



**UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE MARINGÁ**

**PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

---

**Patrícia Jardim Strack**

**TRANSIÇÕES DE FASES ISOTRÓPICA REENTRANTE -  
NEMÁTICA CALAMÍTICA E NEMÁTICA DISCÓTICA -  
BIAXIAL: UM ESTUDO DE DENSIDADE**

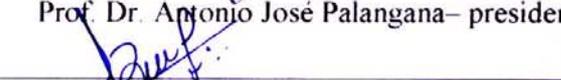
Este exemplar compreende a redação final da Dissertação de Mestrado defendida pela aluna Patricia Jardim Strack.

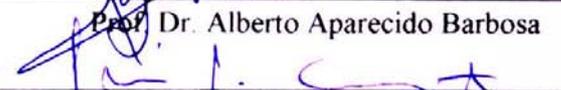
Maringá, 16 de março de 2001.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Antonio José Palangana – presidente

  
Prof. Dr. Alberto Aparecido Barbosa

  
Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista

---

Maringá-PR., Março/2001.



**UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE MARINGÁ**  
**PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

---

**PATRICIA JARDIM STRACK**

*Transições de fases isotrópica reentrante - nemática  
calamítica e nemática discótica - biaxial: Um estudo de  
densidade.*

***Orientador: Antônio José Palangana***

---

Maringá, março de 2001.

# **Agradecimentos**

- Ao professor Antônio José Palangana por sua orientação.
- Ao professor Paulo Ricardo Garcia Fernandes pela ajuda e apoio.
- À professora Elizabeth Andreoli pelo envio de amostras.
- Ao professor Sandro Fontanini pelo auxílio com a teoria do compensador de Berek.
- Ao professor Arlindo pelas figuras scaneadas.
- Ao professor José Roberto Dias Pereira por ceder o programa de saída de dados do densímetro.
- Aos professores Luís Evangelista e Alberto Aparecido Barbosa por aceitarem compôr a banca.
- Aos funcionários do Departamento de Física pela ajuda, atenção e amizade.
- A todos os colegas de turma e em especial aos colegas do laboratório de cristal líquido .
- A todos que direta ou indiretamente me apoiaram para a realização deste trabalho.
- À Universidade Estadual de Maringá.
- Ao cnpq pelo apoio financeiro.

**Dedico este trabalho em  
especial à minha filha Jéssica,  
meu esposo Nelson e a meus  
pais.**

## ABSTRACT

At this present work we had been studied the transitions of nematic (N) - isotropic and nematic calamitic ( $N_c$ )-isotropic phases, by using density measures and thermal coefficient of expansion. This study enabled us evaluate, through the comparison between experimental results obtained for the referred parameters, the transition of N - isotropic (laurate of potassium - KL, decanol - DeOH and water) "weakly" of first-rate order. After that the transitions of re-entering isotropic - nematic calamitic phases were investigate, via experimental determination of the parameters referred to above, refraction index and optic birrefringencia. The analysis of this result suggests diferences in the anisotropia of mixed form in the proximities of the transitions of phases: isotropic -  $N_c$  and  $N_c$  - isotropic.

In a second moment, the transition of nematic discotic - nematic biaxial phase obtained from KL mixture liotropica / DeOH / H<sub>2</sub>O is identified though the behavior of optic birrefringencia. Measurements of density were performed in the proximities of the critical exponent of the density. This result, when confronted with other existing data in literature, reinforces the idea of the no-universality of critical exponents, particularly, in mixed systems.

## RESUMO

No presente trabalho foram estudadas, inicialmente, as transições de fases nemática (N)-isotrópica e nemática calamítica ( $N_C$ )-isotrópica, por intermédio de medidas de densidade e coeficiente de expansão térmico. Este estudo possibilitou, através da comparação entre os resultados experimentais obtidos para os referidos parâmetros, avaliar a transição de fase N-isotrópica (MBBA), como sendo de primeira ordem e  $N_C$ -isotrópica (laurato de potássio-KL, decanol-DeOH e água) “fracamente” de primeira ordem. Em seguida, as transições de fase isotrópica reentrante-nemática calamítica foram investigadas, via determinação experimental dos parâmetros referenciados acima, índice de refração e birrefringência óptica. A análise deste resultados sugere diferenças na anisotropia de forma micelar nas proximidades das transições de fase: isotrópica- $N_C$  e  $N_C$ -isotrópica.

Num segundo momento, a transição de fase nemática discótica-nemática biaxial obtida da mistura liotrópica de KL/DeOH/H<sub>2</sub>O, é identificada através do comportamento da birrefringência óptica. Medidas de densidades foram realizadas nas proximidades da referida transição de fase. Este estudo, permitiu determinar o expoente crítico da densidade. Este resultado, quando confrontado com outros dados existentes na literatura reforça a idéia da não universalidade dos expoentes críticos, particularmente, em sistemas micelares.

# ÍNDICE

<b>Capítulo 1</b> .....	2
<b>Introdução</b> .....	2
1.1- Cristal líquido .....	2
1.2- Cristais líquidos termotrópicos .....	2
1.3- Cristais líquidos liotrópicos .....	5
1.4- Mesofases Nemáticas .....	7
1.4 - Densidade dos cristais líquidos .....	8
1.5 - Objetivos .....	9
<b>Capítulo 2</b> .....	10
<b>Fundamentos teóricos</b> .....	10
2.1-Parâmetro de ordem .....	10
2.2-Transições de fase .....	12
2.3 - Teoria de Landau .....	14
<b>Capítulo 3</b> .....	16
<b>Técnicas e arranjos experimentais</b> .....	16
3.1 - Microscopia óptica de luz polarizada .....	16
3.2 - Densitometria .....	18
3.3 - Conoscopia óptica .....	22
3.4 - Compensador de Berek .....	22
3.5 - Refratômetro de Abbe .....	34
3.6 - Amostras líquido-cristalinas estudadas .....	36
<b>Capítulo 4</b> .....	39
<b>Resultados Experimentais e Discussão</b> .....	39

4.1 – Transição de fase isotrópico reentrante-nemática calamítica .....	39
4.2 – Transição de fase nemática discótica-nemática biaxial .....	51
Capítulo 5 .....	57
Conclusões .....	57
Referências Bibliográficas .....	59

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1- Cristal líquido

Em 1888 F. Reinitzer<sup>1</sup> observou que o Benzoato de Colesterila a  $145,5^{\circ}\text{C}$  não tinha um ponto nítido de fusão, mas tornava-se um fluido escuro, passando a ser transparente somente em  $178,5^{\circ}\text{C}$ , ou seja, ele observou que havia um estado intermediário na transição sólido - líquido. Um ano depois, após criteriosa observação O.Lehmann<sup>2</sup> confirmou o que Reinitzer havia observado e denominou a essas substâncias de “Cristais líquidos”, isto devido ao fato de que certas substâncias orgânicas apresentavam fases intermediárias entre a fase líquida e a fase sólida. No ano de 1922 G.Friedel<sup>3</sup> propôs que essas substâncias fossem chamadas mesomórficas e em 1929 H.Zocher<sup>4</sup> denominou de “mesofases”, as fases líquido-cristalinas. O nome cristal líquido está ligado ao fato de que as mesofases possuem propriedades de um líquido como a fluidez e de cristais como ordenamento molecular<sup>5,6</sup>. Os cristais líquidos se dividem em dois grupos: Os termotrópicos e os liotrópicos.

### 1.2- Cristais líquidos termotrópicos

Estes cristais líquidos são substâncias orgânicas constituídas por moléculas anisotrópicas, longas e estreitas ou também em forma de discos. Os parâmetros fundamentais nas transições de fases são a temperatura e a pressão. Os termotrópicos tem grande importância na indústria, sendo utilizados na fabricação de dispositivos eletro-ópticos e sensores de temperatura e pressão<sup>5</sup>. As mesofases

termotrópicas foram, inicialmente, classificadas em três classes: esméticas, nemáticas e colestéricas. Na realidade, a mesofase colestérica é considerada uma nemática especial. Do ponto de vista termodinâmico, a mesofase colestérica é uma pequena modificação da nemática, uma vez que, a energia de “twist” representa  $\sim 10^{-5}$  da energia total associada com o alinhamento paralelo das moléculas. As figs.1.1, 1.2 e 1.3, mostram as fases termotrópicas acima citadas. A fig.1.4, mostra a fase isotrópica.

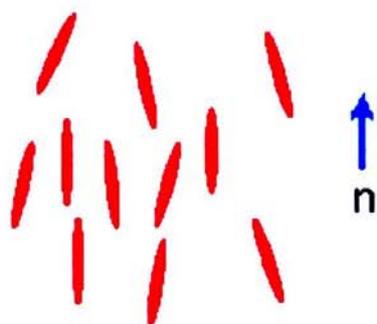


Figura 1.1: Arranjo estrutural de uma fase nemática.

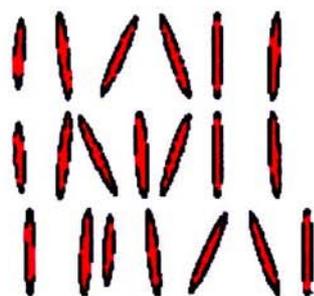


Figura 1.2 : Arranjo estrutural de uma fase esmética A.

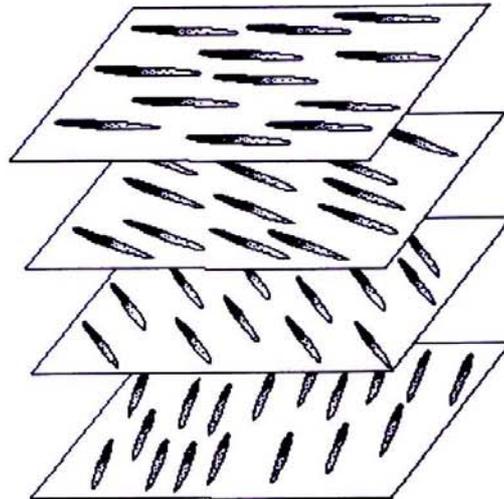


Figura 1.3 : Arranjo estrutural de uma fase colestérica.

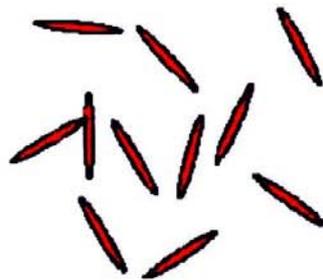


Figura 1.4: Arranjo estrutural da fase isotrópica.

### 1.3- Cristais líquidos liotrópicos

Os liotrópicos são obtidos através de condições apropriadas de temperatura e concentração relativa dos seus componentes, onde ao menos um é surfactante (possui propriedades anfífilas), que participam da solução soluto - solvente<sup>5</sup>. As misturas liotrópicas consistem, portanto de moléculas anfífilas. As referidas moléculas possuem uma cadeia parafínica não polar e uma região polar, e geralmente a água é utilizada como solvente. Na presença do solvente e acima de uma concentração micelar crítica<sup>7</sup>, as moléculas anfífilas agregam-se de forma particular recebendo a denominação de micelas. As micelas são constituintes básicos de um cristal líquido liotrópico.

Os diagramas de fase dos sistemas liotrópicos são usualmente complexos, apresentando diferentes fases em função da temperatura e concentração relativa, com estruturas e simetrias típicas. Estes sistemas liotrópicos foram descobertos na década de 60<sup>8</sup>. Destes sistemas as mesofases tradicionalmente mais estudadas têm sido as nemáticas, as colestéricas, lamelar e hexagonal (fig.1.5 e 1.6).

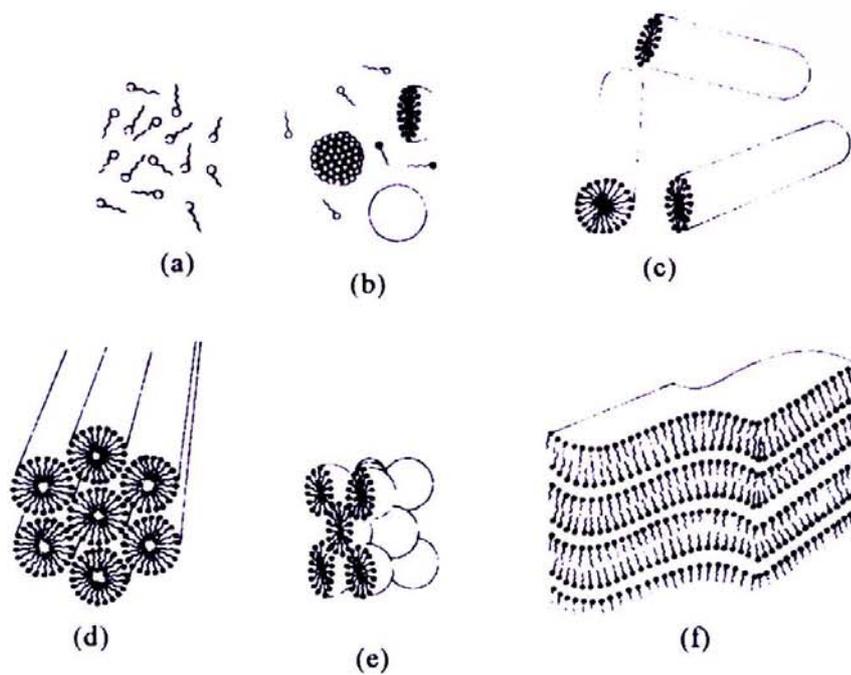


Figura 1.5: (a) Moléculas; (b) Micelas esféricas; (c) Micelas cilíndricas; (d) Fase hexagonal; (e) Fase cúbica; nemática cilíndrica; (f) Fase lamelar.

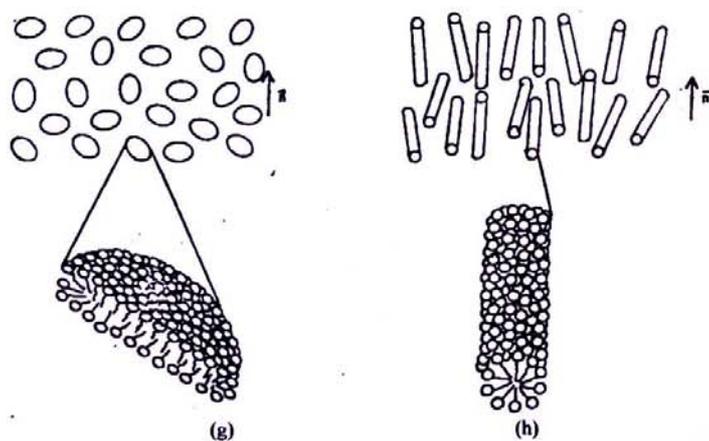


Figura 1.6: (g) Micela discótica e mesofase nemática discótica; (h) Micela cilíndrica e mesofase nemática calamítica

## 1.4- Mesofases Nemáticas

A fase nemática pode ser definida como um fluido no qual as moléculas possuem uma ordem orientacional de longo alcance<sup>5,6</sup>. Ficando as moléculas orientadas, em média paralelas entre si. A denominação de nemática que em grego quer dizer filamento<sup>3</sup>, se deve a textura observada no microscópio óptico. As moléculas nesta fase, tem uma orientação média que é representada por  $\mathbf{n}$ , denominado diretor e se alinham de forma a ficarem paralelas umas em relação às outras. A partir dessa direção, existe simetria rotacional que caracteriza a uniaxialidade desta mesofase. Outra característica desta fase é a desordem nos centros de massa das moléculas.

K.D.Lawson e T.J.Flautt<sup>8</sup> descobriram as mesofases nemáticas em cristais líquidos liotrópicos, usando uma mistura de água, surfactante, sal e álcool. Os referidos autores, observaram que as características dessas mesofases tinham algo em comum com as mesofases nemáticas termotrópicas, tanto no caso da orientação em presença de campo magnético, quanto nas características das texturas observadas em microscópio óptico.

Inicialmente foram classificadas duas mesofases nemáticas uniaxiais, isto a partir do sinal da anisotropia de susceptibilidade diamagnética do cristal líquido ( $\chi_a$ ). Uma delas apresentava  $\chi_a$  positivo, com o diretor orientando-se paralelo ao campo magnético aplicado e a outra com  $\chi_a$  negativo, e o diretor orientado perpendicular ao campo magnético.

F. Fujiwara<sup>9</sup> e colaboradores, utilizando-se a técnica de ressonância magnética nuclear e considerações de simetria, propuseram que as micelas no primeiro caso fossem chamadas de cilindros e no segundo caso de discos. Mais tarde, a fase nemática biaxial<sup>10</sup> foi descoberta, estando inicialmente entre as duas fases nemáticas uniaxiais. No presente trabalho discutiremos somente as mesofases nemáticas e lamelar liotrópicas e nemática termotrópica.

## 1.4 - Densidade dos cristais líquidos

Com a descoberta da mesofase nemática biaxial<sup>10</sup> (mistura liotrópica constituída de surfactante, álcool e água), situada originalmente entre as duas nemáticas uniaxiais, experiências importantes<sup>11</sup> próximas à transição de fase, foram realizadas. Os resultados destes experimentos estabeleceram a natureza de segunda ordem para as transições de fases uniaxiais-biaxial. Em seguida novos diagramas de fases foram investigados e diversos pesquisadores contribuíram na caracterização e identificação de novas fases liotrópicas.

Um característica, marcante, dos sistemas liotrópicos reside na diversidade sequencial das transições de fases observadas na elaboração de diagramas de fases. No presente trabalho discutiremos, do ponto de vista experimental, as transições de fases nemáticas uniaxiais-biaxial, isotrópica – lamelar, isotrópica reentrante-nemática calamítica ( $N_C$ )- isotrópica (misturas liotrópicas) e nemática-isotrópica (MBBA). Para tal finalidade, estaremos discutindo o comportamento da densidade, coeficiente de expansão térmico, birrefringência óptica e índices de refração nas proximidades das referidas transições de fases.

Do ponto de vista experimental, medidas desses parâmetros têm sido realizados por diferentes técnicas<sup>5,6</sup>, com ênfase maior para os sistemas termotrópicos, enquanto nos liotrópicos são poucos os dados existentes. Isto é ainda mais evidente no caso do expoente que reflete o andamento da densidade em direção à densidade crítica nas proximidades da transição de fase nemáticas uniaxiais-biaxial.

## 1.5 - Objetivos

O estudo de parâmetros termodinâmicos (densidade, coeficiente de expansão térmico) e de ordem macroscópico (birrefringência óptica) nas proximidades de transições de fases em sistemas líquido-cristalinos constitui-se num instrumento de análise importante, uma vez que permite, aprofundar conhecimentos sobre as propriedades físico-químicas desses materiais. Neste sentido, direcionamos o presente trabalho com o objetivo de estudar, através de medidas dos parâmetros acima mencionados, a transição de fase isotrópico reentrante-nemática calamítica-isotrópica. Desta forma, pretende-se confrontar o comportamento dos referidos parâmetros com outros sistemas líquido-cristalinos.

Num segundo momento, objetivamos, caracterizar experimentalmente, através de medidas de birrefringência óptica, as transições de fases nemáticas uniaxiais-biaxial. Temos, ainda, por finalidade determinar o expoente crítico que reflete o andamento da densidade em direção à densidade crítica, nas proximidades da transição de fase nemática discótica-biaxial.

No capítulo 2, definimos inicialmente o parâmetro de ordem orientacional da mesofase nemática, com ênfase na relação entre os parâmetros de ordem macroscópico e microscópico da fase nemática. Apresentamos, ainda, neste capítulo uma revisão da teoria de transição de fase de Landau-de Gennes com destaque para a previsão teórica sobre os expoentes críticos.

No capítulo 3, é descrita a parte experimental (técnicas e arranjos) utilizadas no presente trabalho, assim como as misturas liotrópicas estudadas. No capítulo 4 apresentamos e discutimos os resultados experimentais. Finalmente, no capítulo 5, destacamos as conclusões do trabalho e encaminhamos algumas questões relacionadas com perspectivas futuras.

## Capítulo 2

### *Fundamentos teóricos*

#### 2.1-Parâmetro de ordem

O parâmetro de ordem microscópico ( $S$ ) da mesofase nemática uniaxial, foi introduzido por V.Tsvetkov<sup>12</sup> para determinar o grau de ordem orientacional, definido por:

$$S = \frac{1}{2} \left\langle \left( 3 \cos^2 \theta - 1 \right) \right\rangle \quad (2.1)$$

onde  $\theta$  é ângulo que o eixo de simetria da molécula faz com o diretor ( $\vec{n}$ ) e  $\langle \rangle$  representa uma média estatística sobre uma função de distribuição orientacional  $f(\cos\theta)$ . Para um alinhamento estatisticamente ideal  $S = 1$  e para um completamente desordenado  $S = 0$ . Os valores de  $S$  para a mesofase nemática são intermediários e dependem da temperatura.

A fase nemática pode ser descrita<sup>6</sup> em termos de um parâmetro de ordem tensorial ( $Q_{\alpha\beta}$ ), assim definido<sup>13,14</sup>,

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{3}{2} \chi_{\alpha\beta}^{(a)} / \chi_a^{max} \quad (2.2)$$

onde  $\chi_{\alpha\beta}^{(a)} = \chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\chi_{\gamma\gamma}\delta_{\alpha\beta}$  e  $\chi_{\alpha\beta}$  é a componente do tensor susceptibilidade magnética  $\overset{\vee}{\chi}$ . Para uma fase nemática uniaxial<sup>13</sup>  $\overset{\vee}{\chi}$  é dada por::

$$\overset{\vee}{\chi} = \begin{bmatrix} \chi_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\perp} \end{bmatrix} \quad (2.3)$$

onde  $\chi_{\parallel}$  ( $\chi_{\perp}$ ) refere-se à susceptibilidade diamagnética paralela (perpendicular) ao eixo de simetria da fase. O parâmetro  $\chi_a^{max}$  na Eq.(2.2) corresponde a máxima anisotropia de susceptibilidade diamagnética da fase nemática. Pode-se demonstrar que, a partir do tensor susceptibilidade diamagnética molecular ( $\overset{\leftrightarrow}{\xi}$ ) é possível relacionar  $\chi_a$  (grandeza macroscópica) com o parâmetro de ordem microscópico  $S$  por<sup>13</sup>:

$$\chi_a = \chi_a^{max} S \quad (2.4)$$

A Eq.(2.4) assegura que, através da medida de  $\chi_a$  pode-se descrever o grau de ordem orientacional da fase nemática. Para os sistemas liotrópicos, em particular, onde a birrefringência é baixa  $\sim 10^{-3}$ , a parte anisotrópica do tensor susceptibilidade óptica ( $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_a$ ) pode ser considerada como parâmetro de ordem<sup>11</sup>. Neste sentido, pode-se demonstrar que os elementos da diagonal do tensor ( $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_a$ ) se relacionam com as birrefringências ópticas através da expressão:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{a_1} &= \frac{-4n}{3} \left( \Delta n + \frac{\delta n}{2} \right) \\ \varepsilon_{a_2} &= \frac{2n}{3} (\Delta n - \delta n) \\ \varepsilon_{a_3} &= \frac{4n}{3} \left( \frac{\Delta n}{2} - \delta n \right)\end{aligned}\tag{2.5}$$

onde  $n$  é o índice de refração médio da amostra,  $\delta n = (n_z - n_y)$  e  $\Delta n = (n_y - n_x)$  são as respectivas birrefringências. Os eixos fixos do referencial de laboratórios são referenciados por  $x \rightarrow 1$ ,  $y \rightarrow 2$  e  $z \rightarrow 3$  (Cap.3). Nas fases nemáticas uniaxiais, os elementos da diagonal do tensor são proporcionais ao parâmetro de ordem orientacional  $S$ . Neste sentido,  $S$  pode ser determinado a partir de medidas das birrefringências ópticas. Diversas técnicas experimentais<sup>11,15,16</sup> têm sido utilizadas para determinar a birrefringência óptica (refratômetro de Abbe, conoscopia óptica, conoscopia laser, ...etc). Em particular, com a conoscopia laser é possível determinar as birrefringências das fases nemáticas uniaxiais e biaxial com boa resolução<sup>11</sup>. A conoscopia óptica (compensador de Berek) é indicada para o estudo de  $\Delta n$  nas fases nemáticas: calamítica e biaxial (acesso apenas a um  $\Delta n$ ). A refratometria de Abbe, possibilita a determinação direta dos índices de refração ordinário/extraordinário e conseqüentemente  $\Delta n$  é obtido através da diferença entre eles.

## 2.2-Transições de fase

O interesse no estudo de transições de fases, particularmente, nos sistemas líquido-cristalinos tem sido crescente. Nos cristais líquidos termotrópicos, medidas de calor latente, calor específico, birrefringência óptica e anisotropia de susceptibilidade diamagnética revelam a possibilidade das transições de fase nemática-esméctica A serem de segunda ordem e as transições de fase para a fase

isotrópica serem de primeira ordem<sup>14</sup>. Nos cristais líquidos liotrópicos as transições de fases nemáticas uniaxiais-biaxial são de segunda ordem e as nemáticas uniaxiais-isotrópica, "fracamente", de primeira ordem<sup>11</sup>.

Do ponto de vista termodinâmico, uma descontinuidade na entropia, volume (densidade) define uma transição de fase de primeira ordem. Isto significa que o coeficiente de expansão térmico ( $\beta$ ) e a capacidade calorífica a pressão constante ( $C_p$ ) tendem a  $\rightarrow \infty$  na referida transição de fase de primeira ordem. Além disso, apresentam em função da temperatura, comportamentos similares uma vez que são definidos a partir da derivada segunda do potencial de Gibbs (G),

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{p,n} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right) \quad (2.6)$$

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N} = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)$$

Em uma transição de fase de segunda ordem, o volume (densidade) e entropia de transição variam continuamente na transição. Ao contrário de  $C_p$  e  $\beta$  que apresentam descontinuidades na referida transição.

Com base na teoria de campo médio modelos teóricos têm descritos satisfatoriamente essas transições de fases, particularmente nos liotrópicos com a teoria Landau - de Gennes. Essa teoria, proposta inicialmente por L.D.Landau<sup>17</sup>, teve por finalidade estudar as transições de fase com característica de segunda ordem., expandindo a energia livre em função do parâmetro de ordem, nas vizinhanças da transição. P.G. de Gennes<sup>18</sup> estendeu-a para a transição de fase nemática-isotrópica, associando os termos de expansão da energia livre com os invariantes rotacionais do parâmetro de ordem tensorial  $Q_{\alpha\beta}$ . Y.Galeme e J.P. Marcerou<sup>11</sup> determinaram experimentalmente estes invariantes, através de medidas

de  $\Delta n$ , em função da temperatura em sistemas liotrópicos no domínio das mesofases nemáticas uniaxiais e nemática biaxial. Os resultados deste estudo permitiu aos autores caracterizar a natureza dessas transições de fases.

### 2.3 - Teoria de Landau

Nas proximidades de uma transição de fase de segunda ordem<sup>17</sup>, o parâmetro de ordem é pequeno. Esse parâmetro de ordem determina o grau de organização das moléculas na fase ordenada em comparação com a fase desordenada. L. Landau propôs na década de 30 uma teoria fenomenológica em que a energia livre, nas proximidades da referida transição de fase, pode ser expandida em uma série de potências do parâmetro de ordem. Os coeficientes dessa expansão dependem dos parâmetros de interesse relacionados à transição de fase. Neste sentido, a energia livre  $G(T, P, \phi)$  pode ser escrita como:

$$G(T, P, \phi) = G_0 + G_1\phi + G_2\phi^2 + G_3\phi^3 + \dots, \quad (2.7)$$

onde  $\phi$  é o parâmetro de ordem, T a temperatura, P a pressão e  $G_0, G_1, G_2, \dots$  são os coeficientes. Por considerações de simetria  $G(T, P, \phi)$  é dada por:

$$G(T, P, \phi) = G_0 + G_2\phi^2 + G_4\phi^4 + \dots, \quad (2.8)$$

onde o coeficiente  $G_2$ , usualmente, assume a seguinte dependência funcional

$$G_2[T, P(T)] = G_2^0(T - T_c) + \text{termos de ordem } (T - T_c)^2 + \dots, \quad (2.9)$$

$T_c$  é a temperatura de transição de fase e  $G_2^0$  uma constante positiva. Minimizando  $G(T, P, \phi)$ , é fácil mostrar que:

$$\phi \sim (T - T_c)^{\frac{1}{2}}, \quad (T \leq T_c) \quad , \quad (2.10)$$

$\phi = 0$  para  $T > T_c$  e  $\alpha = 1/2$  é o expoente crítico clássico.

Recentemente, P.Tolédano<sup>19</sup> e colaboradores propuseram, neste contexto, uma teoria fenomenológica com ênfase sobre as fases: nemáticas uniaxiais e biaxial e suas respectivas interfaces com a fase isotrópica. Estrutura, propriedades de simetria e anisotropia de forma micelar foram consideradas no referido estudo teórico. Os resultados deste estudo, mostraram que a transição de fase nemática discótica-nemática biaxial é governada por três expoentes críticos ( $\alpha$ ), com os seguintes valores:  $\frac{1}{3}, \frac{1}{2}, 1$ , respectivamente. Para um estudo em detalhes da problemática de pesquisa acima ver as Refs.(19,20).

## Capítulo 3

### ***Técnicas e arranjos experimentais***

#### 3.1 - Microscopia óptica de luz polarizada

A microscopia óptica de luz polarizada<sup>21</sup> é uma técnica fundamental para a observação de texturas, particularmente, em cristais líquidos. A textura é a imagem de uma amostra líquido-cristalina, quando observada em microscópio óptico com polarizadores cruzados. A textura retrata a simetria macroscópica da fase, assim como as singularidades topológicas do diretor, em geral imposta pela superfície do porta-amostra e/ou pela interação com campos externos (magnético, elétrico, ..etc)<sup>5,6</sup>.

A textura, quando sob análise minuciosa (posicionando adequadamente o polarizador/analizador), permite em geral identificar diferentes mesofases e caracteriza a direção local do diretor. Além do conjunto de polarização, outros acessórios ópticos podem ser acoplados ao microscópio (fig.3.1). Um destes dispositivos ópticos é o compensador de Berek<sup>21</sup> indicado para a medida de birrefringência óptica. As texturas das mesofases liotropicas investigadas neste trabalho estão ilustradas nas figs. 3.2, 3.3 e 3.4 (foram extraídas da Ref.15).

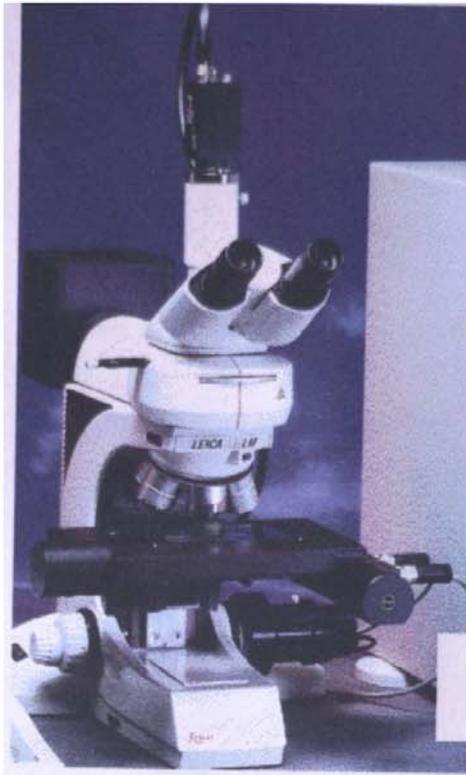


Figura 3.1: Microscópio óptico de luz polarizada.



Figura 3.2 : Fase nemática calamítica



Figura 3.3 : Fase nemática discótica

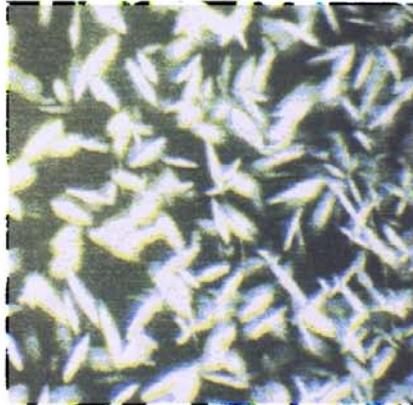


Figura 3.4 : Fase lamelar

### 3.2 – Densitometria

O aparelho utilizado para realizar as medidas de densidade<sup>15</sup> foi um conjunto Anton Paar DMA - 602HT e DMA - 60. O funcionamento do densímetro consiste basicamente de um porta amostras, localizado no DMA - 602HT, sendo este porta amostra um tubo de vidro em forma de U com uma extremidade livre (parte curva), que vibra quando o ímã fixo na extremidade livre do porta amostra é excitado

pela passagem de corrente elétrica em uma bobina. O DMA - 60 nada mais é do que um sensor que registra o período de oscilação do porta amostra<sup>15</sup>. O intervalo de temperatura que pode operar o DMA - 602HT está entre -20<sup>o</sup>C à 150<sup>o</sup>C. A densidade pode ser determinada com precisão de 5x10<sup>-6</sup>g/cm<sup>3</sup>. O volume de amostra necessário para preencher o porta amostra é  $\cong 1ml$ . A temperatura é controlada por um banho termostático modelo Heto, precisão de 0.01 <sup>o</sup>C sendo este por sua vez controlado por um motor de passo que está ligado diretamente a um programa de computador que varia a temperatura e registra os valores do período.



Figura 3.5 : Densímetro DMA-602

O funcionamento do densímetro têm como princípio a troca da frequência natural de um oscilador oco, quando o mesmo está preenchido com diferentes líquidos ou gases. Para melhor entendermos como foi obtida a densidade, deve-se considerar um sistema equivalente representado por um corpo oco de massa  $m$ , suspenso por uma mola de constante elástica  $D$ , com volume  $V$  e densidade  $\rho$ . A frequência natural do sistema é dada por:

$$f = \left(\frac{1}{2\pi}\right) \cdot \left[\frac{D}{M + \rho.V}\right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3.1)$$

assim podemos dizer que a o quadrado do período de oscilação  $\Gamma$  é:

$$\Gamma^2 = \left( \frac{4\pi^2 m}{D} \right) + \left( \frac{4\pi^2 \rho V}{D} \right), \quad (3.2)$$

fazendo

$$K = \left( \frac{4\pi^2 V}{D} \right) \text{ e } B = \left( \frac{4\pi^2 m}{D} \right) \quad (3.3)$$

temos

$$\Gamma^2 = K\rho + B. \quad (3.4)$$

Comparando a densidade de duas amostras que foram medidas nas mesmas condições ( $B$  é uma constante), obtemos:

$$\rho_1 - \rho_2 = K^{-1} \left[ (\Gamma_1)^2 - (\Gamma_2)^2 \right] \quad (3.5)$$

Utilizando a calibração com água degaseificada e ar para determinar  $K$ ,

$$K^{-1} = \frac{(\rho_{AG} - \rho_{AR})}{\left[ (\Gamma_{AG})^2 - (\Gamma_{AR})^2 \right]}, \quad (3.6)$$

onde:

$\Gamma_{AG}$  → Período de oscilação medido com o tubo contendo água.

$\Gamma_{AR}$  → Período de oscilação com o tubo cheio de ar.

$\rho_{AG}$  → Densidade tabelada da água à temperatura  $T$ .

$\rho_{AR}$  → Densidade calculada do ar à temperatura  $T$ .

Para calcular a densidade do ar utilizamos a seguinte equação,

$$\rho_{AR} = \left[ \frac{(0,0012930)}{(1 + 0,00367 \cdot T)} \right] \left( \frac{p}{760} \right) \quad (3.7)$$

onde  $p$  é a pressão.

Deste modo a calibração<sup>22</sup> do sistema foi realizada através de medidas dos períodos de oscilação da água degaseificada e ar. Para o cálculo da densidade do ar considerou-se a pressão ambiente.

As densidades das amostras  $\rho_{AM}$  foram determinadas através da equação:

$$\rho_{AM} = K^{-1} [(\Gamma_{AM})^2 - (\Gamma_{AG})^2] + \rho_{AG}, \quad (3.8)$$

sendo que  $\Gamma_{AM}$  é o período de oscilação da amostra.

O densímetro está acoplado a um banho térmico que por sua vez é controlado por um motor de passo ligado ao computador. Primeiramente deve-se verificar se o tubo de vidro ou porta amostra está devidamente limpo; para tal finalidade comparamos o período do ar com o valor tabelado. Então devemos preencher o tubo de vidro com a amostra, a ser investigada. Preenchido todo o porta amostra devemos então estabilizar o banho e iniciar as medidas que podem ser feitas por rampa ou por passo:

Estes modos citados definem de que forma iremos obter os valores do período em função da temperatura. Quando se utiliza o modo por passo temos um total controle da temperatura inicial e final, e também controlamos a variação da temperatura no banho; que pode ser desde  $0,05^{\circ}\text{C}$ ,  $0,1^{\circ}\text{C}$ , até intervalos maiores que estes. A cada variação da temperatura, se esperava 10 minutos para estabilizar cada ponto. No caso da rampa não é possível controlar a variação da temperatura e nem o intervalo de tempo entre os pontos. Os valores obtidos do período em função da temperatura ficam gravados em um arquivo de dados. No capítulo 4, discutiremos os resultados experimentais das medidas de densidade nas proximidades das transições de fases, objeto de estudo do presente trabalho.

### 3.3 - Conoscopia óptica

Para a realização destas medidas utilizamos, primeiramente o Compensador de Berek<sup>21</sup> acoplado ao microscópio óptico e num segundo momento o Refratômetro de Abbe<sup>15</sup>.

### 3.4 - Compensador de Berek

O compensador de Berek é um acessório óptico importante, normalmente, utilizado para medidas de birrefringência óptica em amostras líquido-cristalinas ou áreas afins. A seguir, faremos um breve histórico da propagação da luz em materiais birrefringentes.

O fenômeno da birrefringência primeiramente foi observado por Erasmus Bartholinus<sup>21,23</sup> em 1669. O seu experimento consistia de se fazer incidir um raio luminoso perpendicularmente a uma das faces de um romboedro de calcita, este após atravessá-lo acabava por se dividir em dois. Um destes feixes luminosos obedecia a lei de snell, e o outro violava esta lei, pois seu ângulo de refração era diferente de zero. Então estes dois raios ficaram conhecidos como raio ordinário e extraordinário respectivamente.

A densidade de energia de uma onda elétrica e magnética é escrita da seguinte forma<sup>(24)</sup>:

$$\omega_e = \frac{1}{2} E \cdot D \quad \text{e} \quad \omega_m = \frac{1}{2} B \cdot H \quad (3.9)$$

Num meio considerado homogêneo que seja não condutor, magneticamente isotrópico porém eletricamente anisotrópico verifica-se que a intensidade da

excitação elétrica depende da direção do campo elétrico que incide. Então é possível notar que a relação entre o deslocamento elétrico e o campo elétrico possui componentes da forma:

$$\begin{aligned} D_x &= \epsilon_{xx} E_x + \epsilon_{xy} E_y + \epsilon_{xz} E_z \\ D_y &= \epsilon_{yx} E_x + \epsilon_{yy} E_y + \epsilon_{yz} E_z \\ D_z &= \epsilon_{zx} E_x + \epsilon_{zy} E_y + \epsilon_{zz} E_z \end{aligned} \quad (3.10)$$

Onde de forma compacta, teremos:

$$D_k = \epsilon_{kl} E_l \quad (3.11)$$

sendo  $\epsilon_{kl}$  o tensor dielétrico.

É possível então escrevermos a densidade de energia livre da seguinte forma:

$$\omega_e = \frac{1}{2} E_k \epsilon_{kl} E_l \quad (3.12)$$

Para  $B = \mu H$ , temos que a densidade passa a ser:

$$\omega_m = \frac{1}{2} \mu H^2 \quad (3.13)$$

e desta forma tem-se:

$\nabla \bullet \dot{S} + \frac{d\omega}{dt}$ , sendo  $S$  o chamado vetor de Poynting, que representa o fluxo de energia.

Através das equações de Maxwell, podemos escrever  $\nabla \bullet S$  da seguinte maneira:

$$\nabla \bullet S = \nabla \bullet (E \times H) = -H \bullet \frac{\partial B}{\partial t} - E \bullet \frac{\partial D}{\partial t} \quad (3.14)$$

e então pode-se escrever a equação acima em termos da densidades.

Ficando:

$$\nabla \bullet (E \times H) = -\frac{d}{dt} \left( \frac{1}{2} \mu H^2 \right) - E_k \varepsilon_{kl} \frac{dE_l}{dt} \quad (3.15)$$

Sabe-se que a primeira parte da equação acima representa a variação temporal da densidade de energia magnética e já a segunda parte da equação não representa a variação temporal da densidade de energia elétrica. O que é possível de se comprovar através da seguinte equação:

$$\frac{d\omega_e}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{2} E_k \varepsilon_k E_l \right) = \frac{1}{2} \left( \frac{dE_k}{dt} \varepsilon_{kl} E_l + E_k \varepsilon_{kl} \frac{dE_l}{dt} \right) \quad (3.16)$$

então a partir da demonstração acima temos que :

$$E_k \varepsilon_{kl} \frac{dE_l}{dt} - \frac{dE_k}{dt} \varepsilon_{kl} E_l = 0 \quad (3.17)$$

os índices  $k$  e  $l$  assumem os mesmos valores (x,y,z), então podemos trocar os índices  $k$  por  $l$ , logo :

$$E_k \frac{dE_l}{dt} (\varepsilon_{kl} - \varepsilon_{lk}) = 0 \quad (3.18)$$

Assim temos que  $\varepsilon_{lk} = \varepsilon_{kl}$ , o que significa que o tensor dielétrico deve ser simétrico para que se verifique o princípio da conservação da energia.

As componentes do campo elétrico podem ser escritas de forma a representar um elipsóide. Então temos que no caso dos cristais a equação pode ser escrita como:

$$\varepsilon_x E_x^2 + \varepsilon_y E_y^2 + \varepsilon_z E_z^2 = \text{constante}. \quad (3.19)$$

Sendo as permissividades principais,  $\varepsilon_x$ ,  $\varepsilon_y$  e  $\varepsilon_z$  é possível concluir que para o caso isotrópico  $\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_z$  o que significa que o elipsóide degenera<sup>15</sup>.

Aplicando o rotacional na seguinte expressão:

$$\nabla \times E = -\nabla \times \frac{\partial B}{\partial t} \quad (3.20)$$

e como  $B = \mu H$  e  $\nabla \times H = J + \frac{\partial D}{\partial t}$ , onde  $J = gE$  e  $D = \varepsilon E$

desta forma ficamos com:

$$\nabla^2 E = -\mu g \frac{\partial E}{\partial t} - \varepsilon \mu \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0 \quad (3.21)$$

A solução será então:

$$E(r,t) = E(r) \exp(-i\omega t) \quad (3.22)$$

reescrevendo na equação de onda:  $\exp(-i\omega t) [\nabla^2 E + \omega^2 \epsilon \mu E + i\omega g \mu E] = 0$ , o termo entre colchetes é a variação espacial do campo elétrico.

Se considerarmos a densidade de corrente igual a zero, teremos que:

$$\nabla^2 E + \omega^2 \epsilon \mu E = 0$$

onde  $\epsilon = K\epsilon_0$  e  $\mu = \mu_0$ . Sabendo que  $\epsilon_0 \mu_0 = \frac{1}{c^2}$  obtemos:

$$\nabla^2 E + \left( \frac{\omega \sqrt{K}}{c} \right)^2 E = 0 \quad (3.23)$$

e  $\sqrt{K} = n$ , que nada mais é do que o índice de refração. Para  $K = \frac{\omega n^2}{c^2}$  a solução será:

$$E(r,t) = E_0 \exp(\pm ik \cdot r) \quad (3.24)$$

Então a solução geral terá a seguinte forma:

$$E(r,t) = E_0 \exp-i(\omega t \mp K \cdot r) \quad (3.25)$$

O resultado da interação da radiação eletromagnética com o meio são as figuras de interferência. Através das equações de Maxwell obtemos a relação entre  $D$  e  $E$ ,

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial t} = -i\omega \mathcal{E} \quad (3.26)$$

onde é se verifica:

$$\nabla \times \mathcal{E} = \frac{i\omega n}{c} s \times \mathcal{E} \quad (3.27)$$

Aplicando as referidas relações nas equações de maxwell e eliminando  $H$ , temos:

$$D = -\frac{n^2}{\mu} s \times (s \times E) \quad (3.28)$$

Em um cristal anisotrópico, a anisotropia elétrica é colocada na relação entre  $D$  e  $E$  através do tensor dielétrico.

$$D_k = \varepsilon_{kl} E_l \quad (3.29)$$

A equação resultante será então:

$$n^2 [E_k - s_k (s_l E_l)] - \varepsilon_k E_k = 0 \quad (3.30)$$

escrevendo em termos de  $E_k$  ficamos com:

$$E_k = \frac{n^2 s_k (E \bullet s)}{n^2 - \mu \varepsilon_k} \quad (3.31)$$

Para o índice de refração teremos:

$$\frac{1}{n^2} = \frac{s_x^2}{n^2 - \mu\epsilon_x} + \frac{s_y^2}{n^2 - \mu\epsilon_y} + \frac{s_z^2}{n^2 - \mu\epsilon_z} \quad (3.32)$$

como  $v_k = \frac{c}{\sqrt{\mu\epsilon_k}}$ , então o campo elétrico será:

$$E_k = \frac{v_k^2}{v_k^2 - v_p^2} s_k (E \bullet s) \quad (3.33)$$

As equações (3.32) e (3.33) são formas equivalente da equação de Fresnel<sup>(24)</sup>.

Os cristais são classificados como uniaxiais quando duas ou mais direções cristalográficas equivalentes podem ser localizadas em um mesmo plano. Fazendo com que o eixo z esteja perpendicular ao plano das direções cristalográficas equivalentes, então:

$$\epsilon_x = \epsilon_y \neq \epsilon_z \quad (3.34)$$

Quando um feixe de luz monocromática linearmente polarizado e que incide perpendicularmente em uma placa cristalina de espessura h, subdivide em dois, com velocidades diferentes e com vetores  $D'$  e  $D''$  que vibram em direções perpendiculares entre si. Se introduzirmos ao deixar a placa um analisador em quaisquer de suas trajetórias, conseguiremos isolar as componentes de cada um dos raios em uma determinada direção e faze-los interferir no plano focal da ocular, de acordo com a fig. 3.6.

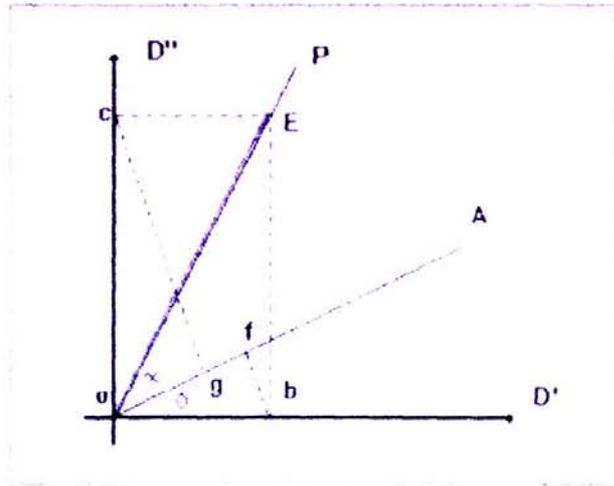


Figura 3.6: Componentes do feixe de luz monocromática linearmente polarizada que incide perpendicularmente em uma placa cristalina de espessura  $h$ . As componentes  $OG$  e  $OF$  são obtidas após a introdução do polarizador e analisador respectivamente.

De acordo com a figura 3.6,  $OP$  e  $AO$  são as direções do polarizador e do analisador, formando entre si um ângulo  $\chi$ , e  $\phi$  o ângulo entre  $OP$  e  $D'$ . A amplitude da luz que incide na placa é representada pelo vetor  $OE$ , que por sua vez é paralelo à direção do polarizador. Então suas componentes nas direções de  $D'$  e  $D''$  serão:

$$Ob = E \cos \phi \quad \text{e} \quad Oc = E \sin \phi \quad (3.35)$$

As componentes paralelas a  $OA$  serão transmitidas pelo analisador, e cujas amplitudes são:

$$Of = E \cos \phi \cos(\phi - \chi) \quad \text{e} \quad Og = E \sin \phi \sin(\phi - \chi) \quad (3.36)$$

Ao emergir desta, estes raios apresentam uma diferença de fase  $\delta$ ,

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda}(n' - n'')h \quad (3.37)$$

A intensidade resultante da interferência é dada por:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \delta \quad (3.38)$$

desta equação tiramos que  $I_1$  e  $I_2$  são as intensidades das ondas proporcionais aos quadrados das amplitudes  $Of$  e  $Og$ . Para  $I_1 = (Of)^2$  e  $I_2 = (Og)^2$  teremos que a amplitude resultante será:

$$I = I^2 \left[ \cos^2 \chi - \sin 2\phi \sin 2(\phi - \chi) \sin^2 \left( \frac{\delta}{2} \right) \right] \quad (3.39)$$

Estando os polarizadores cruzados temos que  $\chi = \frac{\pi}{2}$ , ou seja a intensidade escrita em termos do quadrado das amplitudes toma a forma abaixo:

$$I_1 = I^2 \sin^2(2\phi) \sin^2 \left( \frac{\delta}{2} \right) \quad (3.40)$$

Através da interferência dos raios ao atravessar uma placa cristalina de faces paralelas colocada entre polarizadores cruzados, é formada uma figura, que com base na teoria é obtida a partir das equações de Fresnel da normal de onda.

De acordo com as equações de Fresnel vistas anteriormente temos que para um cristal uniaxial com o eixo óptico na direção  $z$ :  $v_x = v_y = v_o$  e  $v_z = v_e$ ,  $v_o$  é nada mais do que a velocidade do raio ordinário e consequentemente  $v_e$  a do extraordinário. Se  $\theta$  é o ângulo que a normal  $s$  forma com o eixo  $z$ , então teremos:

$$s_x^2 + s_y^2 = \text{sen}^2 \theta \text{ e } s_z^2 = \text{cos}^2 \theta \quad (3.41)$$

E assim sendo a equação de Fresnel ficará sendo:

$$(v_p^2 - v_0^2) \left[ (s_x^2 - s_y^2) (v_p^2 - v_c^2) \text{sen}^2 \theta + (v_p^2 - v_0^2) \text{cos}^2 \theta \right] = 0 \quad (3.42)$$

cujas raízes são:

$$v_p^2 = v_0^2 \quad (3.43)$$

onde a velocidade  $v = \frac{c}{n}$ . Neste sentido, a equação ficará da seguinte forma:

$$\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_0^2} = \left( \frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n_c^2} \right) \text{sen}^2 \theta \quad (3.44)$$

—

A diferença de fase para uma incidência segundo um ângulo qualquer, é descrita como:

$$\delta = \frac{2\pi h}{\lambda \cos \theta_2} (n'' - n') \text{ ou seja } \delta = \frac{2\pi h}{\lambda \cos \theta_2} (n_c - n_0) \text{sen}^2 \theta \quad (3.45)$$

Fazendo  $\rho = \frac{h}{\cos \theta_2}$  temos:

$$\delta = \frac{2\pi\rho}{\lambda} (n_c - n_0) \text{sen}^2 \theta \quad (3.46)$$

Considerando as eqs.(3.43) e (3.44) com  $v = \frac{c}{n}$ , teremos:

$$n'_r = n_0 \text{ e } n''_r = \frac{1}{\sqrt{\cos^2 \theta + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2}}} \quad (3.47)$$

A diferença de caminho óptico<sup>(21)</sup>  $\Delta = \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \Delta n(\theta) dz$  onde :

$$\Delta n(\theta) = n_0 \left[ \frac{1}{\sqrt{1 - \left(1 - \frac{n_0^2}{n_e^2}\right) \sin^2 \theta}} - 1 \right] \text{ se } R = \left(1 - \frac{n_0^2}{n_e^2}\right), \text{ ficaremos com a}$$

equação abaixo para  $R \ll 1$ :

$$\Delta n(\theta) = \frac{1}{2} n_0 R \sin^2 \theta, \text{ e para ângulos pequenos:}$$

$$\Delta = \frac{1}{2} n_0 d R \theta^2. \quad (3.48)$$

A medida de birrefringência óptica, para amostras de cristal líquido, é realizada no microscópio óptico de luz polarizada, acoplado a este um compensador de Berek<sup>(23)</sup>, que se localiza na fenda do tubo do microscópio, acima da objetiva. Este por sua vez, tem como principal função introduzir uma diferença de caminho óptico, de modo que essa diferença total resultante entre os raios

ordinário e extraordinário ( $\delta_{total}$ ) seja  $\frac{\lambda}{2}$ . Nestas condições, produz-se uma interferência destrutiva.

$$\delta_{total} = \delta_c + \delta_{cl} = \frac{\lambda}{2} \quad (3.49)$$

onde  $\delta_c$  e  $\delta_{cl}$ , indicam respectivamente a diferença de caminho óptico introduzida pelo compensador e a diferença de caminho óptico introduzida pelo cristal líquido. A eq. (3.49), pode ser reescrita da seguinte forma:

$$e_c \cdot \Delta_{nc} + e_{cl} \cdot \Delta_{ncl} = \frac{\lambda}{2} \quad (3.50)$$

sendo,  $\delta = e \cdot \Delta_n$ , onde  $e$  é a espessura do meio correspondente e  $\Delta_n = n - n_{\perp}$  é a diferença entre os índices de refração extraordinário e ordinário de cada meio. Portanto, a franja escura ou seja a interferência destrutiva é obtida variando o ângulo de inclinação do compensador, que por sua vez modifica a espessura por onde a luz passa.

Para a realização das medidas, a amostra deve estar bem orientada e usa-se luz monocromática. O capilar (porta-amostra) na platina giratória deve estar posicionado com um ângulo de  $45^{\circ}$ . Assim o que procuramos é a condição de interferência destrutiva, ou seja a franja escura. A fig. (3.7), mostra o dispositivo termostaticado que será utilizados nas medidas de birrefringências ópticas das mesofases liotrópicas em função da temperatura. Para tal finalidade, será acoplado um banho térmico ao referido dispositivo.

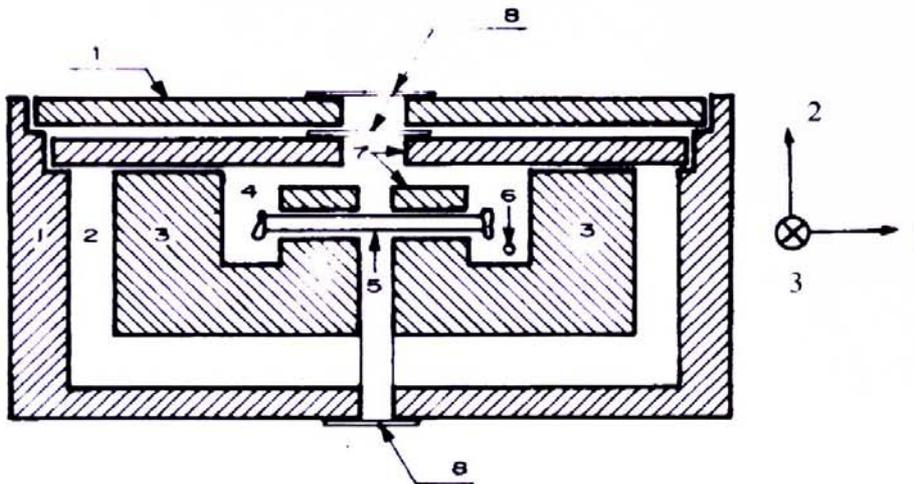


Figura 3.7 : Dispositivo termostático onde colocamos o capilar, sendo : 1 - Isolante térmico; 2 - Água circulante; 3 - Bloco metálico; 4 - Parte rebaixada; 5 - Capilar; 6 - Sensor de platina; 7 - Cobertura metálica; 8 - Janela de vidro.

### 3.5 - Refratômetro de Abbe

O procedimento de medidas, via refratômetro de Abbe<sup>15</sup>, consiste na introdução de uma parte plana da amostra sólida (placa) sobre uma das faces de um prisma de índice de refração elevado ( $\sim 1,85$ ), acopladas por uma película líquida (acoplador ótico), também com índice de refração necessariamente maior que o índice de refração da amostra. Através do método de incidência rasante, incide-se luz monocromática ( $\lambda_{\nu} = 5890 \text{ \AA}$ ) sobre a amostra transparente, a luz ao passar de um meio de índice de refração menor (amostra) para um meio de índice de refração maior (prisma), refrata-se e aproxima-se da normal da face do prisma.

Sabendo que o ângulo máximo de incidência da luz é de  $90^{\circ}$ , com relação a normal à face do prisma, não haverá passagem de luz através do prisma com um ângulo que seja superior ao ângulo de refração ( $r$ ) proveniente da luz em incidência

rasante (fig.3.8). A definição de uma fronteira visivelmente nítida (claro/escuro), é o parâmetro que possibilita que seja feita a medida. Para que seja possível medir índices de refração de líquidos, deve-se colocar um prisma auxiliar (substituindo a amostra sólida), sobre a qual a luz incidirá, e a amostra líquida entre os dois prismas; isto como se fosse um acoplador óptico. Neste trabalho, utilizaremos a técnica de medida de sólido do refratômetro de Abbe (fig.3.9). A amostra líquido-cristalina é acondicionada em “microslides” planos com espessura de 300  $\mu\text{m}$ . Um acoplador óptico (Bálsamo do Canadá) será utilizado durante os experimentos. Para mais detalhes, com relação ao procedimento experimental referente às medidas dos índices de refração, ver ( Ref.15).

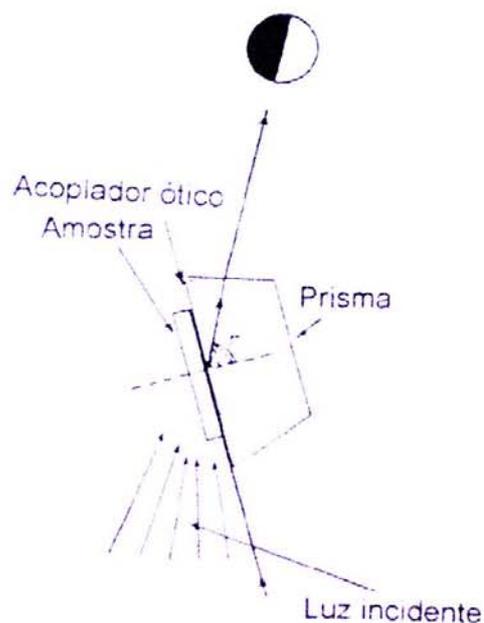


Figura 3.8 : Seção transversal em diagrama de um refratômetro de Abbe, onde  $(r)$  é o ângulo de refração máximo, chamado ângulo crítico.



Figura 3.9: Refratômetro de Abbe.

### 3. 6 - Amostras líquido-cristalinas estudadas

A procedência dos compostos utilizados na preparação das misturas liotrópicas abrange diversos laboratórios de síntese. O laurato de potássio foi sintetizado e recristalizado em etanol no laboratório de química da IFUSP, a água deionizada e bi-destilada origina-se do departamento de Química (UEM) e do departamento de Biologia (UEM), e o decanol é oriundo dos laboratórios Merck.

As amostras foram preparadas de acordo com o procedimento convencional em tubos de ensaio limpos pesando-se cuidadosamente cada um dos componentes com uma precisão de  $10^{-5}$  gramas. Após este processo, o tubo deve ser bem vedado e então deve-se agitar a amostra para que os componentes se misturem, isto por meio de um agitador mecânico, seguido de um processo de centrifugação até que a mistura se torne totalmente homogênea. É também importante e necessário que a

amostra repouse durante no mínimo 24 horas. A nossa pesquisa, particularmente, nos sistemas liotrópicos é fundamentada nos diagramas de fases, indicados nas figs3.10 e 3.11

Amostra	%			T(°C)			
	KL	DeOH	H <sub>2</sub> O	I-N <sub>c</sub>	N <sub>c</sub> -I	N <sub>d</sub> -N <sub>B</sub>	L-I
1	29,42	6,61	63,9	7,5	50,0	-	-
2	27,09	6,68	66,23	-	-	-	8,0
3	27,9	7,1	65,0	-	-	17,0	-
MBBA	-				35,5		

Tabela 3.1 : Composição das misturas liotrópicas (em % peso) e temperaturas de transição

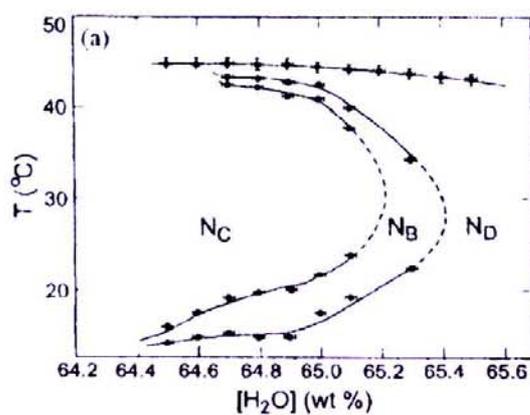


Figura 3.10 : Diagrama de fases<sup>19</sup>. Mistura liotrópica (KL/DeOH/H<sub>2</sub>O)

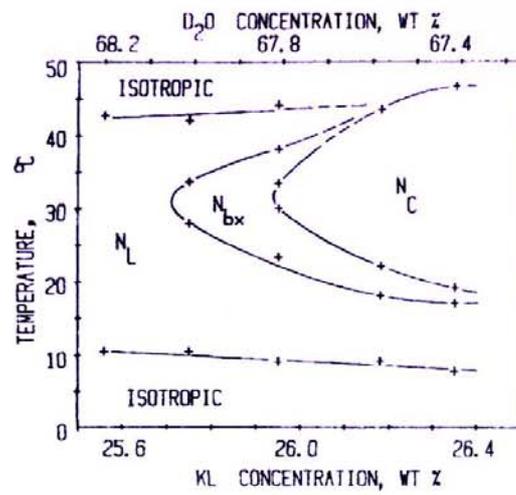


Figura 3.11: Diagrama de fases<sup>10</sup>. Mistura (KL/DcOH/D<sub>2</sub>O), neste diagrama N<sub>L</sub> corresponde a N<sub>d</sub>.

## Capítulo 4

### ***Resultados Experimentais e Discussão***

No presente capítulo apresentamos e discutimos os resultados experimentais obtidos a partir de medidas de densidades, coeficiente de expansão térmico, índice de refração e birrefringência óptica em amostras líquido-cristalinas uniaxiais e nas proximidades de suas respectivas transições de fases. Destacamos, primeiramente, o comportamento destes parâmetros nas proximidades das transições de fases isotrópica reentrante-nemática calamítica-isotrópica. Na Segunda parte, discutimos as transições de fases nemáticas uniaxiais-biaxial, com ênfase sobre o expoente crítico da densidade. Em ambos os casos, os resultados são confrontados com outros sistemas líquido-cristalinos.

#### **4.1 – Transições de fase isotrópico reentrante-nemática calamítica- isotrópico**

O estudo dos referidos parâmetros acima mencionados se reveste de importância nos sistemas líquido-cristalinos, particularmente, a densidade onde do ponto de vista termodinâmico uma descontinuidade na densidade (e como consequência no volume) é esperada numa transição de fase de primeira ordem. Enquanto que, em uma transição de fase de segunda ordem, a densidade (volume) deve mudar continuamente. Do ponto de vista experimental, medidas de calor latente, calor específico (coeficiente de expansão térmico), birrefringência óptica e anisotropia de susceptibilidade diamagnética revelam a possibilidade das transições

de fases esmética A-nemática (ou colestérica)/esmética A-esmética C serem de segunda ordem e as transições de fases para a fase isotrópica serem de primeira ordem (termotrópico). Nos sistemas liotrópicos as transições de fases nemáticas uniaxiais-biaxial são de segunda ordem e as nemáticas uniaxiais-isotrópica, fracamente, de primeira ordem.

A natureza de primeira ordem da transição de fase nemático-isotrópico (MBBA-termotrópico)<sup>25</sup> é verificada através de medidas de densidades, nas proximidades da referida transição, em função da temperatura. Esses valores são mostrados no gráfico da fig.4.1, onde se observa uma descontinuidade de  $\rho$  nas proximidades da transição.

Neste sentido, em uma transição de fase com as características acima mencionadas, o coeficiente de expansão térmico  $\beta$  (ou a capacidade calorífica  $C_p$ ) diverge na transição. O gráfico de  $\beta$  em função da temperatura (fig. 4.2) revela o referido comportamento. Comportamento similar é também observado, em sistema liotrópico, nas proximidades da transição de fase lamelar-isotrópico<sup>26</sup> (figs. 4.3 e 4.4). É oportuno ressaltar, que a fase lamelar (mistura liotrópica) é similar à fase esmética A (termotrópica). Neste sentido, os nossos resultados são consistentes com a natureza de primeira ordem da transição lamelar - isotrópica.

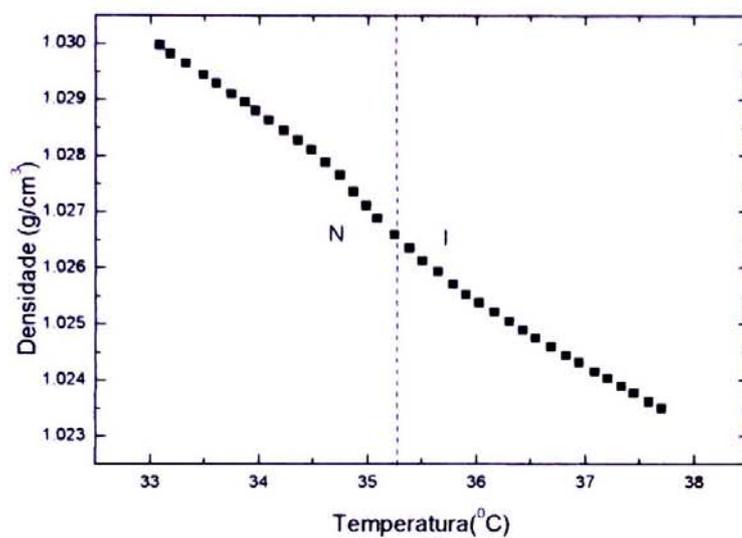


Figura 4.1: densidade em função da temperatura amostra MBBA.

Temperatura(°C)	Densidade(g/cm <sup>3</sup> )
34,09	1,02863
34,23	1,02845
34,36	1,02827
34,48	1,02810
34,61	1,02787
34,75	1,02765
34,87	1,02735
34,99	1,02710
35,09	1,02687
35,25	1,02658
35,39	1,02635
35,51	1,02613
35,65	1,02592
35,79	1,02570
35,91	1,02552
36,03	1,02537

Tabela 4.1 : Valores da densidade em função da temperatura para amostra MBBA.

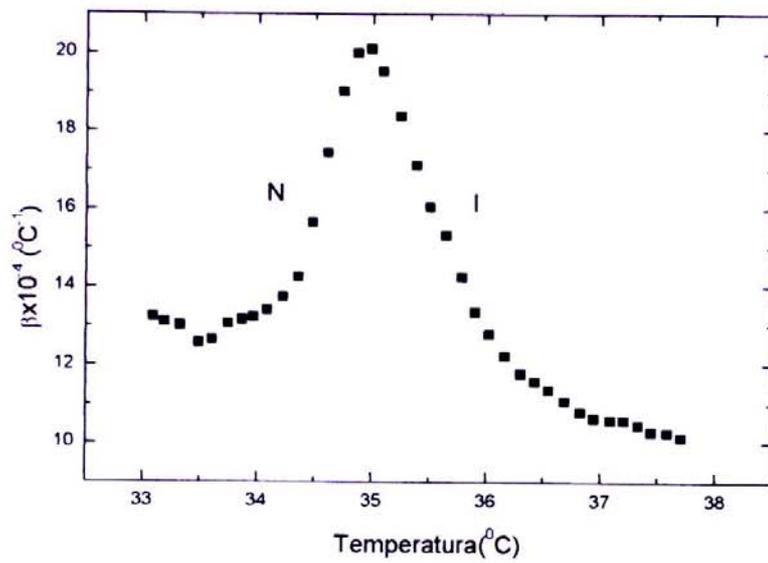


Figura 4.2: Coeficiente de expansão térmico em função da temperatura para amostra MBBA.

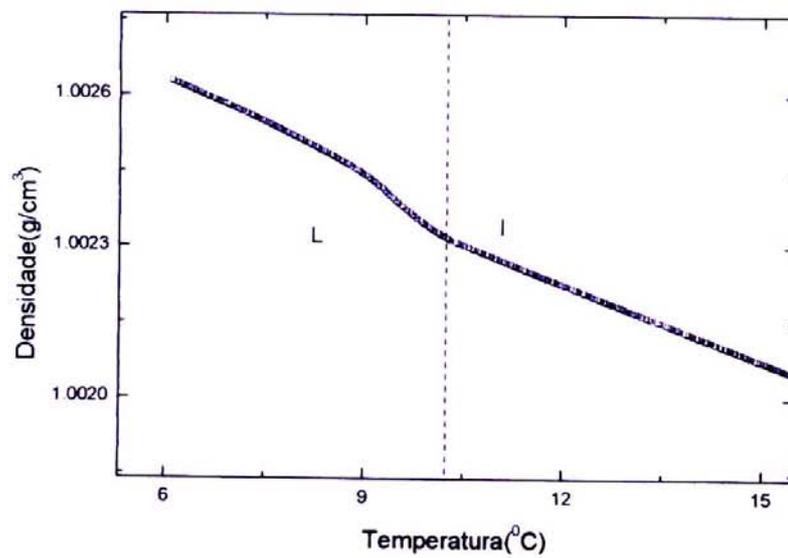


Figura 4.3: Densidade em função da temperatura amostra 2.

Temperatura(°C)	Densidade(g/cm <sup>3</sup> )
9,09	1,00244
9,07	1,00244
9,05	1,00244
9,03	1,00244
8,99	1,00244
8,97	1,00245
8,95	1,00245
8,93	1,00245
8,91	1,00245
8,89	1,00245
8,85	1,00246
8,83	1,00246
8,81	1,00246
8,79	1,00246
8,77	1,00246
8,75	1,00246
8,71	1,00247
8,69	1,00247

Tabela 4.2: Valores da densidade em função da temperatura em função para amostra2.

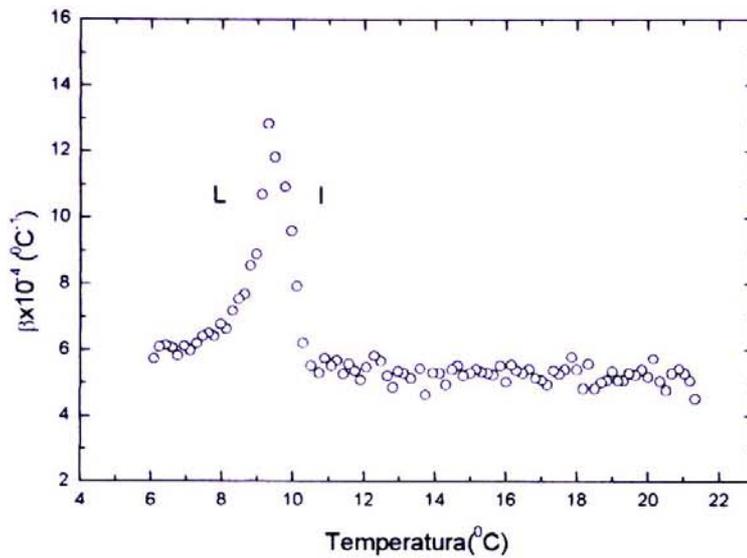


Figura 4.4. Coeficiente de expansão térmico em função da temperatura, amostra 2.

Para investigar a natureza da transição de fase nemática calamítica ( $N_C$ )-isotrópico, determinamos a densidade em função da temperatura nas proximidades da referida transição. Para tal finalidade, consideramos a mistura liotrópica KL/DeOH/H<sub>2</sub>O (ver. Cap.3). A fig. 4.5 mostra o comportamento de  $\rho$  em função da temperatura. Note que a variação de densidade na transição é muito menor quando comparado com o gráfico da fig.4.1 (nemático termotrópico). Este fato também é evidente no comportamento do coeficiente de expansão térmico (fig.4.6) e consistente com a natureza de uma transição de fase "fracamente" de primeira ordem.

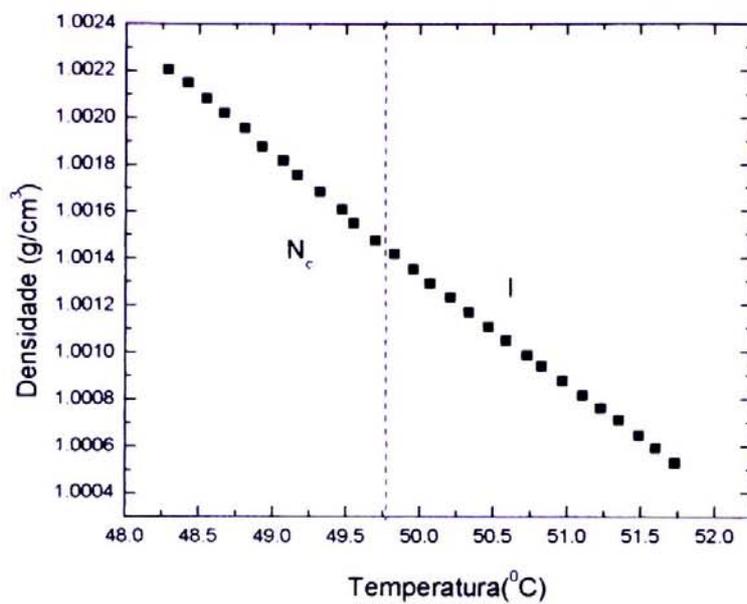


Figura 4.5: Densidade em função da temperatura para amostra I.

Temperatura(°C)	Densidade(g/cm <sup>3</sup> )
49,07	1,00181
49,17	1,00175
49,32	1,00168
49,47	1,00161
49,55	1,00155
49,70	1,00147
49,83	1,00142
49,95	1,00135
50,07	1,00129
50,21	1,00123
50,33	1,00117
50,47	1,00111
50,59	1,00105
50,73	1,00099
50,83	1,00094

Tabela 4.3: Valores da densidade em função da temperatura para amostra I.

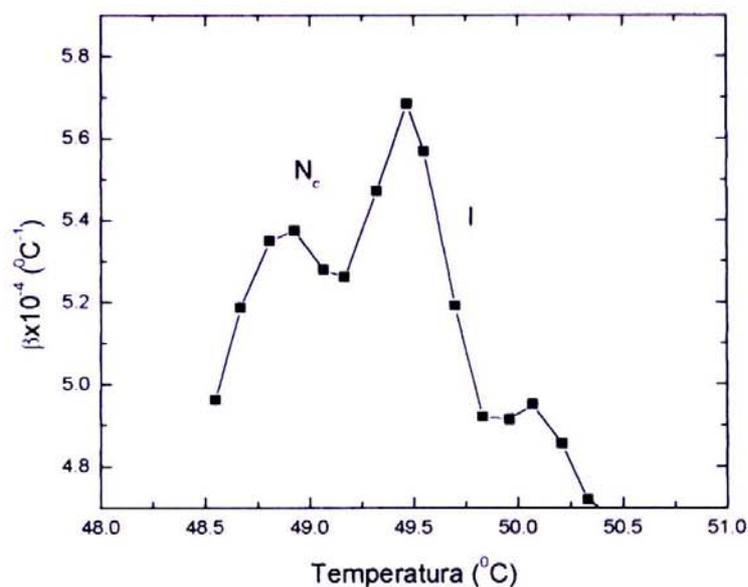


Figura 4.6: Coeficiente de expansão térmico da amostra 1.

A transição de fase isotrópica reentrante-nemática calamítica é investigada, a seguir do ponto de vista experimental, via medidas de densidade (coeficiente de expansão térmico) e birrefringência óptica (índice de refração). Os valores de densidade e coeficiente de expansão térmico em função da temperatura nas proximidades da transição de fase isotrópico- $N_C$  são indicados nas figs. 4.7 e 4.8, respectivamente. A natureza da referida transição é similar à transição de fase  $N_C$ -isotrópico.

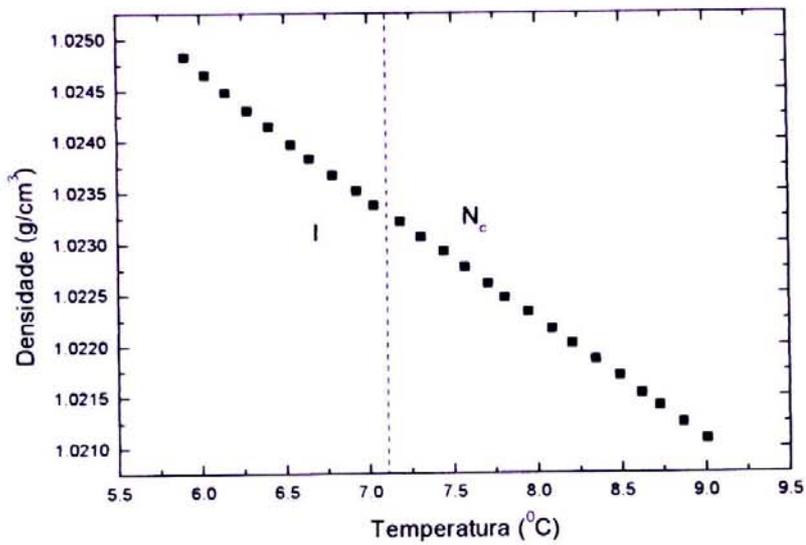


Figura 4.7: Densidade em função da temperatura para a amostra 1.

Temperatura(°C)	Densidade(g/cm <sup>3</sup> )
6,79	1,02366
6,93	1,02351
7,03	1,02337
7,19	1,02321
7,31	1,02306
7,44	1,02291
7,57	1,02276
7,71	1,02260
7,81	1,02246
7,95	1,02232
8,09	1,02215
8,21	1,02201
8,35	1,02185
8,49	1,02169
8,62	1,02152

Tabela 4.4: Valores da densidade em função da temperatura para amostra 1.

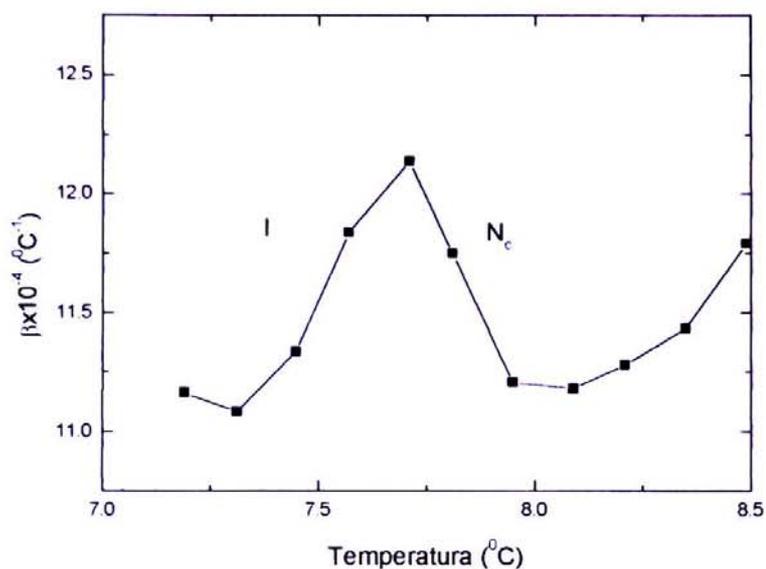


Figura 4.8: Coeficiente de expansão de térmico. Amostra I

Utilizamos a técnica da microscopia óptica de luz polarizada com compensador de Berek (descrita na secção 3.4), para determinar o comportamento de birrefringência óptica ( $\Delta n$ ) em função da temperatura no domínio da mesofase  $N_C$  e nas proximidades da transição de fase isotrópico reentrante- $N_C$ . A medida é feita a partir da diferença de percurso óptico, com o referido compensador, posicionando adequadamente o diretor da amostra nemática  $N_C$ , colocada sobre a platina do microscópio, de modo que a direção do diretor seja paralela (ou perpendicular) à direção do eixo do compensador. A posição angular do eixo do compensador está relacionada à diferença de percurso óptico, produzida pelo diretor da mesofase, e conseqüentemente à birrefringência óptica da amostra.

Nessa medida, a amostra nemática é encapsulada em "microslides" de espessura  $100 \mu\text{m}$ ., e inicialmente orientada com o diretor  $\mathbf{n}$  paralelo ao eixo  $x$  (geometria planar fig. 3.8), através de um campo magnético  $H \sim 10 \text{ kG}$ , durante

aproximadamente 4 horas à temperatura ambiente. Em seguida, na ausência do referido campo,  $\Delta n$  é medida. Estes resultados estão indicados na fig.4.7, onde se observa um comportamento típico de  $\Delta n$ , para a fase nemática calamítica situada no diagrama de fase entre as duas fases isotrópicas.

Entretanto,  $\Delta n = n_e - n_o$  informa somente a diferença entre os índices de refração ordinário ( $n_o$ )/extraordinário( $n_e$ ) e se anula na fase isotrópica. Com a finalidade de investigar o comportamento dos referidos parâmetros nas proximidades da transição de fase isotrópica reentrante- $N_C$ -isotrópica, determinamos diretamente, via refratômetro de Abbe<sup>15</sup> (descrita na secção 3.5), o índice de refração nas proximidades das transições de fases: isotrópica- $N_C$  e  $N_C$ -isotrópica, na fase isotrópica. Para tal finalidade, as amostras foram acondicionadas em capilares planos, sem orientação de campo externo, e acopladas à superfície do porta amostras do refratômetro por meio de um acoplador óptico (Bálsamo do Canada,  $n = 1,530$ ). Esses valores estão indicados na tabela 4.5. Os índices de refração, ordinário, extraordinário e médio ( $\langle n \rangle$ ) são relacionados por:

$$\langle n^2 \rangle = (n_o^2 + 2n_e^2)/3, \quad (4.1)$$

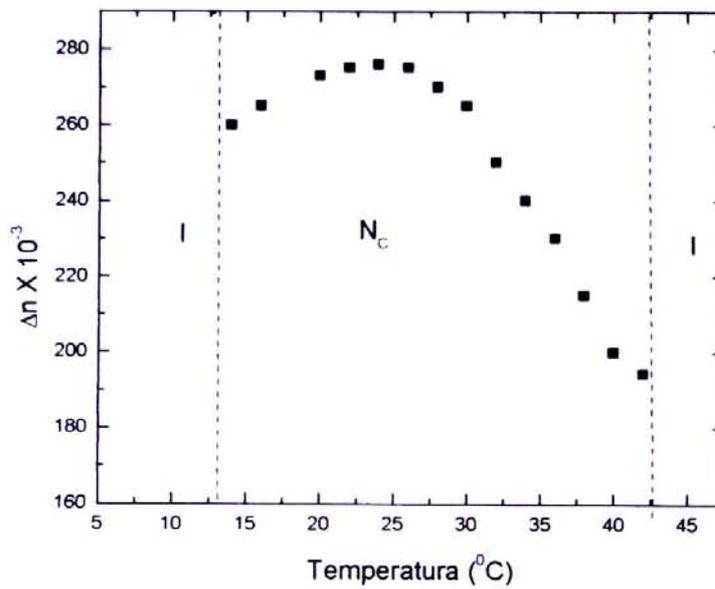


Figura 4.9. Comportamento de  $\Delta n$  no domínio da fase  $N_c$ . Amostra 1

Temperatura (°C)	Índice de refração
5,2	1,3845
5,8	1,3831
6,6	1,3823
24,0	1,3804*
45,5	1,3782*
50,2	1,3766
51,5	1,3760
52,9	1,3754

Tabela 4.5: Índices de refração versus temperatura. Fase isotrópica.

\*índice de refração efetivo – Fase  $N_c$

onde  $\langle n^2 \rangle = n_{\text{ISO}}^2$  (fase isotrópica). Os valores dos índices de refração ordinário/extraordinário em função da temperatura, no domínio da fase  $N_C$ , podem ser obtidos via,  $\Delta n$  (fig. 4.9), índice de refração (tab.4.5) e eq.(4.1). Note que, os valores de  $\Delta n$  são maiores nas proximidades da transição de fase isotrópica- $N_C$  quando comparado à transição de fase  $N_C$ -isotrópica (fig.4.7). Isto é observado, também, para os valores dos índices de refração obtidos, nas proximidades das referidas transições, nas fases isotrópicas (tab.4.5).

O sinal da birrefringência óptica reflete, fundamentalmente, as simetrias da micela. A birrefringência óptica ( $\Delta n$ ) é negativa (positiva) em uma fase  $N_C$  (nemática discótica - $N_d$ ). Os nossos resultados experimentais mostram valores diferentes para a densidade, coeficiente de expansão térmico e birrefringência óptica nas proximidades das transições de fases isotrópica- $N_C$  e  $N_C$ -isotrópica, respectivamente. Por outro lado, tem sido observado no domínio da transição de fase isotrópica reentrante- $N_d$ , via experimento de difração<sup>27</sup> de raios X, que a anisotropia de forma da micela varia de modo proporcional ao parâmetro de ordem microscópico ( $S$ ). Vimos na secção (2.1) que o parâmetro de ordem tensorial ( $Q_{\alpha\beta}$ ) se relaciona diretamente com a anisotropia de susceptibilidade óptica ( $\varepsilon$ ) e de forma aproximada,  $\Delta n \sim S$ . Neste sentido, os nossos dados indicam a possibilidade da existência de uma configuração micelar diferente nas proximidades entre as interfaces isotrópica- $N_C$ / $N_C$ -isotrópica, respectivamente.

## 4.2 – Transição de fase nemática discótica-nemática biaxial

Na década de 80, com a descoberta da fase nemática biaxial<sup>10</sup> (mistura liotrópica constituída de surfactante, álcool e  $D^2O$ ), situada originalmente entre as duas nemáticas uniaxiais — nemática discótica- $N_d$  — nemática biaxial- $N_B$  — nemática calamítica- $N_C$ , a pesquisa em cristais líquidos ganha um novo impulso. Em seguida novos diagramas de fases foram investigados e diversos pesquisadores

contribuíram na caracterização e identificação de novas mesofases liotrópicas. Para isso, utilizaram diferentes técnicas experimentais a saber: conoscopia óptica, conoscopia a laser, difração de raios X, espalhamento de neutrons, entre outras.

Antes de ser efetuado o estudo de densidades nas proximidades das transições de fases nemáticas uniaxiais-biaxial, medimos  $\Delta n$  em função da temperatura. A medida de birrefringência óptica, tem como ponto fundamental a obtenção de um "monocristal líquido" orientado com o diretor no caso das fases uniaxiais, ou os diretores no caso da fase biaxial, segundo eixos conveniente. As temperaturas de transição das amostras foram determinadas a partir da observação das texturas (fases nemáticas uniaxiais) e principalmente através da medida de birrefringência utilizando o compensador de Berek. Sendo que na fase biaxial os índices de refração estão associados aos três eixos de simetria<sup>11</sup> (fig.3.7) da mesma onde as birrefringências serão dadas por:  $\Delta n_{32} = n_2 - n_3$  e  $\Delta n_{21} = n_1 - n_2$ , e não são nulas. Nas fases uniaxiais uma delas se anula, onde  $\Delta n_{21} \neq (=) 0$  para a fase  $N_C(N_d)$ . No gráfico da fig.4.9, apresentamos o comportamento de  $\Delta n$  para uma amostra liotrópica (KL/DeOH/H<sub>2</sub>O), onde se observa um comportamento típico de  $\Delta n$  para as fases nemáticas uniaxiais e biaxial. A birrefringência é nula na fase  $N_d$  e a partir de 17.5<sup>0</sup>C, onde ocorre a transição para a fase  $N_B$  e em torno de 23<sup>0</sup>C a transição<sup>27</sup>  $N_B$  para  $N_C$ .

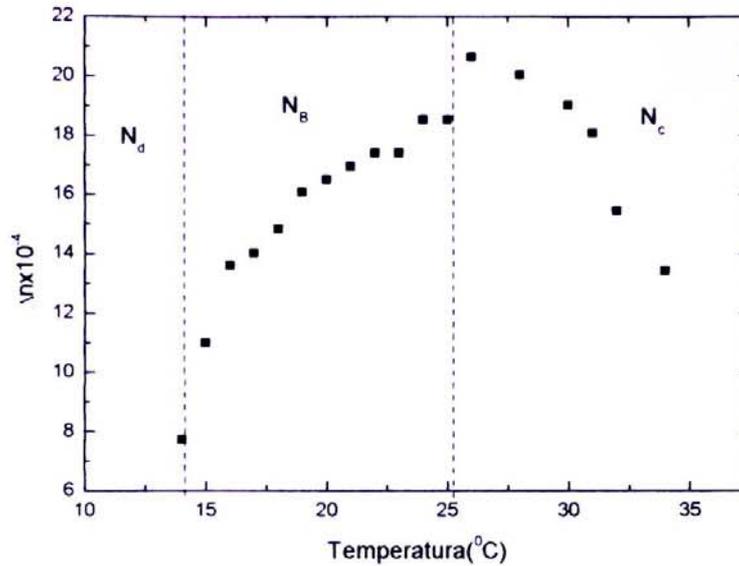


Figura 4.10: Comportamento de  $\Delta n$  em função da temperatura. Amostra 3

Em seguida, utilizando o mesmo procedimento descrito anteriormente, determinamos a densidade nas proximidades da transição de fase  $N_d-N_B$ . Estes resultados estão indicados na fig. 4.11, onde se observa uma "ligeira" variação no comportamento da densidade nas proximidades da referida transição, evidenciando características de uma transição de fase de segunda ordem. A partir desses valores experimentais, investigamos também o expoente que reflete o andamento da densidade com relação à densidade na transição de fase  $N_d-N_B$ . Para tal finalidade, mostramos na fig.4.12 o gráfico — di-log —, ou seja  $\ln(\Delta\rho)$  versus  $\ln(T-T_C)/T_C$ , onde  $T_C$  é a temperatura de transição de fase nemática discótica-nemática biaxial. De acordo com o procedimento para a lei de potência descrito na ref.[28], encontramos o expoente  $\alpha = 0,14$ .

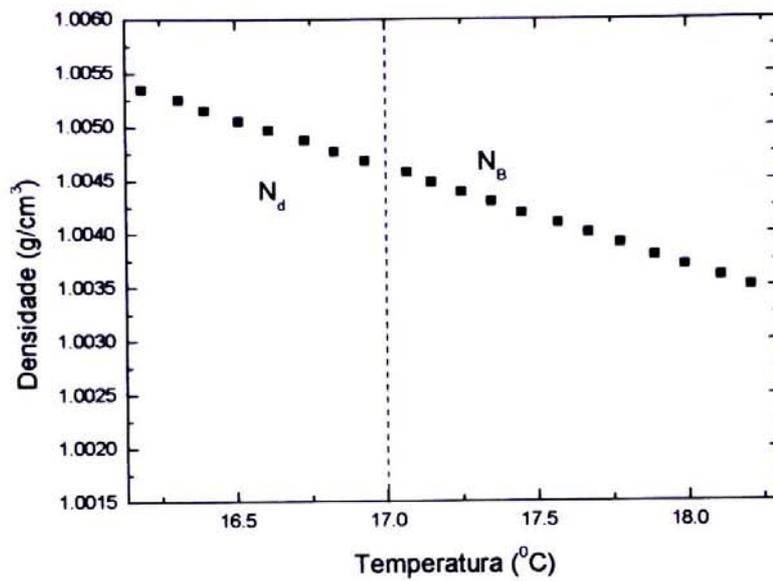


Figura 4.11: Densidade em função da temperatura. Amostra 3.

Temperatura(°C)	Densidade(g/cm <sup>3</sup> )
17,99	1,00370
17,89	1,00379
17,77	1,00390
17,67	1,00399
17,57	1,00409
17,45	1,00418
17,35	1,00429
17,25	1,00438
17,15	1,00447
17,07	1,00456
16,93	1,00467
16,82	1,00476
16,73	1,00486
16,61	1,00496
16,51	1,00505
16,39	1,00515
16,31	1,00525
16,19	1,00535

Tabela 4.6 : valores da densidade em função da temperatura para amostra 3.

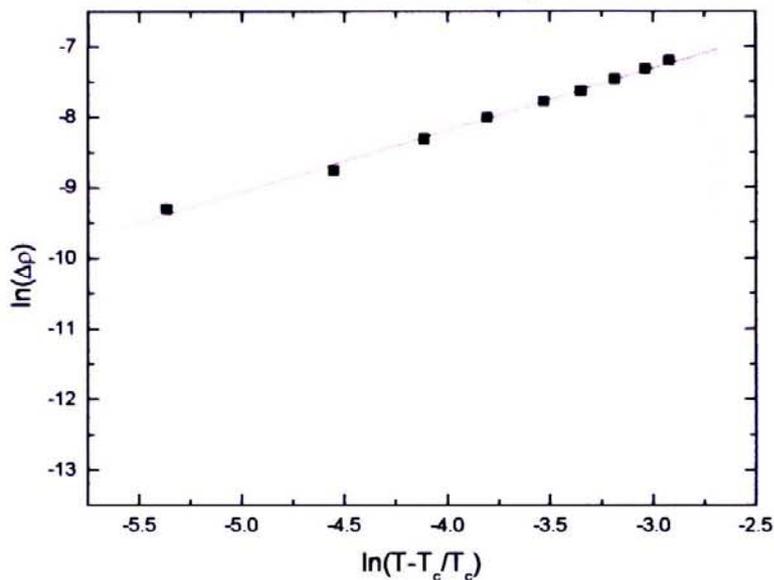


Figura 4.12: Expoente da densidade. Transição de fase  $N_d - N_B$ .

De uma forma geral, existem ainda poucos dados experimentais na literatura sobre esses parâmetros e, particularmente, para esta mistura liotrópica. Isto dificulta uma análise mais crítica com relação aos valores obtidos. P.Tolédano<sup>19</sup> e colaboradores (experimento de birrefringência óptica/compensador de Berek), determinaram  $\alpha$  (com valores entre 0,2 e 0,7) para a mesma amostra liotrópica, em diferentes concentrações, nas proximidades da transição de fase  $N_d-N_B$ . Vale ressaltar que, no experimento realizado pelos referidos autores os resultados são fortemente dependentes da orientação do diretor da mesofase nemática. Este fato é ainda mais crítico nas proximidades da referida transição de fase, em estudo, nemática discótica-nemática biaxial. Por outro lado, na transição de fase  $N_B-N_C$  não observamos variação no comportamento da densidade, segundo as nossas condições experimentais.

observamos variação no comportamento da densidade, segundo as nossas condições experimentais.

Em cristal líquido termotrópico, S.Chandrasekhar<sup>28</sup> e colaboradores realizaram medidas de densidade nas proximidades da transição de fase esmético A-nemática. Esses autores encontram um expoente  $\alpha = 0,43$  referente ao andamento da densidade em relação à densidade na temperatura de transição de fase. A transição de fase<sup>29</sup> lamelar-nemática discótica, também, foi investigada via medidas densidades. O expoente  $\alpha$  (coeficiente de expansão térmico) determinado para a referida transição é aproximadamente duas vezes maior quando comparado à análoga transição de fase esmética A-nemática<sup>28</sup>.

Do ponto de vista experimental os dados até então obtidos, nos diferentes sistemas estudados, parecem indicar a não universalidade dos expoentes. Finalmente, gostaríamos de ressaltar que embora o densímetro de amostra vibrante tem sido mais indicado<sup>15,25</sup> para medidas de densidades (sistemas termotrópicos) do que os liotrópicos. Este fato, no entanto não deve alterar, significativamente, os nossos resultados experimentais.

## Capítulo 5

### **Conclusões**

Neste trabalho estudamos, num primeiro momento, a natureza da transição de fase nemática-isotrópica. Este estudo é fundamentado nas medidas de densidade e coeficiente de expansão térmico nas proximidades da referida transição de fase. Este estudo permitiu, através de uma análise detalhada dos resultados experimentais, inicialmente, em amostras nemáticas termotrópica e liotrópicas, comparar a magnitude e o comportamento dos parâmetros acima referenciados na definição de uma transição de fase de primeira ordem.

Posteriormente, considerou-se a investigação sobre a transição de fase isotrópica reentrante-nemática calamítica-isotrópica. Os resultados experimentais obtidos para a densidade, coeficiente de expansão térmico, índice de refração e birrefringência óptica se comportaram de forma diferenciada nas interfaces isotrópica-nemática calamítica e nemática calamítica-isotrópica. Assim sendo, foi possível inferir sobre a variação na anisotropia de forma micelar nas diferentes interfaces investigadas.

Foi também determinado o comportamento da densidade nas proximidades da transição de fase nemática discótica - nemática biaxial. Medidas de birrefringência óptica foram utilizadas no procedimento de caracterização da transição de fase nemática uniaxial - nemática biaxial. Este estudo possibilitou determinar, ainda, o expoente crítico  $\alpha$  da densidade na vizinhança da transição de

fase nemática discótica- nemática biaxial. Este resultado para  $\alpha$ , quando confrontado com outros valores experimentais obtidos para diferentes sistemas líquido-cristalinos sugere a idéia de não universalidade nos valores dos expoentes.

Este trabalho não se encerra aqui, ao contrário, abre uma série de perspectivas, particularmente quanto à transição de fase isotrópica reentrante-nemática calamítica-isotrópica. Neste sentido, determinar o comportamento dos índices de refração ordinário/extraordinário no domínio e nas proximidades das referidas transições de fases, pode ser interessante. Aprofundar a investigação do expoente crítico (em diferentes concentrações de misturas liotrópicas) na vizinhança das transições de fases nemática discótica - nemática biaxial - nemática calamítica, ainda estão em aberto.

## Referências Bibliográficas

1. F.Reinitzer, Mh. Chem. 9, 421 (1888).
2. O.Lehmann, Z. Phys. Chem. 4, 462 (1889).
3. G.Friedel, Annls, Phys. 18, 273 (1922).
4. H.Zocher and V.Birstein, Z. F. Physik. Chem., 142A, 113 (1929).
5. E.B.Priestley, "Introduction to liquid crystals", ed E.B.Priestley, P.J.Wojtowicz and P.Sheng, Plenum Press, New York (1979).
6. P.G. de Gennes, " The Physics of Liquid Crystals", 2<sup>nd</sup> ed., Clarendon, Oxford Press (1993).
7. B.J. Forrest and L.W. Reeves, Chem. Rev., 81, 1 (1981).
8. K.D.Lawson and T.J.Flautt, J.Amer. Chem. Soc., 89, 21 (1967).
9. F.Fujiwara, L.W.Reeves, M.Suzuki and J.A.Vanin, "Solution Chemistry of Surfactants" ed., K.L.Mittal, Plenum, N.Y. (1979).
10. L.J.Yu and A.Saupe, Phys.Rev.Lett., 45, 1000 (1980).
11. Y.Galerne and J.P.Marcerou, Phys.Rev.Lett. 51, 2109 (1983).
12. V. Tsvetkov, Acta Physico and Kin, (USSR), 16, 132 (1942).
13. W.H. de Jeu, "Physical Properties of Liquid Crystalline Materials", Gordon and Breach. (1980).
14. S, Chandrasekhar, "Liquid Crystals", Cambridge Univ. Press, Cambridge (1980).
15. A.Barbosa, tese de doutorado, UFSC, Santa Catarina (1995).
16. A.J.Palangana, Tese de doutorado, Instituto de fisica, USP (1991).
17. L.D.Landau and E.M.Lifshitz, Statistical Mechanics 2nd ed., Pergamon (1969).
18. P.G. de Gennes, Mol.Cryst. and Liq.Cryst.,12, 193 (1972).
19. L.T.Thieghi, S.M.Shibli, A.M.Figueiredo Neto, V.P.Dmitriev, and P.Tolédano, Phys.Rev.Lett. 80, 3093 (1998).

20. P.Tolédano and A.M.Figueiredo Neto, *Phys.Rev.Lett.* 73,2216 (1994).
21. E.E.Wahlstrom, “Cristalografia óptica”, Ao livro técnico S.A., Rio de Janeiro (1969).
22. R.C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 5<sup>nd</sup> ed, Chemical Rubber, Cleveland (1971).
23. S.Fontanini, tese de doutorado, Instituto de física, USP (1998).
24. F.S. Crawford, *Ondas e Oscilações. Curso de Física de Berkeley*, vol.3, ed. Edgard Blucher, SP (1973).
25. A.A.Barbosa and A.J.Palangana, *Phys.Rev.*E56, 2295 (1997).
26. P.R.G.Fernandes, tese de doutorado, Instituto de física, USP (1996).
27. Y.Galerne, A.M.Figueiredo Neto and L.Liébert, *Phys.Rev.*A31, 4047 (1985).
28. V.N.Raja, S.K. Prasad, D.S.Shankar Rao and S.Chandrasekhar, *Liq, Cryst.*,12, 239 (1992).
29. P.Photinos and A.Saupe, *J.Chem.Phys.*, 90, 5011 (1989).