showed the following phase transitions: $I-N_D-N_B-N_C-I$. However, our interest focused on the nematic biaxial mesophase by presenting possible approaches to analysis by analogy with solid crystals in the same phase. The determination of the angle $2V$ of indicatrix allowed us to draw important conclusions about the optical signal of the micelle in biaxial phase $N_B^- \leftrightarrow N_B^+$, separated by a point defined as optical signal indefinite, and allowed us to do close analysis of phase transitions, N_D-N_B and N_B-N_C . Additional measures of density allowed us to observe a small change in the volume near the nematic transitions, which led us to believe that these transitions undergo a change in its geometry, but the change in its volume is almost imperceptible. The optical microscopical analysis of polarized light allowed us to identify each of the stages studied, oriented and not-oriented, and processed by a computer software.

Introdução

Ao longo da história da humanidade, muitos questionamentos surgiram a cerca da natureza; seus movimentos, transformações, instigaram o espírito humano a questionar e procurar desvendar seus segredos, dando início ao conhecimento científico. Com algumas dessas respostas em mãos, o homem passou a utilizar desse conhecimento para seu benefício. Iniciou, então, a evolução do pensamento científico e de sua interação com a sociedade humana, levando a uma grande transformação na forma de viver do homem, com a aplicação do conhecimento científico na vida cotidiana das pessoas, mudando a sua forma de pensar, agir e até mesmo sentir o mundo a sua volta.

Em uma dessas investigações, um botânico austríaco chamado Friedrich Reinitzer por volta de 1888, da Universidade Germânica de Praga, observou que uma substância chamada de *benzoato de colesterila* presente em plantas, apresentava dois pontos de fusão distintos. Ao elevar a temperatura desta substância, inicialmente na fase sólida cristalina, observou que esta amostra transitava para um líquido turvo, e aumentando ainda mais a temperatura, observou que este transitava novamente, mas para um líquido transparente [1].

Reinitzer enviou uma amostra do fluido ao físico Otto Lehmann da Universidade Tecnológica de Karlsruhe. Ao observar a substância por um microscópio equipado com um polarizador e uma platina de aquecimento, observou que na fase de líquido turvo, a substância era homogênea, mas na presença de polarizadores, apresentava características semelhantes a um cristal. Um ano depois da descoberta das propriedades desta substância, em 1889, Reinitzer e Lehmann (Fig. 1.1) propuseram a existência de um novo estado da matéria, o estado *líquido cristalino* [2].

Com a descoberta desta nova fase da matéria, inúmeros cientistas se engajaram no estudo para caracterizar e aplicar esta nova ciência na tecnologia. George Friedel que propôs a classificação de cristais líquidos segundo as diferentes formas de ordenamento de seus constituintes [3]; Frank na Inglaterra e depois Leslie e Ericksen desenvolveram teorias do contínuo para sistemas estáticos e dinâmicos [4]; Pierre-Gilles de Gennes, ganhou o Prêmio Nobel de Física em 1991, pela descoberta que os métodos desenvolvidos para estudar os

fenômenos de ordem em sistemas simples podem ser generalizados a formas mais complexas da matéria [5]. O atual estágio do conhecimento sobre os cristais líquidos tem uma profunda influência dos trabalhos de de-Gennes.

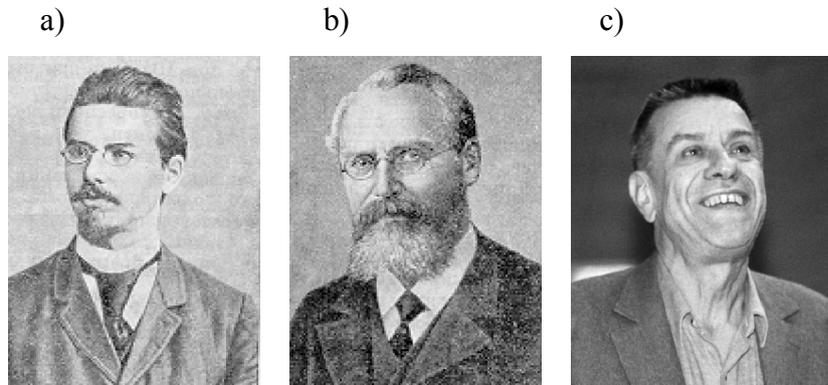


Figura 1.1: a) Botânico austríaco, Friedrich Reinitzer; b) Físico alemão, Otto Lehmann; c) Físico francês, Pierre-Gilles de Gennes.

O interesse pela aplicação tecnológica dos cristais líquidos teve início por volta do ano de 1960, quando o americano James Fergason da *Westinghouse Electric Corporation* em Pittsburg, Pensilvânia; sugeriu que determinados tipos de cristais líquidos poderiam ser usados como indicadores de temperatura [6]. Em 1968 George Heilmeyer (*Radio Corporation of America*) apresentou um protótipo do primeiro display de cristal líquido baseado na dinâmica do modo de espalhamento nemático (dynamic scattering mode – DSM) [6,7].

Estudando misturas binárias e ternárias de moléculas anfífilas em água, Luzzati observou a formação de bicamadas extensas (lamelas) e agregados moleculares com empacotamento hexagonal [8]. Por volta de 1960, Luzzati [6] publicou um trabalho acerca da forma e tamanho dos agregados em função da temperatura, natureza dos anfífilos e transições de fase do tipo: *micela esférica – micela cilíndrica – fase hexagonal – fase lamelar em soluções* [9]. Este trabalho deu início ao estudo sobre os cristais líquidos liotrópicos.

Lawson e Flautt investigaram o efeito dos contra íons sobre a fase nemática em solução aquosa e publicou um trabalho com suas características [9,10]. Radley [11] em 1976 identificou a existência de duas fases nemáticas distintas da mistura liotrópica: nemática calamítica (N_C), com

anisotropia de susceptibilidade diamagnética (χ_a) positiva; nemática discótica (N_D), com anisotropia de susceptibilidade diamagnética (χ_a) negativa [12].

Embora o conceito de biaxialidade tenha surgido somente por volta do ano de 1970 por Freiser [14]; na década de 80, um importante trabalho desenvolvido por L. J. Yu e A. Saupe em Kent – Estados Unidos – reportando a existência de uma mesofase nemática biaxial (N_B) em sistemas liotrópicos [14]. Este resultado suscitou um grande interesse nos estudiosos em encontrarem esta fase em um sistema termotrópico. Apesar dos esforços por esta procura, somente em pesquisas recentes foi revelado que pode existir a fase biaxial em sistemas termotrópicos poliméricos, porém em sistemas com baixo peso molecular.

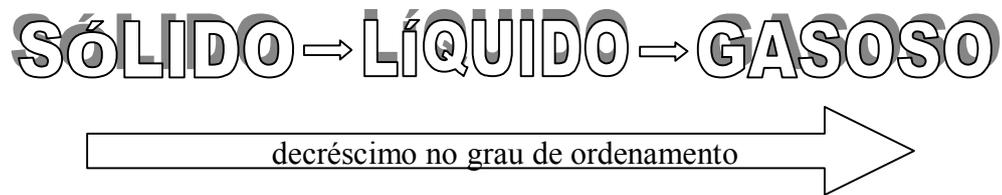
1.1. Unidades Fundamentais

Para caracterizarmos uma substância, principalmente com relação a que fase se encontra, podemos utilizar o grau de ordenamento das partículas de seus constituintes, estabelecendo diferentes propriedades para diferentes estados da matéria.

- *Ordem translacional* – as partículas mantêm posição “fixa” relativamente umas às outras;
- *Ordem rotacional* – a rotação das partículas se dá em relação a uma direção média preferencial;
- *Ordem orientacional* – está relacionada com a orientação média das partículas em uma determinada direção preferencial.

É senso comum que existem na natureza três estados para a matéria: sólido, líquido e gasoso. Cada uma dessas fases possui características próprias de interação entre seus constituintes. Em sólidos cristalinos, as partículas permanecem espacialmente ordenadas em arranjos periódicos e tridimensionais, e são caracterizadas por possuírem ordem *orientacional* e *translacional* de longo alcance, são “duros” (não sofrem deformação na aplicação de uma força)

e possuem forma própria. Os líquidos isotrópicos são aqueles que escoam (possuem fluidez) e tomam a forma do recipiente que o contém, não possuem nenhum tipo de organização espacial, as moléculas estão em constante movimento se difundindo no interior do próprio líquido.



Diferentemente da maioria dos materiais que são observados no cotidiano, os cristais líquidos possuem características de sólidos cristalinos, pois apresentam graus de anisotropia em sua organização molecular. Tal característica está associada a estrutura molecular dos compostos, de forma que possuem propriedades ópticas e mecânicas características de sólidos cristalinos. Porém, as moléculas possuem a capacidade de escoar (possuem fluidez), similar aos líquidos isotrópicos. Assim podemos definir os cristais líquidos como sendo *sistemas fluidos que apresentam propriedades anisotrópicas associadas a algum tipo de organização molecular*.

Para as substâncias em geral, uma transição de fase pode ser definida como sendo a mudança na forma de organização dos constituintes da substância, alterando seu grau de ordenamento. Estas mudanças são espontâneas e ocorrem numa dada temperatura para uma pressão previamente definida, e ocorrem geralmente, devido a mudanças de temperatura ou/e pressão. A transição de fase para os cristais líquidos podem ocorrer por meio da variação da temperatura da amostra, pela pressão aplicada e/ou por meio de variações na concentração de misturas, formadas por compostos anfífilicos em solventes polares ou apolares. Os compostos que apresentam mesofases a partir da variação de temperatura ou/e pressão, são chamados *de cristais líquidos termotrópicos*, sua importância se estende na aplicação tecnológica de mostradores digitais entre outras. As misturas que apresentam mesofases a partir da variação da concentração e da temperatura e/ou pressão, são chamados *cristais líquidos liotrópicos*, e são de grande relevância no estudo e na compreensão de alguns sistemas biológicos. E ainda temos a aplicação de termotrópicos em dispersões de macro moléculas na dopagem de sistemas poliméricos, chamados de *cristais líquidos poliméricos* [20].

1.1.1. Cristais Líquidos Termotrópicos

O nome termotrópico está relacionado com a forma em que são induzidas as suas transições de fase, sendo estes parâmetros a variação temperatura e pressão. Estas mesofases surgem a temperaturas superiores a temperatura de fusão e inferiores à temperatura de clarificação, ou seja, transição entre o estado cristalino e líquido cristalino e transição entre o estado líquido cristalino e isotrópico, respectivamente

Os cristais líquidos termotrópicos são constituídos por moléculas orgânicas anisotrópicas. Estas moléculas geralmente se assemelham a forma de charutos (bastonetes) ou discos e recebem o nome de cristais líquidos *calamíticos* (cilíndrica) ou *discóticos* (discos) respectivamente (Fig. 1.2). Sua estrutura é composta por anéis benzênicos ligada a cadeias parcialmente flexíveis por meio de duplas e triplas ligações.

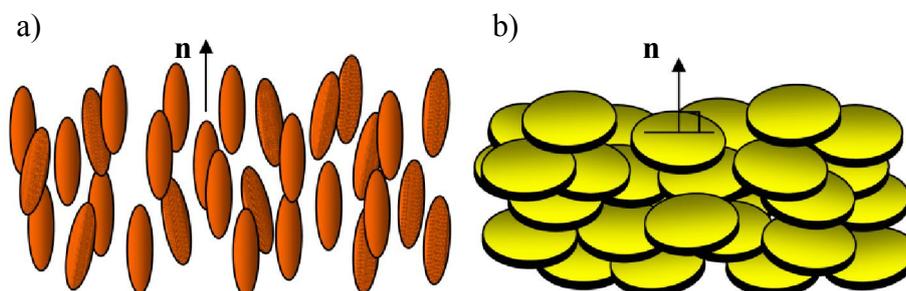


Figura 1.2: Representação esquemática da organização estrutural de um cristal líquido termotrópico na fase nemática com a indicação do vetor diretor. a) cilindro e b) disco.

Os termos trópicos podem apresentar diversas mesofases, entre elas podemos citar: colestérica (N^*), que pode ser considerada como sendo uma fase nemática onde suas moléculas apresentam quiralidade que é a rotação do diretor de uma camada em relação a outra em torno de um eixo, uma volta a distancia de uma volta completa em torno deste eixo é chamada de *passo*; smética, as moléculas possuem ordem translacional e orientacional, ou seja, estão organizadas em camadas e o diretor orienta-se preferencialmente ao longo de uma direção, existem vários tipos de fases sméticas, que são classificadas de acordo com o grau de ordem de cada camada e pela variação do ângulo do eixo molecular em relação as camadas.

1.1.2. Cristais Líquidos Liotrópicos

Os cristais líquidos liotrópicos se diferenciam dos termotrópicos pelo fato de serem formados por misturas entre duas ou mais substâncias (mistura de surfactantes disperso em um solvente que podem ser água ou óleo), isto leva a transições de fases por meio da variação da concentração de um dos componentes na dispersão e também pela variação da temperatura da amostra [15] (Fig. 1.3).

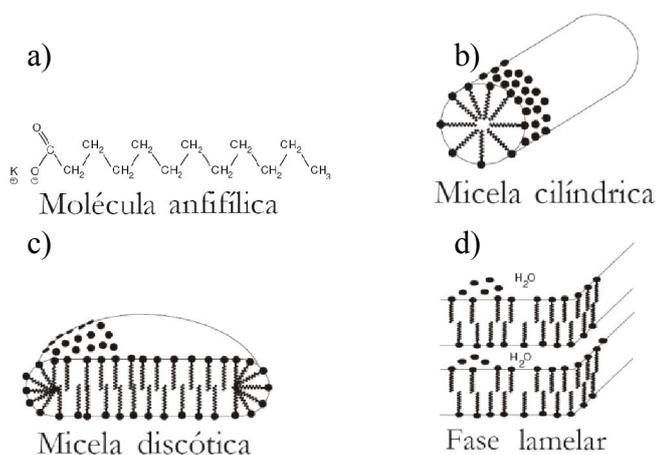


Figura 1.3: a) Molécula anfifílica que pode dar origem a micelas; b) micela na fase cilíndrica. c) micela discótica. d) Fase lamelar.

Uma das características principais dos liotrópicos, é que seus componentes são formados por moléculas anfifílicas (apresenta o prefixo grego *anfi* que significa *duplicidade* e o radical *filia* que corresponde a *gostar*). Estas moléculas possuem um grupo hidrofílico em uma de suas extremidades e um grupo hidrofóbico na extremidade oposta [16], ou seja, temos uma molécula polar (afinidade a água) ligada a uma cadeia carbônica apolar (afinidade ao óleo). O exemplo mais simples deste tipo de estrutura é a de um detergente. Quando colocadas em condições adequadas de concentração relativa entre moléculas anfifílicas e solventes e de temperatura e pressão, a amostra liotrópica pode apresentar sistemas de estruturas auto agrupadas chamadas *micelas*, e podem assumir variadas formas e tamanhos

Na figura 1.4 temos a representação de um diagrama típico de cristal líquido liotrópico da temperatura em função da concentração de moléculas anfifílicas. Inicialmente em (1) observamos

uma baixa concentração de moléculas anfifílicas em dispersa em solvente. Ao aumentar a concentração de moléculas anfifílicas, chegaremos a uma concentração onde atingimos a concentração crítica de moléculas anfifílicas do inglês – *critical micelle concentration* – e podemos observar a formação de micelas esféricas. Aumentando mais a concentração temos a formação de micelas cilíndricas e logo após estruturas lamelares que estão dispostas em bicamadas. Devemos observar ainda a temperatura de Kraft (T_K), que é a temperatura mínima para que se possa observar a formação destas estruturas [17].

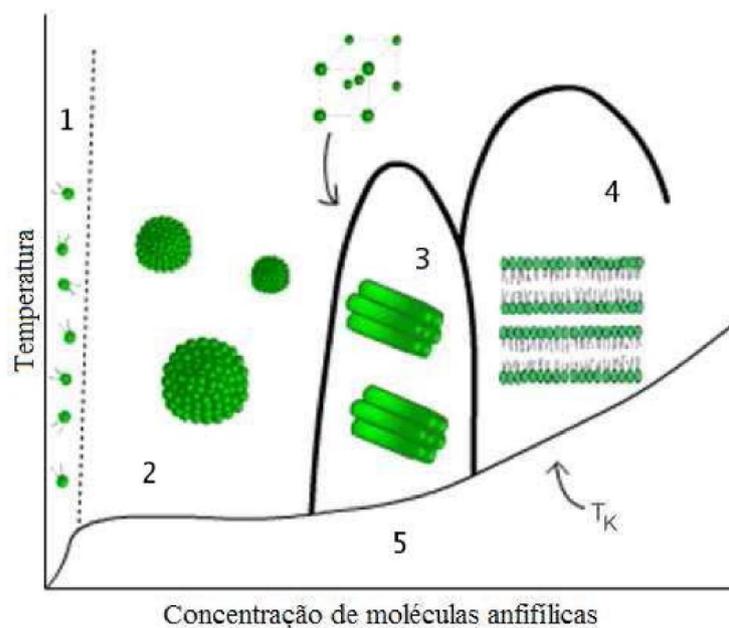


Figura 1.4: Representação da concentração de moléculas anfifílicas em solvente (água). (1) Podemos observar as moléculas anfifílicas dispersas no solvente. (2) Formação de micelas esféricas. (3) Temos micelas na forma cilíndrica. (4) Estruturas lamelares ou bicamadas. (5) Podemos observar que para baixas temperaturas não temos a formação de micelas. Este limite de temperatura é denominado Kraft (T_K).

1.1.3. Cristais Líquidos Poliméricos

Os cristais líquidos poliméricos resultam da repetição de unidades elementares formando cadeias longas, dando origem a estrutura molecular de maior complexidade e que ainda apresentam o comportamento líquido cristalino. A flexibilidade de uma cadeia polimérica

depende dos vínculos de sua estrutura, determinados pela constituição química de seus monômeros. Com isso é possível encontrar cadeias bastante flexíveis e outras bastante rígidas semelhante a uma barra.

Os cristais líquidos polímeros apresentam adicionalmente unidades mesogênicas (elementos estruturais que determinam a simetria da mesofase) ao longo do polímero que lhe conferem comportamento e fases características dos compostos líquidos cristalinos [1.5].

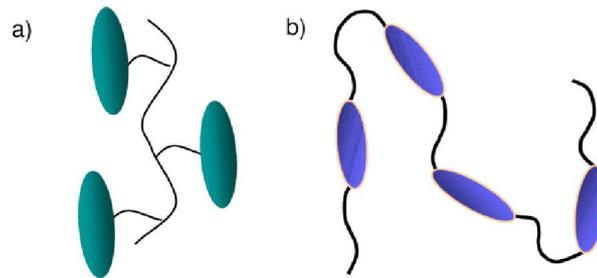


Figura 1.5: Representação esquemática de polímeros cristalinos líquidos de cadeia lateral (a) e cadeia principal (b).

Devido a sua rigidez, a estrutura polimérica tende a sofrer rupturas à medida que a temperatura aumenta, dificultando a formação de algumas fases líquido cristalinas. Entretanto é possível reduzir a sensibilidade térmica desses materiais por inserção de partes flexíveis nas macromoléculas, conferindo-lhes assim o perfil de materiais termotrópicos [18].

As aplicações tecnológicas deste tipo de material têm sido bastante estudadas como podemos observar em fibras de *kevlar* [20] e aplicações ópticas [20].

Existem dois tipos de cristais líquidos poliméricos: o primeiro tipo é chamado de *cadeia principal* e consiste em moléculas mesogênicas com baixa densidade molar, utilizadas como monômeros fazendo a cadeia ficar mais flexível. (Fig. 1.5). Neste caso o fator determinante para a formação de meso fase é a rigidez da estrutura polimérica como um todo. O segundo tipo é chamado de *cadeia lateral* e consiste em radicais mesogênicos inseridos lateralmente na cadeia principal polimérica (Fig. 1.5). Para o polímero de cadeia lateral o que determina a formação de mesofases é a estrutura individual dos radicais fazendo uma cadeia mais flexível [18,21].

1.2. Mesofases Líquido Cristalinas

É possível encontrar diversas fases em cristais líquidos, mas nos atentaremos em estudar principalmente as fases nemáticas e a fase isotrópica que apresentam maior interesse em nosso estudo. Apesar de o exposto ser de forma geral, vamos enfatizar o conceito destas fases explorando suas características em cristais líquidos liotrópicos. Na fase nemática, um pouco do contexto histórico será levado em conta, para compreendermos a evolução da descoberta desta fase aqui discutida.

1.2.1. Fases Nemáticas

O nome nemático, de origem grega ($\nu\eta\mu\alpha$) que significa *linha* ou *fio*. Foi nomeada por G. Friedel [3], quando observou que texturas de diferentes amostras termotrópicas num microscópio de luz polarizada eram semelhantes e apresentavam filamentos. Mas foi somente em 1967 com Lawson e Flutt [10] que se observou esta fase em meio liotrópico.

A fase nemática é considerada a mais comum no sistema líquido cristalino, assim o estudo desta fase é importante para a compreensão geral deste sistema, e conhecendo suas características pode-se utiliza – lá no futuro para aplicações tecnológicas.

O centro de massa de seus constituintes não possui ordem posicional de longo alcance, mudam de posição com o tempo, devido a fenômenos de difusão e agitação térmica; a função de correlação dos centros de massas é similar a que existe em um cristal líquido isotrópico. Entretanto como as unidades básicas apresentam uma anisotropia de forma, ou seja, não apresentam forma esférica, elas tendem a permanecer numa certa direção preferencial chamada de *vetor diretor* \mathbf{n} . Então podemos dizer que a fase nemática tem ordem orientacional de longo alcance. A direção do vetor diretor \mathbf{n} é definida localmente pela acomodação da própria amostra, mas pode ser imposta por fatores externos de acordo com as necessidades, fazendo sulcos no porta-amostra, e aplicando de campo elétrico ou magnético na amostra, e outros. A direção do vetor unitário $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$ é indistinguível para os liotrópicos, mas para os termotrópicos podem ser

distinguíveis. A densidade desta mesofase, assim como acontece com um líquido isotrópico não dependem das coordenadas, é uniforme no espaço.

Ainda com Lawson e Flutt [10] e depois com Reeves [23] e colaboradores, foi descoberto que estas amostras se orientavam homoganeamente em um campo magnético. A partir destes trabalhos foram identificados dois tipos de mesofases uniaxiais, classificadas de acordo com a sua anisotropia diamagnética ($\Delta\chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$): tipo I, com anisotropia de susceptibilidade diamagnética positiva ($\Delta\chi > 0$, quando o diretor da mesofase se alinha ao longo do campo magnético) e tipo II, com anisotropia diamagnética negativa ($\Delta\chi < 0$, quando o diretor da mesofase se alinha perpendicular ao campo magnético).

Charvolin e colaboradores [22] analisaram os resultados de difração de raios X e identificaram as unidades estruturais (micelas) das fases tipo I e tipo II, sendo elipsóides prolatos e oblatos, respectivamente. Denominaram estas mesofases de cilíndrica (calamítica) N_C (tipo I) e discótica N_D (tipo II). Foram realizados estudos teóricos sobre a possível existência da fase biaxial por Fraiser. [14] a partir das considerações de simetria. Mas somente em 1980, Saupe e colaboradores conseguiram identificar a mesofase nemática que diferentemente das anteriores que eram uniaxiais, apresentava características biaxiais, e ficou conhecida como fase nemática biaxial N_B [38].

Galerne e colaboradores [23] estudaram as fases nemáticas do sistema KL/DeOH/D₂O, por meio da microscopia óptica e conosopia, determinaram as temperaturas de transição de fase e com os resultados obtidos por difração de raio X, propuseram transições de segunda ordem entre as fases $N_D-N_B-N_C$. Oliveira e colaboradores [24] chegaram a resultados semelhantes estudando o mesmo sistema.

Em 1995 Quist [25] estudou as mesofases nemáticas do sistema ternário dodecil sulfato de sódio/DeOH/ H₂O, usando RMN (espectroscopia de ressonância magnética nuclear) e microscopia óptica de luz polarizada. Além das duas mesofases uniaxiais, N_C e N_D , identificaram duas mesofases biaxiais N_B^+ ($\Delta\chi > 0$) e N_B^- ($\Delta\chi > 0$) e ainda que as transições de fase entre as meso fases $N_D-N_B-N_C$ são de primeira ordem.

As mesofases nemáticas biaxiais estão localizadas entre as mesofase nemáticas N_D e N_C . O uso da técnica de difração de raios-X [26], permitiu uma observação mais precisa das mesofases biaxiais, e por meio desta análise, foi proposto uma forma para as micelas compondose por plaquetas assimétricas, separadas pela água e com ordem orientacional também nas duas direções perpendiculares ao vetor diretor.

1.2.2. Fase Isotrópica

A fase líquida isotrópica é caracterizada por não exibir ordem posicional de longo alcance, orientacional ou rotacional em nenhuma direção do espaço, ou seja, seus constituintes (moléculas ou micelas) estão distribuídos aleatoriamente num volume qualquer [1.6]. O parâmetro de ordem orientacional para fase isotrópica de cristais líquidos, seja termotrópico ou liotrópico, é $S = 0$, ou seja, os constituintes não possuem uma direção preferencial.

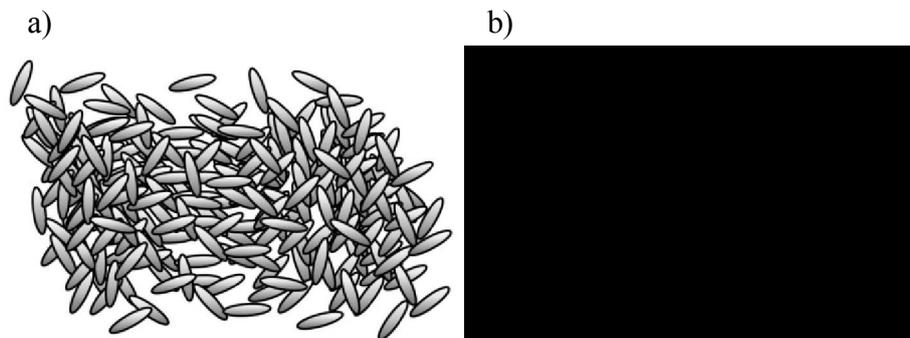


Figura 1.6: Representação de uma mesofase isotrópica; a) Constituintes em posição e orientação aleatória, b) líquido isotrópico entre polarizadores cruzados.

Uma forma de identificar um líquido opticamente isotrópico é colocá-lo entre polarizadores cruzados. Desta forma apresentará nenhum sinal luminoso ao atravessar o polarizador (Fig. 1.6). Curiosamente, apesar de o vidro ter aparência de um sólido, sua estrutura molecular não apresenta nenhuma ordem posicional ou orientacional. No entanto possui características de fluidos, pois apresenta fluidez perceptível a longos períodos de tempo, assim o vidro é considerado um amorfo.

1.3. Sólidos Cristalinos

Os sólidos cristalinos são definidos por possuírem um conjunto de átomos dispostos periodicamente no espaço formando uma rede, ou seja, possuem ordem translacional e posicional de longo alcance. E por meio de análise óptica os sólidos cristalinos podem ser classificados como sendo isotrópicos ou anisotrópicos. Os cristais anisotrópicos podem ser classificados conforme o número de eixos ópticos, podendo ser anisotrópicos uniaxiais com um eixo óptico e com dois índices de refração (n_{\parallel} e n_{\perp}) ou anisotrópicos biaxiais com dois eixos ópticos e com três índices de refração (n_1 , n_2 e n_3).

1.4. Índice de Refração em Cristais Líquidos

O *índice de refração absoluto* (n) de um meio é definido como sendo a razão entre a velocidade de uma onda eletromagnética (luz) no vácuo (c) com a velocidade da luz no meio material, é dado por:

$$n \equiv \frac{c}{v} = \sqrt{\varepsilon\mu} \quad (1.1)$$

onde ε é a constante dielétrica e μ é a permeabilidade magnética relativa do meio. Desta forma o índice de refração no vácuo é $n=1$, e o do ar é $n_{ar} = 1,00293$, percebemos então que seus valores são muito próximos.

Com exceção de materiais ferromagnéticos, todas as outras substâncias (que são a grande maioria), influenciam apenas em valores próximos a 10^{-4} o valor da permeabilidade magnética μ , desta forma é possível fazer uma aproximação de $\mu=1$ na equação (1.1), então obtemos uma expressão conhecida como *relação de Maxwell*: $n = \sqrt{\varepsilon}$, onde ε é considerada a constante dielétrica. A dependência de n com o comprimento de onda da luz foi utilizado por *Sir Isaac Newton* para decompor a luz branca em outras cores constituintes; a este fenômeno damos o nome de *dispersão da luz*.

1.5. Objetivos

O interesse no estudo de propriedades e fenômenos físicos para o entendimento e a explicação do mundo que nos rodeia, é uma constante no meio científico. Com este propósito, nossa intenção em pesquisa científica se baseia neste interesse comum. A investigação das propriedades de cristais líquidos tem sido muito estimulada desde a sua descoberta em 1888, e seguindo este caminho trilhado também por L. J Yu e A. Saupe na década de 80 com a publicação de uns dos mais importantes, se não o mais marcante diagrama de fase de cristal líquido liotrópico, evidenciando a descoberta da existência da fase biaxial situada entre fases nemáticas uniaxiais (disco e cilindro), seguindo este caminho, por meio de alguns resultados publicados em literatura e por alguns resultados obtidos em laboratório, tentaremos fundamentar e explicar algumas questões sobre a fase biaxial.

A microscopia óptica associada a análise digital tem sido uma importante ferramenta na identificação de fases líquido cristalinas, queremos por meio de estas técnicas verificar a possibilidade de se observar e até mesmo fazer a distinção entre as fases nemáticas, pois a possibilidade da distinção óptica destas fases ainda é muito controversa, logo se torna um importante ponto de interesse em nosso estudo.

Com as medidas do índice de refração das fases nemática, pode-se ter idéia do resultado da interação da luz com o meio líquido cristalino. Nosso interesse está no fato de que por meio de medidas de índice de refração em sólidos cristalino, é possível encontrar um ângulo na fase biaxial, chamado $2V$, que indica a variação na estrutura da indicatriz entre os dois eixos ópticos, logo nossos objetivos se encontra em observar que tipos de resultados são possíveis obter quando se aplica este conceito em cristais líquidos.

E por fim queremos mostrar experimentalmente a densidade de um liotrópico, e fazer uma análise em torno das transições de fase, pois transições sutis poderiam indicar uma pequena variação na estrutura micelar, enquanto grandes variações indicariam grandes variações ou até mesmo reestruturação micelar.

Fundamentação Teórica

Neste capítulo estaremos expondo as fundamentações teóricas envolvidas em dados experimentais, e na obtenção de outros resultados de nosso interesse. Iniciando com os meios ordenados e parâmetros de ordem com uma secção em teoria de Landau – de Gennes, com a finalidade de aplicar os resultados obtidos por meio de um estudo teórico, assim foi possível obter resultados muito importantes para o nosso estudo.

Em seguida apresentaremos uma breve exposição de algumas características ópticas, que fizeram possível a formulação de um programa de análise digital, sendo que uma análise mais detalhada se encontra publicada [37]. A teoria da dupla refração e a óptica de cristais, descritos nas secções 3 e 4 deste capítulo, estão intimamente interligados, uma vez que estamos estudando características ópticas em cristais líquidos e a ligação que estes dados têm em sólidos cristalinos.

2.1. Meios ordenados e parâmetros de ordem

Um meio é dito ordenado quando é possível definirmos um parâmetro de ordem, ou seja, é possível definir uma propriedade dentro de um intervalo de temperatura, e que se anula fora deste. Podemos citar vários exemplos como, por exemplo, a magnetização espontânea dos materiais ferromagnéticos, que desaparecem quando $T = T_c$ (*temperatura de Curie*). Outros exemplos de parâmetros ordem como a magnetização espontânea de um ferromagneto, a diferença entre as densidades do cobre e do zinco num sítio da rede cristalina da liga binária desses elementos, a magnetização espontânea de sub-rede entre outros. Mas podemos observar também que o grau de organização das moléculas de um cristal líquido na fase ordenada, que também desaparece quando atinge a temperatura de transição para a fase isotrópica.

Estes meios ordenados nos quais ocorre uma transição de fase podem ser caracterizados por um parâmetro de ordem que tanto pode ser um escalar, um vetor ou um tensor. A determinação em cada temperatura dos valores de equilíbrio e amplitudes de flutuações deste parâmetro determina o estado do sistema e passam a ser fundamentais na teoria de transição de fase.

Muitos experimentos demonstram que a anisotropia apresentada pelos cristais líquidos na fase nemática, isto ao considerarmos a teoria molecular para cristais líquidos mais simples, levando em conta a fase nemática constituída por moléculas ou micelas de formato cilíndrico em (forma de um bastão), surge da tendência das moléculas da mesofase alinharem seus eixos maiores paralelos ao eixo \mathbf{n} [39,15].

Entretanto, as flutuações térmicas impedem o alinhamento perfeito das moléculas na direção do vetor diretor \mathbf{n} , formando uma orientação angular em relação ao vetor diretor, mas a média das orientações de todas as moléculas resulta na direção de \mathbf{n} (Fig. 2.1). Ao observarmos a orientação de apenas uma molécula com relação ao diretor, veremos que a simetria cilíndrica da fase indica que apenas um único parâmetro de ordem é necessário para descrever a estrutura.

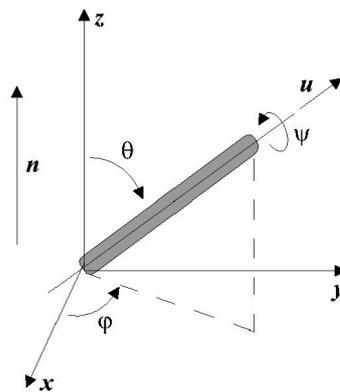


Figura 2.1: Sistema de coordenadas e orientação referente a uma micela nemática tipo bastão orientada em \mathbf{u} , em relação ao vetor unitário \mathbf{n} .

A forma mais simples de caracterizar o alinhamento molecular é usando o parâmetro S , introduzida pela primeira vez por V. Tsvetkov [15,40]. O estado de alinhamento das moléculas é

descrito por uma função de distribuição $f(\theta, \varphi)d\Omega$, dando a probabilidade de encontrar bastões em um pequeno ângulo sólido $d\Omega$ em torno da direção (θ, φ) ,

$$f(\theta, \varphi)d\Omega = f(\theta, \varphi)\sin\theta d\theta d\varphi \quad (2.1)$$

Aplicando primeiramente a condição que $f(\theta, \varphi)$ independente φ , então a fase tem simetria cilíndrica em torno de \mathbf{n} , assim:

$$f(\theta) = \sum_{L=0}^{\infty} \frac{1}{2} (2L+1) S_L P_L(\cos\theta) \quad (2.2)$$

Podemos observar que as moléculas possuem simetria de forma, levando a indistinção da direção do vetor diretor \mathbf{n} , ou seja, $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$, então temos que: $f(\pi - \theta) = f(\theta)$. Desta forma observamos que $\cos(\pi - \theta) = -\cos(\theta)$, então:

$$f(\theta) = \sum_{L=0}^{\infty} \frac{1}{2} (4L+1) S_{2L} P_{2L}(\cos\theta) \quad (2.3)$$

A solução desta equação (2.3) é dada pelos *polinômios de Legendre*, mas somente o polinômio de ordem 2 é considerado parâmetro de ordem microscópico da fase nemática.

$$S = \langle P_2(\cos\theta) \rangle = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = \int f(\theta) \frac{1}{2} (3\cos^2\theta - 1) d\Omega \quad (2.4)$$

onde θ é o maior ângulo entre a direção do vetor diretor \mathbf{n} e o vetor da direção do maior eixo \mathbf{u} da molécula. Podemos observar que se $f(\theta)$ esta concentrada em torno de $\theta = 0$ ou π , então $\cos\theta = \pm 1$ e $S = 1$. Se a orientação for totalmente aleatória ($f(\theta)$ independente de θ) devemos ter $\langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle = 1/3$ e $S = 0$ [41]. Por meio desta observação, verificamos que S é uma medida do alinhamento (ordenamento) da mesofase. O parâmetro de ordem das mesofases nemáticas uniaxiais e biaxiais é um tensor de segunda ordem, o qual podemos relacionar a parte anisotrópica de quantidades determinadas experimentalmente, tais como a anisotropia diamagnética e a anisotropia óptica.

2.1.1. Teoria de Landau – de Gennes

A teoria de Landau – de Gennes, propõe uma transição de fase de um líquido isotrópico – nemático uniaxial por meio de um parâmetro de ordem que é um tensor real, simétrico e de traço zero. Este parâmetro de ordem (Q_{ab}) pode ser escrito como uma função do tensor de susceptibilidade magnética $\chi_{\alpha\beta}$, onde $\chi_{\alpha\beta} = \chi_{\beta\alpha}$ [39,15].

$$\chi_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{vmatrix} \quad (2.5)$$

$$Q_{ab} = \frac{3}{2(\Delta\chi_{\max})} \left(\chi_{ab} - \frac{1}{3} \delta_{ab} \sum_{\gamma} \chi_{\gamma\gamma} \right) \quad (2.6)$$

Onde $\Delta\chi_{\max}$ representa a máxima anisotropia de susceptibilidade diamagnética. Em um sistema completamente orientado, temos a normalização do parâmetro de ordem definido como $Q_{zz} = 1$.

De forma geral podemos definir o parâmetro de ordem (Q_{ab}) em fase biaxial diagonalizando a matriz Q . Mas sabemos que esta fase é caracterizada por um tensor de segunda ordem, sendo que dois desses parâmetros são para descrever o ordenamento do meio biaxial.

$$Q_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} Q_1 & 0 & 0 \\ 0 & Q_2 & 0 \\ 0 & 0 & -(Q_1 + Q_2) \end{vmatrix} \quad (2.7)$$

Em um meio uniaxial teremos uma matriz mais simplificada como:

$$Q_{\alpha\beta} = G \begin{vmatrix} \frac{1}{3}(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3}(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \end{vmatrix} \quad (2.8)$$

A escolha da resposta magnética como ponto de partida, é simplesmente uma escolha conveniente ao nosso caso. Isso se deve ao fato de que parte anisotrópica da susceptibilidade óptica, em amostras nemáticas liotrópicas, poder ser expressa em termos da birrefringência óptica $\Delta n = n_e - n_o = n_{\square} - n_{\perp}$, é considerada um importante parâmetro de ordem macroscópico. Esta escolha também se justifica uma vez que esses materiais possuem uma baixa refração óptica (10^{-3}), podendo ser desprezadas os campos de dipolo induzido [38].

Podemos escrever o tensor da susceptibilidade dielétrica diagonalizada, como:

$$\varepsilon_{ai} = \varepsilon_{Ri} - \frac{1}{3}(\varepsilon_{R1} + \varepsilon_{R2} + \varepsilon_{R3}) \quad (2.9)$$

onde $i=1,2,3$ e ε_{Ri} é o elemento i da diagonal principal ε_R . Podemos escrever esses elementos como função do índice de refração (n_i) da fase nemática biaxial.

$$\varepsilon_{ai} = n_i^2 - \frac{1}{3}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (2.10)$$

Levando em conta a baixa refração podemos escrever as equações [42]:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{a1} &= -\frac{4\langle n \rangle}{3} \left[(n_2 - n_1) + \frac{(n_3 - n_2)}{2} \right] \\ \varepsilon_{a2} &= -\frac{2\langle n \rangle}{3} \left[(n_2 - n_1) - (n_3 - n_2) \right] \\ \varepsilon_{a3} &= \frac{4\langle n \rangle}{3} \left[\frac{(n_2 - n_1)}{2} + (n_3 - n_2) \right] \end{aligned} \quad (2.11)$$

onde $\langle n \rangle$ é o índice de refração médio. Os invariantes σ_1 , σ_2 e σ_3 deste tensor podem ser escritos como [38,42,43]

$$\sigma_1 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = 0 \quad (2.12)$$

$$\sigma_2 = \frac{2}{3}(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2) = 0 \quad (2.13)$$

$$\sigma_3 = 4\varepsilon_{a1}\varepsilon_{a2}\varepsilon_{a3} \quad (2.14)$$

Como já vimos, o tensor de susceptibilidade dielétrica tem traço zero, então $\sigma_1 = 0$, e esta de acordo com $Q_{\alpha\beta}$ proposto por *de Gennes* [5]. Na fase nemática biaxial, $n_1 < n_2 < n_3$, os invariantes σ_2 e σ_3 são quantidades independentes. Já nas fases uniaxiais, estes mesmos invariantes são conectados pela relação $\sigma_3 = \pm\sigma_2^{3/2}$, com o sinal positivo na fase discótica e negativo na fase cilíndrica.

De acordo com a referida teoria, em uma aproximação de primeira ordem, σ_3 apresenta um comportamento linear com a temperatura nos domínios de fase N_D , N_B e N_C . Depois desta predição teórica, Y. Galerne e J. P. Marcerou em 1985 [42,43] conseguiram obter experimentalmente este resultado utilizando técnicas de conoscopia a laser, como podemos observar na figura 2.2.

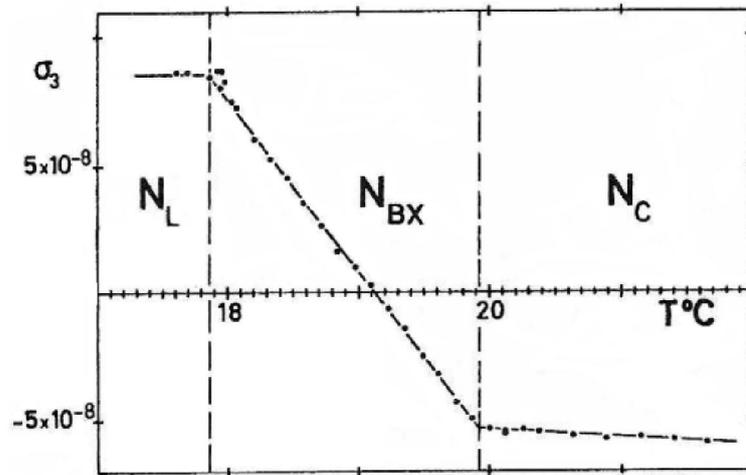


Figura 2.2: Gráfico do invariante σ_3 em função da temperatura entre as transições de fase N_D , N_B e N_C de um cristal líquido liotrópico [42,43].

Desta forma podemos escrever os termos de susceptibilidade óptica, como:

$$\sigma_3(T) = \frac{32}{27} \langle n \rangle^3 (\Delta n_{21} + \Delta n_{32})(2\Delta n_{21} + \Delta n_{32})(\Delta n_{21} + 2\Delta n_{32}) \quad (2.15)$$

2.2. Formação de imagem digital

A formação de uma imagem visual, por meio de um órgão sensorial humano, parte do princípio de que um objeto emita luz própria ou reflita esta luz proveniente de uma fonte luminosa. Em ambos os casos, observamos que a luz proveniente do objeto é capaz de sensibilizar o olho humano, formando a imagem que enxergamos naturalmente, sendo possível desta forma, observar e criar objetos constituindo-se uma das mais importantes fontes na aquisição de informações sobre o meio em que vivemos.

Seguindo os princípios da óptica de formação de imagens do olho humano, foi possível desenvolver através da tecnologia existente, ferramentas eletrônicas capazes de capturar imagens, decodificá-las e gravá-las ou ainda observá-las em monitor. Esse procedimento eletrônico trouxe uma grande evolução na aquisição de imagens, mesmo em ambientes onde não é favorável a formação de imagens pelo olho humano, como em lugares de alta ou baixa luminosidade ou ainda em movimentos de alta ou muito baixa velocidade, difíceis de serem observados devido a sua complexidade. A partir do desenvolvimento de técnicas de Processamento digital de imagens (*DPI*), um dos ramos da computação gráfica responsável por esse processo, foi possível melhorar a qualidade da informação pictorial. Desta forma, pode-se estudar e analisar informações de grande complexidade visual antes jamais observadas.

A técnica de microscopia óptica de luz polarizada tem sido aplicada à descrição de texturas, investigação de pontos de transição e identificação de fases [38]. No entanto o fato de que estas atividades são realizadas utilizando apenas habilidades humanas, torna o processo moroso e relativamente impreciso. De acordo com nossos conhecimentos, o tratamento estatístico de imagens tem sido pouco utilizado no cumprimento de tais exigências.

2.3. Propagação da luz nos cristais e a teoria da dupla refração

Quando uma onda eletromagnética incide num meio isotrópico, observamos uma mudança em sua velocidade ao passar de um meio material para outro, isso se deve ao fato da diferença do índice de refração entre os dois meios [40]. Mas o que acontece com a onda

eletromagnética refratada se o meio material for um meio anisotrópico, ou seja, o que acontece com o campo eletromagnético à medida que se desloca neste meio, este fenômeno é denominado dupla refração ou birrefringência.

Consideremos inicialmente um meio anisotrópico onde são válidas as relações $\mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E}$ e $\mathbf{B} = \mu\mathbf{H}$, no qual não existam cargas livres ($\rho_f = 0$) ou correntes ($j_f = 0$). Para uma onda monocromática os campos elétrico e magnético são dados pelas partes reais dos campos complexos como (anexo – equações) por conveniência vamos escrever o vetor de onda \mathbf{K} ($|\mathbf{K}| = \omega/v$) na forma:

$$\mathbf{K} = \frac{\omega n}{c} \mathbf{s} \quad (2.16)$$

onde \mathbf{s} é o vetor unitário normal (perpendicular) a superfície plana de fase constante da onda, em meios anisotrópicos, não necessariamente coincide com a direção de propagação da energia, n é o índice de refração do meio. Desta forma podemos escrever o campo elétrico como:

$$\mathbf{E} = \text{Re} \left[\mathbf{E}_0 e^{i \left(\omega t - \frac{\omega n}{c} \mathbf{s} \cdot \mathbf{r} \right)} \right] \quad (2.17)$$

$$\mathbf{B} = \text{Re} \left[\mathbf{B}_0 e^{i \left(\omega t - \frac{\omega n}{c} \mathbf{s} \cdot \mathbf{r} \right)} \right] \quad (2.18)$$

Podemos verificar estas equações no Apêndice.

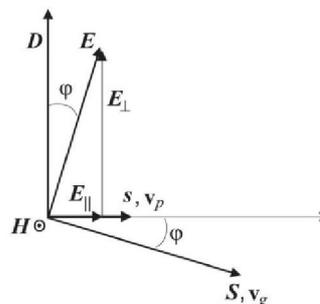


Figura 2.3: Vetores \mathbf{D} , \mathbf{E} , \mathbf{H} e \mathbf{s} para uma onda em meio anisotrópico. O vetor unitário \mathbf{s} está na direção de propagação da onda $\mathbf{k} = (\omega n/c)\mathbf{s}$; \mathbf{v}_g é a velocidade de grupo

$v_p = (c/n)\mathbf{s}$ é a velocidade de fase da onda. Todos os vetores estão no plano da figura, exceto o vetor \mathbf{H} , que é perpendicular ao plano da página e aponta para fora.

Para uma onda desta forma podemos substituir o operador Δ por $-\left(\frac{i\omega n}{c}\mathbf{s}\right)e \frac{\partial}{\partial t}$ por $i\omega$.

Então admitindo que $\mu=1$ e que $\mathbf{B}=\mathbf{H}$, as equações (em anexo) fornecem a relação.

$$n\mathbf{H} \times \mathbf{s} = \mathbf{D} \quad (2.19)$$

$$n\mathbf{E} \times \mathbf{s} = -\mathbf{H} \quad (2.20)$$

Observamos que da mesma forma com que na equação (2.19) onde \mathbf{D} é perpendicular a \mathbf{H} e a \mathbf{s} , também segue que \mathbf{H} é perpendicular a \mathbf{E} e a \mathbf{s} em (2.20).

$$\mathbf{D} = n^2 [\mathbf{s} \times (\mathbf{E} \times \mathbf{s})] \rightarrow \mathbf{D} = n^2 [\mathbf{E} - \mathbf{s}(\mathbf{s} \cdot \mathbf{E})] \quad (2.21)$$

Um feixe de onda eletromagnética incidida num meio anisotrópico não produz a mesma resposta em todas as direções. Podemos observar este fato a partir do tensor dielétrico na relação entre \mathbf{D} e \mathbf{E} , na notação de Einstein :

$$D_i = \sum_{j=1}^3 \varepsilon_{ij} E_j \quad (2.22)$$

com j na sua forma diagonal, teremos:

$$D_x = \varepsilon_x E_x, \quad D_y = \varepsilon_y E_y, \quad D_z = \varepsilon_z E_z \quad (2.23)$$

Podemos observar que \mathbf{D} e \mathbf{E} terão a mesma direção somente se a direção de \mathbf{E} coincidir com a direção de um dos eixos principais, desta forma utilizando a equação (2.23) para substituir em (2.21), os eixos principais pode ser escrita como:

$$n^2 [E_k - s_k (s_l E_l)] - \varepsilon_k = 0 \quad (2.24)$$

Como $k = l = (x, y, z)$, então:

$$E_k = \frac{n^2 s_k (\mathbf{E} \cdot \mathbf{s})}{n^2 - \mu \varepsilon_k} \quad (2.25)$$

Em meios materiais onde $\mu \neq 1$, o mesmo desenvolvimento leva a forma:

$$E_k = \frac{n^2 s_k (\mathbf{E} \cdot \mathbf{s})}{n^2 - \varepsilon_k} \quad (2.26)$$

Observamos que esta equação é formada por três equações lineares e homogêneas em (E_x, E_y, E_z) . Para valores não nulos das componentes, o determinante associado deve se anular. Então, as componentes de \mathbf{s} (s_x, s_y, s_z) e as constantes dielétricas principais $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$, devem obedecer a certas relações.

Multiplicando (2.26) por s_k e adicionando as três equações chega-se a:

$$\frac{1}{n^2} = \frac{s_x^2}{n^2 - \mu \varepsilon_x} + \frac{s_y^2}{n^2 - \mu \varepsilon_y} + \frac{s_z^2}{n^2 - \mu \varepsilon_z}. \quad (2.27)$$

A equação (2.27) é conhecida como *equação de Fresnel*.

Para uma dada direção de propagação $\mathbf{s} = (s_x, s_y, s_z)$, existem em geral, dois valores para o índice de refração n_1 e n_2 que correspondem respectivamente as soluções \mathbf{E}_1 e \mathbf{E}_2 . Se \mathbf{E} for separado em componentes, paralela e perpendicular a \mathbf{s} como mostrado na figura 2.4.

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\parallel} + \mathbf{E}_{\perp}. \quad (2.28)$$

Conseqüentemente, obtemos a expressão para \mathbf{D} :

$$\mathbf{D} = n^2 \mathbf{E}_{\perp} \quad (2.29)$$

Na realidade, desta forma obtemos duas equações semelhantes a (2.29), uma correspondente a n_1 e outra a n_2 :

$$\mathbf{D}_1 = n_1^2 \mathbf{E}_{1\perp} \text{ e } \mathbf{D}_2 = n_2^2 \mathbf{E}_{2\perp} \quad (2.30)$$

A demonstração que \mathbf{D}_1 e \mathbf{D}_2 são perpendiculares pode ser feita a partir da relação: $(\mathbf{D}_1 \cdot \mathbf{D}_2) = (\mathbf{E}_{1\perp} \cdot \mathbf{E}_{2\perp}) = 0$. Como resultado obtém:

$$(n_1^2 - n_2^2)(\mathbf{E}_{1\perp} \cdot \mathbf{E}_{2\perp}) = 0 \quad (2.31)$$

Quando $n_1 \neq n_2$, \mathbf{D}_1 e \mathbf{D}_2 são ortogonais. O caso em que $n_1 = n_2$ indica que estamos num meio isotrópico ou em certa direção específica de um material anisotrópico chamado eixo óptico.

Podemos concluir que um material anisotrópico pode transmitir sem alteração somente ondas linearmente polarizadas em uma de duas direções mutuamente ortogonais. A propagação da onda ocorre com velocidades diferentes em cada uma dessas direções, de tal forma que existam dois índices de refração. Além disso, a direção do fluxo de energia pode não ser perpendicular a frente de onda.

2.4. Óptica dos cristais

Para estudarmos a propagação de uma onda eletromagnética num meio material, deve-se levar em conta, a teoria óptica baseada basicamente em duas equações; uma primeira diz respeito às equações de Maxwell e uma segunda que indica as propriedades da luz interagir num meio material não condutor, homogêneo, magneticamente isotrópico, mas, eletricamente anisotrópico. Desta forma consideremos que o meio seja eletricamente excitado na direção do *campo elétrico* E e o *deslocamento elétrico* D envolve a *constante dielétrica* ε .

$$\begin{aligned} D_x &= \varepsilon_{xx}E_x + \varepsilon_{xy}E_y + \varepsilon_{xz}E_z \\ D_y &= \varepsilon_{yx}E_x + \varepsilon_{yy}E_y + \varepsilon_{yz}E_z \\ D_z &= \varepsilon_{zx}E_x + \varepsilon_{zy}E_y + \varepsilon_{zz}E_z \end{aligned} \quad (2.32)$$

As constantes $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{xy}, \dots$ podem ser expressas por uma soma, e constituem um tensor dielétrico, como podemos observar a equação (2.33).

$$D_i = \sum_{j=1}^3 \varepsilon_{ij} E_j \quad (2.33)$$

onde $i, j = 1$ para x , 2 para y e 3 para z ; podemos observar que as equações (2.32) e (2.33) são semelhantes a equação (2.22). Também podemos escrever esta equação na forma matricial, onde a matriz 3×3 representa o tensor dielétrico (Eq.(2.34)). Ao escolhermos um meio de propagação da onda eletromagnética adequada e fixarmos um eixo coordenado paralelo ao eixo óptico, observamos que matematicamente obteremos uma matriz diagonal Eq.(2.35).

$$\begin{bmatrix} D_x \\ D_y \\ D_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (2.34)$$

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.35)$$

Então podemos escrever o deslocamento elétrico como o demonstrado na equação (2.23), e segue a mesma demonstração até a equação (2.27), onde por meio desta podemos definir as velocidades principais de propagação como sendo:

$$v_x = \frac{c}{\sqrt{\mu\epsilon_x}}, v_y = \frac{c}{\sqrt{\mu\epsilon_y}}, v_z = \frac{c}{\sqrt{\mu\epsilon_z}}, \quad (2.36)$$

e a velocidade de fase como sendo:

$$v_p = c/n \quad (2.37)$$

e também considerando que $s_x^2 + s_y^2 + s_z^2 = 1$, então (2.27) pode ser escrita como:

$$\frac{s_x^2}{v_p^2 - v_x^2} + \frac{s_y^2}{v_p^2 - v_y^2} + \frac{s_z^2}{v_p^2 - v_z^2} = 0 \quad (2.38)$$

Podemos observar que as equações (2.27) e (2.38) são formas equivalentes da equação de Fresnel. O resultado importante da análise da passagem de uma onda plana monocromática através de um meio anisotrópico é a possibilidade da existência de duas polarizações lineares e duas velocidades diferentes de propagação, em qualquer direção dada.

Mas ainda podemos observar que por meio da equação de Fresnel (2.27) é possível definir a *densidade de energia elétrica*, e podemos expressá-la na forma conveniente dos eixos coordenados utilizados.

$$U_E = \frac{1}{2} \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} \quad (2.39)$$

$$U_E = \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{D_x}{\sqrt{\epsilon_x}} \right)^2 + \left(\frac{D_y}{\sqrt{\epsilon_y}} \right)^2 + \left(\frac{D_z}{\sqrt{\epsilon_z}} \right)^2 \right\} \quad (2.40)$$

Podemos normalizar a equação (2.40) e escrever a constante dielétrica em termos do índice de refração do meio material.

$$x \equiv \frac{D_x}{2U_E}, \quad y \equiv \frac{D_y}{2U_E}, \quad z \equiv \frac{D_z}{2U_E} \quad (2.41)$$

$$n_x = \sqrt{\varepsilon_x}, \quad n_y = \sqrt{\varepsilon_y}, \quad n_z = \sqrt{\varepsilon_z}. \quad (2.42)$$

Substituindo (2.41) e (2.42) na equação (2.40) da densidade de energia, obtém-se:

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1 \quad (2.43)$$

Podemos observar que esta equação representa exatamente um elipsóide de índices ou indicatriz óptica cujos componentes são os índices de refração principal n_x , n_y e n_z [32], e podemos reescrevê-la como a (2.44) representada pela figura 2.4.

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1 \quad (2.44)$$

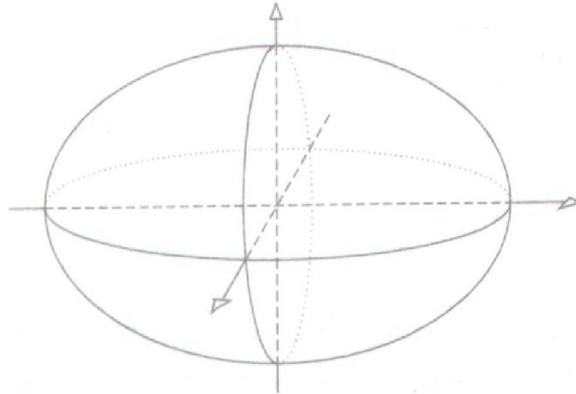


Figura 2.4: Representação de um elipsóide escaleno de raios $a \neq b \neq c$.

Os índices de refração da equação (2.43) são exatamente os semieixos de um elipsóide, desta forma temos a definição de uma figura geométrica tridimensional chamada *indicatriz*. Por meio desta é possível ter uma visualização geométrica de como se comporta a variação do índice de refração nas diferentes direções dentro de um cristal. Assim cada direção da indicatriz representa uma direção de vibração cujo comprimento é proporcional ao índice de refração do cristal para as ondas de luz que vibram paralelamente àquela direção. Consoante à classe de cristais, isotrópicos ou anisotrópicos, a forma da indicatriz é diferente.

2.4.1. Cristais isotrópicos

São os cristais que apresentam as mesmas propriedades ópticas em todas as direções de observação são opticamente isotrópicos. Dada a homogeneidade do material, somente os que cristalizam em um sistema de maior simetria serão isotrópicos, ou seja, aqueles que possuem maior simetria sejam aqueles do sistema isométricos ou cúbicos, ou ainda substâncias que não possuem nenhum arranjo cristalino. Desta forma a indicatriz de um material isotrópico será uma esfera cujo raio é proporcional ao seu índice de refração (Fig. 2.5) [32].

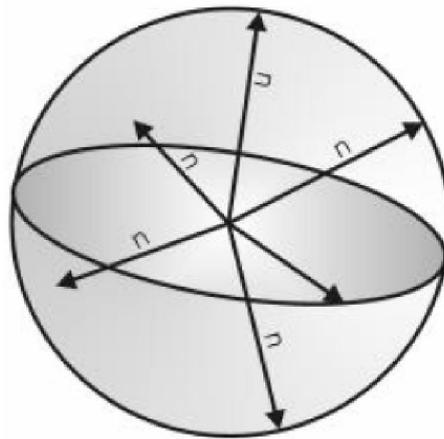


Figura 2.5: Representação de uma indicatriz isotrópica que corresponde a uma esfera cujo raio é proporcional a n .

Como não produz o efeito de dupla refração, então a propagação da luz por num cristal isotrópico pode ser representado de forma bem simples. Um feixe de luz, seja polarizada ou não polarizada, atravessará o cristal sem mudar a sua direção de vibração. Como os semi eixos são iguais, logo temos que os índices de refração são iguais em todas as direções $n_x = n_y = n_z = n_o$, como já foi referido, mas isto implica diretamente na forma de escrever o tensor dielétrico [32], por meio da equação (2.42):

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon \end{bmatrix} \text{ ou } \varepsilon = n^2 \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.45)$$

2.4.2. Cristais anisotrópicos

Os cristais anisotrópicos são aqueles em que são apresentados diferentes valores para a velocidade luz quando incidida em diferentes direções, isto implica em diferentes índices de refração. As indicatrizes são representadas por elipsóide de dois ou três eixos diferentes.

A anisotropia produz o efeito da *dupla refração* (Fig. 2.6), ou seja, ao incidir um feixe de luz num material anisotrópico, são produzidos dois feixes de luz distintos propagando-se perpendicularmente no interior do cristal.

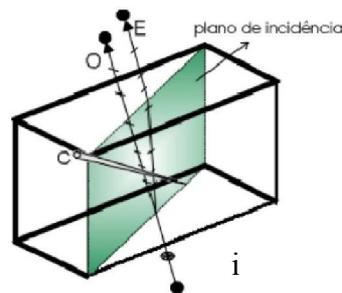


Figura 2.6: O raio de luz não polarizado incidente (i) num cristal anisotrópico, sofre o fenômeno da dupla refração¹.

Estes dois feixes de luz são denominados, *ordinário* (O) e *extraordinário* (E), sendo que somente o feixe ordinário obedece à lei de Snell para a refração. O raio de luz extraordinário sempre tem seu eixo de vibração no plano de incidência, e onde esta também o eixo óptico, enquanto o feixe ordinário é perpendicular a este.

Temos dois tipos de cristais anisotrópicos, os *uniaxiais* e os *biaxiais*.

¹ Ver Dupla refração no capítulo 2.4.

Cristais uniaxiais

Em cristais anisotrópicos uniaxiais, a indicatriz é um elipsóide de rotação (Fig 2.8), com dois eixos principais denominados (E) que é o *eixo de rotação* e (O), cujo comprimentos são proporcionais aos índices de refração dos raios ordinário n_o e extraordinário n_e e são chamadas *direção de vibração* (ou *privilegiadas*) dos cristais.

Desta forma, por meio da equação (2.43), observamos que o eixo z apresenta grande simetria, e podemos reescrever a indicatriz para o cristal biaxial:

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1 \quad (2.46)$$

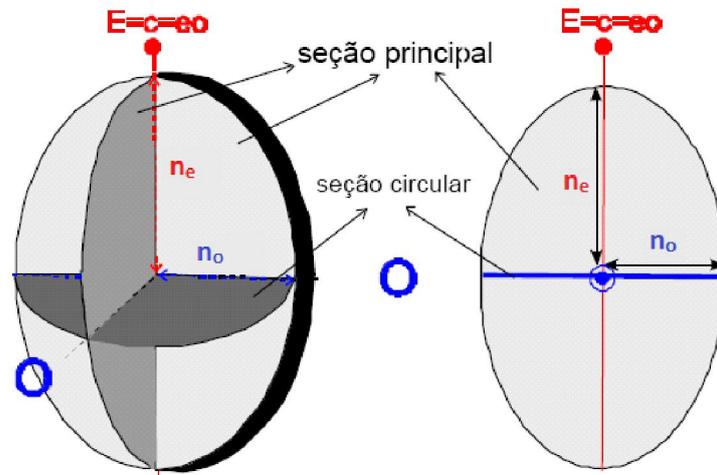


Figura 2.7: Representação de uma indicatriz anisotrópica uniaxial que corresponde a um elipsóide de rotação cujos raios são proporcionais a $n_e > n_o$.

Observamos que as propriedades ópticas são invariantes por rotação do cristal em torno do eixo óptico “eo”, que é justamente o eixo óptico, e o tensor dielétrico assume a forma:

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} n_o^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_o^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_e^2 \end{bmatrix} \quad (2.47)$$

Podemos observar na indicatriz (Fig. 2.8) que perpendicular ao eixo óptico extraordinário (E) e paralelo ao eixo ordinário (O), existe um círculo chamada *secção circular* cujo raio é n_o . Qualquer feixe de luz que incide perpendicular a esta secção, paralela ao eixo “E”, atravessará o cristal sem sofrer nenhum tipo de desvio mudança nas direções de propagação ou em sua vibração, pois o raio incidente permitirá vibrações proporcionais a n_o . Ao eixo que produz este efeito no cristal é dado o nome de *eixo óptico*. Podemos observar que em cristais uniaxiais existem apenas um eixo óptico.

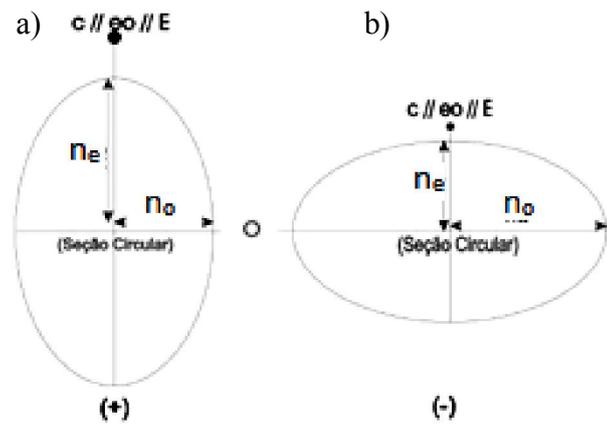


Figura 2.8: Representação de indicatriz uniaxiais; a) sinal óptico positivo (prolata), $n_e > n_o$ b) sinal óptico negativo (oblata), $n_e < n_o$.

Ainda podemos estudar outra grandeza de grande importância dentro do estudo de cristais, a birrefringência. A diferença entre os índices de refração extraordinário menos o ordinário, é denominado birrefringência $\Delta n = n_e - n_o$ [34]. Caso o índice de refração extraordinário seja maior que o ordinário $n_e > n_o$, então $\Delta n = n_e - n_o > 0$, diz-se que o *sinal óptico* é *positivo*, logo a indicatriz será um elipsóide alongado na direção do eixo óptico. Mas caso o índice de refração do raio extraordinário for menor que o ordinário $n_e < n_o$, então $\Delta n = n_e - n_o < 0$, diz-se que o *sinal óptico* é *negativo*, logo a indicatriz será um elipsóide alongado na direção da secção circular. Podemos observar as representações gráficas de indicatrizes com sinais ópticos positivos representados por uma elipse de rotação *prolata*, alongada na direção do eixo óptico; e negativos representados por uma elipse de rotação *oblata*, achatada na direção do eixo. Como podemos observar na figura 2.8 [32].

Cristais biaxiais

Semelhantemente aos cristais anisotrópicos uniaxiais, em cristais anisotrópicos biaxiais, a indicatriz é um elipsóide, mas de rotação (Fig. 2.5), com três eixos principais diferentes entre si $X \neq Y \neq Z$, denominado *elipsóide escaleno (triaxial)*, cujo comprimento dos eixos é proporcional, respectivamente, aos índices de refração do material, também chamado de *direção de vibração* ou *privilegiado*.

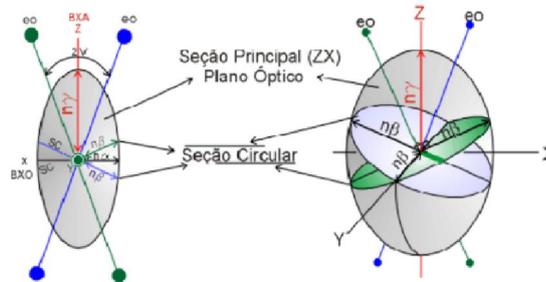


Figura 2.9: Representação de uma indicatriz anisotrópica biaxial que corresponde a um elipsóide de rotação cujos raios são proporcional a n_1 e n_2 , n_3 .

Observamos na figura 2.9 que os índices de refração de um cristal biaxial segundo a uma indicatriz tridimensional e segundo a uma secção principal sempre é satisfeita a relação $n_1 < n_2 < n_3$, desta forma a equação (2.43) é imediatamente obedecida. Caracteriza-se por possuir dois eixos ópticos distintos, daí a sua designação de biaxial, ou seja, existem duas direções para os quais não existe dupla refração [35]. O tensor dielétrico em coordenadas principais possui três elementos distintos na diagonal principal.

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} n_1^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_2^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_3^2 \end{bmatrix} \quad (2.48)$$

Podemos observar geometricamente que a secção principal da indicatriz de um cristal biaxial, definida pelo plano “XZ”, ou seja, onde se tem o maior (Z) e o menor e raio (X), possui duas secções circulares, que estão contidas sobre o eixo Y. Desta forma o seu eixo é proporcional ao índice de refração n_2 . E como a cada secção circular esta associada um eixo óptico, então

temos dois eixos ópticos numa indicatriz biaxial, cada um perpendicular ao centro da secção circular e contido no plano XZ (*plano óptico*), passando pelo eixo “Z”. Qualquer feixe de luz incidente segundo esta direção terá apenas uma velocidade de propagação e o índice de refração medido será n_2 . Assim podemos definir o ângulo óptico ($2V$) como sendo “o ângulo entre os dois eixos ópticos e que necessariamente atravessa o eixo z”. O eixo Y que contém os eixos ópticos (plano óptico) chama-se *normal óptica*. As equações a baixo (2.49) definem o ângulo $2V$ [36].

$$\operatorname{tg}^2 V = \frac{\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}}{\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_3^2}}, \text{ ou } \cos^2 V = \frac{n_1^2 (n_3^2 - n_2^2)}{n_2^2 (n_3^2 - n_1^2)} \quad (2.49)$$

Com a equação 2.40 é possível calcular o ângulo $2V$, esta equação também pode ser dada em termos da tangente, geralmente mais utilizada. Levando em conta que a relação $n_1 < n_2 < n_3$ é sempre obedecida, o sinal óptico do cristal biaxial é função do valor assumido pelo índice de refração intermediário n_2 , em relação aos outros dois índices de refração n_1 e n_3 , desta forma podemos determinar o sinal óptico por meio da relação:

$(n_3 - n_2) > (n_2 - n_1)$ - cristal biaxial positivo;

$(n_3 - n_2) < (n_2 - n_1)$ - cristal biaxial negativo.

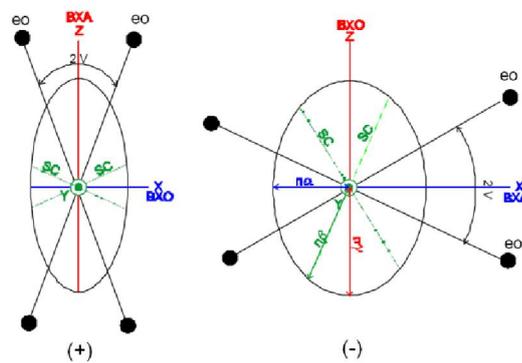


Figura 2.10: Indicatriz de um cristal anisotrópico biaxial; a) sinal óptico positivo, $(n_3 - n_2) > (n_2 - n_1)$, b) sinal óptico negativo $(n_3 - n_2) < (n_2 - n_1)$.

Mas ainda podemos chegar a esta mesma conclusão observando a bisetritz aguda (BXA) do ângulo $2V$. Caso ela coincidir com o eixo “Z”, a indicatriz é opticamente positiva; caso ela coincidir com o eixo “X”, a indicatriz é opticamente negativa.

Procedimento Experimental

3.1. Microscopia Óptica de Luz Polarizada

A microscopia óptica de luz polarizada é uma técnica que tem sido muito utilizada no estudo de mesofases líquido-cristalinas. Por meio das diferentes texturas que estas fases podem apresentar, podemos caracterizar a amostra determinando os pontos de transição destas fases.

A técnica consiste em observar uma fina camada de amostra entre polarizadores cruzados de um microscópio (modelo *DM LP da Leica*), e por meio de uma câmera *CCD* colorida (modelo *Leica DFC 280²*) acoplada ao microscópio (Fig. 3.1), podemos fotografar a imagem denominada *textura*. O reconhecimento de diferentes fases é feita por meio de comparação com as texturas divulgadas na literatura. Desta forma podemos determinar parâmetros importantes no estudo de cristais líquidos como a temperatura de transição de fase, defeitos e singularidades topológicas no diretor n influenciadas pelas superfícies do porta-amostra e/ou impostos por campo externo, entre outros. Ainda podemos determinar a direção local do vetor diretor através da simples rotação da platina giratória ou dos polarizadores.

O microscópio óptico de luz polarizada utilizado neste experimento foi um *Leica*. Este possui uma platina circular giratória e graduada entre dois polarizadores. O primeiro conhecido como *polarizador (P)* situado abaixo da plaina, e o segundo denominado *analisador (A)* situado acima do sistema de lentes (Fig. 3.2). Quando os polarizadores estão paralelos, o *analisador* deixa passar completamente a luz polarizada pelo *polarizador*, mas se estiverem cruzados nenhuma luz passará pelo *analisador*, a menos que coloquemos uma substância opticamente anisotrópica. Podemos inserir ao microscópio alguns acessórios para produzirem efeitos desejados, tais como cunhas e lâminas, cuja finalidade é produzir uma diferença de caminho óptico sob condições controladas [36].

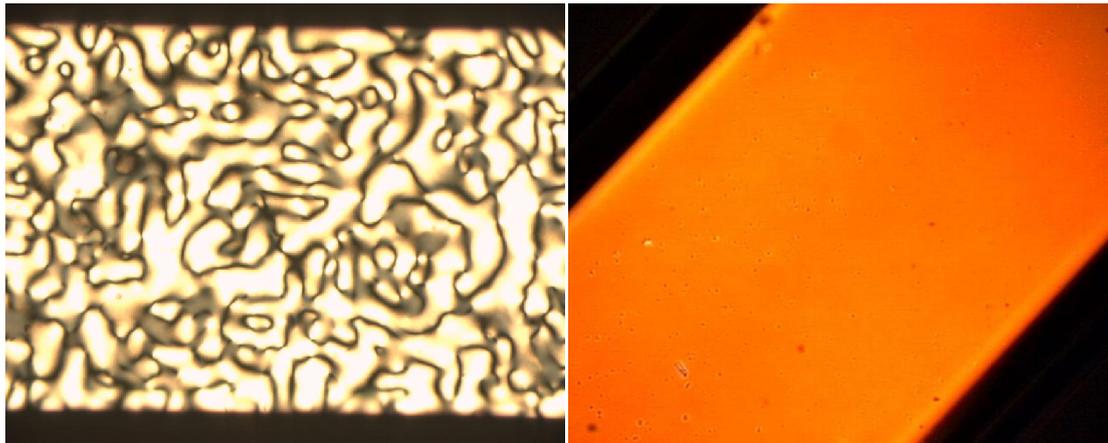


Figura 3.1: Textura de uma amostra de cristal líquido nemático observado entre polarizadores cruzados com uma ampliação de 50x. a) Textura não orientada, b) textura orientada em campo magnético e girada 45°C em relação ao polarizador.

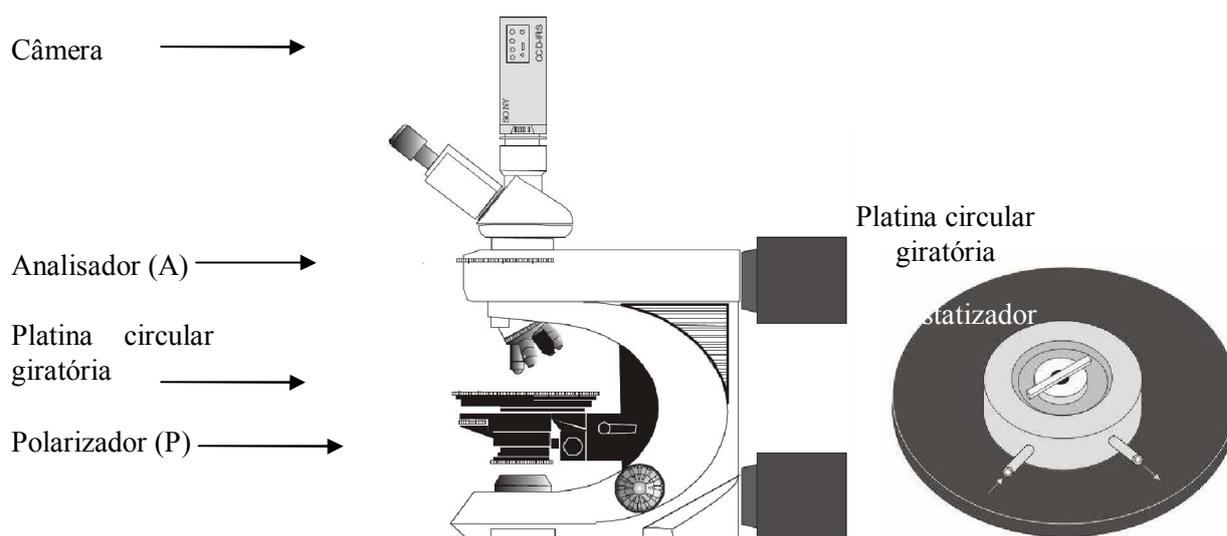


Figura 3.2: Representação esquemática do aparato experimental utilizado; a) Câmera acoplada ao sistema de microscopia óptica de luz polarizada; b) Termostator.

As amostras para análise em microscopia óptica de luz polarizada foram colocadas em micro-capilares de dimensões variadas como 50 μm , 100 μm e 200 μm , utilizando cada um de

acordo com as necessidades exigidas pela medida. Para selar as extremidades do micro-capilar, foi utilizado parafilme. Em seguida colocou-se o termostatizador com a amostra sobre a platina giratória. Este dispositivo possui um cilindro de cobre que pode ser conectado a um banho térmico. Este cilindro é revestido com um isolante térmico para evitar trocas de calor com o ambiente. A temperatura foi controlada por meio de um sistema de refrigeração e aquecimento para capilares (Fig. 3.2). A circulação de água foi controlada por meio de um banho térmico, e também um sistema de termostatização controlado por uma unidade de aquecimento eletrônico chamado *Hot Stage MK1* acoplado ao microscópio, com uma precisão de 0,001°C.

Com este sistema, foi possível determinar a temperatura de transição de fase do cristal líquido por meio da observação de padrões nas fotografias de texturas associado à variação de temperatura controlada pelo sistema de refrigeração e aquecimento.

3.2. Processamento de Imagem Digital

Após identificação e caracterização das fases por meio da microscopia óptica de luz polarizada, focalizamos nosso estudo no *processamento de imagem digital* (Fig.3.3) em texturas de amostra de cristal líquido.

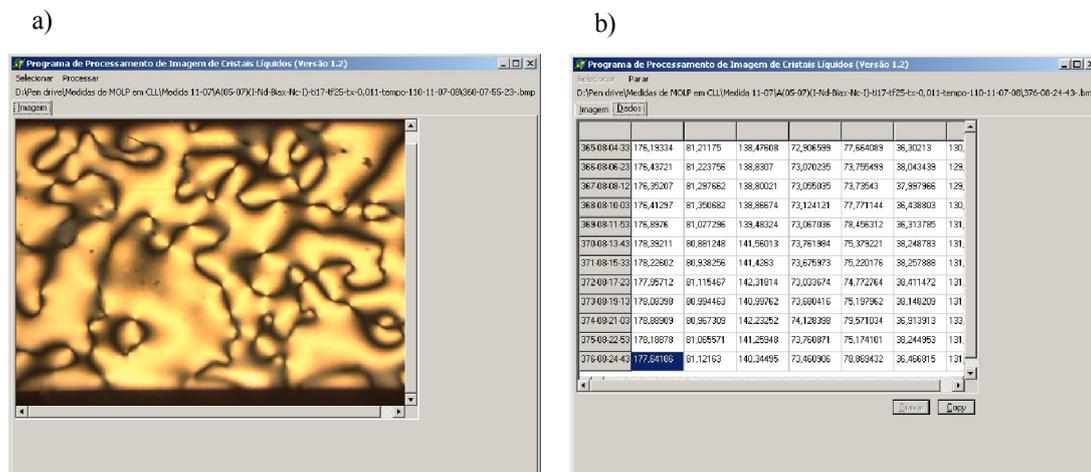


Figura 3.3: Programa de processamento de imagem de cristal líquido. a) Imagens selecionadas para análise; b) Imagens sendo processadas.

O experimento foi realizado em um microscópio de luz polarizada da *Leica* acoplado a uma câmera termostatizadora automática *MKI* em ciclos de aquecimento e resfriamento a uma taxa adequada aos resultados esperados (por exemplo, $5\text{m}^\circ\text{C}/\text{min}$) As imagens das texturas foram digitalizadas por uma câmera *CCD* com uma resolução de 1024×980 acoplada ao microscópio óptico, essas fotografias foram tiradas de acordo com a variação de temperatura desejada, utilizando o padrão RGB (“red”, “green” e “blue”) (Fig. 3.4), e em seguida, gravadas em ordem de temperatura num micro computador.

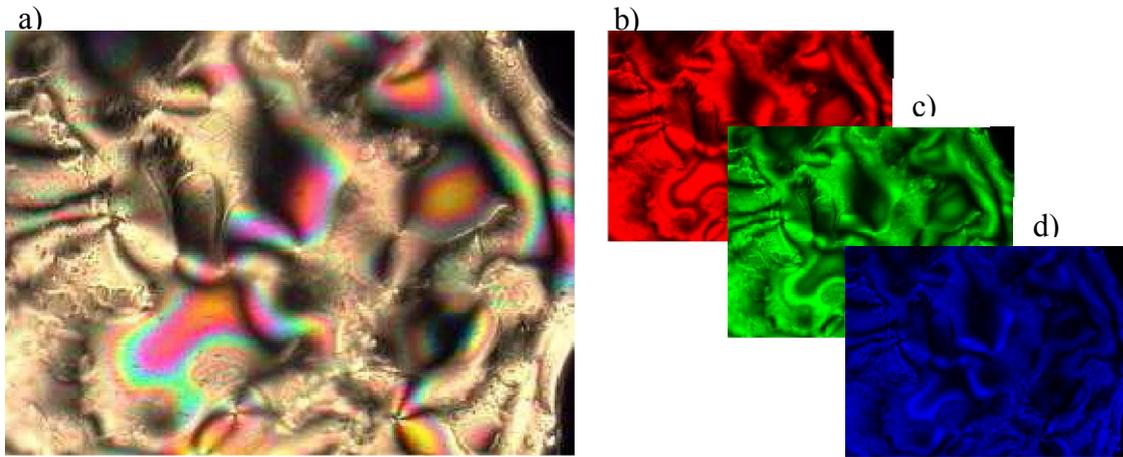


Figura 3.4: a) Imagem no padrão de cores RGB, b) componente do vermelho, c) componente do azul, d) componente do verde.

As texturas digitalizadas foram analisadas por um programa (de linguagem orientada ao objeto) elaborado especificamente para este procedimento de análise digital em termos estatísticos. Neste tratamento de imagem digital, foi utilizado o padrão de cores fundamentais, RGB (Fig. 3,6). Foi preciso escolher a cor mais sensível entre as cores fundamentais para a composição do programa de processamento. Para cada “pixel” em um ponto arbitrário $p(x,y)$ na composição da imagem, o programa proposto associa um valor a tonalidade de cor $b(x,y)$ que varia de 0 a 255. Neste caso a cor verde foi escolhida, pois mostrou maior sensibilidade entre as cores fundamentais.

Os parâmetros estatísticos como valor médio, desvio padrão e variância, podem ser calculados a partir da função $b(x,y)$. Desta forma podemos calcular o valor da tonalidade média (M_o)

$$M_o = \frac{1}{l_x l_y} \int_0^{l_x} \int_0^{l_y} b(x,y) dx dy \quad (3.1)$$

onde l_x e l_y são as dimensões retangulares da imagem. Do mesmo modo é possível calcular os momentos estatísticos de ordem k (M_k) de uma imagem continua por meio da expressão:

$$M_k = \frac{1}{l_x l_y} \int_0^{l_x} \int_0^{l_y} [b(x,y) - M_o^{cor}]^k dx dy \quad (3.2)$$

onde, para $k = 0 \rightarrow M_0 = 1$, (função normalizada), $k = 1 \rightarrow M_1 = 1$, (função de contagem), e ainda para $k = 2$, temos o conhecido cálculo da variância das tonalidades, cuja raiz quadrada é conhecida como desvio padrão:

$$M_2 = \frac{1}{l_x l_y} \int_0^{l_x} \int_0^{l_y} [b(x, y) - M_0]^2 dx dy \therefore \sigma = (M_2)^{1/2} \quad (3.3)$$

Este cálculo foi inserido no programa a fim de que fosse possível a caracterização das meso-fases líquido cristalinas, do ponto de vista da dependência com a temperatura, de parâmetros ópticos e elásticos.

O numero de “pixels” (N) de tonalidade de cor b pode ser representado por um histograma, transformando deste modo a informação bidimensional em uma descrição unidimensional, como podemos observar na figura 3.5.

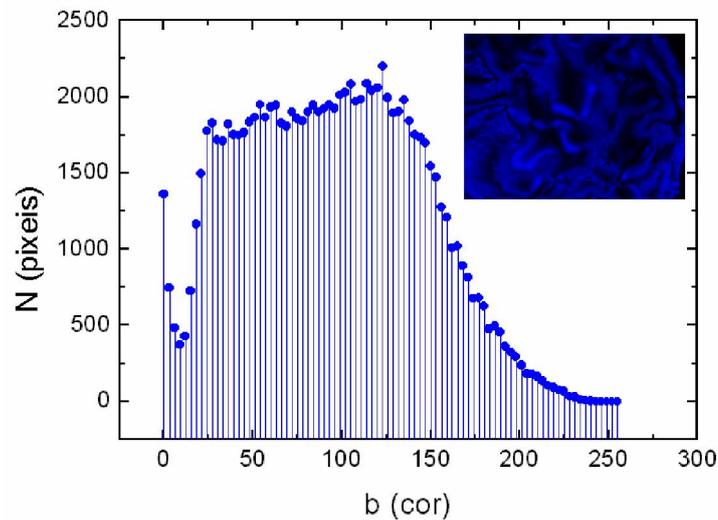


Figura 3.5: Histograma característico de uma imagem monocromática.

3.3. Conoscopia óptica

A conoscopia óptica é uma técnica que permite por meio da utilização de um microscópio e um *compensador de Berek*, fazer a medida da birrefringência de substâncias como o cristal líquido. O microscópio *Leica* (modelo *DMLP*), possui uma fenda especificamente para introduzir o compensador de Berek (marca *Leitz*), próprio para esta medida e luz branca.

O compensador possui uma lamina de fluoreto de magnésio (MgF_2), de espessura de 1,52 mm conectada a um tambor giratório calibrado com precisão de 5×10^2 graus. A inclinação da lâmina através da rotação do tambor altera a espessura da lâmina por onde a luz passa. A finalidade do compensador é introduzir uma diferença de caminho óptico δ conhecida entre os raios ordinário e extraordinário, de modo que a diferença total resultante seja igual a $\lambda/2$, o que corresponde a uma interferência destrutiva.

Sabemos que:

$$\delta = l \cdot \Delta n \quad (3.4)$$

onde l é a espessura do meio correspondente e Δn é a diferença entre os índices de refração extraordinário e ordinário da amostra. É possível determinarmos a birrefringência da amostra de cristal líquido através da inclinação da lâmina do compensador.

Nas medidas de birrefringência são utilizados porta-amostras (capilares) de espessura interna de $l = 100 \mu m$. Para realizar esta medida, o porta-mostra é preenchido com cristal líquido liotrópico, sendo vedados com *Parafilme* em ambas extremidades, e em seguida são levados ao eletroímã para serem alinhados por um campo magnético de $\sim 10KG$ por aproximadamente 15 horas. Mesmo no eletroímã, as amostras permanecem em temperatura controlada por um termostatizador.

O microscópio utilizado para a medida da birrefringência estava com uma lente objetiva com aumento de $5 \times$ e uma ocular com aumento de $10 \times$. Devemos observar que o capilar deve ser colocado a um ângulo de 45 graus em relação à direção de orientação do polarizador (Fig.

3.6). Com esta orientação, os braços da figura de eixo óptico centrado separam-se em dois ramos de hipérbole.

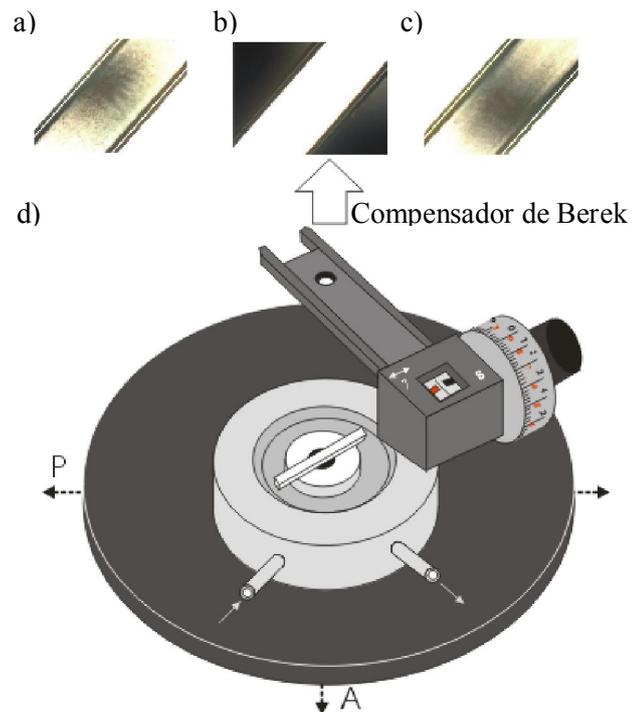


Figura 3.6: Esquema do arranjo experimental utilizado para medir a birrefringência óptica; a) ramo esquerdo da hipérbole – escala preta; b) centro da hipérbole – centro da escala; c) ramo direito da hipérbole – escala vermelha; d) compensador de Berek, polarizadores cruzados e porta amostra a 45 graus do polarizador.

Girando o tambor do compensador no sentido horário, um dos ramos (interferência destrutiva) se desloca ao meio do retículo graduado da ocular. Ao atingir o ponto central da graduação, podemos anotar o valor indicado pelo tambor do compensador de Berek. Logo após, voltamos o tambor no ângulo zero, e iniciamos o giro no sentido anti-horário até que novamente observamos o ponto central da graduação da objetiva a interferência destrutiva (Fig. 3.6). Por meio da soma destes dados, é possível encontrar o ângulo de compensação e utilizando a equação (3.4), os valores da birrefringência óptica são calculados.

3.4. Densimetria

Do ponto de vista termodinâmico, a densidade é uma importante ferramenta para caracterização de amostras de Cristais Líquidos, uma vez que este método possibilita medir uma transição de fase descontínua (1ª ordem) e transições de fase contínua (2ª ordem).

Para caracterizar a amostra de Cristal Líquido, utilizamos o densímetro Anton Paar DMA-602 com uma precisão de $5 \times 10^{-6} \text{g/cm}^3$ entre -10°C e 150°C com uma capacidade de aproximadamente 1ml de amostra, uma unidade auxiliar DMA-60 e o banho térmico para manter as condições de temperatura adequada. O densímetro é constituído de um porta-amostra de vidro em forma de U com uma extremidade livre (extremidade curva) próximo a uma bobina vibratória. Quando acionada pela corrente elétrica, a bobina provoca uma oscilação no porta-amostra. Esta oscilação é detectada por meio de um sensor próximo ao tubo em U, estes dados são coletados pela unidade auxiliar.

O princípio de funcionamento do densímetro baseia-se na alteração da frequência natural de um oscilador oco quando este é preenchido por diferentes líquido ou gases. A medida de densidade é obtida indiretamente por meio da frequência de oscilação da amostra. Desta forma é necessário compreender o princípio de funcionamento do equipamento e forma de se obter os dados necessários para o calculo da densidade.

Consideremos um sistema equivalente constituído por um corpo oco de massa m e volume V suspenso por uma mola de constante elástica C , preenchido com uma amostra de densidade ρ . A frequência natural (f) do sistema é dado por:

$$f = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{C}{m + \rho V} \right]^{1/2} \quad (3.5)$$

de onde podemos deduzir que o quadrado do período de oscilação (Γ) é:

$$\Gamma^2 = \left(\frac{4\pi^2 m}{C} \right) + \left(\frac{4\pi^2 V}{C} \rho \right) \quad (3.6)$$

Podemos reescrever a equação (3.6) em termos de A e B ,

$$A = \frac{4\pi^2 V}{C} \text{ e } B = \frac{4\pi^2 m}{C} \quad (3.7)$$

assim podemos escrever:

$$\Gamma^2 = A\rho + B \quad (3.8)$$

Podemos observar que os parâmetros A e B são constantes do aparelho. Fazendo a diferença entre a densidade de duas amostras diferente medidas nas mesmas condições, a partir de (3.7) obtemos:

$$\rho_1 - \rho_2 = K(\rho_1^2 - \rho_2^2), \text{ onde } K = A^{-1}. \quad (3.9)$$

A calibração do equipamento consiste em utilizar dois fluidos padrões de densidade conhecida como a água e o ar para medir o período de oscilação e encontrar assim o valor da constante K .

$$K = \frac{\rho_{H_2O} + \rho_{AR}}{\Gamma_{H_2O}^2 + \Gamma_{AR}^2} \quad (3.10)$$

Onde:

ρ_{H_2O} - densidade da água tabelada em função da temperatura T em (g/cm^3)

ρ_{AR} - densidade do ar calculado em função da temperatura T em (g/cm^3)

Γ_{H_2O} - período de oscilação da água em (s)

Γ_{AR} - período de oscilação do ar em (s)

Efetuamos a calibração do sistema ($K \times T$) por meio da medida do período de oscilação do ar (Γ_{AR}) e da água (Γ_{H_2O}). A água após ter sido aquecida a uma temperatura de 50°C foi

colocada na câmara de vácuo (dessecador) onde foi degaseificada. A densidade do ar foi calculada em cada temperatura T, conforme manual do densímetro, pela equação:

$$\rho_{ar} = \left[\frac{0,001293}{1+0,00367T} \right] \left(\frac{p}{760} \right) \quad (3.11)$$

onde p é a pressão atmosférica em mmHg. Consideramos $p_o=760$ mmHg ao nível do mar

Finalmente, podemos encontrar a densidade da amostra ρ_{CL} através do período de oscilação da amostra Γ_{CL} e da água Γ_{H_2O}

$$\rho_{CL} = K \left(\Gamma_{CL}^2 + \Gamma_{H_2O}^2 \right) + \rho_{H_2O} \quad (3.12)$$

onde ρ_{CL} é o período de oscilação induzida pelo densímetro na amostra.

A amostra estudada apresenta-se em estado líquido em temperatura ambiente. Desta forma foi possível colocá-la no tubo em forma de U no desímetro na posição vertical, por meio de uma seringa de 2ml. Logo após o equipamento é colocado na posição horizontal, para que as possíveis bolhas na amostra possam sair, fechamos as extremidades abertas e assim podemos fazer as medidas.

A aquisição dos dados ($\Gamma_{CL} \times T$) foi realizada com um ciclo de aquecimento da amostra a temperatura inicial na fase isotrópica, passando pelas fases nemáticas até chegar na fase isotrópica reentrante por volta dos 37°C. A leitura do período de vibração da amostra era feita com no mínimo 10min ou quando a amostra atingisse o equilíbrio térmico, este fato era observado quando o período de oscilação da amostra se tornava constante.

3.5. Refratômetria

A refratômetria é uma técnica óptica utilizada para a determinação do índice de refração de substâncias por meio da utilização de um feixe de luz monocromática incidente no material. Para medir o índice de refração de mesofases liotrópicas, foi utilizado o refratômetro de Abbe, modelo 3T Atago (lâmpada de sódio, $\lambda = 589,3nm$), com uma precisão de 2×10^{-4} .

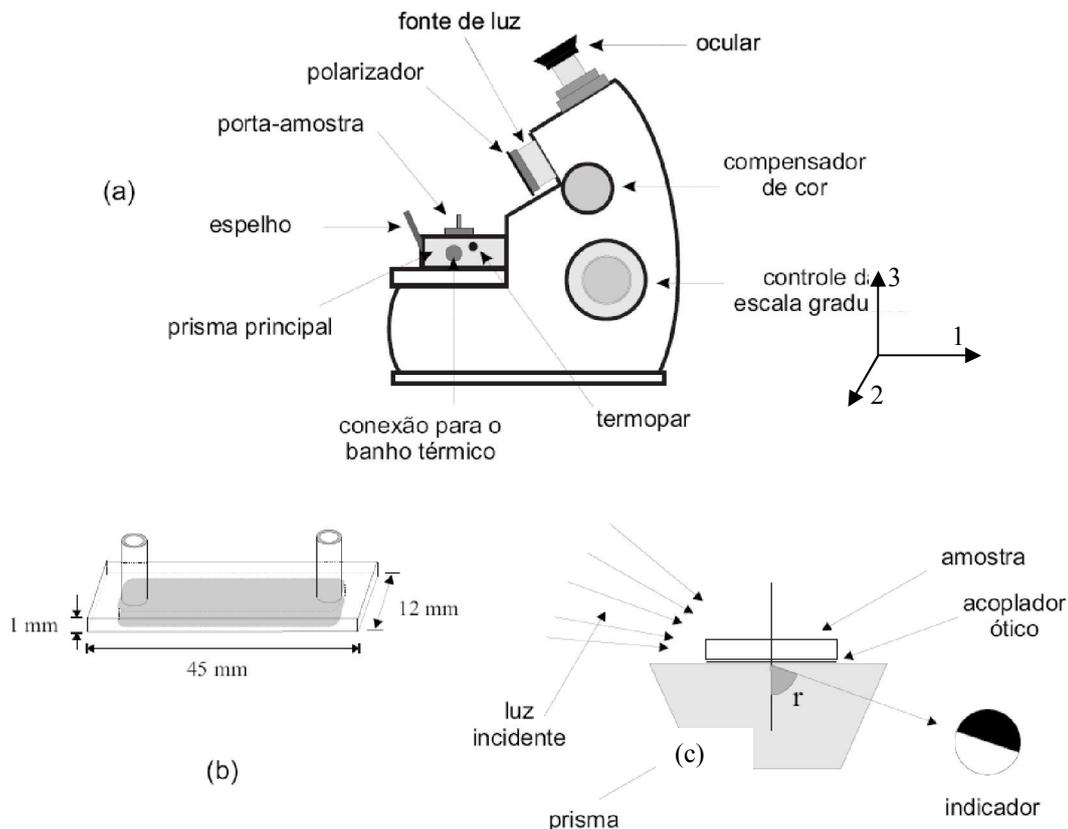


Figura 3.7: a) Arranjo experimental utilizado – refratômetro de *Abbe* seus principais elementos – para as medidas dos índices de refração. b) Cubeta plana de 1mm utilizada para a medida do índice de refração. c) Princípio de funcionamento do refratômetro de *Abbe*, onde estão representados o prisma principal e a luz proveniente do espelho.

Para que fosse possível medir o índice de refração por meio do refratômetro de Abbe (Fig. 3.6), de uma amostra sólida; foi preciso que a face do cristal que estava colocada em contato com o prisma do refratômetro, fosse lisa e utilizando uma película líquida entre as duas superfícies para fazer o acoplamento óptico. É fundamentalmente necessário que o índice de refração da amostra seja menos do que o índice do prisma e do acoplador óptico. Após esses cuidados, um

feixe de luz monocromática é dirigida para a amostra transparente. Quando o raio de luz atravessar o meio de índice de refração menor (amostra) para um meio de índice de refração maior (prisma e acoplador) serão refratados, isto é, serão desviados em direção à normal à face do prisma conforme ilustrado na figura. Somente irão passar pelo prisma os raios incidentes que tiverem o ângulo de incidência menor que o *ângulo crítico* (r) em cada temperatura. Este ângulo crítico define uma fronteira nítida, cuja posição pode ser localizada com um dispositivo apropriado (indicador) permitindo assim a leitura direta do índice de refração desconhecido em uma escala. Em medidas do índice de refração de líquidos, utiliza-se um prisma auxiliar (secundário), sobre o qual irá incidir a luz. A mostra é colocada entre os prismas como se fosse um acoplador óptico. O restante do processo permanece inalterado.

No caso de cristal líquido liotrópico temos uma dificuldade adicional na utilização do refratômetro: a anisotropia óptica. Para superar esta dificuldade, as amostras foram orientadas dentro do porta-amostra por um eletro ímã e em seguida colocadas no refratômetro para se fazer as medidas. Este porta-amostra (*cupeta* de vidro) possui um formato retangular, para facilitar a orientação do cristal líquido, com 1mm de espessura interna, adquirido da *Hellma*. Depois de preenchido com amostra com a ajuda de uma seringa, suas extremidades foram seladas com *parafilme*.

O alinhamento do diretor na fase nemática do cristal líquido é feito por um campo magnético de $\sim 7\text{KG}$ e o tempo de orientação depende do tipo de amostra e se esta dopada com *ferrofluido*; durante o processo de orientação, a direção de orientação das micelas, depende da anisotropia de susceptibilidade diamagnética (χ_a) das amostras nemáticas e da direção do campo magnético aplicado. Seja o sistema de referencial adotado o da figura (3.10). Desta forma temos que:

- Fase nemática calamítica ($\chi_1 > \chi_2$): Aplicando o campo magnético em uma direção paralela ao eixo 1 e perpendicular aos eixos 2 e 3, o diretor irá se alinhar ao longo do eixo 1, teremos anisotropia positiva;
- Fase nemática discótica ($\chi_2 > \chi_3$): Aplicando o campo magnético em uma direção paralela ao eixo 2 e perpendicular aos eixos 1 e 3, o diretor irá se alinhar paralelamente ao eixo 3 teremos anisotropia negativa;

- Fase nemática biaxial ($\chi_1 > \chi_2 > \chi_3$): Aplicando o campo magnético em uma direção paralela ao eixo 1 e perpendicular aos eixos 2 e 3, o diretor irá se alinhar paralelamente ao eixo 1.

Depois que a amostra de cristal líquido foi orientada num campo magnético, o porta-amostra é colocado sobre o prisma principal do refratômetro, sendo adicionado entre eles um fluido chamado Balsamo do Canadá, que é utilizado como acoplador óptico ($n=1,53$). Em seguida foi adaptado um polarizador giratório à saída do feixe de luz monocromática, assim obtemos as componentes ordinária e extraordinária dos índices de refração das amostras de cristais líquidos nemático uniaxiais. O controle de temperatura foi feito através de um banho termostático *Heto* (modelo *CB8 – 30E/DTI*), por meio de um sensor térmico do próprio refratômetro (termopar) situado logo bem próximo ao prisma principal, podendo-se acompanhar a temperatura da amostra com uma precisão de $0,1^\circ\text{C}$ (Fig. 3.8).

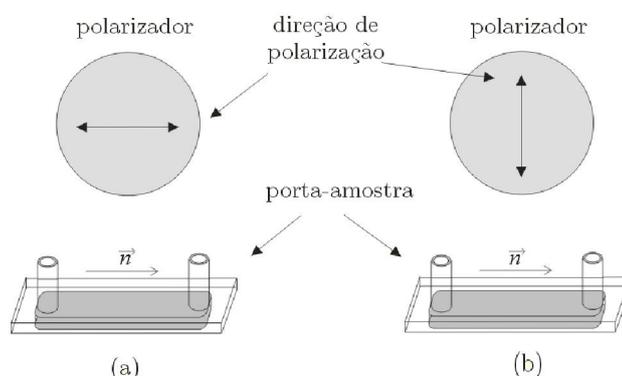


Figura 3.8: Representação esquemática da incidência da luz polarizada na amostra orientada. a) ao incidir a luz paralelamente à amostra, temos o índice de refração extraordinário; b) ao incidir a luz perpendicularmente à amostra, temos o índice de refração ordinário.

Ao incidir o feixe de luz monocromática polarizada sobre a amostra, foi possível obter os valores dos índices de refração ordinário (n_{\perp}) e extraordinário (n_{\parallel}) da fase cilíndrica. Desta forma, quando a direção de polarização da luz incidente é paralela ao diretor \mathbf{n} , obtém-se n_{\parallel} ; e quando a direção de polarização da luz incidente é perpendicular ao vetor diretor \mathbf{n} , teremos o n_{\perp} (Fig. 3.8).

Depois que o sistema foi montado, e se ajustou o banho térmico para a temperatura desejada, esperou-se o tempo necessário para que o sistema atingisse o equilíbrio térmico, em seguida o polarizador foi ajustado em uma das configurações demonstradas na figura 3.7, depois de feita a leitura do valor do índice de refração o polarizador foi girado a um ângulo de 90 graus sendo possível desta forma efetuar a medida do outro índice de refração. Este procedimento foi adotado para cada valor de temperaturas em que a amostra foi medida.

3.6. Preparação de amostras

As misturas liotrópicas estudadas são misturas ternárias, compostas de *Laurato de Potássio (KL)*, *álcool Decanol (DeOH)* e *água deuterada* (ou água pesada) (D_2O). As amostras foram preparadas de acordo com os diagramas de fase extraídos da literatura, como a Figura 3.1. Este diagrama foi proposto por L. J. Yu e A. Saupe em 1980 [13] (Fig. 3.9) e depois estudada e publicada por A. M. Figueiredo Neto, L. Liebert e Y. Galerne em 1985 [29] (Fig. 3.10).

As concentrações das misturas foram escolhidas de acordo com a seqüência de fase que se desejou estudar. Podemos observar esta concentração na linha tracejada na figura do gráfico 3.9.

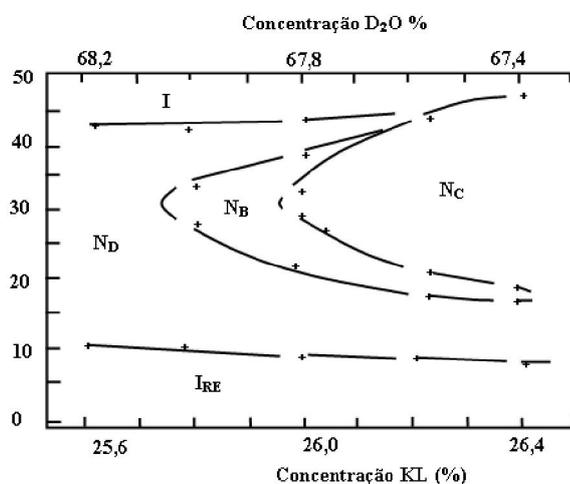


Figura 3.9: Diagrama de fase da temperatura em função da concentração de Laurato de Potássio KL/DeOH/H₂O proposto na literatura [13]

O surfactante Laurato de Potássio (*KL*) foi sintetizado no Laboratório de Cristais Líquidos da Universidade Estadual de Maringá a partir do ácido láurico (*Sigma*) por meio da neutralização com hidróxido de potássio (*Merk*), e purificado através de sucessivas recristalizações utilizando-se etanol anidro quente, e secado a vácuo. O *DeOH* e a *D₂O*, foram adquiridos do laboratório Sigma e possuem elevado grau de pureza (99,9%) [29, 30].

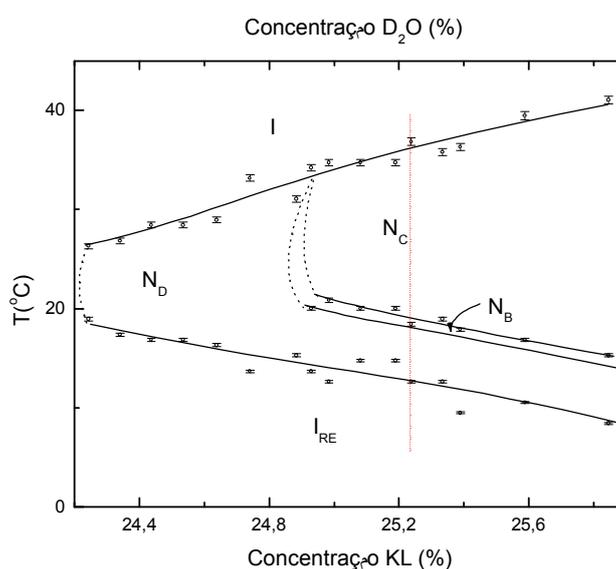


Figura 3.10: Diagrama de fase do Laurato de Potássio KL/DeOH/H₂O, com a porcentagem em massa de decanol (DeOH) fixa em 6,24 wt % [29]

As massas utilizadas na síntese do *KL* e na mistura líquido cristalina, foram determinadas na balança eletrônica do próprio laboratório com uma precisão de 10^{-5} g. São necessárias aproximadamente 0,5g de amostra para as medidas do índice de refração e aproximadamente 1,5g para medidas da densidade.

Antes de preparar o cristal líquido, calculou-se a massa dos componentes da mistura de acordo com a massa de amostra a ser utilizada nos experimentos, obedecendo as concentrações do diagrama de fase publicado por Y. Galerne, figura 3.2.

No preparo da amostra de cristal líquido liotrópico foi utilizado um tubo de ensaio *pirex* previamente limpo e seco em estufa, espátulas de aço inox e micro pipetas esterilizadas para obter mais controle sobre as quantidades de líquidos colocados no tubo de ensaio. A mistura foi preparada em ambiente climatizado a uma temperatura de 20 °C. Obedeceu-se a uma seqüência previamente determinada na introdução das substâncias dentro do tubo de ensaio; primeiramente foi colocado o laurato de potássio previamente seco a vácuo, em seguida o decanol por meio de uma pipeta e por fim a água deuterada. Em seguida, o tubo de ensaio foi fechado com sua tampa de rosca e lacrado com *parafilme*, evitando assim, a evaporação da água que poderiam prejudicar as propriedades físico-químicas desejadas na amostra final.

A homogeneização da amostra iniciou primeiramente com uma agitação manual, para que toda a parte sólida fosse dissolvida pelos líquidos, em seguida colocada num agitador mecânico (modelo 251 da *FANEM*), e para eliminar as bolhas e espumas foi utilizada uma centrífuga (modelo 222T28 da *Quimis*). Este processo é repetido varias vezes, até obter uma amostra homogenia e livre de bolhas.

Depois de pronta, a amostra permaneceu em repouso por certo período. Verificou-se então por meio de uma medida, se amostra possuía as fases e as características desejadas. Em nosso caso, utilizamos a microscopia óptica de luz polarizada para a caracterização da amostra, e assim verificar se a mesma apresentava as características desejadas.

Resultados e Discussão

Neste capítulo iremos apresentar os resultados obtidos e as discussões que se mostram importantes ao estudo deste trabalho. Primeiramente iremos nos concentrar em medidas de microscopia óptica de luz polarizada, usada para caracterizar as transições de fase das amostras de cristal líquido orientadas e não orientadas, mostrando as diferentes texturas que caracterizam cada uma destas fases, que por meio de um programa de computador é possível fazer uma análise do comportamento de cada uma delas. Também será medida a densidade das amostras, o objetivo é mostrar que é possível encontrar as transições de fase por este experimento e ainda analisar se a variação da densidade é significativa nas transições de fase. As medidas do índice de refração são um ponto importante deste trabalho, pois por meio de uma análise detalhada, foi possível identificar várias características das fases nemáticas que serão abordadas e discutidas na seção 3 deste capítulo.

4.1. Microscopia óptica de luz polarizada

Nesta seção iremos analisar alguns resultados obtidos pelas técnicas de microscopia óptica de luz polarizada e processamento digital. Nos capítulos 3.2 e 3.3, foi descrito o procedimento adotado para a obtenção de resultados e das técnicas aqui discutidas.

As amostras aqui analisadas apresentaram transições de fase do tipo $I_{RE}-N_D-N_B-N_C-I$ com a variação da temperatura. Variando a taxa de aquecimento do sistema, foi possível comparar os resultados e analisar as mudanças ocorridas com a amostra dentro do porta-amostra, a luminosidade do sistema e as configurações de captação de imagem foram sempre mantidas constantes para que se pudesse ter um controle sobre o sistema. Do processamento de imagem digital foi possível obter gráficos do desvio quadrático médio (momentos estatísticos com $k = 2$ não direcional) com a variação da temperatura, desta forma é possível estudar a evolução da amostra próxima ao ponto de transição de fase a partir de sua textura.

As amostras de líquido cristalinas analisadas pela microscopia foram comparadas com as divulgadas em literatura; desta forma foi possível identificar com precisão as texturas observadas em laboratório. O padrão de cores e a forma dos defeitos observadas nesta técnica, tipo “*schlieren*”, são características da fase nemática de uma mistura liotrópica. Podemos observar que depois de completada a transição num cristal líquido liotrópico que apresenta a fase N_D , a textura desta amostra evolui para uma textura *pseudoisotrópica*; podemos verificar na figura 4.1c) que a amostra fica praticamente escura, semelhante a fase isotrópica, evidenciando a instabilidade desta textura ao longo do tempo. Isto ocorre devido ao alinhamento homeotrópico do diretor, com relação às superfícies do porta-amostra.

Foi possível obter a análise digital de textura de amostras que apresentam as fases do tipo $I_{RE}-N_D-N_B-N_C-I$ (Fig. 4.1). Observamos que o perfil das curvas de *desvio padrão* depende da taxa de aquecimento em que a amostra é submetida. Para taxas mais baixas (taxa = $0,01\text{ C}^\circ/\text{min.}$) verificamos que as curvas do desvio padrão com a temperatura são mais suaves, o tempo de aquecimento não é suficiente para que a textura *schlieren* apresentadas na fase N_D chegue totalmente a textura *pseudoisotrópica*, sofrendo aumento abrupto quando transita para a fase biaxial, pois a taxa de aquecimento é rápida.

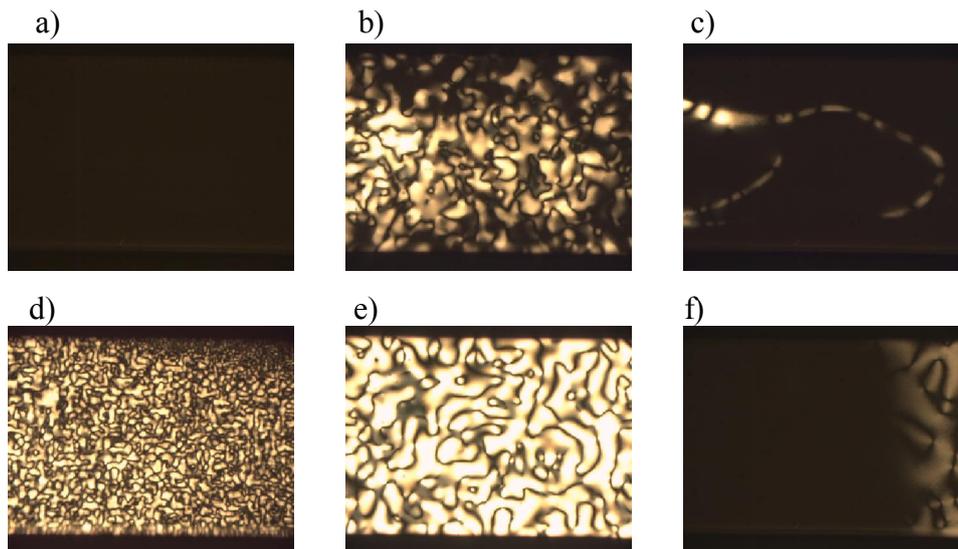


Figura 4.1: Microscopia óptica de luz polarizada em amostra de cristal líquido liotrópico com transições entre as fases $I_{RE}-N_D-N_B-N_C-I$, com uma ampliação de $50\times$ e uma taxa de aquecimento de $0,02^\circ\text{C}/\text{min.}$ a) fase isotrópica; b) ponto máximo da fase disco; c) fase disco orientado (pseudo-isotrópico); d) entrada da fase biaxial; e) fase nemática cilíndrico; f) transição entre as fases nemático cilíndrico e isotrópico.

Ao analisar as imagens obtidas por microscopia (Fig. 4.1) e processamento (Fig. 4.2) de imagem dos dados obtidos da amostra a uma taxa de aquecimento de $0,02\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, foi possível verificar que:

- A amostra apresenta duas fases isotrópicas (nas extremidades) no gráfico da figura 4.2 com a fase nemática entre elas.
- Podemos observar que temos três fases nemáticas, duas uniaxiais (N_D e N_C) e uma biaxial (N_B). Partindo da fase isotrópica reentrante em 14°C (Fig. 4.2) verificamos que a imagem desta fase entre polarizadores cruzados fica totalmente escura; em $17,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocorre a transição de fase $I_{RE}-N_D$, esta mudança é bem perceptível no gráfico (Fig. 4,2) pois as curvas saem de um estado linear próximo ao zero, e iniciam um crescimento acentuado até chegar ao ápice da curva onde a transição é completada. Logo após podemos observar que a textura da fase N_D (Fig. 4,1 – b) inicialmente “*schlieren*”, típica desta fase começa a ficar escura, semelhante a fase isotrópica, e damos o nome de “*schlieren pseudoisotrópica*”, isso ocorre porque há uma orientação homeotrópica das micelas em relação as paredes do porta amostra; em $26,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ temos uma nova transição N_D-N_B (fase uniaxial – fase biaxial), percebemos que a temperatura desta transição de fase deu um pouco elevado com relação aos 19°C que tínhamos observado no diagrama de fase, um aumento abrupto do M_2 pode ser verificado, isto reflete o aparecimento de pontos birrefringentes ao transitar para a fase N_B ; a transição N_B-N_C não é perceptível com esta técnica, mas será apresentado posteriormente uma técnica que poderá identificá-la. A fase cilíndrica é caracterizada por ser geralmente mais clara, com um tom mais “avermelhado” e um com um domínio bem maior de temperatura.
- As temperaturas das transições observadas são próximas às divulgadas na literatura.

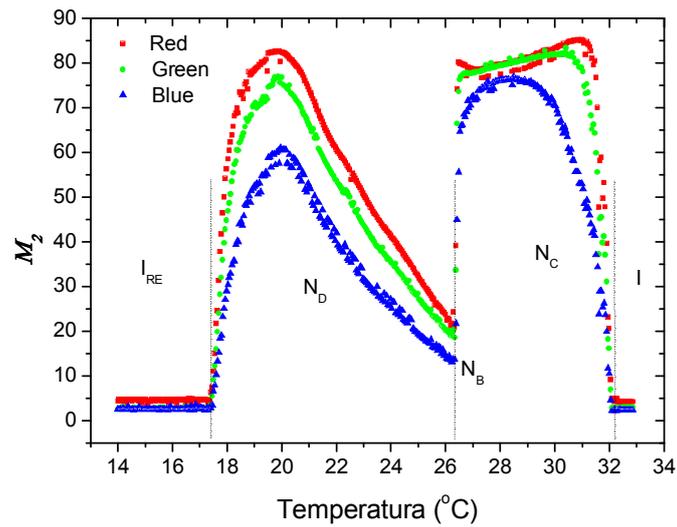


Figura 4.2: Gráfico do desvio quadrático médio em função da temperatura. Resultado do processamento digital em amostra de cristal líquido com as fases I_{RE} - N_D - N_B - N_C - I com uma taxa de aquecimento de $0,02\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

Uma nova medida com uma amostra semelhante, porém mudando a taxa de aquecimento do sistema de $0,02^\circ\text{C}/\text{min}$ para $0,011^\circ\text{C}/\text{min}$.

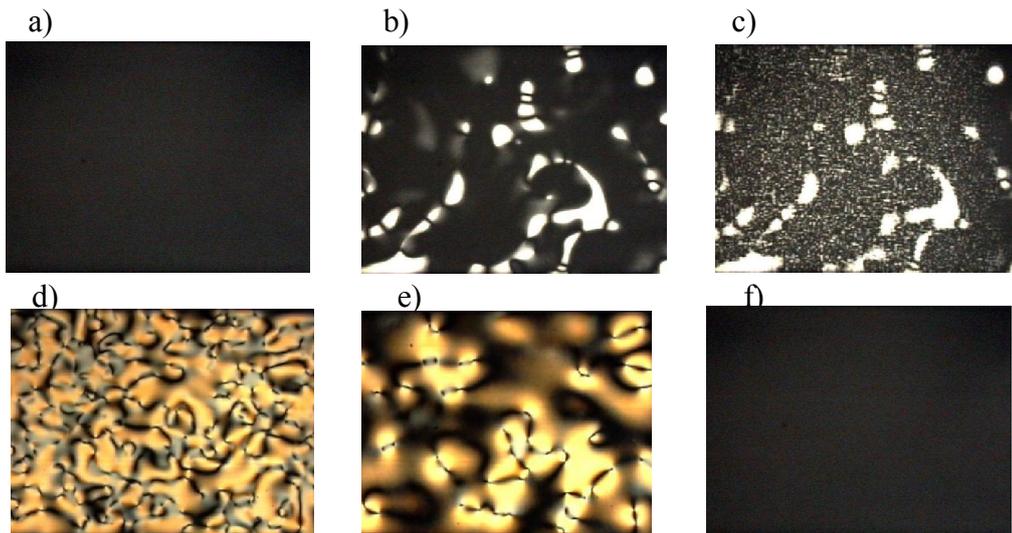


Figura 4.3: Microscopia óptica de luz polarizada em amostra de cristal líquido liotrópico com transições entre as fases I - N_D - N_B - N_C - I , com uma ampliação de $50\times$ e com $0,011^\circ\text{C}/\text{min}$ de taxa de aquecimento. a) isotrópica; b) fase disco; c) fase biaxial; d) fase cilindro; e) fase cilindro; f) fase isotrópica.

- Observamos que esta amostra apresenta todas as transições $I_{RE}-N_D-N_B-N_C-I$.
- A transição entre as fases $I_{RE}-N_D$ ocorre a uma temperatura de $14,7^\circ C$ de forma acentuada no gráfico da figura 4.3, porém o ponto máximo M_2 para a fase N_D , observamos uma queda onde seu ponto mínimo predomina a textura *pseudoisotrópica*.
- Em seguida a amostra transita para a fase N_B , este ponto pode ser verificado nas fotos tiradas por microscopia óptica e na análise por processamento digital onde observamos os pontos de birrefringência e um pico aparece no gráfico que diminui com a transição para o N_C .

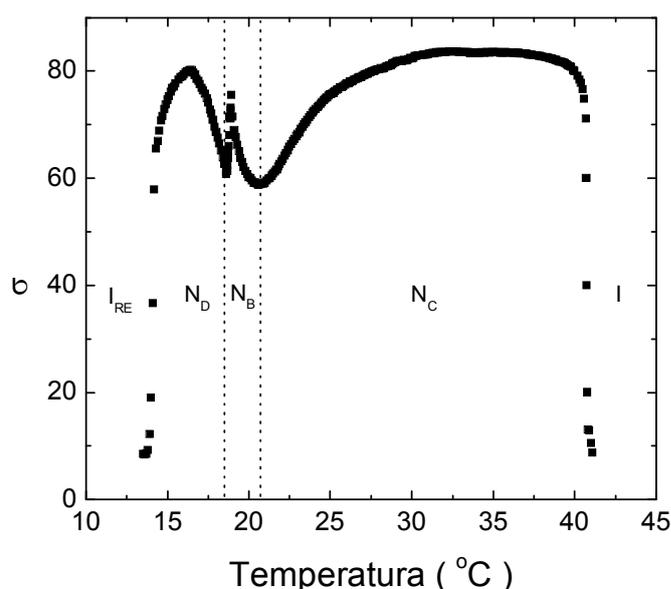


Figura 4.4: Gráfico do desvio quadrático médio em função da temperatura. Resultado do processamento digital em amostra de cristal líquido com as fases $I_{RE}-N_D-N_B-N_C-I$ [34].

De forma geral, pode-se verificar que cada tipo de transição apresenta determinadas peculiaridades nas texturas em cada fase, possibilitando a identificação por análise digital. Tais transformações são resultado de mudanças de ordem microscópica no cristal líquido. Assim, as transições da fase de amostras de cristais líquidos liotrópico apresentam mudanças na resposta óptica, mudando a cor da textura e a forma dos defeitos.

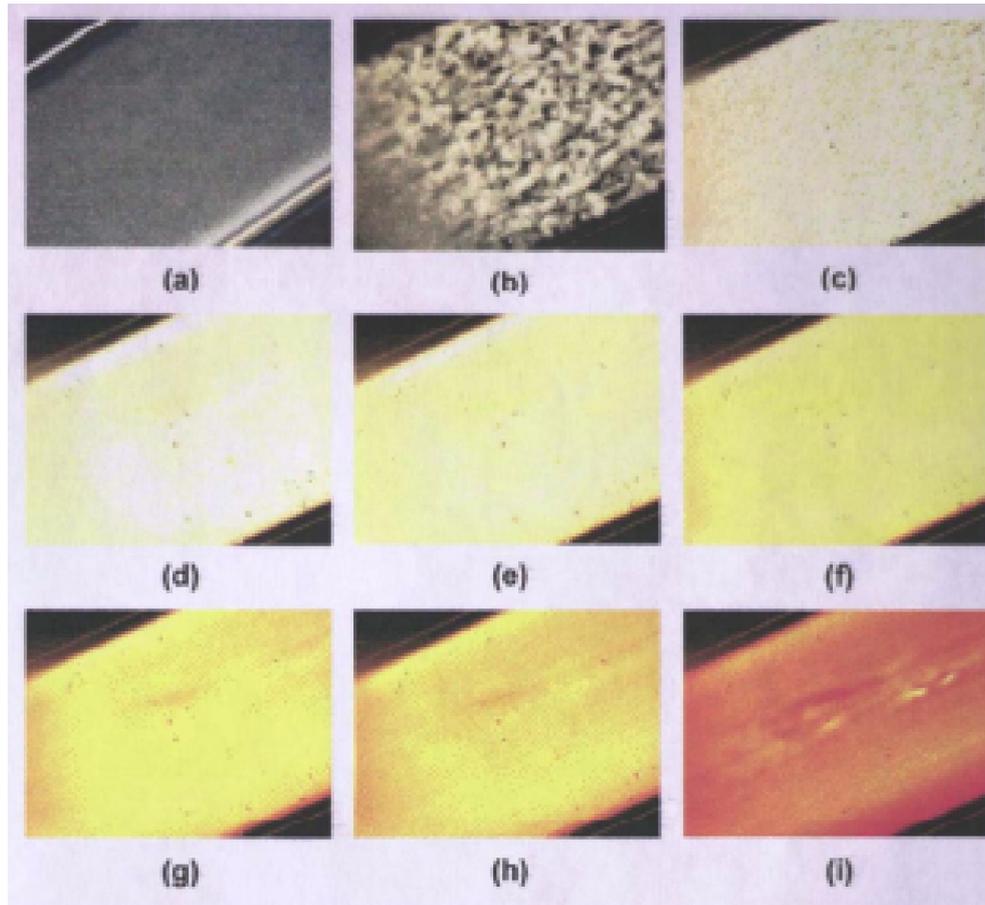


Figura 4.5: Texturas entre as fases $N_D - N_B - N_C$ em amostras orientadas em campo magnético.

Em medidas com o compensador de Berek acoplado ao microscópio, foi possível também fazer análise digital de imagem, uma vez que foram tiradas fotografias da textura da amostra, em cada temperatura medida, todas num ângulo de zero grau em relação à escala giratória (Fig. 4.6). Desta forma conseguimos ter uma idéia de como o comportamento da textura orientada se comporta com a variação de temperatura, principalmente em regiões próximas as transições de fase.

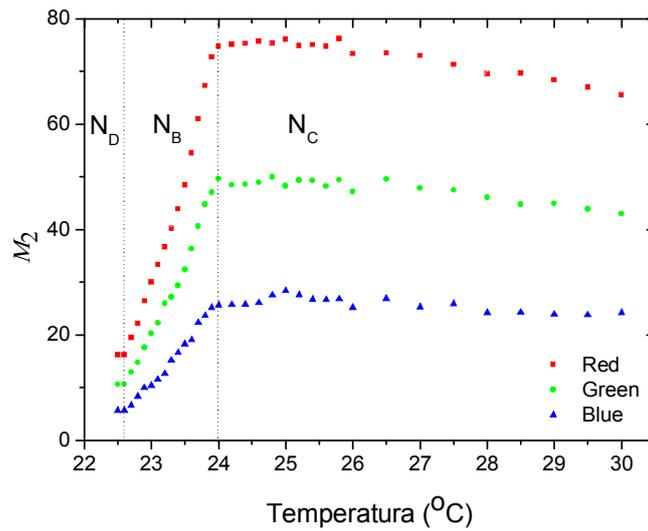


Figura 4.6: Gráfico do desvio quadrático médio em função da temperatura de uma amostra orientada em campo magnético, medido ponto a ponto enquanto se fazia a medida por conoscopia óptica.

Este resultado se mostrou muito importante uma vez que conseguimos por meio dele identificar com clareza e precisão a transição entre as fases N_D-N_B e N_B-N_C , principalmente esta ultima que não foi possível identificar em análise de texturas convencional.

Na fase cilíndrica, onde iniciamos nossas medidas, podemos observar nas texturas um tom amarelado da amostra, como era de se esperar em uma amostra bem orientada. Ao diminuirmos a temperatura, observamos um tom constante da amostra até chegarmos a 24°C , onde começam a surgir manchas mais escuras na amostra, caracterizando uma transição de fase.

Na figura 3.6, a fase biaxial compreende a curva no intervalo de temperatura entre $22,6^{\circ}\text{C}$, onde começa a aparecer manchas mais escura, até que logo depois a amostra fica num tom amarelado escuro, e a partir daí escurece gradualmente até chegar a $24,0^{\circ}\text{C}$, podemos observar nas texturas desta fase a transição para uma textura avermelhada. A pesar de a fase disco estar sendo representada por apenas dois pontos, ela pode ser confirmada ao observarmos as fotografias totalmente escuras e com suas bordas claras, como era de se esperar neste tipo de experimento.

4.2. Densimetria

As análises densimétrica de amostras de cristais líquidos foram feitas a partir das que verificadas por microscopia e que apresentavam transições de fase do tipo $I_{RE}-N_D-N_B-N_C-I$, analisadas anteriormente pela técnica de microscopia óptica de luz polarizada. O objetivo desta medida é de verificar o comportamento da amostra principalmente em regiões próximas às transições de fase entre as mesofases nemáticas (N_D-N_B e N_B-N_C). Devido a resultados obtidos anteriormente em equipamentos de menor precisão, conseguimos prever antecipadamente que estas transições se dão de forma bem suave e quase imperceptível no que se diz respeito a densidade. Isto porque estas transições estão relacionadas diretamente com a forma geométrica das micelas dentro da mistura. Pequenas variações nas dimensões micelares provocam efeitos e resultados que fazem com que estas mudanças sejam significativamente perceptíveis em análises ópticas e outras técnicas, mudanças que caracterizam uma transição de fase. Logo nosso interesse se revela em mostrar o quão grande são estas variações nas regiões das transições de fase, e qual a implicação geométrica micelar.

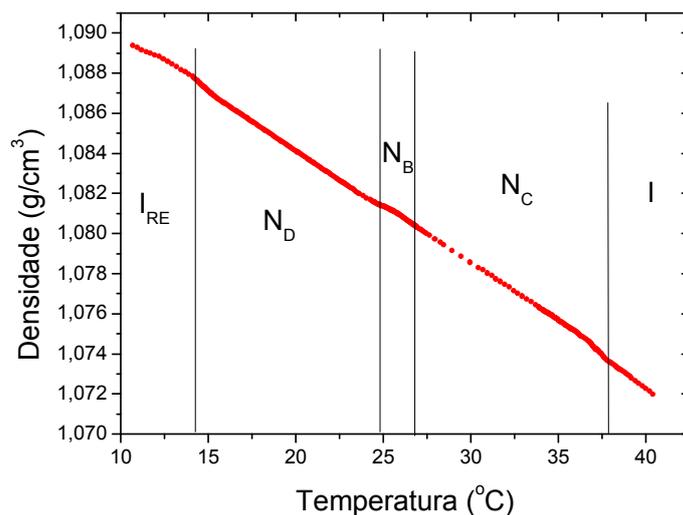


Figura 4.7: Densidade de amostra de cristal líquido em função da temperatura com transições do tipo $I_{RE}-N_D-N_B-N_C-I$, calculada por meio da medida do período de oscilação da amostra.

As medidas foram realizadas por meio de ciclos de aquecimento e os dados foram analisados em relação a temperatura que se inicia próximo a 10°C e com término em 40°C. Por meio dos cálculos apresentados no capítulo 3.2, foi possível calcular a o valor da densidade dessas amostras.

Podemos observar no gráfico da figura 4.7 que a amostra líquido cristalina apresentou transições de entre as fases $I_{RE}-N_D-N_B-N_C-I$, porém vamos nos concentrar nas que envolvem as fases nemáticas. A curva da densidade em torno dos pontos de transição de fase são suaves, principalmente as que ocorrem em relação as mesofases nemáticas. Para uma melhor compreensão dos resultados, a análise de cada transição entre os nemático será feita separadamente (Fig. 4.8).

A transição esta ligada a um ligeiro aumento no valor da densidade da fase disco em relação a fase biaxial. Isso ocorre porque esta transição esta relacionada a uma mudança geométrica na forma da micela, mudando de um elipsóide “achatado” nos pólos (prolato) para um elipsóide escaleno (possui três eixos distintos). Logo esta mudança ocorre muito suavemente, sendo pouco perceptível nas medidas de densidade.

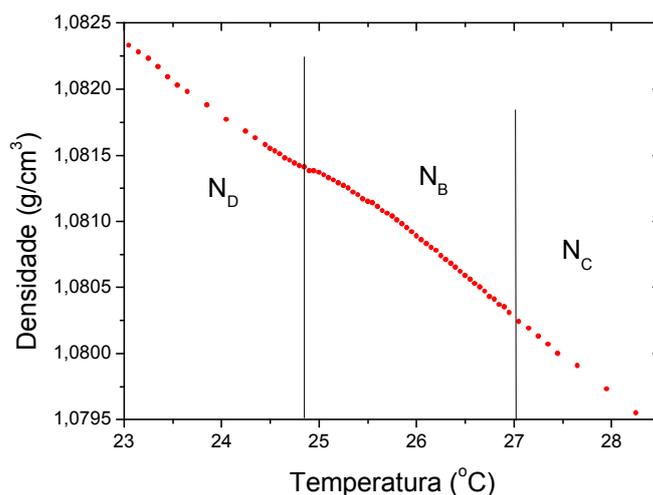


Figura 4.8: Densidade de amostra de cristal líquido em função da temperatura nas proximidades da transição entre as mesofases $N_D-N_B-N_C$.

Não foi possível observar a transição entre as fases N_B-N_C , provavelmente apresenta uma transição de fase muito sensível, apenas mudanças na reestruturação da micela, não sendo possível ser detectado com nosso equipamento, mas esta transição pode ser observada por meio de análise digital das texturas e pelo índice de refração expostas na secção 3 e 4 deste capítulo respectivamente. Por meios dos resultados de índice de refração que apresentam a transição N_B-N_C com maior clareza exatamente neste domínio, observando que a variação da temperatura nesta fase é de aproximadamente $1,9^\circ\text{C}$, propusemos estabelecer a temperatura de transição como sendo de $20,35^\circ\text{C}$, logo observamos esta temperatura localizada no gráfico da figura 4.8.

4.3. Índice de refração

Antes de iniciar as medidas com as amostras de nosso interesse, estudamos amostras que apresentavam transições mais “simples”, do tipo: $I_{RE}-N_D-I$ e $I_{RE}-N_C-I$ para compreendermos separadamente o comportamento de cada uma destas fases, posteriormente foi possível interpretar os resultados de amostras com transições de fases mais complexas. Para tais estudos, foram utilizado alguns resultados da literatura [29,206]. Algumas medidas foram realizadas para se obter o índice de refração e a birrefringência de amostras que cristais líquidos que apresentam as respectivas transições de fase: $I_{RE}-N_D-N_B-N_C-I$, porém observamos que estes experimentos já haviam sido realizados em laboratório e divulgados anteriormente. Como nosso interesse maior esta numa análise mais aprofundada dos resultados e não dos experimentos em si, foi possível utilizar dados já divulgados como base para o nosso estudo, porém partes do resultado foram verificadas experimentalmente, apresentando-se confiáveis para tal uso.

As transições de fase do tipo $I_{RE}-N_D-I$, levando em conta o índice de refração, podemos observar em dados divulgados que a curva se inicia na fase isotrópica e se divide em duas quando transita para a fase N_D , isso se deve ao fato de que a amostra nesta fase ser uniaxial, logo ela apresenta dois índices de refração. Devemos observar que um desses índices é o ordinário (lei de Snell) e o outro é extraordinário. No caso estudado o índice maior é o ordinário, assim a birrefringência é definida por $\Delta n = n_o - n_e$, sendo positiva ($\Delta n > 0$) para a fase N_D , será

representada por uma curva que inicia em zero na fase na transição $I-N_D$ e termina em zero na outra transição com a curva para cima [27]. Esta medida é realizada no refratômetro [37].

O índice de refração para uma amostra que apresenta as fase do tipo $I_{RE}-N_C-I$, o índice ordinário é menor que o extraordinário, desta forma a birrefringência para esta fase é negativa ($\Delta n < 0$). O índice de refração desta fase pode ser medido utilizando as técnicas de refratometria ou compensador de Berk acoplado ao microscópico óptico.

Uma vez conhecidas estas características do índice de refração e da birrefringência, estamos aptos a entender o que acontece com uma amostra que transita pelas fases $I_{RE}-N_D-N_B-N_C-I$, e definir o que acontece com a fase biaxial.

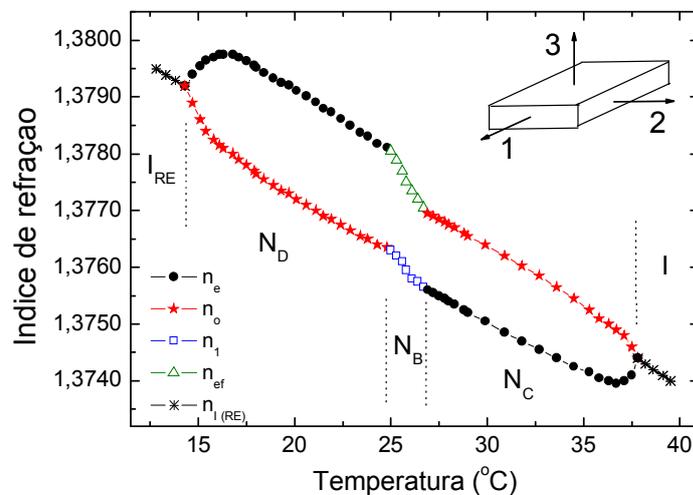


Figura 4.9: Índice de refração de cristal líquido liotrópico do sistema KL/DeOH/D₂O, com as transições $I - N_D - N_B - N_C - I$. Sistema referencial adotado esta no canto direito do gráfico.

A amostra estudada apresentava transições de fase do tipo $I_{RE}-N_D-N_B-N_C-I$, e nosso interesse maior esta nas transições entre as fases uniaxial – biaxial e biaxial – uniaxial, (N_D-N_B e N_B-N_C), podemos observar na figura 4.9 [37] que as mudanças do índice de refração são bastante pronunciadas principalmente nas regiões de transição de fase.

Ao analisar o gráfico (Fig. 4.9) percebemos que o índice de refração n_o (n_e) próximo a transição I- N_D , diminui (aumenta) quando a temperatura é reduzida até que se possa medir somente um índice na fase I. Na outra extremidade, ao aumentarmos a temperatura nas proximidades da transição N_C -I, ocorre um comportamento semelhante colapsando novamente o dois índices de refração da fase N_C num único índice na fase I. O refratômetro de Abbe se mostrou eficaz para a determinação dos dois índices de refração, n_1 e n_{ef} (índice de refração efetivo). Por meio destes dados é possível calcular a birrefringência $\Delta n = n_o - n_e \rightarrow \Delta n_{32} = n_3 - n_2$ e $\Delta n = n_o - n_e \rightarrow \Delta n_{12} = n_1 - n_2$ nas fases N_D e N_C respectivamente.

Por meio de um compensador de Berek, foi possível medir diretamente a birrefringência Δn_{12} , assim como indicado na literatura. Conhecendo o valor de n_1 , obtido diretamente com o refratômetro de Abbe, então é possível encontrar o n_2 ($n_2 = n_1 - \Delta n_{12}$), desta forma comparando os resultados obtidos anteriormente por Y. Galerne, podemos observar que os resultados são semelhantes e possuem a mesma ordem de grandeza.

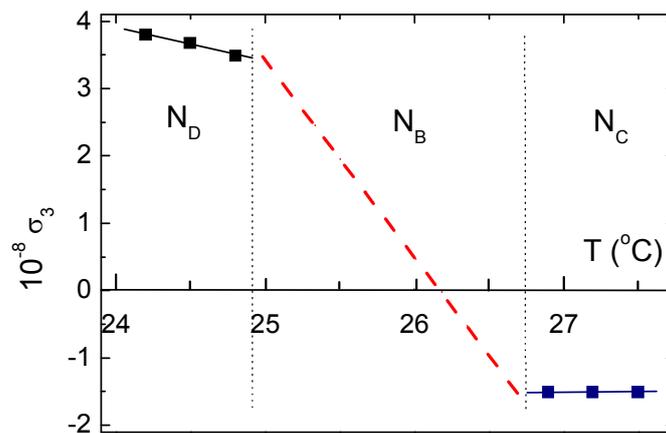


Figura 4.10: Invariante simétrico σ_3 em função da temperatura obtidos para os nossos dados experimentais ilustrados na figura 4.7. Para cristal líquido liotrópico com transição de fase $N_D - N_B - N_C$ [37].

O índice de refração n_3 pode ser determinado por meio do invariante σ_3 (Fig. 4.3), o parâmetro de ordem da teoria de campo médio proposta por Landau – de Gennes. Da equação (2.15), e com os dados mostrados no gráfico na figura 4.10, podemos fazer uma aproximação linear (aproximação de primeira ordem) entre as extremidades das transições de fase N_D-N_B e N_B-N_C , sendo esta aproximação representada pela linha pontilhada. Uma vez calculando o valor médio do índice de refração $\langle n \rangle = 1,3768$ e determinado a equação da curva em função da temperatura T (4.1), pode-se calcular a equação da curva linear que foi inserida no gráfico como a linha pontilhada vermelha que corresponde a extrapolação linear, que conecta os respectivos pontos de transição entre as fases.

$$\sigma_3(T) = 7,73 \times 10^{-7} - 2,95 \times 10^{-8} T \quad (4.1)$$

Assim a equação (2.15) pode ser reescrita substituindo o $\sigma_3(T)$ por (4.1) e como conhecemos os valores de n_1 , e n_2 e $\langle n \rangle$, então teremos uma nova equação do tipo $n_3(T)$ possibilitando encontrar o valor do índice de refração n_3 para a fase biaxial, completando assim o gráfico com todos os índices de refração existentes numa amostra de cristal líquido liotrópico que apresenta as fases nemáticas $N_D - N_B - N_C$.

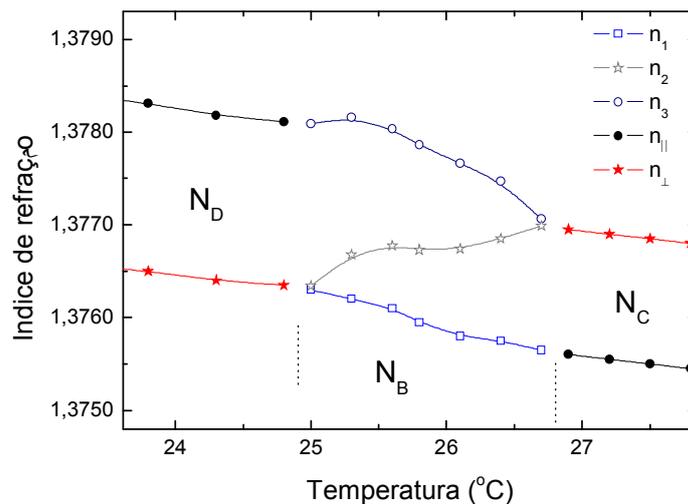


Figura 4.11: Índice de refração do cristal líquido em função da temperatura, evidenciando as transições entre as fases $N_D - N_B$ e $N_B - N_C$, e o resultado dos índices de refração calculados [37].

“Através da figura 4.11 percebemos, no domínio da fase biaxial, a existência de dois Δn . Com o aumento da temperatura $|\Delta n_{32}|$ possui valor máximo no início da transição N_D-N_B e vai diminuindo, tendendo para zero, a medida que se aproxima da transição N_B-N_C . No caso de $|\Delta n_{12}|$ este é igual a zero no início da transição N_D-N_C e vai aumentando, tornando-se máximo na transição N_B-N_C . Além disso, a partir da equação (2.15), onde $\sigma_3 = 0$ quando $\Delta n_{32} = \Delta n_{12}$, fazendo com que $n_2 = (n_1 + n_3)/2$, para uma temperatura $T \approx 26,11^\circ C$, aproximadamente no meio da fase N_B . Este é um resultado importante e reflete a dinâmica da configuração dos agregados micelares neste ponto singular que contempla uma mudança na forma das micelas no domínio da fase nemática biaxial.”²

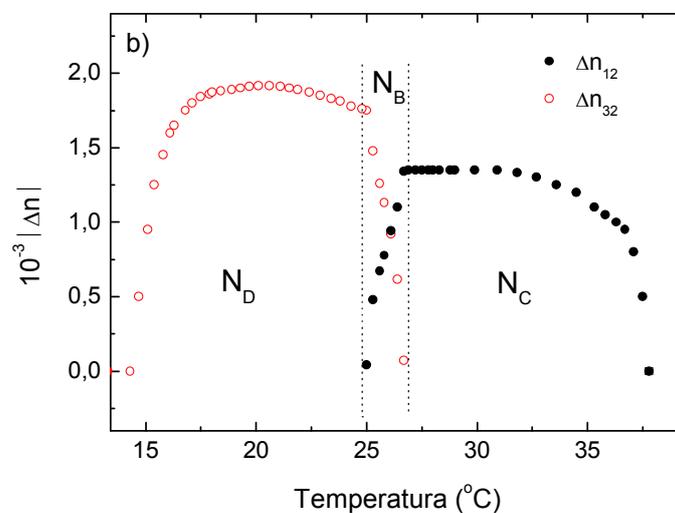


Figura 4.12: Birrefringência óptica em função da temperatura calculada a partir dos dados de índice de refração do gráfico da figura 4.9.

² Texto retirado da dissertação de mestrado A. R Sampaio, do capítulo 4.1 de Resultados e Discussão, pg.

Este é um importante resultado obtido em nosso grupo de pesquisa³ uma vez que seus resultados foram determinantes para se conhecer o perfil dos índices de refração de numa fase biaxial que ainda não haviam sido pesquisadas para este sistema. Porém podemos aplicar estes resultados experimentais em algumas equações referentes ao estudo de óptica de cristais para aumentar nossa compreensão a despeito do estudo de cristais líquidos e as relações que existem entre estes dois ramos da ciência.

Observando os exemplos de cristais que estão no apêndice B deste trabalho, pode-se verificar que existem na natureza alguns materiais que apresentam as mesmas características ópticas de cristais líquidos, e uma destas características é a birrefringência, alguns apresentam características uniaxiais e outros biaxiais.

É possível observar na literatura inúmeras referências sobre medidas do ângulo $2V$ em diferentes tipos de cristais. Este ângulo pode ser calculado por meio do conhecimento dos índices de refração do cristal (n_1 , n_2 e n_3) como indicado na equação 2.49 Uma vez conhecidos os índices de refração do cristal líquido da fase biaxial, podemos aplicar esta mesma equação para que seja possível obter o ângulo $2V$ da indicatriz. Desta forma, com os resultados obtidos, construímos o gráfico:

³ Grupo de fluidos complexos/DFI-UEM

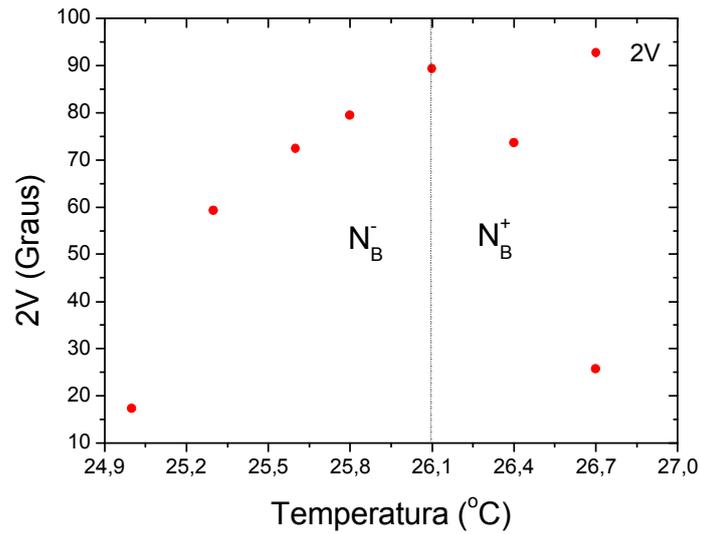


Figura 4.13: Gráfico do ângulo $2V$ em função da temperatura do cristal líquido liotrópico. Resultados obtidos com a aplicação da equação 2.49 nos dados do gráfico da figura 4.9.

$$\cos^2 V = \frac{n_1^2 (n_3^2 - n_2^2)}{n_2^2 (n_3^2 - n_1^2)}$$

Tendo supondo válida a relação $n_1 < n_2 < n_3$, então o sinal óptico dos cristais pode ser dado pela relação entre o valor do índice de refração intermediário n_2 em comparação com o índice de refração maior n_1 e com o menor n_3 . Desta forma podemos observar que a relação é verdadeira se:

$$(n_3 - n_2) > (n_2 - n_1) \rightarrow \text{fase biaxial positivo (N}_B^+);$$

$$(n_3 - n_2) < (n_2 - n_1) \rightarrow \text{fase biaxial negativo (N}_B^-).$$

Temperatura (°C)							
<i>Biaxial negativo (N_B^-)</i>				<i>Biaxial positivo (N_B^+)</i>			
	25	25,3	25,6	25,8	26,1	26,4	26,7
n_1	1,3763	1,3766	1,3768	1,3767	1,3767	1,3769	1,3770
n_2	1,3763	1,3762	1,3761	1,3759	1,3758	1,3758	1,3757
n_3	1,3780	1,3782	1,3780	1,3779	1,3777	1,3775	1,3771
2V	17,22	59,31	72,45	79,40	89,33	73,64	25,74

Figura 4.14: Tabela com dados referentes aos índices de refração mostrados na figura 4.9, evidenciando as temperaturas em que a amostra apresenta característica positiva ou negativa na fase biaxial.

Mas podemos observar que esta relação se refere à diferença entre os índices de refração, ou seja, se o índice de refração intermediário estiver mais próximo do índice menor n_1 , então teremos cristal biaxial positivo e se estiver mais próximo do índice de refração maior então será negativo.

Ao analisarmos este gráfico (Fig. 4.13), podemos constatar que o ângulo 2V toma seu valor inicial próximo dos 17 graus entre os eixos ópticos (primeiro ponto na fase biaxial após a transição N_C-N_B) e o valor do ângulo aumenta gradativamente até chegar ao valor máximo de (89 graus), diminuindo o ângulo até atingir 27 graus na transição N_B-N_C . Vale lembrar que o lado direito do gráfico se refere ao ângulo que contem o eixo Z e o lado esquerdo do gráfico se refere ao ângulo que contem o eixo X. É importante observamos que o ponto correspondente ao máximo valor, em $T = 26,1^\circ\text{C}$ é o mesmo indicado no gráfico da figura 4.8. Este ponto correspondente ao gráfico (Fig. 4.11) do índice de refração, que é relacionado pela equação que relaciona os três índices de refração. A figura 4.15 é a representação da fase biaxial na forma positiva e negativa.

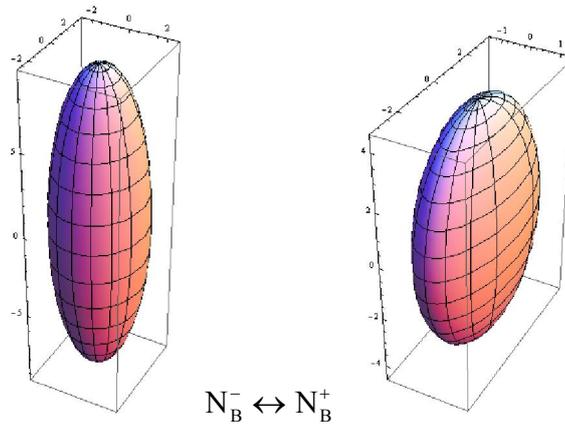


Figura 4.15: Estes elipsóides são representações da fase biaxial negativa e positiva respectivamente.

Os valores encontrados do ângulo $2V$ para os cristais líquidos (Fig.4.15), também podem ser encontrados em cristais sólidos, e em sua nomenclatura é dado o nome de cristais biaxiais positivos para aqueles que apresentam um ângulo até 90 graus sobre o eixo Z e cristais biaxiais negativos para aqueles que apresentam um ângulo de até 90 graus sobre o eixo X , e ainda é possível encontrar cristais que apresenta características ópticas semelhantes ao ponto onde vale a relação entre os índices de refração, que apresentam a mesma relação $n_2 = (n_1 + n_3)/2$ para o índice de refração (ver apêndice B. “cristal de forsterita”). Os cristais que apresenta esta característica são chamados de *sinal óptico indefinido*.

Conclusão

Neste trabalho estudamos as transições de fase misturas liotrópicas por processamento digital de imagens obtidas por microscopia óptica de luz polarizada, conosopia, refratometria e densimetria. o trabalho foi focalizado no estudo das fases $N_D - N_B - N_C$. As amostras liotrópicas estudadas apresentavam transições entre as fases nemáticas ($N_D - N_B - N_C$), onde se concentrava nosso interesse de estudo. E ainda nos utilizamos de informações já estabelecidos em literatura na área dos sólidos cristalinos, com relação a respostas ópticas.

Por meio do gráfico do índice de refração das fases nemáticas (Fig. 4.11), já divulgado em literatura, possibilitou medir o ângulo $2V$ a partir do estudo de cristalografia óptica. Assim foi possível observar que no ponto máximo do gráfico da figura 4.13 há uma inversão na forma geométrica da micela, ou seja, ela passa de um formato mais alongado (prolato) para uma mais achatada (oblata). Porém numa observação mais minuciosa, este ponto apresentou ser o mesmo ponto na qual o invariante σ_3 cruza o eixo zero no gráfico 4.3 e que ainda estabelece a relação $n_2 = (n_1 + n_3)/2$. Logo podemos chegar a conclusão que neste ponto temos uma mudança de forma (geométrica) micelar. Este resultado apresentou ser sutil o suficiente a ponto de não ser detectado em nossas medidas de densidade.

Por meio de investigação literária, encontramos vários sólidos cristalinos que apresentam características semelhantes aos apresentados no estudo de índice de refração, podemos observar na natureza cristais que possuem a fase biaxial com sinal óptico positivo (N_B^+) e negativo (N_B^-) e um sólido cristalino que apresenta justamente o ponto de inversão geométrica encontrado no cristal líquido chamado também de *sinal óptico indeterminado*. Logo concluímos que é possível encontrar sistemas semelhantes aos encontrados em laboratório, na natureza.

Os dados referentes a densidade, mostraram ser capazes de identificar transições de fase do tipo $I - N_D - N_B$ e $N_C - I$, uma vez realizados as medidas com critério. A transição $N_B - N_C$ não foi identificada por ser talvez muito sutil, mas foi suficiente para mostrar que a mudança na

forma da micela em transições de fase tipo nemática disco – nemática biaxial é mais evidente do que a mudança de forma apresentada dentro da fase biaxial pela análise do ângulo $2V$. Apesar disso, em dados referentes a microscopia óptica foi possível identificar todas estas transições de fase. A priori, em análise com amostras não orientadas, a transição $N_B - N_C$ também não foi identificada, mas utilizando uma amostra orientada em campo magnético, a transição foi evidenciada com clareza, assim esta técnica se mostrou eficaz na identificação de fases no sistema liotrópico.

Como perspectiva para continuação deste trabalho, podemos sugerir uma análise mais minuciosa de medidas referentes a amostras orientadas com a finalidade de aprimorar a técnica. E também medidas de referentes a conosopia [44] pois desta forma poderemos também por meio desta técnica encontrar o ângulo $2V$ e assim comparar os resultados obtidos por meio de dados de índice de refração.

Deve-se observar que este trabalho reflete o empenho e a dedicação de todo um grupo de pesquisa, incluindo professor e alunos, contribuindo de forma significativa para o crescimento científico.

Referências Bibliográficas

- [1] Reinitzer, F.; *Mh. Chem.*; **4**, 421, (1888).
- [2] Lehmann, O. Z.; *Phys. Chem.*, **4**, 462, (1889).
- [3] Friedel, G.; *Ann. Phys.*; **4**, 273 (1922)
- [4] Frank, F. C.; *Discuss Faraday Soc.*; **25**, 19, (1958).
- [5] de Gennes, P. G. *The Physics of Liquid Crystals*; 2nd Ed., Clarendon, Oxford, (1993).
- [6] Becher, W.; Lemp, H. J.; *LCD ISSUE*; 20 (2004).
- [7] Laczkowski, I. M.; Dissertação (Mestrado), DFI/UEM, (2005).
- [8] Luzzati, V.; Mustacchi, H.; Skoulios, A.; Reis-Hudson, R.; *Acta Crystallogr*, **14**; 219, (1960).
- [9] Santin Filho, O.; Tese (Doutorado); IF/USP, (1996).
- [10] Lawson, K. D.; Flautt, T. J.; *Am. Chem. Soc.*; **89**; 5489, (1967).
- [11] Radley, K.; Reeves, L.; Tracey, A. S.; *J. Phys. Chem.*; **80**; 174, (1976).
- [12] Charvolin, J.; Leveut, A. M.; Samulski, E. T.; *J. Phys. Lett.*; **40**; 587, (1979).
- [13] Yu, L. J.; Saupe, A.; *Phys. Rev. Lett.*; **45**; 1000, (1980).
- [14] Freiser, M. J.; *Phys. Rev. Lett.*; **24**; 1041, (1970).
- [15] Chandrasekhar, S.; “*Liquid Cristal*”, Cambridge Univ.Press, Cambridge, (1992).
- [16] Singh, S.; *Phys. Rep.*;324; **107**, (2000).

- [17] de Oliveira, Í. M. N.; Dissertação (doutorado); UFAL/IF, (2007).
- [18] March, N. e Tosi, M.; “*Polymers, Liquid Crystals and Low Dimensions Solids*”; Plenum Press; New York (1984).
- [19] Site: http://www2.dupont.com/Kevlar/en_US/.
- [20] Moritsugu, M.; Kim, S. N.; Ogata, T.; Nonaka, T.; Kurihara, S.; Kubo, S.; Segawa, H. and Sato, O.; *Appl. Phys. Lett.*; **89**; 153131; (2006).
- [21] Samulski, E. T.; *Phys. Today* 35 n.5; **40**, (1982).
- [22] Charvolin, J.; Levelut, A.M. and Samulski, E. T.; *J. Physique Lett.*; **40**, L-587, (1979).
- [23] Galerne, Y.; Figueiredo Neto, A. M.; Liebert, L.; *Chem.Phys.*; **87**; 1852, (1987).
- [24] Oliveira, E. A.; Liebert, L.; Figueiredo Neto, A. M.; *Liq. Cryst.*; **5**; 1669, (1989).
- [25] Quist, Per-Ola; *Liq. Cryst.*; **18**; 623, (1995).
- [26] Figueiredo Neto, A. M.; Galerne, Y.; Levelut, A. M.; Liebert, L.; *Phys. Lett.*; **46**; L-499, (1985)
- [27] P. A. Santoro; Dissertação (Mestrado); DFI/UEM; (2002).
- [28] *FDM Electronic Handbook of FTIR Spectra*. <http://www.fdmspectra.com>.
- [29] Figueiredo Neto, A. M.; Liébert L. and Galerne, Y. J.; *Phys. Chem.*; **89**; 3737, (1985).
- [30] Braga, W. S.; Kimura, N. M.; Luders, D. D.; Sampaio, A. R.; Santoro, P. A. and Palangana, A. J.; *Eur. Phys. E*; **24**; 247, (2007).
- [31] Wahlstrom, E. E.; *Cristalografia Óptica*; Ao Livro Técnico S. A., Rio de Janeiro, (1969).
- [32] Faria, J. A., *Óptica Fundamentos e Aplicações*; 1ª Ed.; Editora Presença, Lisboa (1995).

- [33] Nardy, A. J. R., Machado, F. B., Mineralogia Óptica, site: www.rc.unesp.br/igce/petrologia/nardy/opticat31p.pdf
- [34] Hecht, E., *Óptica*. 2 Ed.; Fundação Clouste Gulbenkian, (2002).
- [35] Wood. A. E., *An Introduction to Optical crystallography*; 2 Ed.; New York, Dover Publications, Inc. (1977).
- [36] Wahlstrom, E. E.; *Cristalografia óptica*, Livro técnico S. A.; (1969)
- [37] Sampaio. A. R.; Tese (Doutorado); DFI/UEM, (2006).
- [38] Saupe, A.; Boonbrahm, P. and Yu, L. J.; *Quimie Phys.*; **80**; 7 (1983).
- [39] de Gennes, P. G.; Prost, J.; *The Physics of Liquid Crystals, 2 nd ed.*; Oxford Press, (1993).
- [40] Halliday, D.; Resnick, R.; Walker. J.; *Fundamentos de Física*; Vol. 3 e 4, 4^o ed.; Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda. (1996).
- [41] Tsvetkov, V.; *Acta Physic and Kirr*, **16**; 132 (1942).
- [42] Galerne, Y.; and Marcerou, J. P.; *Phy. Ver. Lett.*; **51**; 2109 (1983).
- [43] Galerne, Y.; and Marcerou, J. P.; *Jornalde Physique*; **46**; 589 (1985).

Apêndice

A. Leis de Maxwell Sólidos Cristalinos

Estudos referentes a eletricidade e magnetismo levaram a formação de teorias a cerca destas grandezas, e das relação existente entre elas, pois a variação sofrida por um desses campos produz uma variação no outro na outra. Assim estas leis puderam ser organizadas em quatro equações fundamentais do eletromagnetismo e são conhecidas como as *Equações de Maxwell*.

São expressas pelas leis de *Gauss* elétrica, que proveio da lei de *Coulomb*, e magnética que geralmente representa o fato de que dipolos magnéticos individuais nunca foram observados, pela lei de *Faraday* da indução eletromagnética e por fim a lei de *Ampère-Maxwell*. Quando cargas e correntes estão presentes podemos classicamente representá-las, microscopicamente, na forma diferencial:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$$

Nestas equações temos relações entre o campo elétrico \mathbf{E} e a indução magnética \mathbf{B} , \mathbf{J} é a densidade de corrente devido a presença de cargas livres no meio e ρ é a densidade de cargas livres.

As equações de Maxwell representam uma generalização de certas observações experimentais representadas por expressões matemáticas. Desta forma elas não podem

ser provadas; contudo podemos aplicá-las a qualquer situação. Sabe-se que é aplicável a extenso trabalho experimental.

A interação da carga livre é em parte explicada em partes pelas cargas livres e o seu deslocamento. Temos que a relação de conservação entre o deslocamento das cargas e sua densidade é dada por:

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = -\frac{\partial \rho}{\partial t}$$

O campo elétrico também depende do campo elétrico e do campo magnético dado atuando sobre ela, dado pela lei de Lorentz.

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$$

Outra forma de resposta do meio ao campo elétrico aplicado, é quando, ao colocarmos um isolante em um campo elétrico, ocorre a polarização do meio, ainda que este não contenha cargas livres. Esta polarização resultará em uma alteração do campo elétrico dentro do material. Da mesma forma, o campo magnético irá gerar uma magnetização de um meio, alterando o valor do campo atuando sobre cada molécula, átomo ou unidade constituinte do material.

Podemos expressar a contribuição da polarização e a magnetização do meio, empregando o vetor deslocamento do campo elétrico \mathbf{D} e o vetor de intensidade ou campo magnético \mathbf{H} . A dependência destes em função do campo elétrico \mathbf{E} e da indução magnética \mathbf{B} é dada pelas relações constitutivas do material, , que descrevem o campo dentro de um meio material. Desta forma podemos incluir a dependência com a historia do sistema, por efeitos de histerese, além de efeitos não-lineares, anisotropia do meio, entre outras.

B. Lista de cristais e suas principais características

Nome: Cristal prismático de topázio

Fórmula química: $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH},\text{F})_2$

Propriedades ópticas: Biaxial positivo

Densidade relativa: de 3,4 a 3,6

Brilho: Vítreo

Cor: Branco, amarelo-vinho, amarelo-palha, cinza, verde, azul, vermelho.

Uso: Gema e indústria de refratário.



Nome: Cristais de zircão em biotita

Fórmula química: ZrSiO_4

Propriedades ópticas: Uniaxial positivo

Densidade relativa: de 4,6 a 4,7

Brilho: Resinoso a adamantino

Cor: Incolor, amarelo-pálido, amarelo-esverdeado, marrom-amarelado, vermelho.

Uso: Gemas, produção de opacidantes cerâmicos, obtenção de óxido de zircônio para utilização na indústria química, entre outras



Nome: Cristais de laurionita

Fórmula química: $\text{PbCl}(\text{OH})$

Propriedades ópticas: Biaxial negativo

Densidade relativa: de 6,24

Brilho: Adamantino, perolado

Cor: Incolor, branco.

Uso: Sem uso. Baixa dureza e alta densidade.



Nome: Cristal de torbernita

Fórmula química: $\text{Cu}(\text{UO}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 8-12(\text{H}_2\text{O})$

Propriedades ópticas: Uniaxial negativo

Densidade relativa: de 3,2

Brilho: Vítreo a nacarado

Cor: Verde esmeralda

Uso: Fonte de Urânio



Nome: Cristal prismático de raspita em rocha

Fórmula química: PbWO_4

Propriedades ópticas: Biaxial positivo

Densidade relativa: de 8,4

Brilho: Adamantino

Cor: Amarelo-amarronado

Uso: É gema mas é muito raro.



Nome: Cristal prismático de epidoto

Fórmula química: $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Fe})\text{Al}_2\text{O} \cdot \text{Si}_3\text{O}_{11}\text{OH}$

Propriedades ópticas: Biaxial negativo

Densidade relativa: de 3,3 a 3,4

Brilho: Vítreo e resinoso

Cor: Verde, amarelo, vermelho, marrom, cinza, preto

Uso: Gema



Nome: Cristais prismáticos de datolita
Fórmula química: $\text{CaB}(\text{SiO}_4)(\text{OH})$
Propriedades ópticas: Biaxial negativo
Densidade relativa: de 5 a 5,5
Brilho: Lustroso a vítreo
Cor: Branco, cinza, amarelo, verde, vermelho
Uso: Sem uso.



Nome: Cristal de cinábrio em rocha
Fórmula química: Hg_2S
Propriedades ópticas: Biaxial Positivo
Densidade relativa: de 8 a 8,2
Brilho: Lustroso adamantino e metálico
Cor: vermelho, marrom avermelhado, cinza
Uso: Importante mineral do minério de mercúrio



Nome: Cristal de forsterita
Fórmula química: Mg_2SiO_4
Propriedades ópticas: Pode possuir sinal óptico indefinido (ângulo $2V$ varia entre 85 a 90 graus)
Densidade relativa: de 8 a 8,2
Brilho: Lustroso adamantino e metálico
Cor: vermelho, marrom avermelhado, cinza
Uso: Importante mineral do minério de mercúrio

