



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE  
MARINGÁ  
PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA

---

Oscar Rodrigues dos Santos

**ESTUDOS DE PROPRIEDADES ÓPTICAS DE FASES  
NEMÁTICAS BIAXIAL E BIAXIAL INDUZIDA**

Orientador: Antônio José Palangana

Maringá, Dezembro 2015

OSCAR RODRIGUES DOS SANTOS

**ESTUDO DE PROPRIEDADES ÓPTICAS DE FASES  
NEMÁTICAS BIAXIAL E BIAXIAL INDUZIDA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação  
em Física da Universidade Estadual de Maringá  
como requisito parcial para obtenção do título de  
Doutor em Física.

Orientador: Dr. Antônio José Palangana

Co-orientador: Dr. Newller M. Kimura

**MARINGÁ**

**2015**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**  
**(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)**

S237e Santos, Oscar Rodrigues dos  
Estudo de propriedades ópticas de fases nemáticas biaxial e biaxial induzida / Oscar Rodrigues dos Santos. -- Maringá, 2015.  
132 f. : il. color., figs., tab.

Orientador: Prof. Dr. Antônio José Palangana.  
Coorientador: Prof. Dr. Newller M. Kimura.  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Física, 2015.

1. Fase nemática biaxial. 2. Cristais líquidos - Gradiente térmico. 3. Conoscopia óptica. I. Palangana, Antônio José, orient. II. Kimura, Newller M., coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDD 23.ed. 530.429

AMMA-003055

OSCAR RODRIGUES DOS SANTOS

**ESTUDO DE PROPRIEDADES ÓPTICAS DE FASES  
NEMÁTICAS BIAXIAL E BIAXIAL INDUZIDA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dr. Antônio José Palangana  
UEM – Maringá – PR

---

Prof. Dr. Newller Marcelo Kimura  
UEM – Maringá – PR

---

Prof. Dr. Wilson Ricardo Weinand  
UEM – Maringá – PR

---

Prof. Dra. Hercilia Alves Pereira  
UFPR – Jandaia do Sul – PR

---

Prof. Dr. David da Silva Simeão  
UTFPR – Londrina – PR

Maringá, 16 de dezembro de 2015.

---

Dedico este trabalho, a minha esposa Cleonice Dias de Carvalho dos Santos e ao meu enteadado e grande amigo, Sérgio Antônio M. Junior.

---

# AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos:

- Primeiramente, ao **Prof. Dr. Antonio José Palangana**, pela orientação do trabalho, pela confiança depositada em mim, por encorajar-me a encarar novos desafios, bem como todo conhecimento transmitido nestes anos.
- Ao grande amigo **Prof. Dr. Wladimir Sérgio Braga**, pelos conhecimentos trocados e na colaboração para realizar os experimentos.
- A minha **família**, por renunciar minha presença muitas vezes em momentos difíceis.
- Aos meus pais **Gentílio** e **Luzia**, por todo carinho, apoio e incentivo que me foram transmitidos durante toda minha vida.
- Ao meu grande irmão **Renato R. dos Santos**, quem iniciou nossa jornada acadêmica, o que me permitiu chegar tão longe.
- Ao **Prof. Dr. Newller Marcelo Kimura**, por toda ajuda na criação de programas de aquisição de dados, no laboratório de cristais líquidos da UEM, e pelos conhecimentos trocados.
- Ao **Prof. Dr. Manoel Simões**, por todo conhecimento que me foram transmitidos.

- Ao **Prof. Dr. Danilo Degan Lüders**, pelo suporte e manutenção dos equipamentos, auxílio em diversas medidas, assim como na síntese do Laurato de Potássio.
- Ao **Prof. Dr. Wellington José Corrêa**, pelo auxílio na utilização do programa *TeXstudio*.
- A **Profa. Dr. Lia Q. Amaral**, pelo trabalho, em colaboração, realizado.
- A todos os companheiros do Laboratório de Cristais Líquidos da UEM, em especial ao **Prof. Dr. Anderson Reginaldo Sampaio**, pela ajuda nas medidas realizadas.
- Aos membros (**Jurandir e Marcio**) da oficina mecânica, do Departamento de Física da UEM, pela fabricação das peças utilizadas no trabalho.
- A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização do trabalho.

---

“O mistério da vida me causa a mais forte emoção. É o sentimento que suscita a beleza e a verdade, cria a arte e a ciência. Se alguém não conhece esta sensação ou não pode mais experimentar espanto ou surpresa, já é um morto-vivo e seus olhos se cegaram.”

**EINSTEIN A.**

---

## RESUMO

SANTOS, O. R.. Estudo de propriedades ópticas de fases nemáticas biaxial e biaxial induzida. 133 f. Tese – Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2015.

Neste trabalho, investigamos a sequência de fases  $N_D - (N_C + N_D) - N_C$ , prevista no diagrama, proposto por Quist, para uma mistura de dodecíl sulfato de sódio (*SDS*), decanol (*DeOH*) e água pesada ( $D_2O$ ). Além disso, abordamos uma transição direta entre as fases nemáticas discótica ( $N_D$ ) e calamítica ( $N_C$ ), sem a fase nemática biaxial ( $N_B$ ); entre elas, foi reportada na literatura, para uma mistura de decíl sulfato de sódio (*NaDS*), *DeOH* e  $D_2O$ . Ademais, mostramos a ocorrência de uma fase biaxial  $N_B$ , não reportada na literatura, tanto na linha do diagrama, proposto por Quist, quanto no diagrama proposto por Saupe. Para tanto, utilizamos as técnicas experimentais: microscopia óptica de luz polarizada, processamento digital de imagens e conosopia óptica. Em outro momento, estudamos as transições de fases  $N_C - N_B - N_D$ , por meio de medidas de índices de refração, birrefringência óptica e processamento digital de imagens. Esta sequência de fases foi caracterizada, do ponto vista da óptica linear, fundamentada nos dados de índices de refração. Por fim, a partir de uma fase nemática uniaxial discótica, provocamos a indução de uma fase nemática biaxial por fluxo de matéria e expansão térmica, em duas misturas. Esse efeito produziu uma reorientação micelar, que gerou imagens conoscópicas similares aquelas atribuídas à fase nemática biaxial e, assim, comparamos os resultados com a fase  $N_B$ , reportada na literatura.

**Palavras-chave:** fase nemática biaxial, gradiente térmico e conosopia óptica.

---

# ABSTRACT

SANTOS, O. R.. Optical study of biaxial phases and induced biaxial. 133 f. Tese – Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 2015.

In this study we investigated the phase of sequence  $N_D - (N_C + N_D) - N_C$  foreseen in the phase diagram proposed by Quist to a mixture of sodium dodecyl sulphate (*SDS*), decanol (*DeOH*) heavy water ( $D_2O$ ). Furthermore, we addressed a direct transition between discotic  $N_D$  and calamitic  $N_C$  nematic phases, without the biaxial nematic phase  $N_B$ ; between them, it was also reported in the literature from the mixture of sodium decyl sulfate (*NaDS*), *DeOH* and  $D_2O$ . We also show the existence of a biaxial phase  $N_B$  unreported in the literature, in a line of the diagram proposed by Quist as in the diagram proposed by Saupe. Thus, we used experimental techniques: optical microscopy, polarized light, digital image processing and optical conoscopy. In another moment, we studied the transitions phase  $N_C - N_B - N_D$  by refractive index measurements, optical birefringence and digital image processing. This phase sequence was characterized from the point of view linear optics, based on the refractive index data. Finally, from a uniaxial discotic nematic phase, we provoked a induction in a biaxial nematic phase by material flow and thermal expansion in two mixtures. This effect produced a micellar reorientation which produced images similar to those assigned conoscopics biaxial nematic phase, and compared the results with the phase  $N_B$  reported in the literature.

**Keywords:** biaxial nematic phase, thermal gradient and optical conoscopy.

---

## LISTA DE FIGURAS

- 1.1 Friedrich Reinitzer e Otto Lehmann . . . . . p. 18
- 1.2 Reprodução da experiência de Reinitzer . . . . . p. 19
- 1.3 Modelos microscópicos das orientações. (a) Sólido cristalino. (b) Cristal líquido. (c) Líquido isotrópico. . . . . p. 20
- 1.4 (a) Representação esquemática do arranjo molecular em cristais líquidos na fase nemática composta por moléculas alongadas. (b) Estrutura molecular do pentil-ciano-bifenil (*5CB*). . . . . p. 21
- 1.5 Compostos discóticos e suas mesofases: (a) Fase nemática discótica. (b) Fase colunar. (c) Molécula achatada ou em forma de disco . . . . . p. 21
- 1.6 Representação esquemática de um cristal líquido esmétrico: Esmético A e esmétrico C, respectivamente . . . . . p. 22
- 1.7 Representação do arranjo molecular em uma mesofase colestérica (a) em *3D*. (b) apresentando mudança (rotação) na direção do diretor . . . . . p. 23
- 1.8 Representação de moléculas anfifílicas solúveis em água com formação de micelas . . . . . p. 24
- 1.9 Estruturas das micelas cilíndricas e discóticas . . . . . p. 25
- 1.10 Representação esquemática de uma fase lamelar, mostrando os agregados de moléculas anfifílicas . . . . . p. 26

1.11	Diagrama esquemático da ordem molecular da fase Nemática Uniaxial: (a) moléculas em formato cilíndrico e (b) moléculas em formato discóticos.	p. 27
1.12	Imagem conoscópica da transição $N_D \leftrightarrow N_B$ obtidas por Saupe . . . . .	p. 28
1.13	Diagrama esquemático da ordem molecular da fase Nemática Biaxial . . .	p. 28
1.14	Imagens conoscópicas: (a) fase nemática e (b) fase esmética C. . . . .	p. 29
2.1	Orientação molecular . . . . .	p. 34
2.2	Parâmetro de ordem . . . . .	p. 35
2.3	Indicatriz óptica uniaxial . . . . .	p. 42
2.4	Indicatriz óptica biaxial: (a) positiva e (b) negativa . . . . .	p. 43
2.5	Indicatriz óptica uniaxial: (a) opticamente positiva e (b) opticamente negativa . . . . .	p. 44
2.6	Reconstrução do perfil do diretor quando sofre um fluxo térmico. . . . .	p. 49
2.7	Espaço de fase. . . . .	p. 53
2.8	Parâmetros de ordem $\lambda_1$ e $\lambda_2$ <i>versus</i> temperatura. . . . .	p. 56
2.9	Espaço de fase . . . . .	p. 57
2.10	Parâmetros de ordem $\lambda_1$ e $\lambda_2$ <i>versus</i> temperatura. . . . .	p. 58
2.11	Espaço de fase. . . . .	p. 58
2.12	Parâmetro de ordem $\lambda_1$ em função da temperatura. . . . .	p. 59
2.13	Parâmetro de ordem $\lambda_2$ , em função da temperatura. . . . .	p. 60
2.14	Espaço de fase. . . . .	p. 60
3.1	Miscoscópio óptico. . . . .	p. 63
3.2	Desenho esquemático do Microscópio óptico de luz polarizada . . . . .	p. 63
3.3	Banho térmico utilizado no controle térmico das amostras. . . . .	p. 64
3.4	Porta amostras em presença de campo magnético. . . . .	p. 65
3.5	(a) Arranjo experimental para a medida da birrefringência da amostra no microscópio óptico de luz polarizada. (b) posição do compensador em relação ao eixo óptico da amostra . . . . .	p. 66

3.6	(a) Detalhes das franjas de interferência observadas no microscópio. (b) Compensador de Berek conectado ao microscópio. . . . .	p. 67
3.7	Processamento de imagens . . . . .	p. 68
3.8	Histograma característico de uma imagem monocromática vermelha . . .	p. 69
3.9	Refratômetro de Abbe. . . . .	p. 70
3.10	(a) Arranjo experimental do refratômetro de <i>Abbe</i> e seus elementos principais; (b) princípio de funcionamento do refratômetro de <i>Abbe</i> ; (c) cubeta plana utilizada como porta amostras . . . . .	p. 71
3.11	Desenho esquemático do comportamento dos raios de luz ao atravessar a amostra: (a) em um microscópio óptico de luz polarizada e (b) em um conoscópio óptico. . . . .	p. 72
3.12	Figura de interferência no plano focal superior da objetiva. . . . .	p. 73
3.13	(a) Desenho esquemático da imagem conoscópica na fase $N_C$ ; (b) abertura das isóginas com um pequeno ângulo de giro $\theta$ ( $\sim 5^\circ$ ) da platina; (c) sinal óptico da fase uniaxial negativa com a indicação da direção de inserção da placa de gipso e (d) imagem da fase $N_C$ . . . . .	p. 74
3.14	(a) Desenho esquemático da imagem conoscópica na fase $N_D$ , (b) sinal óptico da fase uniaxial positiva, (c) imagem conoscópica da fase $N_D$ e (d) Sinal óptico da fase $N_D$ . . . . .	p. 75
3.15	Imagens conoscópicas e sinais ópticos de um cristal biaxial . . . . .	p. 76
3.16	Diagrama de fases de Quist com setas indicando as regiões estudadas. . .	p. 77
3.17	Diagrama original proposto por Saupe na década de 1980. . . . .	p. 78
3.18	Diagrama de fases da mistura ( $K_2SO_4$ ), $KL$ , $DeOH$ e $H_2O$ . . . . .	p. 78
3.19	Diagrama de fases contendo o sistema $NaDS$ com uma linha pontilhada indicando a região estudada . . . . .	p. 79
4.1	Imagens conoscópicas da fase biaxial $N_B$ , $T = 23^\circ C$ : (a) platina do microscópio a $0^\circ$ , (b) platina a $45^\circ$ e (c) sinal óptico positivo . . . . .	p. 82
4.2	Textura nemática liotrópica: (a) fase biaxial $N_B$ e (b) mistura ( $N_D + N_C$ ) .	p. 83

- 4.3 Evolução temporal da mistura ( $N_D + N_C$ ): à 0 h (a) platina na posição de  $0^0$  e (b) platina na posição de  $45^0$ . Após 10 h (c) platina na posição de  $0^0$  e (d) platina na posição de  $45^0$  . . . . . p. 84
- 4.4 Textura da fase nemática  $N_C$ : (a)  $T = 22^0C$ , (b)  $T = 25^0C$ , (c)  $T = 30^0C$  e (d)  $T = 35^0C$  . . . . . p. 84
- 4.5 Imagens conoscópicas da fase  $N_C$ ,  $T = 30^0C$ , considerando o giro da platina as imagens estão à: (a)  $0^0$ , (b)  $1^0$ , (c)  $2^0$ , (d)  $3^0$ , (e)  $4^0$  e (f)  $5^0$  . p. 85
- 4.6 Texturas Nemáticas: (a) Fase  $N_D - 25^0C$ , (b) transição  $N_D - N_B$  fase -  $29,5^0C$  (c) fase  $N_B - 31^0C$  (d) coexistência de fases ( $N_C + N_D$ ) -  $34^0C$  (e) fase  $N_C - 39^0C$  (f) ( $N_C + L$ ) -  $45^0C$  . . . . . p. 87
- 4.7 Desvio quadrático médio  $\sigma$  para a mistura  $M_w = 32$  versus temperatura, na parte inferior do gráfico e versus tempo, na parte superior. . . . . p. 88
- 4.8 Imagens conoscópicas das fases nemáticas. (a)  $N_D$  (nemático discótica) a  $25^0C$ ; (b)  $N_B$  (nemática biaxial) a  $30,5^0C$  (sem placa de gipso); (c)  $N_B$  (nemática biaxial positiva, com placa de gipso) a  $30,5^0C$ ; e (d) a  $31,5^0C$  p. 89
- 4.9 Região de coexistência com temperatura fixa  $T = 33,5^0C$ : (a) e (b), após 5 h; (a) com placa de gipso mostrando regiões com diferentes sinais ópticos, mostrados com ampliação local. (b) sem a placa de gipso (c) e (d) após 10 h; (c) com a platina girada de  $45^0$ ; e (d) com a platina em  $0^0$  p. 90
- 4.10 Adaptação do diagrama de Quist [1] com temperatura em função da razão molar  $M_w = D_2O/SDS$ . A estrela indica a região da nova fase  $N_B$ . . p. 91
- 4.11 Texturas nemáticas: (a) Fase  $N_D - 20,5^0C$ , (b) transição  $N_D - N_B$  fase -  $21,1^0C$  (c) fase  $N_B - 21,4^0C$  e (d) fase  $N_C - 22^0C$  . . . . . p. 92
- 4.12 Desvio quadrático médio  $\sigma$  versus temperatura . . . . . p. 93
- 4.13 Imagens conoscópicas das fases nemática: (a)  $N_D - T = 20,0^0C$ , (b) transição  $N_D \rightarrow N_B - T = 21,1^0C$ , (c)  $N_B - T = 21,4^0C$ , (d)  $N_B - T = 21,7^0C$ , (e)  $N_B - T = 21,8^0C$  e (f)  $N_C - T = 22,0^0C$  . . . . . p. 94
- 4.14 Imagem conoscópica da fase  $N_B$ : (a) sem placa de gipso e (b) com placa de gipso. . . . . p. 95
- 4.15 Texturas schlieren de fases nemáticas . . . . . p. 96
- 4.16 Desvio quadrático médio ( $\sigma$ ) versus temperatura. . . . . p. 97

4.17	Índice de refração <i>versus</i> temperatura para a sequência de fases $N_C - N_B - N_D$ . . . . .	p. 98
4.18	Invariante $\sigma_3$ , em função da temperatura. . . . .	p. 100
4.19	Birrefringência em função da temperatura. . . . .	p. 101
4.20	Orientação micelar . . . . .	p. 102
4.21	Dispositivo de acoplamento térmico: (a) Detalhe mostrando a entrada e saída de fluido com diferentes temperaturas; (b) Ampliação do porta amostra, com seta indicando detalhe da posição do capilar . . . . .	p. 103
4.22	Textura nemática da mistura de $KL/DeOH/D_2O$ : (a) Fase nemática discótica $N_D$ , (b) Estado transiente; e (c) fase $N_D$ . Textura nemática da mistura de $K_2SO_4/KL/DeOH/H_2O$ ; (d) Fase nemática discótica $N_D$ ; (e) Estado transiente e (f) fase $N_D$ . . . . .	p. 104
4.23	Textura da fase termotrópica com uma taxa de resfriamento de $30\ ^\circ C/min$ : (a) Fase nemática discótica $N_D$ ; (b) Estado transiente; e (c) fase $N_D$ . . . . .	p. 104
4.24	Desvio quadrático médio $\sigma$ para a mistura $KL/DeOH/D_2O$ <i>versus</i> tempo p.	105
4.25	Transmitância <i>versus</i> tempo. Fase nemática termotrópica. . . . .	p. 106
4.26	Transmitância da fase nemática para a mistura $KL/DeOH/D_2O$ <i>versus</i> tempo. . . . .	p. 107
4.27	Imagem conoscópica da Fase $N_D$ na mistura $KL/DeOH/D_2O$ : (a) Estado de equilíbrio inicial (Cruz de Malta); (b) Abertura das isóginas (estado transiente) provocadas pelo fluxo de matéria; (c) Estado final de equilíbrio (Cruz de Malta); (d) fase $N_D$ ; (e) fase $N_B$ ; e (f) fase $N_D$ . . . . .	p. 108
4.28	Imagem conoscópica da fase $N_D$ na mistura $K_2SO_4/KL/DeOH/H_2O$ : (a) Estado de equilíbrio inicial (Cruz de Malta); (b) Abertura das isóginas (estado transiente); e (c) Estado final de equilíbrio (Cruz de Malta) . . . . .	p. 108
4.29	Abertura das isóginas causadas pelo fluxo térmico. . . . .	p. 109
4.30	Sinal óptico: (a) $N_B^i$ na mistura $KL/DeOH/D_2O$ , (b) $N_B^i$ na mistura $K_2SO_4/KL/DeOH/D_2O$ (c) Fase $N_B$ e (c) Eixos de coordenadas adotados no laboratório . . . . .	p. 110

4.31 Configuração micelar. (a) o perfil do diretor homeotrópicamente, com indicação à direita dos índices de refração e à direção do eixo óptico; (b) reconstrução do perfil do diretor, inclinado devido ao gradiente térmico; (c) Índices de refração  $n_1 = n_2$  na fase  $N_D$ ; e (d) Devido ao movimento do fluido, um torque é produzido nas micelas, girando de um pequeno ângulo  $\theta$  na direção paralela ao porta amostra (na direção de  $n_\alpha$ ). . . . p.111

---

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	p. 17
1.1	Cristais Líquidos . . . . .	p. 17
1.1.1	Cristais Líquidos Termotrópicos . . . . .	p. 20
1.1.2	Cristais Líquidos Liotrópicos . . . . .	p. 23
1.2	Fases Nemáticas Uniaxiais e Biaxial . . . . .	p. 29
1.3	Biaxialidade Induzida . . . . .	p. 31
1.4	Objetivos . . . . .	p. 32
<b>2</b>	<b>Fundamentos Teóricos</b>	p. 34
2.1	Parâmetro de Ordem . . . . .	p. 34
2.1.1	Relação entre parâmetro de ordem macroscópico e microscópico . . . . .	p. 37
2.1.2	Parâmetro de ordem da fase biaxial . . . . .	p. 38
2.2	Óptica de Cristais Líquidos . . . . .	p. 39
2.2.1	Indicatriz Óptica Uniaxial e Biaxial . . . . .	p. 41
2.2.2	Conoscopia Óptica . . . . .	p. 44
2.3	Birrefringência Induzida . . . . .	p. 46
2.4	Índice de Refração . . . . .	p. 50

2.4.1	Fases Nemáticas Uniaxiais e Biaxial . . . . .	p. 53
<b>3</b>	<b>Técnicas e Arranjos Experimentais</b>	p. 62
3.1	Microscopia Óptica de Luz Polarizada . . . . .	p. 62
3.1.1	Birrefringência Óptica . . . . .	p. 65
3.2	Processamento de Imagens . . . . .	p. 67
3.3	Refratometria . . . . .	p. 69
3.4	Conoscopia Óptica . . . . .	p. 72
3.5	Amostras Estudadas . . . . .	p. 76
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	p. 81
4.1	Sequência de Fases Nemáticas Uniaxiais e Biaxial . . . . .	p. 81
4.2	Imagens Conoscópicas de uma Fase Nemática Biaxial . . . . .	p. 91
4.3	Medidas de Índice de Refração . . . . .	p. 95
4.4	Fase Nemática Biaxial Induzida . . . . .	p. 102
<b>5</b>	<b>Considerações finais</b>	p. 112
	<b>Referências Bibliográficas</b>	p. 114
	<b>Anexo A – Trabalhos Realizados</b>	p. 119
	<b>Anexo B – Trabalhos Apresentados</b>	p. 132

---

---

# CAPÍTULO 1

---

## INTRODUÇÃO

### 1.1 CRISTAIS LÍQUIDOS

Existem substâncias que apresentam um estado intermediário da matéria, que estão entre um sólido cristalino e um líquido isotrópico, das quais foram observadas experimentalmente pela primeira vez, no século *XIX*, pelo jovem botânico austríaco Friedrich Richard Reinitzer (Fig. 1.1(a)) em 1888 [2, 3]. Reinitzer estudava cenouras, precisamente extraía delas colesterol, com a perspectivas de determinar a fórmula química do colesterol, até então desconhecida. Ele observou portanto que o benzoato de colesterila não se comportava como a maioria das substâncias, apresentando um comportamento singular: com o aumento da temperatura, a amostra transitava da fase sólida para um líquido turvo a  $145,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Continuando o aquecimento, o material mudava de fase novamente mas, dessa vez, para um líquido transparente a  $178,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Essa sequência de fenômenos era reversível, pois bastava o resfriamento do líquido transparente (Veja Fig. 1.2 (a)) que consequentemente ele retornava à situação inicial. Quando estava próximo das transições, o líquido apresentava cores surpreendentes [4].

Reinitzer entrou em contato com o cristalógrafo e físico alemão Otto Lehmann (Veja Fig. 1.1(b)), que analisou as amostras com o auxílio de um microscópio equipado com polarizadores e uma platina de aquecimento. Lehmann verificou que na fase em que o líquido era turvo, a substância era um líquido homogêneo, mas que o seu comportamento, na presença de uma luz polarizada, era semelhante ao comportamento de um cristal. Ele

publicou diversos artigos entre os anos de 1890 e 1900, que descrevem diversos materiais, incluindo alguns que apresentavam dois ou três pontos de fusão.



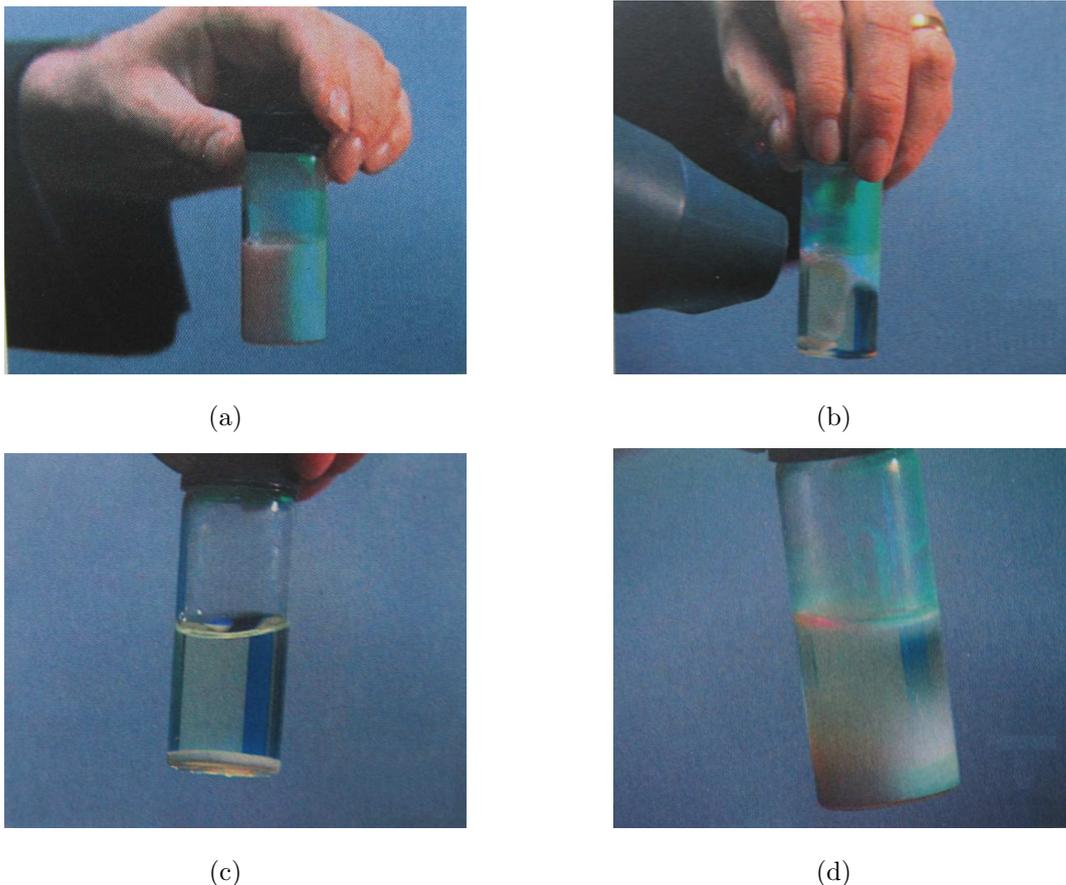
(a)



(b)

**Figura 1.1:** (a) Químico e Botânico Austríaco Friedrich Reinitzer. (b) Cristalógrafo e físico alemão Otto Lehmann com seu microscópio de luz polarizada.

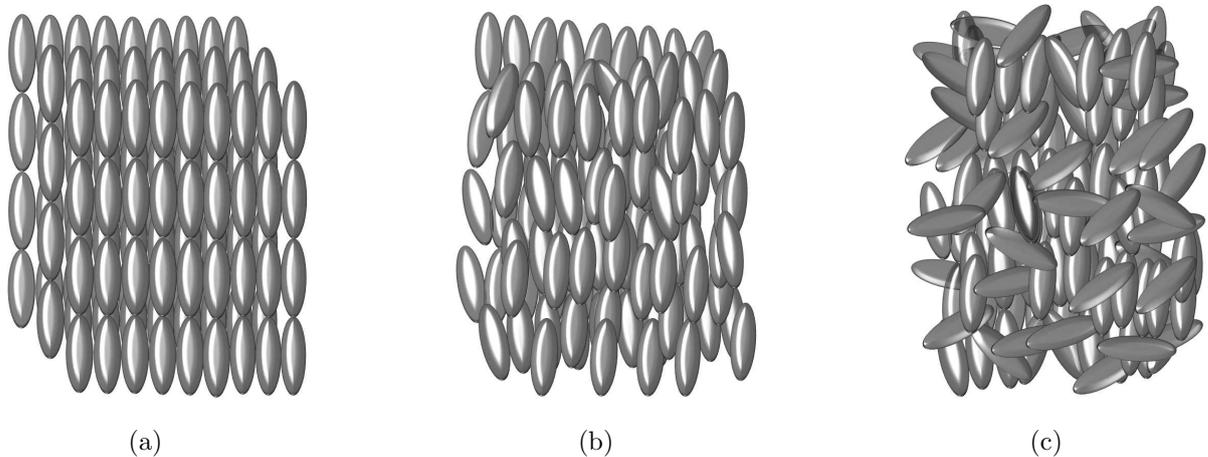
Lehmann encontrou uma fase na qual chamou de *cristais que fluem* ou *cristais líquidos viscosos*, e outra em que batizou de *cristais líquidos que formam gotas*, estes possuíam uma propriedade que até então era apenas associada ao estado sólido, denominado de birrefringência [4, 5]. Os cristais líquidos podem fluir como um líquido ordinário e apresentam anisotropias em suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, similares aos sólidos cristalinos. Outra característica é o ordenamento: em um sólido cristalino, os constituintes básicos (átomos ou moléculas) fundamentais que os compõem se distribuem, espacialmente, numa forma geométrica ordenada (Fig. 1.3(a)). Já em um líquido denominado isotrópico (água por exemplo), seus constituintes básicos não apresentam ordem posicional ou orientacional de longo alcance (Fig. 1.3(c)). Por esse motivo, i.e. por não possuírem direção privilegiada no espaço, suas propriedades são as mesmas em qualquer direção estudada. Os cristais líquidos constituem uma fase intermediária entre esses dois extremos, motivo pelo qual as fases líquido cristalinas são chamadas de mesofases (Fig. 1.3(b)). Elas são caracterizadas pelos graus de liberdade que as moléculas apresentam, através das simetrias de translação e rotação [3, 5]. Nesse sentido, as transições de fases ocorrem pela quebra na ordem posicional e/ou orientacional das moléculas [6].



**Figura 1.2:** Reprodução da experiência de Reinitzer, porém com outro composto para que as temperaturas de transições sejam mais amenas. (a) Cristal líquido a temperatura ambiente com aspecto turvo. (b) após ser aquecido com um secador de cabelo, quase toda a amostra se torna transparente. Assim, podemos observar uma parte que ainda não transitou de fase. (c) aquecendo o tubo, toda amostra fica transparente, com exceção de pequena parte no fundo do tubo. (d) deixando a amostra novamente à temperatura, ela começa a tornar-se novamente um líquido turvo, começando na parte inferior do tubo [4].

Os cristais líquidos ficaram mais conhecidos a partir década de 60, no século XX, com os mostradores digitais. Em 1967, George Heilmeyer, investigando possíveis aplicações para os cristais líquidos nemáticos, publicou o primeiro trabalho sobre a dinâmica do modo de espalhamento nemático. Um ano mais tarde, ele apresentou o protótipo do seu primeiro display empregando cristais líquidos baseados nesse efeito [7]. Esse primeiro protótipo foi apresentado na segunda Conferência Internacional de Cristais Líquidos, na Universidade de Kent, nos Estados Unidos, em 1968, e teve boa aceitação por parte da comunidade científica. No entanto, devido a determinadas limitações experimentais, esse “display” não despertou o interesse do setor industrial [7]. Em 1971, James Fergason, Martin Schadt e Wolfgang Helfrich desenvolveram a primeira célula de nemático torcido

(twisted–nematic–TN), no Instituto de Cristais Líquidos da Universidade de Kent. A criação desse dispositivo foi fundamental para a disseminação da utilização dos cristais líquidos pelo mundo [7].



**Figura 1.3:** Modelos microscópicos das orientações. (a) Sólido cristalino. (b) Cristal líquido. (c) Líquido isotrópico.

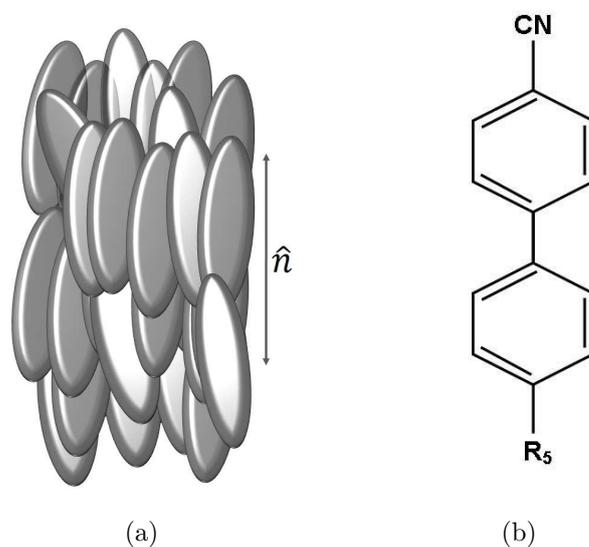
Atualmente, existe uma vasta variedade de compostos químicos que exibem uma ou mais mesofases. Esses compostos foram classificados em dois grandes grupos; **termotrópicos** e **liotrópicos** [3, 8].

### 1.1.1 Cristais Líquidos Termotrópicos

Os cristais líquidos mais utilizados e amplamente estudados, são os cristais líquidos *termotrópicos*. Eles exibem várias mesofases, como função da temperatura [9]. Existem três classes principais de cristais líquidos termotrópicos: **nemáticos**, **colestéricos** e **esméuticos**, propostas inicialmente por Friedel [10]. Existem, ainda, várias subclassificações para cristais líquidos esméuticos, de acordo com a orientação de suas moléculas. Essas mesofases são definidas e caracterizadas por diversos parâmetros físicos, tais como a ordem orientacional de curto e longo alcance, funções de distribuições orientacionais, e assim por diante. Aqui vamos usar um modelo para descrever essas fases em termos do seu arranjo molecular.

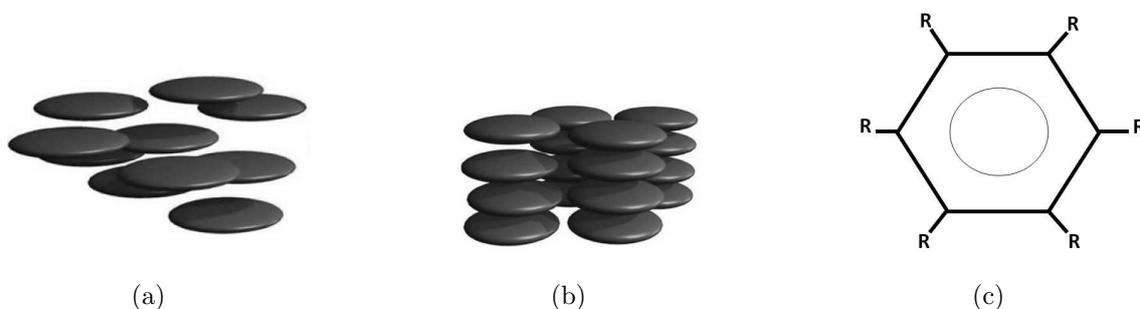
A Fig. 1.4 mostra, esquematicamente, o arranjo molecular de um *cristal líquido nemático*, que possui moléculas alongadas. Essas moléculas ocupam posições aleatórias muito parecidas com o que ocorre com líquidos isotrópicos. No entanto, apresentam direção privilegiada, uma vez que elas estão alinhadas ao longo de uma direção definida por um vetor  $\hat{n}$ , chamado de diretor. Por outro lado, as moléculas não apresentam nenhuma ordem

translacional de curto alcance. Os estados  $+\hat{n}$  e  $-\hat{n}$  são indistinguíveis.



**Figura 1.4:** (a) Representação esquemática do arranjo molecular em cristais líquidos na fase nemática composta por moléculas alongadas. (b) Estrutura molecular do pental-ciano-bifenil (5CB).

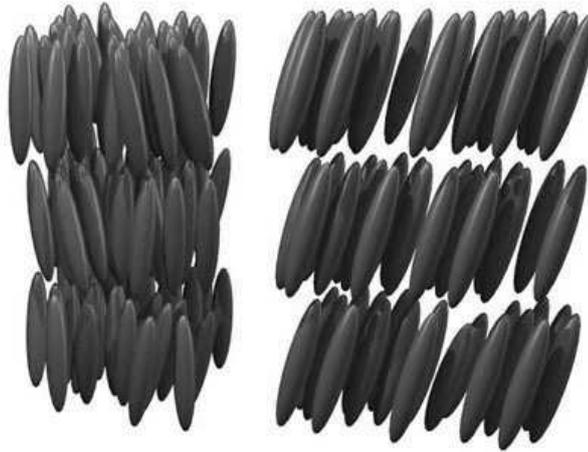
Há também os nemáticos discóticos ( $N_D$ ) [Veja Fig. 1.5(a)]. Como o próprio nome sugere, possuem moléculas em forma de disco. Eles foram observados e identificados pela primeira vez, em 1977. Em seguida, uma série deles foram sintetizados e uma variedade de mesofases, características descobertas. Estruturalmente, a maioria dessas mesofases pode ser classificada em duas categorias; **colunar** e **nemática**. A fase colunar, na sua forma mais simples, consiste em discos empilhados uns em cima dos outros, com as diferentes colunas constituindo uma estrutura bidimensional [Veja Fig. 1.5(b)]. A estrutura é semelhante ao da fase hexagonal dos liotrópicos [9].



**Figura 1.5:** Compostos discóticos e suas mesofases: (a) Fase nemática discótica. (b) Fase colunar. (c) Molécula achatada ou em forma de disco [6].

A **fase esméctica** (do Grego  $\sigma\mu\eta\gamma\mu\alpha$  = sabão) recebeu esse nome por Georges Friedel,

pois essa mesofase apresenta propriedades mecânicas que lembram o sabão. A partir do ponto de vista estrutural, todos os esméticos são formados por camadas com espaços bem definidos, que podem ser medidos por difração de Raios  $X$ . Para um dado material, a fase esmética, geralmente, ocorre em um domínio de temperatura abaixo do domínio nemático [3]. Friedel reconheceu somente um tipo de esmético (esmético A). Entretanto, trabalhos realizados por Daniel Vorlander mostraram a possibilidade da existência de diferentes tipos de esméticos, através da observação das variadas texturas com microscopia óptica. Ao longo do tempo, muitas das fases observadas foram identificadas como esméticas. Na Fig. 1.6 mostramos exemplos da estrutura molecular de cristais líquidos esméticos A e esméticos C.



**Figura 1.6:** Representação esquemática de um cristal líquido esmético: Esmético A e esmético C, respectivamente [11].

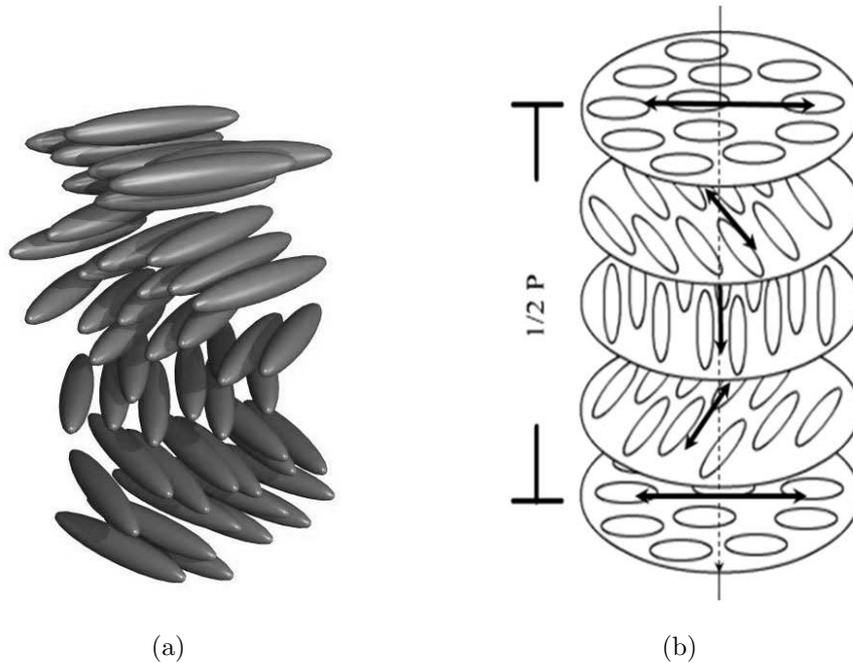
As mesofases denominadas colestéricas ( $N^*$ ) são também um tipo de cristal líquido nemático. Essas mesofases são caracterizadas pelo fato de seu diretor mudar ponto a ponto, mostrando uma distorção contínua na forma de hélice. A mesma distorção é encontrada em ésteres de colesterol puro (que são quirais). Desse modo, essa mesofase nemática helicoidal é chamada de *colestérica* [3]. Essas mesofases possuem uma helicidade com o eixo da hélice coincidindo com a direção normal à direção de orientação das moléculas.

Os cristais líquidos colestéricos possuem a propriedade de alterar a cor da luz refletida por sua superfície com alterações da temperatura. Desse modo, eles são utilizados atualmente como sensores de temperatura, dispositivos e artigos decorativos, como os anéis de humor [12].

A helicidade de um cristal líquido colestérico é representada pelo passo da hélice, ilustrado na Fig. 1.7. Normalmente, as substâncias das quais originam os cristais líquidos

termotrópicos apresentam mais de uma fase, quando passam do estado sólido para o estado líquido (denominado polimorfismo). Uma possível sequência observada é a seguinte:

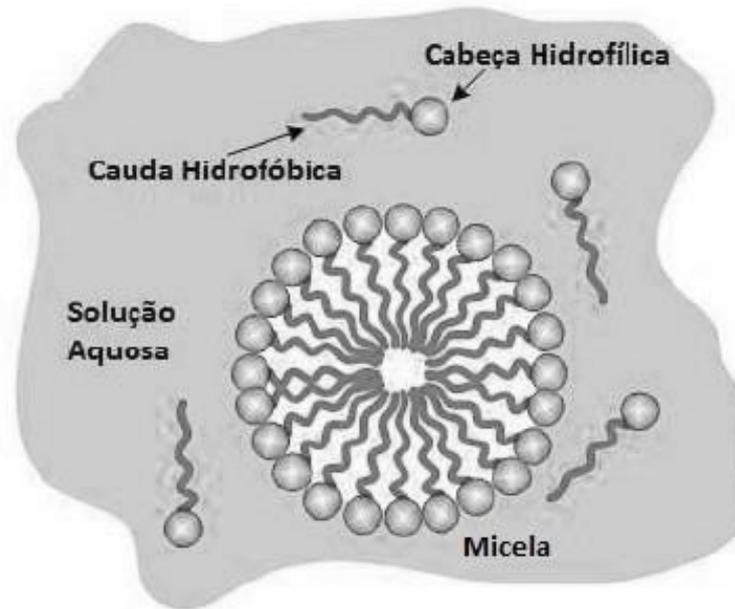
sólido cristalino  $\leftrightarrow$  fase esmética  $\leftrightarrow$  fase nemática  $\leftrightarrow$  fase isotrópica



**Figura 1.7:** Representação do arranjo molecular em uma mesofase colestérica (a) Em 3D. (b) Apresentando mudança (rotação) na direção do diretor [11].

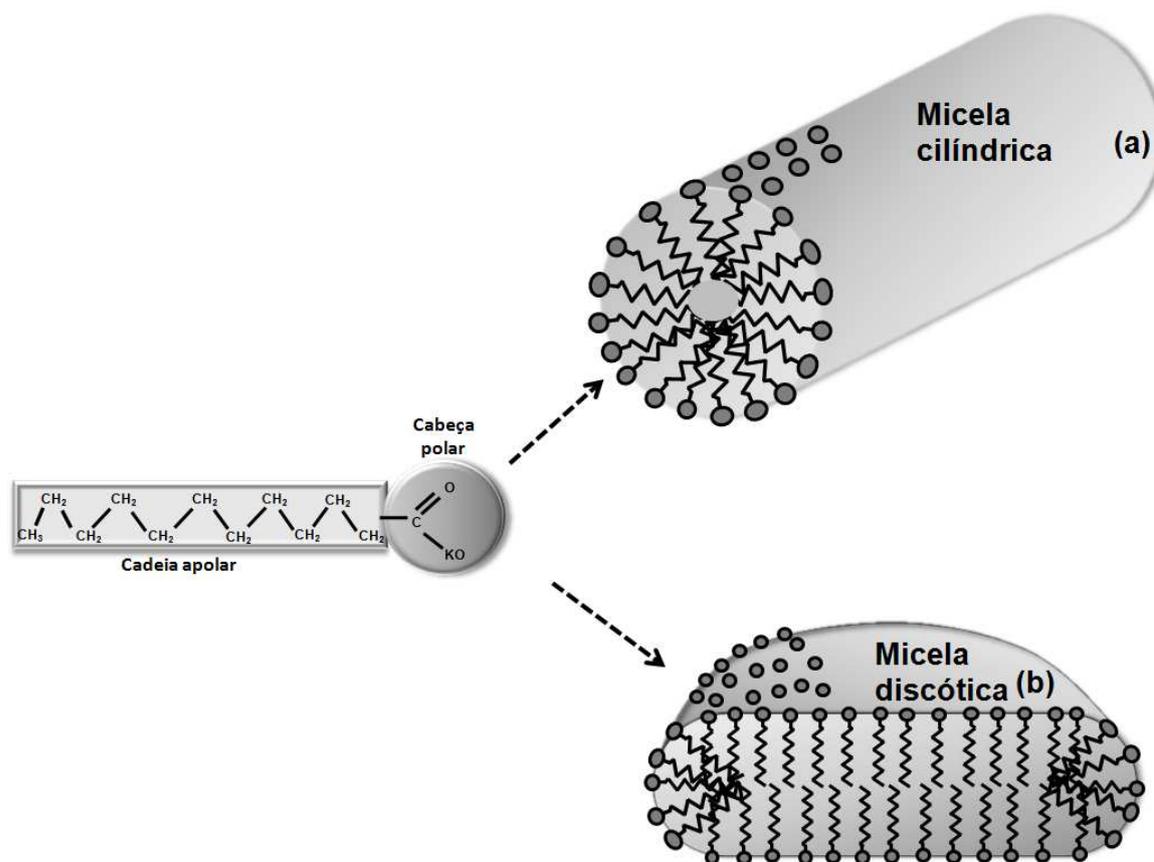
### 1.1.2 Cristais Líquidos Liotrópicos

O desenvolvimento das pesquisas em cristais líquidos liotrópicos começou, a partir do trabalho do grupo sueco: Ekwall, Fontell, Lawson e Flautt, em 1970, com a publicação, por Winsor, de sua teoria das fases micelares fundidas [13] e o livro de Friberg - *Lytotropic Liquid Crystals* [14]. Os Cristais Líquidos Liotrópicos são formados por uma mistura de dois ou mais componentes [2, 9]. Geralmente, um dos componentes é uma molécula anfifílica (surfactante) contendo um grupo de cabeça polar, uma cadeia mais longa de hidrocarbonetos e um solvente (geralmente água) (Fig. 1.8). Um exemplo familiar de tal sistema é o sabão (dodecil sulfato de sódio) e água. Alterando a concentração dos componentes, várias mesofases podem ser obtidas.



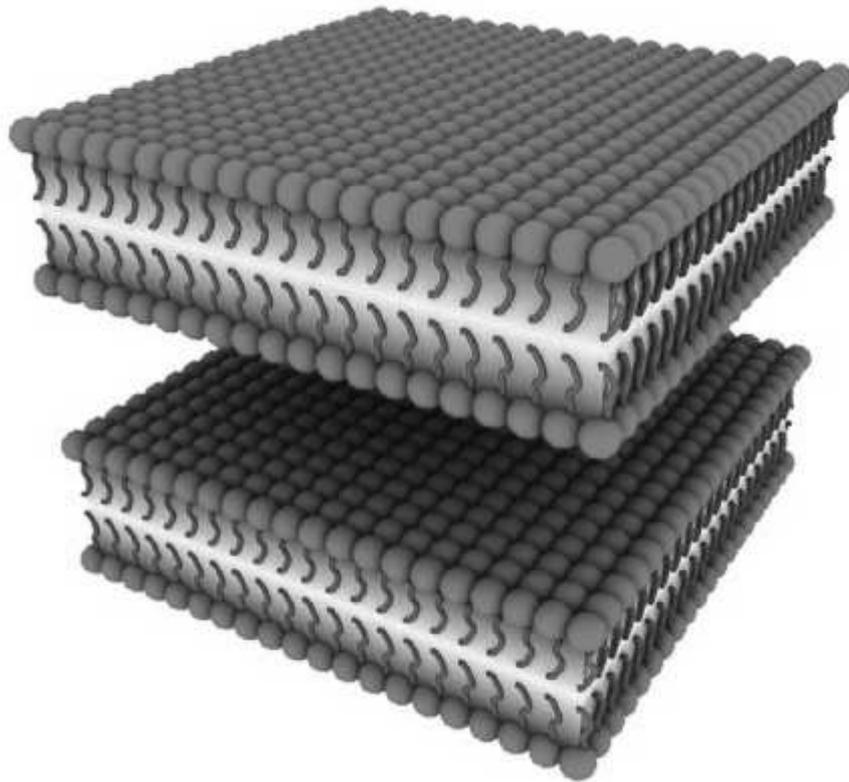
**Figura 1.8:** Representação de moléculas anfifílicas solúveis em água com formação de micelas [12].

Quando aumentamos o surfactante acima de uma concentração chamada de concentração micelar crítica, agregados de moléculas começam a se formar. Esses aglomerados de moléculas são denominados *micelas* e podem assumir várias formas e dimensões [3]. Os parâmetros que podem ser alterados para se produzir transições de fase nos sistemas liotrópicos, são a concentração relativa dos componentes e a temperatura. Existe uma diversidade de mesofases liotrópicas, mas as mais estudadas são: nemáticas, colestéricas e lamelares. As fases nemáticas liotrópicas são formadas por micelas que podem assumir formas cilíndricas ou discóticas e que se encontram dispersas por toda solução. Por esse motivo, os liotrópicos também apresentam as mesofases  $N_C$  e  $N_D$  [15], representadas na Fig. 1.9 [16].



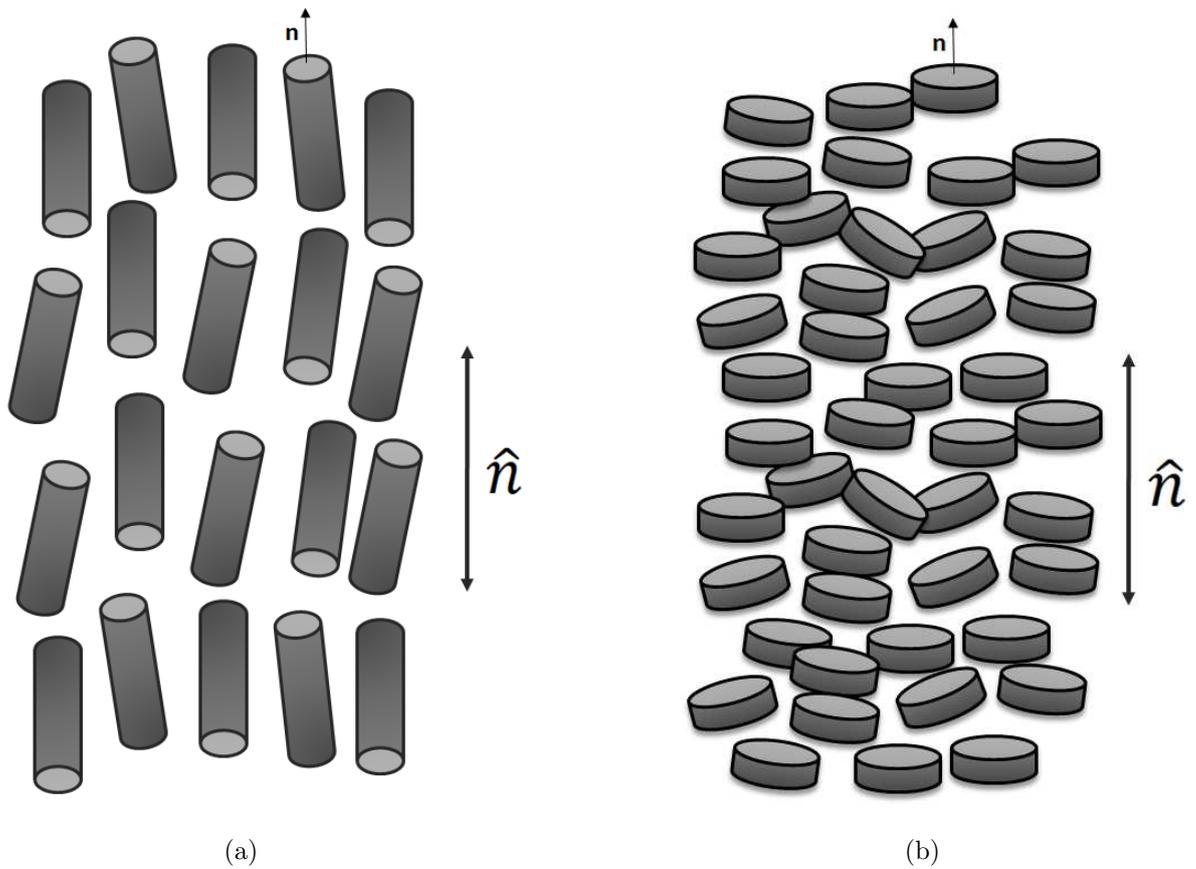
**Figura 1.9:** Representação simplificada da estrutura de algumas micelas. (a) Micela alongada em forma de cilindro, a qual pode dar origem a fase nemática cilíndrica. (b) Micela em forma de disco. Em todas as formas, as cabeças hidrofílicas se localizam no lado externo dos agregados, enquanto que as caudas hidrofóbicas estão agrupadas no interior das micelas.

A fase *lamelar* ( $L$ ) (análoga à fase esméctica A) intercala água entre cabeças polares de camadas adjacentes, enquanto as caudas de hidrocarboneto são desordenadas, como na configuração de um líquido, que está em um ambiente não polar (Veja Fig. 1.10). Na fase lamelar as moléculas anfífilas ficam dispostas em camadas, de modo a dificultar o contato da água que se localiza entre as lamelas. Essa estrutura é semelhante à membrana celular, sendo interesse de pesquisas multidisciplinares envolvendo, além da física, áreas como a biologia e a medicina [17].



**Figura 1.10:** Representação esquemática de uma fase lamelar, mostrando os agregados de moléculas anfifílicas [9].

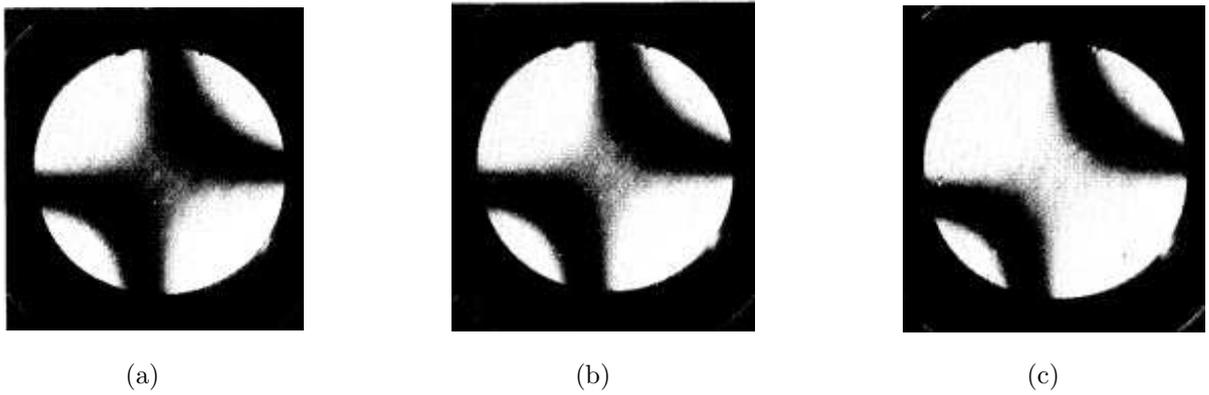
Quando as micelas (moléculas) apresentam um eixo de simetria infinita definido pelo vetor diretor  $\hat{n}$ , dizemos que esse material é uniaxial (Veja Fig. 1.11). Como exemplo, o índice de refração de um cristal líquido, na fase nemática uniaxial, possui um valor no caso da luz incidir em uma direção perpendicular a  $\hat{n}$  e outro valor, se a direção de incidência da luz for paralela a  $\hat{n}$ . Nas fases nemáticas uniaxiais, todas as direções perpendiculares ao diretor  $\hat{n}$  são iguais, que leva à uma simetria global da fase.



**Figura 1.11:** Diagrama esquemático da ordem molecular da fase Nemática Uniaxial: (a) moléculas em formato cilíndricas e (b) moléculas em formato discóticas.

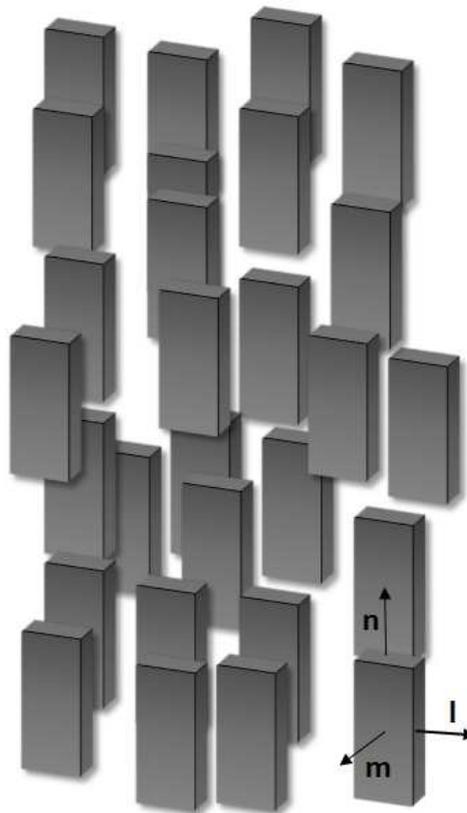
A fase *nemática biaxial* ( $N_B$ ) foi identificada pela primeira vez por Yu e Saupe [18], em um sistema ternário composto por uma mistura anfífila de laurato de potássio, decanol e óxido de deutério (água pesada). Em tais sistemas, as unidades constituintes são micelas, cujo tamanho e forma são sensíveis à temperatura e à concentração; a fase  $N_B$  foi encontrada ao longo de um intervalo de temperatura/concentração. Ela foi observada em alguns compostos relativamente simples. Um exemplo é mostrado na Fig. 1.12, em que a biaxialidade da fase nemática foi estabelecida por observações de conosopia óptica, pela primeira vez por Yu [18].

A abertura das isóginas (figuras que aparecem no primeiro e terceiro quadrantes) em duas partes é característica da fase biaxial. Isso ocorre quando o eixo óptico da fase uniaxial se divide em dois eixos, na fase biaxial, e cada um está localizado na parte central da isógira.



**Figura 1.12:** Imagens conoscópicas das transições de fase  $N_D \leftrightarrow N_B$ : (a)  $N_D$  iniciando a transição, (b) e (c)  $N_B$  [18].

Na fase biaxial, os agregados estão orientados, em média, ao longo das três direções do espaço  $\mathbf{l}$ ,  $\mathbf{m}$  e  $\mathbf{n}$  (Fig. 1.13). Nessa fase, o sistema apresenta propriedades macroscópicas anisotrópicas semelhantes a de um cristal biaxial.

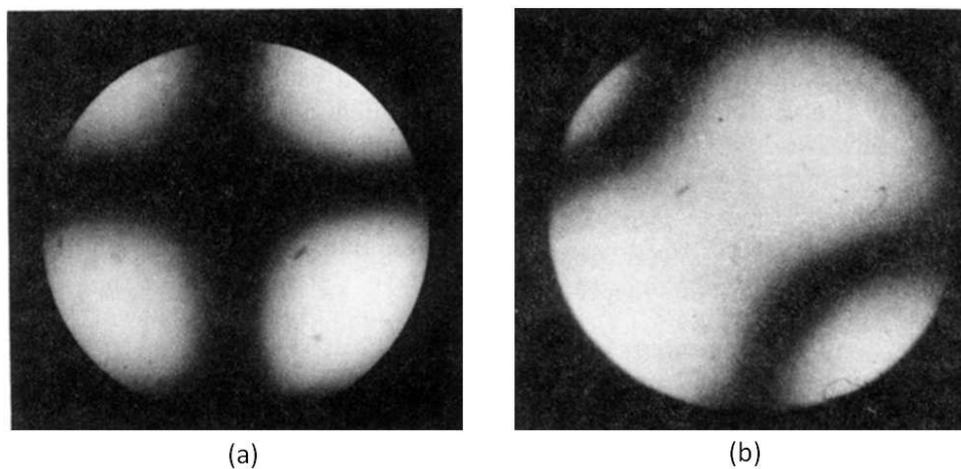


**Figura 1.13:** Diagrama esquemático da ordem molecular da fase Nemática Biaxial [6, 19].

Outra característica demarcada, é que essa fase é mais organizada que as fases uniaxiais. Desde que foi descoberta por Saupe [18], diversos pesquisadores trabalham com

esse sistema e o assunto vem tendo progresso tanto em áreas experimentais quanto teóricas [20–23]. Taylor e colaboradores estudaram três compostos que apresentaram a fase nemática e a fase esmética  $C$  biaxial, em 1969, em um cristal líquido termotrópico [24].

A figura de interferência, na fase nemática, é mostrada na Fig. 1.14 (a). Quando a temperatura é aumentada, a amostra sofre uma transição para a fase esmética  $C$ , com polarizadores cruzados e a platina do microscópio girada de  $45^\circ$ , eles observaram a típica figura de interferência de uma fase biaxial (Fig. 1.14 (b)). Esse foi um importante trabalho reportado na literatura, e mais detalhes podem ser encontrados na Ref. [24].



**Figura 1.14:** (a) Figura de interferência observada na fase nemática e (b) figura de interferência observada na fase esmética  $C$  [24].

Ultimamente, o interesse em tais fases  $N_B$  formadas por materiais de baixo peso molecular tem aumentado significativamente, principalmente devido ao seu potencial de aplicações em dispositivos eletro-ópticos, proporcionando uma forma de comutação muito mais rápida do que é possível com os monitores utilizados atualmente, baseados em fases nemáticas uniaxiais [21, 22]. Assim, temos um campo rico, que precisa ser muito investigado para se chegar a uma aplicação tecnológica consistente.

## 1.2 FASES NEMÁTICAS UNIAXIAIS E BIAXIAL

Para desenvolver o trabalho, no qual foi observado, pela primeira vez, a fase nemática liotrópica biaxial, Yu e Saupe [18] utilizaram uma mistura de laurato de potássio ( $KL$ ), decanol ( $DeOH$ ) e água pesada ( $D_2O$ ). Nesse trabalho, a fase nemática biaxial ( $N_B$ ) aparece entre duas fases uniaxiais. Diversos estudos, ao longo dos anos comprovaram a ocorrência dessa fase nemática biaxial nesse diagrama de fase [20, 23, 25–28]. Misturas liotrópicas,



contendo dodecil sulfato de sódio (*SDS*), têm sido estudadas desde 1960 [29], entretanto somente na década de 80 a descoberta do domínio nemático em sistemas feitos com *SDS* [1, 30, 31].

Em 1995, Quist [1] reportou na literatura um trabalho, no qual estudou as transições de fase em uma mistura liotrópica de *SDS*, *DeOH* e *D<sub>2</sub>O*. Nesse estudo, ele construiu um diagrama de fases com regiões bem distintas, contendo as fases nemáticas uniaxiais calamítica ( $N_C$ ) e discótica ( $N_D$ ) bem como uma região que apresenta a fase  $N_B$ . Nessa região, a qual ele denominou ilha biaxial, a fase apresentou dois sinais do ponto de vista magnético: um positivo e outro negativo. O diagrama de fases foi construído alterando a razão molar dos compostos químicos da mistura. É interessante notar que o comportamento do sistema de Quist é bastante diferente do descoberto por Saupe no sistema *KL/D<sub>2</sub>O/DeOH*, em que mostrou a fase biaxial entre as duas fases uniaxiais [19, 32].

No sistema proposto por Quist, existe três regiões distintas, em uma delas há o predomínio da fase  $N_C$ , dentro de um intervalo de temperatura que vai de 20 °C até 38 °C. Na região chamada de ilha biaxial, temos a sequência de fases  $N_B - (N_D + N_C) - N_C$  e, finalmente, temos a região que contempla a sequência  $N_D - (N_D + N_C) - N_C - (N_C + \textit{Lamelar})$ . Essas regiões são encontradas quando variamos a razão molar. Esse é um importante diagrama, pois ele contém a fase  $N_B$ , em uma diferente mistura. Notamos, além disso, nesse caso a fase nemática biaxial aparece antes da região de mistura ( $N_D + N_C$ ), assim esse é um sistema interessante para se fazer uma investigação experimental.

Um outro fato mencionado na literatura, por alguns pesquisadores [33–35], é a possibilidade de uma transição direta entre duas fases nemáticas uniaxiais,  $N_D$  e  $N_C$ , sem a presença da fase biaxial entre essas fases nemáticas. Nesses trabalhos, os pesquisadores utilizaram uma mistura de decil sulfato de sódio (*NaDS*)/*DeOH/H<sub>2</sub>O*, dentre eles o trabalho publicado por Yu e Saupe [34] foi reportado pouco antes do primeiro registro da fase biaxial [18]. No diagrama de fases, proposto por Hendrikx e colaboradores [35], temos a mesma sequência de fases citada, com pequenas variações na concentração nos compostos químicos das amostras. As fases nemáticas uniaxiais têm sido mostradas como sendo agregados micelares oblatas (discóticos) e prolatas (calamítico) dispersos em água. Nesse ponto, temos uma pergunta fundamental: Seria possível uma mudança de forma oblata para uma forma prolata sem passar por uma forma intermediária a essas duas?

As pesquisas indicam que entre duas fases nemáticas uniaxiais sempre deve haver uma fase nemática biaxial, pois essa característica faz parte da natureza micelar desses agregados. Nesse sentido, um estudo investigando essas transições se faz necessário, pois



a fase nemática biaxial muitas vezes compreende um pequeno intervalo de temperatura [18, 36]. Por isso um cuidado especial deve ser tomado quanto à variação e controle da temperatura.

### 1.3 BIAXIALIDADE INDUZIDA

Campos externos, que atuam sobre o cristal líquido, podem provocar um movimento de translação no fluido, como também a orientação do diretor. De forma geral, qualquer “força” (o termo “força” aqui, pode significar, por exemplo, gradiente de temperatura, um gradiente de concentração ou um gradiente de potencial químico, não tendo uma ligação com a força newtoniana) pode causar um “fluxo” (o termo “fluxo” pode significar fluxo de calor no gradiente, fluxo de massa, no caso de concentração).

O fluxo pode induzir a birrefringência [9]. Uma característica única dos cristais líquidos nemáticos é ordem orientacional das moléculas e pode ser alinhadas por ação de campos externos. Lavrentovich e colaboradores [22] demonstram um efeito no qual a orientação das moléculas do cristal líquido nemático é alterada pela expansão térmica, em amostras nemáticas termotrópicas sujeitas a gradientes térmicos e com uma dada velocidade de aquecimento ou resfriamento. A expansão térmica (ou contração) faz com que o cristal líquido nemático flua e, uma fase biaxial induzida foi caracterizada por esses autores.

O fluxo provoca um realinhamento das moléculas do cristal líquido nemático, induzindo um eixo óptico. As respostas ópticas e mecânicas, ativadas por uma mudança de temperatura simples podem ser usadas em aplicações de sensores. Desse modo, o efeito tem ramificações importantes para a pesquisa atual da fase nemática biaxial, como as características ópticas de mudanças estruturais, induzidas termicamente no cristal líquido nemático uniaxial apresentar as características esperadas da fase nemática biaxial. Em suas pesquisas, através de conoscopia óptica, Lavrentovich e colaboradores usaram dois compostos termotrópicos [21, 22], entretanto eles não verificaram o sinal óptico da amostra nemática no momento da indução da biaxialidade.

Por outro lado, é importante ressaltar que, até o presente momento, não foram realizados estudos experimentais sobre biaxialidade induzida em mesofases nemáticas uniaxiais liotrópicas submetidas a gradientes térmicos e com uma dada velocidade de aquecimento. Neste contexto serão apresentados e discutidos os nossos resultados focado em uma fase biaxial induzida a partir de uma fase nemática discótica sob as condições térmicas men-



cionadas.

#### 1.4 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é investigar, num primeiro momento, as transições de fases  $N_D - (N_C + N_D) - N_C$ , previstas no diagrama de fases proposto por Quist [1] para uma mistura de dodecíl sulfato de sódio (*SDS*), decanol (*DeOH*) e água pesada ( $D_2O$ ). Além disso, sabemos que a ocorrência da fase nemática biaxial em sistemas liotrópicos foi reportada pela primeira vez por Yu e Saupe entre duas fases uniaxiais, porém uma transição direta entre as fases nemáticas discótica e calamítica, sem a fase biaxial entre elas, também foi reportada na literatura para uma mistura de decíl sulfato de sódio (*NaDS*), *DeOH* e  $D_2O$ . Para essas investigações, utilizaremos as técnicas experimentais: microscopia óptica de luz polarizada, processamento digital de imagens e conosopia óptica. Neste contexto, direcionamos o presente trabalho com a finalidade de identificar novas fases biaxiais nesses diferentes sistemas.

Em outro momento, determinaremos o comportamento dos índices de refração em função da temperatura para a sequência de fases ( $N_C - N_B - N_D$ ) da mistura quaternária de laurato de potássio (*KL*), *DeOH*,  $D_2O$  e sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ). A fase biaxial apresenta três índices de refração. Dois deles ( $n_1$  e  $n_2$ ) serão determinados por técnicas ópticas: refratometria e conosopia. O terceiro índice ( $n_3$ ) será determinado por meio do invariante do parâmetro de ordem na concepção da teoria de campo médio.

Objetivamos ainda provar que, quando uma fase liotrópica uniaxial discótica é submetida a uma expansão térmica, pode produzir uma reorientação micelar que gera imagens conoscópicas similares àquelas apresentadas por uma fase nemática biaxial. Nossa intenção também é comparar os resultados com os obtidos, utilizando cristais líquidos termotrópicos reportados na literatura.

No capítulo 2 será definido, inicialmente, o parâmetro de ordem orientacional da mesofase nemática, dando ênfase na relação entre os parâmetros macroscópicos e parâmetros microscópicos da ordem nemática. Assim, fizemos ainda uma revisão sobre os fundamentos dos invariantes do parâmetro de ordem e da birrefringência induzida.

No Capítulo 3, descrevemos todo o arranjo experimental utilizado para as medidas, assim como as concentrações e misturas estudadas. No Capítulo 4, apresentamos e discutimos os resultados experimentais. Por fim, no capítulo 5, destacamos as conclusões do trabalho e encaminhamos algumas questões relacionadas com perspectivas futuras. A



---

maior parte dos resultados aqui apresentados consta nas publicações no Anexo A. Alguns são específicos ao trabalho, enquanto outros foram obtidos em colaboração com o Prof. W. S. Braga. No anexo B temos os trabalhos apresentados em congressos e encontros científicos.

---

---

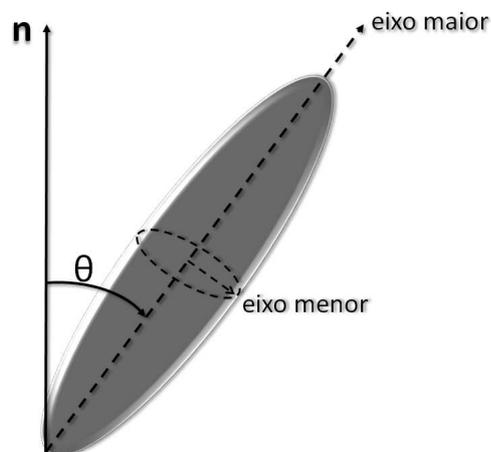
## CAPÍTULO 2

---

# FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1 PARÂMETRO DE ORDEM

A ordem orientacional dos cristais líquidos nemáticos pode ser representada por um vetor unitário ( $\hat{n}$ ), denominado diretor [37], e pelo parâmetro de ordem microscópico escalar ( $S$ ) que expressa a ordem orientacional local das moléculas. O parâmetro de ordem microscópico depende do ângulo  $\theta$  entre o diretor e o eixo maior da micela (Veja Fig. 2.1).



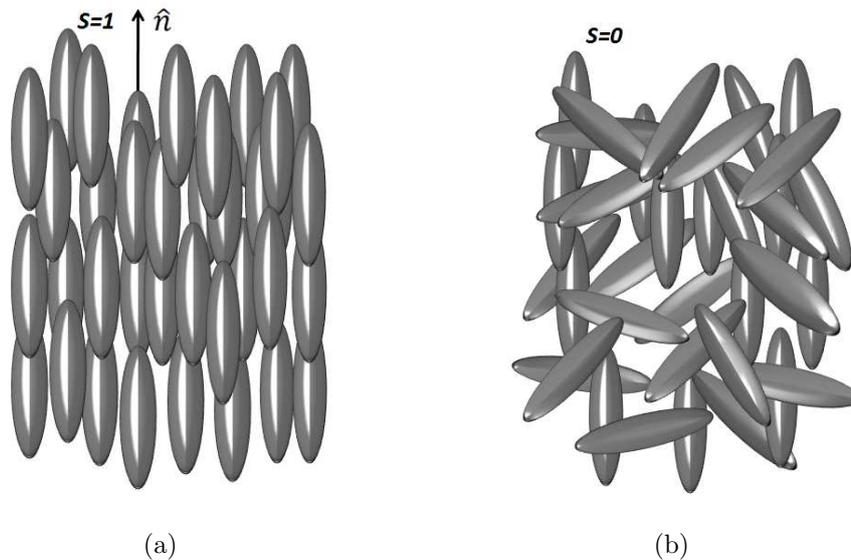
**Figura 2.1:** Representação esquemática do ângulo formado entre o diretor e o eixo maior da molécula (micela).

Em 1942, V. Tsevtkov definiu o parâmetro de ordem microscópico orientacional ( $S$ ) de maneira a quantificar a ordem presente nos cristais líquidos nemáticos [3, 38]. Matematicamente,

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

o valor médio  $\langle \rangle$  é feita ao longo de todo o ensemble, esse tipo de ordem é usualmente denominada ordem de longo alcance.

O parâmetro de ordem escalar, definido anteriormente, é suficiente para descrever sistemas líquido-cristalinos compostos de moléculas que possuem simetria cilíndrica ou rotacional em torno de um eixo [39]. Quando as moléculas da fase nemática estão totalmente alinhadas temos  $S = 1$  mostradas na Fig. 2.2 (a). E, quando as moléculas estão distribuídas aleatoriamente (fase isotrópica), temos o valor médio  $\langle \cos^2\theta \rangle = \frac{1}{3}$  e, neste caso,  $S = 0$  (Fig. 2.2 (b)).



**Figura 2.2:** Diagrama esquemático mostrando diferentes valores para o parâmetro de ordem.

Os parâmetros de ordem são previamente definidos em termos das médias direcionais, que podem ser traduzidos em expressões, em termos das anisotropias nos parâmetros físicos como suscetibilidades magnéticas, elétricas e ópticas. Assim, podemos definir um parâmetro de ordem macroscópico a partir de qualquer uma dessas propriedades, pois definem as características do volume do material. Para fazermos uma conexão entre parâmetro de ordem microscópico e macroscópico, usamos o tensor de susceptibilidade magnética ( $\chi$ ).

É possível relacionar o momento magnético  $\vec{M}$  por unidade de volume, com a intensi-

dade do campo magnético  $\vec{H}$  por,

$$M_i = \chi_{ij}^V H_j, \quad (2.2)$$

$\chi_{ij}^V$  são as componentes do tensor de susceptibilidade magnética volumétrica  $\chi^V$ . Quando a intensidade do campo magnético é estática, o tensor  $\chi^V$  é simétrico, ou seja,  $\chi_{ij}^V = \chi_{ji}^V$ . Na fase nemática, o diretor é paralelo a direção z, e o tensor  $\chi^V$  toma a forma diagonal:

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

$\chi_{\perp}^V$  e  $\chi_{\parallel}^V$  são as componentes de susceptibilidade magnética volumétrica perpendicular e paralela ao diretor, respectivamente.

Para a fase líquida isotrópica, sua forma diagonal é:

$$\chi_{iso}^V = \bar{\chi}^V \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.4)$$

onde  $\bar{\chi}^V \equiv \frac{1}{3} \sum \chi_{ii}^V = \frac{1}{3} (\chi_{\perp}^V + 2\chi_{\parallel}^V)$ . Isso ocorre porque, na fase isotrópica, o valor de  $\chi^V$  é dado pela média  $\bar{\chi}^V$ , na fase nemática.

A susceptibilidade magnética possui uma dependência com o volume da amostra [3], por essa razão recebe essa nomenclatura. Os estudos reportados por Zgura e colaboradores [40] mostram que os cristais líquidos nemáticos também possuem essa dependência. Para eliminar esta dependência, usa-se a susceptibilidade magnética de massa  $\chi^m$ , definida como:

$$\chi^m = \frac{\chi^V}{\rho} \quad (2.5)$$

em que  $\rho$  é a densidade. Utilizando essa definição, podemos obter equações equivalentes às Eqs. (2.3) e (2.4).

O tensor do parâmetro de ordem macroscópico pode ser definido como a parte anisotrópica do tensor  $\chi^m$ ;

$$Q = c(\chi^m - \chi_{iso}^m), \quad (2.6)$$

em que c é um termo de normalização para que a condição de  $Q_{ii} = 1$  seja satisfeita quando



o cristal líquido está totalmente orientado paralelo ao diretor.

Utilizando as Eqs. (2.3), (2.4) e (2.6) é possível escrever:

$$\mathcal{Q} = c(\chi_{\parallel}^m - \chi_{\perp}^m) \begin{bmatrix} -\frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{2}{3} \end{bmatrix} \quad (2.7)$$

Podemos definir a anisotropia de susceptibilidade de massa como:

$$\chi^m = (\chi_{\parallel}^m - \chi_{\perp}^m). \quad (2.8)$$

Das Eqs. (2.7) e (2.8) define-se a amplitude do parâmetro de ordem macroscópico ( $\mathcal{Q}(T)$ ):

$$\mathcal{Q}(T) = c(\chi_{\parallel}^m - \chi_{\perp}^m) \equiv \frac{\Delta\chi^m}{\Delta\chi_{max}^m}. \quad (2.9)$$

$c \equiv 1/\Delta\chi_{max}^m$ , em que  $\Delta\chi_{max}^m$  é anisotropia da susceptibilidade magnética de massa máxima, obtida quando a fase está completamente ordenada. Utilizando as Eqs. (2.6), (2.7) e (2.9) podemos escrever o parâmetro de ordem macroscópico como:

$$\mathcal{Q} = \frac{1}{\Delta\chi_{max}^m}(\chi^m - \chi_{iso}^m) = \mathcal{Q}(T) \begin{bmatrix} -\frac{1}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{2}{3} \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

### 2.1.1 Relação entre parâmetro de ordem macroscópico e microscópico

Quando as moléculas são aproximadamente rígidas, é possível encontrar uma conexão entre os parâmetros de ordem macroscópico  $\mathcal{Q}$  e microscópico  $\mathcal{S}$ . Como algumas propriedades macroscópicas e suas propriedades microscópicas não são bem esclarecidas, somente em alguns casos especiais é possível estabelecer firmemente uma conexão. Por isso, a escolha de susceptibilidade magnética de massa para definir  $\mathcal{Q}$ . O magnetismo das moléculas é tão pequeno que a interação entre seus dipolos pode ser desprezada. Desta forma, o campo interno da amostra pode ser tomado como o campo macroscópico externo facilitando a interação microscópica de  $\mathcal{Q}$ . A relação entre  $\mathcal{Q}$  e  $\mathcal{S}$  pode ser escrita para o caso de molécula rígida considerando que a parte anisotrópica do tensor de susceptibilidade diamagnética é proporcional a  $\mathcal{Q}$ :

$$\chi - \chi_{iso} = N\Delta\chi_{mol}^m\mathcal{S}. \quad (2.11)$$



onde,  $N$  é a densidade do número de partículas e  $\Delta\chi_{mol}^m$  é a anisotropia de susceptibilidade magnética de massa da molécula. Por definição, tem-se que  $\Delta\chi_{max}^m = N\Delta\chi_{mol}^m$ , no contexto do modelo de molécula rígida para um nemático uniaxial, obtém-se

$$S = Q \quad (2.12)$$

$$S = \frac{\Delta\chi^m}{\Delta\chi_{max}^m} = \langle P_2(\cos\theta) \rangle \quad (2.13)$$

Para os modelos realistas a relação entre  $Q$  e  $S$  podem ser bastantes complicadas. Assim, a relação (Eq. 2.12), obviamente, não pode ser generalizada [41].

### 2.1.2 Parâmetro de ordem da fase biaxial

Na fase nemática biaxial, o tensor de campo é escrito por  $\overleftrightarrow{Q}(\vec{r})$ , que descreve ambas as quantidades de ordem e orientação do material no espaço  $\vec{r}$ . O meio é assumido como sendo homogêneo, isto é, o tensor de campo não depende de  $\vec{r}$ . Uma escolha apropriada do sistema de coordenadas é denotada por vetores unitários  $\vec{e}'_\alpha$ ,  $\alpha = x, y, z$ . O parâmetro de ordem tensorial  $\overleftrightarrow{Q}(\vec{r})$  é diagonal tendo os elementos [42, 43]

$$\overline{Q}_{\alpha\beta} = 0 \text{ se } \alpha \neq \beta, \text{ onde } \alpha\beta = x, y, z$$

$$\overline{Q}_{xx} = -\frac{1}{3}(S - P), \overline{Q}_{yy} = -\frac{1}{3}(S + P) \text{ e } \overline{Q}_{zz} = -\frac{2}{3}S.$$

O parâmetro  $S$  fornece uma media da orientação molecular e  $P$  representa a biaxialidade da fase. Os nemáticos biaxiais são descritos, então, por dois parâmetros de ordem  $S$  e  $P$ , enquanto que os nemáticos uniaxiais são descritos somente pelo parâmetro  $S$ . No caso dos uniaxiais, o eixo é escolhido ao longo de  $\vec{e}'_z$ . Com respeito às coordenadas arbitrárias do sistema denotamos pelo vetor unitário  $\vec{e}'_\alpha$  os elementos do parâmetro de ordem tensorial escrito como

$$Q_{\alpha\beta} = R_{\alpha\gamma} R_{\beta\delta} \overline{Q}_{\gamma\delta}, \quad (2.14)$$

em que  $R_{\alpha\beta}$  são os elementos da matriz de transformação de Euler, assim

$$R_{\alpha\beta} = \vec{e}'_\alpha \cdot \vec{e}_\beta, \quad (2.15)$$

isso significa que a expressão geral dos elementos do parâmetro de ordem tensorial, que



descrevem a fase nemática biaxial, é dado por

$$Q_{\alpha\beta} = -\frac{1}{3}S(\vec{e}_\alpha \cdot \vec{e}'_\gamma)(\vec{e}_\beta \cdot \vec{e}'_\gamma) + S(\vec{e}_\alpha \cdot \vec{e}'_z)(\vec{e}_\beta \cdot \vec{e}'_z) + \frac{1}{3}P[(\vec{e}_\alpha \cdot \vec{e}'_x)(\vec{e}_\beta \cdot \vec{e}'_x) - (\vec{e}_\alpha \cdot \vec{e}'_y)(\vec{e}_\beta \cdot \vec{e}'_y)]. \quad (2.16)$$

Um cristal líquido nemático biaxial é caracterizado por três eixos perpendiculares entre si, nos quais as direções são denotadas pelos vetores  $\vec{n}$ ,  $\vec{m}$  e  $\vec{l} = \vec{m} \times \vec{n}$ . Esses eixos de simetria coincidem com os eixos coordenados do sistema, que fornecem a origem da representação diagonal do parâmetro de ordem tensorial. Podemos identificá-los da seguinte maneira,  $\vec{l} = \vec{e}'_x$ ,  $\vec{m} = \vec{e}'_y$  e  $\vec{n} = \vec{e}'_z$ . Essa escolha dá origem às seguintes expressões para as componentes dos diretores  $\vec{l}$ ,  $\vec{m}$  e  $\vec{n}$ , com respeito a um sistema de coordenadas arbitrárias [3]

$$\begin{aligned} l_\alpha &= \vec{e}_\alpha \cdot \vec{e}'_x = R_{\alpha x} \\ m_\alpha &= \vec{e}_\alpha \cdot \vec{e}'_y = R_{\alpha y} \\ n_\alpha &= \vec{e}_\alpha \cdot \vec{e}'_z = R_{\alpha z}, \end{aligned} \quad (2.17)$$

consequentemente, a expressão geral para um elemento do parâmetro de ordem tensorial para um nemático biaxial pode ser escrito como

$$Q_{\alpha\beta} = S(n_\alpha n_\beta - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}) + \frac{1}{3}P(l_\alpha l_\beta - m_\alpha m_\beta), \quad (2.18)$$

em que o tensor  $\delta_{\alpha\beta}$  é a delta de Kronecker [3, 15].

## 2.2 ÓPTICA DE CRISTAIS LÍQUIDOS

Para a caracterização óptica dos cristais líquidos uniaxiais, é necessária a medida de dois índices de refração, o ordinário ( $n_o$ ) e o extraordinário ( $n_e$ ), definidos, respectivamente, com a direção de propagação da luz, em um meio uniaxial com a polarização da luz ( $\perp$ ) ou paralela ( $\parallel$ ) ao eixo óptico da amostra. Isso significa que o raio ordinário e extraordinário propagam-se com diferentes velocidades em um meio uniaxial, nas quais somente a componente ordinária obedece a Lei de Snell para a refração [44, 45]. Em geral, esses parâmetros são influenciados pela temperatura, comprimento de onda e a natureza dos materiais líquido cristalinos [46]. A birrefringência ou anisotropia óptica é definida como  $\Delta n = n_e - n_o$ , que corresponde a um parâmetro de ordem macroscópico [45].



O fato de possuírem diferentes índices de refração leva a diferença de fase dada por:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda}(n_e - n_o)d, \quad (2.19)$$

em que  $\lambda$  é o comprimento de onda no vácuo e  $d$  a distância de propagação no meio. Em cristais líquidos termotrópicos, tanto moléculas cilíndricas quanto as nemáticas e esmélicas  $A$  são opticamente positivas, em que as medidas do índice de refração paralelo ao eixo óptico,  $n_e$ , é maior do que o medido perpendicular a ele,  $n_o$ . Assim podemos escrever  $\Delta n = n_e - n_o > 0$ . Para fases nemáticas discóticas, colunares ou colestéricas o índice de refração  $n_e$  é menor que o  $n_o$ , e temos um cristal líquido negativo,  $\Delta n = n_e - n_o < 0$ . Tem sido mostrado que as fases nemáticas liotrópicas uniaxiais podem ser agregados micelares prolatos (calamítica  $N_C$ ) e oblatos (discóticas  $N_D$ ) dispersos em água. A birrefringência óptica é positiva (negativa) para as fases  $N_D(N_C)$ , em que o eixo óptico é paralelo à configuração homeotrópica (planar) do diretor [47].

A mudança no sinal da birrefringência óptica, determinada nessas fases liotrópicas nemáticas uniaxiais, está relacionada ao fato de que a cadeia de hidrocarbonetos das moléculas anfífilas, na fase  $N_D$  estão localizadas paralelas ao diretor, considerando que na fase  $N_C$  a cadeia de hidrocarbonetos das moléculas anfífilas estão localizadas perpendicular ao diretor [48]. A equação de Lorentz-Lorentz, que se refere ao índice de refração do meio ( $n$ ) e a polarizabilidade molecular ( $\bar{\alpha}$ ) para fluidos isotrópicos, tem sido considerada como ponto inicial para esta análise. Isso é expresso por [49]

$$\frac{(n^2 - 1)}{\langle n^2 \rangle + 2} = \frac{4\pi N \bar{\alpha}}{3}, \quad (2.20)$$

em que  $N$  é o número de moléculas por unidade de volume. Nesse sentido, Vuks também propôs uma equação baseada na de Lorentz-Lorentz que é dada por [50]

$$\frac{(n_i^2 - 1)}{\langle n^2 \rangle + 2} = \frac{4\pi N \alpha_i}{3}, \quad (2.21)$$

em que  $n_i$  representa  $n_e$  e  $n_o$ ,  $\langle n^2 \rangle = (n_e^2 + 2n_o^2)/3$  é o valor médio do índice de refração da fase nemática uniaxial, e  $\alpha_i$  é a polarizabilidade molecular. Além disso, o parâmetro de ordem ( $S$ ) foi introduzido na equação de Vuks por [49]

$$\frac{\Delta\alpha}{\langle \alpha \rangle} S = \frac{(n_e^2 - n_o^2)}{\langle n^2 \rangle}, \quad (2.22)$$

em que  $\Delta\alpha = \alpha_e - \alpha_o$  é a anisotropia de polarizabilidade molecular e  $\alpha_e(\alpha_o)$  é a componente de polarizabilidade molecular paralela(perpendicular) ao eixo principal. A equação de Lorentz-Lorentz foi também descrita por Dunmur e Toriyama [51] para a fase de um



crystal líquido como

$$\frac{(n_i^2 - 1)}{n^2 + 2} = \frac{4\pi N \langle \alpha_{ii} \rangle}{3}, \quad (2.23)$$

em que  $n_i$  representa, aqui, os índices de refração  $\langle \alpha_{ii} \rangle$  é o valor médio da componente da polarizabilidade molecular ao longo da direção  $n_i$ , e  $n^2 = (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2)/3$  é o índice de refração médio. Esses autores determinaram as componentes  $\langle \alpha_{ii} \rangle$  para um cristal líquido biaxial usando um tensor de segunda ordem, em que  $\vec{l}$ ,  $\vec{m}$  e  $\vec{n}$  foram também classificados como os eixos principais do tensor de polarizabilidade molecular

$$\langle \alpha_{11} \rangle = \bar{\alpha} - \frac{1}{3} \left[ \Delta \alpha^\bullet S^- + \Delta \alpha_\perp \frac{D^-}{2} \right], \quad (2.24)$$

$$\langle \alpha_{22} \rangle = \bar{\alpha} - \frac{1}{3} \left[ \Delta \alpha^\bullet S^+ + \Delta \alpha_\perp \frac{D^+}{2} \right], \quad (2.25)$$

$$\langle \alpha_{33} \rangle = \bar{\alpha} + \frac{2}{3} \left[ \Delta \alpha^\bullet S + \Delta \alpha_\perp \frac{D}{2} \right], \quad (2.26)$$

em que  $\Delta \alpha^\bullet = \alpha_{mm} - (1/2)(\alpha_{ll} + \alpha_{mm})$ ,  $S^- = (S - P)$ ,  $\Delta \alpha_\perp = (\alpha_{ll} - \alpha_{mm})$ ,  $D^- = (D - C)$ ,  $S^+ = (S + P)$ ,  $D^+ = (D + C)$  e  $(S, P, D$  e  $C)$  são parâmetros de ordem [52].  $S$  fornece uma média da orientação molecular;  $P$  representa a biaxialidade da fase;  $D$  corresponde a ordem biaxial local dos eixos moleculares; e  $C$  descreve a biaxialidade molecular na fase biaxial.

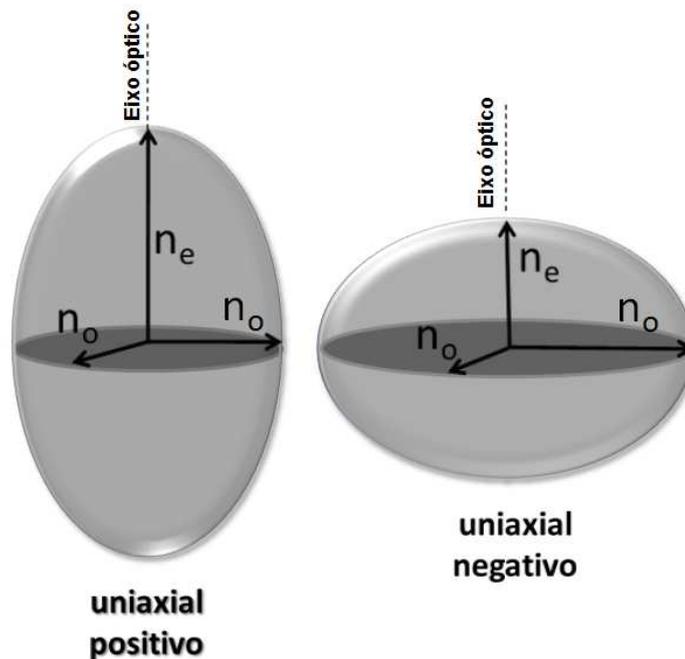
Notemos que, para moléculas com simetria axial ( $\alpha_{ll} = \alpha_{mm}$ ), as componentes  $\langle \alpha_{ii} \rangle$  são dadas por  $\langle \alpha_{11} \rangle = \bar{\alpha} - (2/3) (S - P) \Delta \alpha$ ,  $\langle \alpha_{22} \rangle = \bar{\alpha} - (2/3) (S + P) \Delta \alpha$  e  $\langle \alpha_{33} \rangle = \bar{\alpha} + (2/3) S \Delta \alpha$  em que  $S$  e  $P$  são parâmetros de ordem da fase biaxial, introduzidas por teoria de campo médio [42]; e  $\Delta \alpha = (\alpha_{mm} - \alpha_{ll})$  é a anisotropia de polarizabilidade molecular. Substituindo os parâmetros  $\langle \alpha_{11} \rangle$ ,  $\langle \alpha_{22} \rangle$  e  $\langle \alpha_{33} \rangle$  na Eq. 2.21, é possível relacionar uma grandeza macroscópica (índice de refração) com parâmetros microscópicos ( $S$  e  $P$ ) e neste caso  $C = D = 0$  [52].

### 2.2.1 Indicatriz Óptica Uniaxial e Biaxial

Para um cristal uniaxial, as propriedades ópticas podem ser descritas por meio de um elipsóide de revolução, em que  $X$ ,  $Y$  e  $Z$  são os eixos principais e  $n_X = n_Y = n_\perp$  e  $n_Z = n_\parallel$  são os principais índices de refração. Além disso, para luz polarizada paralelamente e perpendicularmente ao eixo óptico  $Z$ , a indicatriz é um elipsóide de revolução prolato com o maior e o menor eixo iguais aos índices de refração  $n_e(n_\parallel)$  e  $n_o(n_\perp)$ , para as fases

uniaxiais positivas e um elipsóide oblato com  $n_o(n_\perp)$  e  $n_e(n_\parallel)$ , para as fases uniaxiais negativas, conforme ilustrado na Fig. 2.3 [44, 53, 54]. Podemos relacionar os índices com as seguintes equações,  $n_o = n_\perp$  e  $n_e = n_\parallel n_\perp / (\sqrt{n_\parallel^2 \cos^2 \phi + n_\perp^2 \sin^2 \phi})$ , em que  $\phi$  é o ângulo entre o eixo óptico e a direção de propagação da luz [44].

Ao longo dos anos, diversas técnicas experimentais têm sido utilizadas para determinar os índices de refração ou a birrefringência óptica em fases de cristais líquidos uniaxiais [48, 52, 55–58]. Medidas de índice de refração, em particular  $n_o$ , têm sido realizadas através do refratômetro de Abbe. O método é baseado na reflexão interna da luz na interface entre a amostra de cristal líquido e a superfície óptica de um prisma [59]. O índice de refração extraordinário  $n_e$  pode ser determinado quando a amostra de cristal líquido, preparada e selada em células planas de vidro (índice de refração  $n_g$ ). A amostra é primeiramente alinhada em campo magnético e, então, colocada no refratômetro. A amostra alinhada é considerada como um meio sólido e, no acoplamento óptico, é usado o bálsamo do Canadá. Um polarizador óptico é acoplado ao sistema e, então, determina-se o índice  $n_e$  das amostras de cristais líquidos uniaxiais [57].



**Figura 2.3:** Ilustração da indicatriz óptica uniaxial, opticamente positiva e opticamente negativa.

Para o meio biaxial, a indicatriz óptica é um elipsóide, em que  $n_x(n_1) \neq n_y(n_2) \neq n_z(n_3)$  são os índices de refração principais em uma configuração com simetria ortorrômbica [44, 60]. O material biaxial apresenta dois eixos ópticos que são perpendiculares às secções



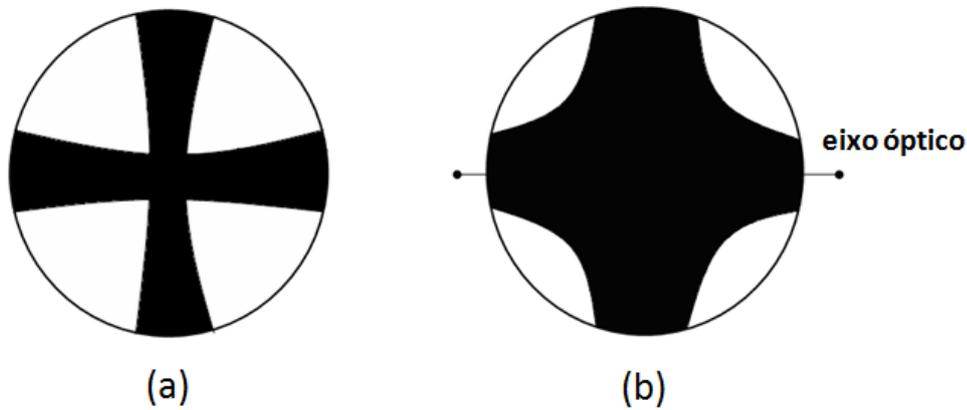
refração pela equação [63],

$$\cos^2(V_Z) = \frac{n_1^2(n_3^2 - n_2^2)}{n_2^2(n_3^2 - n_1^2)}, \quad (2.27)$$

ou do ponto de vista experimental, através da conosopia óptica. Para a Eq. 2.27, os índices de refração ( $n_1, n_2$  e  $n_3$ ) são escritos em termos dos parâmetros de ordem e a polarizabilidade molecular para a fase nemática biaxial.

### 2.2.2 Conosopia Óptica

A microscopia óptica de luz polarizada é uma técnica fundamental, utilizada em cristais líquidos, para identificar as texturas das fases. Um microscópio de luz polarizada pode ser convertido em um conoscópio com a inserção de uma lente de Amici-Bertrand, entre o analisador e a ocular. A conosopia óptica é uma ferramenta que permite diferenciar as fases líquido cristalinas uniaxiais e biaxial, bem como o sinal óptico desses materiais. A figura de interferência para uma fase nemática uniaxial, em uma configuração homeotrópica conhecida com cruz de Malta, é mostrada na Fig. 2.5 (a).



**Figura 2.5:** Ilustração da indicatriz óptica uniaxial: (a) opticamente positiva e (b) opticamente negativa [52].

Os braços da cruz são as isóginas e o centro é chamado de melatopo. O melatopo corresponde ao eixo óptico (paralelo a direção de propagação da luz) de uma amostra uniaxial. Na configuração homeotrópica, quando a amostra é girada entre os polarizadores cruzados, o padrão de interferência não muda indicando assim um meio uniaxial positivo [32, 53, 54, 64].

Para determinar se uma amostra uniaxial (com baixa birrefringência) é positiva ou



negativa, uma placa de gipso é colocada no caminho óptico. Se o número de cores aumenta na escala de cores de Newton [53], a componente lenta da velocidade da luz na amostra é paralela à componente lenta da luz na placa. Se o número diminui, a componente da velocidade da luz lenta na amostra é perpendicular à componente da velocidade da luz lenta na placa. Assim, um cristal líquido uniaxial positivo é reconhecido pela cor amarela(azul) no segundo(primeiro) e no quarto(terceiro) quadrante da cruz de Malta. É opticamente negativo na situação exatamente oposta. A figura flash está prevista, quando observada em uma amostra uniaxial, em uma configuração planar como na fase  $N_C$ .

A figura de interferência produzida na fase calamítica entre polarizadores cruzados, ocupa quase todo o plano focal da objetiva e consiste em uma isógira muito ampla e difusa Fig. 2.5 (b). Além disso, quando giramos a platina que contém a amostra de um pequeno ângulo, as isóginas abrem e desaparecem do campo visual do microscópio óptico.

Para um cristal líquido biaxial, como na nemática liotrópica, a figura de interferência observada por meio da conosopia óptica, é muito similar à observada em uma fase uniaxial (configuração planar), quando a platina que contém a amostra está na posição  $0^\circ$ . Entretanto, quando a platina é girada da posição  $0^\circ$  para  $45^\circ$ , as isóginas se abrem, alcançando uma abertura máxima na posição de  $45^\circ$ . Os pontos de abertura máxima das isóginas correspondem a dois melatopos, que marcam a posição por onde passam os eixos ópticos característicos da fase biaxial [25, 32, 53, 54, 64]. A distância entre os melatopos é proporcional ao ângulo ( $2V_Z$ ) que é o ângulo entre os eixos ópticos. Essa distância pode ser medida através de micrometria ocular considerando a relação de Mallard [53] e, então, obter o ângulo ( $2V_Z$ ).

Para determinar o sinal óptico do material biaxial, gira-se a amostra no sentido anti-horário de tal modo que as isóginas ocuparão o primeiro e terceiro quadrante e, então, insere-se a placa de gipso no caminho óptico. Se a região (1), próxima dos melátapos, entre as isóginas, se tornarem amarelas(azul) e na região (2), no interior das isóginas ficarem azuis(amarelo), a amostra é biaxial positiva(negativa), como mostrado na Fig. 2.5 (a). Os círculos concêntricos, em torno dos eixos ópticos, e as formas ovais, formadas fora do arco, são as isócronas também mostradas nessa figura. Eles são geralmente observados como uma consequência da figura de interferência em amostras, quando a birrefringência óptica é alta. Para amostras com baixa birefringência, predomina-se a cor cinza [53, 54]. É importante enfatizar que a conosopia óptica desempenha um papel fundamental na caracterização óptica das uniaxialidades positivas (ou negativas) e biaxialidades positivas (ou negativas) de diversos materiais e, em particular, para as fases de cristais líquidos



[32, 60].

### 2.3 BIRREFRINGÊNCIA INDUZIDA

As forças externas e os campos que atuam sobre o cristal líquido tanto podem provocar um movimento de translação no fluido, como também a orientação do diretor. De forma geral qualquer “força” pode causar um “fluxo”. Representando as “forças” como  $X_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, n$ ) e os “fluxos” como  $J_i$  ( $i = 1, 2, 3, \dots, n$ ), um fenômeno irreversível pode ser expresso pela relação fenomenológica:

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad (2.28)$$

com  $i = 1, 2, 3, \dots, n$ , em que os coeficientes  $L_{iK}$  são denominados coeficientes fenomenológicos. Essas identidades são denominadas relações recíprocas de Onsager [65]. Para discutir a birrefringência por fluxo, abordamos alguns resultados teóricos, que podem ser encontrados com mais detalhes na referência [9]. A partir da teoria de Ericksen-Leslie e a relação de Parodi's [9], podemos escrever

$$\begin{bmatrix} t_{\alpha\beta} \\ \varphi_{\alpha\beta} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \eta & \mu \\ \mu' & \nu \end{bmatrix} \begin{bmatrix} d_{\alpha\beta} \\ R_{\alpha\beta} \end{bmatrix} \quad (2.29)$$

em que,  $t_{\alpha\beta}$  e  $\varphi_{\alpha\beta}$  são tratados como “forças” e  $d_{\alpha\beta}$  e  $R_{\alpha\beta}$  como “fluxos” e  $t_{\alpha\beta}$  é o tensor de viscosidade. Os fluxos são consequências de “forças” aplicadas nesse sentido, podemos expressar um desses fluxos pela variação no tempo do parâmetro de ordem  $Q_{\alpha\beta}$ , ou seja:

$$R_{\alpha\beta} = \frac{\partial Q_{\alpha\beta}}{\partial t} \quad (2.30)$$

com,  $\alpha\beta = 1, 2, 3$  onde  $\frac{\partial}{\partial t}$  representa a variação sobre uma linha de fluxo em relação ao restante do fluido e  $R_{\alpha\beta}$  são as componentes do tensor  $\overset{\leftrightarrow}{R}$ . Podemos obter a força  $\varphi_{\alpha\beta}$  diretamente da energia livre  $F$ , usando o formalismo Ginzburg-Landau [66] para energia livre, ou seja, escrevendo a energia livre como função do parâmetro de ordem e de seu gradiente. No caso unidimensional, obtemos:

$$F = F_0 + \frac{1}{2} A \overset{\leftrightarrow}{Q}^2 + \frac{1}{4} B \overset{\leftrightarrow}{Q}^4 + \frac{1}{2} C \left( \frac{\partial \overset{\leftrightarrow}{Q}}{\partial z} \right)^2 \quad (2.31)$$



$A = a(T - T^*)$ , B e C são constantes positivas,  $T$  é a temperatura e  $T^*$  é a temperatura de transição de segunda ordem [9].  $\overleftrightarrow{Q}$  o parâmetro de ordem escalar, assim:

$$R_{\alpha\beta} = -\frac{\partial F}{\partial Q_{\alpha\beta}} = -A(T)Q_{\alpha\beta}. \quad (2.32)$$

Um outro grupo importante de fluxo é o tensor de fluxo hidrodinâmico dado por:

$$d_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} \right) \quad (2.33)$$

$v$  é a velocidade para um fluido incompressível  $d_{\alpha\alpha} = 0$ , e a força relacionada à  $d_{\alpha\alpha}$  é  $\frac{1}{2}\sigma_{\alpha\beta}$ , na qual  $\sigma_{\alpha\beta}$  é o tensor de força viscosa [3]. A forma mais geral dessas equações, levando em conta a invariância rotacional e as relações de Onsager [9], é:

$$\frac{1}{2} \sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \eta d_{\alpha\beta} + \nu R_{\alpha\beta} \quad (2.34)$$

e

$$\varphi_{\alpha\beta} = \nu d_{\alpha\beta} + \mu R_{\alpha\beta}. \quad (2.35)$$

Podemos perceber que  $R_{\alpha\beta}$  e  $d_{\alpha\beta}$  possuem dimensões de frequência, pois  $Q$  é adimensional. Já as grandezas  $\varphi$ ,  $\sigma$  e, em consequência,  $A$  possuem dimensões de pressão e os coeficientes  $\eta$ ,  $\mu$  e  $\nu$  possuem dimensões de viscosidade. Agora, consideremos o fluxo de cisalhamento, ao longo de  $x$ , com uma velocidade  $dv/dz$ . O fluxo induz uma birrefringência, proporcional ao gradiente de velocidade, com o eixo principal do elipsóide inclinado de  $45^\circ$  em relação à  $x$  e  $z$ . No estado estacionário  $R_{\alpha\beta} = 0$ ,  $\varphi_{xz} = \frac{1}{2}\mu dv/dz$ . Portanto,

$$s_{xz} = -\frac{\mu}{2a(T - T^*)} \frac{dv}{dz} \quad (2.36)$$

não existe nenhuma outra componente de  $s$ , e

$$s_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & s_{xz} \\ 0 & 0 & 0 \\ s_{xz} & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (2.37)$$

transformando para os eixos  $x'$  e  $z'$  que estão inclinados de  $45^\circ$  em relação a  $x$  e  $z$ ,

$$s'_{\alpha\beta} = \begin{bmatrix} s_{xz} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -s_{xz} \end{bmatrix}. \quad (2.38)$$



Portanto  $x'yz'$  representam o eixo principal do parâmetro de ordem tensorial. A diferença entre as constantes dielétricas (em frequências ópticas) para polarizações, ao longo dos eixos  $x'$  e  $z'$  é

$$\delta\epsilon = \frac{2}{3} \Delta\epsilon(s_{11} - s_{33}) = \frac{4}{3} \Delta\epsilon s_{xz}, \quad (2.39)$$

em que  $\Delta\epsilon$  é a anisotropia dielétrica, quando todas as moléculas estão paralelas umas as outras. Colocando  $\delta\epsilon = 2n\delta n$  e  $\Delta\epsilon = 2n\Delta n$ , a birrefringência de fluxo é

$$\delta n = -\frac{2}{3} \frac{\Delta n \mu}{a(T - T^*)} \frac{dv}{dz}, \quad (2.40)$$

sendo  $\Delta n$  a birrefringência quando as moléculas estão todas perfeitamente paralelas.

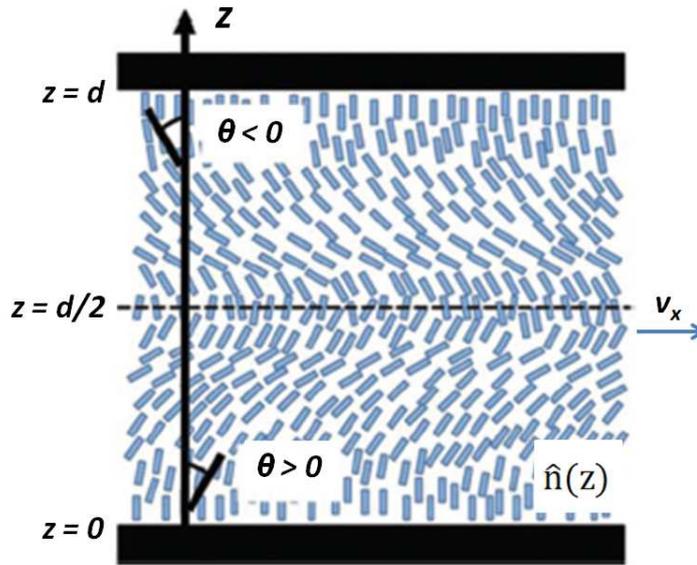
Os cristais líquidos liotrópicos não têm muitos estudos dinâmicos, mas podemos citar trabalhos recentes de Kim e colaboradores [21, 22] em termotrópicos. E contudo, eles mostraram um efeito no qual a orientação das moléculas de cristais líquidos nemáticos é alterada pela expansão térmica. A expansão térmica (ou contração) faz com que o cristal líquido nemático flua; o fluxo impõe um realinhamento das moléculas e uma mudança no eixo óptico. Neste trabalho eles mostraram que o mecanismo térmico de fluxo induzido termicamente resulta da equação de conservação de massa [67],

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\rho \nabla \cdot v, \quad (2.41)$$

que faz a conexão da derivada no tempo da densidade do fluido  $\rho$ , com o divergente espacial da velocidade  $v$ . A densidade de um cristal líquido nemático em uma placa térmica, expande ou contrai ao longo do eixo  $x$  que pode ser apresentado como:

$$\rho(t) = \rho_0(1 - \beta \xi t), \quad (2.42)$$

sendo  $\rho_0 = \rho(T = T_0)$  a densidade inicial do cristal líquido. A partir da equação de conservação de massa, podemos escrever que  $v_x \propto \beta \xi x$ , que é diferente de zero, ao longo do eixo  $x$  e depende linearmente com a distância geométrica do centro  $x = 0$ , da taxa  $\xi$  (aquecimento ou resfriamento em  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) e do coeficiente de expansão térmica  $\beta$ . Uma análise mais detalhada deve levar em conta as condições de contorno e outras componentes da velocidade que satisfazem a equação de Stokes  $\nabla p = \mu \nabla^2 v$  ( $\nabla p$  é o gradiente de pressão e  $\mu$  a viscosidade dinâmica) [67].



**Figura 2.6:** Reconstrução do perfil do diretor quando sofre um fluxo térmico [21].

A solução para  $v_x$  segue como:

$$v_x \approx 6\beta\xi x \frac{z}{d} \left(1 - \frac{z}{d}\right), \quad (2.43)$$

a velocidade da componente  $z$  do fluxo é muito menor do que a da componente  $x$ . O fluxo, ao longo do eixo  $x$ , realinha  $\hat{n}$  na direção do eixo  $x$  Fig. 2.6.

O torque de reorientação viscoso  $\alpha_3 \frac{\partial v_x}{\partial z}$  [3] ( $\alpha_3$  é a viscosidade anisotrópica) é proporcional à taxa de cisalhamento  $\frac{\partial v_x}{\partial z}$ , que vai diminuindo ao se aproximar das paredes e no centro  $z = d/2$ , de acordo com a Equação 2.43. O torque viscoso se opõe ao torque elástico por  $K_3 \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2}$  que tende a manter  $\hat{n}$  ao longo do eixo  $z$ . Aqui,  $K_3$  (“bend”) é uma das constantes elásticas de Frank [3]. O torque resultante para pequenos ângulos  $\theta = \theta(z)$  entre  $\hat{n}$  e o eixo vertical  $z$  determina o perfil do diretor induzido por fluxo:

$$\theta(z) = \beta\xi x z \frac{|\alpha_2|}{K_3} \left(1 - \frac{z}{d}\right) \left(1 - \frac{2z}{d}\right). \quad (2.44)$$

Esse modelo teórico apresentou uma boa concordância com os dados experimentais de Kim e colaboradores. Os dados experimentais podem ser encontrados na referência [21]. Esse efeito térmico provocou alterações estruturais, levando o cristal líquido nemático um comportamento que imita as características do cristal líquido nemático biaxial.

## 2.4 ÍNDICE DE REFRAÇÃO

O tensor da susceptibilidade dielétrica diagonalizada, pode ser escrito como [68]:

$$\epsilon_{ai} = \epsilon_{Ri} - \frac{1}{3}(\epsilon_{R1} + \epsilon_{R2} + \epsilon_{R3}) \quad (2.45)$$

em que  $i = 1, 2, 3$  e  $\epsilon_{Ri}$  é o elemento  $i$  da diagonal principal  $\epsilon_R$ . Esses elementos podem ser escritos em termos do índice de refração ( $n_i$ ) da fase nemática biaxial:

$$\epsilon_{ai} = n_i - \frac{1}{3}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (2.46)$$

Agora, podemos escrever três equações em termos dos índices de refração [69].

$$\begin{aligned} \epsilon_{a1} &= -\frac{4\langle n \rangle}{3} \left[ (n_2 - n_1) + \frac{n_3 - n_2}{2} \right] \\ \epsilon_{a2} &= -\frac{2\langle n \rangle}{3} [(n_2 - n_1) - (n_3 - n_2)] \\ \epsilon_{a3} &= -\frac{4\langle n \rangle}{3} \left[ \frac{(n_2 - n_1)}{2} + (n_3 - n_2) \right], \end{aligned} \quad (2.47)$$

sendo  $\langle n \rangle$  o índice de refração médio. Considerando amostras uniformemente orientadas, isso é muito conveniente para reduzir os parâmetros de ordem tensorial para seus invariantes simétricos [64, 68]. Eles são:

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \epsilon_{a1} + \epsilon_{a2} + \epsilon_{a3} = 0 \\ \sigma_2 &= \frac{2}{3} (\epsilon_{a1}^2 + \epsilon_{a2}^2 + \epsilon_{a3}^2) \\ \sigma_3 &= 4 \epsilon_{a1} \epsilon_{a2} \epsilon_{a3}, \end{aligned} \quad (2.48)$$

na fase nemática uniaxial, o tensor  $\sigma_1 = 0$  [3], porque os elementos da diagonal são proporcionais à  $S$ ,  $\sigma_2$ , e  $\sigma_3$  são relacionados por

$$\sigma_3 = \pm \sigma_2^{3/2} \quad (2.49)$$

com sinal positivo, na fase discótica, e negativo, na fase calamítica. Na fase nemática biaxial,  $n_1 < n_2 < n_3$ , e os invariantes  $\sigma_2$  e  $\sigma_3$  são independentes. De acordo com a teoria de campo médio em uma aproximação de primeira ordem,  $\sigma_3$  apresenta uma dependência linear com a temperatura dentro do domínio da fase  $N_B$ . Esse parâmetro de ordem está relacionado às birrefringências ópticas por [68]

$$\sigma_3(T) = \frac{32}{27} \langle n \rangle^3 (\Delta n_{21} - \Delta n_{32})(2\Delta n_{21} + \Delta n_{32})(\Delta n_{21} + 2\Delta n_{32}) \quad (2.50)$$



sendo  $\langle n \rangle$ , o valor médio do índice de refração,  $\Delta n_{21} = -\Delta n_{12} = n_2 - n_1$  e  $\Delta_{32} = n_3 - n_2$ , respectivamente.

O modelo de Galerne e Marcerou [68] foi estendido por M. Simões e colaboradores. Uma vez diagonalizado, o parâmetro de ordem nemáticos tem esta forma [3, 45].

$$Q = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}. \quad (2.51)$$

Os invariantes do parâmetro de ordem são descritos em termos de  $\lambda$  por,

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = 0 \\ \sigma_2 &= -(\lambda_1\lambda_2 + \lambda_1\lambda_3 + \lambda_2\lambda_3) = \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)^2 + \frac{\lambda_1^2}{2} + \frac{\lambda_2^2}{2} \\ \sigma_3 &= \lambda_1\lambda_2\lambda_3 = -\lambda_1\lambda_2(\lambda_1 + \lambda_2). \end{aligned} \quad (2.52)$$

Na segunda expressão  $\sigma_2$  e  $\sigma_3$ , foi utilizado  $\sigma_1 = 0$  para eliminar  $\lambda_3$ . Com esse mesmo procedimento, obtemos

$$Q = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & -(\lambda_1 + \lambda_2) \end{pmatrix}. \quad (2.53)$$

Foi escolhido eliminar  $\lambda_3$ , em função de  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ ; mas, isso é apenas uma possibilidade de escolha. De fato, a equação com  $\sigma_1 = 0$  pode ser resolvida para qualquer um dos  $\lambda'$ s em função dos outros. Essa escolha de  $\lambda_3$ , em função de  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ , será conectada, aqui, com o pressuposto de que, no limite do caso uniaxial,  $\vec{e}_z$  é o eixo de simetria. Se for escolhido qualquer outro  $\lambda'$ , um resultado similar com correspondente eixo de simetria, é encontrado. Na sequência, essa associação será empregada algumas vezes, considerando as relações para  $\sigma_2$  e  $\sigma_3$  da Eq. (2.52), bem como o fato de que para uma fase uniaxial  $\lambda_1 = \lambda_2$  e, conseqüentemente,

$$\begin{aligned} \sigma_3 &= -2\lambda_1^3 \\ \sigma_2 &= 3\lambda_1^2. \end{aligned}$$

Eliminando  $\lambda_1$ , para essas equações, obtem-se

$$\sigma_4 = 108 \left( \left( \frac{\sigma_2}{3} \right)^3 - \left( \frac{\sigma_3}{2} \right)^2 \right) \quad (2.54)$$

que é nulo, na fase uniaxial. Como  $\sigma_2$  e  $\sigma_3$  são invariantes da teoria,  $\sigma_4$  também é um invariante. Assim, por construção, suas raízes correspondem à fase uniaxial. De fato,

usando as equações explícitas para  $\sigma_2$  e  $\sigma_3$  dadas na Eq. (2.52), obtemos

$$\sigma_4 = (\lambda_1 - \lambda_2)^2 (2\lambda_1 + \lambda_2)^2 (2\lambda_2 + \lambda_1)^2. \quad (2.55)$$

Essa equação tem a raiz esperada na fase isotrópica,  $\lambda_1 = \lambda_2$ . Por outro lado, também possui as raízes  $2\lambda_1 + \lambda_2 = 0$  e  $2\lambda_2 + \lambda_1 = 0$ . Para investigar o significado de todas estas outras raízes de  $\sigma_4$ , substituímos-nas cada uma em outro parâmetro dado na Eq.(2.51). Assim, para  $\lambda_2 = \lambda_1$ , temos

$$Q_z = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_1 & 0 \\ 0 & 0 & -2\lambda_1 \end{pmatrix}, \quad (2.56)$$

que descreve, de acordo com a suposição anterior, uma configuração uniaxial com o eixo maior alinhado a direção  $\vec{e}_z$ . Caso contrário, para as raízes  $2\lambda_1 + \lambda_2 = 0$ , o parâmetro de ordem torna-se

$$Q_y = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & -2\lambda_1 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_1 \end{pmatrix}, \quad (2.57)$$

que descreve uma configuração uniaxial, com seu eixo longo alinhado à direção  $\vec{e}_y$ . Por fim, para as raízes  $2\lambda_2 + \lambda_1 = 0$  é,

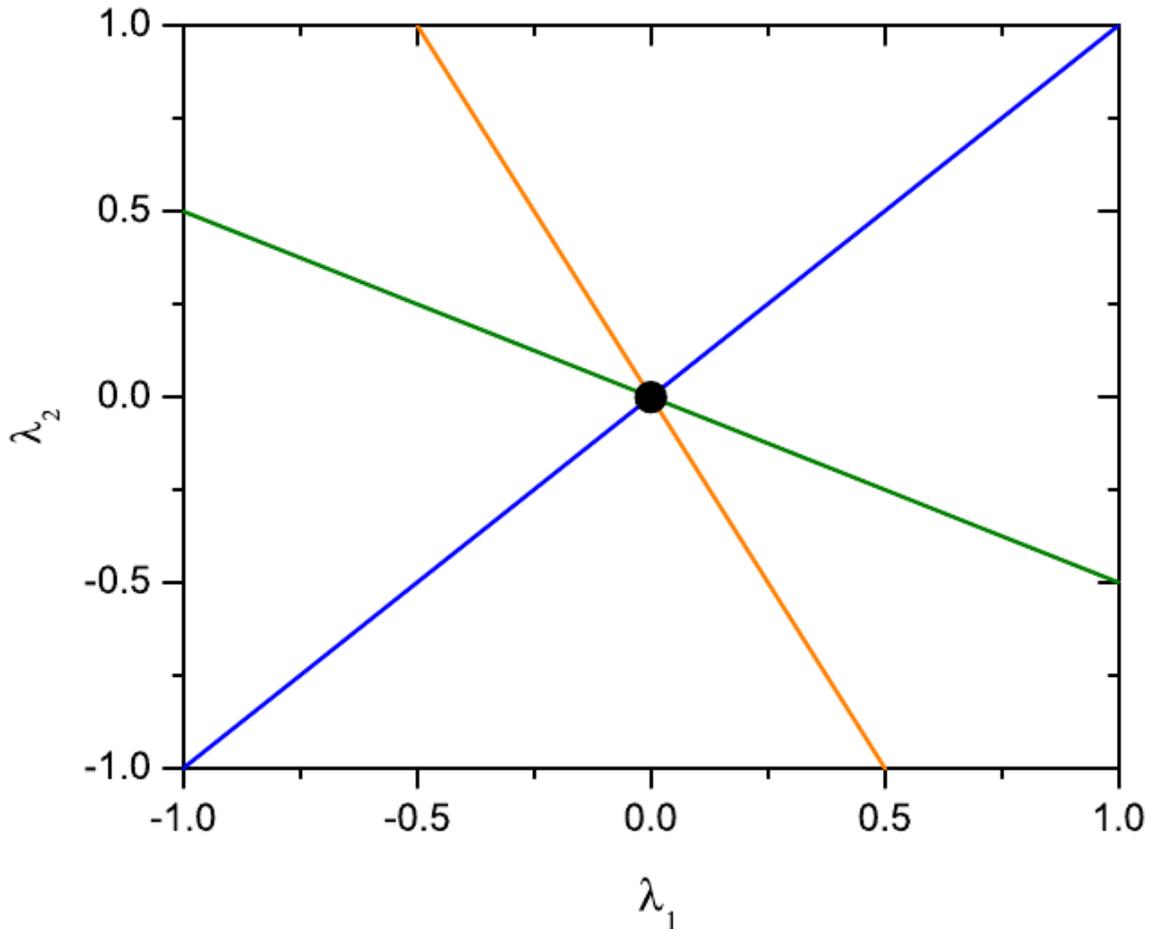
$$Q_x = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & -\lambda_1/2 & 0 \\ 0 & 0 & -\lambda_1/2 \end{pmatrix} \quad (2.58)$$

descreve uma configuração, com o eixo maior alinhado à direção  $\vec{e}_x$ .

Dessa forma observamos que os pontos em que  $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$ , correspondem à fase isotrópica. Consequentemente, exceto  $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$  que descreve uma fase isotrópica, todas as outras raízes de  $\sigma_4$  descrevem uma fase nemática uniaxial. Contudo, a diferença entre eles é a orientação do eixo de simetria. Suas posições são mostradas no plano  $\lambda_1 \times \lambda_2$  da Fig. 2.7.

A linha azul corresponde aos pontos  $\lambda_1 = \lambda_2$ ; a linha laranja corresponde à  $\lambda_2 = -2\lambda_1$ ; e a linha verde corresponde à linha  $\lambda_2 = -\lambda_1/2$ . Como todas essas raízes de  $\sigma_4$  contemplam todas as possibilidades, para as fases uniaxiais e isotrópicas, o espaço restante desta figura,  $\sigma_4 > 0$ , deve, por exclusão, corresponder aos pontos com configurações biaxiais [42, 60, 70]. À medida em que mudamos os parâmetros de ordem,  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ , um ponto diferente, no espaço de fase, é encontrado. Uma vez que esse espaço de fase contém

todas as possibilidades para  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ , e foi construído a partir do parâmetro de ordem dos invariantes  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$ , ocorre uma representação do invariante do espaço de fase biaxial em termos do parâmetro de ordem.



**Figura 2.7:** Espaço de fase de um material nemático, em que  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  são os parâmetros de ordem.

#### 2.4.1 Fases Nemáticas Uniaxiais e Biaxial

Para proporcionar uma base prática a este estudo foi considerado os dados de índice de refração para ilustrar os resultados anteriores [27, 28, 71]. Dos fundamentos da óptica, linear assumindo que a anisotropia dielétrica pode ser escrita como,  $\epsilon_{ij} = \sum_{k=1}^3 n_{ik} n_{kj}$ , sendo  $n_{ik}$  a matriz do índice de refração. Na forma diagonalizada, podemos considerar que  $n_{ik}$  é

dado por

$$N = \begin{pmatrix} n_1 & 0 & 0 \\ 0 & n_2 & 0 \\ 0 & 0 & n_3 \end{pmatrix}, \quad (2.59)$$

sendo  $n_1 = \langle n \rangle + \delta n_1$ ,  $n_2 = \langle n \rangle + \delta n_2$ ,  $n_3 = \langle n \rangle + \delta n_3$ , e  $\langle n \rangle = (n_1 + n_2 + n_3)/3$  a média dos índices de refração. O parâmetro de ordem, na sequência foi construído para a parte anisotrópica de  $\epsilon_{ij}$ ,  $Q_{ij} = \epsilon_{ij} - \text{tr}(\epsilon)\delta_{ij}/3$ . É possível mostrar que o limite em que  $(\delta n_1)^2 \approx (\delta n_2)^2 \approx (\delta n_3)^2 \approx 0$ , verificamos que o parâmetro de ordem assume a forma

$$Q = \begin{pmatrix} \frac{2\langle n \rangle}{3}(\Delta n_{12} + \Delta n_{13}) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2\langle n \rangle}{3}(\Delta n_{21} + \Delta n_{23}) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2\langle n \rangle}{3}(\Delta n_{31} + \Delta n_{32}) \end{pmatrix},$$

em que  $\Delta n_{12} = n_1 - n_2$ ,  $\Delta n_{13} = n_1 - n_3$ ,  $\Delta n_{21} = n_2 - n_1$ ,  $\Delta n_{23} = n_2 - n_3$ ,  $\Delta n_{31} = n_3 - n_1$  e  $\Delta n_{32} = n_3 - n_2$  são as birrefringências ópticas. É importante reforçar que temos explicitamente assumido anteriormente que a parte quadrática das flutuações do índice de refração são desprezíveis. Se essa condição não for satisfeita, a anisotropia dielétrica não é viável para a construção de um parâmetro de ordem, em termos da birrefringência, descrito anteriormente. Quando se compara esse resultado com a Eq.(2.51) temos,

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \frac{2\langle n \rangle}{3}(\Delta n_{12} + \Delta n_{13}) \\ \lambda_2 &= \frac{2\langle n \rangle}{3}(\Delta n_{21} + \Delta n_{23}) \\ \lambda_3 &= \frac{2\langle n \rangle}{3}(\Delta n_{31} + \Delta n_{32}). \end{aligned} \quad (2.60)$$

Dessa forma, para os invariantes

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = \frac{2\langle n \rangle}{3}(\Delta n_{12} + \Delta n_{21} + \Delta n_{13} + \Delta n_{31} + \Delta n_{23} + \Delta n_{32}) = 0 \\ \sigma_2 &= \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2)^2 + \frac{\lambda_1^2}{2} + \frac{\lambda_2^2}{2} \\ &= \frac{1}{2} \left( \frac{2\langle n \rangle}{3} \right)^2 \left( (\Delta n_{13} + \Delta n_{23})^2 + (\Delta n_{12} + \Delta n_{13})^2 + (\Delta n_{21} + \Delta n_{23})^2 \right) \\ \sigma_3 &= -\lambda_1 \lambda_2 (\lambda_1 + \lambda_2) = - \left( \frac{2\langle n \rangle}{3} \right)^3 (\Delta n_{12} + \Delta n_{13})(\Delta n_{21} + \Delta n_{23})(\Delta n_{13} + \Delta n_{23}) \end{aligned} \quad (2.61)$$

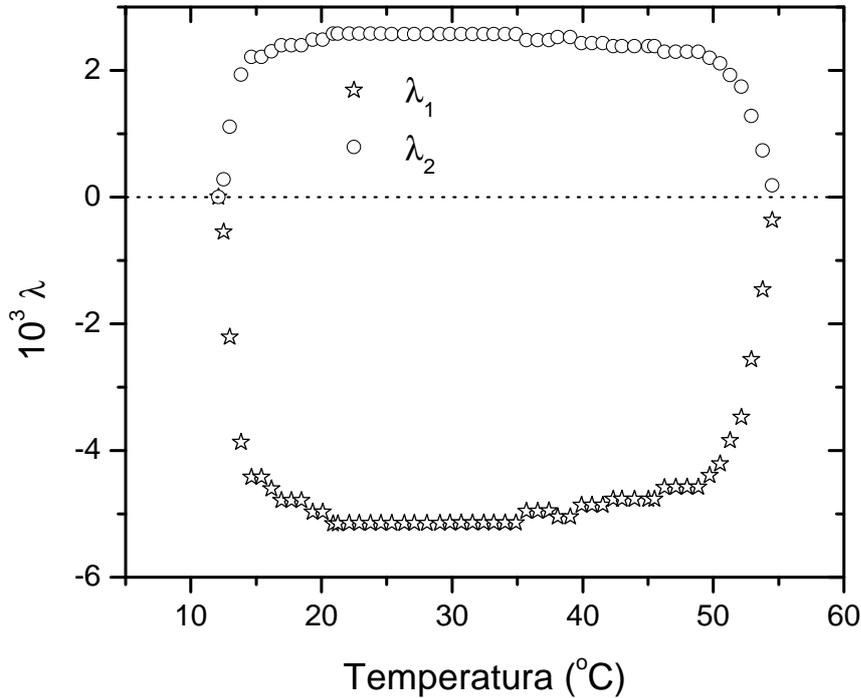
que fornece para  $\sigma_4$

$$\begin{aligned}\sigma_4 &= 64\langle n \rangle^6 (n_2 - n_1)^2 (n_3 - n_1)^2 (n_3 - n_2)^2 \\ &= 64\langle n \rangle^6 (\Delta n_{21})^2 (\Delta n_{31})^2 (\Delta n_{32})^2.\end{aligned}\tag{2.62}$$

Conseqüentemente,  $\sigma_4$  nulo quando  $\Delta n_{21} = 0$ ,  $\Delta n_{31} = 0$ ,  $\Delta n_{32} = 0$ , que exatamente onde as fases uniaxiais são encontradas. Além disso, de imediato, vemos que a solução de  $\sigma_4$ , que corresponde à  $\lambda_1 = \lambda_2$  é dada por  $\Delta n_{21} = 0$ , bem como a solução, correspondente para  $\lambda_2 = -2\lambda_1$ , é dada por  $\Delta n_{31} = 0$  e a solução, correspondente para  $\lambda_2 = -\lambda_1/2$ , é dada por  $\Delta n_{32} = 0$ .

O primeiro exemplo (Fig. 2.8) apresenta, à baixas temperaturas, uma fase isotrópica reentrante que, quando a temperatura aumenta, sofre uma transição de fase para uma fase nemática calamítica e, com novos aumentos de temperatura, devolve uma fase isotrópica [71].

O segundo exemplo (Fig. 2.10) analisa dados experimentais obtidos a partir do mesmo sistema liotrópico, em uma outra concentração, o que leva à expressão de uma sequência diferente de fases; A fase intermediária não é mais calamítica, mas discótica [28]. Por fim, o terceiro exemplo integra os dois primeiros exemplos, que considera os dados experimentais [27] de uma sequência de transições de fases, em que uma fase nemática discótica (baixa temperatura) é transformada em uma fase nemática calamítica (alta temperatura). Veremos que, neste último caso, o caminho seguido pelo parâmetro de ordem, no espaço de fase, integra os dois primeiros casos e, claramente, exemplifica o resultado encontrado do parâmetro de ordem com espaço de fase: uma transição direta entre uma fase discótica e uma configuração calamítica só é possível com uma fase nemática biaxial entre elas [18].



**Figura 2.8:** Parâmetros de ordem  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  versus temperatura para a fase nemática calamítica.

Ou seja, a partir da equação Eq. (2.60), vemos que em todos os pontos das fases nemáticas temos que

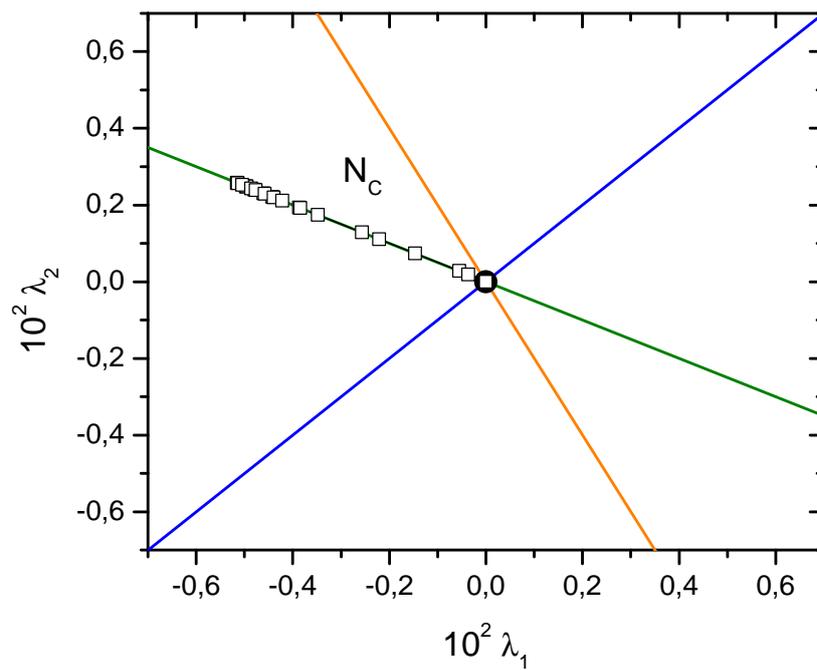
$$\begin{aligned}\lambda_1 &= \frac{2\langle n \rangle}{3}(\Delta n_{12} + \Delta n_{13}) = \frac{4\langle n \rangle}{3}(2n_1 - n_2 - n_3) \\ \lambda_2 &= \frac{2\langle n \rangle}{3}(\Delta n_{21} + \Delta n_{23}) = \frac{2\langle n \rangle}{3}(2n_2 - n_1 - n_3)\end{aligned}\quad (2.63)$$

consequentemente, conhecendo  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  são dados suficientes para observar o comportamento experimental de  $\lambda_1$  and  $\lambda_2$ .

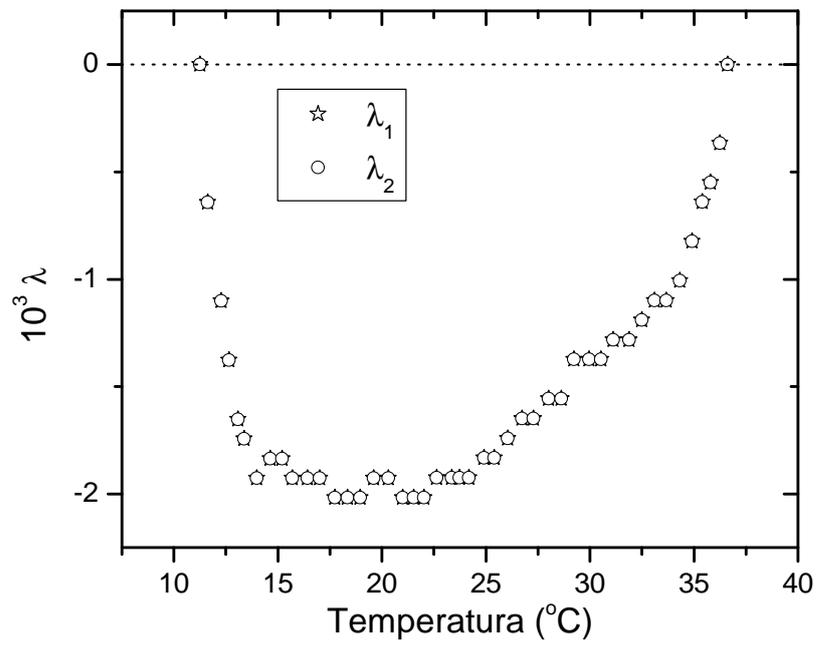
Além disso, quando se descreve os valores experimentais de  $\lambda_2$ , como função dos valores de  $\lambda_1$ , observamos que todos os dados obtidos coincide com a linha verde do espaço de fase do parâmetro de ordem (Fig. 2.7 e Fig. 2.9). Assim, ele revela que, a partir da fase isotrópica, o progresso dos dados experimentais, ao longo da linha uniaxial  $\lambda_2 = -\lambda_1/2$ , alcança um valor máximo e retorna à fase isotrópica, sempre ao longo dessa linha. A concordância entre a previsão teórica e os valores experimentais é o fato singular dessa figura, sendo a linha verde uma previsão teórica e os pontos valores experimentais.

Na Fig. 2.10 são apresentadas as curvas do parâmetro de ordem para a sequência de fases  $I_{RE} - N_D - I$ . Os dados de índices de refração foram publicados em [28] e, por

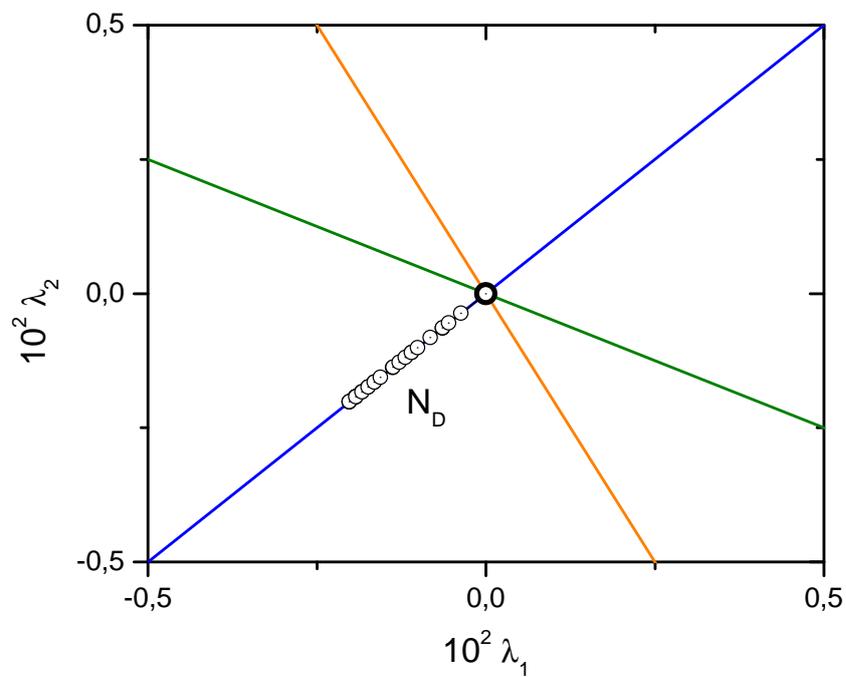
meio da Eq. (2.57), foram usadas para obter os valores. Com estes dados experimentais podemos seguir exatamente o mesmo procedimento adotado para a produção das Fig. 2.10 e Fig. 2.11 respectivamente. Em contraste com os dados da Fig. 2.9, esses não caem sobre a linha verde, mas na linha azul, a linha  $\lambda_2 = \lambda_1$ , a partir da fase isotrópica, que atinge um valor máximo e retorna para a fase isotrópica.



**Figura 2.9:** Espaço de fase do parâmetro de ordem com dados obtidos a partir da Fig. 2.8.

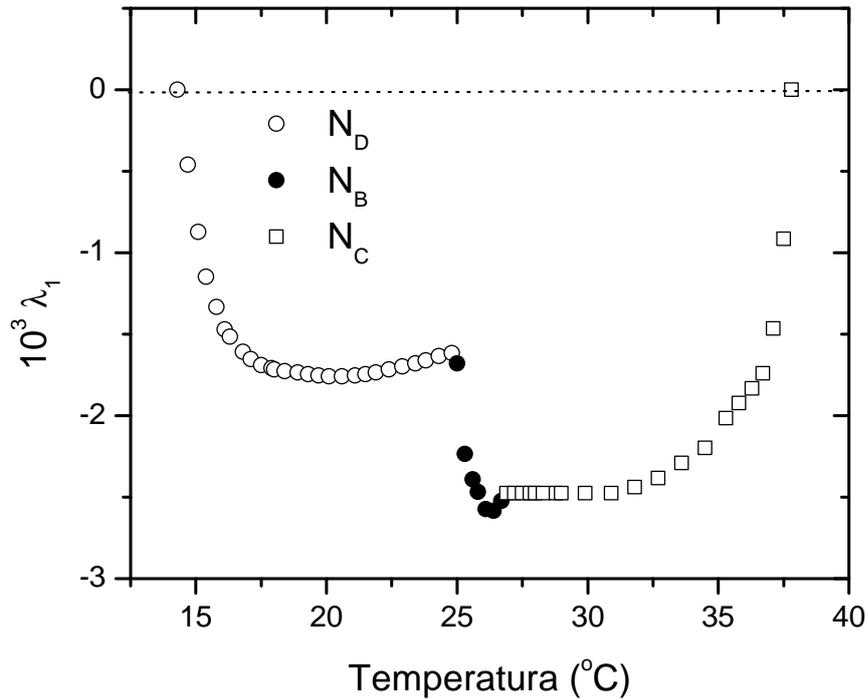


**Figura 2.10:** Comportamento dos parâmetros de ordem  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  versus temperatura na fase nemática discótica.



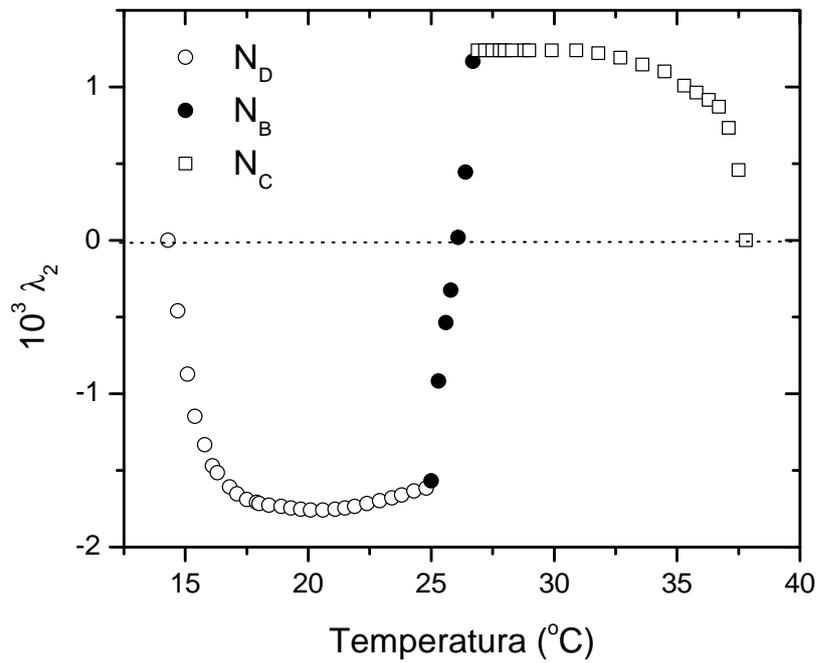
**Figura 2.11:** Espaço de fase do parâmetro ordem com dados obtidos a partir da Fig. 2.10.

Um exemplo mais complexo é a sequência de fases, com uma transição entre a fase uniaxial discótica (baixa temperatura) para uma fase uniaxial calamítica (alta temperatura) [48, 72]. Esse exemplo abrange os dois casos anteriores, com uma fase biaxial entre fases nemáticas uniaxiais. Esses dados foram publicados em [27] e contempla a ocorrência de uma fase nemática biaxial entre as fases nemáticas uniaxiais, mostrado nas Figs. (2.12) e (2.13), respectivamente.

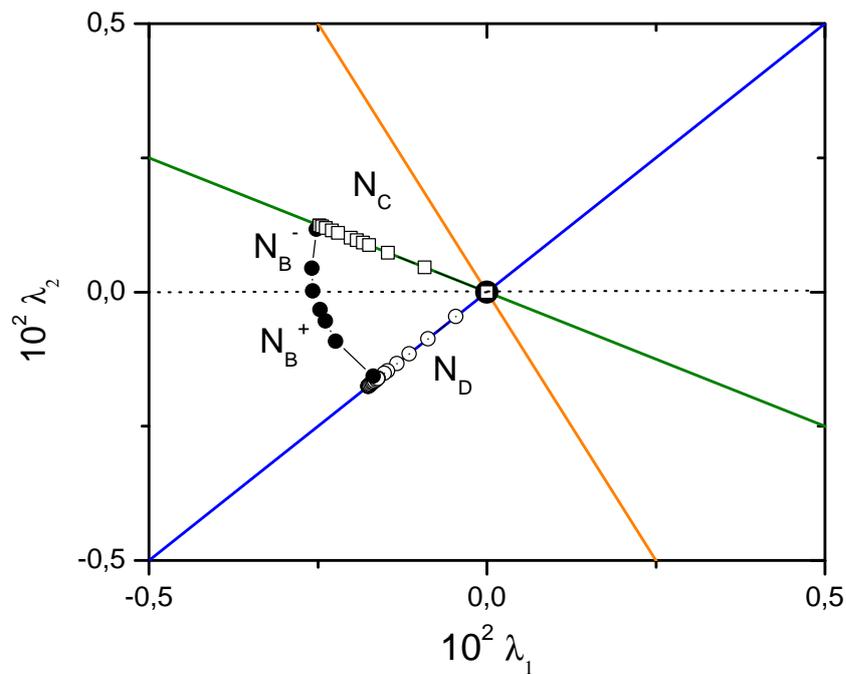


**Figura 2.12:** Parâmetro de ordem  $\lambda_1$  em função da temperatura.

Neste contexto, note que  $\lambda_1 < 0$  para ambos ( $N_B^+$  e  $N_B^-$ ), e  $\lambda_2 < 0$  para  $N_B^+$  e  $\lambda_2 > 0$  para  $N_B^-$  como visto nas Figs. 2.12, 2.13 e 2.14. Uma síntese dos resultados da abordagem teórica-experimental é mostrada na Fig. 2.14. Assim, abordagem teórica - experimental proposta por Simões e colaboradores é consistente com a ocorrência de ambas as fases nemáticas uniaxiais ( $N_C$  e  $N_D$ ) e biaxiais  $N_B^+$  e  $N_B^-$ , respectivamente. Que foram caracterizadas por meio de imagens conoscópicas [23, 62, 73].



**Figura 2.13:** Parâmetro de ordem  $\lambda_2$ , em função da temperatura, que compreende a sequência de fases  $I_{RE} - N_D - N_B - N_C - I$ .



**Figura 2.14:** Espaço de fase do parâmetro de ordem com dados obtidos nas Figs. 2.12 e 2.13.



Considerando o exposto até aqui, descrevemos, no capítulo que se segue o arranjo experimental utilizado para as medidas, assim como as concentrações e misturas estudadas.

---

---

## CAPÍTULO 3

---

# TÉCNICAS E ARRANJOS EXPERIMENTAIS

### 3.1 MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA

Microscopia óptica de luz polarizada [44, 53] é uma importante técnica para a observação do comportamento de materiais anisotrópicos. Com ela, pode-se analisar as estruturas de defeitos das texturas entre polarizadores cruzados, em função da variação da temperatura. As texturas mudam com uma transição de fase e podem revelar o tipo de fase [44, 53]. Por meio delas, podemos também identificar qual simetria a fase exhibe, singularidades topológicas do diretor  $\hat{n}$ , impostas pelas superfícies do “microslide” ou por interações com campos externos, magnéticos ou elétricos.

O microscópio óptico de luz polarizada possui uma platina circular (graduada e giratória) e dois dispositivos de polarização da luz (Fig. 3.1). Um deles, conhecido como polarizador ( $P$ ), fica situado abaixo da platina e outro, denominado analisador ( $A$ ), localiza-se acima do sistema de lentes da objetiva. Quando as direções de polarização estão perpendiculares, dizemos que os polarizadores estão cruzados, então nenhuma luz será transmitida até a ocular, a menos que exista uma substância opticamente anisotrópica entre os polarizadores (Fig. 3.2).

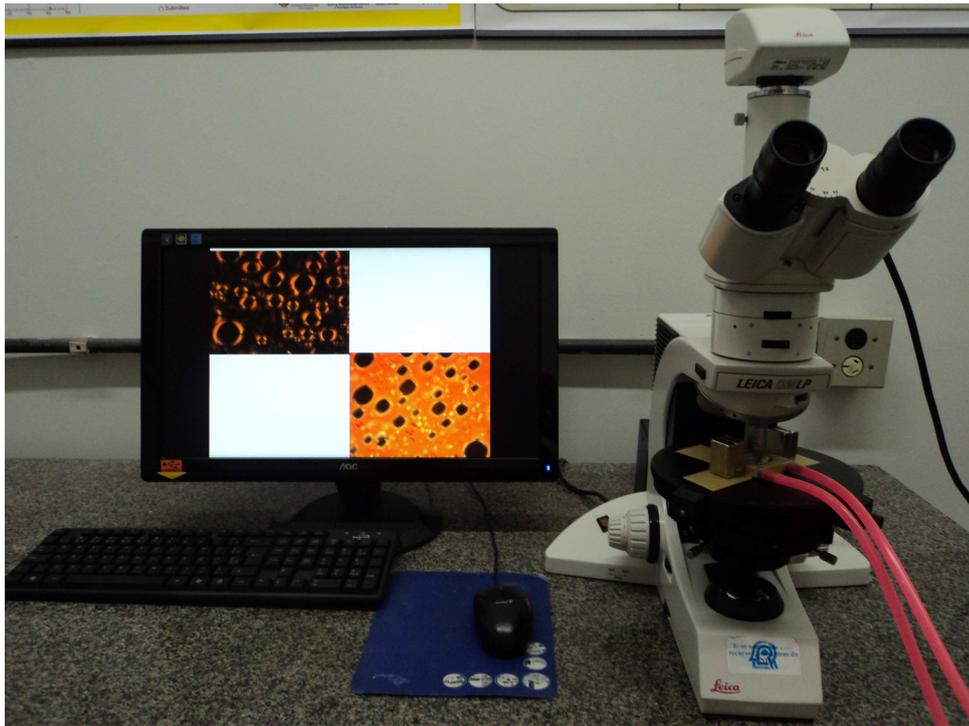


Figura 3.1: Microscópio óptico de luz polarizada utilizado nas pesquisas.

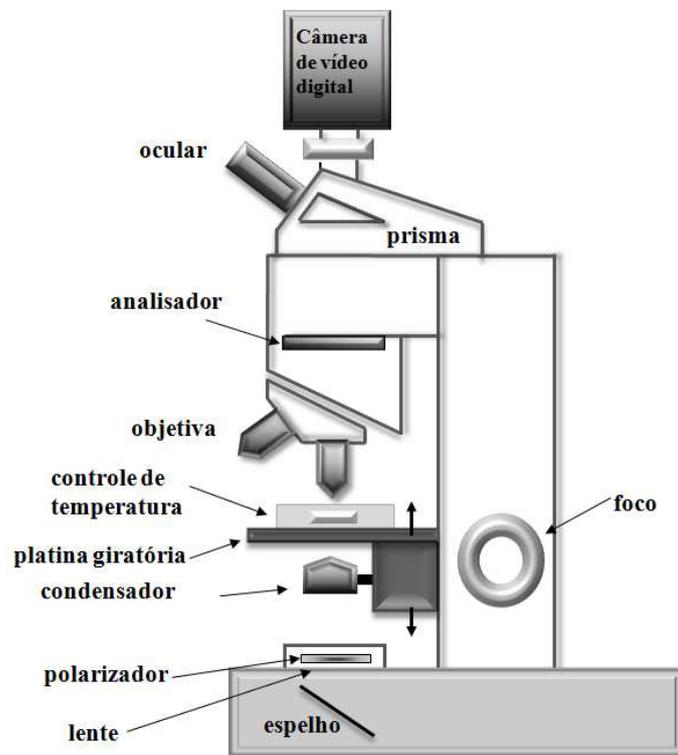
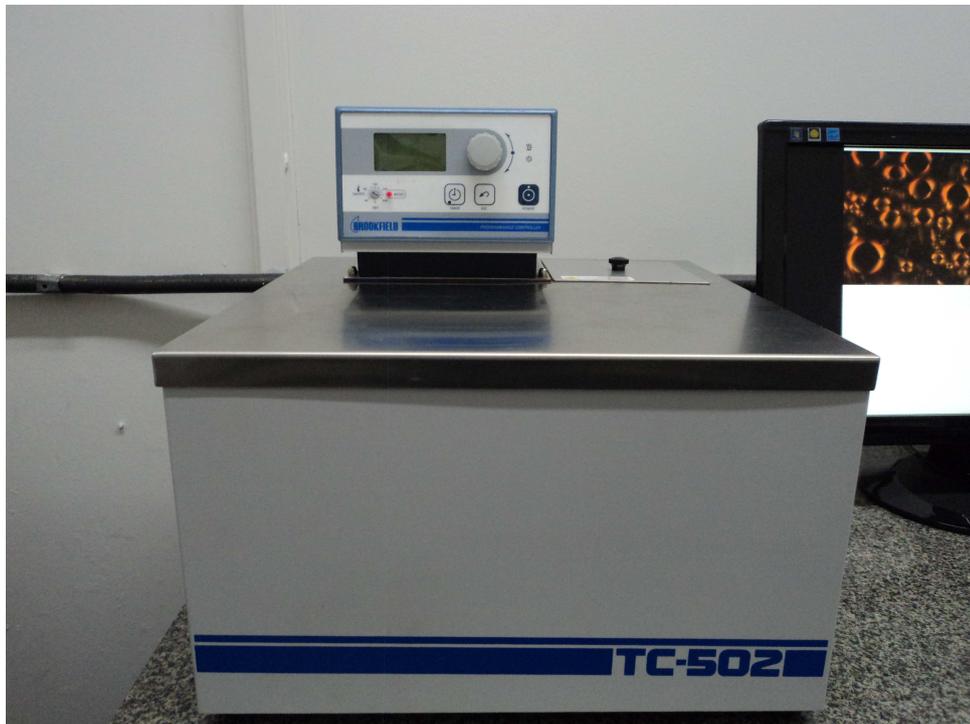


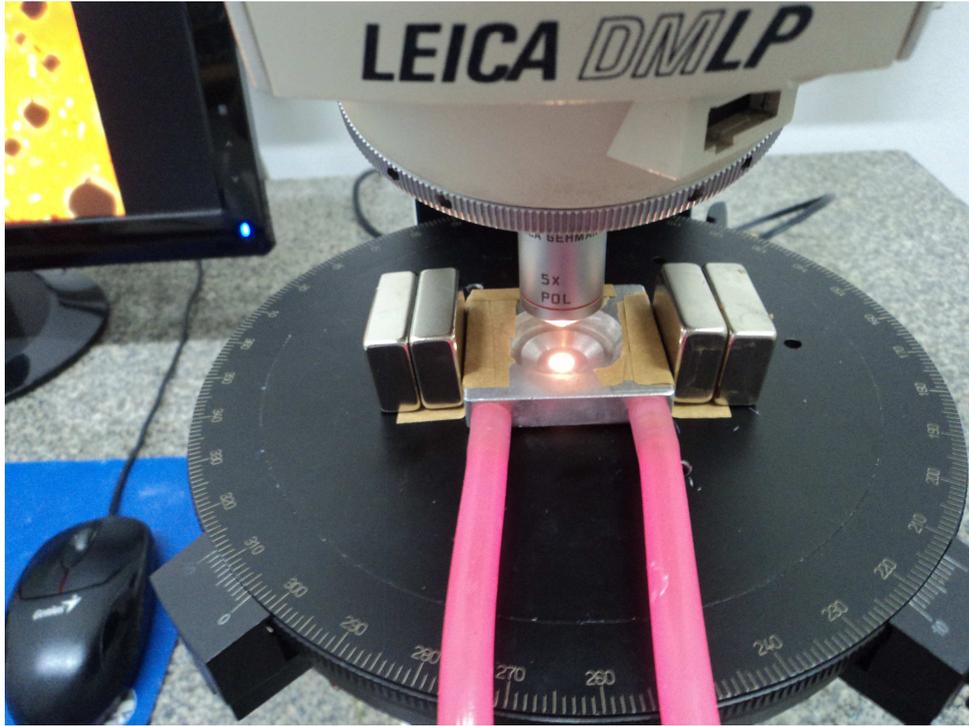
Figura 3.2: Desenho esquemático de um microscópio óptico de luz polarizada.

Ainda podemos adaptar, nesse microscópio uma série de acessórios, cuja finalidade seria produzir uma diferença de caminho óptico [44, 53]. As amostras são introduzidas por sucção em capilares planos (microslides) com  $200\ \mu\text{m}$  de espessura interna, adquiridos da *Vitro Dynamics*. Depois de preenchidos, os capilares tiveram suas extremidades seladas com parafilme e foram posicionados no interior de um termostatizador acoplado a um banho térmico *Brookfield*, modelo *TC – 502* micro controlado (Fig. 3.3).

O dispositivo termostatizador consiste em um cilindro de cobre (ou peça de alumínio Fig. 3.4 ) que pode ser conectado a um banho térmico (ou banho termostático), por meio do qual é possível controlar a temperatura da amostra. Essa peça é colocada sobre a platina do microscópio de polarização, que permite acompanhar as variações de textura da amostra em função da temperatura (Fig. 3.4).



**Figura 3.3:** Banho térmico utilizado no controle térmico das amostras.



**Figura 3.4:** Porta amostras em presença de campo magnético.

### 3.1.1 Birrefringência Óptica

As medidas de birrefringência óptica foram efetuadas no microscópio Leica, modelo DMLP, com a introdução de um compensador de *Berek* da marca *LEITZ*, na fenda apropriada no tubo do microscópio, conforme mostra a Fig. 3.5. O compensador de *Berek* possui uma lâmina de fluoreto de magnésio ( $MgF_2$ ), de espessura igual a  $1,52mm$ , conectada a um tambor calibrado ( $5 \times 10^{-2}$  graus de precisão). Pela inclinação da lâmina através da rotação do tambor, podemos determinar a diferença de caminho óptico. Além do sinal óptico dos cristais líquidos, o compensador de *Berek* pode ser utilizado para determinar a direção de vibração das componentes rápidas e lentas no cristal [53].

A finalidade do compensador é introduzir uma diferença de caminho óptico ( $\delta$ ), entre os raios ordinários e extraordinários, de modo que a diferença de caminho óptico total resultante ( $\delta_{total}$ ) seja  $\delta/2$ , o que leva à uma interferência destrutiva. Então:

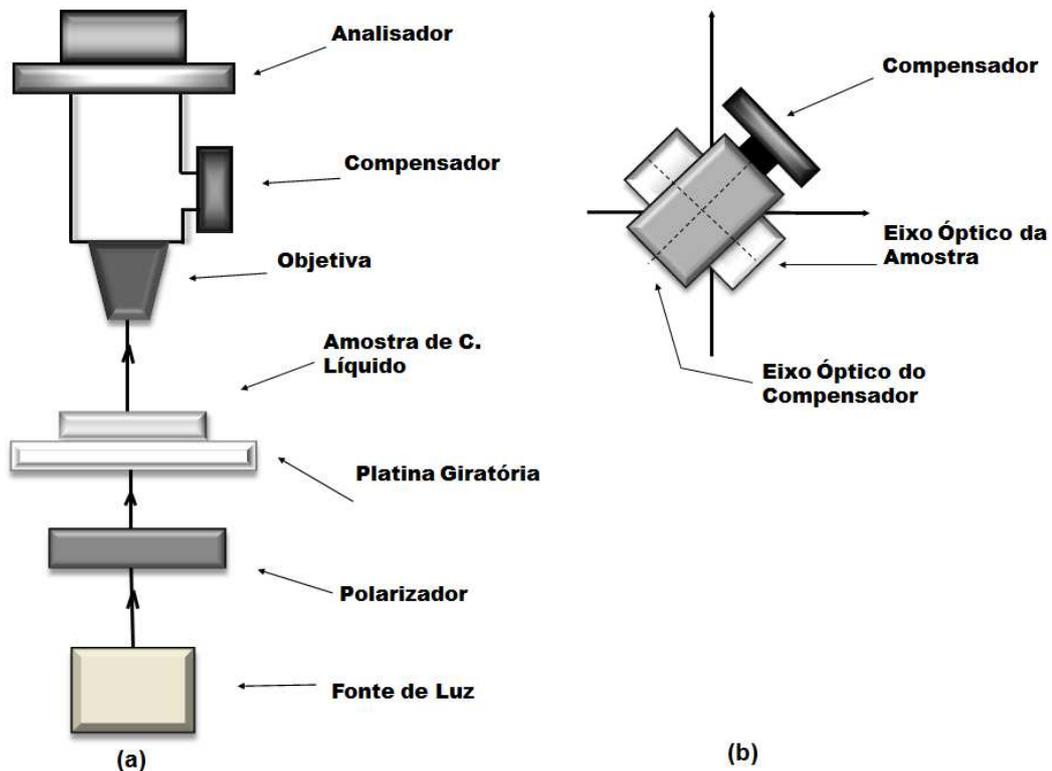
$$\delta_{total} = \delta_c + \delta_{CL} \quad (3.1)$$

sendo que  $\delta_c$  e  $\delta_{CL}$  são as diferenças de caminho óptico introduzidas pelo compensador e pelo cristal líquido respectivamente. Como,

$$\delta = h \Delta n \quad (3.2)$$

sendo  $h$  a espessura do meio correspondente e  $\Delta n$  é a diferença entre os índices de refração ordinário e extraordinário da amostra.

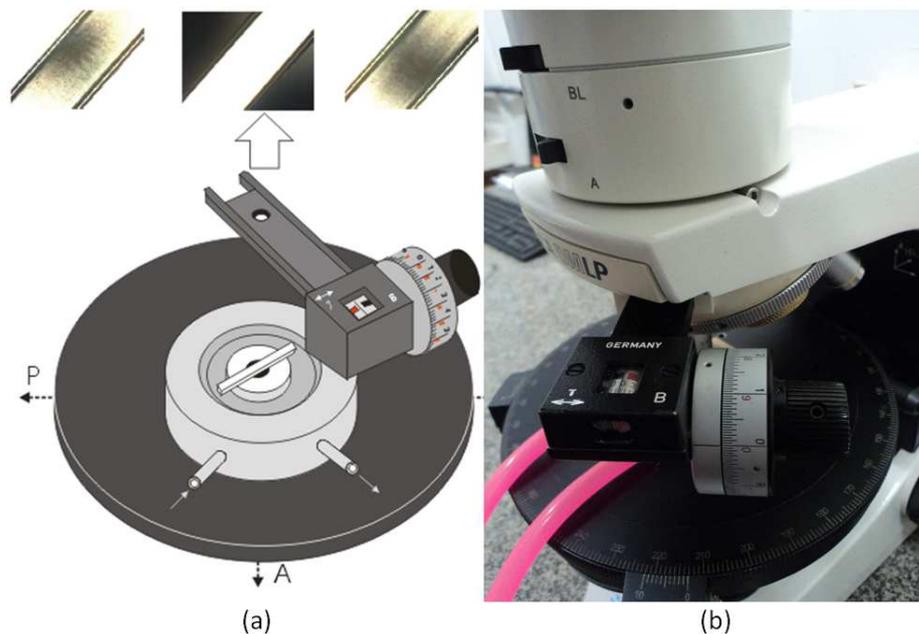
A interferência destrutiva, que corresponde à uma franja escura, pode ser encontrada variando o ângulo de inclinação da placa do compensador, que altera a espessura da região por onde a luz passa. Dessa forma é possível determinar a birrefringência da amostra de cristal líquido através desse ângulo. Nas medidas de birrefringência são utilizados porta-amostras (capilares) de espessura interna de  $h = 100 \mu\text{m}$ , que são preenchidos com cristal líquido e vedados com *parafilm* em ambas extremidades. Em seguida são levados ao eletroímã para orientação da amostra, com um campo magnético ( $\sim 10 \text{ kG}$ ) por aproximadamente 12 horas. Mesmo no eletroímã, as amostras permanecem em temperatura controlada por um banho térmico.



**Figura 3.5:** (a) Arranjo experimental para a medição da birrefringência da amostra no microscópio óptico de luz polarizada. (b) posição do compensador em relação ao eixo óptico da amostra.

A amostra é, então, posicionada na platina giratória do microscópio, de tal maneira que o eixo óptico da amostra esteja aproximadamente paralelo ao eixo óptico do compensador ou perpendicular Fig. 3.5 (b). Com isso, a platina deve ser girada para se obter a condição de máxima luz transmitida. Por fim, inclinando o compensador, procuramos a

condição de interferência destrutiva, que corresponde uma franja escura (Fig. 3.6). Girando o tambor graduado do compensador no sentido horário, uma das interferências se desloca para o centro da linha graduada da ocular. Ao atingir esse ponto, anotamos o valor do ângulo indicado no tambor do compensador. A posição angular da outra interferência é obtida girando-se o tambor no sentido anti-horário. Assim, somamos os ângulos encontrados e, do resultado, determinamos, por meio de uma tabela fornecida pelo fabricante do compensador, a diferença de caminho óptico  $\delta$ . Usando a Eq. 3.2, calculamos o valor de  $\Delta n$  e construímos um gráfico do comportamento da birrefringência em função da temperatura.



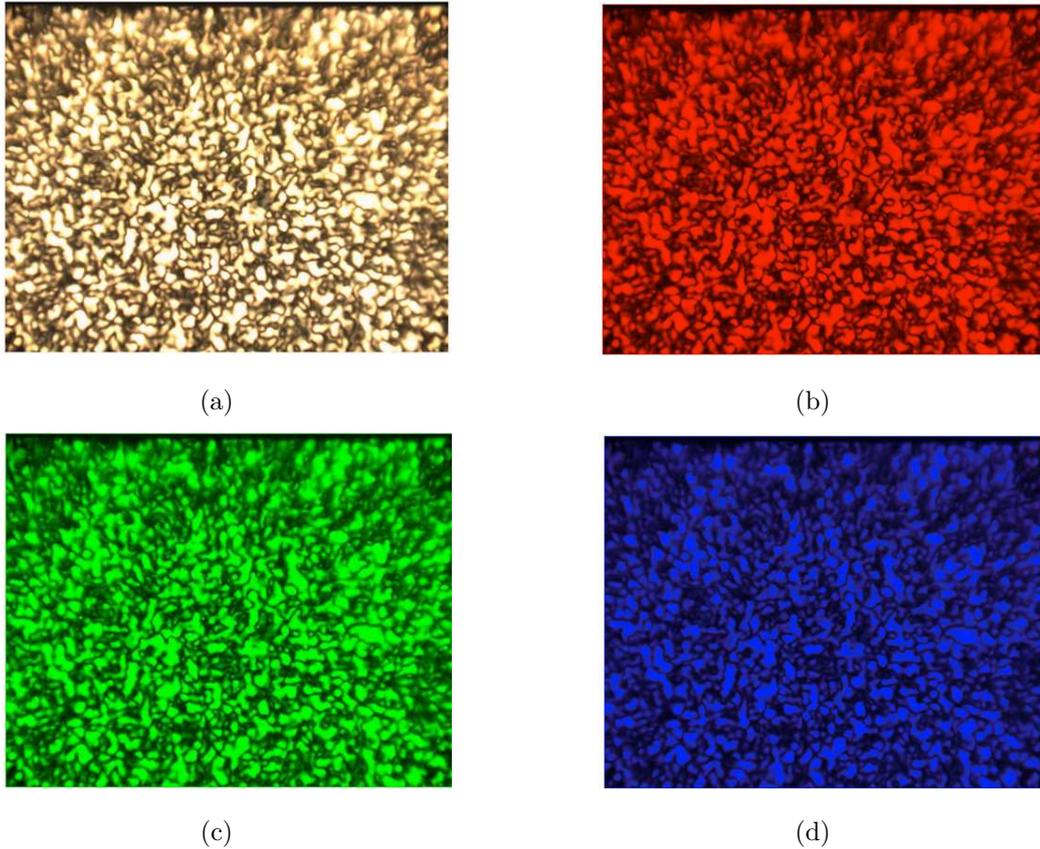
**Figura 3.6:** (a) Detalhes das franjas de interferência observadas no microscópio. (b) Compensador de Berek conectado ao microscópio.

### 3.2 PROCESSAMENTO DE IMAGENS

Um dos processos que utilizamos, para identificar os pontos das transição de fases, é a análise digital de imagens, que detecta a mudança no comportamento das imagens, em função da temperatura. Para a aquisição das imagens é utilizado uma câmera CCD (*Charge Coupled Device*), modelo *Leica DFC295*, com resolução de  $1280 \times 720$  “pixels”, acoplada ao microscópio óptico.

Após a aquisição das imagens, é utilizado um programa (linguagem orientada a objeto), que foi desenvolvido inicialmente por B. Montrucchio e outros, para sistemas termotrópicos [74] e, depois, foi adaptado para utilização em cristais líquidos liotrópicos [26],

em que a análise é feita em termos estatísticos de cores das imagens. O tratamento das imagens digitalizadas é feito no padrão RGB (“red”, “green” e “blue”), dividido nas três cores fundamentais (Fig. 3.7). O programa seleciona as três cores e é possível escolher qual utilizar. Essa escolha vai depender da variação das cores em cada amostra. Em nossos experimentos, a cor vermelha foi escolhida para verificar às transições, pois se mostrou mais sensível as variações de temperatura [23, 62].



**Figura 3.7:** (a) imagem digitalizada no padrão de cores RGB, (b) componente do vermelho, (c) componente do verde e (d) componente do azul.

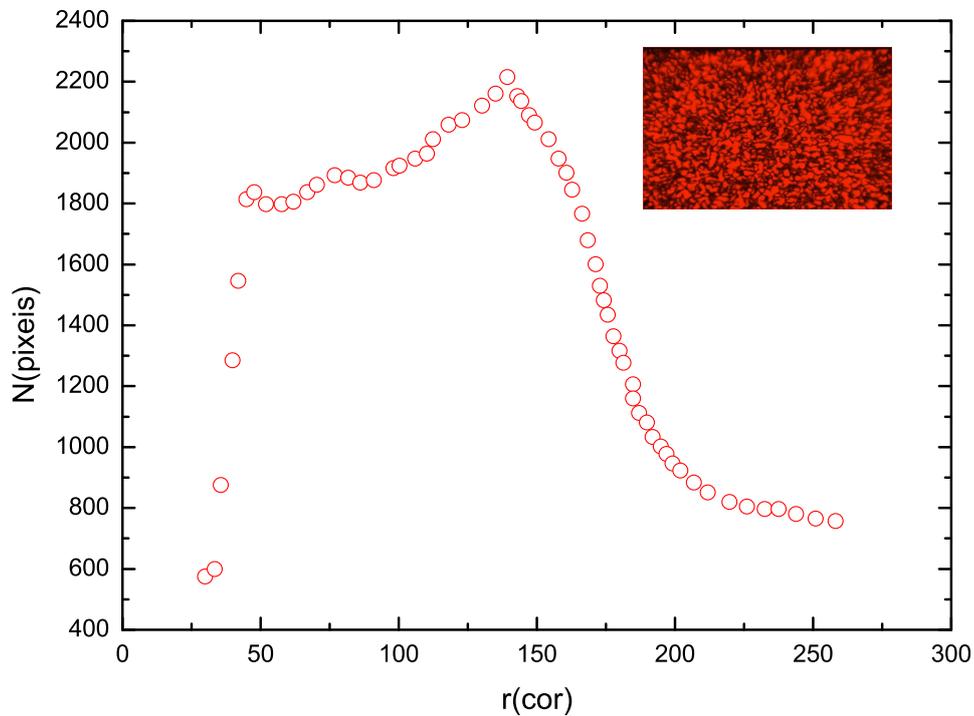
O programa considera um ponto arbitrário  $b(x,y)$ , denominado de “pixel”, e associa uma tonalidade de cor  $b(x,y)$ , que pode variar de 0 a 255. A partir da função  $b(x,y)$  podemos calcular os parâmetros estatísticos de interesse como valor médio, desvio padrão (sigma) e variância. Para isso, é necessário utilizar a Eq. (3.3) para calcular o  $\sigma$ , a partir da intensidade média de cores ( $M_0$ ) definido pela Eq. (3.4)

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

sendo,

$$M_0 = \frac{1}{l_x l_y} \int_0^{l_x} \int_0^{l_y} b(x,y) dx dy \quad (3.4)$$

em que  $l_x$  e  $l_y$  são as dimensões retangulares da imagem. O número de “pixels” com  $N$  de tonalidade cor vermelha (“red”) pode ser representado em um histograma, transformando desse modo, a informação bidimensional em uma descrição unidimensional como mostra a Fig. 3.8.



**Figura 3.8:** Histograma característico de uma imagem monocromática vermelha (“red”).

### 3.3 REFRAOMETRIA

Em 1886, *Ernest Abbe* deu início ao aperfeiçoamento dos antigos refratômetros, aparelhos utilizados para medidas de índice de refração. Como resultado de seus esforços, foram criados os refratômetros de Abbe, os quais são usados atualmente em diversas áreas de pesquisa. Os índices de refração das mesofases liotrópicas pesquisadas são obtidos utilizando este refratômetro, modelo *3T Atago* (lâmpada de sódio,  $\lambda = 589,3nm$ ) - Fig. 3.9. Com precisão de  $2 \times 10^{-4}$ .

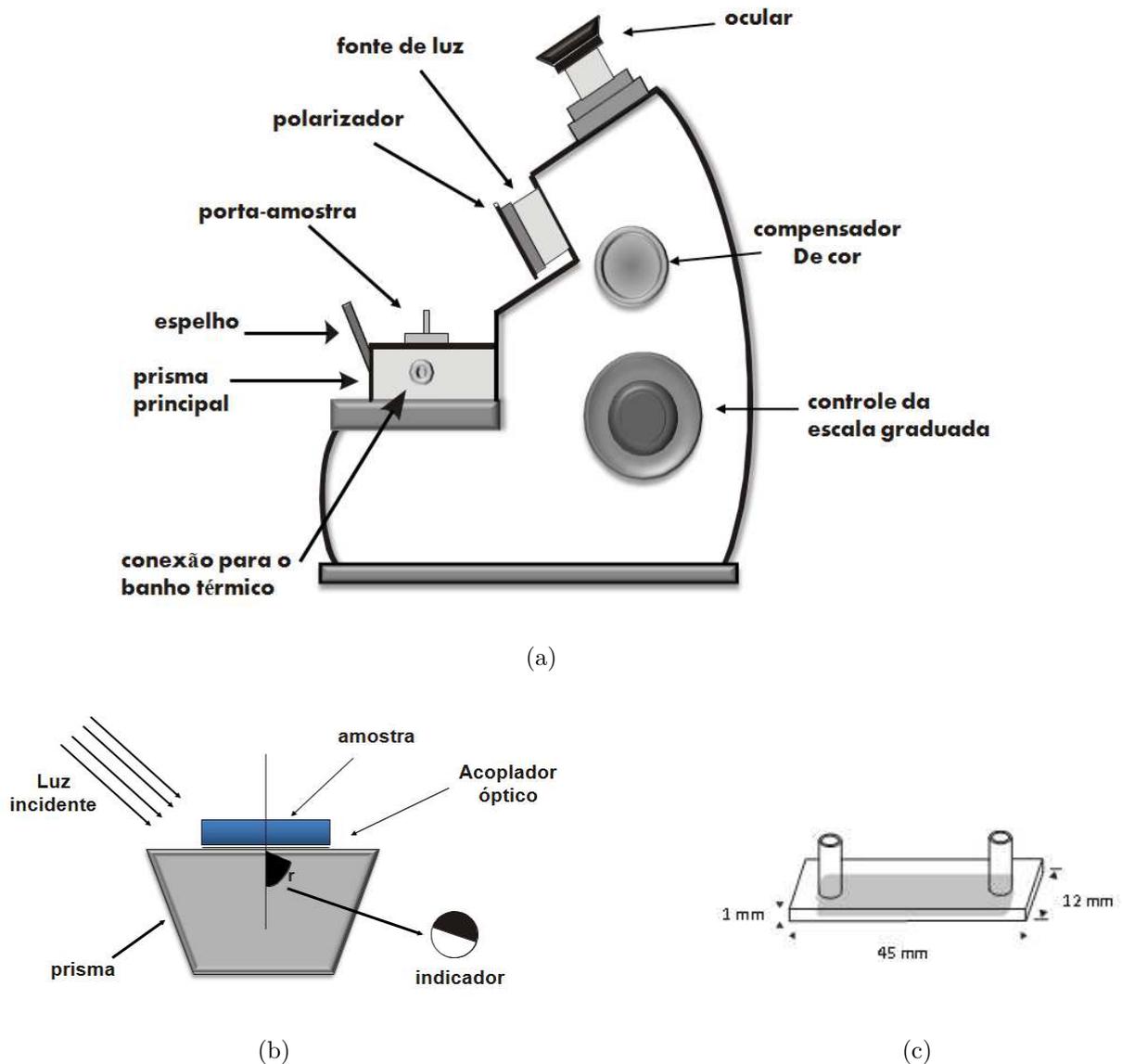
Para determinar o índice de refração de uma amostra sólida com o refratômetro [9], devemos colocar a parte plana da amostra sobre a face do prisma principal e utilizar uma película líquida entre as superfícies para fazer o acoplamento óptico. Na sequência, deve-se incidir luz monocromática sobre a amostra, e os raios de luz incidente ao passarem pela amostra, serão refratados, isto é, serão desviados em direção normal à face do prisma, conforme ilustrado na Fig. 3.10(b).



**Figura 3.9:** Refratômetro de Abbe utilizado nas medidas de índice de refração em cristais líquidos.

Somente irão passar, através do prisma, os raios incidentes que tiverem um ângulo de refração menor que o ângulo de refração  $r$ . Este ângulo crítico  $r$  define uma fronteira claro/escuro bem nítida, cuja posição pode ser localizada com o auxílio de uma escala, indicando os índices de refração. Quando se deseja o índice de refração de líquidos, utiliza-se um prisma auxiliar (secundário), sobre o qual irá incidir luz, e a amostra é colocada entre os prismas como se fosse um acoplador óptico. O restante do processo ocorre do mesmo modo. Para as medidas dos índices de refração das amostras de cristal,

foi necessário colocar a amostra em porta-amostras retangular de vidro (cubeta), com 1 mm de espessura interna (Fig. 3.10 (c)), adquirido da Hellma. Após o alinhamento da amostra, a cubeta é então colocada sobre o prisma principal do refratômetro, conforme ilustrado na Fig. 3.10 (a).



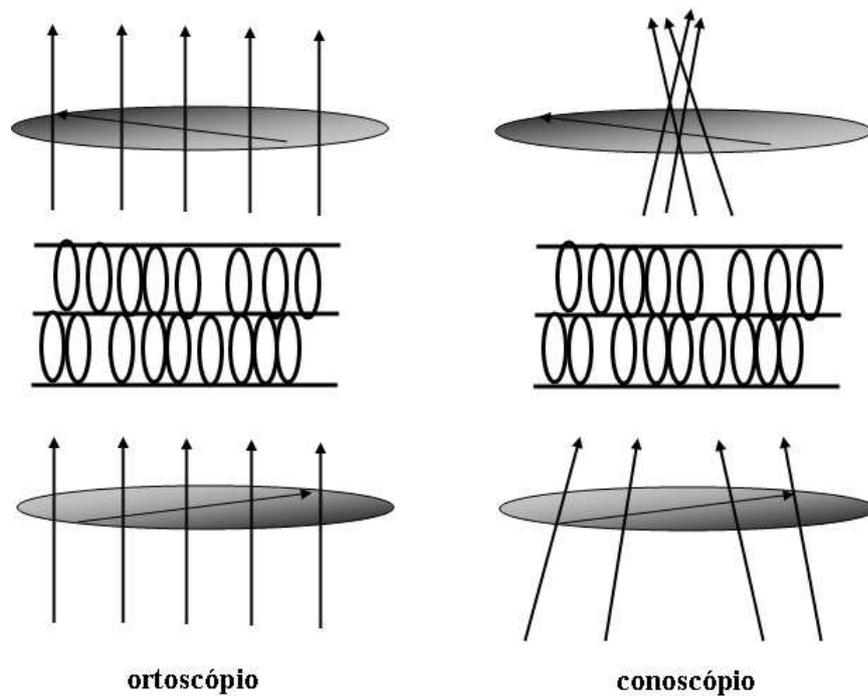
**Figura 3.10:** (a) Arranjo experimental do refratômetro de *Abbe* e seus elementos principais; (b) princípio de funcionamento do refratômetro de *Abbe*; (c) cubeta plana utilizada como porta amostras.

Utilizamos, como acoplador ótico do porta amostra, o bálsamo do Canadá com índice de refração de 1,53. Para controlar a temperatura, utilizamos um banho térmico *Brookfield*, modelo *TC – 502* micro controlado com precisão de  $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Fig. 3.3). Quando a direção de polarização da luz incidente é paralela ao diretor  $n$  Fig. 3.10 (a), obtém-se

$n_e$  (*índice extraordinário*); quando a direção da luz polarizada é perpendicular ao diretor (Fig. 3.10 (b)), determina-se  $n_o$  (*índice ordinário*).

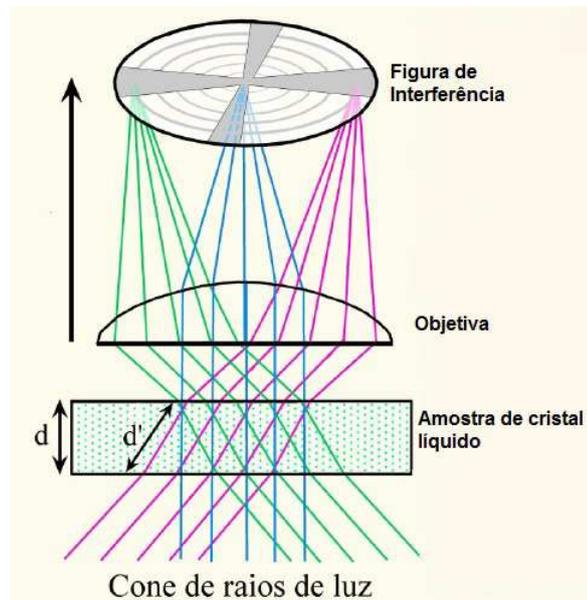
### 3.4 CONOSCOPIA ÓPTICA

As Figs. (3.11) e (3.12) mostram o comportamento dos raios de luz, quando passam através da amostra, formando a figura de interferência. Essa técnica surgiu para análises de cristais e, posteriormente, foi aplicada à cristais líquidos, mas já é aplicada nesta desde 1969 [75]



**Figura 3.11:** Desenho esquemático do comportamento dos raios de luz ao atravessar a amostra em um: (a) microscópio óptico de luz polarizada e (b) conoscópio óptico.

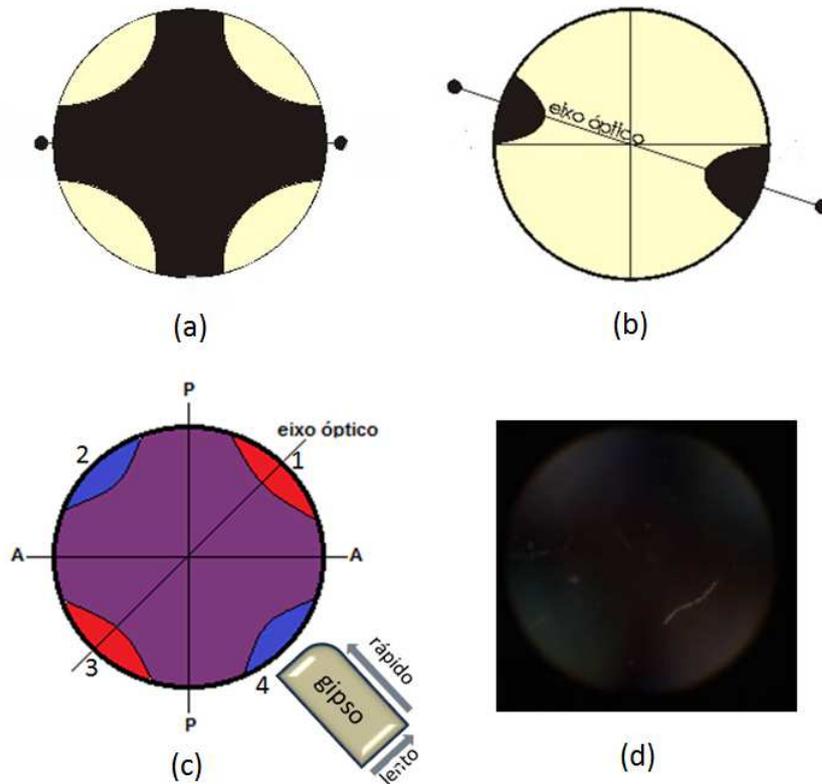
Para realizar as medidas conoscópicas, as amostras devem estar completamente orientadas em campo magnético, caso contrário, não será possível observar a figura de interferência na objetiva. Em nossos experimentos, utilizamos objetivas com ampliação de  $40\times$  ou  $50\times$  desse modo, o resultado não se altera. Assim um tratamento detalhado de observações conoscópicas de materiais uniaxiais e biaxial pode ser encontrado na referência [76].



**Figura 3.12:** Geração da figura de interferência no plano focal superior da objetiva por feixes de raios de luz paralelos, que atravessam o cristal líquido em ângulos diferentes [53].

A imagem conoscópica observada, para uma amostra em uma configuração planar, tal como a fase nemática calamítica  $N_C$ , entre polarizadores cruzados, ocupa quase todo campo visual da objetiva e consiste em uma isógira muito ampla (Fig. 3.13 (a)). Outra característica dessa configuração é que, quando a platina do microscópio que contém a amostra é girada de um pequeno ângulo  $\theta$ , as isóginas se abrem rapidamente e somem do campo visual (Fig. 3.13 (b)).

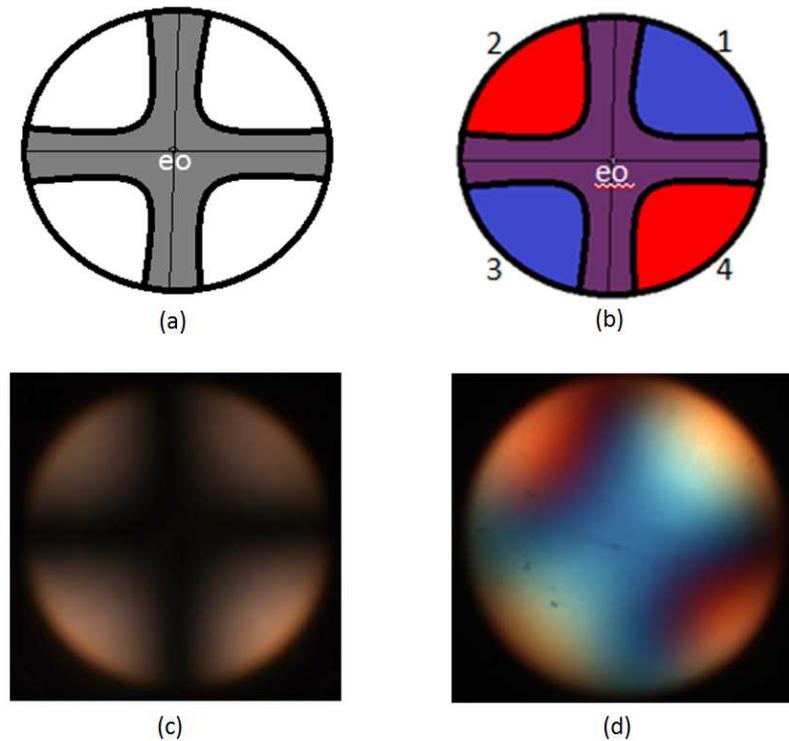
Para verificar o sinal óptico da amostra, é inserido uma placa de gipso no microscópio, que altera o caminho percorrido pela luz e, com isso, é possível observar cores. Dependendo da posição relativa dessas cores teremos uma amostra com sinal negativo ou positivo [53]. Na Fig. 3.13 (c), é possível identificar a direção na qual foi inserida a placa e as cores características da fase uniaxial negativa, nas quais temos amarelo, no primeiro e terceiro quadrante e azul no, segundo e quarto quadrante. A Fig. 3.13 (d) mostra uma clássica imagem da fase nemática calamítica.



**Figura 3.13:** (a) Desenho esquemático da imagem conoscópica na fase  $N_C$ ; (b) abertura das isóginas com um pequeno ângulo de giro  $\theta$  ( $\sim 5^\circ$ ) da platina; (c) sinal óptico da fase uniaxial negativa com a indicação da direção de inserção da placa de gipso e (d) imagem da fase  $N_C$  [20].

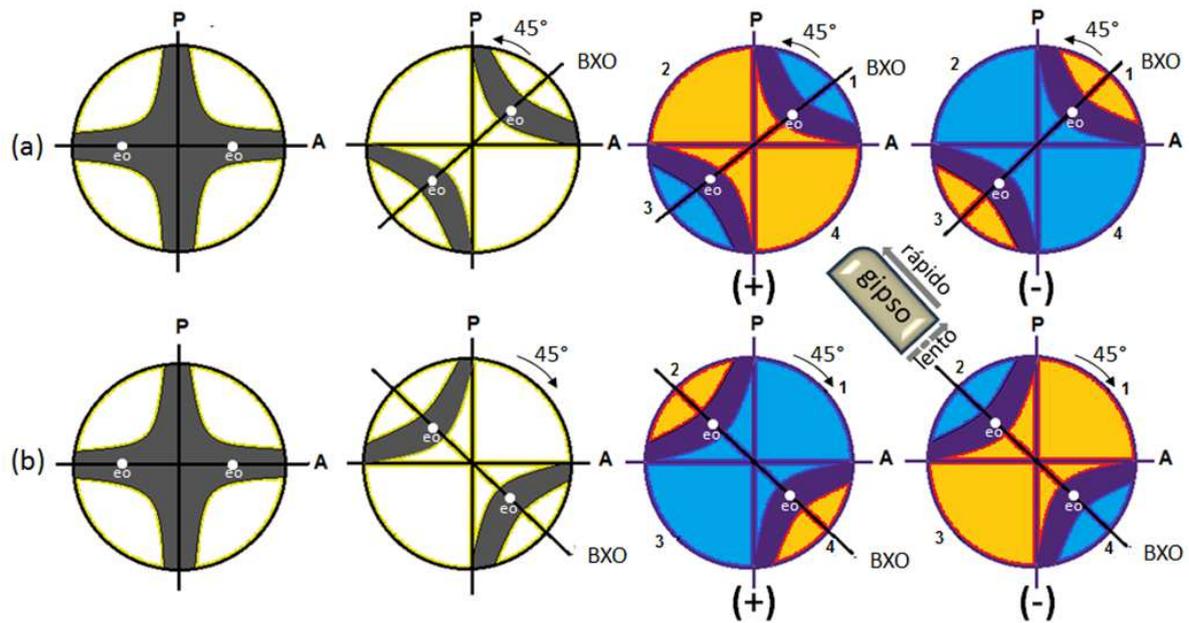
Quando a amostra considerada estiver em uma orientação homeotrópica (fase nemática discótica  $N_D$ ), a figura de interferência produzida será uma cruz bem definida Fig. 3.14 (a), chamada de cruz de *Malta*. Os “braços” da cruz são também chamados de isóginas, porém, neste caso, quando giramos a platina que contém a amostra a imagem não sofre alterações. Nesse contexto, temos um cristal líquido que possui sinal óptico positivo que é possível identificar na Fig. 3.14 (b). As cores se apresentam em quadrantes diferentes, ou seja, o amarelo, no segundo e quarto quadrante, e o azul, no primeiro e terceiro quadrante. Na Fig. 3.14 (c) e (d) são apresentadas as imagens conoscópicas da fase  $N_D$  e o sinal óptico, respectivamente.

Para amostras biaxiais, o padrão de interferência é similar aos observados nos cristais líquidos nemáticos discóticos. Quando a amostra é girada entre os polarizadores, as isóginas se abrem em duas alcançando uma máxima abertura a  $45^\circ$ , sendo que os seus ápices são os pontos em que o eixo óptico atravessa o plano perpendicular à direção de propagação da luz.



**Figura 3.14:** (a) Desenho esquemático da imagem conoscópica na fase  $N_D$ , (b) sinal óptico da fase uniaxial positiva, (c) imagem conoscópica da fase  $N_D$  [20] e (d) sinal óptico da fase  $N_D$ .

A Fig. 3.15 (a) mostra a configuração da cruz de Malta quando está na posição de  $0^\circ$  e uma seta indicando o sentido de giro. Nessa configuração temos uma cruz bem definida, que é idêntica à cruz na fase nemática discótica. Entretanto, quando a platina é girada a  $45^\circ$  as isóginas se abrem. Inserindo a placa de *gipso* é possível a observação do sinal óptico, isto é, quando positivo, a cor predominante no quadrante 1 e 3 será azul, e a cor vermelha (ou amarela) aparecerá nos quadrantes 2 e 4. O sinal óptico será negativo, se a cor predominante nos quadrantes 1 e 2 forem vermelhas (ou amarelas), com azul nos quadrantes 2 e 4. Na segunda coluna da Fig. 3.15 (b) temos uma situação similar, porém, neste caso, a platina foi girada em sentido contrário, pois as isóginas se abrem nos quadrantes 2 e 4 e ocorre uma inversão nas cores, e o sinal também pode ser determinado. Em nossos trabalhos optamos por girar a platina sempre no sentido anti-horário. Em suma, podemos distinguir facilmente as fases de cristal líquido uniaxial e biaxial [9, 44].



**Figura 3.15:** Figuras de interferência em um cristal biaxial: (a) na primeira linha, da esquerda para a direita, temos a platina sendo girada no sentido anti-horário, isóginas ocupando o primeiro e terceiro quadrante sinal óptico positivo e sinal óptico negativo; e (b) platina sendo girada no sentido horário, isóginas ocupando o segundo e quarto quadrantes, sinal óptico positivo e sinal óptico negativo.

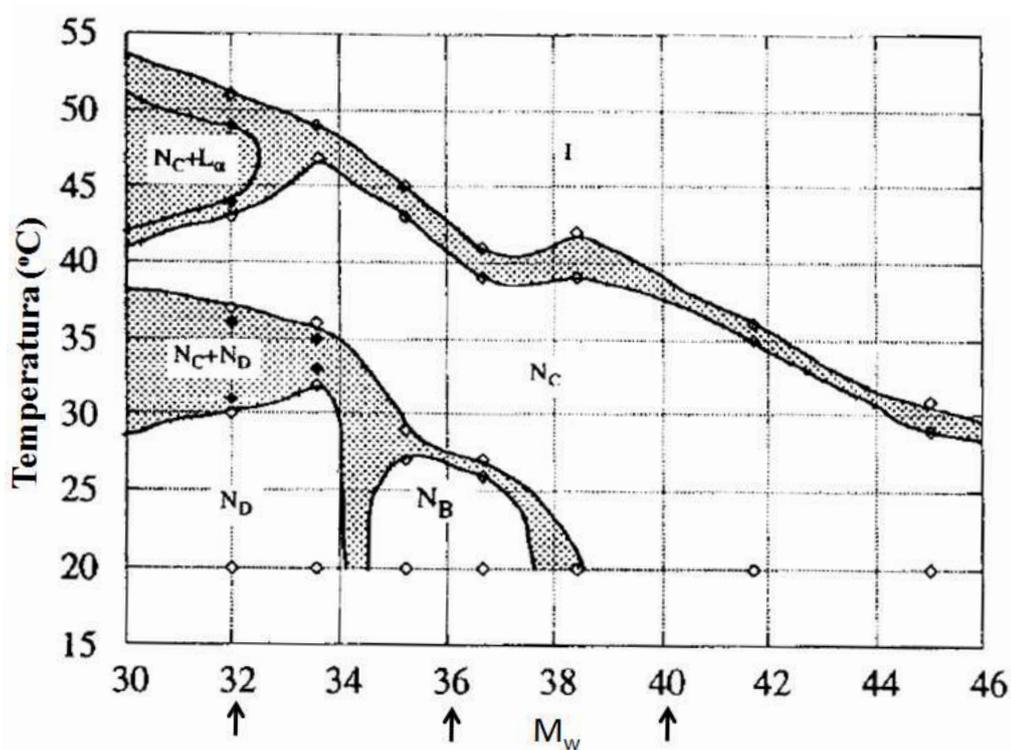
Considerando a rotação da platina (anti horário/horário), os componentes (raios) rápido e lento, da placa acessória e do cristal da Fig. 3.15, estão relacionados da seguinte forma:

Para o cristal positivo, a componente rápida da placa é paralela (perpendicular) às respectivas componentes lenta (rápida) do cristal. Isso produz um efeito aditivo (cor azul) nos quadrantes 1 e 3; e subtrativo (vermelho ou amarelo), nos quadrantes 2 e 4. Para o cristal negativo, a componente rápida da placa é paralela (perpendicular) às respectivas componentes rápida (lenta) do cristal. Os efeitos nas cores dos quadrantes se invertem [53].

### 3.5 AMOSTRAS ESTUDADAS

Para o desenvolvimento deste trabalho, utilizamos seis misturas liotrópicas que serão descritas na sequência: Os sistemas com dodecil sulfato de sódio (SDS) estão entre os sistemas micelares mais estudados devido à sua utilização na indústria de detergentes. Foi utilizado misturas de *SDS*, *DeOH* e *D<sub>2</sub>O*, que tiveram suas concentrações extraídas do

diagrama de fases, apresentado na Fig. 3.16 [30]. Esse diagrama apresenta dependência das razões molares  $[DeOH]/[SDS] = [M_d]$  e  $[D_2O]/[SDS] = M_w$  [31]. As regiões estudadas estão indicadas por setas no diagrama de fases (Fig. 3.16)



**Figura 3.16:** Diagrama de fases de Quist [1] com setas indicando as regiões estudadas.

A segunda mistura liotrópica estudada foi extraída do diagrama proposto, inicialmente, por L. J. Yu e A. Saupe, em 1980, [18] que também foi estudada por A. M. Figueiredo Neto, L. Liebert e Y. Galerne em 1985 [36]. Trata-se de uma mistura de  $KL$ ,  $DeOH$  e  $D_2O$  e a região estudada aqui é mostrada na Fig. 3.17. Essa é a quarta amostra.

O quinto sistema contém algumas das sequências de fases que aparecem no segundo caso, porém há uma inversão na sequência de fases de maior interesse, apresentando uma fase nemática calamítica  $N_C$  à baixa temperatura e uma fase nemática discótica  $N_D$  à alta temperatura e, entre elas, a fase nemática biaxial  $N_B$ . Esse sistema possui uma mistura de  $KL$ ,  $DeOH$ , sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ) e  $H_2O$  (Fig. 3.18) [77]. Além disso, há também uma ampliação no intervalo de temperatura que contém a fase  $N_B$ .

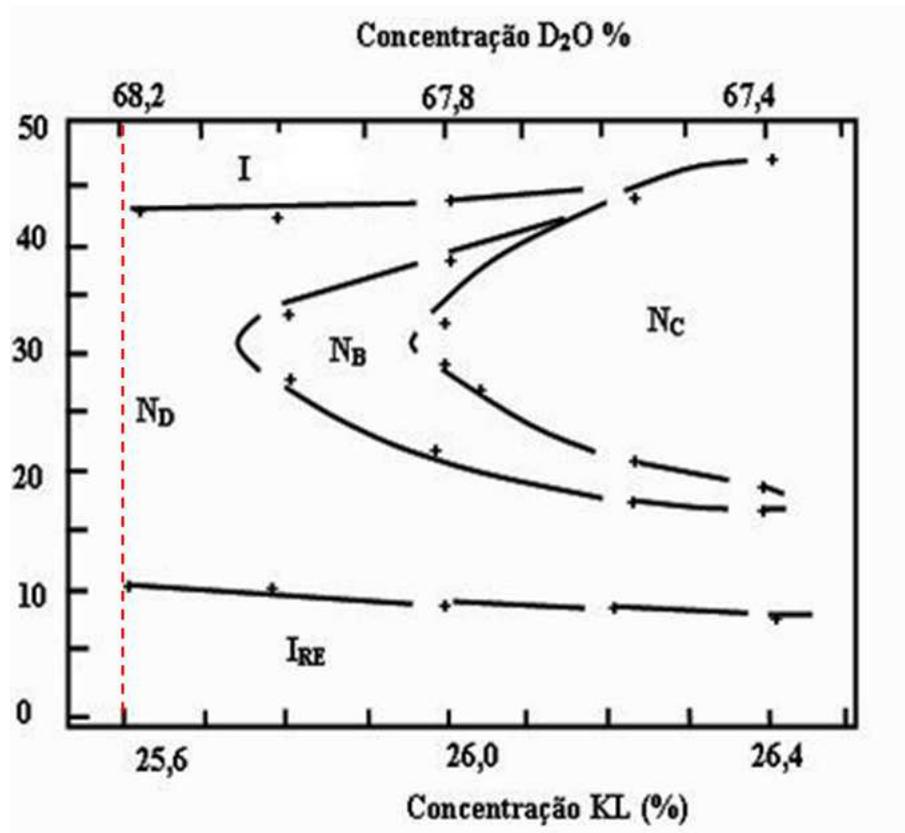


Figura 3.17: Diagrama original, proposto por Saupe, na década de 1980 [18], com uma linha vermelha tracejada, indicando a região onde efetuamos nossas medidas.

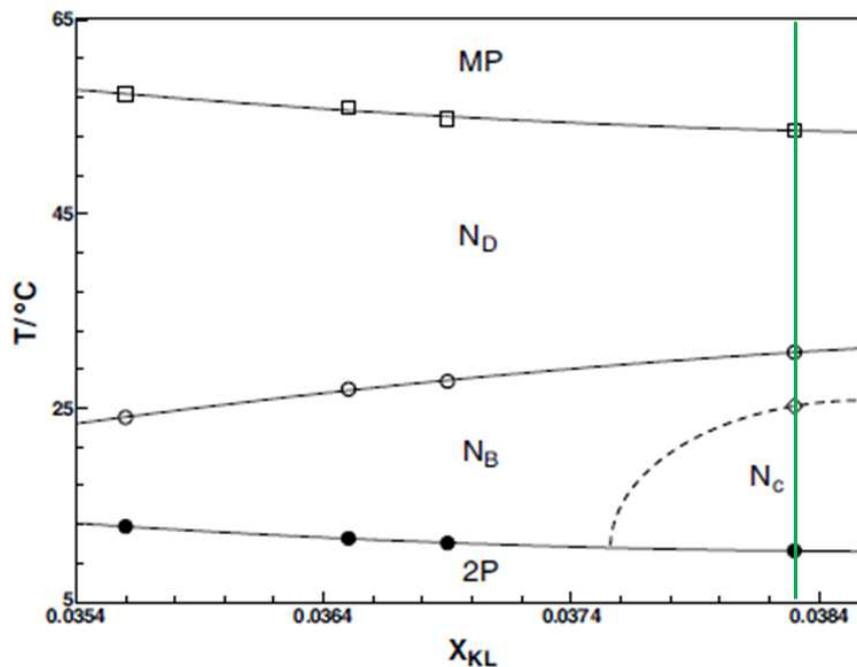
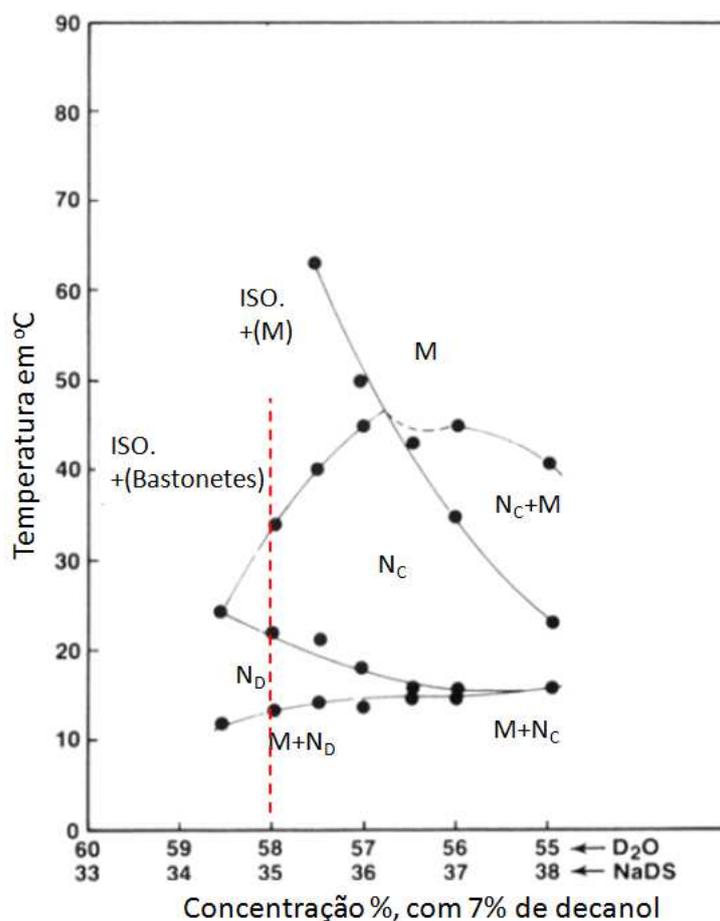


Figura 3.18: Diagrama de fases da mistura ( $K_2SO_4$ ),  $KL$ ,  $DeOH$  e  $H_2O$  [77], com uma linha verde indicando a concentração que utilizamos, bem como a seqüência de fases.

A sexta mistura estudada teve motivação inicial na transição direta  $N_D \leftrightarrow N_C$ . Tal sequência de fase é observada no diagrama de fases [34], indicado na Fig. 3.19 sobre a linha tracejada. Nessa etapa será utilizada a microscopia óptica de luz polarizada e a conosopia óptica para análise das transições.

A concentração relativa de cada composto utilizado, na preparação das amostras, está relacionada à sequência de fases apresentada pelo sistema (Ver Tabela 1). O surfactante KL foi sintetizado em nosso laboratório a partir do ácido láurico, por meio da neutralização com hidróxido de potássio, e purificado por sucessivas recristalizações, utilizando etanol anidro quente, e secado a vácuo. O  $DeOH$  e o  $D_2O$ , possuem elevado grau de pureza em torno de 99,9%. Esses compostos químicos, utilizados na síntese e na preparação das amostras, foram adquiridos dos laboratórios Merk e Aldrich. Na preparação das amostras liotrópicas, determinamos as massas dos componentes, utilizando uma balança *Mettler Toledo AT 201*, com uma precisão de 0,01mg.



**Figura 3.19:** Diagrama de fases contendo o sistema *NaDS* com uma linha pontilhada indicando a região estudada [34].



**Tabela 4:** Composição relativa dos compostos químicos utilizados na preparação das amostras liotrópicas.

Amostra	Composição	% em massa	Sequência de Fases
1	<i>SDS</i>	29,41%	$N_D \leftrightarrow (N_C + N_D) \leftrightarrow N_C \leftrightarrow (N_C + L) \leftrightarrow I$
	<i>DeOH</i>	5,23%	
	<i>D<sub>2</sub>O</i>	65,36%	
2	<i>SDS</i>	27,19%	$N_B \leftrightarrow (N_C + N_D) \leftrightarrow N_C \leftrightarrow (N_C + L) \leftrightarrow I$
	<i>DeOH</i>	4,83%	
	<i>D<sub>2</sub>O</i>	67,98%	
3	<i>SDS</i>	25,28%	$N_C \leftrightarrow (N_C + L) \leftrightarrow I$
	<i>DeOH</i>	4,49%	
	<i>D<sub>2</sub>O</i>	70,23%	
4	<i>KL</i>	25,60%	$I_{RE} \leftrightarrow N_D \leftrightarrow I$
	<i>DeOH</i>	6,24%	
	<i>D<sub>2</sub>O</i>	68,16%	
5	<i>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	3,61%	$N_C \leftrightarrow N_B \leftrightarrow N_D$
	<i>KL</i>	31,38%	
	<i>DeOH</i>	6,23%	
	<i>H<sub>2</sub>O</i>	58,78%	
6	<i>NaDS</i>	35,0%	$N_D \leftrightarrow N_C \leftrightarrow I$
	<i>DeOH</i>	7,0%	
	<i>D<sub>2</sub>O</i>	58,0%	

Neste capítulo, descrevemos as técnicas e arranjos experimentais que utilizamos na elaboração deste trabalho. No capítulo 4, apresentaremos e discutiremos os resultados experimentais obtidos, a partir das amostras estudadas, por meio das técnicas de microscopia óptica de luz polarizada, conosopia óptica, processamento digital de imagens, espectrofotometria óptica e refratometria.

---

---

# CAPÍTULO 4

---

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 SEQUÊNCIA DE FASES NEMÁTICAS UNIAXIAIS E BIAXIAL

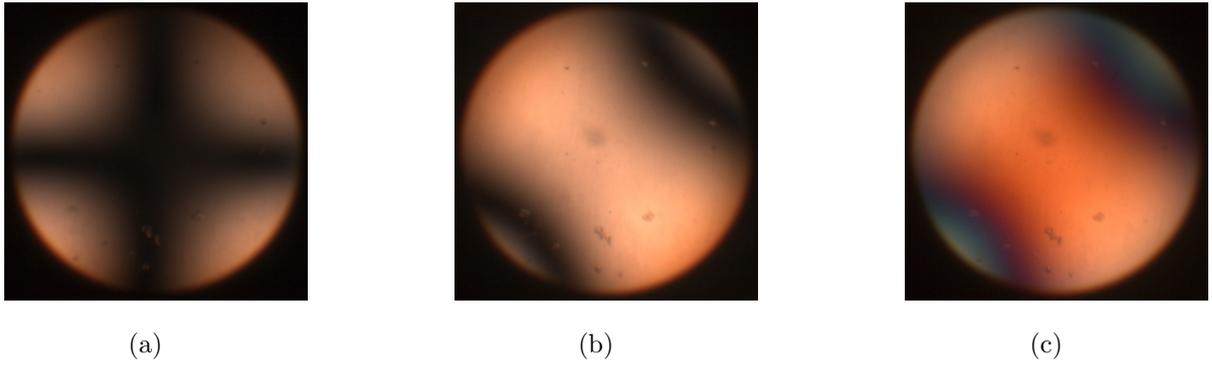
No diagrama de Quist (Fig. 3.16) foram escolhidas três concentrações com as seguintes sequências de fases:

i)  $N_D - (N_D + N_C) - N_C$

ii)  $N_B - (N_D + N_C) - N_C$

iii)  $N_C - (N_C + L) - I$

Após a preparação das amostras, foi realizada uma varredura, em função da temperatura, para verificar as mudanças ocorridas nas texturas nas regiões de interesse. Foi utilizada uma taxa de  $0,04 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$  para garantir uma lenta mudança na temperatura e evitar efeitos causados por fluxo térmico [22]. E, assim, iniciamos a análise dos resultados obtidos na ilha biaxial de Quist [1]. Nessa região, a fase biaxial foi confirmada por conosopia óptica, entre as temperatura de  $20 \text{ } ^\circ\text{C}$  a  $26 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Na Fig. 4.1 é possível observar as figuras conosópicas e o sinal óptico para a temperatura de  $23 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

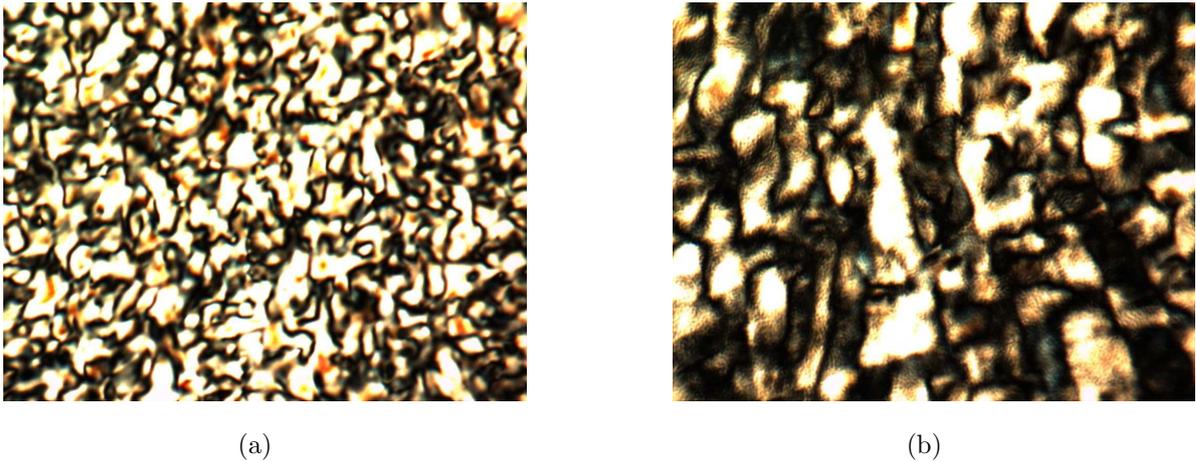


**Figura 4.1:** Imagens conoscópicas da fase biaxial  $N_B$ ,  $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ : (a) platina do microscópio a  $0^{\circ}$ , (b) platina a  $45^{\circ}$  e (c) sinal óptico positivo [20].

A fase biaxial se mostrou extremamente estável, em aproximadamente  $10\text{ h}$ , à temperatura constante. A reprodução dessa fase foi testada em mais de 15 amostras diferentes. A fim de alcançar uma boa orientação, a amostra repousou por 7 dias e foi, então, submetida a um campo magnético de 1 tesla, na direção do eixo maior do porta-amostra retangular (capilar), durante um intervalo de 10 horas. Dessa maneira, há uma combinação de orientação por superfície com a orientação magnética, levando a amostra à uma perfeita orientação. A figura de interferência obtida é típica da conosopia. As amostras com *SDS* são mais difíceis de orientar do que as amostras com *KL*, por causa da cristalização abaixo dos  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  e de sua viscosidade.

A rotação da amostra, no sentido anti-horário de  $0^{\circ}$  para  $45^{\circ}$ , permite identificar a biaxialidade, pois as isóginas se abrem, ocupando o primeiro e o terceiro quadrante (Ver Fig. 4.1 (b)). Caso a platina for girada em sentido contrário, temos um resultado equivalente com as isóginas ocupando o segundo e o quarto quadrante. O sinal óptico é obtido com a inserção da placa de gesso e, nesse caso, o resultado mostrou um sinal positivo. Recentemente, foi reportado que a fase biaxial pode apresentar sinais ópticos positivos e negativos [23, 62].

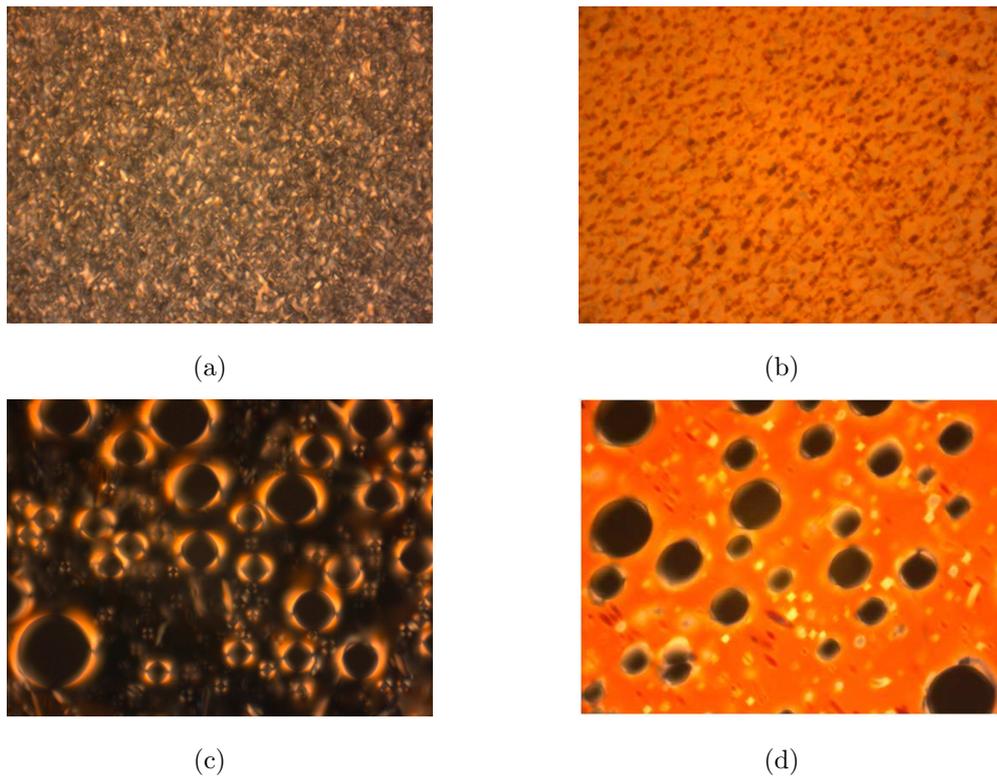
A coexistência de duas fases uniaxiais ( $N_C + N_D$ ) foi observadas com  $M_w = 36$ , entre as temperatura de  $26\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; e também com  $M_w = 32$ , entre as temperatura de  $32,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $39\text{ }^{\circ}\text{C}$ , de acordo com diagrama de fases de Quist. Quando chega-se à região de transição, a imagem de interferência por conosopia perde intensidade e desaparece. Os resultados são semelhantes para ambos os valores de  $M_w$ , mas apenas o intervalo de temperatura de coexistência é diferente. A Fig. 4.2 (a) mostra uma textura de tipo *Schlieren* (com a ampliação de  $50\times$ ) da transição da fase biaxial para a região de coexistência de  $M_w = 36$ .



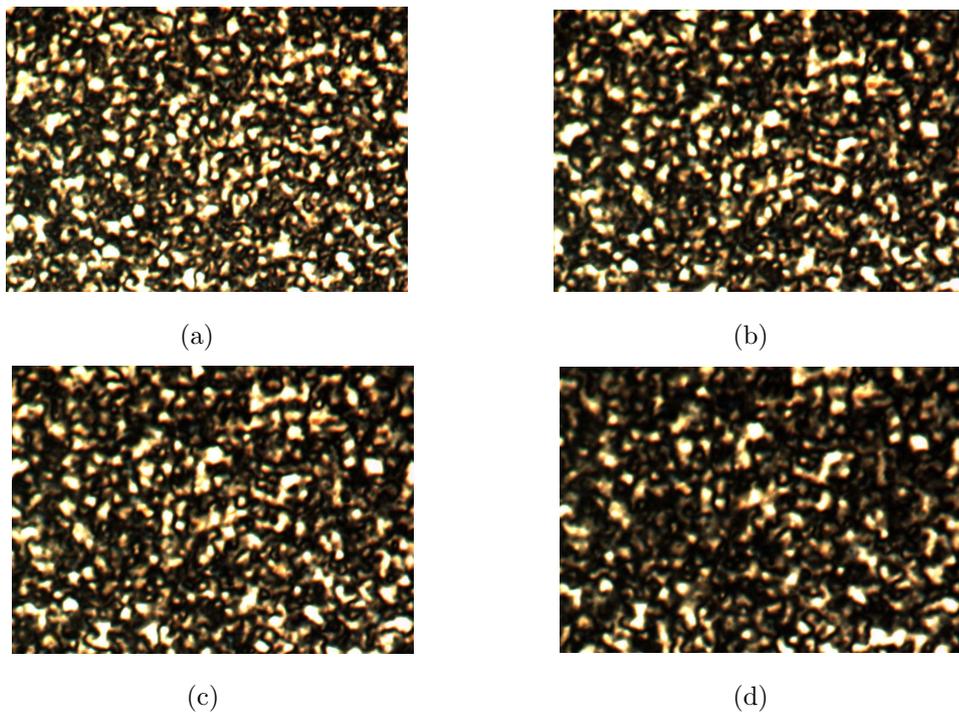
**Figura 4.2:** Textura nemática liotrópica: (a) fase biaxial  $N_B$  e (b) mistura ( $N_D + N_C$ ).

Na Fig. 4.2(b), podemos observar a região de mistura. Quando deixamos a amostra em temperatura fixa nessa região, a textura vai evoluindo com o tempo, diferente de outras regiões que mudam devido às orientações por efeito de superfície. A Fig. 4.3 mostra resultados iniciais a 0 h e resultados após 10 h, com a formação de regiões com fase uniaxial que crescem com o tempo. Essas regiões apresentam uma fase  $N_D$  imersas em uma matriz  $N_C$ .

Na concentração molar  $M_w = 40$  ocorre as transições  $N_C \leftrightarrow (N_C + L) \leftrightarrow I$ . Os resultados encontrados podem ser observados na Fig. 4.4. Não há grandes mudanças, tendo em vista que a região apresenta apenas a fase nemática calamítica. Nessa região, há apenas uma pequena faixa de mistura que, dificilmente, é detectada por mudanças na textura. Para temperaturas mais altas, temos a região isotrópica, também confirmada em nosso estudo.

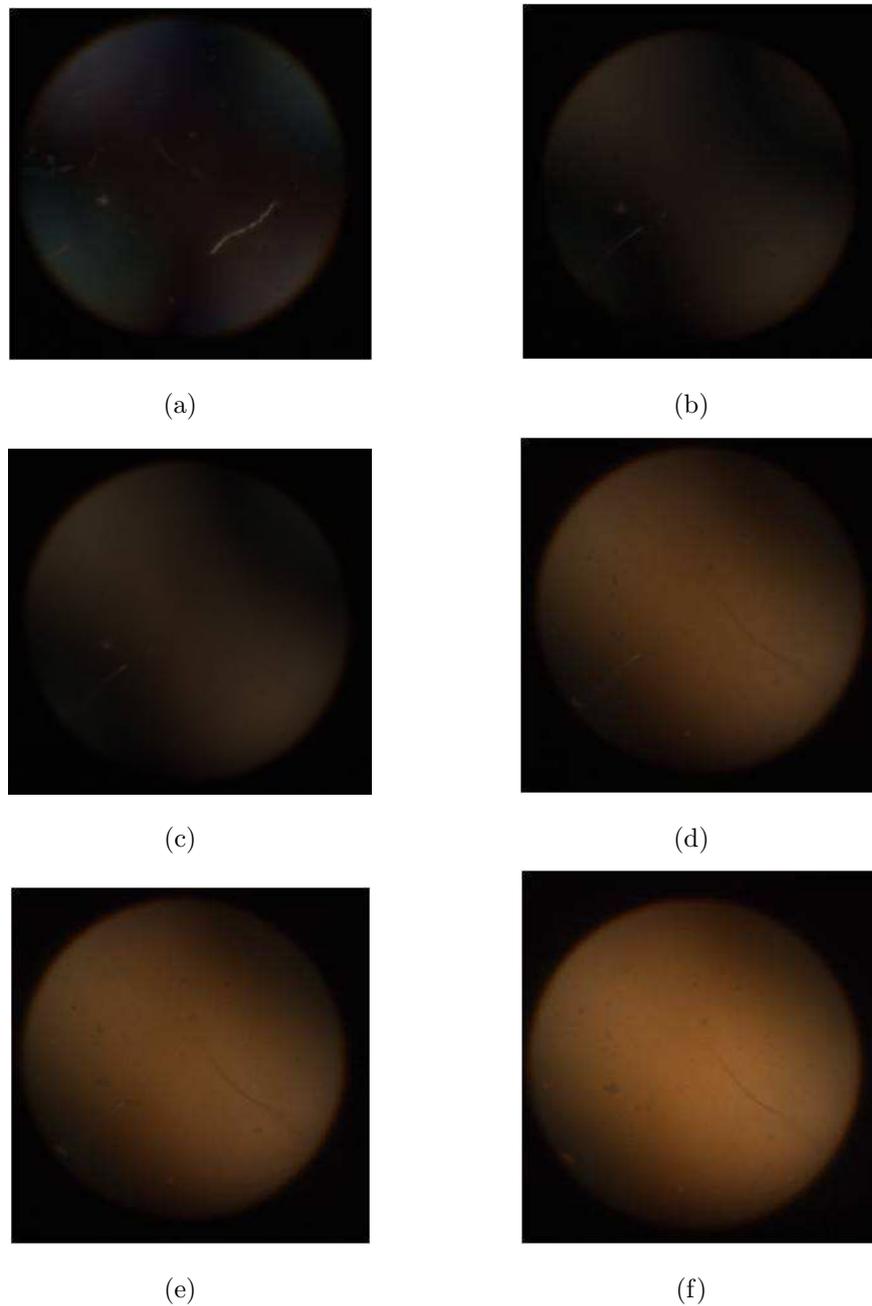


**Figura 4.3:** Evolução temporal da mistura ( $N_D + N_C$ ): à 0 h (a) platina na posição de  $0^\circ$  e (b) platina na posição de  $45^\circ$ . Após 10 h (c) platina na posição de  $0^\circ$  e (d) platina na posição de  $45^\circ$ .



**Figura 4.4:** Imagens ortoscópica da fase nemática  $N_C$ : (a)  $T = 22^\circ\text{C}$ , (b)  $T = 25^\circ\text{C}$ , (c)  $T = 30^\circ\text{C}$  e (d)  $T = 35^\circ\text{C}$ .

A Fig. 4.5 mostra a conoscopy, característica da fase  $N_C$ , outro detalhe importante é que, girando a platina que contém a amostra de um pequeno ângulo, as isóginas se abrem rapidamente e desaparecem do campo visual do microscópio [20].



**Figura 4.5:** Imagens conoscópicas da fase  $N_C$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ , seguindo o giro da platina as imagens estão à: (a)  $0^\circ$ , (b)  $1^\circ$ , (c)  $2^\circ$ , (d)  $3^\circ$ , (e)  $4^\circ$  e (f)  $5^\circ$ .

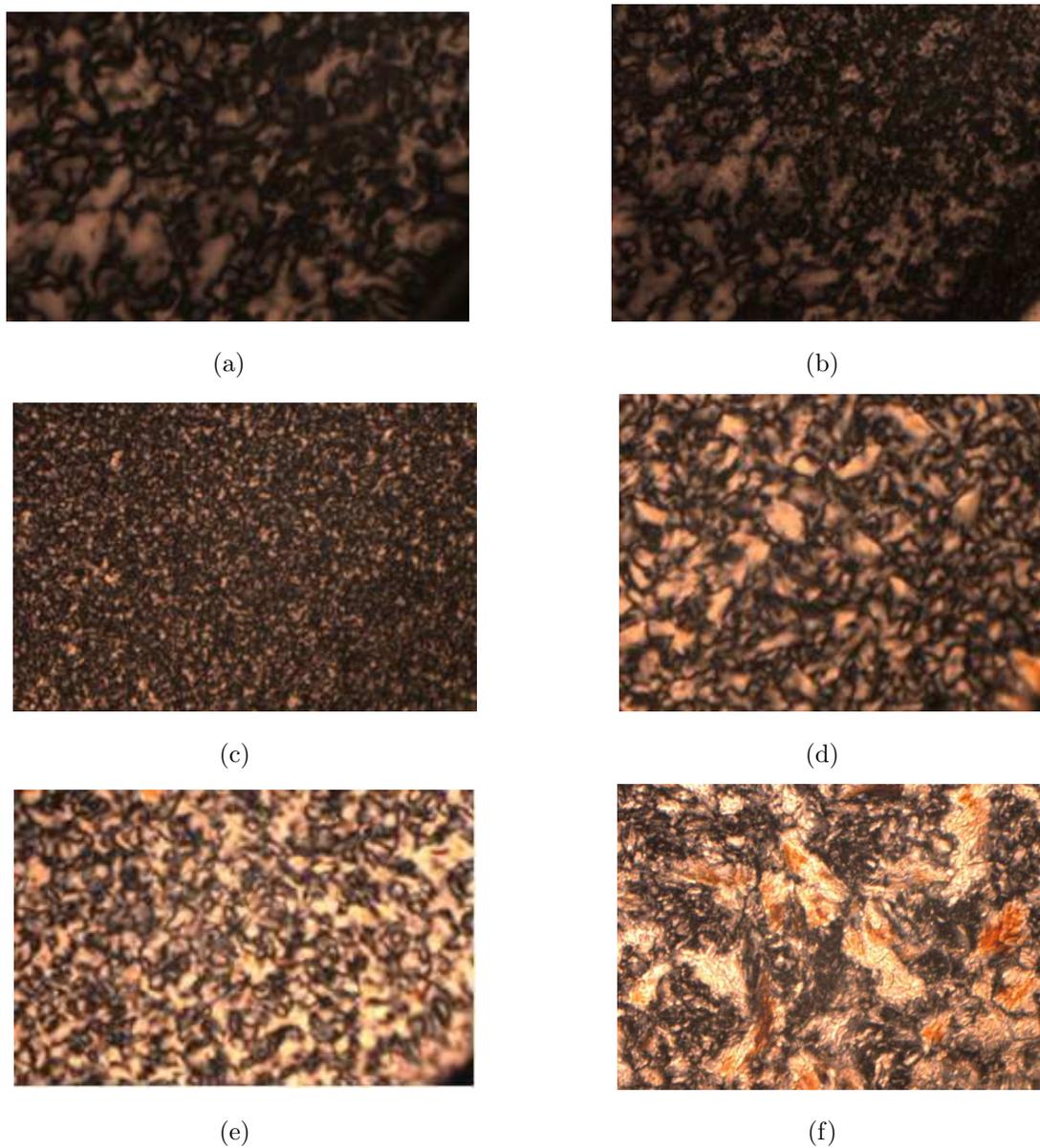
Foram confirmadas, nas análises, duas regiões de coexistência, mas o intervalo de temperatura entre  $N_D$  e a região de coexistência, para  $M_w = 32$ , não foi analisada anteriormente. Porém, nesse caso, esperamos encontrar uma fase biaxial, não reportada. Quist



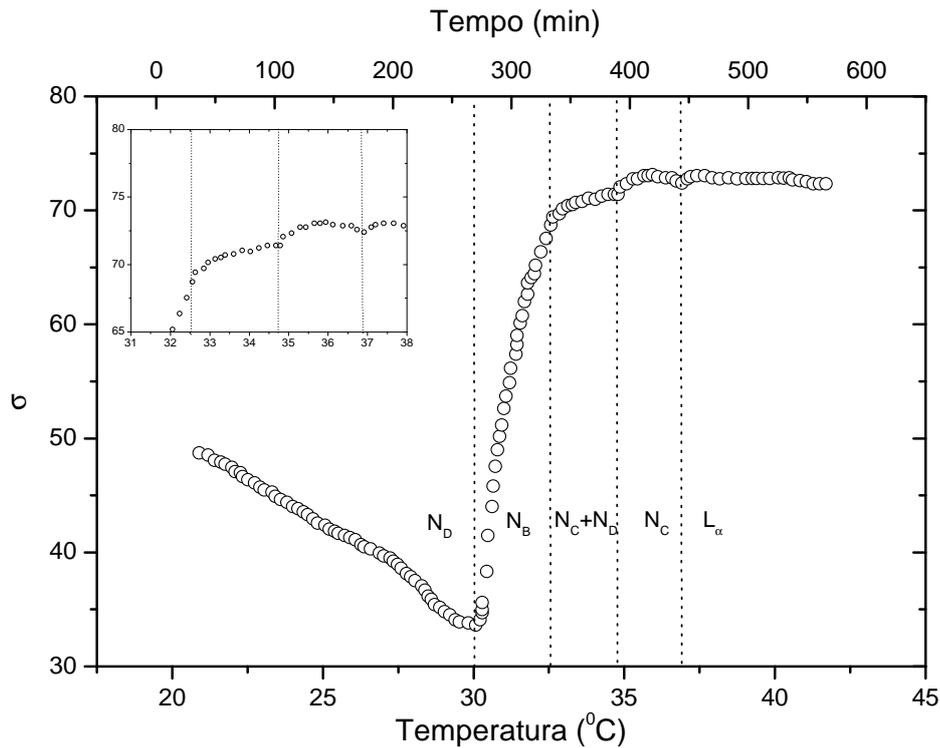
relatou a dependência com a temperatura no diagrama de fases para dois valores  $M_d$ , mas a sua precisão de temperatura foi  $1\text{ }^\circ\text{C}$ , com o período de equilíbrio de 10 minutos, após cada mudança de temperatura. Com  $M_w = 32$ , existem apenas dois pontos para  $N_D$ , de  $20\text{ }^\circ\text{C}$  a  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , em seguida, em torno de um ponto  $32\text{ }^\circ\text{C}$ , já temos a região de coexistência ( $N_D + N_C$ ) [1].

Em nosso estudo experimental, a precisão na temperatura, é de  $0,01\text{ }^\circ\text{C}$ , com uma variação de  $0,3\text{ }^\circ\text{C}$  e um tempo de equilíbrio de 10 minutos, as texturas foram observadas e analisadas. Com elas, traçamos o gráfico do parâmetro  $\sigma$  da intensidade da cor vermelha, através da técnica de processamento de imagens. A Fig. 4.6 mostra o comportamento da mudança das texturas em função da temperatura (taxa de  $0,04\text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$ ), enquanto que a Fig. 4.7 mostra a curva de  $\sigma$  correspondente.

A Fig. 4.7 mostra um aumento acentuado no  $\sigma$  a  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , definindo claramente uma transição da fase  $N_D$  para uma outra fase. Essa boa definição da curva de intensidade surge da mudança definida na cor entre a textura da fase isotrópica para a fase  $N_D$ . As outras transições não são bem definidas, pois as texturas, vistas na Fig. 4.6, apresentam uma mudança relativamente pequena na intensidade das cores, que são os parâmetros que definem o comportamento da curva para  $\sigma$ . Podemos ver o detalhe ampliado, nessa região, com as transições que são menos visíveis.



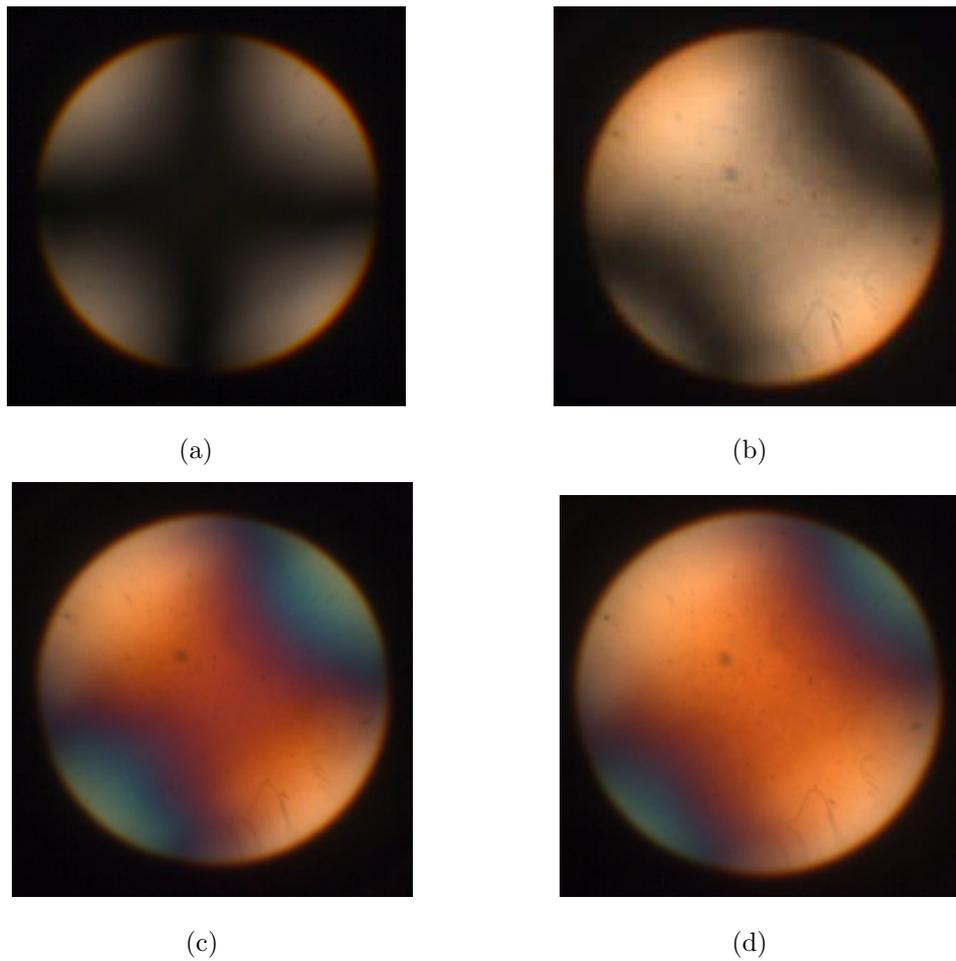
**Figura 4.6:** Texturas Nemáticas: (a) Fase  $N_D$  -  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (b) transição  $N_D - N_B$  fase -  $29,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  (c) fase  $N_B$  -  $31\text{ }^{\circ}\text{C}$  (d) coexistência de fases ( $N_C + N_D$ ) -  $34\text{ }^{\circ}\text{C}$  (e) fase  $N_C$  -  $39\text{ }^{\circ}\text{C}$  (f) ( $N_C + L$ ) -  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 4.7:** Desvio quadrático médio  $\sigma$  para a mistura  $M_w = 32$  *versus* temperatura, na parte inferior do gráfico e *versus* tempo, na parte superior.

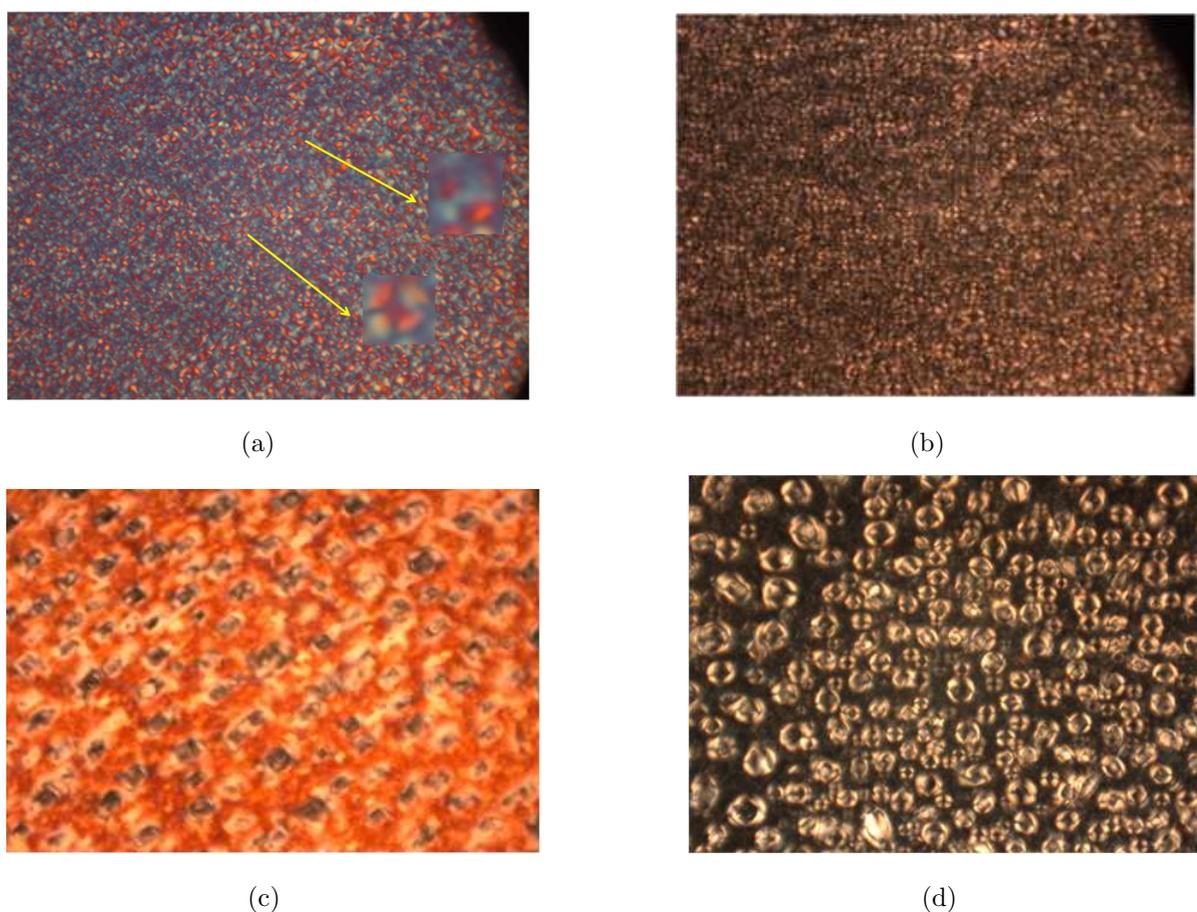
Entretanto, a técnica de processamento de imagens identifica apenas pontos de transições e não o tipo de fase, assim, a técnica de conosopia óptica se faz necessária para identificar cada uma das fases. No caso do SDS, foi necessário o emprego das três técnicas ópticas (análise das texturas, processamento de imagens e conosopia óptica) para caracterizar completamente as transições de fase.

Os resultados de conosopia indicaram a seguinte sequência de fases:  $N_D(20\text{ }^\circ\text{C} - 30\text{ }^\circ\text{C}) \leftrightarrow N_B(30\text{ }^\circ\text{C} - 32,5\text{ }^\circ\text{C}) \leftrightarrow (N_D + N_C)(32,5\text{ }^\circ\text{C} - 39\text{ }^\circ\text{C}) \leftrightarrow N_C(39\text{ }^\circ\text{C} - 42\text{ }^\circ\text{C}) \leftrightarrow (N_C + L)$ . O método de orientação das amostras foi o mesmo utilizado no caso anterior. A Fig. 4.8 mostra as imagens conoscópicas da transição  $N_D - N_B$ , com o aumento da temperatura. A fase biaxial é opticamente positiva ( $N_B^+$ ), o sinal corresponde aos valores relativos dos três diferentes índices de refração. Após a entrada na região da coexistência ( $N_D + N_C$ ), a imagem conoscópica desaparece.



**Figura 4.8:** Imagens conoscópicas das fases nemáticas. (a)  $N_D$  (nemática discótica) a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b)  $N_B$  (nemática biaxial) a  $30,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  (sem placa de gipso); (c)  $N_B$  (nemática biaxial positiva; com placa de gipso) a  $30,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; e (d) a  $31,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Quando o sistema é mantido na região de coexistência ( $N_D + N_C$ ), durante um longo período de tempo, ocorre a formação de gotas de fases uniaxiais, que crescem de tamanho conforme mostrado e discutido no texto [62]. A Fig. 4.9 mostra a evolução temporal para essa concentração, com a temperatura fixa em  $33,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , na região de coexistência.

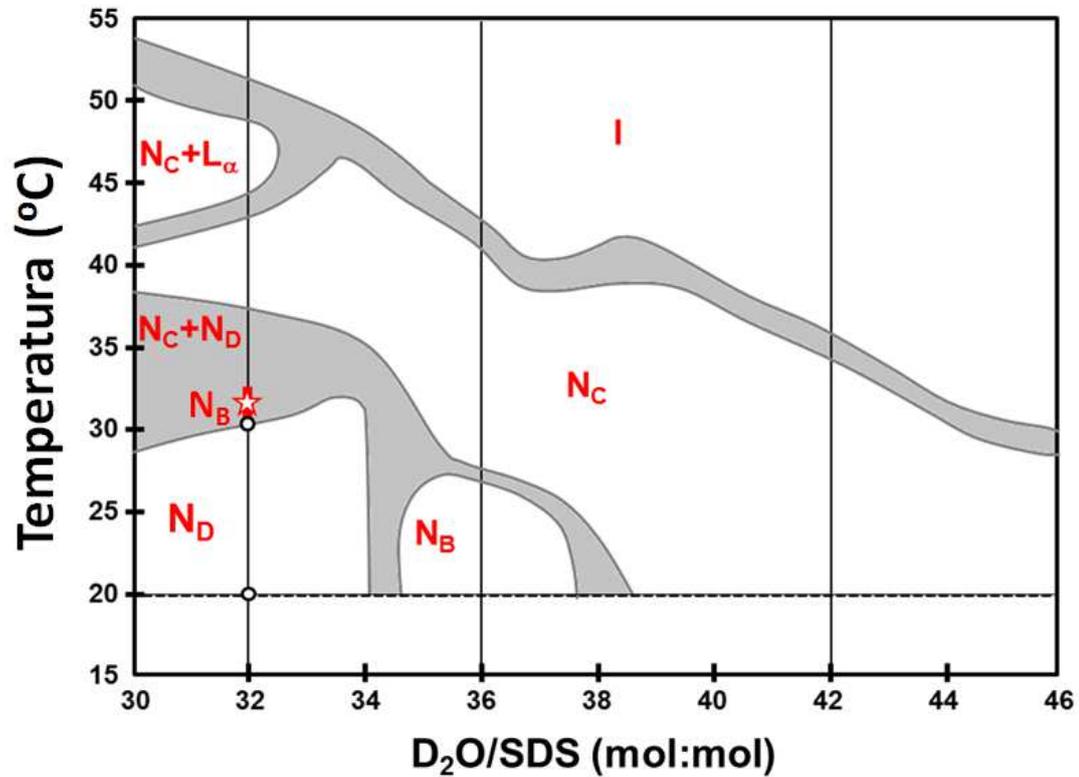


**Figura 4.9:** Região de coexistência com temperatura fixa  $T = 33,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ : (a) e (b), após 5 h; (a) com placa de gipso mostrando regiões com diferentes sinais ópticos, mostrados com ampliação local. (b) sem a placa de gipso (c) e (d) após 10 h; (c) com a platina girada de  $45^{\circ}$ ; e (d) com a platina em  $0^{\circ}$ .

A Fig. 4.9 (a) mostra a textura observada após 5 horas, com a placa de gipso indicando regiões com sinais ópticos opostos, mostrando a coexistência de gotas das duas fases uniaxiais. Na Fig. 4.9 (b) temos a mesma textura, sem a placa de gipso. A Fig. 4.9 (c) mostra a textura após 10 horas, com um aumento evidente das gotas. O período de tempo em que a amostra ficou na região de coexistência para as análises (Figs. (4.6 e 4.7)) é cerca de 2,5 horas, de modo que a evolução, com o tempo, compete com a evolução da temperatura.

Os resultados indicam que a evolução temporal não é a mesma, quando a temperatura varia de forma lenta ou quando é mantida constante durante várias horas. No entanto, está fora do âmbito do presente trabalho o estudo do comportamento detalhado do sistema com tempo. Os novos resultados encontrados fornecem provas da existência de uma nova fase nemática biaxial não reportada anteriormente para a razão molar  $M_w = 32$ . A Fig. 4.10

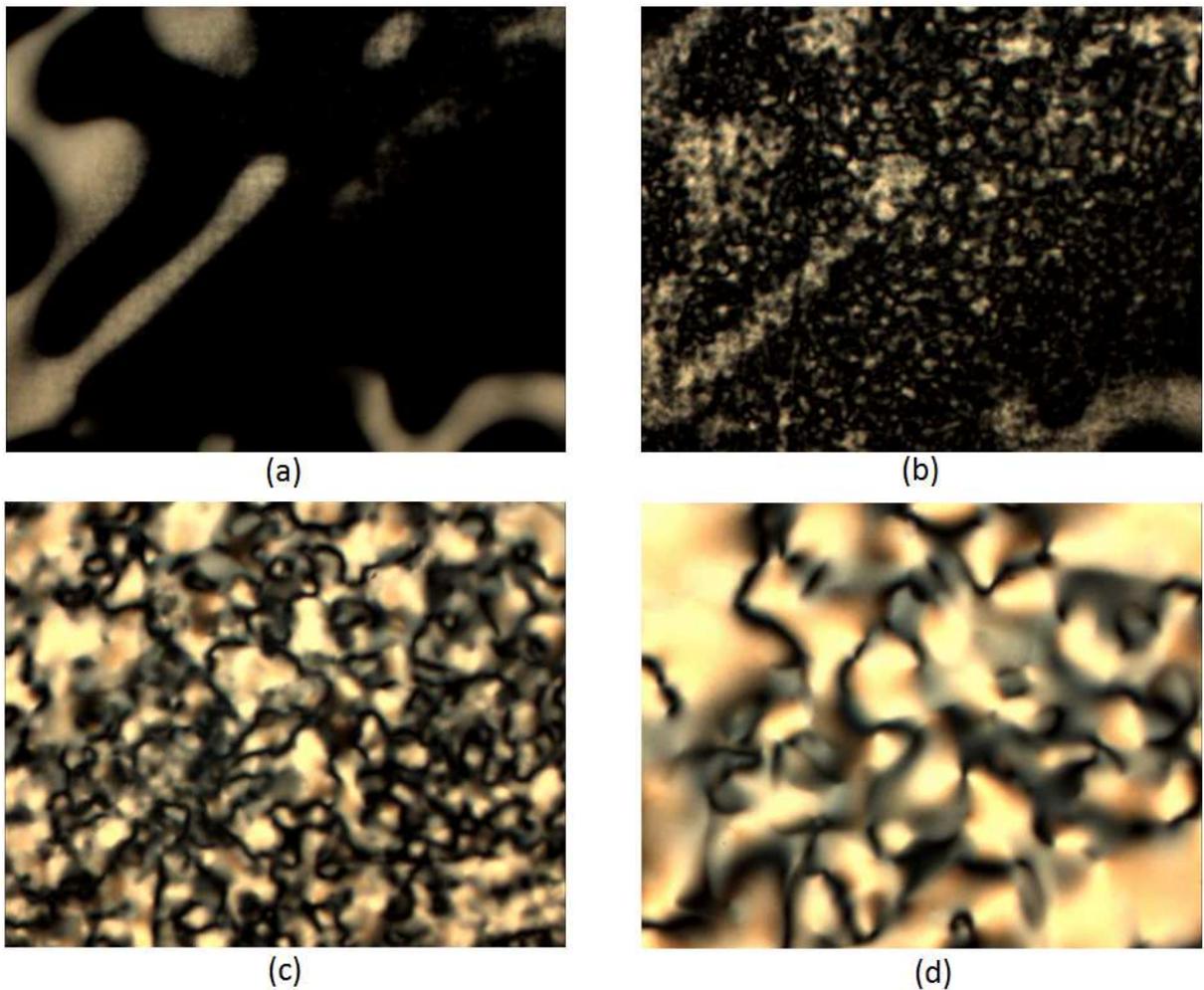
mostra o diagrama de fases em função do razão molar  $M_w = D_2O/SDS$ , *versus* temperatura, para uma concentração fixa de razão molar entre  $M_w = 0,324$ , com a correção realizada neste trabalho, indicada no diagrama de fases por uma estrela.



**Figura 4.10:** Adaptação do diagrama de Quist [1] com temperatura em função da razão molar  $M_w = D_2O/SDS$ . A estrela indica a região da nova fase  $N_B$ .

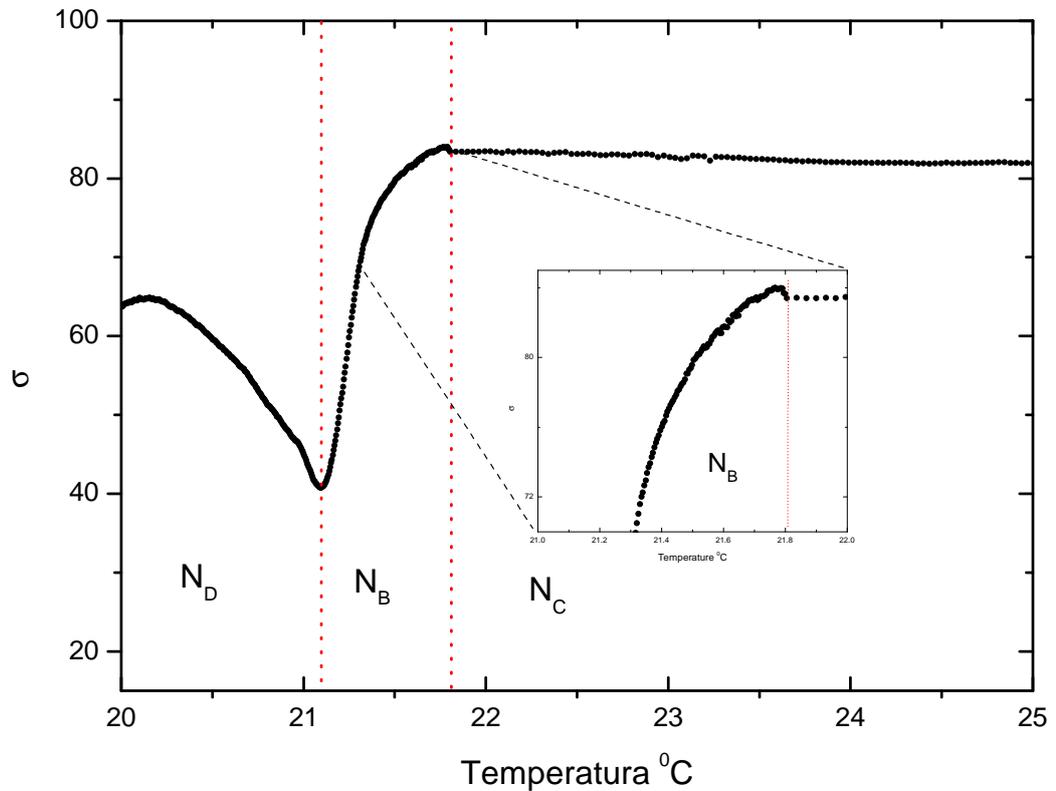
## 4.2 IMAGENS CONOSCÓPICAS DE UMA FASE NEMÁTICA BIAIXIAL

A Fig. 4.11 mostra as texturas nemáticas (não alinhadas) obtidas com aquecimento da amostra, a partir da fase  $N_D$ , nas proximidades da transição de fase  $N_D - N_C$ . A textura *schlieren*, na fase  $N_D$ , se transforma em uma textura similar a isotrópica, conhecida como pseudo-isotrópica (Fig. 4.11 (a)).



**Figura 4.11:** Texturas nemáticas: (a) fase  $N_D$  -  $20,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (b) transição  $N_D - N_B$  fase -  $21,1\text{ }^{\circ}\text{C}$  (c) fase  $N_B$  -  $21,4\text{ }^{\circ}\text{C}$  e (d) fase  $N_C$  -  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

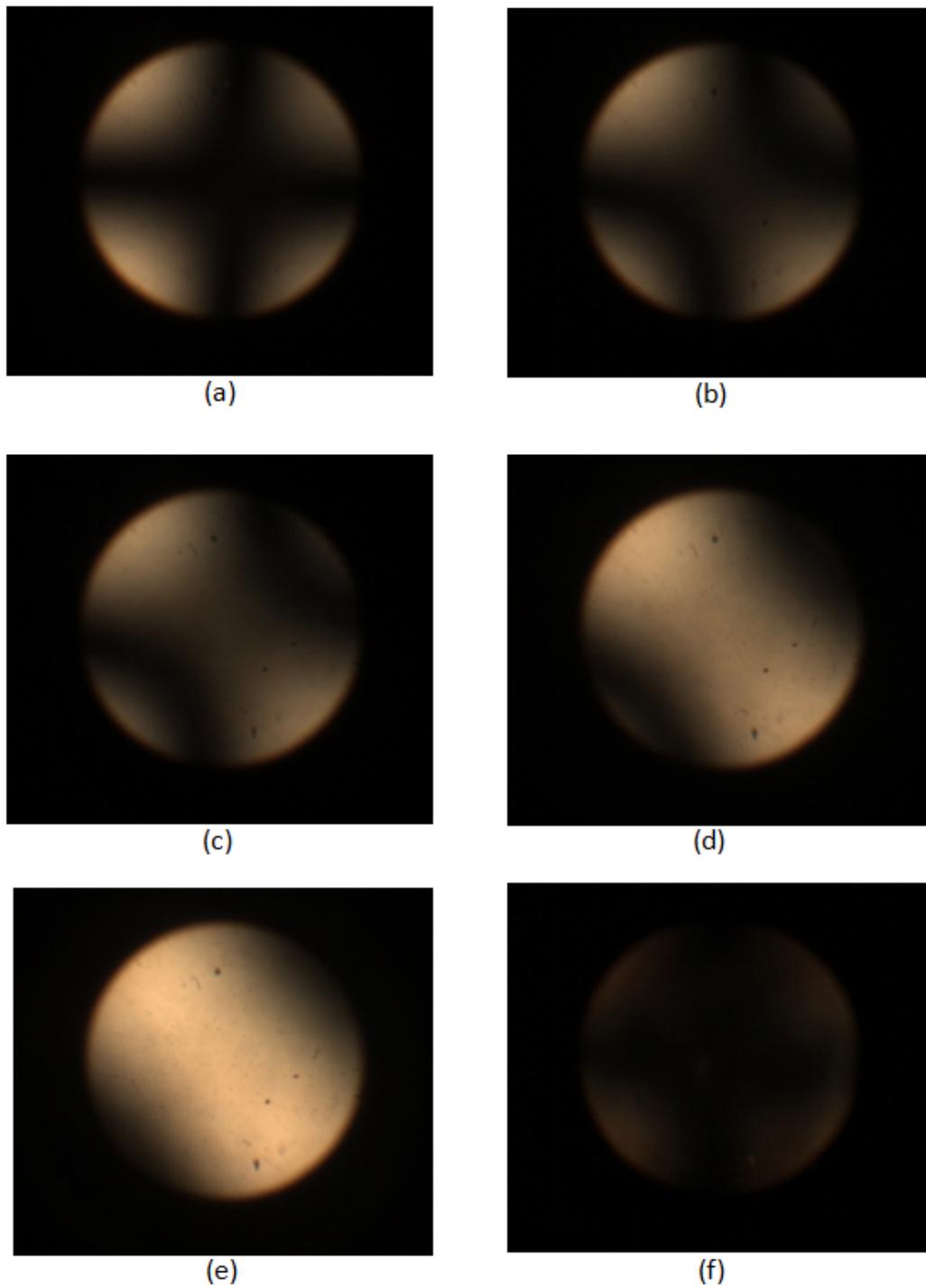
Observe que a textura apresenta um brilho irregular entre as Figs. 4.11 (a) e (b), a uma temperatura de  $21,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , similar a resultados reportados na literatura para transição  $N_D - N_B$  [18, 25, 26]. Após essa mudança, a imagem é caracterizada por uma textura *schlieren* suave, Fig. 4.11 (c), em uma temperatura  $21,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Por fim, quando a temperatura está em  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$  ocorre-se a fase nemática calamítica, mostrada na Fig. 4.11 (d). Essa mudança de comportamento é uma evidência de possíveis transições de fase, que podem ser identificadas pelo processamento digital de imagens.



**Figura 4.12:** Desvio quadrático médio  $\sigma$  versus temperatura.

A Fig. 4.12 mostra o desvio quadrático médio  $\sigma$  versus temperatura, próximo da transição  $N_D - N_C$ . É possível observar que  $\sigma$  decresce com o aumento de temperatura. Esse comportamento é consistente com mudança na textura nemática discótica orientando-se por efeito de superfície (pseudo-isotrópica). Na sequência  $\sigma$ , cresce rapidamente, alcançando um ponto máximo entre as temperaturas 21,1 °C à 21,8 °C. Esse comportamento fornece indícios de que não é possível haver apenas a transição  $N_D - N_C$ . Através da conoscopia óptica, foi possível caracterizar cada uma dessas regiões com suas respectivas fases.

A Fig. 4.13 mostra as imagens conoscópicas obtidas com o aquecimento da fase  $N_D$ , próximo às transições  $N_D - N_C$ . Essas imagens foram feitas quando a amostra nemática foi girada (sentido anti-horário) da posição 0° para 45° e, então, fixada em 45°.

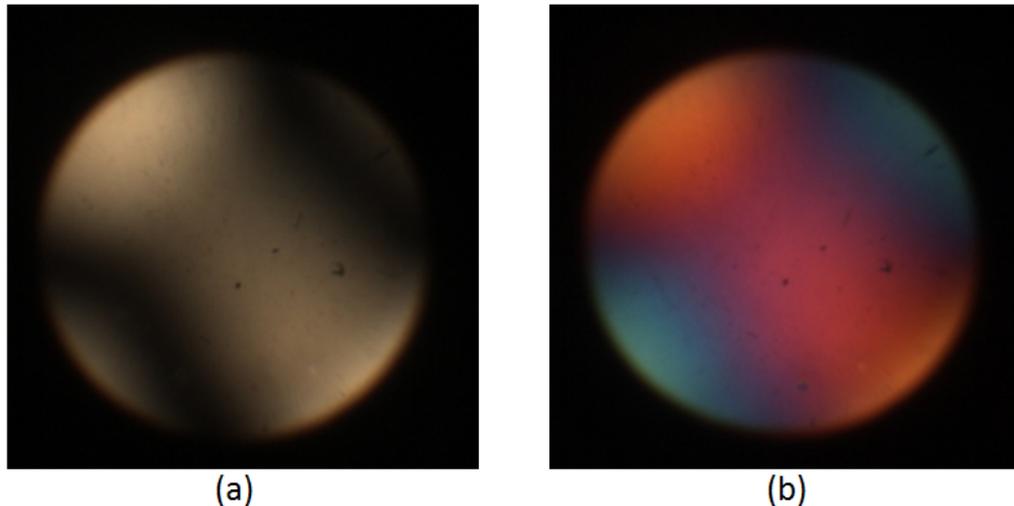


**Figura 4.13:** Imagens conoscópicas das fases nemática: (a)  $N_D - T = 20,0 \text{ } ^\circ\text{C}$ , (b) transição  $N_D \rightarrow N_B - T = 21,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ , (c)  $N_B - T = 21,4 \text{ } ^\circ\text{C}$ , (d)  $N_B - T = 21,7 \text{ } ^\circ\text{C}$ , (e)  $N_B - T = 21,8 \text{ } ^\circ\text{C}$  e (f)  $N_C - T = 22,0 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

A cruz de Malta, característica da fase  $N_D$ , é mostrada na Fig. 4.13 (a). As isóginas se abrem quando a temperatura atinge  $21,1^\circ\text{C}$  caracterizando a transição  $N_D - N_B$  (Fig. 4.13 (b)). Os melátapos ficam posicionados no primeiro e no terceiro quadrante, assim como

no recente trabalho reportado na literatura [23]. A sequência de imagens da Fig. 4.13 (b) a 4.13 (e) compreende a região da fase biaxial. Assim, os resultados experimentais confirmam a existência de uma nova fase nemática biaxial, não reportada anteriormente na literatura, que ocupa um domínio de  $\sim 0,7$  °C. Esse domínio pode ser aumentado, substituindo o *DeOH* por dodecanol, como no recente trabalho reportado por Akpinar e colaboradores [78].

A imagem conoscópica da fase  $N_C$ , apresentada na Fig. 4.13 (e), é uma isógira difusa que ocupa quase todo o campo visual do microscópio. Nesse caso, ela é obtida, voltando a platina do microscópio na posição  $0^\circ$ , quando a temperatura está em  $22$  °C, vale ressaltar que outra característica dessa região é que, quando giramos a platina de um pequeno ângulo, as isógiras se abrem e desaparecem.



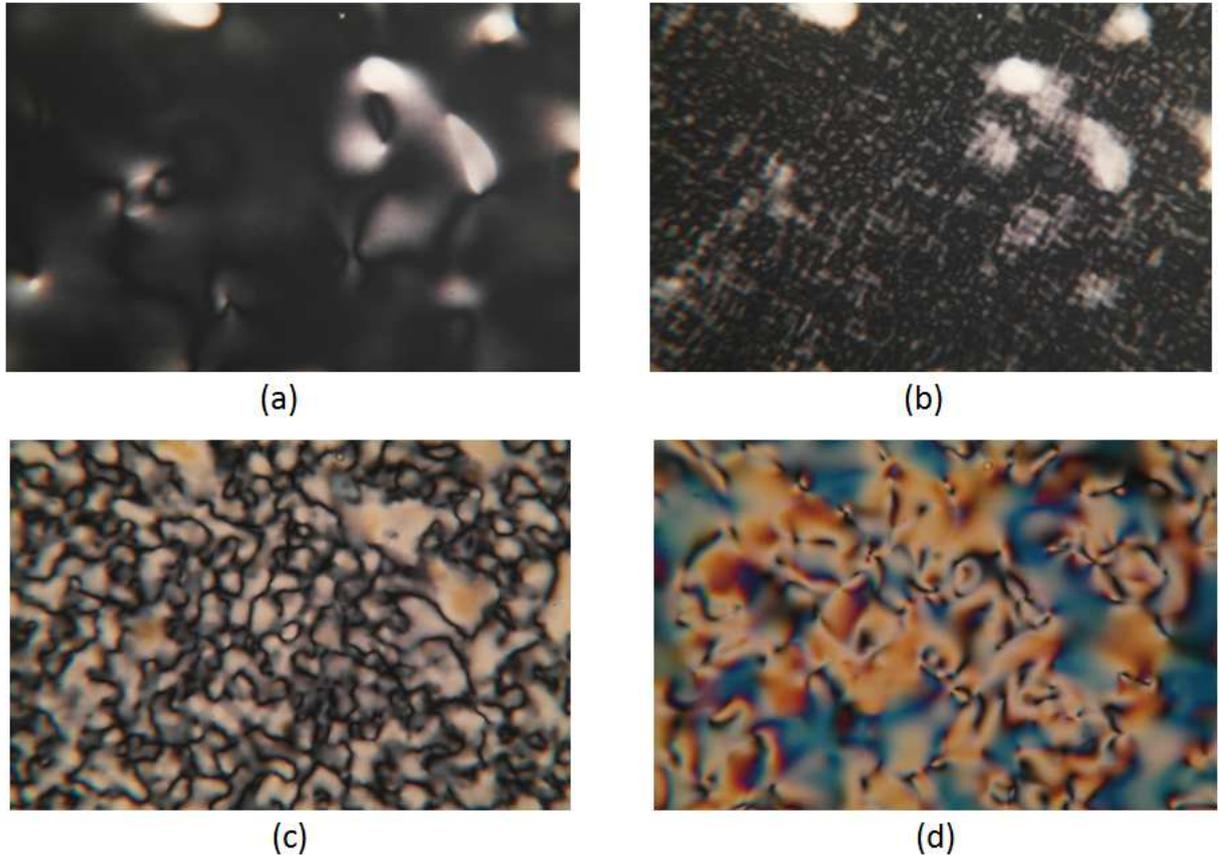
**Figura 4.14:** Imagem conoscópica da fase  $N_B$ : (a) sem placa de gipso e (b) com placa de gipso.

Por fim, para obter a Fig. 4.14, introduzimos uma placa de gipso, quando a amostra se encontra na região biaxial e, neste caso, na parte interna das isógiras (primeiro e terceiro quadrantes), passa a apresentar a cor azul e, entre elas, se torna vermelho. Essa fase nemática biaxial é positiva ( $N_B^+$ ), de acordo com a literatura [53]. Assim, não há dúvidas que essa mistura liotrópica também apresenta uma fase nemática biaxial.

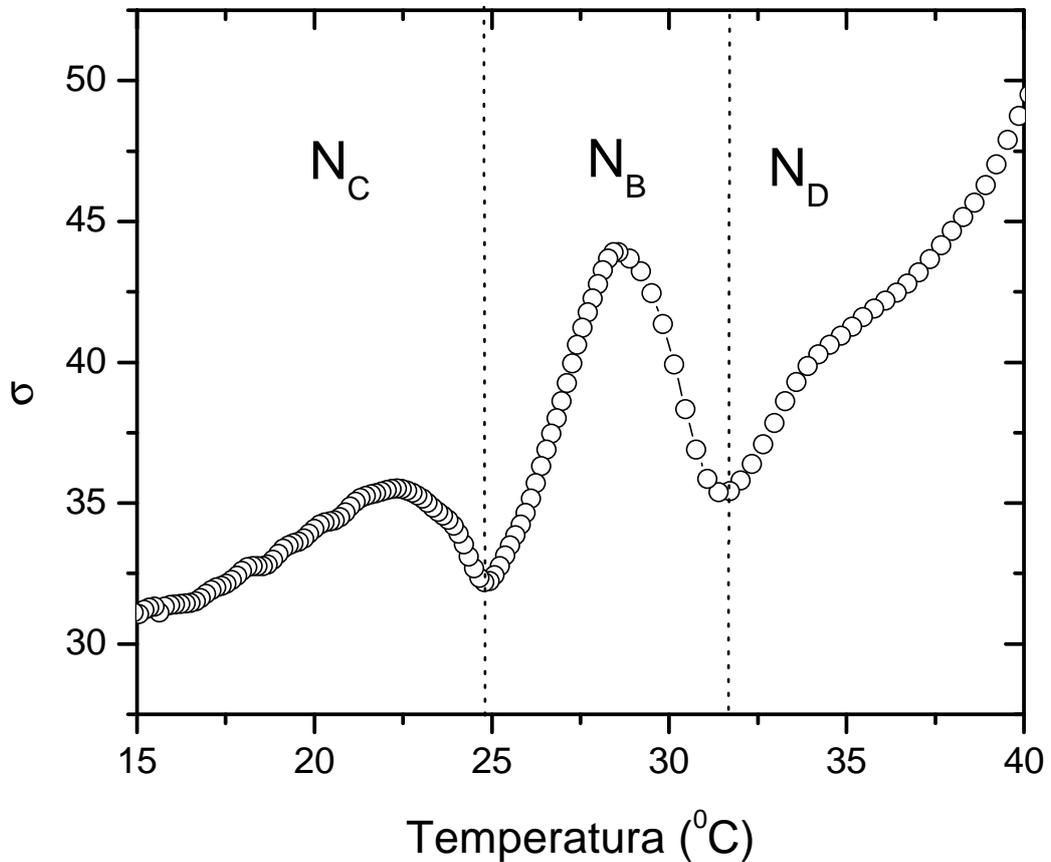
### 4.3 MEDIDAS DE ÍNDICE DE REFRAÇÃO

A mistura investigada é a número 5 da Tab. 1. Com o uso da técnica de processamento digital de imagens (Fig. 4.15) e conoscopia óptica, determinamos os pontos das transições de fases em  $N_C - N_B(24,80$  °C) e  $N_B - N_D(31,60$  °C). Para a análise digital, a amostra foi

introduzida em capilar de  $200 \mu\text{m}$ , selada, posicionada no microscópio, entre polarizadores cruzados, e a  $45^\circ$  em relação a qualquer deles. Os planos 1–2 da amostra são definidos pelos eixos 1 e 2, que são paralelos ao comprimento e a largura do capilar, respectivamente. O eixo 3 é perpendicular à superfície do porta amostra [23].



**Figura 4.15:** Texturas liotrópicas nemática: (a) discótica; (b) próximo da transição de fase  $N_D - N_B$ ; (c) biaxial; e (d) calamítica [79].

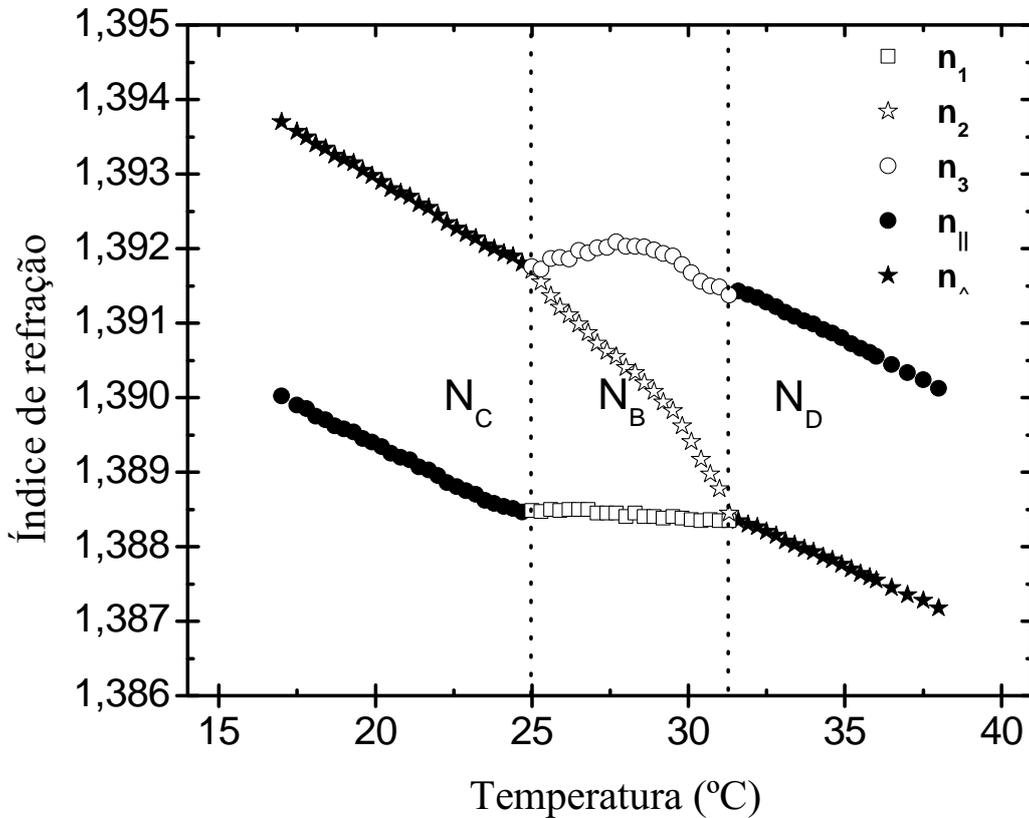


**Figura 4.16:** Desvio quadrático médio ( $\sigma$ ) *versus* temperatura [79].

Para a medida do índice de refração, a amostra foi colocada em uma cubeta planar Fig. 3.10 (c) (comprimento = 45 mm, largura = 12 mm e espessura da amostra = 1 mm), da *Hellma GmbH & Co.* O plano 1–2 é definido com 1 (2), paralelo ao comprimento do porta amostra (largura) e 3 é o eixo normal a maior superfície do porta amostras. Para as medidas dos índices, é necessário que as amostras estejam completamente orientadas. Para isso, no caso da fase  $N_D$ , colocamos em um campo magnético de 10 kG por 24 horas paralelo aos eixos 1–2, combinando com a rotação da amostra, em torno do eixo 3. Após esse tempo, a amostra é removida do campo magnético e levada ao microscópio, para verificar se está completamente orientada. Caso esteja, verificaremos uma textura completamente escura, posteriormente, colocamos no refratômetro de *Abbe* (ATAGO modelo NAT–3T e  $\lambda_D = 589,3$  nm). A amostra orientada foi considerada um meio sólido e para o acoplamento óptico, é usado o *Bálsamo do Canadá*, que possui índice de refração de  $n = 1,53$ . Os índices de refração obedecem à relação ( $n_{amostra} < n_{vidro} < n$ ).

O refratômetro possui uma precisão de  $2 \times 10^{-4}$ , que se baseia na reflexão interna da luz na interface, entre a amostra e a superfície do prisma de vidro. A temperatura da amostra é controlada com um banho térmico Brookfield (Fig. 3.4), modelo *TC-502* micro controlado com precisão de  $0,01 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A Fig. 4.17, mostra o comportamento dos índices de refração em função da temperatura.



**Figura 4.17:** Índice de refração *versus* temperatura para a sequência de fases  $N_C - N_B - N_D$  [79].

Os índices de refração (fase  $N_C$ )  $n_{\perp}$  decresce com a temperatura e possui valor maior do que  $n_{||}$  que por sua vez, também decresce com a temperatura. Entretanto, na fase  $N_D$  ocorre a inversão dos índices, ou seja, temos que  $n_{||}$  é maior do que  $n_{\perp}$ . Para esses índices, calculamos as birrefringências ópticas  $\Delta n_{12} = n_1 - n_2$  que é negativo, na fase  $N_C$  e  $\Delta n_{32} = n_3 - n_2$ , e que é positiva na fase  $N_D$ , em valores absolutos  $\Delta n_{12} > \Delta n_{32}$ . Esse resultado experimental esta de acordo com as medidas de birrefringência realizadas em uma mistura liotrópica semelhante [27, 36] refletindo uma mudança de simetria na configuração micelar, tal como determinado pelo sinal das birrefringências ópticas [23, 62]. Na

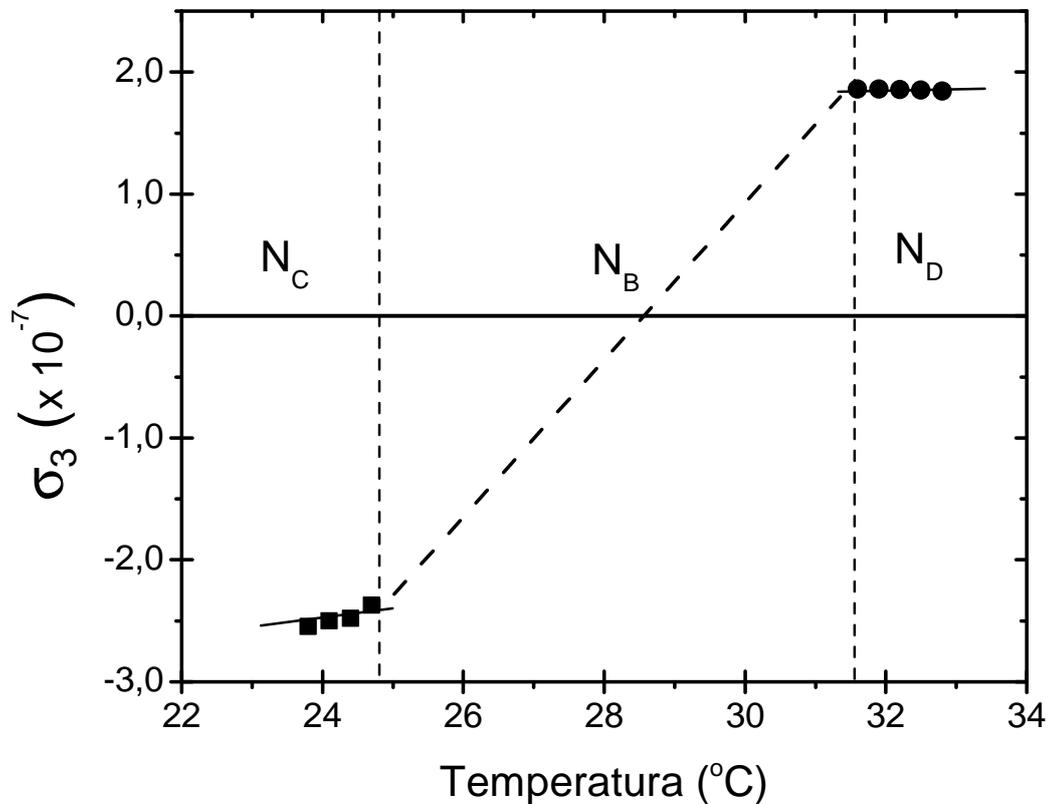
fase biaxial com o refratômetro é possível determinar  $n_1$  e  $n_{ef}$  (índice de refração efetivo). O índice de refração  $n_2$  pode ser obtido via medidas de birrefringência  $\Delta n_{12} = n_1 - n_2$ , diretamente através de um compensador de *Berek* (Fig. 3.6), posicionado no microscópio de luz polarizada. O índice de refração  $n_3$  pode ser determinado pelo invariante simétrico  $\sigma_3$  do parâmetro de ordem [64, 69]. De acordo com a teoria do campo médio [3], em uma aproximação de primeira ordem,  $\sigma_3$  apresenta um comportamento linear com a temperatura na fase  $N_B$ . Em termos das componentes do tensor de susceptibilidade óptica, esse parâmetro pode ser escrito como [69]

$$\sigma_3(T) = \frac{32}{27} \langle n \rangle^3 (\Delta n_{21} - \Delta n_{32})(2\Delta n_{21} + \Delta n_{32})(\Delta n_{21} + 2\Delta n_{32}), \quad (4.1)$$

$\langle n \rangle = 1,3890$  é a média dos índices de refração e  $\Delta n_{21} = -\Delta n_{12}$ . A Fig. 4.18 mostra o comportamento de  $\sigma_3$ . No intervalo de temperatura da fase  $N_B$ , o ajuste linear determinado é:

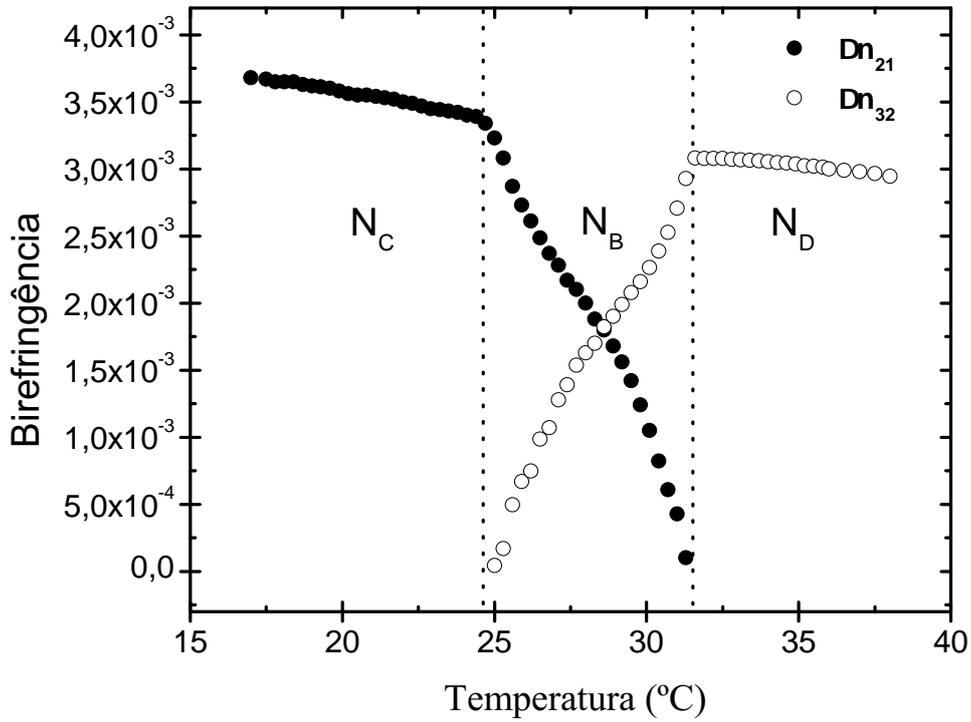
$$\sigma_3(T) = -2,11553 \times 10^{-6} + 6,12 \times 10^{-8} T \quad (4.2)$$

Nesse sentido, para medidas independentes de  $n_1$ ,  $\Delta n_{12}$  e  $\sigma_3(T)$  foi obtida a dependência dos índices de refração  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$ , com a temperatura na fase nemática biaxial. No meio biaxial  $n_1$  e  $n_2$  decrescem com a temperatura, enquanto  $n_3$  apresenta um aumento de valor até aproximadamente  $T = 27,7 \text{ } ^\circ\text{C}$ , e passa a decrescer também. Para a Eq. 4.1,  $\sigma_3 = 0$  quando  $\Delta n_{12} = \Delta n_{32}$  [69] e  $n_2 = (n_1 + n_3) = 2$ , em  $T = 28,6 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Esse é um ponto de transição de  $N_B^+$  para  $N_B^-$  que caracteriza a mudança na anisotropia de forma micelar. Ele contempla a mudança de sinal óptico, na fase biaxial, ou seja, no intervalo de  $25 \text{ } ^\circ\text{C} - 28,6 \text{ } ^\circ\text{C}$ , a fase biaxial apresenta sinal óptico negativo  $N_B^-$  e, no intervalo de  $28,6 \text{ } ^\circ\text{C} - 31,3 \text{ } ^\circ\text{C}$  sinal óptico positivo  $N_B^+$ , um relevante resultado comprovado recentemente por medidas conoscópicas [23, 62]. Ressaltamos, ainda, que essa mudança de fase é apenas do ponto de vista óptico, não sendo comprovada ainda uma transição do ponto de vista termodinâmico.



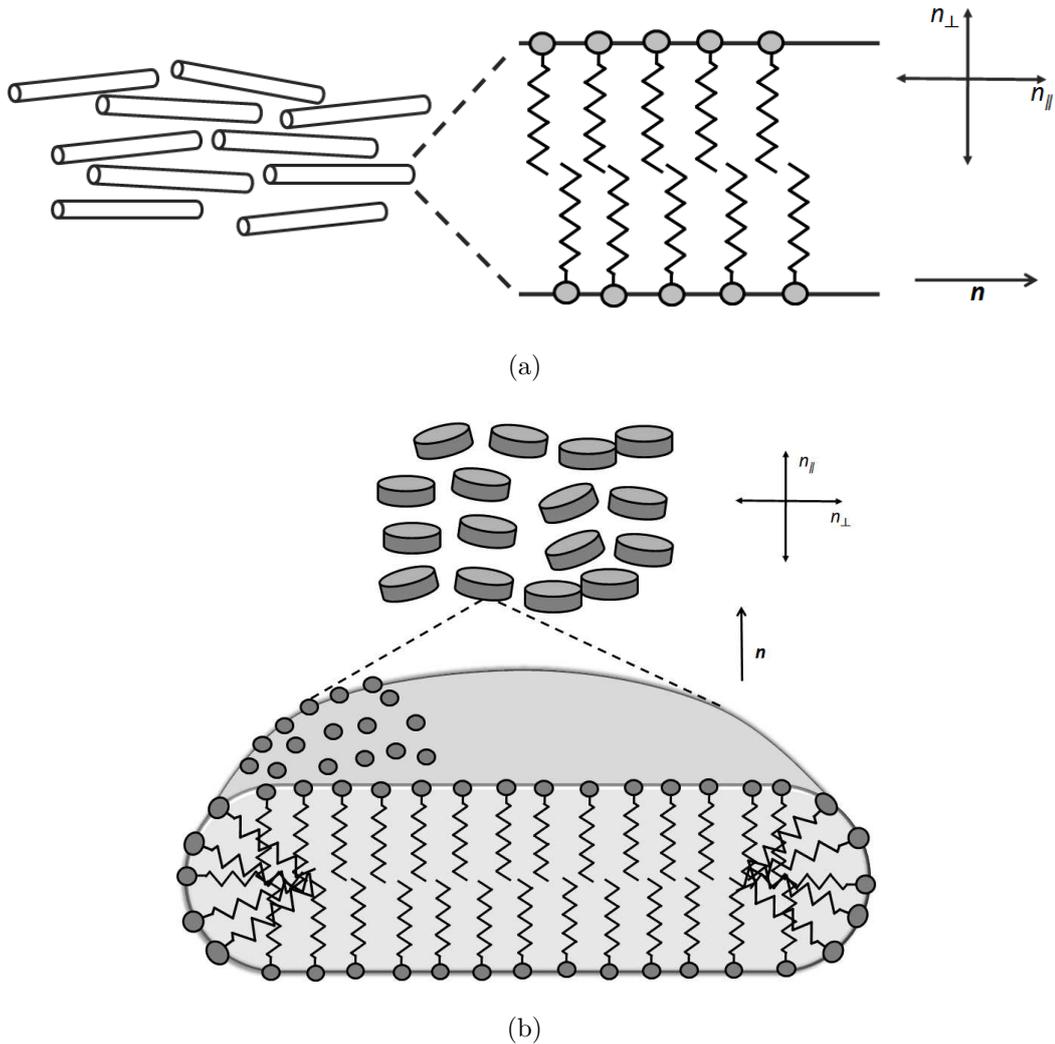
**Figura 4.18:** Invariante  $\sigma_3$ , em função da temperatura, entre as transições de fase  $N_D$ ,  $N_B$  e  $N_C$  de um cristal líquido liotrópico [69, 79].

A Fig. 4.19 mostra a medida de birrefringências,  $\Delta n_{12} = n_1 - n_2$ , medida via compensador de Berek e  $\Delta n_{32} = n_3 - n_2$ , determinada a partir de  $n_2$  e  $n_3$ , nas fases  $N_C$ ,  $N_B$  e  $N_D$ . Esses resultados estão de acordo com dados reportados na literatura [77]. Os nossos resultados mostram que a birrefringência, na fase discótica, é positiva e, na fase calamítica, é negativa, enquanto que, na fase biaxial apresenta os dois sinais ópticos, assim como nos cristais biaxiais [53]. O fato do índice de refração ser maior em uma direção do que em outra está relacionado com a posição das moléculas anfífilas e não com a forma do agregado micelar, por exemplo, em uma micela cilíndrica ( $N_C$ ). Poderíamos imaginar que o maior índice de refração estaria ao longo do maior comprimento da micela, ou seja, na direção do eixo óptico, contudo isso não ocorre.



**Figura 4.19:** Birrefringência em função da temperatura para seqüência de fases  $N_C - N_B - N_D$  [79].

Para compreender um pouco melhor esse fato, observemos a Fig. 4.20 (a), que representa as micelas de uma fase nemática calamítica orientada, com um corte longitudinal, passando pelo eixo maior da micela. O vetor  $\vec{n}$  representa o eixo óptico, nessa configuração. Percebemos que o índice de refração é maior ao longo da molécula anfifílica, perpendicularmente ao diretor. Esse fato é o que proporciona  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} < 0$ , entretanto, na Fig. 4.20 (b), temos a representação das micelas na fase nemática discótica, em que o maior índice de refração agora esta paralelo ao diretor,  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} > 0$ .



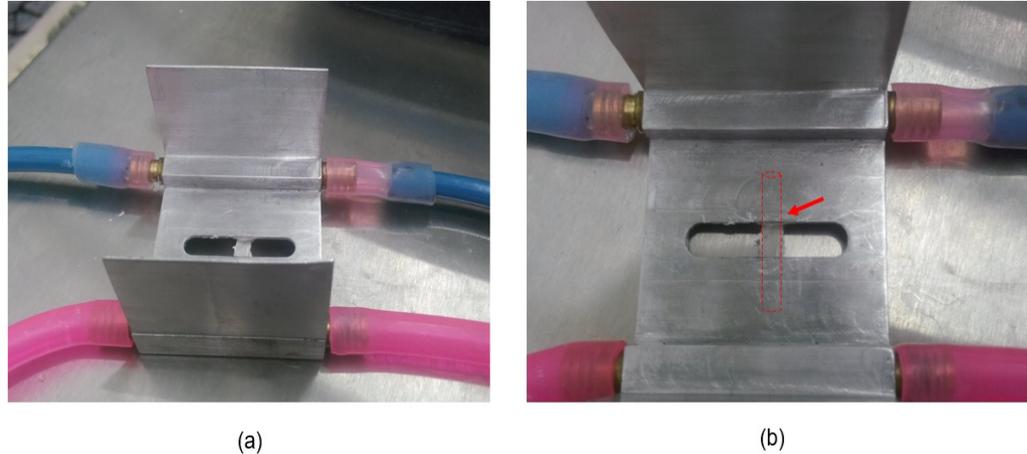
**Figura 4.20:** (a) Diagrama representando a orientação das micelas, em uma fase nemática calamítica, com ampliação mostrando as moléculas anfífilas; (b) diagrama representando a orientação das micelas, em uma fase nemática discótica.

Para a fase nemática biaxial, acreditamos em uma mudança na forma micelar, assim quando ela está mais próxima à calamítica, as moléculas anfífilas estão posicionadas obedecendo à relação  $(n_3 - n_2) < (n_2 - n_1) \Rightarrow N_B^-$ . Caso contrário, quando estiver mais próxima à discótica, teremos as micelas posicionadas satisfazendo relação  $(n_3 - n_2) > (n_2 - n_1) \Rightarrow N_B^+$ , alterando sua forma [61].

#### 4.4 FASE NEMÁTICA BIAxIAL INDUZIDA

A primeira mistura liotrópica é elaborada a partir do diagrama de fase clássico, reportado por Yu e Saupe [18] que apresenta, entre as diversas fases nemática, uma fase

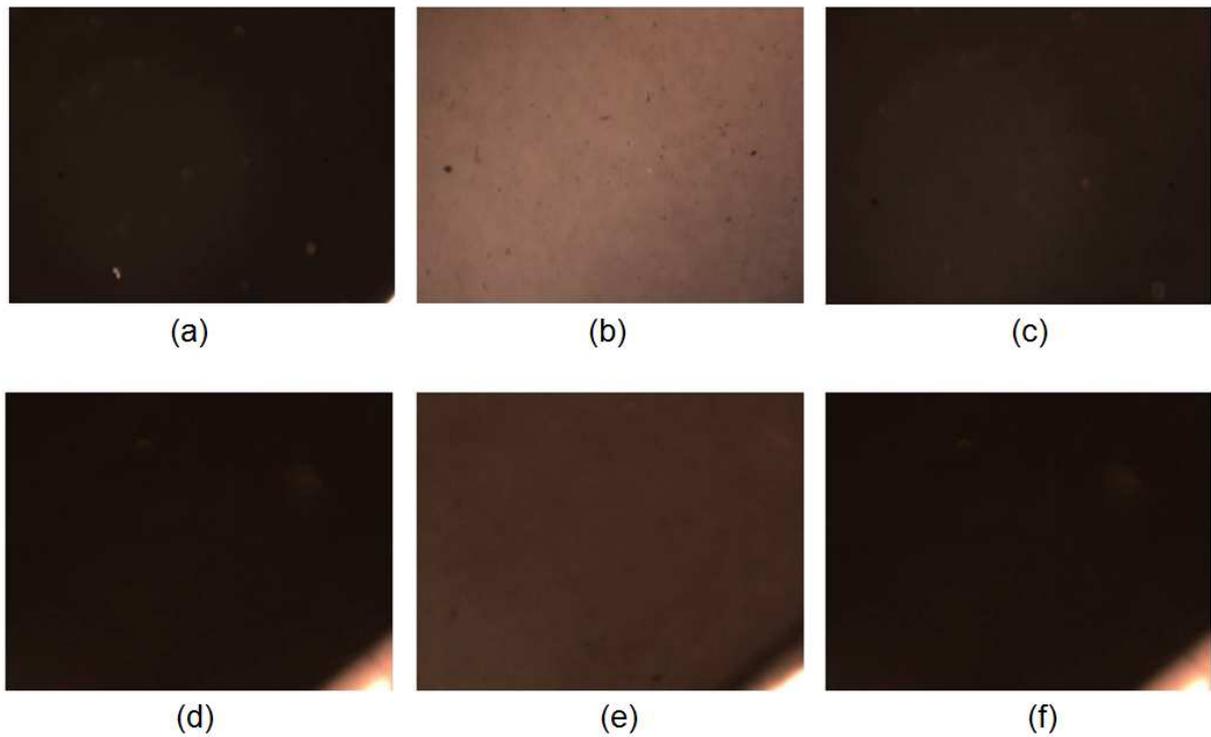
nemática discótica, entre fases isotrópicas ( $I_{RE} - N_D - I$ ). A segunda amostra estudada foi de um diagrama mais recente, reportado por Akpinar e colaboradores [80], que possui as transições ( $N_C - N_B - N_D$ ) (Fig. 3.18).



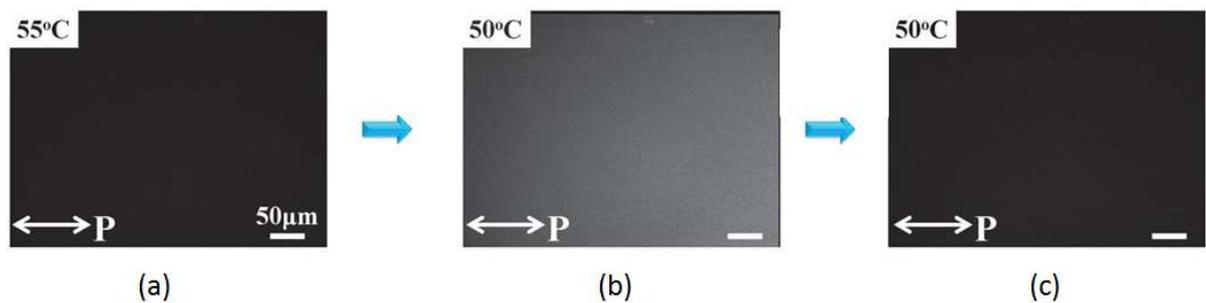
**Figura 4.21:** Dispositivo de acoplamento térmico: (a) Detalhe mostrando a entrada e saída de fluido com diferentes temperaturas; (b) Ampliação do porta amostra, com seta indicando detalhe da posição do capilar.

Nos trabalhos realizados por *Laurentovich* e colaboradores [21, 22], foram utilizados um aparato experimental de tal forma que um dos lados da amostra foi sujeita à uma temperatura, e o outro lado com uma temperatura diferente. Vale ressaltar que as extremidades do capilar foram deixadas abertas para facilitar o fluxo de matéria. Um sistema similar foi montado (Fig. 4.21) para analisar as amostras liotrópicas. Primeiramente tentamos provocar a variação térmica com as extremidades do capilar fechadas e não foi possível observar nenhuma mudança considerável. Como as amostras não podem ficar expostas ao ar, por um longo período, então, orientamos a amostra em campo magnético ( $\sim 1T$ ) com as extremidades fechadas e, posteriormente, abrimos apenas uma das pontas.

Na Fig. 4.22, é possível ver os resultados das mudanças, nas texturas nemáticas, obtidas mediante o resfriamento da amostra com uma certa taxa para a fase  $N_D$ , submetida a um gradiente térmico. A textura (pseudo isotrópica), na fase  $N_D$ , é transformada em uma textura “amarelada”, no estado transiente. Essa textura é provocada pela reorientação micelar induzida, através do fluxo e da expansão térmica da amostra nemática [21, 22]. Quando o gradiente térmico e o fluxo de matéria desaparecem, a textura é novamente transformada na textura orientada homeotropicamente, na fase  $N_D$ , conforme mostrado na Fig. 4.22 (c e f).



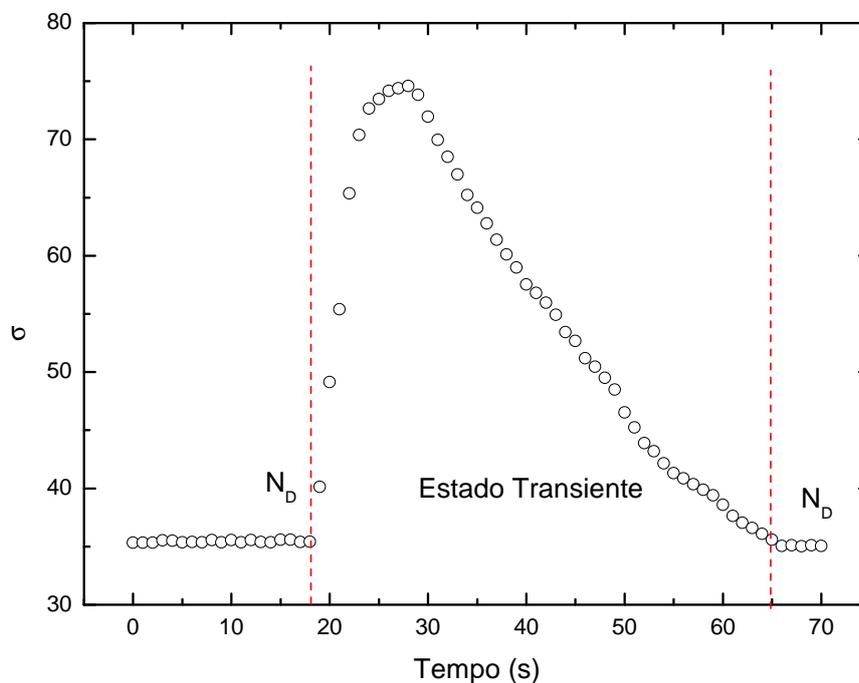
**Figura 4.22:** Textura nemática da mistura de  $KL/DeOH/D_2O$ : (a) Fase nemática discótica  $N_D$ ; (b) Estado transiente; e (c) fase  $N_D$ . Textura nemática da mistura de  $K_2SO_4/KL/DeOH/H_2O$ : (d) Fase nemática discótica  $N_D$ ; (e) Estado transiente; e (f) fase  $N_D$  [81].



**Figura 4.23:** Textura da fase termotrópica com uma taxa de resfriamento de  $30\text{ }^{\circ}C/min$ : (a) Fase nemática discótica  $N_D$ ; (b) Estado transiente; e (c) fase  $N_D$  [22].

Um detalhe importante é que a mistura  $K_2SO_4/KL/DeOH/H_2O$  possui a sequência de fases  $N_C - N_B - N_D$ , porém, o fluxo foi provocado na região da fase nemática discótica, a fim de comparar com o resultado obtido por *Laventrovich* e colaboradores, para fase nemática termotrópica (Fig. 4.23) [22]. Os resultados são similares e podem ser observados

na Fig. 4.22 (d), (e) e (f)

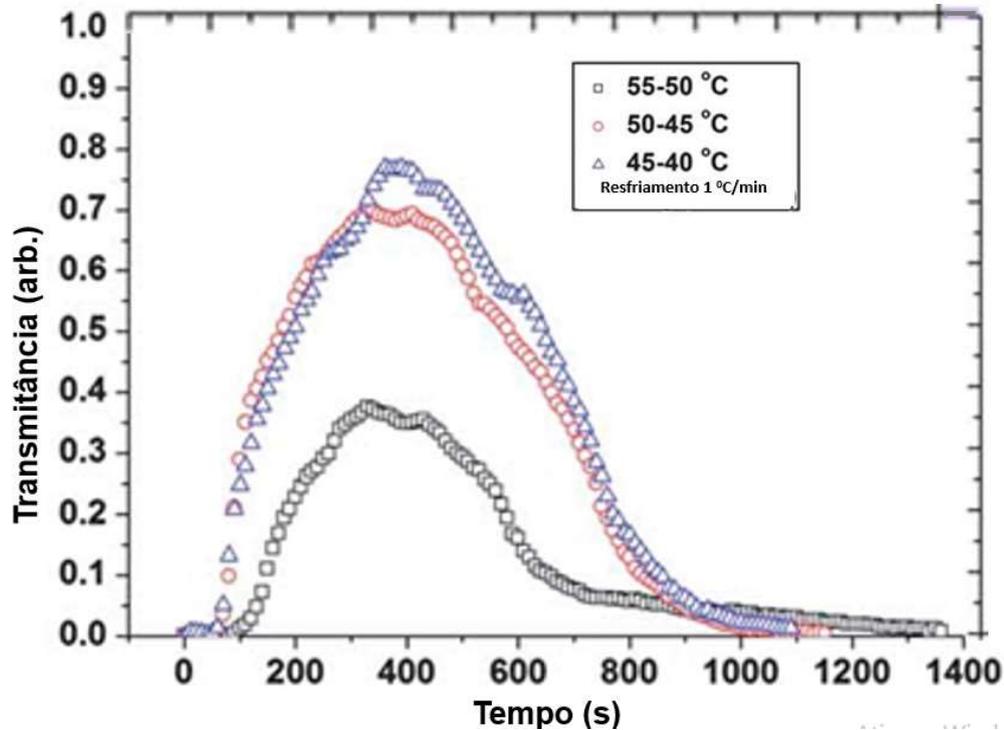


**Figura 4.24:** Desvio quadrático médio  $\sigma$  para a mistura  $KL/DeOH/D_2O$  versus tempo.

A Fig. 4.24 mostra  $\sigma$  versus tempo, obtido a partir de texturas nemáticas, durante o estado transiente. No estado transiente,  $\sigma$  aumenta, torna-se máximo e, depois, diminui, em direção à configuração homeotrópica da fase  $N_D$ . Observemos que a textura nemática, na presença do fluxo, ocorre entre dois valores mínimos de  $\sigma$ , que correspondem à configuração homeotrópica da fase  $N_D$ , totalmente orientada. Além disso, foi aplicada a técnica de medidas de transmitância que foi utilizada por Laventovich e colaboradores [22] (Fig. 4.25).

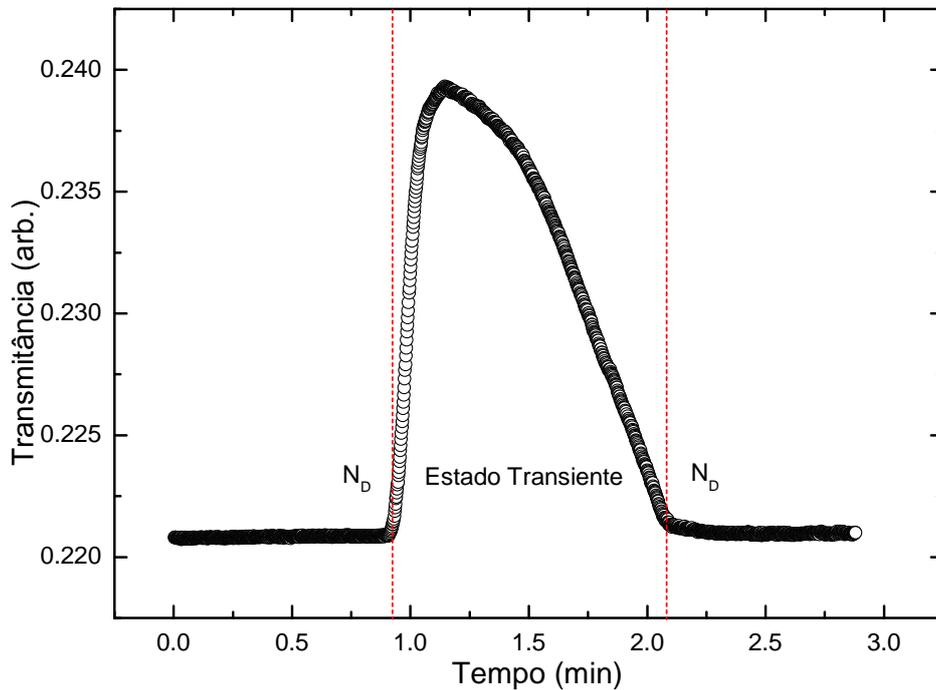
Para realizar essa medida, a amostra foi colocada em uma cubeta de  $1\text{mm}$  de espessura e, então, orientada, em campo magnético, à temperatura ambiente. Após a orientação, uma das extremidades da cubeta é aberta, liga-se, então, dois banhos térmicos às extremidades, sendo que um está com o fluxo de água desligado a uma temperatura de  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , na outra extremidade o banho térmico com fluxo de água a temperatura ambiente ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) permanece ligado, inicia-se, então, a medida com o espectrofotômetro. Quando o fluxo de água à  $80\text{ }^\circ\text{C}$  é ligado, ele provoca o aumento da transmissão de luz (Fig. 4.26). Observe-mos que, na fase  $N_D$ , quase não existe transmitância de luz, entretanto, quando se aplica

o gradiente térmico, o comportamento muda totalmente.



**Figura 4.25:** Transmitância da amostra termotrópica colocada entre polarizadores cruzados, utilizando luz com um comprimento de onda de  $633 \text{ nm}$  em função do tempo, de acordo com as mudanças de temperatura indicadas em processo de resfriamento [22].

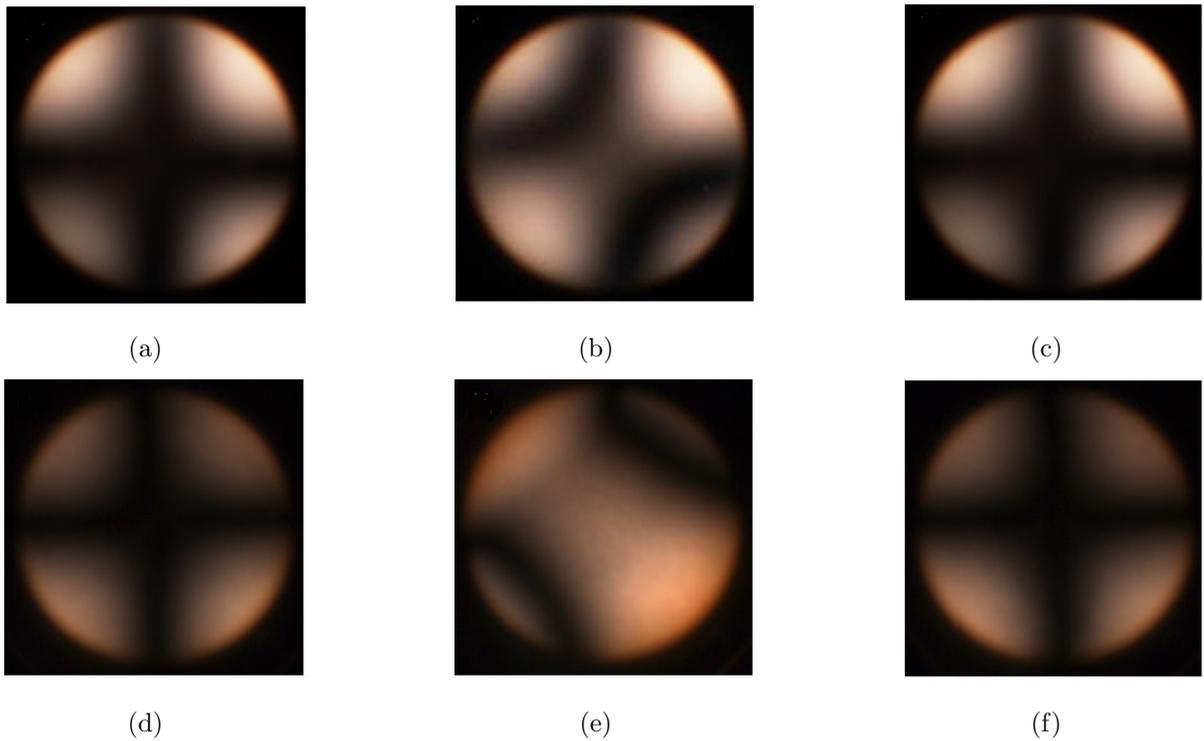
As imagens conoscópicas para a fase  $N_D$  foram determinadas, quando a amostra nemática foi girada (no sentido anti-horário) a partir da posição de  $0^\circ$  à posição de  $45^\circ$ , e em seguida, fixado em  $45^\circ$ . A cruz de Malta, característica da fase  $N_D$ , é mostrada nas Fig. 4.27 (a) e (c) e Fig. 4.28 (a) e (c). As Fig. 4.27 (b) e Fig. 4.28 (b) mostram as imagens conoscópicas das amostras nemáticas, observadas durante o estado transiente ( $N_B^i$ ), com os melatopos posicionados ao longo do  $2^\circ$  e do  $4^\circ$  quadrantes. Observemos que as isóginas retornam para a cruz de Malta, quando o equilíbrio térmico é alcançado. Esse é o principal resultado e corresponde às imagens conoscópicas obtidas por Lavrentovich e colaboradores [21, 22] (Fig. 4.29), para uma fase termotrópica.



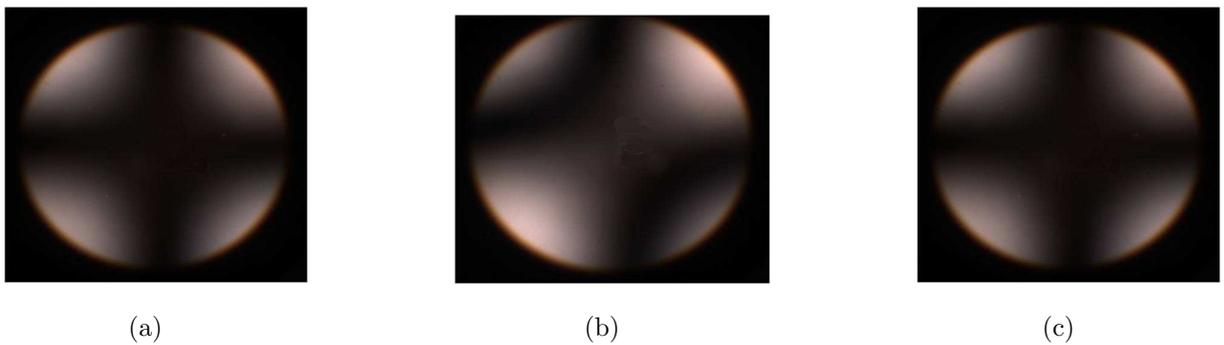
**Figura 4.26:** Transmitância da fase nemática para a mistura  $KL/DeOH/D_2O$  versus tempo, colocada entre polarizadores cruzados, em função do tempo, de acordo com as mudanças de temperatura indicadas em processo de aquecimento, utilizando um comprimento de onda de  $633\text{ nm}$ .

A imagem conoscópica da fase  $N_B^i$  é comparada, agora, com a fase  $N_B$  encontrada no diagrama de fase de Saupe [18], entre fases discóticas, reportadas recentemente [25], como mostrado nas Figs. 4.27 (d), (e) e (f), respectivamente. Essas imagens conoscópicas são bem conhecidas e foram obtidas quando a amostra nemática (em equilíbrio térmico) foi girada da posição  $0^\circ$  para  $45^\circ$  e, então, fixada em  $45^\circ$ . Notemos que os melátapos (fase  $N_B$ ) estão posicionados ao longo do  $1^\circ$  e  $3^\circ$  [18, 25], conforme descrito na Fig. 4.27 (e).

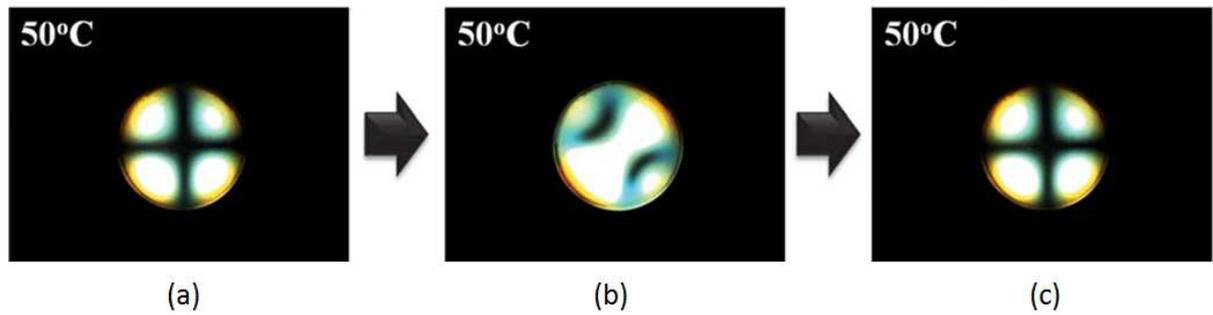
Uma diferença fundamental entre as imagens conoscópicas (fases  $N_B$  e  $N_B^i$ ) é claramente identificada entre Fig. 4.27 (b) e (e). As isóginas encontradas na fase  $N_B^i$  não são, como esperado, no primeiro e quarto quadrantes ( $N_B$ ), mas giradas de  $90^\circ$ , ocupando o segundo e quarto quadrantes. Esse resultado experimental é similar ao reportado para uma fase nemática termotrópica, mostrado na Fig. 4.29 [22].



**Figura 4.27:** Imagem conoscópica da Fase  $N_D$  na mistura  $KL/DeOH/D_2O$ : (a) Estado de equilíbrio inicial (Cruz de Malta); (b) Abertura das isóginas (estado transiente) provocadas pelo fluxo de matéria [21]; (c) Estado final de equilíbrio (Cruz de Malta); (d) fase  $N_D$ ; (e) fase  $N_B$ ; e (f) fase  $N_D$  [18, 25].

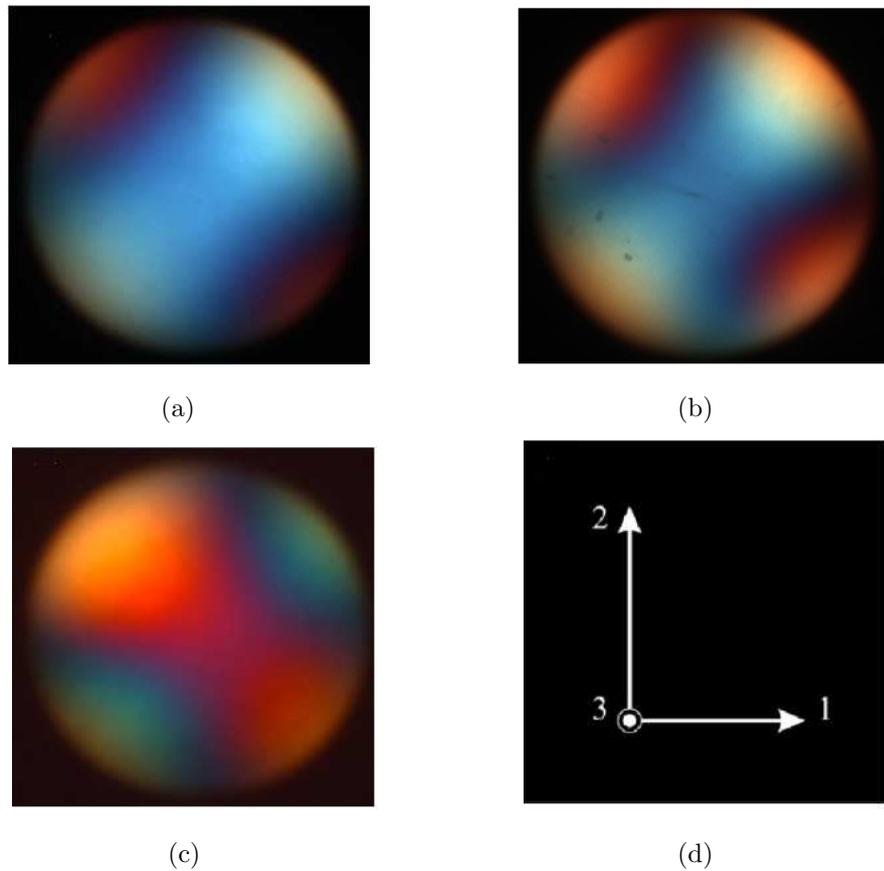


**Figura 4.28:** Imagem conoscópica da fase  $N_D$  na mistura  $K_2SO_4/KL/DeOH/H_2O$ : (a) Estado de equilíbrio inicial (Cruz de Malta); (b) Abertura das isóginas (estado transiente); e (c) Estado final de equilíbrio (Cruz de Malta) [81].



**Figura 4.29:** Abertura das isógiras causadas pelo fluxo térmico na fase termotrópica [22].

O sinal óptico das fases  $N_B$  e  $N_B^i$  também foi determinado e é mostrado na Fig. 4.27 (b) e (e), respectivamente. Na configuração óptica da fase  $N_B^i(N_B)$ , com o plano óptico (orientados  $2^\circ(1^\circ) - 4^\circ(3^\circ)$ ) paralelo (perpendicular), com a direção de vibração rápida da placa de gipso inserida no microscópio óptico. As cores observadas próximas aos melátapos entre as duas isógiras, se tornam azuis (amarelas); e a área, no interior das isógiras, se torna amarela (azul). As fases  $N_B$  e  $N_B^i$  são opticamente positivas, de acordo com a literatura [18, 23, 25, 62] (Fig. 4.30)

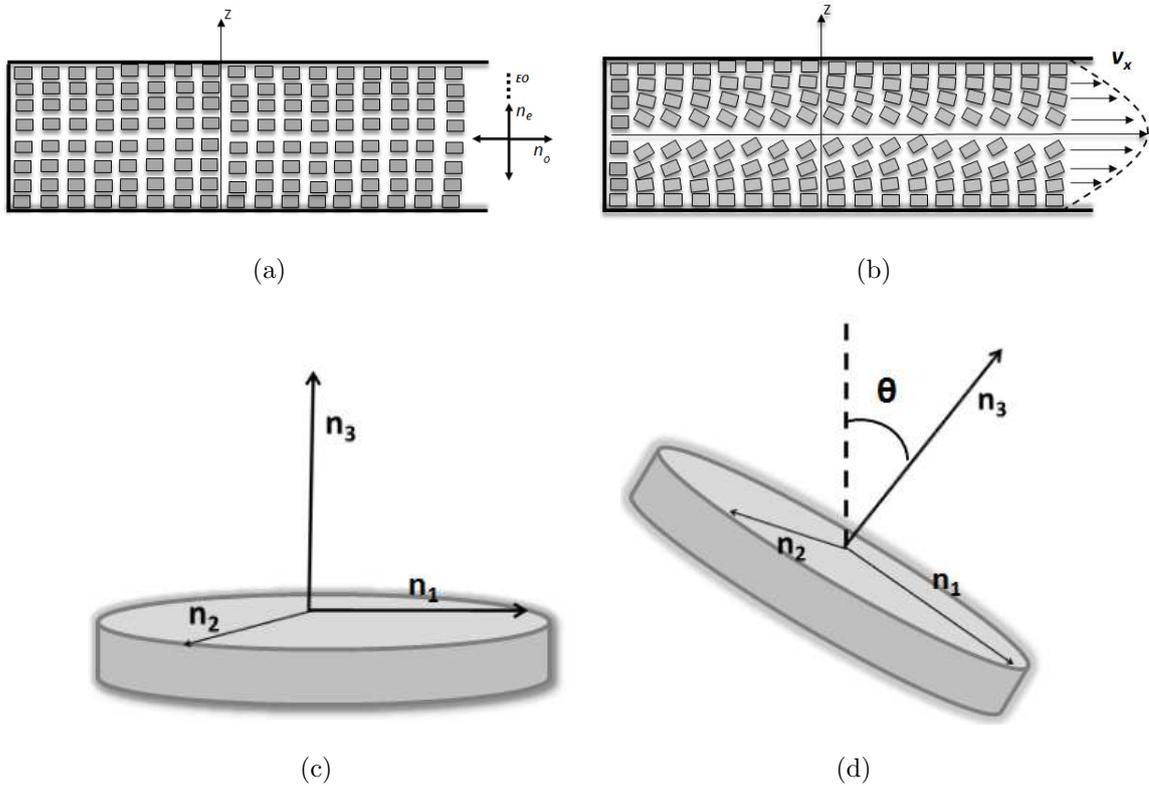


**Figura 4.30:** Sinal óptico das fases nemática: (a)  $N_B^i$  na mistura  $KL/DeOH/D_2O$ , (b)  $N_B^i$  na mistura  $K_2SO_4/KL/DeOH/D_2O$  (c)  $N_B$  [81] e (d) Eixos de coordenadas adotados no laboratório.

A Fig. 4.31 (a) é uma representação da configuração micelar quando provocamos o gradiente térmico na amostra. A maioria delas está orientadas, perpendicularmente, ao plano da página e, nesta situação, temos os índices de refração indicados pelos eixos, onde o extraordinário ( $n_e$ ) está paralelo ao diretor, saindo do plano da página; e o ordinário ( $n_o$ ) está ao longo do eixo  $x$  (eixo maior do porta amostras). Quando aplicamos um gradiente térmico (Fig. 4.31 (b)), as micelas sofrem uma ação do fluxo que provoca a mudança na direção de  $\hat{n}$ . Essa mudança ocorre por praticamente toda a amostra. No centro, a velocidade do fluxo é um pouco maior do que nas laterais, devido às pequenas imperfeições (rugosidades) das paredes que tendem a retardar a velocidade do fluido [82]. Esse efeito existe, mas é muito pequeno. Nesse caso, podemos afirmar esse fato, quando observamos a mudança na textura da Fig. 4.22, ela ocorre até muito próximo das paredes.

A Fig. 4.31 (c) mostra a representação de uma micela com a forma prolata, tendo seu maior índice de refração ( $n_\gamma$ ) perpendicular à superfície do capilar, segundo o eixo  $Z$ . Dessa forma, perpendicularmente a este encontram-se  $n_\alpha$  e  $n_\beta$ , sendo  $n_\alpha = n_\beta$ . Na Fig. 4.31 (d), devido ao movimento do fluido, um torque é produzido nas micelas girando

de um pequeno ângulo ( $\theta$ ), na direção paralela ao capilar (na direção de  $n_\alpha$ ). Desse modo, do ponto de vista óptico,  $n_\beta$  será maior do que  $n_\alpha$ , gerando, assim, a fase  $N_B^i$ , que existirá enquanto houver fluxo. Na presença do fluxo, as isóginas se abrem, na direção que contém  $n_\beta$ , assim como ocorre nos cristais.



**Figura 4.31:** Configuração micelar. (a) o perfil do diretor homeotrópicamente, com indicação à direita dos índices de refração e à direção do eixo óptico; (b) reconstrução do perfil do diretor, inclinado devido ao gradiente térmico; (c) Índices de refração  $n_1 = n_2$  na fase  $N_D$ ; e (d) Devido ao movimento do fluido, um torque é produzido nas micelas, girando de um pequeno ângulo  $\theta$  na direção paralela ao porta amostra (na direção de  $n_\alpha$ ).

A partir do que foi estudado até aqui, destacamos, na sequência, às conclusões do trabalho e encaminhamos algumas questões relacionadas às perspectivas futuras, no sentido do trabalho não se esgotar aqui.

---



---

## CAPÍTULO 5

---

### CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho, foram caracterizados as seqüências de fases  $N_D - N_B - (N_D + N_C) - N_C$  e  $N_D - N_B - N_C$  para as respectivas misturas liotrópicas ternárias de dodecíl sulfato de sódio, *DeOH* e  $D_2O$  e *NaDS/DeOH/D<sub>2</sub>O*. Em ambas as misturas, identificamos fases biaxiais não reportadas na literatura até então. Em uma primeira etapa, os pontos de transições de fases e a morfologia das texturas foram identificadas e estudadas por microscopia óptica de luz polarizada. Utilizando o processamento digital de imagens, foi possível identificar os pontos de transições de cada uma das fases. Por fim, as fases nemáticas foram caracterizadas por meio da conosopia óptica .

Para a primeira seqüência, a fase biaxial foi identificada no intervalo de temperatura de  $30\text{ }^{\circ}\text{C} - 32,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Essa fase se apresentou estável no tempo, ou seja, mantendo-se a temperatura constante, nessa região, ela permaneceu sem mudanças significativas. Fixando a temperatura na região de coexistência ( $N_C + N_D$ ), ocorre a formação de fase  $N_D$  em uma matriz  $N_C$ , caracterizando a região. Na segunda mistura, a fase biaxial se manteve estável, em um intervalo de temperatura de  $\sim 0,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Assim como ocorre no diagrama de fases proposto por Saupe [18], ela surgiu entre fases as uniaxiais. Desse modo, podemos concluir que a fase biaxial observada faz parte da natureza da configuração micelar desses materiais liotrópicos, estando sempre presente entre as transições  $N_D$  e  $N_C$ . Esse resultado está de acordo com os reportados por Bartolino e colaboradores [83], que também observaram a fase biaxial nessa mistura, porém com uma diferente concentração.

Além disso, por meio de medidas de índice de refração, caracterizamos a sequência de fases  $N_C - N_B - N_D$  para o sistema  $K_2SO_4/H_2O/KL/DeOH$ . Então, mostramos que a fase  $N_B$  aparece entre duas fases uniaxiais que possuem parâmetro de ordem macroscópicos ópticos com sinais opostos, ou seja, na fase  $N_C$  o índice de refração extraordinário  $n_e$  é menor do que o ordinário  $n_o$ ; e  $(\Delta n) < 0$ , na fase  $N_D$ , temos  $(\Delta n) > 0$  e a situação se inverte. Na região biaxial, podemos identificar dois sinais ópticos diferentes, assim como em cristais, ou seja,  $(n_3 - n_2) > (n_2 - n_1) \Rightarrow N_B^+$  e  $(n_3 - n_2) < (n_2 - n_1) \Rightarrow N_B^-$ . Com isso, podemos considerar que as micelas não possuem uma estrutura rígida e mudam a configuração micelar (forma) que pode estar ocorrendo nas transições de fase, bem como no domínio das fases nemáticas uniaxiais e biaxiais. Esse fato está em conformidade com a birrefringência óptica obtida a partir de medidas do índice de refração, relatadas neste trabalho e na literatura.

Foi caracterizado também que, quando uma fase liotrópica nemática discótica ( $N_D$ ) é sujeita à uma expansão térmica, isso provoca uma reorientação micelar, que produz imagens conoscópicas similares àquelas atribuídas à fase nemática biaxial. As isóginas, bem como a posição dos eixos ópticos, aparecem rodados por  $90^\circ$ , quando comparados com imagens conoscópicas da fase  $N_B$ . Entretanto, as imagens conoscópicas características da fase  $N_B$ , reportada por diversos autores, é estável por várias horas, enquanto que a produzida por expansão térmica desaparece, logo após o equilíbrio térmico ser restaurado. Esse resultado é similar ao reportado por Laventovich e colaboradores, que encontraram imagens conoscópicas similares em fases nemáticas termotrópicas. Ressaltamos ainda, que observamos esse comportamento em dois sistemas liotrópicos diferentes, em que um possui a fase intrinsecamente biaxial e o outro não. Provocando a expansão térmica na região da fase  $N_D$ , ambos apresentaram o mesmo comportamento.

Este trabalho não se encerra aqui, ao contrário, abre uma série de perspectivas futuras como, por exemplo, a utilização do dodecanol para ampliar o domínio da fase biaxial. Este possível resultado pode ser usado para facilitar o estudo de sequências de fases, em misturas já conhecidas, que possuem pequeno domínio de fase biaxial, como a mistura  $NaDS/DeOH/D_2O$ . A técnica de conoscopia óptica pode ser utilizada para detectar biaxialidade induzida por fluxo de matéria e gradiente térmico na fase nemática calamítica. Além disso, uma investigação do sinal óptico da fase colestérica biaxial está sendo realizada em colaboração com o prof. Wladimir S. Braga.

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. O. Quist *Liq. Cryst.*, vol. **18**, p. 623, 1995.
- [2] F. Reinitzer *Mh. Chem.*, vol. **09**, 421 (1888).
- [3] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*. Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [4] T. Sluckin and J. Timothy, *Fluidos fora da lei*. Reino Unido: IST Pressl, 2006.
- [5] I. W. Stewart, *The Static and Dynamic Continuum Theory of Liquid Crystals - A Mathematical Introduction*. London & New York, 2004.
- [6] B. H. Ivan *Revista Brasileira de Ensino de Fisica*, vol. **27**, p. 333, 2005.
- [7] W. Becher and H. J. Lemp *LCD ISSUE*, vol. **20**, p. 72, 2004.
- [8] E. Priestley, *Introduction to Liquid Crystals*. Plenum Press, New York, 1979.
- [9] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*. Cambridge University Press, Cambridge, 2nd edition, 1992.
- [10] I. C. Khoo, *Liquid Crystals*. New Jersey, Canadá, 2nd edition, 2007.
- [11] D. Demus, J. Goodby, and G. W. Gray, *Physical Properties of Liquid Crystals*. H.W. Spiess, 1999.
- [12] J. A. Castellano, *Liquid Gold*. Singapore, 2005.
- [13] P. A. Winsor and G. W. Gray, *Liquid Crystals and Plastic Crystals*. Chichester, V.1, 1974.
- [14] S. Friberg, *Lyotropic Liquid Crystals*. Washington, DC, 1976.
- [15] D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, and V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals*. New York, V.1, 1998.



- [16] P. A. Santoro, “Medidas de Índice de refração em uma fase nemática calamítica,” mestrado, Departamento de Física, UEM, 2002.
- [17] G. Brown and J. Wolken, *Liquid Crystals and Biological Structures*. Academic Press, N. York, 1979.
- [18] L. Yu and A. Saupe *Phys. Rev. Lett.*, vol. **45**, p. 1000, 1980.
- [19] C. Tschierske and D. Photinos *J. Mater. Chem.*, vol. **20**, p. 4263, 2010.
- [20] O. R. Santos, W. S. Braga, N. M. Kimura, A. J. Palangana, and L. Q. Amaral *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. **615**, p. 19, 2015.
- [21] Y. K. Kim, B. Senyuk, and O. D. Lavrentovich *Nature Communications*, vol. **3**, p. 1133, 2012.
- [22] Y. K. Kim, B. I. Majumdar, L. Senyuk, L. Tortora, J. Seltmann, M. Lehmann, A. Jakli, J. T. Gleeson, O. D. Lavrentovich, and S. Sprunt *Soft Matter*, vol. **8**, p. 8880, 2012.
- [23] W. S. Braga, O. R. Santos, D. D. Luders, A. R. Sampaio, N. Kimura, M. Simões, and A. J. Palangana *J. Mol. Liq.*, vol. **187**, p. 20, 2013.
- [24] T. R. Taylor, J. L. Ferguson, and S. L. Arora *Phys. Rev. Lett.*, vol. **24**, p. 359, 1969.
- [25] W. S. Braga, O. R. Santos, A. R. Sampaio, N. Kimura, M. Simões, and A. J. Palangana *J. Mol. Liq.*, vol. **170**, p. 72, 2012.
- [26] A. R. Sampaio, R. C. Viscovini, and A. J. Palangana *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. **45**, p. 408, 2004.
- [27] P. A. Santoro, A. R. Sampaio, H. L. F. da Luz, and A. J. Palangana *Phys. Lett. A*, vol. **353**, p. 512, 2006.
- [28] N. M. Kimura, P. Santoro, P. R. G. Fernandes, and A. J. Palangana *Liq. Cryst.*, vol. **31**, p. 347, 2004.
- [29] P. Ekwall, *In Advances in Liquid Crystals*. Academic Press, New York, 1975.
- [30] L. Q. Amaral, M. Helene, D. R. Bittencourt, and R. Itri *J. Phys. Chem.*, vol. **91**, p. 5949, 1987.
- [31] L. Q. Amaral and M. E. M. Helene *J. Phys. Chem.*, vol. **92**, p. 6094, 1988.
- [32] G. R. Luckhurst *Nature*, vol. **430**, p. 555, 2004.
- [33] L. Q. Amaral *Liq. Cryst.*, vol. **7**, p. 877, 1990.
- [34] L. J. Yu and A. Saupe *J. Am. Chem. Soc.*, vol. **102**, p. 4879, 1980.
- [35] Y. Hendriks, J. Charvolin, M. Rawiso, L. Liebert, and M. C. Holmes *J. Phys. Chem.*, vol. **87**, p. 3991, 1983.
- [36] A. M. N. Figueiredo, L. Liebert, and Y. Galerne *J. Phys. Chem.*, vol. **89**, p. 3737, 1985.



- [37] P. Oswald and P. Pieranski, *Nematic and Cholesteric Liquid Crystals*. Taylor and Francis, 2005.
- [38] P. G. de Gennes *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. **12**, p. 193, 1971.
- [39] D. Yang and S. Wu, *Fundamentals of Liquid Crystal Devices*. John Wiley & Sons, 2006.
- [40] I. Zgura, R. Moldovan, T. Beica, and S. Frunza *Cryst. Res. Technol.*, vol. **44**, p. 883, 2009.
- [41] D. A. Dunmur, *Liquid Crystals Fundamentals*. World Scientific, Singapore, 2002.
- [42] E. Govers and G. Vertogen *Phys. Rev.*, vol. **30**, p. 1998, 1984.
- [43] E. F. Gramsbergen, L. Longa, and W. H. de Jeu *Phys. Rep.*, vol. **135**, p. 195, 1985.
- [44] I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*. Wiley VCH, 1999.
- [45] G. Vertogen and W. H. de Jeu, *Thermotropic Liquid Crystals*. Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- [46] I. C. Khoo and S. T. Wu, *Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals*. World Scientific, Singapore, 1993.
- [47] Y. Hendrikx, J. Charvolin, M. Rawiso, and M. C. Holmes *J. Phys. Chem.*, vol. **87**, p. 3991, 1983.
- [48] N. Kazanci and A. Nesrullajev *Mater. Res. Bull.*, vol. **38**, p. 1003, 2003.
- [49] I. Haller *Prog. Solid State Chem.*, vol. **10**, p. 103, 1975.
- [50] M. F. Vuks *Opt. Spectroscopy*, vol. **20**, p. 361, 1966.
- [51] D. A. Dunmur and H. Toriyama, *In Handbook of liquid crystals*. Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
- [52] G. R. Luckhurst and T. J. Sluckin, *Biaxial Nematic Liquid Crystals*. Wiley, England, 2015.
- [53] E. E. Wahlstrom, *Cristalografia óptica*. Rio de Janeiro, 1969.
- [54] R. E. Stoiber and S. A. Morse, *Crystal identification with the polarizing microscope*. New York: Chapman & Hall, 1994.
- [55] Y. Galerne and J. P. Marcerou *Phys. Rev. Lett.*, vol. **51**, p. 2109, 1983.
- [56] S. T. Wu *Phys. Rev. A*, vol. **33**, p. 1270, 1986.
- [57] A. V. A. Pinto and A. A. Barbosa *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. **309**, p. 45, 1998.
- [58] J. Li, S. T. Wu, S. Brugioni, R. Meucci, and S. Faetti *J. Appl. Phys.*, vol. **97**, p. 073501, 2005.



- [59] I. Haller, H. A. Huggins, and M. J. Freiser *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, vol. **16**, p. 53, 1972.
- [60] C. Tschierske and D. Photinos *J. Mater. Chem.*, vol. **20**, p. 4263, 2010.
- [61] G. P. Souza, D. A. Oliveira, D. D. Luders, N. Kimura, M. Simões, and A. J. Palangana *J. Mol. Liq.*, vol. **156**, p. 184, 2010.
- [62] W. S. Braga, O. R. Santos, D. D. Luders, N. Kimura, M. Simões, and A. J. Palangana *J. Mol. Liq.*, vol. **1997**, p. 120, 2014.
- [63] S. Haussuhl, *Physical Properties of Crystals*. Wiley-VCH: Weinheim, 2007.
- [64] A. Saupe and L. J. Boonbrahm *Quimie Phys.*, vol. **80**, p. 7, 1983.
- [65] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to thermostatics*. University of Pennsylvania, V.2, 1985.
- [66] E. A. Lynton, *Superconductivity*. Methuen, 1964.
- [67] E. Yariv *Phys. of Fluids*, vol. **16**, p. L95, 2004.
- [68] Y. Galerne and J. P. Marcerou *J. Phys.*, vol. **46**, p. 589, 1985.
- [69] Y. Galerne and J. P. Marcerou *Phys. Rev. Lett.*, vol. **51**, p. 2109, 1983.
- [70] L. Q. Amaral *Liq. Cryst.*, vol. **37**, p. 627, 2010.
- [71] W. S. Braga, N. Kimura, D. Luders, A. R. Sampaio, P. A. Santoro, and A. J. Palangana *Eur. Phys. J. E*, vol. **24**, p. 247, 2007.
- [72] O. Pinar, A. Nesrullajev, and O. Sener *Phys. Rev. E*, vol. **82**, p. 061701, 2010.
- [73] G. P. Souza, D. A. Oliveira, D. D. Luders, N. M. Kimura, M. Simões, and A. J. Palangana *J. Mol. Liq.*, vol. **156**, p. 184, 2010.
- [74] B. Montrucchio, A. Sparavigna, and A. Strigazzi *Liq. Cryst.*, vol. **24**, p. 841, 1998.
- [75] T. R. Taylor, J. L. Ferguson, and S. L. Arora *Phys. Rev. Lett.*, vol. **24**, p. 359, 1970.
- [76] M. Born and E. Wolf, *Principles of optics*. Cambridge University Press, 1999.
- [77] E. Akpınar, D. Reis, A. M. N. Figueiredo, L. Liebert, and G. Y. *Liq. Cryst.*, vol. **39**, p. 881, 2012.
- [78] E. Akpınar, D. Reis, and A. M. F. Neto *Liq. Cryst.*, vol. **42**, p. 973, 2015.
- [79] W. S. Braga, O. R. Santos, D. Luders, N. Kimura, A. R. Sampaio, M. Simões, and A. J. Palangana, “aceito,” *J. Mol. Liq.*, vol. **213**, p. 186, 2016.
- [80] E. Akpınar, D. Reis, and A. M. N. Figueiredo *Eur. Phys. J. E*, vol. **35**, p. 50, 2012.
- [81] O. R. Santos, W. S. Braga, D. Luders, N. Kimura, M. Simões, and A. J. Palangana *J. Mol. Liq.*, vol. **200**, p. 319, 2014.



- [82] C. P. Merle, C. W. David, and B. H. R., *Mecânica dos Fluidos*. Cengage learning, 2014.
- [83] R. Bartolino, T. Chiaranza, M. Meuti, and R. Compagnoni *Phys. Rev. A*, vol. **26**, p. 1116, 1982.

## ANEXO A – TRABALHOS REALIZADOS

[1] W. S. Braga, O. R. Santos, A. R. Sampaio, N. M. Kimura, M. Simões and A. J. Palangana. An optical conoscopy study of a reentrant discotic nematic – biaxial nematic phase transition. *J. Mol. Liq.*, vol. **170**, pag. 72, 2012.

[2] M. Simões, A. J. Palangana, R. Gobato and O. R. Santos. Micellar shape anisotropy and optical indicatrix in reentrant isotropic–nematic phase transitions. *J. Chem. Phys.*, vol. **137**, p. 204905, 2012.

[3] W. S. Braga, O. R. Santos, D. D. Luders, A. R. Sampaio, N. M. Kimura, M. Simões and A. J. Palangana. Conoscopic image of a biaxial negative nematic phase in a potassium laurate–decanol– $D_2O$  mixture. *J. Mol. Liq.*, vol. **187**, pag. 20, 2013.

[4] O. R. Santos, W. S. Braga, D. D. Luders, N. M. Kimura, M. Simões and A.J. Palangana. Study of optical conoscopy in uniaxial and biaxial nematic lyotropic phases. *J. Mol. Liq.*, vol. **197**, pag. 120, 2014.

[5] O. R. Santos, W. S. Braga, D. D. Luders, N. M. Kimura, M. Simões and A.J. Palangana. Conoscopic image of an induced biaxial nematic lyotropic phase. *J. Mol. Liq.*, vol. **200**, p. 319, 2014.

[6] O. R. Santos, W. S. Braga, N. Kimura, A. J. Palangana, and L. Q. Amaral. Biaxial phase and coexistence of the two uniaxial nematic phases in the system sodium dodecyl sulphate – decanol –  $D_2O$ . *Liq. Cryst.*, vol. **42**, p. 240, 2015.

[7] L. Q. Amaral, O. R. Santos, W. S. Braga, N. Kimura and A. J. Palangana, Uniaxial and Biaxial Nematic Phases in Sodium Dodecyl Sulphate - Decanol -  $D_2O$  Mixtures. an Optical Conoscopy Study, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* vol. 615, p. 19, 2015.

[8] W. S. Braga, O. R. Santos, D. D. Luders, A. R. Sampaio, N. M. Kimura, A. J. Palangana and M. Simões. Refractive index measurements in uniaxial and biaxial lyotropic nematic phases. *J. Mol. Liq.*, vol. 213, p. 186, 2016.

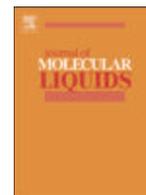
[9] D. D. Luders, O. R. Santos, W. S. Braga, A. R. Sampaio, N. M. Kimura, A. J.



---

Palangana and M. Simões. Universality in the nematic lyotropic phase space. *J. Mol. Liq. (Aceito)*

[10] O. R. Santos, W. S. Braga, D. D. Luders, A. R. Sampaio, N. M. Kimura and A. J. Palangana. Conoscopic image of a biaxial nematic phase in a sodium decyl sulfate – decanol –  $D_2O$  mixture. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. vol. (Aceito)*



## Short Communication

## An optical conoscopy study of a reentrant discotic nematic–Biaxial nematic phase transition

W.S. Braga<sup>a,b</sup>, O.R. Santos<sup>a,b</sup>, A.R. Sampaio<sup>a</sup>, N.M. Kimura<sup>a</sup>, M. Simões<sup>c</sup>, A.J. Palangana<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo, 5790-87020-900, Maringá, Paraná, Brazil<sup>b</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão, 87301-006, Campo Mourão, Paraná, Brazil<sup>c</sup> Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Campus, Universitário, 86051-990, Londrina, PR, Brazil

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 15 February 2012

Accepted 9 March 2012

Available online 5 April 2012

## Keywords:

Discotic nematic

Biaxial nematic

Optical conoscopy

## ABSTRACT

A fundamental phase diagram with lyotropic nematic liquid crystals was reported by Yu and Saupe a long time ago. Two uniaxial (calamitic– $N_C$  and discotic– $N_D$ ) and one biaxial nematic ( $N_B$ ) phases were determined by these authors. The phase diagram also predicted the existence of the  $N_D - N_B - N_D$  phase transitions. Along the years, this phase diagram has been studied by several authors and yet these phase transitions have not been observed. In this work, we present a study of this phase sequence through optical conoscopy. The occurrence of these phase transitions is here investigated and optically characterized through conoscopic image.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

One of the most important phase diagrams with lyotropic nematic liquid crystals was reported by Yu and Saupe a long time ago [1]. Two uniaxial (discotic– $N_D$  and calamitic– $N_C$ ) and one biaxial nematic ( $N_B$ ) phases were characterized in this phase diagram. The biaxial nematic phase appears to be an intermediate phase along the border between the two uniaxial nematic ones. Furthermore, in this phase diagram, the classical isotropic ( $I$ ) phase has been observed in high temperature as well as a reentrant isotropic ( $I_{RE}$ ) phase which takes place at lower temperature. These systems are formed by mixtures of amphiphilic molecules and a solvent (usually deuterium oxide– $D_2O$ ) under convenient temperature and concentration conditions. The basic units of these materials are anisotropic micelles [2]. The uniaxial nematic phases have been shown to be oblate (discotic) and prolate (calamitic) micellar aggregates dispersed in water. Along the years, this phase diagram has been studied by several authors [3–14], their focus being mainly the investigation of optical and elastic parameters near the  $I_{RE}-N_D - N_B - N_C - I$  or the  $I_{RE} - N_D (N_C) - I$  phase transitions. Nevertheless, the reentrant discotic nematic–biaxial nematic phase transition has not been further investigated although its occurrence is expected in the phase diagram Saupe [1]. In this way, we present an experimental study of the  $N_D - N_B - N_D$  phase transitions by optical conoscopy [15,16] in a lyotropic mixture of potassium laurate, decanol and  $D_2O$ .

The optical conoscopy has been used as a suitable tool to discriminate between uniaxial and biaxial liquid crystal phases. The interference figure produced by this optical technique, in a homeotropic configuration as the uniaxial  $N_D$  phase is known, as the Maltese cross and the arms of the cross are the isogyres. When the  $N_D$  sample is rotated between crossed polarizers, the interference pattern does not change, which is an optical characteristic of this uniaxial material. Otherwise, for a biaxial  $N_B$  phase, the isogyres open when the sample is rotated, which is the fact used to identify the biaxial phase [1,17,18]. In this work, these interference figures of uniaxial and biaxial nematic phases are presented and discussed near the  $N_D - N_B - N_D$  phase transitions. The  $N_B$  phase is clearly identified between two uniaxial nematic ( $N_D$ ) phases and their respective transition points are determined by means of image processing [10,22]. The optical sign of these uniaxial and biaxial nematic phases is also discussed, confirming the existence of the reentrant discotic nematic–biaxial nematic phase transition.

## 2. Fundamentals

The discotic nematic ( $N_D$ ) and the biaxial nematic ( $N_B$ ) phases studied in this work are observed in a phase diagram line [1] for a lyotropic mixture (concentration in weight percent) of potassium laurate (KL:25.80), decanol (DeOH:6.24) and deuterium oxide ( $D_2O$ :67.96). The KL was synthesized from lauric acid via neutralization with potassium hydroxide and was further purified by recrystallization with ethanol several times in the laboratory, DeOH and  $D_2O$  are commercially available and were obtained from Aldrich. The  $N_D$  and the  $N_B$  phases are characterized by means of optical microscopy, digital image processing and optical conoscopy techniques. The phase

\* Corresponding author.

E-mail address: [palanga@dfi.uem.br](mailto:palanga@dfi.uem.br) (A.J. Palangana).

# Micellar shape anisotropy and optical indicatrix in reentrant isotropic—nematic phase transitions

M. Simões,<sup>1,a)</sup> A. J. Palangana,<sup>2</sup> R. Gobato,<sup>1</sup> and O. R. Santos<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Campus Universitário, 86051-990 Londrina, PR, Brazil

<sup>2</sup>Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900 Maringá, PR, Brazil

<sup>3</sup>Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão, 87301-006 Campo Mourão, Paraná, Brazil

(Received 28 August 2012; accepted 31 October 2012; published online 28 November 2012)

In this work, we will show that the concept of nematic order parameter and a generalization of the concept of optical indicatrix, largely used in optics of anisotropic crystals, can be joined to give a new geometrical representation to the anisotropies found in lyotropic liquid crystals. Our theoretical approach will be illustrated using refractive index data of reentrant isotropic—calamitic (discotic) nematic phase transitions of potassium laurate, decanol, and **heavy water** mixtures. © 2012 American Institute of Physics. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4767530>]

## I. INTRODUCTION

The dependence of the orientational order parameter on the temperature completely describes the ordered phases of thermotropic liquid crystals.<sup>1</sup> However, in lyotropics, the phase space is also dependent on concentration that, changing the micellar geometry, also changes their orientational order. The close connection between these two phenomena is not directly taken into account by the usual orientational order parameter, and the comprehension of how the change of the micellar geometry is connected with the anisotropies observed macroscopically is a challenging question that has been subject to an old and incessant debate,<sup>2–12</sup> this is the theme of this work.

Here, we will make a study of the correlation between the orientational order parameter and a geometrical representation of optical anisotropies observed on calamitic nematic ( $N_C$ ) and discotic nematic ( $N_D$ ) lyotropic phases.<sup>13,14</sup> We will show that the concept optical indicatrix, largely used in optics of anisotropic crystals,<sup>15,16</sup> can be joined with the concept of order parameter to obtain a new insight on the geometrical aspects of the micellar anisotropy of nematic lyotropics. As consequence, we will see that, while for nematic thermotropics the order parameter describes the molecular alignment, for nematic lyotropics it also can be used to describe the average micellar shape.

Our theoretical approach will be illustrated using extraordinary ( $n_e$ ) and ordinary ( $n_o$ ) refractive index data of a lyotropic mixture of potassium laurate, decanol, and **heavy water**. These data are determined by means of an Abbe refractometer, coupled with optical polarizer, over the entire ranges of  $N_C$  and  $N_D$  phases and near the reentrant isotropic ( $I_{RE}$ )— $N_C$ —isotropic ( $I$ ) and  $I_{RE}$ — $N_D$ — $I$  phase transitions. The details of these refractive index measurements are discussed and described in Refs. 17 and 18. It is important to mention

that the  $N_C$  ( $N_D$ ) phase presents negative (positive) optical birefringence ( $\Delta n = n_e - n_o$ ). This optical anisotropy characteristics of  $N_C$  and  $N_D$  phases<sup>14,19</sup> can be visualized through the use of anisotropic ellipsoid<sup>20,21</sup> that we named nematic lyotropic indicatrix. We will identify all refractive index curves with the inverse squared of an ellipsoidal axis and thus the indicatrix is obtained for each lyotropic nematic phase. The geometry of such ellipsoid depends on the orientational order parameter and the connection between the geometry of the anisotropic properties of nematic lyotropic materials, and its orientational properties are discussed in this work.

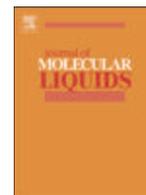
## II. FUNDAMENTALS

When an isotropic medium is submitted to external field  $\vec{h}$ , the response  $\vec{H}$  of the medium is assumed to be in the same direction of  $\vec{h}$ ,  $\vec{H} = A_0 \vec{h}$ , where  $A_0$  is a scalar function characterizing the material. Nevertheless, if the medium is anisotropic, the response  $\vec{H}$  has not the same direction of  $\vec{h}$ , they are related by the equation,  $H_i = A_{ij} h_j$ , where the matrix  $A_{ij}$  characterizes the response of the system. Of course, this equation also describes an isotropic medium, it happens when  $A_{ij}$  is diagonalizable having three identical eigenvalues,  $A_{ij} = A_0 \delta_{ij}$  and, with this expression, we can quantify the differences between isotropic and anisotropic phases. Suppose a material with some physical property represented by the tensor  $A_{ij}$ , in some temperature range is isotropic and, in another temperature range, is anisotropic. As, at the isotropic phase we have  $A_0 = \text{Tr}[A_{ij}^{iso}]/3$ , it follows that the quantity

$$Q_{ij} = \Delta A_{ij} = A_{ij} - \delta_{ij} \frac{\text{Tr}[A_{ij}]}{3} \quad (1)$$

will be null at the isotropic phase, and non-null at the nematic phase. This change in this tensor is a measure of the order in the oriented phase, it is from this that order parameter is measured. To go further, let us suppose that there is a coordinate system in which  $A_{ij}$  can be put in the diagonal form.

<sup>a)</sup>simoes@uel.br.



## Short Communication

Conoscopic image of a biaxial negative nematic phase in a potassium laurate–decanol– $D_2O$  mixtureW.S. Braga<sup>a,b</sup>, O.R. Santos<sup>a,b</sup>, D.D. Luders<sup>a</sup>, A.R. Sampaio<sup>a</sup>, N.M. Kimura<sup>a</sup>, M. Simões<sup>c</sup>, A.J. Palangana<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brazil<sup>b</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão, 87301-006, Campo Mourão, Paraná, Brazil<sup>c</sup> Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Campus Universitário, 86051-990, Londrina, PR, Brazil

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 1 April 2013

Accepted 3 May 2013

Available online 28 June 2013

## Keywords:

Conoscopic image

Discotic nematic

Biaxial positive nematic

Biaxial negative nematic

Calamitic nematic

## ABSTRACT

The discotic nematic ( $N_D$ )–biaxial nematic ( $N_B$ )–calamitic nematic ( $N_C$ ) phase transitions are studied in a potassium laurate–decanol– $D_2O$  mixture by optical conoscopy. The  $N_D^+$  ( $N_C^-$ ) phase is uniaxial positive (negative) as expected. Nevertheless, inside the biaxial range, beyond the known biaxial positive ( $N_B^+$ ) nematic phase we have also found a biaxial negative ( $N_B^-$ ) nematic phase optically characterized through conoscopic images. A transition point from a  $N_B^+$  to a  $N_B^-$  configuration is determined and discussed in this work.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The occurrence of a biaxial nematic phase ( $N_B$ ) between the discotic ( $N_D$ ) and calamitic ( $N_C$ ) nematic phases was reported by Yu and Saupé a long time ago [1] in a phase diagram from the potassium laurate, 1-decanol and  $D_2O$  mixtures. The nematic phases are bordered by two isotropic phases: a reentrant isotropic ( $I_{RE}$ ) at low temperatures and the expected isotropic phase ( $I$ ) at high temperatures. The basic units of these lyotropic materials are anisotropic micelles [2]. In addition, the  $N_D$  and  $N_C$  uniaxial nematic phases have been shown to be oblate and prolate micellar aggregates dispersed in a solvent (usually  $D_2O$ ), respectively [2]. This is one of the most important phase diagrams of lyotropic nematics, which has attracted the interest of several researchers [3–16]. Their focus has been mainly on the possibility of reentrant isotropic and biaxial nematic occurring. The biaxial nematic phase appears to be an intermediate phase along the border between the two uniaxial nematic ones. Consequently, we can suppose that the temperature development of the biaxial phase would exhibit a temperature dependent geometrical structure transiting from a discotic predominant shape to a calamitic predominant shape. In this article, this micellar geometrical transformation is studied through optical conoscopy.

The optical conoscopy [17,18] has been used as a suitable tool to discriminate between uniaxial nematic and biaxial smectic liquid crystal phases [19] and later between the  $N_D - N_B$  phase transition by Yu and Saupé [1]. Recently it has been applied in the study of molecular reorientation and optic axis of a nematic phase caused by thermal

expansion [20]. The interference figure (conoscopic image) produced by this optical technique in a homeotropic configuration of the  $N_D$  phase (Fig. 1(a)) is known as the Maltese cross and the arms of the cross are the isogyres. In this case, when the  $N_D$  sample is rotated between crossed polarizers, the interference pattern does not change, which is an optical characteristic of this uniaxial  $N_D$  phase [1,21]. The conoscopic image observed for a uniaxial sample in a planar configuration as the  $N_C$  phase between crossed polarizers occupies almost the entire field of view in the focal plane of the objective and consists of a very broad, fuzzy isogyre cross. In this way, when the  $N_C$  sample is rotated by a small angle, the isogyre splits and quickly leaves the optical microscopic field of view [17,18].

On the other hand, for the biaxial medium, the isogyres open when the sample is rotated from the  $0^\circ$  position. This experimental observation has been used to identify the biaxial liquid crystal phases [1,19,21,22]. The optical sign of uniaxial and biaxial phases can be determined through this technique by inserting a gypsum plate into the optical path of the polarized light microscope [17,18]. In this work, the conoscopic images of uniaxial and biaxial nematic phases are presented and discussed near the  $N_D - N_B - N_C$  phase transitions. The  $N_D^+$  ( $N_C^-$ ) phase is uniaxial positive (negative) as expected. However, the optical conoscopy results show that the  $N_B$  phase can be not only optically positive ( $N_B^+$ ) as reported in the literature [1]. The occurrence of a biaxial negative ( $N_B^-$ ) nematic phase, evidenced recently [15], is optically characterized here for the first time by conoscopic image in a lyotropic mixture of potassium laurate, decanol and  $D_2O$ . In addition, their respective transition points are determined by means of image processing [7,23]. In this context, our experimental results are discussed.

\* Corresponding author. Tel.: +55 44 3263 4623.

E-mail address: [palanga@dfi.uem.br](mailto:palanga@dfi.uem.br) (A.J. Palangana).



## Short Communication

## Study of optical conoscopy in uniaxial and biaxial nematic lyotropic phases

O.R. Santos<sup>a,b</sup>, W.S. Braga<sup>a,b</sup>, D.D. Luders<sup>a</sup>, N.M. Kimura<sup>a</sup>, M. Simões<sup>c</sup>, A.J. Palangana<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo, 5790, 87020-900 Maringá, Paraná, Brazil<sup>b</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão, 87301-006 Campo Mourão, Paraná, Brazil<sup>c</sup> Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Campus Universitário, 86051-990 Londrina, PR, Brazil

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 24 February 2014

Received in revised form 9 April 2014

Accepted 5 May 2014

Available online 14 May 2014

## Keywords:

Uniaxial nematic

Positive biaxial nematic

Negative biaxial nematic

Induced biaxial nematic

## ABSTRACT

The calamitic nematic ( $N_C$ )–biaxial nematic ( $N_B$ )–discotic nematic ( $N_D$ ) phase transitions are studied in a potassium laurate–decanol–potassium sulfate and water mixture by optical conoscopy. The  $N_C^-$  ( $N_B^+$ ) phase is uniaxially negative (positive) as expected. A biaxial negative ( $N_B^-$ ) nematic phase is optically characterized and confirmed through conosopic image, inside the biaxial range, beyond the known biaxial positive ( $N_B^+$ ) nematic phase. Conoscopic image of a biaxial nematic induced by material flow from  $N_D^+$  phase is investigated and discussed in this work.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The biaxial nematic phase ( $N_B$ ) between the discotic ( $N_D$ ) and calamitic ( $N_C$ ) nematic phases can be found in a phase diagram line from the potassium laurate (KL), decanol (DeOH) and  $D_2O$  mixtures reported by Yu and Saupe a long time ago [1]. The basic units of these lyotropic materials are anisotropic micelles [2]. In addition, it has been shown that micellar shape anisotropy with oblate (prolate) aggregates dispersed in water is characteristics which predominate in the  $N_D$  ( $N_C$ ) phase [2]. Furthermore, it is important to mention that the nature of the micellar shape configuration of the biaxial nematic range is still an open question in the literature [3]. This sequence of nematic phases has recently been studied through optical conoscopy [4]. The  $N_D^+$  ( $N_C^-$ ) phase is uniaxial positive (negative) as expected. However, the optical conoscopy results have shown that the  $N_B$  phase can be other than optically positive ( $N_B^+$ ) as reported in the literature [1,5]. The occurrence of a biaxial negative ( $N_B^-$ ) nematic phase, between the  $N_B^+$  and  $N_C^-$  phases, was optically characterized by conosopic image in this lyotropic mixture [4]. On the other hand, the  $N_C^-$ – $N_B^-$ – $N_D$  phase sequence was provided in the phase diagram obtained from the KL, DeOH, potassium sulfate ( $K_2SO_4$ ) and water mixture [6]. Note that the  $N_B$  phase is now bordered by the  $N_C$  (at low temperatures) and  $N_D$  (at high temperatures) uniaxial nematic phases. This important sequence of uniaxial and biaxial nematic phases is investigated here through optical conoscopy.

The optical conoscopy [7,8] has been used as a suitable tool to discriminate between uniaxial and biaxial liquid crystal phases [1,4,5,9,10]. The conosopic image produced by this optical technique in a homeotropic configuration of the  $N_D$  phase is known as the Maltese cross and the arms of the cross are the isogyres. In this case, when the  $N_D$  sample is rotated between crossed polarizers, the conosopic image pattern does not change, which is an optical characteristic of this uniaxial  $N_D$  phase [1,5]. The conosopic image observed for a uniaxial sample in a planar configuration, such as the  $N_C$  phase between crossed polarizers, occupies almost the entire field of vision in the focal plane of the objective and consists of a very broad, fuzzy isogyres cross. In this way, when the  $N_C$  sample is rotated by a small angle, the isogyre splits and quickly leaves the optical microscopic field of vision [4,7,8].

The isogyres open when the biaxial sample in thermal equilibrium is rotated from the  $0^\circ$  position. This experimental observation has been used to identify the biaxial liquid crystal phases [1,9,5,10]. The opening of isogyres in uniaxial nematic subjected to thermal gradient with a given heating rate has also been observed [11,12]. The conosopic image, apparently biaxial, returns to a uniaxial configuration when the sample acquires thermal equilibrium [11,12]. Similar investigation which focused on  $N_D$  phase is also performed. The conosopic images of uniaxial and biaxial nematic phases near the  $N_C^-$ – $N_B^-$ – $N_D$  phase transitions are presented and discussed. The optical sign of uniaxial and biaxial phases is also investigated through this technique by placing a gypsum plate into the optical path of the polarized light microscope [7,8]. The  $N_C^-$  ( $N_D^+$ ) and  $N_B^+$  phases are uniaxial negative (positive) and biaxial positive as expected, respectively. In addition, the optical conoscopy results confirm the occurrence of a biaxial negative ( $N_B^-$ )

\* Corresponding author.

E-mail address: [palanga@dfi.uem.br](mailto:palanga@dfi.uem.br) (A.J. Palangana).



## Short Communication

## Conoscopic image of an induced biaxial nematic lyotropic phase

O.R. Santos<sup>a,b</sup>, W.S. Braga<sup>a,b</sup>, D.D. Luders<sup>a</sup>, N.M. Kimura<sup>a</sup>, M. Simões<sup>c</sup>, A.J. Palangana<sup>a,\*</sup><sup>a</sup> Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900 Maringá, Paraná, Brazil<sup>b</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão, 87301-006, Campo Mourão, Paraná, Brazil<sup>c</sup> Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Campus Universitário, 86051-990 Londrina, Paraná, Brazil

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 9 September 2014

Accepted 17 October 2014

Available online 28 October 2014

## Keywords:

Uniaxial discotic nematic

Positive biaxial nematic

Thermal gradient

Induced biaxial nematic

## ABSTRACT

Recently, it has been shown by Lavrentovich and co-workers that when a uniaxial nematic thermotropic is subjected to a thermal expansion, the resulting fluid flow can create textures that produce conoscopic images similar to those used to characterize biaxial samples. This work aims to provoke a thermal expansion in a uniaxial discotic nematic lyotropic and compare the resulting conoscopic image with the one obtained in a biaxial nematic phase widely known in lyotropic materials. Our experimental results show that they are perfectly distinguishable; the thermal expansion really leads to a biaxial nematic conoscopic image, but the orientation of the optical axes is rotated by 90°.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Lavrentovich and co-workers [1,2] have observed that a thermal expansion of a uniaxial nematic ( $N$ ) thermotropic sample can cause a fluid flow induced reorientation of the molecules with the appearance of a secondary optical axis that, when optical conoscopic measurements are made, produce conoscopic images similar to the one of a biaxial nematic phase. The conoscopic image, apparently biaxial, returns to a uniaxial nematic configuration when the thermal gradient and material flow disappear and the nematic sample acquires the thermal equilibrium. That is, the system remains intrinsically uniaxial nematic. In addition, the phase biaxiality can be induced either by the boundary conditions of the cell material or by external fields [3–5]. In this lyotropic material, we will study the conoscopic images of a uniaxial discotic nematic lyotropic phase ( $N_D$ ) subject to a thermal gradient while the temperature is changed with a cooling rate. The flow-induced reorientation of the micelles causes opening of conoscopic isogyres in a transient state similar to that reported for uniaxial nematic thermotropic [2,6]. The transient state will be named as an induced biaxial nematic phase ( $N_B^i$ ). The conoscopic image and the optical signal of the  $N_B^i$  phase are determined and compared with the biaxial nematic phase ( $N_B$ ) obtained from the phase diagram reported by Yu and Saupe [7]. As we shall see, there are differences that allow a clear distinction between them. In addition,  $N_D$  and  $N_B^i$  nematic textures are also investigated by means of image processing [8,9]. The transient state domain, between aligned  $N_D$  phases, caused by the material flow is clearly identified by this optical technique. In this context, our experimental results are presented and discussed.

## 2. Fundamentals

The uniaxial discotic nematic ( $N_D$ ) phase between the reentrant isotropic ( $I_{RE}$ ) and isotropic ( $I$ ) phases investigated here is obtained in a phase diagram line [7] of a lyotropic mixture (concentration in weight percent) of potassium laurate ( $KL$ : 25.60), decanol ( $DeOH$ : 6.24) and heavy water ( $D_2O$ : 68.16). The  $KL$  was synthesized from lauric acid via neutralization with potassium hydroxide and further purified by being recrystallized with ethanol several times in the laboratory;  $DeOH$  and  $D_2O$  are commercially available and were obtained from Aldrich. The phase sequence, characterized by means of optical microscopy, digital image processing and optical microscopy techniques, is determined as following:  $I_{RE} - N_D$  (12.53 °C) and  $N_D - I$  (43.38 °C). The nematic sample was prepared in sealed glass cells. The 1–2 plane of the sample is defined with 1(2) axis parallel to the length (width) of the cells and 3 is the axis normal to the largest surface of the sample holder. It is important to emphasize that the  $N_D$  phase presents positive optical birefringence and negative anisotropy of diamagnetic susceptibility [7,11–13]. Homeotropic alignment of the  $N_D$  phase is obtained by a magnetic field ( $\sim 1$  T) parallel to the 1-axis combined with rotations of the nematic sample around the 3-axis [4,14]. The  $N_D$  phase subjected to thermal gradient with a cooling rate is then studied through the optical microscopy technique.

We remember that optical microscopy [15,16] has been used as a suitable tool to discriminate between uniaxial and biaxial liquid crystal materials [7,17]. The optical microscopy is obtained inserting an Amici-Bertrand lens positioned in the optical system of the polarized light microscope. The conoscopic image produced by this optical technique in a homeotropic configuration of the  $N_D$  phase is known as the Maltese cross and the arms of the cross are its isogyres. Its center is called the melatope, corresponding to the optical axis. In this way, when the  $N_D$

\* Corresponding author.

E-mail address: [palanga@dfi.uem.br](mailto:palanga@dfi.uem.br) (A.J. Palangana).

## Biaxial phase and coexistence of the two uniaxial nematic phases in the system sodium dodecyl sulphate–decanol–D<sub>2</sub>O

L.Q. Amaral<sup>a,\*</sup>, O.R. Santos<sup>b,c</sup>, W.S. Braga<sup>b,c</sup>, N.M. Kimura<sup>c</sup> and A.J. Palangana<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brazil; <sup>b</sup>Departamento de Física, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Brazil; <sup>c</sup>Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brazil

(Received 9 August 2014; accepted 18 October 2014)

The system sodium dodecyl sulphate (SDS)/decanol (DeOH)/water presents, with temperature increase, an unusual phase transition between a stable biaxial phase and a coexistence region of the two uniaxial nematic phases (discotic N<sub>D</sub> + cylindrical N<sub>C</sub>). This has been detected previously by several methods for a sample with water/SDS molar ratio  $M_w = 36$ . Here, this system is investigated changing the ratio  $M_w$  to 32, where previously the coexistence region was reported after a discotic N<sub>D</sub> phase, without the biaxial phase. We report now the existence of a biaxial N<sub>B</sub> in the temperature range of  $\sim 2^\circ\text{C}$ , defining for both values of  $M_w$  and the phase sequence as  $N_B - (N_D + N_C) - N_C$ . The change in temperature is followed by conoscopic and orthoscopic optical techniques and also analysed through the curve obtained by the technique of digital image processing of the textures, which reveals a continuous transition  $N_D - N_B - (N_D + N_C)$ . While the biaxial phase is stable for at least 10 hours, in a reproducible way, the coexistence region evolves with time, and drops of the discotic phase grow immersed in a N<sub>C</sub> matrix. Results are explained in terms of recent theories dealing with stabilisation of mixtures of cylinders and discs.

**Keywords:** uniaxial lyotropic nematic; biaxial lyotropic nematic; conoscopy; digital image processing; phase coexistence

### 1. Introduction

Sodium dodecyl sulphate (SDS) in water solution was well studied in lyotropic phases with long range order, since the 1960s,[1] but the discovery of the nematic domain in the SDS system was made by a group in São Paulo, Brazil, in the end of the 1980s,[2,3] after the discovery of the nematic biaxial phase with potassium laurate (KL).[4] The dependence of the SDS phase diagram on the molar ratios [decanol]/[SDS] =  $M_d$  and [water]/[SDS] =  $M_w$  was stressed.[3] For  $M_w = 45$ , there is a sharp first-order transition between the discotic (N<sub>D</sub>) and the cylindrical (N<sub>C</sub>) nematic phases at  $M_d \sim 0.38$ .[3,5]

Existence of biaxial islands immersed in coexistence regions of the two uniaxial nematic phases in the lyotropic system SDS/D<sub>2</sub>O/decanol (DeOH) has been later discovered in studies with <sup>2</sup>H NMR (nuclear magnetic resonance spectroscopy of deuterium) made by Quist in Lund, Sweden,[6] about 20 years ago. But the behaviour of this system was quite different from that of the one discovered by Saupé in the KL/D<sub>2</sub>O/DeOH system, which showed the biaxial phase between the two uniaxial phases, with second-order transitions, a predicted behaviour, although inexistent among thermotropic liquid crystals.[7,8] No explanation existed for the reported phase diagram of the SDS system, which indicated first-order transitions,

common in the complex phase diagrams of lyotropic systems. The biaxial islands immersed in a coexistence region N<sub>C</sub> + N<sub>D</sub>, signature of a first-order transition, have been found in specific molar regions of the SDS phase diagram.[6] A review on the micelles forming biaxial lyotropic nematic phases, focused on the indication of changes in micellar form, was published by one of us in the volume dedicated to Saupé.[9]

Figure 1 gives an adaptation of the SDS phase diagrams from literature, including the biaxial islands reported by Quist.[6] Figure 1(a) is a conventional ternary phase diagram of H<sub>2</sub>O/SDS/DeOH, at 25°C, showing the isotropic I (made by spherical micelles), hexagonal H<sub>α</sub> (made of cylindrical micelles with two-dimensional order) and lamellar L<sub>α</sub> (bilayers with one-dimensional order) domains defined by Ekwall [1] and the nematic domain obtained by Amaral [3] and Quist. [6]. Lyotropic uniaxial nematic phases are made of finite micelles, N<sub>C</sub> phase of prolate form and N<sub>D</sub> phase of oblate form; the biaxial N<sub>B</sub> phase is subject to debates. Results obtained with partially deuterated samples were transformed by Quist in wt% as if obtained with water, to make the comparison possible.[6] Figure 1(b) is a phase diagram in the function of molar ratio D<sub>2</sub>O/SDS (called  $M_w$  in this article), varying the temperature, for a fixed DeOH/SDS molar ratio 0.324.

\*Corresponding author. Email: [amaral@if.usp.br](mailto:amaral@if.usp.br)

an international journal of science and technology

# Liquid Crystals

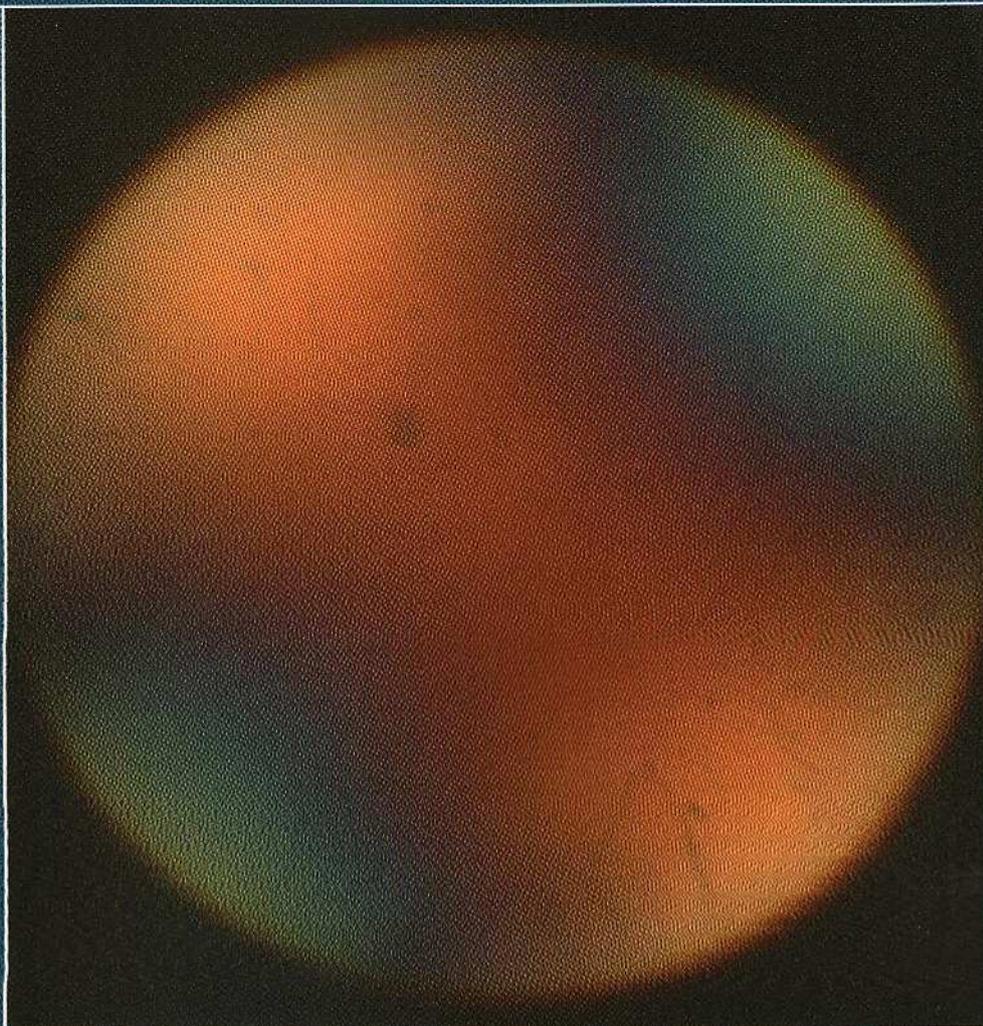


Image provided by L.Q. Amaral, O.R. Santos,  
W.S. Braga, N.M. Kimura and A.J. Palangana  
*Biaxial phase and coexistence of the two uniaxial  
nematic phases in the system sodium  
dodecyl sulphate-decanol-D<sub>2</sub>O*  
pp. 240–247

Editor: Corrie T. Imrie



Taylor & Francis  
Taylor & Francis Group



Recognized by the European Physical Society

## Uniaxial and Biaxial Nematic Phases in Sodium Dodecyl Sulphate - Decanol - D<sub>2</sub>O Mixtures. An Optical Conoscopy Study

O. R. SANTOS,<sup>1,2</sup> W. S. BRAGA,<sup>1,2</sup> N. M. KIMURA,<sup>1</sup>  
A. J. PALANGANA,<sup>1</sup> AND L. Q. AMARAL<sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brazil

<sup>2</sup>Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, Paraná, Brazil

<sup>3</sup>Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brazil

*The system SDS/decanol/water is investigated by polarized optical microscopy. A reported biaxial island is here confirmed by conoscopy, in the temperature interval 20° C to 26° C. Coexistence regions of the two uniaxial nematic phases (discotic N<sub>D</sub> + cylindrical N<sub>C</sub>) are also confirmed, in different temperature intervals. While the biaxial phase is stable for at least 10 hours, in a reproducible way, along the same time the coexistence region evolves with time, and drops of the discotic phase grow immersed in a N<sub>C</sub> matrix. Results are explained in terms of recent theories dealing with stabilization of mixtures of cylinders and discs.*

**Keywords** uniaxial lyotropic nematic; biaxial lyotropic nematic; conoscopy; mixtures

### Introduction

Phase diagrams of lyotropic liquid crystals made of amphiphile and water were defined several decades ago [1, 2], and usually display hexagonal and lamellar phases. Their structures differ essentially from that of thermotropic liquid crystals because the building blocks are not the individual molecules, but micellar aggregates which change size and symmetry as a function of concentration, under influence of the hydrophobic effect and the interactions with water. Lyotropic nematic phases often occur with addition of additives (co-surfactant and/or salts) and appear usually in small ranges of the very complex ternary or quaternary phase diagrams, and the director may orient parallel or perpendicular to magnetic fields [3].

The discovery of a biaxial nematic phase N<sub>B</sub> inserted between the two uniaxial nematic phases (cylindrical N<sub>C</sub> and discotic N<sub>D</sub>) on a specific lyotropic system made of potassium laurate (KL), decanol and heavy water [4] lead to long lasting interest by physicists, due to the puzzle of the second order phase transitions as a function of temperature, inexistent

---

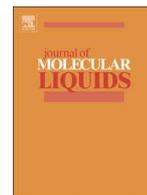
\*Address correspondence to L. Q. Amaral, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318, 05314-970, São Paulo, SP, Brazil. Email: amaral@if.usp.br

Color versions of one or more of the figures in the article can be found online at [www.tandfonline.com/gmcl](http://www.tandfonline.com/gmcl).



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Liquids

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/molliq](http://www.elsevier.com/locate/molliq)

## Q1 Universality in the nematic lyotropic phase space

Q3 Q2 D.D. Luders<sup>b</sup>, O.R. Santos<sup>b,c</sup>, W.S. Braga<sup>b,c</sup>, A.R. Sampaio<sup>b</sup>, N.M. Kimura<sup>b</sup>, A.J. Palangana<sup>b</sup>, M. Simões<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Campus Universitário, 86051-990 Londrina, PR, Brazil

<sup>b</sup> Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900 Maringá, PR, Brazil

<sup>c</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão, 87301-006 Campo Mourão, Paraná, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 2 September 2015

Accepted 11 December 2015

Available online xxxx

### ABSTRACT

Here, we propose that some aspects of the phase diagram of nematic lyotropic materials can be put in a universal form. We will show that a simple combination of the order parameter invariants in the uniaxial and biaxial nematic phase is enough to reveal the existence of a singular and unique phase space topology, which is common to all nematic lyotropic system. This universal lyotropic topology lies fused with individual properties of the specific compound in the nematic phase space. As an application, we will use these concepts on the lyotropic mixture of potassium laurate, decanol and heavy water to exemplify the occurrence of these universal phase space properties on nematic lyotropic materials.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Among the great characteristics of liquid crystals, their variety of phases occupies a central position [1]. In this respect, the lyotropic liquid crystals are particularly abundant. Each lyotropic mixture presents a diversity of phases that can be elegantly displayed in a phase diagram where, by means of a two dimensional array, the position and space occupied by each respective phases is given as a function of two thermodynamical parameters, generally temperature and concentration of one of the lyotropic mixtures, but pressure can be also used. These diagrams seem to be extremely individual, and they are known only for some few lyotropic mixtures [2–4]; the most celebrated one is the phase diagram of lyotropic mixture of potassium laurate, decanol and heavy water [5]. It is important to mention also that phase diagrams involving uniaxial and biaxial nematic phases have been studied from a theoretical point of view where a diversity of possible sequences of nematic phases were determined by Longa [6] and Mukerjee [7].

An important aspect of this individuality is that for each compound all observers must measure the same phase diagram; the phase diagram completely characterizes a given compound. This property seems to be trivial, but it has an important implication: as the universal properties of a nematic material can be expressed in terms of the order parameter invariants in nematic phases, it suggests that the phase diagram would be expressed in terms of these invariants [8]. Some aspects of this paper that study the temperature dependence of the order parameters invariants were anticipated in the literature a long time ago [9]. As our work is focused in the phase space we must be aware that the phase space also contains properties that uniquely determine a specific mixture and, as a

rule, the order parameter invariants in nematic phases cannot be used to characterize specific characteristics of a given lyotropic system: order parameter invariants are universals of the nematic phase that are disconnected of the particular properties of a lyotropic system. Consequently, we have here a dichotomy: because the phase space of a lyotropic system is the same for all observers it seems that it must be function of some sort of order parameter invariants. Otherwise, as the phase space also characterizes a given lyotropic system it cannot be entirely given by order parameter universal invariants in nematic phase. The study of how these two aspects of the phase space are blended on the experimental data is the aim of this work.

We will show here that the nematic lyotropic phase space has both of these properties.

Really, it can be partially constructed with the common order parameter invariants of the nematic theory having, therefore, a universal character. However, the singular properties of each lyotropic system also appear in the phase space as the characteristic profile of the areas occupied by each phase in the phase space. That is, the phase space has both characteristic, being universal and singular at the same time. It grasps general aspects of the phase space that are same for all lyotropic system (these are the topological properties of the phase space), but it also depicts individual properties in the phase space (these are the singular properties of the phase space). To show how it happens is the objective of this work.

## 2. Fundamentals

The order parameter is usually obtained from specific anisotropic experimental data in a region where it has a linear behavior. For lyotropic liquid crystals the magnetic susceptibility is the prototype of such physical quantity, but the optical birefringence can be also be used if some

E-mail address: [simoes@uel.br](mailto:simoes@uel.br) (M. Simões).

# Refractive index measurements in uniaxial and biaxial lyotropic nematic phases

W.S. Braga<sup>1,2</sup>, O.R. Santos<sup>1,2</sup>, D.D. Luders<sup>1</sup>, N.M.

Kimura<sup>1</sup>, A.R. Sampaio<sup>1</sup>, M. Simões<sup>3</sup> and A.J. Palangana<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá,  
Av. Colombo, 5790, 87020-900 - Maringá, PR, Brazil.*

<sup>2</sup>*Universidade Tecnológica Federal do Paraná,  
Campus Campo Mourão, 87301-006, Campo Mourão, Paraná, Brazil.*

<sup>3</sup>*Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina,  
Campus Universitário, 86051-990, Londrina, Paraná, Brazil.*

## Abstract

The calamitic ( $N_C$ ) and discotic ( $N_D$ ) uniaxial nematic phases are characterized by an order parameter which is a second-rank, symmetric, traceless tensor with two different eigenvalues and other three in the biaxial nematic ( $N_B$ ) phase. The optical characterization of these uniaxial and biaxial nematic phases requires the measurements of two and three refractive indices, respectively. These optical parameters were determined near the  $N_C - N_B - N_D$  phase transitions in a lyotropic mixture of potassium laurate, decanol, potassium sulphate and water. Biaxial negative ( $N_B^-$ ) and biaxial positive ( $N_B^+$ ) nematic phases are characterized from refractive index data and confirmed via conoscopic images. Image processing of these nematic textures are also presented and discussed.

PACS numbers: 61.30.-v, 64.70.Md, 42.65.Jx

---

\*Electronic address: palanga@dfi.uem.br

Conoscopic image of a biaxial nematic phase in a sodium decyl sulfate –  
decanol –  $D_2O$  mixture.

O.R.Santos<sup>1,2</sup>, W.S.Braga<sup>1,2</sup>, D.D.Luders<sup>1</sup>, A.R.Sampaio<sup>1</sup>, N.M.Kimura<sup>1</sup> and A.J.  
Palangana<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790,  
87020-900, Maringá, Paraná, Brazil.

<sup>2</sup>Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 87301-006, Campo Mourão, Paraná,  
Brazil.

Shortened title: Uniaxial and biaxial nematic phases in the SDS system

ABSTRACT

The nematic phases of a lyotropic system NadS/decanol/ heavy water are investigated by optical conoscopy and image processing. The phase diagram obtained from these lyotropic materials predicts the occurrence of a direct phase transition, without the biaxial nematic phase, between the discotic ( $N_D$ ) and calamitic ( $N_C$ ) nematic phases. A biaxial nematic ( $N_B$ ) phase is optically characterized and confirmed through conoscopic image, inside the biaxial range, between the two uniaxial nematic phases. Furthermore, their respective transition points are determined by means of image processing. The  $N_B$  phase observed here is discussed as part of the nature of the micellar configuration of this lyotropic material.

Keywords: uniaxial nematic phases, biaxial nematic phase, conoscopic image.

## ANEXO B – TRABALHOS APRESENTADOS

[1] An Optical Conoscopy Study in Uniaxial and Biaxial Nematic Phases - 24<sup>th</sup> International Liquid Crystal Conference - *ILCC2012* - University of Mainz. Mainz/German.

[2] Uniaxial and biaxial nematic phases in sodium dodecyl sulphate - decanol -  $D_2O$  lyotropic mixtures. An optical conoscopy study - 12<sup>th</sup> European Conference on Liquid Crystals, *ECLC – 2013*. Rhodes/Greece.

[3] Conoscopic image of a biaxial negative nematic phase in a potassium laurate-decanol- $D_2O$ -mixture. 12<sup>th</sup> European Conference on Liquid Crystals, *ECLC – 2013*. Rhodes/Greece.

[4] Uniaxial and biaxial nematic phases in sodium dodecyl sulphate - decanol -  $D_2O$  lyotropic mixtures. An optical conoscopy study. 9<sup>th</sup> Ibero-American Workshop on Complex Fluids and 2nd Italian-Brazilian Workshop on Liquid Crystals. UFAL/Maceió.

[5] Refractive index measurements in a biaxial nematic lyotropic phase. I Workshop Norte-Paranaense de Fluidos Complexos. UEM/Maringá.

[6] Conoscopic image of a biaxial negative nematic phase in a potassium laurate - decanol -  $D_2O$  - mixture. I Workshop Norte - Paranaense de Fluidos Complexos 2013. UEM/Maringá.

[7] Conoscopic image of a biaxial nematic phase in a sodium decyl sulfate - decanol -  $D_2O$  mixture. 13<sup>th</sup> European Conference on Liquid Crystals. University of Manchester. Manchester/UK.

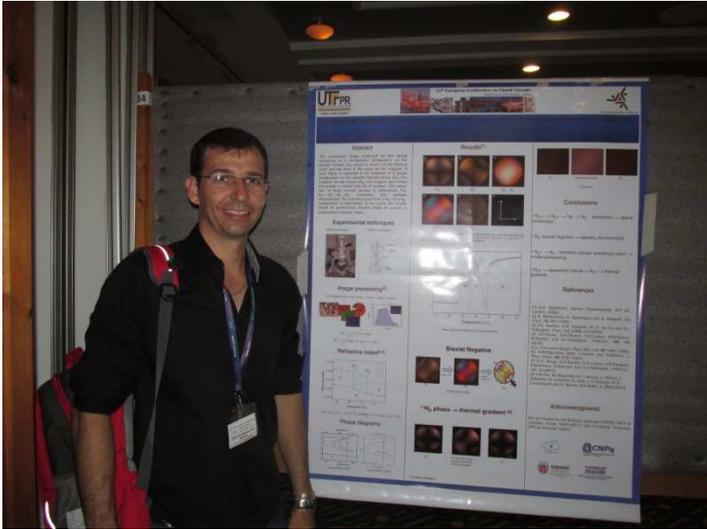
[8] Biaxial nematic phase and coexistence of the two uniaxial nematic phases in lyotropic liquid crystals. *XXXVIII ENFMC* Brazilian Physical Society Meeting 2015. Foz do Iguaçu PR.

[9] Biaxial nematic phase and coexistence of the two uniaxial nematic phases in lyotropic liquid crystals. 10<sup>th</sup> Ibero-American Workshop on Complex Fluids and Their Applications. Florianópolis - 2015



# 12<sup>th</sup> European Conference on Liquid Crystals

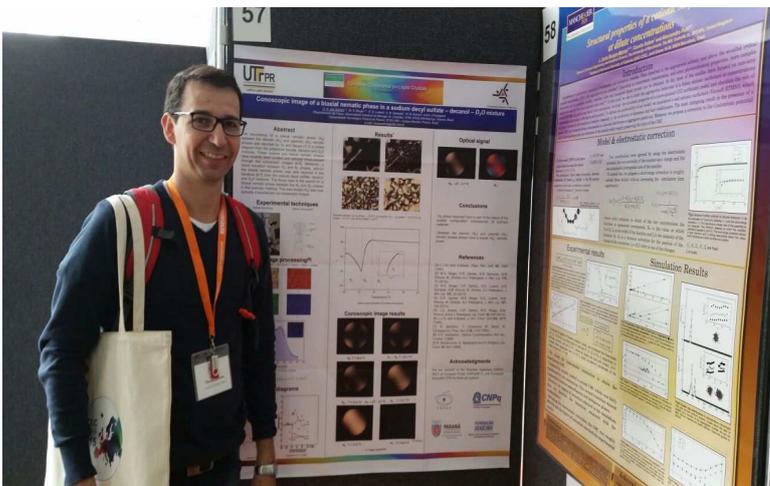
September 22-27, Rhodes, Greece



Rhodes – Greece



Athenas – Greece



Manchester – UK



London – UK 2015