



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
Curso Associado de Doutorado em Física
UEM/UEL

Anderson Reginaldo Sampaio

***“ESTUDOS DE PARÂMETROS ÓPTICOS
EM FASES NEMÁTICAS LIOTROPICAS
E REOLÓGICOS NAS FASES
NEMÁTICA, COLESTÉRICA E ‘BLUE
PHASE’ TERMOTRÓPICAS”***

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá como requisito para a obtenção do título de Doutor de Física.

Orientador: Prof. Dr. Antônio José Palangana

Maringá – PR. Outubro de 2006



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

Curso Associado de Doutorado em Física
UEM/UEL

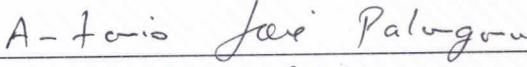
ANDERSON REGINALDO SAMPAIO

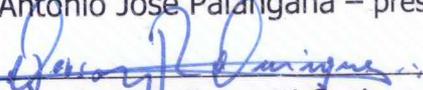
**ESTUDOS DE PARÂMETROS ÓPTICOS EM FASES NEMÁTICAS
LIOTRÓPICAS E REOLÓGICOS NAS FASES NEMÁTICA,
COLESTÉRICA E 'BLUE PHASE' TERMOTRÓPICAS**

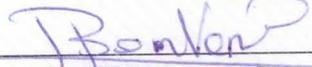
Este exemplar compreende a
redação final da tese de doutorado
defendida pelo Anderson Reginaldo
Sampaio.

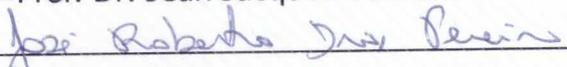
Maringá, 31 de outubro de 2006.

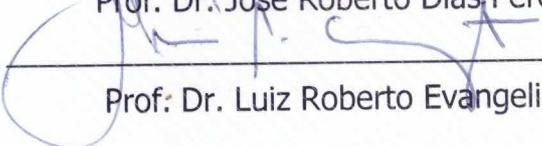
Banca Examinadora:


Prof. Dr. Antonio José Palangana – presidente


Prof. Dr. Gerson Renzetti Ouriques


Prof. Dr. Jean Jacques Bonvent


Prof. Dr. José Roberto Dias Pereira


Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista

Maringá-PR., outubro de 2006.

*“Que os nossos esforços desafiem as
impossibilidades. Lembrai-vos de que as grandes
proezas da história foram conquistas do que
parecia impossível.” (Charles Chaplin)*

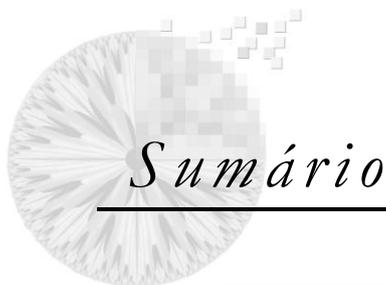
*“Para Ana Julia e André
Leonardo, guardiões dos meus
sonhos e da minha razão”.*



Agradecimentos

Deixo aqui expresso os meus mais sinceros agradecimentos:

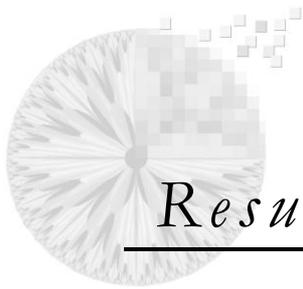
- Ao Prof. Dr. Antônio José Palangana, por seu apoio, trabalho de orientação e sua incessante busca para o crescimento do *Grupo de Cristais Líquidos*;
- Ao amigo, Prof. Dr. Ronaldo Celso Viscovini, sempre muito profissional e competente, foi o responsável pelo desenvolvimento de todos os softwares deste trabalho.
- Ao Doutor Manuel Simões e sua equipe, pela fantástica colaboração junto aos trabalhos teóricos/experimentais envolvendo viscosidade.
- Aos prof. Doutores Fred Y. Fujiwara e Antônio Laverde Junior, da UNICAMP, pela participação junto aos trabalhos envolvendo fases estruturadas.
- Aos amigos, Newler M. Kimura, e Wladimir S. Braga, que bem conhecem e compartilham as dificuldades do laboratório.
- Aos amigos, Marco Antônio Carvalho e Marcos Antunes Moleiro, pela participação nos trabalhos de automatização do sistema de captura e processamento de imagem digital.
- Ao departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, pela infraestrutura de apoio a pesquisa;
- À CAPES e CNPq pelo financiamento deste trabalho.



Sumário

Sumário	
1 INTRODUÇÃO AOS CRISTAIS LÍQUIDOS	1
1.1 Mesofases Termotrópicas	5
1.1.1 Mesofase Nemática	5
1.1.2 Mesofase Colestérica	6
1.1.3 Mesofase Esmética A	7
1.1.4 Mesofases “ <i>Blue Phases</i> ”	8
1.1.4.1 Estrutura das “ <i>Blue Phases</i> ”	10
1.2 Mesofases Liotrópicas	12
1.3 Objetivos	13
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	15
2.1 Parâmetro de Ordem	15
2.2 Índices de Refração	16
2.3 Luz Polarizada	17
2.4 Birrefringência	17
2.5 Índice de Refração em Cristais Líquidos	19
2.6 Teoria de Campo Médio: Landau – de Gennes	20
2.7 Mecânica dos Fluidos em Sistemas Viscosos	23
2.7.1 Viscosidade	23
2.7.2 Expoente Crítico	25
2.7.3 Viscosidade nas Proximidades do Ponto Crítico	26
2.7.4 Escoamento Nemático Através de Cisalhamento Simples ..	28
2.8 Fundamentos da Imagem Digital	31
2.8.1 Cores	31
2.8.2 Adaptação de Brilho e Discriminação	34
2.8.3 Processos de Formação e Padronização de Cores	34
2.8.4 O Processo de Codificação	35

2.8.5 Armazenamento de Imagens Digitais	39
2.8.6 Resolução Espacial	40
2.8.7 Vizinhança de um Pixel	41
2.8.8 Conectividade	41
2.8.9 Medição de Distâncias	43
2.8.10 Momentos Estatísticos	45
2.8.11 Comprimentos de Coerência	47
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	49
3.1 Microscopia Óptica de Luz Polarizada	49
3.2 Conoscopia Óptica	51
3.3 Refratômetria	53
3.4 Viscosidade	55
3.5 Processamento de Imagem Digital	57
3.6 Amostras Estudadas	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1 Índices de Refração	62
4.2 Processamento de Imagem Digital	68
4.3 Viscosidade	83
4.3.1 Invariância de Escala na Transição de Fases Colestérico - isotrópico $N^* - I$	86
5 CONCLUSÕES	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93



Resumo

No presente trabalho foram estudadas, inicialmente, as transições de fases isotrópica reentrante I_{RE} – nemática discótica (N_D) – isotrópica (I) e $I_{RE} - N_D$ – nemática biaxial (N_B) – nemática calamítica (N_C) – I através de medidas de índices de refração, birrefringência óptica e análise de processamento de imagem digital de texturas (ADT). As referidas fases nemáticas foram caracterizadas, assim como a fase isotrópica reentrante. Em decorrência dos resultados destas medidas e com base na teoria de campo médio aplicada à transição de fases $N_D(N_C) - N_B$, foi possível determinar os três índices de refração da fase N_B . Este resultado permite aprofundar conhecimentos sobre a dinâmica de configuração dos agregados micelares, em especial nas proximidades das transições $N_D - N_B - N_C$. Em seguida, foram estudadas, do ponto de vista de processamento de análise digital de texturas, as transições: hexagonal (Hex) – $N_C - I$. Este estudo possibilitou, quando comparado aos resultados obtidos via experimento de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), determinar completamente estes pontos de transições. Em um segundo momento, as transições de fases: nemática (N) – isotrópica (I) e colestérica (N^*) – “blue phase” (BP) – I foram investigadas por meio da técnica ADT e medidas de viscosidades (η) nos compostos termotrópicos MBBA, 5CB e nonanoato/miristato de colesterila. Estes estudos permitiram avaliar aspectos da dinâmica das texturas entre fases liotrópicas/ termotrópicas, além de identificar as referidas transições. É estudado também o comportamento de η em função da temperatura e “shear rate” nas proximidades das transições de fases $N^* - BP - I$. Os pontos de transições são marcados por “picos” de η bem pronunciados. Eles foram adequadamente re-escalados e como resultado deste processo, foi determinado um expoente crítico que reflete a evolução de η em direção ao seu valor crítico.



Abstract

In this work the transitions of reentrant isotropic (I_{RE}) – discotic nematic (N_D) – isotropic (I) and $I_{RE} - N_D$ - biaxial nematic (N_B) – calamitic nematic (N_C) – I phases were initially studied through measurements of refractive indices, optical birefringence and analyses of digital image processing of textures (TDA). The above mentioned nematic phases were characterized as well as the reentrant isotropic phase. As a consequence of the results for these measurements and based on the mean field theory applied to the $N_D(N_C) - N_B$ phase transitions, three refractive indices of the N_B phase were determined. This is an important result of this research since it allowed us to deepen the knowledge of the configuration dynamics of micellar aggregates, in special in the vicinities of the $N_D - N_B - N_C$ transitions. Next, the $N_C - I$ – hexagonal (hex) transitions were studied from the view point of the processing of the texture digital analysis. This made possible, when compared to the results obtained through the experiment of Nuclear Magnetic Resonance (NMR), to completely determine these transition points. On a second moment, the nematic – isotropic and cholesteric (N^*) – “blue phase” (BP) – isotropic (I) phase transitions were investigated using the TDA technique and viscosity measurements (η) in the thermotropic compounds – MBBA, 5CB and cholesteryl nonanoate/myristate. It was not only possible to assess aspects of texture dynamics between liotropic / thermotropic phases but to identify such transitions as well. The behavior of η as a function of temperature and “shear rate” in the vicinities of $N^* - BP - I$ phase transitions is studied. The transition points are marked by “peaks” of η that are well prominent. They were properly rescaled and, as a result of this process, a critical exponent which reflects the evolution of η towards its critical value was determined.



Capítulo 1

I – INTRODUÇÃO AOS CRISTAIS LÍQUIDOS

No cotidiano temos a noção de que a matéria se apresenta em três estados fundamentais: sólido, líquido e gasoso [1]. No entanto esta afirmação não corresponde à realidade, tendo em vista que existem substâncias que, quando são aquecidas a partir da fase sólida, podem apresentar antes de passarem para a fase líquida, uma ou diversas fases intermediárias separadas entre si por mudanças bruscas, demarcadas por temperaturas de transição bem definidas, e portadoras de características dos dois estados extremos. Estas substâncias são conhecidas como cristais líquidos [2,3].

Geralmente classificamos como “sólido” a tudo que é duro e possui forma própria e “líquido” ao que escorre e toma a forma do recipiente. De fato esta afirmação serve para muitas situações práticas, no entanto, do ponto de vista molecular ela apresenta sérias limitações. As estruturas moleculares do gelo e do vidro são completamente diferentes, apesar da sua grande dureza. No gelo, as moléculas formam uma estrutura regular e altamente organizada denominada rede cristalina. Quando aquecida esta imponente arquitetura vai sendo sacudida cada vez mais pela agitação térmica, até desmoronar-se na temperatura crítica do zero grau Celsius, ocorrendo então a fusão [1]. Na fase líquida, ao contrário da fase sólida, as moléculas encontram-se em perpétua agitação e perdem totalmente a sua organização. No caso do vidro é muito diferente. Apesar de ser uma substância com certo grau de dureza, do ponto de vista molecular, ele é desorganizado. Sua estrutura é bem mais parecida com a água do que a do gelo. Esta desordem torna o vidro um líquido extremamente viscoso [1]. Nos cristais líquidos as moléculas podem apresentar arranjos estruturais com ordem translacional, orientacional ou ambas [3,4,5]. A denominação de cristal líquido para essas substâncias está relacionada ao fato de que elas apresentam simultaneamente propriedades de líquidos (fluidez) e cristais (ordenamento molecular). Os cristais líquidos apresentam anisotropia óptica, exibindo padrões ópticos característicos quando colocados entre dois polarizadores cruzados [6].

Os cristais líquidos são classificados em duas categorias de acordo com os parâmetros principais responsáveis pelas transições de fase: os termotrópicos e os liotrópicos. A história dos cristais líquidos termotrópicos [2] começa em 1888 com o botânico austríaco Friedrich Reinitzer (figura 1-a), da Universidade Germânica de Praga. Reinitzer ao estudar determinados ingredientes vegetais observou que uma substância conhecida como benzoato de colesterila apresentava um comportamento enigmático, ou seja, a existência de dois pontos de fusão distintos e reversíveis ($145^{\circ}C$ e $179^{\circ}C$). A $145^{\circ}C$ o benzoato de colesterila derretia se transformando em um fluido turvo. Quando aquecida a $179^{\circ}C$ sofria uma nova transformação tornando-se uniformemente transparente [3]. Buscando obter uma maior compreensão a respeito deste fenômeno Reinitzer solicitou ao físico alemão Otto Lehmann (figura 1-b), da Universidade Tecnológica de Karlsruhe, que avaliasse tal

substância. Em 1889, Reinitzer e Lehmann propuseram a existência de um novo e distinto estado da matéria - o estado líquido cristalino [4]. Um estado intermediário entre o sólido e o líquido. Tal proposição gerou muita controvérsia entre a comunidade científica da época, devido a alegação de que o fenômeno observado por Reinitzer e Lehmann era provocado por impurezas no benzoato[2]. Em 1923, o mineralogista francês Georges Friedel reconheceu que o estado líquido cristalino podia apresentar várias fases separadas por temperaturas de transição de fase distintas classificando-as como: nemático, esméctico e colestérico [5]. Até meados da década de 1930, apesar de extensivas pesquisas, nenhuma aplicação tecnológica para os cristais líquidos foi encontrada, fazendo com que a comunidade científica gradualmente perdesse o interesse nestes materiais [2].

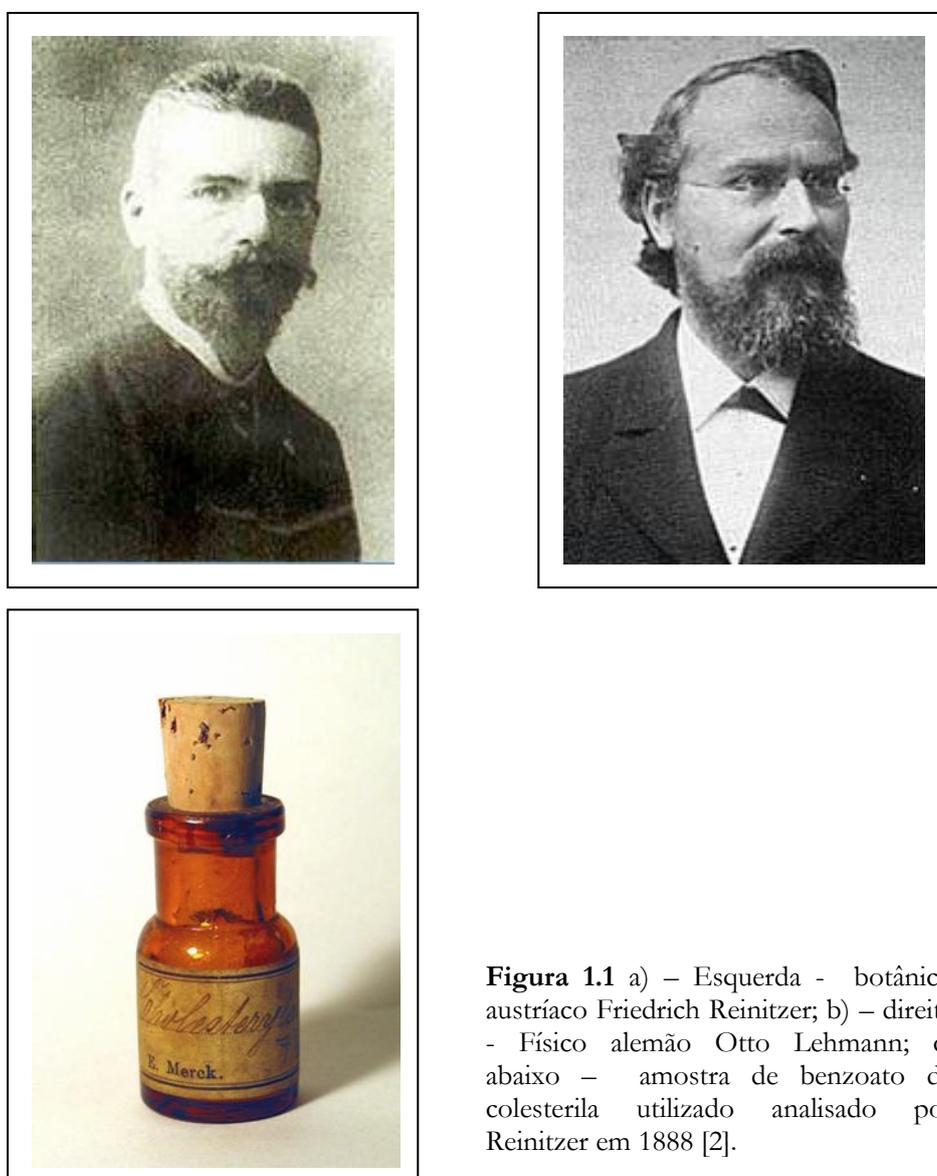


Figura 1.1 a) – Esquerda - botânico austríaco Friedrich Reinitzer; b) – direita - Físico alemão Otto Lehmann; c) abaixo – amostra de benzoato de colestérica utilizado analisado por Reinitzer em 1888 [2].

O interesse pelas pesquisas em cristais líquidos voltou a crescer novamente no final da década de 1960 devido aos trabalhos do americano James Fergason da Westinghouse Electric Corporation em Pittsburg, Pensilvânia, sugerindo que determinados tipos de cristais líquidos colestéricos poderiam ser utilizados como indicadores de temperatura [2]. Na mesma época, outros cientistas americanos começaram a estudar outras aplicações em potencial para os cristais líquidos nas áreas de: metrologia, diagnósticos de câncer e testes em materiais não destrutivos. Em 1967 George Heilmeyer (Radio Corporation of América), investigando possíveis aplicações para os cristais líquidos nemáticos, publicou o primeiro trabalho sobre a dinâmica do modo de espalhamento nemático (dynamic scattering mode DSM – figura 1.2). Um ano mais tarde ele apresentou o protótipo do seu primeiro display empregando cristais líquidos baseados neste efeito [2]. Este primeiro protótipo foi apresentado na segunda Conferência Internacional de Cristais Líquidos na Universidade de Kent em 1968 e teve boa aceitação por parte da comunidade científica, no entanto, devido a determinadas limitações experimentais, este display não despertou o interesse do setor industrial [2].

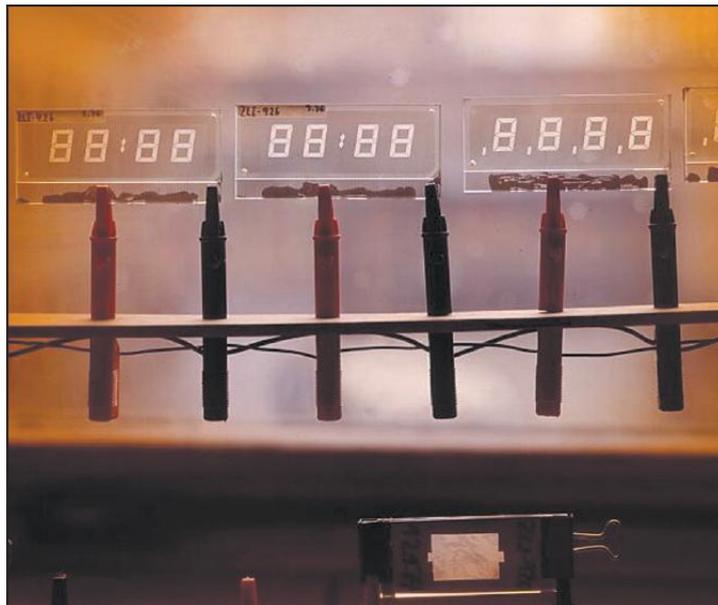


Figura 1.2 – Demonstração de um DSM de cristal líquido nemático apresentado por George Heilmeyer em 1968.

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 nos Estados Unidos (figura 1.3). A criação deste dispositivo foi a partida para a disseminação da utilização dos cristais líquidos pelo mundo [2].



Figura 1.3 – Primeiro protótipo de um display de cristal líquido TN apresentado por James Fergason, Martin Schadt e Wolfgang Helfrich à diretoria da Hoffmann – La Roche, em março de 1971.

Os cristais líquidos liotrópicos surgiram na década de 1960. Luzzati estudando misturas binária e ternária entre substâncias anfífilas com a água detectou a formação de bicamadas extensas (lamelas) e agregados moleculares com empacotamento hexagonal [6]. Na seqüência, Luzzati utilizando a técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo, publicou trabalhos acerca da forma/tamanho dos agregados em função da temperatura, concentração e natureza dos anfífilos, transição de fase no sentido: micela esférica → micelas cilíndricas → fase hexagonal → fase lamelar em soluções [7]. Os primeiros trabalhos acerca da caracterização de uma liomesofase nemática em solução aquosa foram apresentados por Lawson e Flautt [7,8]. Investigando o efeito de contra-íons sobre a natureza dessas fases, Radley em 1976 [9], identificaram a existência de duas liomesofases nemáticas distintas:

- nemática calamítica (N_C), com susceptibilidade diamagnética (χ) positiva¹;
- nemática discótica (N_D), com χ negativa [10].

O estudo acerca da geometria micelar liotrópica está cercado por muita controvérsia, principalmente após a descoberta da fase nemática biaxial (N_B) - intermediária entre duas fases uniaxiais, realizada por Yu e Saupe em 1980 [11]. Até o presente momento existem poucas aplicações tecnológicas que utilizam como matéria prima estes sistemas.

¹ Resposta ao torque de alinhamento fornecido por um campo magnético.

1.1 Mesofases Termotrópicas

Os cristais líquidos termotrópicos podem apresentar polimorfismo de fases. As transições de fase podem ser enantiotrópica, ou monotrópicas (quando a transição só é obtida no ciclo de resfriamento) [12,13]. Apresentamos abaixo uma descrição sucinta de algumas mesofases termotrópicas.

1.1.1 Mesofase Nemática

Apesar de serem substâncias fluidas, podendo escorrer como um óleo fino as moléculas de um cristal líquido nemático, não são isotrópicas e encontram-se dispostas no espaço de forma que, na ausência de forças externas (de campo ou cisalhamento), possuem um determinado tipo de ordenamento: orientacional aleatória. Este grau de liberdade suplementar ocorre devido a uma série de parâmetros tais como distribuição eletrônica ou morfologia molecular (as moléculas podem ser achatadas ou alongadas), etc; - figuras 1.4-a, 1.4-b e 1.4-c.

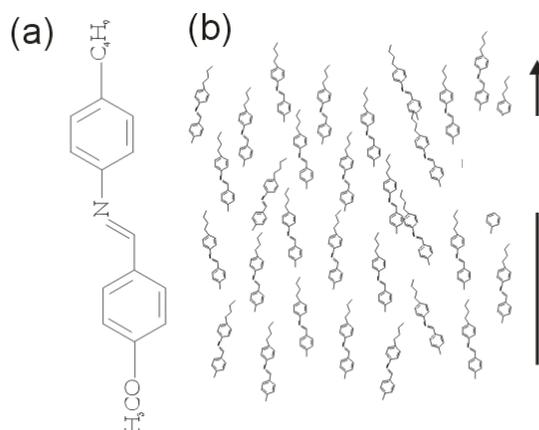


Figura 1.4: a) Fórmula estrutural química de um composto que apresenta a mesofase nemática em temperatura ambiente; b) arranjo estrutural de uma mesofase nemática.

A ordem orientacional dos nemáticos é decorrente do alinhamento molecular médio em torno de uma dada direção, como ocorre com palitos numa caixa. Tal direção preferencial quebra a isotropia do espaço podendo ser representado por um vetor diretor \vec{n} [13]. A principal característica de um nemático é a sua susceptibilidade dielétrica. Quando submetida à ação de um campo elétrico \vec{E} , as moléculas desta substância tendem rapidamente a sofrer um torque no sentido de fazer com que suas moléculas se alinhem paralelas ao campo aplicado [13]. Esta capacidade eletro-mecânica de resposta dos

nemáticos constitui a base de funcionamento dos displays de cristal líquido (LCD) - figura 1.5 .

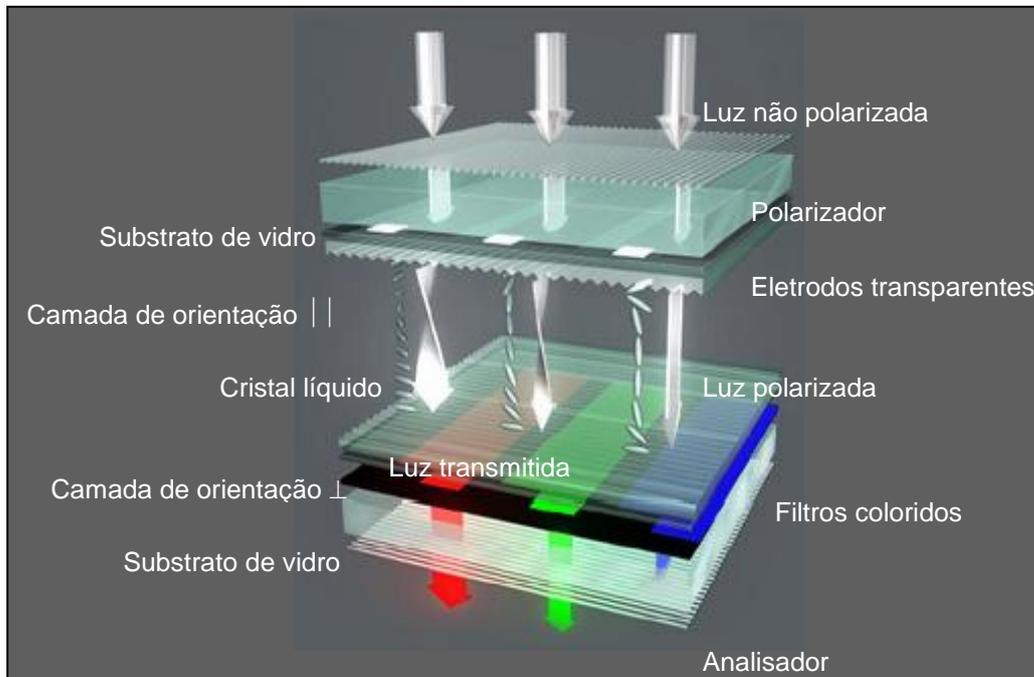


Figura 1.5 – Micro célula (*dot pitch*) de um moderno *display* de cristal líquido colorido e seus componentes fundamentais.

1.1.2 Mesofase Colestérica

A fase colestérica (N^*) é considerada como sendo uma fase nemática quirais² [13]. A estrutura da fase N^* é constituída por moléculas arranjadas em camadas nemáticas. Porém, a assimetria dos seus constituintes moleculares (isômeros ópticos) provoca uma leve, e gradual, rotação do diretor. Essa mudança gradual do diretor faz com que, ao longo do espaço, ele descreva uma rotação como a de uma hélice (figura 1.6) [13]. A distância percorrida ao longo do eixo de simetria para uma rotação completa é chamada de passo do colestérico p [13,16].

² Moléculas quirais são moléculas que não apresentam nenhum plano de simetria, ou seja, não produzem uma simetria especular.

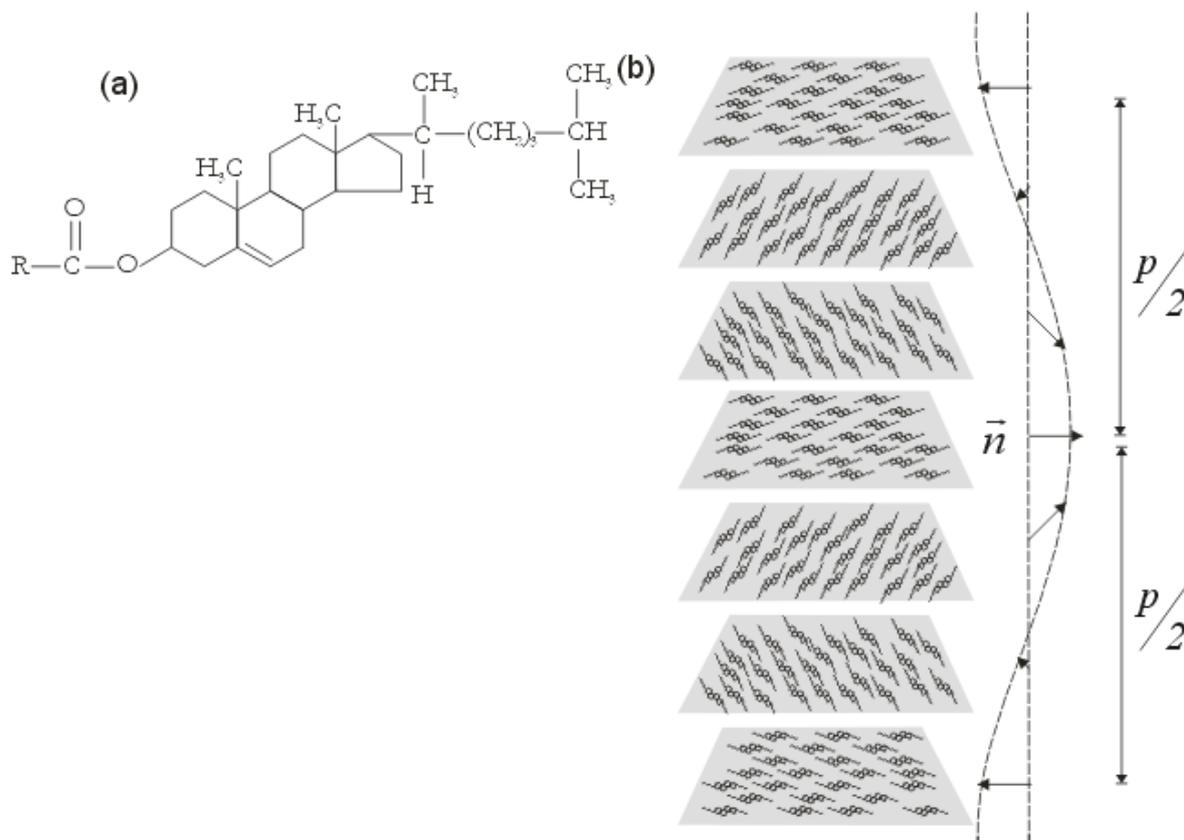


Figura 1.6: (a) Fórmula estrutural química da série homóloga dos ésteres alifáticos de colesterol substituídos em n-alcanoatos; b) arranjo estrutural de uma mesofase colestérica.

O comprimento do passo do colestérico depende da concentração desses isômeros ópticos (dextrógiros e levógiros), e também da temperatura. Se a concentração molecular que apresenta atividade óptica dextrógira e levógira for igual (mistura racêmica), a amostra se torna opticamente inativa, e a substância passa a apresentar propriedades puramente nemáticas [14]. A maior parte das substâncias derivadas do colesterol apresenta fases líquido-cristalinas, e é por isso que historicamente é dado o nome de colestérico para essas substâncias [13].

1.1.3 Mesofase Esmética A

Nos cristais líquidos esméticos, as moléculas estão arranjadas em camadas, isto é, com ordem translacional. Nas camadas, os eixos moleculares se orientam preferencialmente ao longo de uma única direção. São conhecidos mais de dez tipos de mesofases que apresentam ordem esmética [12, 13, 14], com variação do ângulo entre o eixo molecular e as

camadas, assim como o grau de ordem dentro da camada. Em particular, numa fase esmética A (figura 1.7) os eixos longos moleculares são perpendiculares às camadas, ao longo de uma direção preferencial (diretor \vec{n}), com seus centros de massa distribuídos aleatoriamente dentro das camadas.

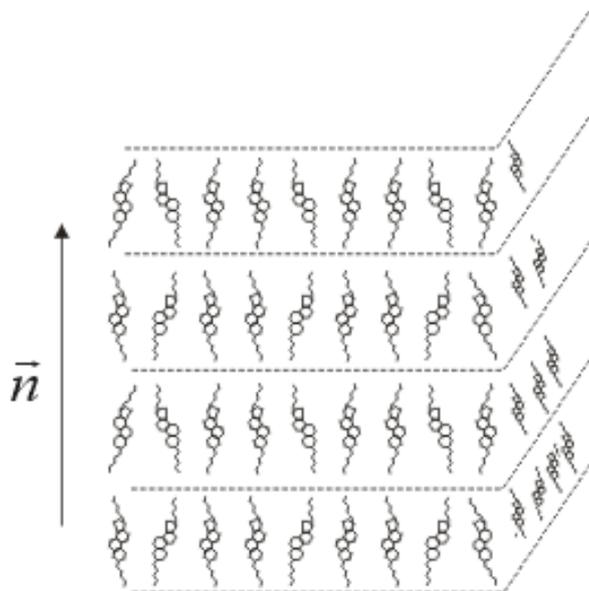


Figura 1.7: Arranjo estrutural ilustrativo de uma mesofase esmética A. (as linhas pontilhadas representam planos imaginários).

1.1.4 Mesofases “Blue Phases”

Reinitzer, em 1888, ao observar a existência dos dois pontos de fusão bem definidos nos ésteres colesterol, verificou também, em torno de $179^{\circ}C$, que tais substâncias adquiriam uma tonalidade azulada³ [3,4]. Durante muito tempo, devido ao pequeno intervalo de temperatura, esta pequena faixa de mudanças foi interpretada como uma variação metaestável da fase colestérica [7,9]. Atualmente é possível encontrar na literatura evidências experimentais que comprovam o fato de que este pequeno domínio, observado por Reinitzer, corresponde a um estado de equilíbrio da matéria [15 - 18]. Tais resultados mostram que alguns cristais líquidos quirais produzem fases torcidas, ainda mais ricas que as fases colestéricas usuais, com propriedades completamente diferentes, à medida que a concentração de espécies quirais é aumentada. Essas fases receberam, por razões históricas, o nome de “Blue Phases”.

³ temperatura correspondente ao segundo ponto de fusão, conhecida atualmente como transição N^*-I .

De acordo com o diagrama de fases proposto por D. K. Yang e P. P. Crooker [15,16] (ver figura 1.8), as Blue Phases são observadas em intervalos de temperatura extremamente pequenos ($\sim 1K$) entre as fases colestérica e isotrópica dos cristais líquidos colestéricos. Na maioria dos casos ocorre somente uma ou duas blue phases, no entanto é possível observar até três *blue phases* em um mesmo composto, dependendo da concentração de suas espécies quirais: Blue Phase I (*BPI*), Blue phase II (*BPII*) e Blue Phase III (*BPIII*).

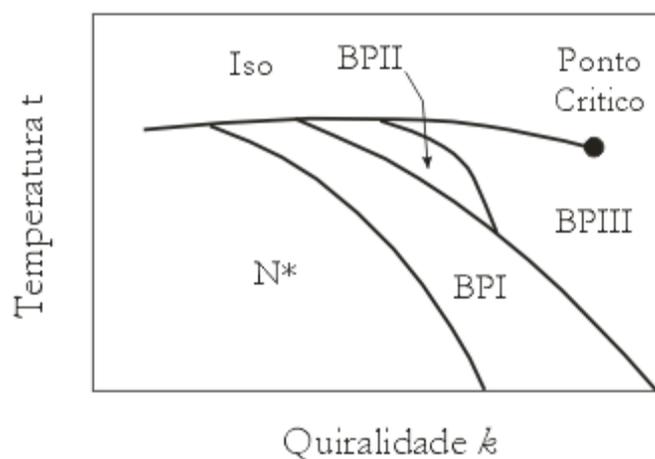


Figura 1.8: Diagrama de fases proposto por D. K. Yang [15]

De acordo com D. K. Yang [13 - 15] a quiralidade tem papel fundamental na existência das Blue Phases. Com base na figura 1.8 podemos observar ainda que os colestéricos com baixa quiralidade não exibem Blue Phases. Além disso, com o aumento gradual da quiralidade temos o surgimento das *BPI*, *BPII* e *BPIII*, onde a *BPII* desaparece em substâncias muito quirais. É possível destacar, ainda, um ponto crítico entre a fase isotrópica e a *BPIII*. Este ponto indica que essas duas fases apresentam a mesma simetria [16]. Na literatura podemos encontrar ainda medidas cuidadosas do calor específico em função da temperatura, em um domínio que vai da fase colestérica até a isotrópica, passando por toda a região de *blue phases*, propostas por Thoen [17]. A figura 1.9 ilustra tais medidas. Segundo Thoen, os picos de calor específico⁴ revelam uma sequência distinta de três fases intermediárias entre as fases colestérica e isotrópica. Além disso, as transições entre elas são de primeira ordem. Aproximadamente 87% do calor latente da transição está na transição *BPIII*-Isotrópica, o restante está distribuído entre as outras fases e são muito pequenas quando comparadas com outras transições líquido-cristalinas tipicamente de primeira ordem. Esses resultados mostram que a natureza das transições de fases *N*–BPI*,

⁴ Característico da presença de calor latente

$BPI - BPII$ e $BPII - BPIII$ podem ser consideradas como sendo fracamente de primeira ordem – o que as tornam praticamente contínuas, ou quase contínuas.

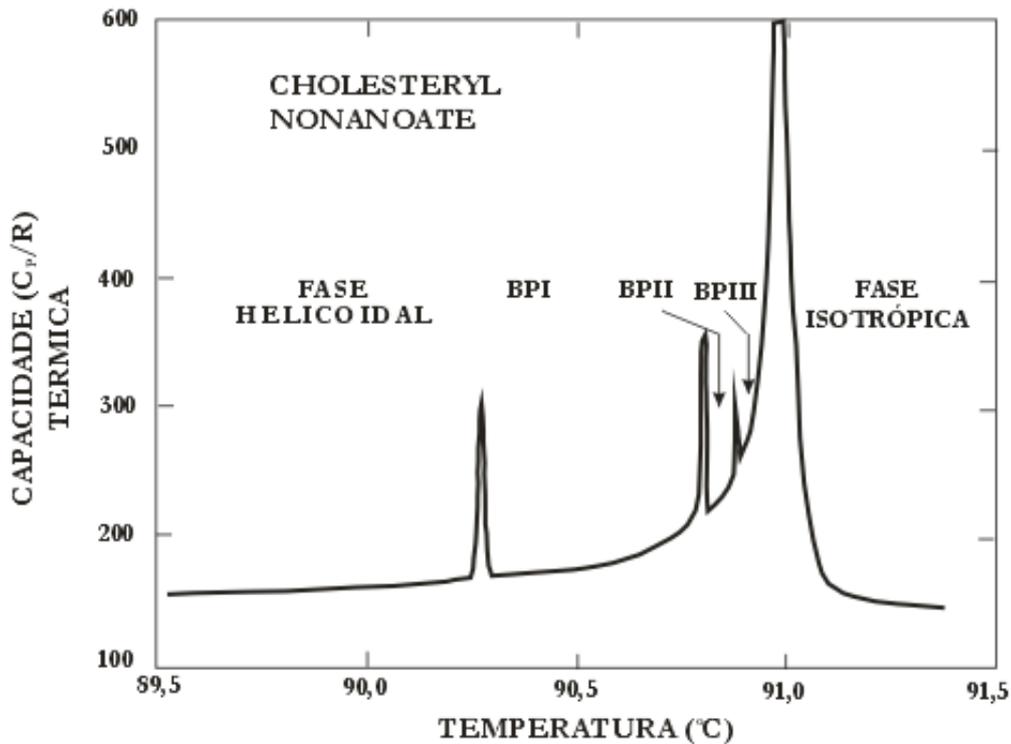


Figura 1.9: Calor específico em função da temperatura apresentados por J. Thoen [16] para o nonanoato de colesterila.

1.1.4.1 Estrutura das Blue Phases

Em 1981 Meiboom [18] propôs uma teoria explicando a estrutura das *blue phases*. Em seu modelo Meiboom sugeriu que as blue phases possuem uma estrutura em duplo twist. Nesta estrutura o diretor gira simultaneamente sobre duas direções independentes, (figura 1.10-a). Tais estruturas são energeticamente mais favoráveis quando estão na forma cilíndrica, ou seja, na forma de tubos [16,18]. Desta forma, a estrutura teria dois eixos: um principal, que daria sua extensão cilíndrica e outro com simetria radial, limitado por um raio pequeno.

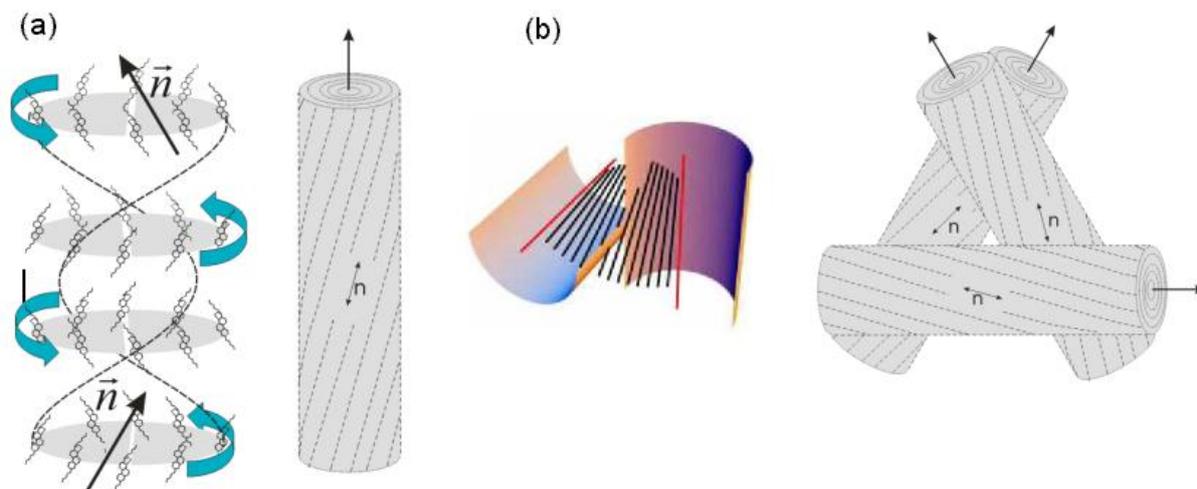


Figura 1.10: a) Arranjo estrutural de um duplo twist proposto por Meiboom [14]; b) exemplo de como o campo diretor se comporta entre tubos de duplos twists vizinhos;

Do ponto de vista energético, Meiboom acredita que tais características favorecem o “empacotamento” dos tubos de duplo twists, de forma a preencher mais espaço [16,18]. Porém, quando o campo diretor é seguido de três tubos em contato mútuo, como visto na figura 1.10-b, é possível encontrar pontos de intercessão onde o campo diretor apresenta discontinuidades (defeitos). Existem vários tipos de empacotamento. Na maioria dos casos os tubos de duplo twists se agrupam de forma ordenada, formando estruturas periódicas. Neste caso, defeitos periódicos são formados.

De acordo com o modelo proposto por Meiboom, as diversas configurações espaciais dos tubos de duplo *twists* associadas as diferentes posições dos defeitos formam vários tipos de *blue phases*. Na *blue phase I*, a estrutura de tubos de duplo *twists* leva à construção de uma rede de defeitos com características de rede cúbica de corpo centrado (BCC) – figura 1.11-a. No caso da *Blue Phase II*, o empacotamento de tubos de duplos *twists* leva à formação de uma estrutura de defeitos com características de uma rede cúbica simples (SC) – figura 1.11-b. Na *blue phase III*, a alta quiralidade dos compostos faz com que os tubos de duplo *twists* não mais apresentem um arranjo de rede. Neste caso os tubos de duplo *twists* se distribuem espalhados aleatoriamente [16,18].

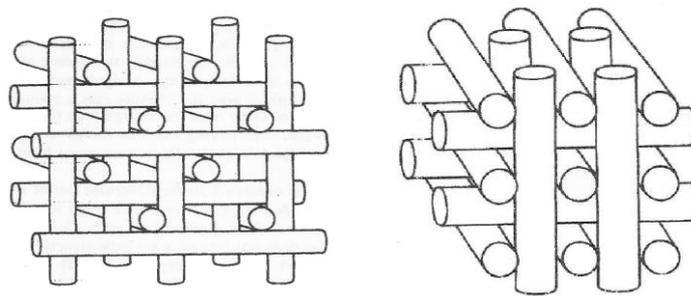


Figura 1.11: Configurações das mesofases: a) *BPI* ; b) *BPII* .

1.2 Mesofases Liotrópicas

Nos casos das micelas prolatas e oblatas em suspensão no solvente, temos a formação de ordem orientacional, constituindo assim as fases liotrópicas nemática calamítica (N_C) (Figura 1.4), nemática discótica (N_D) e nemática biaxial (N_B) [9, 10]. A mesofase liotrópica nemática biaxial foi experimentalmente observada pela primeira vez na década de 80 [9,10]. A mesofase nemática biaxial, ao contrário das uniaxiais, apresenta um comportamento óptico diferente das fases nemáticas liotrópicas uniaxiais. Este comportamento óptico será discutido nas próximas seções. Temos ainda as fases liotrópicas estruturadas. Elas são formadas por longos aglomerados moleculares na forma cilíndrica, conectados entre si, formando estruturas hexagonais. Um outro exemplo de fases estruturadas é a fase lamelar. Nesta os surfactantes se organizam em longas bicamadas, com a parte hidrofóbica no interior das mesmas⁵, também conhecidas como lamelas.

⁵ Comportamento que se assemelha ao lipoprotéico das paredes celulares.

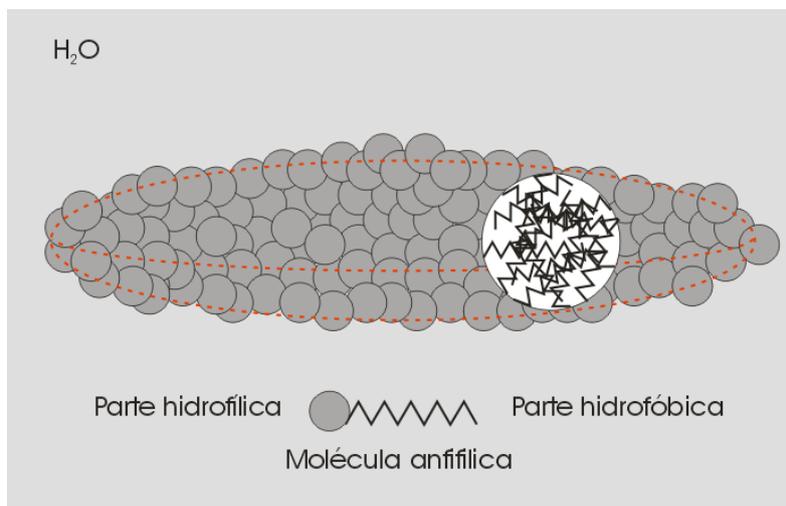


Figura 1.4: Esboço ilustrativo de uma estrutura micelar de uma mesofase nemática calamítica. É conveniente ressaltar que microscopicamente as longas cadeias carbônicas do surfactante encontram-se emaranhadas no interior das micelas/lamelas preenchendo assim o espaço existente no interior das mesmas

1.3 Objetivos

A existência de uma fase nemática biaxial (N_B) situada entre as fases nemáticas uniaxiais discótica e calamítica foi mostrada por L.J.Yu e A.Saupe no início da década de 1980 em um diagrama de fases marcante da literatura líquido cristalina, obtido a partir de misturas ternárias de surfactante, decanol⁶ e água deuterada nas concentrações de interesse [11]. Além da fase biaxial, o referido diagrama prevê a ocorrência, a baixas temperaturas, de uma fase isotrópica reentrante, fato este não verificado nos cristais líquidos termotrópicos. Y.Galerie e colaboradores, ainda na década de 1980, para uma dada concentração de decanol, refizeram o referido diagrama de fases [22]. Nesta nova versão do diagrama em pauta, as três fases nemáticas foram caracterizadas. É oportuno ressaltar que elas aparecem um pouco deslocadas em termos de temperatura e concentração quando confrontado com o diagrama original. Isto se deve, provavelmente, ao procedimento de síntese do surfactante.

Uma questão fundamental, ainda em aberta, na literatura dos cristais líquidos liotrópicos, refere-se à identificação, via observações microscópicas de texturas nas proximidades das transições de fases $N_D - N_B$ e $N_B - N_C$, respectivamente. A transição $N_D - N_B$ é facilmente reconhecida independente de estar ou não orientada. Por outro lado, a transição

⁶ Concentração fixada em 6,24 %mol.

$N_B - N_C$, segundo A. Saupe e colaboradores, é uma transição entre texturas “schlieren” e assim não se pode reconhecê-la simplesmente através da técnica de microscopia óptica de luz polarizada. Neste contexto, direcionamos o presente trabalho com a finalidade de investigar e identificar, através de um processamento de análise digital de texturas, as transições entre fases nemáticas uniaxial/biaxial, assim como as respectivas transições para as fases isotrópicas.

Em um segundo momento, objetivamos determinar os índices de refração da fase nemática biaxial. Nesta fase, com a perspectiva de um modelo de micela biaxial tipo “palito de picolé” ou caixa retangular sem simetria de revolução, os respectivos índices de refração são n_1 , n_2 e n_3 . Os dois primeiros serão determinados através das técnicas ópticas: refratometria e conosopia. O terceiro índice será determinado via invariante do parâmetro de ordem na concepção da teoria de campo médio. Temos ainda, por finalidade, estudar do ponto de vista do processamento digital de texturas e reologia as transições de fases colestérica (N^*) – “blue phases” (BPs) – isotrópica (Iso).

No capítulo II apresentamos a fundamentação teórica do presente trabalho, com ênfase na definição de parâmetro de ordem e uma apresentação dos fundamentos do processamento de análise digital. A teoria de campo médio é discutida em termos dos invariantes dos parâmetros e suas relações com birrefringências ópticas e, como conseqüência, índices de refração. Apresentamos ainda neste capítulo, uma revisão sobre expoente crítico nas proximidades de transições de fases “fracamente de primeira ordem”.

No capítulo III são apresentados os arranjos e técnicas experimentais utilizados no presente trabalho, assim como as misturas liotrópicas e compostos termotrópicos estudados. No capítulo IV apresentamos e discutimos os resultados obtidos. No capítulo V destacamos as conclusões do trabalho e encaminhamos algumas questões relacionadas com perspectivas futuras.



FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Parâmetro de Ordem

A mais simples teoria molecular dos cristais líquidos pode ser obtida considerando-se uma fase nemática constituída por moléculas (ou micelas) de formato cilíndrico (em forma de bastão) [23]. Muitos experimentos demonstram que a anisotropia apresentada pelos cristais líquidos nemáticos surge da tendência das moléculas da mesofase alinharem seus eixos maiores paralelos ao diretor \vec{n} [12,13]. Entretanto, o movimento térmico das moléculas impede o alinhamento perfeito de \vec{n} : as orientações das moléculas estão distribuídas angularmente, com o diretor indicando a direção mais provável e a preferida pelas moléculas. Se olharmos mais atentamente a orientação de uma única molécula nemática, com relação ao diretor, veremos que a simetria cilíndrica da fase indica que apenas um único parâmetro de ordem é necessário para descrever a estrutura (figura 2.1).

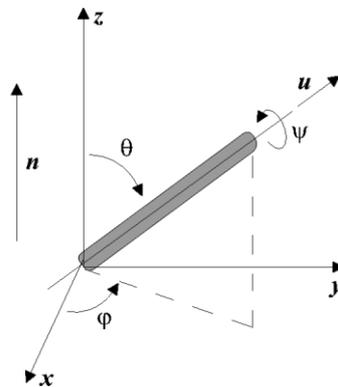


Figura 2.1: Referencial utilizado na representação do parâmetro de ordem dos cristais líquidos.

Segundo P. G. de Gennes e J. Prost [12], o estado de alinhamento das moléculas (“bastões”) pode ser descrito por uma função distribuição $f(\theta, \varphi)d\Omega$, fornecendo a probabilidade de encontrar bastões em um pequeno ângulo sólido $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ em torno da direção (θ, φ) .

Em nemáticos convencionais temos as seguintes condições:

- $f(\theta, \varphi)$ é independente de φ e a fase tem simetria cilíndrica em torno de \vec{n} ;
- $f(\theta) = f(\pi - \theta)$: as direções \vec{n} e $-\vec{n}$ são equivalentes.

Outra forma de caracterizar o alinhamento molecular, está relacionada a escolha apropriada de um parâmetro numérico associado a ela. O modo mais simples de fazê-lo é usando o parâmetro S , introduzido pela primeira vez por V. Tsvetkov [13, 25], definido como:

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

onde θ é o ângulo que o eixo maior da molécula faz com \vec{n} e o símbolo $\langle \rangle$ denota uma média estatística.

2.2 Índice de Refração

A teoria eletromagnética considera a luz uma onda transversal, na qual as direções de vibração dos campos elétrico e magnético são perpendiculares à direção de propagação. Dizemos que uma onda eletromagnética é plano-polarizada (ou linearmente polarizada) quando as vibrações do vetor \vec{E} são paralelas entre si, em todos os pontos ao longo da onda. Em cada um desses pontos, a oscilação do vetor \vec{E} e a direção de propagação determinam um plano, chamado plano de polarização: em uma onda plano-polarizada, todos esses planos são paralelos [25]. Uma onda eletromagnética pode se propagar tanto no vácuo quanto em um meio material com velocidade v . Esta velocidade depende exclusivamente do meio em que ela esteja se propagando. A razão entre a velocidade de propagação de uma onda eletromagnética no vácuo e sua velocidade em um meio material é conhecido como índice de refração absoluto (n), ou seja:

$$n \equiv \frac{c}{v} = \sqrt{\epsilon\mu} \quad 2.2$$

onde ϵ é a constante dielétrica e μ é a permeabilidade magnética relativa do meio. Medidas do índice de refração em relação ao ar diferem muito pouco daquelas efetuadas no vácuo ($n = 1$), pois $n_{ar} = 1,000293$ [25].

2.3 Luz Polarizada

Quando um feixe luminoso incide na superfície de uma substância, uma parte deste feixe é refletido e a outra parte é refratado. A polarização ocorre quando determinadas componentes do feixe - com o campo elétrico oscilando em uma dada direção - são refletidas ou refratadas preferencialmente [26]. Considere um feixe de luz não polarizada que incide sobre a superfície de um meio cujo índice de refração é maior do que o do ar, formando um ângulo \hat{i} com a normal da superfície. O campo elétrico da componente refletida do feixe é parcialmente polarizado na direção perpendicular ao plano de incidência, enquanto que a componente refratada é parcialmente polarizada, na direção paralela àquele plano. A polarização somente será total se o ângulo de incidência for tal que a tangente do ângulo de incidência for numericamente igual ao índice de refração do meio. Este ângulo especial é chamado de ângulo de Brewster [25].

Outra forma de obter luz polarizada encontra-se na utilização de filtros conhecidos como polarizadores. Um filtro polarizador é constituído por um polímero dopado com moléculas alongadas e orientadas em uma direção. O filtro absorve preferencialmente as componentes de luz paralelas à direção do momento de dipolo de absorção do dopante, que define o eixo óptico do polarizador, de modo que a luz transmitida tem elevado grau de polarização na direção perpendicular a ele [26].

2.4 Birrefringência

Uma estrutura é considerada isotrópica quando apresenta determinadas propriedades ópticas idênticas ao longo de quaisquer três direções ortogonais no espaço. Neste caso, a velocidade da luz e o correspondente índice de refração deste material, independem da direção de propagação através do meio e do estado de polarização da luz. Para certos meios homogêneos, a velocidade de propagação depende da direção considerada. Tais meios anisotrópicos são ditos birrefringentes, pois possuem dois índices de refração principais, perpendiculares entre si. Nestes meios podemos imaginar duas frentes de onda, uma esférica e outra elipsoidal, tangentes uma à outra, em uma direção conhecida como eixo óptico¹ (figura 2.2-a) [7, 27].

¹ Direção de incidência particular para a qual não ocorre dupla refração.

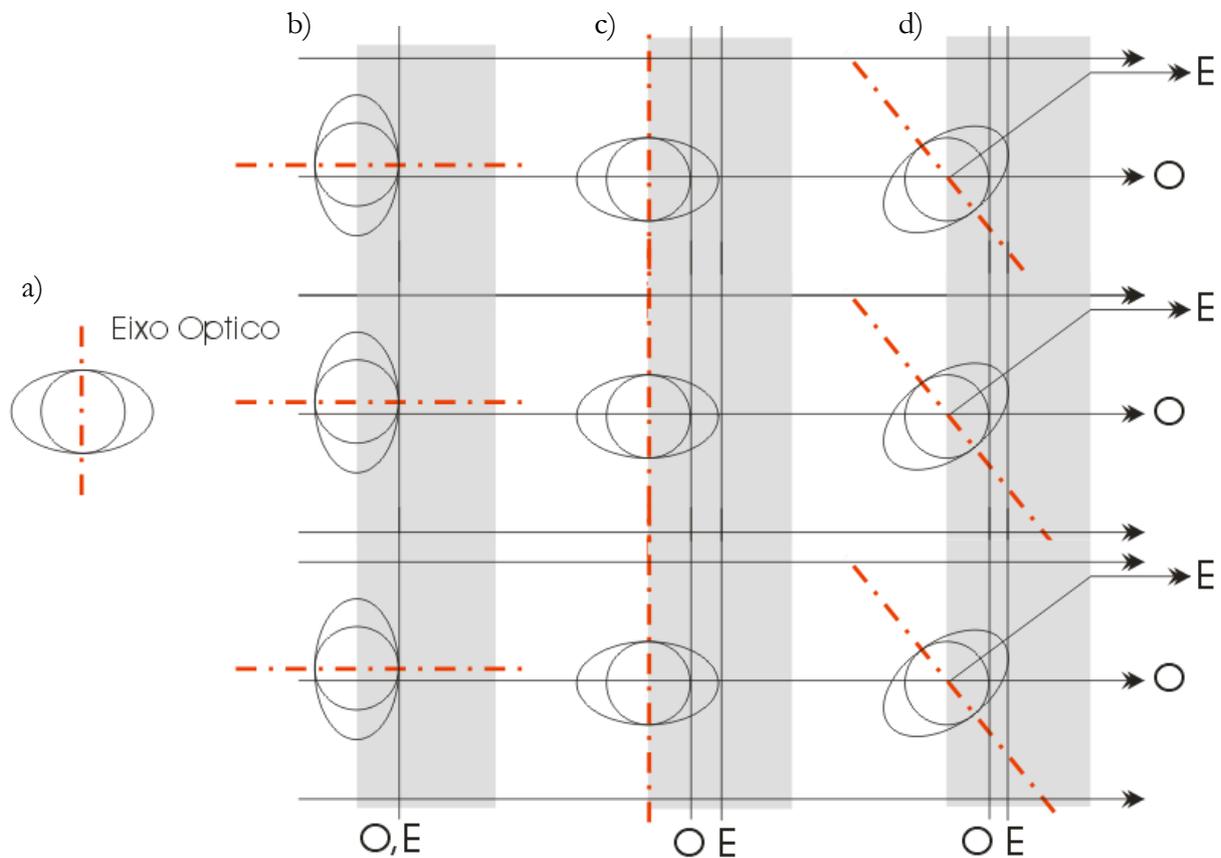


Figura 2.2: Birrefringência: a) propagação das ondas elipsoidal e esférica; b) incidência de luz sobre um cristal, paralelamente ao eixo óptico; c) idem, perpendicular; d) idem inclinada. Os componentes “ordinário” e “extraordinário” são indicados por *O* e *E*

O comportamento de um feixe refratado ao percorrer um meio birrefringente dependerá da orientação de seu eixo óptico com relação à direção de incidência [26,27]. Este fenômeno pode ser esquematizado graficamente em três situações (figura 2.2):

- Direção de incidência paralela ao eixo óptico (figura 2.2-b): nesta situação as duas frentes de onda são coincidentes, isto é, se propagam com a mesma velocidade, verificando-se a presença de apenas um raio refratado.
- Direção de incidência perpendicular ao eixo óptico do meio (figura 2.2-c): neste processo observa-se também apenas um raio refratado, mas que contém dois componentes que se propagam com velocidades diferentes. Os dois componentes

são polarizados e, uma vez que existe diferença de fase entre ambos, a radiação emergente será linearmente, elípticamente ou circularmente polarizada, dependendo da espessura do meio atravessado [27].

- Direção de incidência oblíqua com relação ao eixo óptico (figura 2.2-d): neste caso observa-se dois raios refratados. O raio que se propaga segundo a frente de onda esférica é dito “ordinário” enquanto que o raio que se propaga segundo a frente de onda elipsoidal é dito “extraordinário” [26].

A frente de onda *ordinária* propaga-se através do cristal com uma única velocidade v_o em todas as direções; para esta frente de onda o cristal tem um só índice de refração n_o , como se fosse um sólido isotrópico. A frente de onda *extraordinária* propaga-se através do cristal com uma velocidade variável com a direção, desde um valor v_o até um outro valor v_e (maior ou menor); para esta onda o índice refração varia com a direção a partir de um valor n_o até um outro valor n_e . As grandezas n_e e n_o são chamadas índices principais de refração. A diferença numérica no índice refrativo entre os limites superior e inferior, $\Delta n = n_e - n_o$, é denominada anisotropia óptica ou birrefringência [26,27].

As substâncias birrefringentes são classificadas em: *uniaxiais*, quando possuem apenas um eixo óptico e dois índices de refração; *biaxiais*, apresentam dois eixos ópticos e três índices de refração. As substâncias que, durante a refração a frente de onda não é decomposta em esférica e elipsoidal – conseqüentemente possui um só índice de refração - são classificadas como isotrópicas. Dentre as substâncias uniaxiais existem aquelas que são positivas, quando $n_e > n_o$ (quartzo) e aquelas que são negativas (calcita), quando $n_e < n_o$. As substâncias biaxiais também são classificadas em positivas e negativas – inclusive os cristais líquidos [21].

2.5 Índice de Refração em Cristais Líquidos

Apesar de serem substâncias fluidas, o comportamento óptico dos cristais líquidos não é isotrópico, mas sim, similar ao apresentado pelos sólidos cristalinos. No caso de um cristal líquido uniaxial (esméctico ou nemático) o eixo óptico é dado pelo diretor \vec{n} . Em geral, são utilizados os subscritos \parallel e \perp para as direções paralela e perpendicular ao diretor, respectivamente, de forma que: $n_o = n_{\parallel}$ e $n_e = n_{\perp}$. Deste modo, a birrefringência pode ser escrita como $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$. Uma vez que os cristais líquidos biaxiais apresentam dois eixos ópticos, ao contrário dos uniaxiais, eles possuem três índices de refração e são denotados por n_1 , n_2 e n_3 .

2.6 Teoria de Campo Médio: Landau - de Gennes

Da teoria de Landau – de Gennes, temos que a transição de fase líquido isotrópico – nemático uniaxial pode ser identificada por meio de um parâmetro de ordem, que é um tensor real, simétrico e de traço zero [12,13]. Esse parâmetro de ordem ($Q_{\alpha\beta}$) pode ser construído como função do tensor susceptibilidade magnética ($\chi_{\alpha\beta}$)

$$\chi_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{vmatrix} \quad 2.3$$

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{3}{2(\Delta\chi_{\max})} \left(\chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \sum_{\gamma} \chi_{\gamma\gamma} \right) \quad 2.4$$

onde $\Delta\chi_{\max}$ é a máxima anisotropia de susceptibilidade diamagnética. A normalização do parâmetro de ordem foi obtida definindo-se $Q_{zz} = 1$ em um sistema completamente orientado.

A fase N_B é caracterizada por um tensor de segunda-ordem, sendo que, dois parâmetros de ordem macroscópicos são necessários para descrever o ordenamento deste meio biaxial [12,13]. Uma estrutura mais geral pode ser utilizada para definir o parâmetro de ordem ($Q_{\alpha\beta}$) em uma fase biaxial. Se diagonalizarmos a matriz Q teremos

$$Q_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} Q_1 & 0 & 0 \\ 0 & Q_2 & 0 \\ 0 & 0 & -(Q_1 + Q_2) \end{vmatrix} \quad 2.5$$

Em uma fase nemática uniaxial suas diagonais se simplificam para

$$Q_{\alpha\beta} = G \begin{vmatrix} \frac{1}{3}(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{3}(\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}) & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3}(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \end{vmatrix} \quad 2.6$$

A escolha da resposta magnética como ponto de partida é só uma convenção. Nas amostras nemáticas liotrópicas, a parte anisotrópica da susceptibilidade óptica, que pode ser expressa

como função da birrefringência óptica ($\Delta n = n_e - n_o = n_{\parallel} - n_{\perp}$), é considerada um importante parâmetro de ordem macroscópico [28].

Essa escolha é justificada para as mesofases liotrópicas por causa da baixa birrefringência óptica desses materiais (10^{-3}), podendo assim ser desprezadas as interações entre os campos de dipolo induzidos.

A parte anisotrópica do tensor susceptibilidade óptica (ε_R), diagonalizada é escrita como:

$$\varepsilon_{ai} = \varepsilon_{Ri} - \frac{1}{3}(\varepsilon_{R1} + \varepsilon_{R2} + \varepsilon_{R3}), \quad 2.7$$

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

$$\varepsilon_{ai} = n_i^2 - \frac{1}{3}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2). \quad 2.8$$

Nos cristais líquidos liotrópicos, devido a sua baixa birrefringência, é possível escrever [29]:

$$\varepsilon_{a1} = -\frac{4\langle n \rangle}{3} \left[(n_2 - n_1) + \frac{(n_3 - n_2)}{2} \right], \quad 2.9$$

$$\varepsilon_{a2} = \frac{2\langle n \rangle}{3} [(n_2 - n_1) - (n_3 - n_2)], \quad 2.10$$

$$\varepsilon_{a3} = \frac{4\langle n \rangle}{3} \left[\frac{(n_2 - n_1)}{2} + (n_3 - n_2) \right], \quad 2.11$$

onde $\langle n \rangle$ é o índice de refração médio [28, 29, 30]. Os invariantes deste tensor podem ser escritos como

$$\sigma_1 = \varepsilon_{a1} + \varepsilon_{a2} + \varepsilon_{a3} = 0, \quad 2.12$$

$$\sigma_2 = \frac{2}{3}(\varepsilon_{a1}^2 + \varepsilon_{a2}^2 + \varepsilon_{a3}^2), \quad 2.13$$

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

O tensor susceptibilidade dielétrica é construído para ter traço zero, $\sigma_1 = 0$, e estar de acordo com $Q_{\alpha\beta}$ proposto por *de Gennes* [12]. Na fase nemática biaxial ($n_3 > n_2 > n_1$) os invariantes σ_3 e σ_2 são quantidades independentes. Já nas fases uniaxiais, os invariantes σ_3 e σ_2 são conectados pela relação $\sigma_3 = \pm\sigma_2^{3/2}$, com o sinal positivo na fase discótica e o sinal negativo na fase cilíndrica.

De acordo com a referida teoria, em uma aproximação de primeira ordem, σ_3 apresenta um comportamento linear com a temperatura nos domínios das fases N_D , N_B e N_C . Esta proposta foi verificada experimentalmente por Y. Galerne e J. P. Marcerou em 1985 utilizando a técnica de *conoscopia laser* [29,30] (figura 2.3).

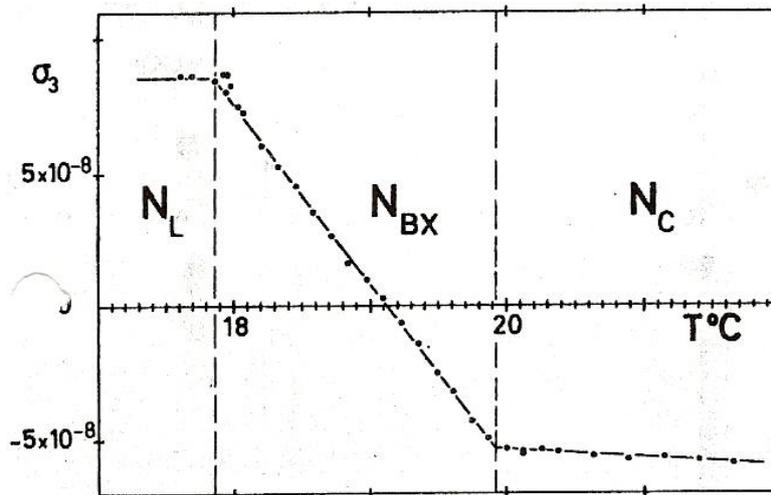


Figura 2.3: Invariante σ_3 versus temperatura apresentado por Y. Galerne e J. P. Marcerou [29,30].

Em termos dos componentes do tensor de susceptibilidade óptica, este tensor pode ser escrito como:

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

onde $\langle n \rangle$ é o índice de refração médio [29].

2.7 Mecânica dos Fluidos em Sistemas Viscosos

2.7.1 Viscosidade

Quando uma tensão de cisalhamento é aplicada em um corpo sólido, o corpo se deforma fazendo com que surja uma força oposta que vai contrabalançar a força decorrente da tensão aplicada, até que o equilíbrio seja atingido. Porém, quando uma tensão de cisalhamento é aplicada em um fluido, os fluidos escoam (fluem), e continuam a escoar enquanto a tensão estiver aplicada. Quando a tensão é removida, em geral, o escoamento decai devido a dissipações internas da energia. Para compreender o conceito de viscosidade supõe-se que o fluido esteja limitado entre placas paralelas infinitas e que, enquanto uma dessas placas está parada ($v = 0$) a outra placa é submetida a uma força tangencial δF_x [32]. Como resposta à aplicação da força, o fluido exibe um perfil de um gradiente de velocidades, como podemos ver através da figura 2.4.

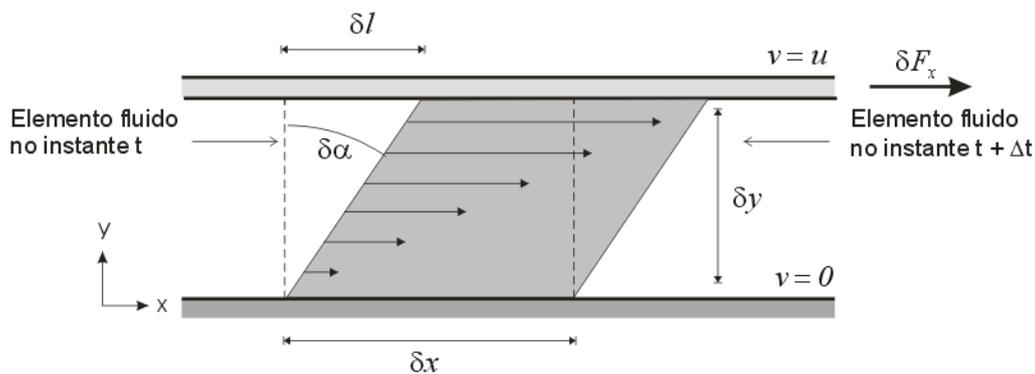


Figura 2.4: Deformação de um elemento fluido.

A tensão de cisalhamento, τ_{yx} , - o primeiro índice indica a direção normal ao plano no qual a tensão atua, o segundo a direção – aplicada ao elemento fluido é dada por

$$\tau_{yx} = \lim_{\delta A_y \rightarrow 0} \frac{\delta F_x}{\delta A_y} = \frac{dF_x}{dA_y} \quad 2.16$$

onde δA_y é a área de contato do elemento fluido com a placa. Durante o intervalo de tempo δt , o elemento fluido é deformado de acordo com a ilustração acima. A taxa de deformação do fluido é dada por

$$\dot{\gamma} = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\delta \alpha}{\delta t} = \frac{d\alpha}{dt}. \quad 2.17$$

Desejamos expressar $d\alpha/dt$ em função de quantidades prontamente mensuráveis. Isto pode ser feito levando-se em consideração que a distância δl pode ser expressa como

$$\delta l = \delta u \delta t. \quad 2.18$$

Alternativamente, para $\delta \alpha$ pequeno,

$$\delta l = \delta y \delta \alpha. \quad 2.19$$

Igualando 2.18 e 2.19 e tomando o limite em ambos os lados da igualdade, obtemos

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{du}{dy}. \quad 2.20$$

Desta forma qualquer fluido sob ação de uma tensão de cisalhamento τ_{yx} escoará experimentando uma taxa de deformação $\dot{\gamma}$ dada pela equação 2.20. Os fluidos nos quais a tensão de cisalhamento é diretamente proporcional a taxa de deformação são classificados como fluidos Newtonianos de modo que

$$\tau_{yx} = \mu \frac{du}{dy}. \quad 2.21$$

A constante de proporcionalidade da equação 2.21 é chamada de viscosidade absoluta - ou dinâmica - μ [32].

Os sistemas que não apresentam uma relação linear, entre a tensão de cisalhamento e os gradientes de velocidades são chamados de fluidos não-newtonianos [33]. Em um gás, as moléculas estão em média muito mais afastadas umas das outras do que em um líquido, de modo que as forças de coesão não são efetivas. A viscosidade do gás não tem origem do atrito interno, mas da transferência de momento (quantidade de movimento) entre camadas adjacentes que se movem com velocidade relativa não nula. Já a viscosidade dos líquidos vem do atrito interno, isto é, das forças de coesão entre moléculas relativamente juntas. Com o aumento da temperatura, aumenta a energia cinética média das moléculas, diminui (em média) o intervalo de tempo que as moléculas passam umas junto das outras, menos

efetivas se tornam as forças intermoleculares e menor a viscosidade. Nos líquidos, as forças entre as moléculas tornam-se importantes, conduzindo a um termo adicional no tensor de cisalhamento, dado pela equação 2.21.

2.7.2 Expoente Crítico.

À medida que nos aproximamos do ponto crítico de uma transição de fase contínua várias grandezas termodinâmicas divergem, exibindo leis de potência que podem ser escritas da seguinte forma

$$f(\varepsilon) = A\varepsilon^\lambda (1 + B\varepsilon^y + \dots), \quad 2.22$$

onde $y > 0$, $\varepsilon = (T - T_C)/T_C$ e λ é chamado de expoente crítico [12,34] que, nas proximidades do ponto crítico, pode ser definido como

$$\lambda = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\ln f(\varepsilon)}{\ln \varepsilon} \quad 2.23$$

Se $\lambda < 0$, $f(\varepsilon)$ diverge no ponto crítico. Se $\lambda > 0$, $f(\varepsilon)$ vai a zero no ponto crítico [12,34]. Já no caso em que $\lambda = 0$ é possível ocorrer:

- divergência logarítmica, onde $f(\varepsilon) = A \ln|\varepsilon| + B$;
- uma função com a seguinte dependência $f(\varepsilon) = A + B\varepsilon^{1/2}$ [36].

Os expoentes críticos estão relacionados com leis de potências de diversas grandezas, tais como:

1. Expoente α , relacionado ao calor específico, $c \sim |\varepsilon|^{-\alpha}$.
2. Expoente β , associado ao parâmetro de ordem, $m \sim |\varepsilon|^\beta$, válida para temperaturas abaixo da temperatura crítica.
3. Expoente γ , relativo à susceptibilidade, $\chi \sim |\varepsilon|^{-\gamma}$.

4. Expoente ν , associado ao comportamento do comprimento de correlação²

$$\xi \sim |\varepsilon|^{-\nu}$$

2.7.3 Viscosidade nas Proximidades do Ponto Crítico.

Em um líquido a viscosidade envolve interações entre diferentes partículas do sistema [32]. Para calculá-las devemos avaliar as correlações que devem existir entre as partículas através da função de distribuição do sistema [34]. Para tal finalidade devemos inicialmente escrever $P(r_N)$ como sendo uma função de distribuição das configurações das partículas onde a ação das outras partículas é levada em conta através de um potencial de campo médio³

$$P(r_1, r_2) = P(r_N) \int dr_3 \int dr_4 \dots \int dr_N, \quad 2.24$$

Em seguida a função de distribuição reduzida genérica $\rho(r_1, r_2)$, que fornece a probabilidade de encontrarmos a partícula 1 na posição r_1 , a partícula 2 na posição r_2 , ... a partícula N na posição r_N . No entanto, uma vez que existem N possibilidades para a escolha da primeira partícula na posição r_1 , logo teremos $(N-1)$ possibilidades na escolha da posição r_2 da segunda partícula [34, 37]. Logo

$$\rho(r_1, r_2) = N(N-1) \cdot P(r_1, r_2). \quad 2.25$$

Uma vez que a probabilidade de que uma dada partícula seja encontrada em sua respectiva posição é independente da outra partícula, temos que

$$\rho(r_1, r_2) = \rho(r_1)\rho(r_2). \quad 2.26$$

Supondo que o fluido é homogêneo, podemos reescrever $\rho(r_i)$ da seguinte forma

$$\rho(r_i) = \rho = \frac{N}{V}. \quad 2.27$$

² Existe uma escala de comprimento em que todas as propriedades do sistema começam a se tornar completamente diferentes das propriedades macroscópicas; esse comprimento é chamado de comprimento de correlação do material. Esta grandeza está relacionada com as distâncias em que as flutuações dos graus de liberdade tornam-se significativas [34]. Normalmente, o comprimento de correlação é da ordem dos espaços intermoleculares. Dessa forma, nós precisamos apenas de poucas coleções de átomos (ou moléculas) para ter uma boa idéia do comportamento macroscópico do sistema.

³ Também chamada de distribuição de probabilidade específica, pois requer especificamente que a partícula 1 (e não outra) esteja na posição r_1 e, similarmente, devemos ter a partícula 2 na posição r_2 .

Desta forma a distribuição entre duas partículas é dada por

$$\rho(r_1, r_2) = \rho(r_1)\rho(r_2) = \frac{N \cdot (N-1)}{V^2} = \rho^2(1 - N^{-1}) \approx \rho^2 \quad 2.28$$

Assim, de posse da equação acima, podemos introduzir apropriadamente

$$g(r_1, r_2) = \frac{\rho(r_1, r_2)}{\rho^2}, \quad 2.29$$

que é o parâmetro fracional da função de distribuição de duas partículas [34, 37].

Deste modo, para calcularmos as correlações entre dois pontos podemos utilizar a função de distribuição $\rho(r_1, r_2)$. A função de correlação, por definição, fornece a relação entre dois pontos distintos que podem estar arbitrariamente distantes um do outro e pode ser representada da seguinte forma

$$\langle f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \rangle = \int \int_V \rho(\vec{r}_1, \vec{r}_2) f(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad 2.30$$

Para um sistema homogêneo e isotrópico essa função vai depender apenas da diferença $\vec{r} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$, ou seja,

$$g(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = g(\vec{r}), \quad 2.31$$

quantidade chamada de função de distribuição radial. Com isso 2.30 não depende mais de $d\vec{r}_1$ e $d\vec{r}_2$, e passa a depender de $d\vec{r}$ e dV , ou seja

$$\langle f(\vec{r}) \rangle = \int \int_V \rho^2 g(\vec{r}) f(\vec{r}) d\vec{r} dV. \quad 2.32$$

A viscosidade de um sistema é determinada sabendo como seus constituintes moleculares interagem entre si. De acordo com as relações de Green-Kubo [33] os coeficientes de transporte linear (no caso a viscosidade) são relacionados com a dependência temporal das flutuações em equilíbrio de tensões que em geral são estimuladas por transporte térmico ou mecânico. De forma que, no limite de pequenas taxas de cisalhamento, a viscosidade é dada por:

$$\eta = \frac{1}{Vk_B T} \int_0^\infty \langle J(0)J(t) \rangle dt \quad 2.33$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, V é seu volume e J é dado por

$$J(t) = \sum_{i \neq j}^N F_{ij}^x(t) z_{ij} \quad 2.34$$

onde F_{ij}^x é a força na direção de x entre as partículas i e j que estão a uma distância z_{ij} perpendicular ao plano de cisalhamento.

Usando a equação 2.33 e considerando que nas proximidades do ponto crítico a função de correlação tem um comportamento similar ao apresentado pela média sobre a função de correlação de dois pontos,

$$\langle f(\vec{r}) \rangle \sim e^{-r/\xi}, \quad (r \ll \xi) \quad 2.35$$

(onde $\xi(T) \sim |T - T_c|^{-\nu}$ é o comprimento de correlação na vizinhança de T_c e ν é um expoente crítico), temos

$$\eta = \frac{\rho^2}{k_B T} \int_0^\infty \int_V J(0) J(t) g(\vec{r}) e^{-r/\xi} dr dt \quad 2.36$$

que vai mostrar um comportamento singular na vizinhança do ponto crítico [34, 37].

2.7.4 Escoamento de Nemáticos Através de Cisalhamento Simples

Escolhendo o eixo z como sendo a direção de escoamento de um determinado cristal líquido nemático, cisalhado entre duas placas planas e paralelas como mostra a figura 2.5, temos que esta configuração levará o fluido a exibir um perfil de fluxo de tal forma que o gradiente de velocidades ocorrerá ao longo do eixo x . De acordo com essa nova geometria, a equação 2.21 assume a seguinte forma:

$$\sigma_{xz} = \eta \frac{du_z}{dx} \quad 2.37$$

e dependerá da orientação do diretor \hat{n} . A direção do diretor \hat{n} é especificada pelos ângulos θ e ϕ . Fixando a orientação do diretor através da presença de forças externas, por exemplo campos eletromagnéticos, de acordo com o trabalho M. Miesowicz [12, 34, 38], podemos encontrar três casos limites:

- i) Diretor paralelo ao gradiente de velocidades e perpendicular à direção de escoamento ($\theta = 0^\circ, \phi = 0^\circ$). O coeficiente viscosidade absoluta obtido será η_1 .
- ii) Diretor perpendicular ao gradiente de velocidades e está paralelo à direção de escoamento ($\theta = 0^\circ, \phi = 90^\circ$). O coeficiente viscosidade absoluta obtido será η_2 .
- iii) Diretor perpendicular às direções do gradiente de velocidades e escoamento ($\theta = 90^\circ, \phi = 90^\circ$). O coeficiente viscosidade absoluta obtido será η_3 .

Os três coeficientes obtidos η_1 , η_2 e η_3 são chamados de *Coefficientes de Miesowicz* [12, 34, 38] (figura 2.5).

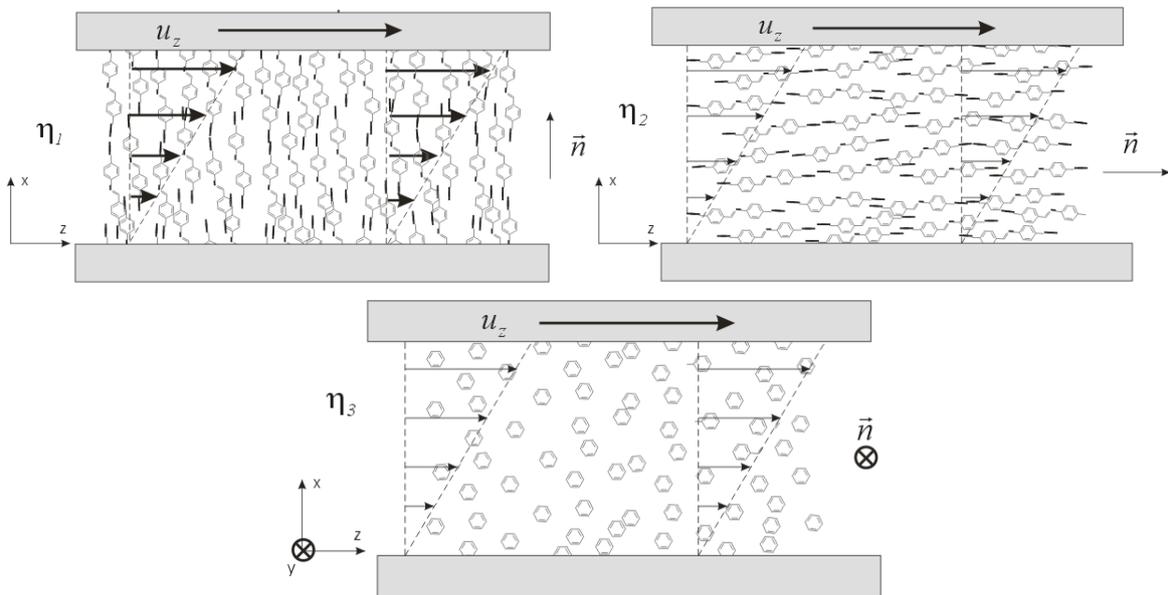


Figura 2.5: Ilustração do comportamento molecular de um cristal líquido nemático com diferentes direções de orientação impostas por um campo elétrico, sendo cisalhado entre duas placas planas e paralelas [34, 38].

Os coeficientes de viscosidade η_1 , η_2 e η_3 obtidos por Miesowicz para o composto termotrópico MBBA, em função da temperatura, são mostrados na figura 2.6 [38]. Observe que os arranjos moleculares produzidos pelas interações eletromagnéticas fazem com que o comportamento da viscosidade em η_3 seja contínuo e muito próximo à viscosidade isotrópica (n_i). No caso de η_1 o comportamento da viscosidade é mais elevado do que η_2 e η_3 .

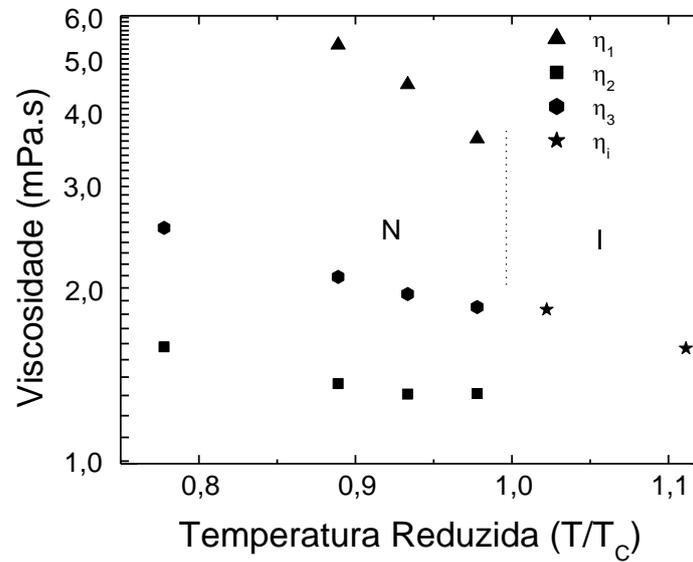


Figura 2.6: Coeficientes de viscosidade de Miesowicz em função da temperatura reduzida. [38].

Exceto na região de transição de fase, o comportamento dos coeficientes η_1 , η_2 e η_3 é decrescente com o aumento da temperatura. Este comportamento está associado ao aumento da energia cinética molecular. Com o aumento da energia cinética, o intervalo de tempo em que às moléculas ficam próximas umas das outras é diminuído, tornando menos efetiva as trocas de momento intermoleculares [12, 34, 38].

2.8 Fundamentos da Imagem Digital

A imagem captada pelo sentido visual humano tem uma ampla aplicação, desde a pintura à engenharia, constituindo-se uma das mais importantes fontes na aquisição de informações sobre o meio em que vivemos. A imagem é formada quando há interação entre raios luminosos e objeto. Parte da energia luminosa deixa o objeto na forma de novos raios de luz, que podem ser captados pelo sistema visual humano ou por outro sistema de captação de imagem.

Assim como acontece com os computadores desde seu advento, o processo de captura e análise das imagens digitais vem experimentando uma significativa evolução. Este salto qualitativo vem de encontro com a demanda, no sentido de que a imagem apresente um elevado padrão de qualidade. Algumas vezes a imagem não apresenta boa qualidade visual para interpretação humana. Esta perda de qualidade pode ocorrer devido a vários fatores, por exemplo, problemas de iluminação da cena no momento de sua aquisição, problemas com os sistemas de captação de imagem e problemas de transporte da imagem. Desta forma torna-se necessário que a imagem passe por algum processo de tratamento, com o objetivo de melhorar a qualidade da informação pictorial, para enfatizar alguma característica de interesse. O Processamento Digital de Imagem (*PDI*) é um dos ramos da computação gráfica responsável por esse processo.

A técnica de microscopia óptica de luz polarizada tem sido aplicada à descrição de texturas, investigação de pontos de transição e identificação de fases [39]. No entanto o fato de que estas atividades são realizadas utilizando somente habilidades humanas torna o processo de análise moroso e relativamente impreciso. De acordo com nossos conhecimentos, o tratamento estatístico de imagens tem sido pouco utilizado no cumprimento de tais exigências.

2.8.1 Cores

Um dos ramos do processamento de imagem está na utilização de cores para exibir e enriquecer uma imagem. A motivação para a utilização de imagens coloridas se encontra no fato de que o olho humano poder discernir milhares de tonalidades e intensidades diferentes. Isto está em forte contraste com a performance relativamente pobre do olho junto aos níveis de cinza, onde somente uma ou duas dúzias de tonalidades são detectáveis em qualquer ponto de uma imagem por um observador.

Em 1666, Sir. Isaac Newton descobriu que, quando um raio de luz solar atravessa um prisma de vidro, apresenta um raio luminoso emergente constituído por um contínuo espectro de cores escaladas, do violeta em uma extremidade, ao vermelho na outra [26]. O

espectro de cores pode ser dividido em seis regiões: violeta, azul, verde, amarelo, laranja e vermelho.

Quando falamos de cor do ponto de vista físico, na realidade estamos falando de Luz. A luz percorre o espaço, ora se comportando como uma onda, ora como uma partícula, isso caracteriza a natureza dual da luz. Nesta seção iremos abordar somente o comportamento ondulatório da luz. Dentro deste contexto, a luz é uma radiação eletromagnética que possui uma certa energia para cada comprimento de onda. A figura a seguir mostra algumas regiões conhecidas e utilizadas pelo sistema visual humano.

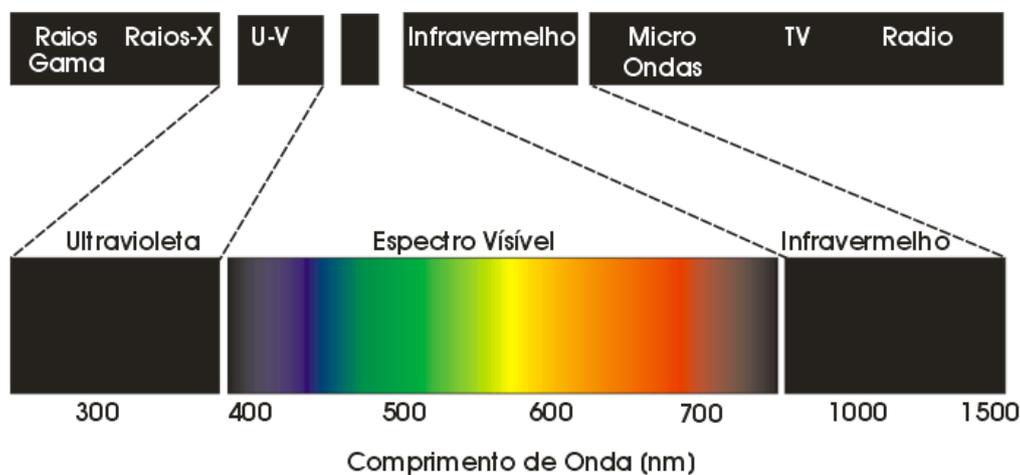


Figura 2.7: Espectro de frequências utilizado pelo sistema visual humano.

Apesar do que foi discutido logo acima, a definição de cor vai mais além, e envolve diversas características perceptuais da espécie humana. Até porque já é conhecido que cada espécie possui uma percepção de cor diferente. Conseqüentemente precisamos entender um pouco mais sobre como o olho humano percebe cor e envia essa informação para o cérebro.

As cores são detectadas pelo sistema através de um número pequeno e finito de sensores, que são responsáveis por captar uma parte do espectro - isso é possível pelo fato de que o olho humano percebe um determinado conjunto de cores como sendo a mesma cor. Esse fenômeno é chamado de *metamerismo* [40]. No olho humano existem dois tipos de sensores de luz, os cones e os bastonetes (figura 2.8). O número de cones em cada olho varia entre 6 milhões a 7 milhões. Eles estão localizados principalmente na porção central da retina,

chamada de fóvea e são altamente sensíveis à cor. Os olhos humanos podem analisar finos detalhes com os cones, principalmente, porque cada um está conectado a uma própria terminação nervosa. Músculos controlam a rotação do olho humano até que a imagem de um objeto de interesse esteja formada na fóvea. A visão cônica é conhecida como *fotópica* ou visão brilho-luz. Os bastonetes são sensíveis a todos os comprimentos de onda do espectro visível, ponderada mente, possuem melhor resposta à luz (visão noturna), mas não são capazes de distinguir cor. Já os cones são menos sensíveis à luz (visão direta), mas permitem a distinção de cores por, na realidade, existirem três tipos de cones, com sensibilidade máxima a comprimentos de onda próximos a 450nm, 550nm, e 600nm. Isso caracteriza o processo de discriminação de cor do olho, chamado de *tricromacidade*. Dentro deste contexto, tanto cones quanto bastonetes permitem com que o olho perceba luz entre aproximadamente 380nm e 780nm. Luz de 380nm até 500nm é percebido como azul, de 500nm a 600nm verde, e de 600nm a 780nm vermelho [40].

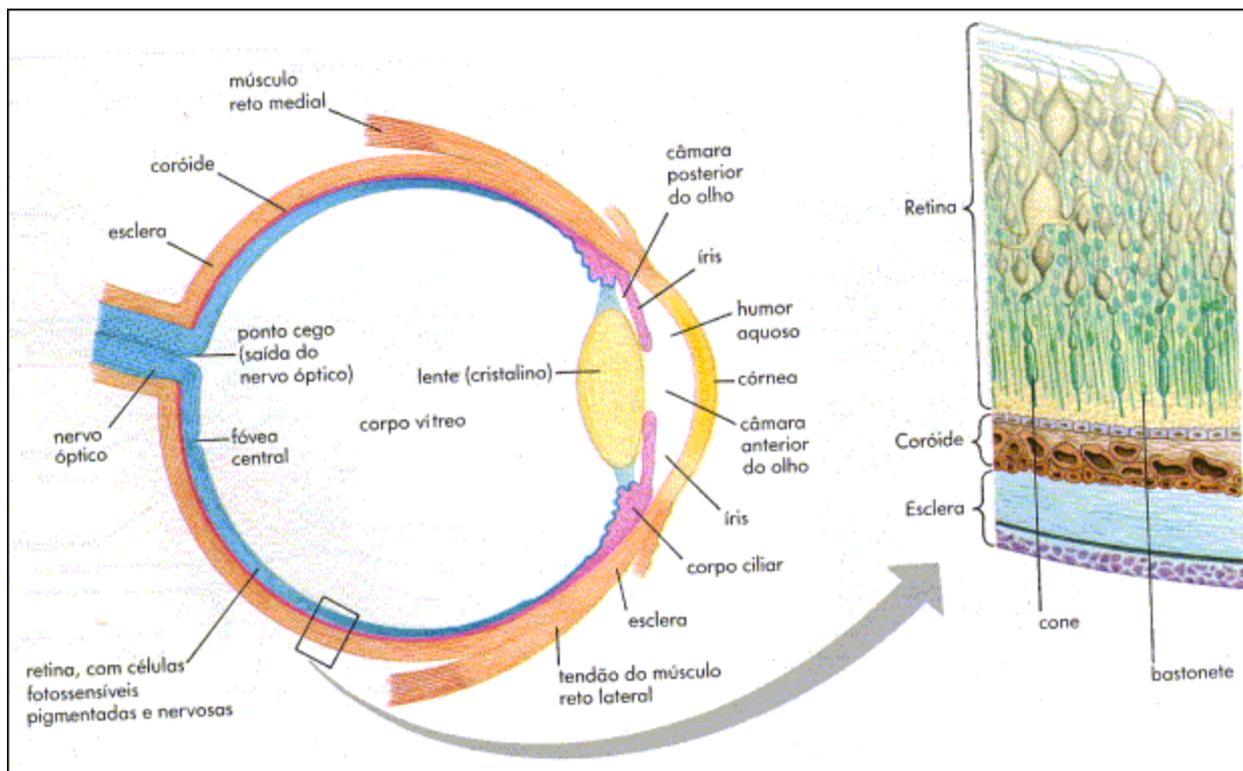


Figura 2.8: Sistema visual humano.

Portanto existem duas classes de sensores, uma que percebe a intensidade da luz e outra que percebe as diferenças de cor. E é assim que a informação de cor é enviada para o

cérebro, em dois canais. Essa decomposição tem o nome de *luminância-crominância* e é usada em muitas representações de cor.

2.8.2 Adaptação de Brilho e Discriminação

Enquanto um filme fotográfico possui um único nível de sensibilidade, a retina pode adaptar sua sensibilidade em uma vasta gama, por meio de adaptações químicas em seus receptores - os bastonetes são especializados para baixas intensidades luminosas (visão escotópica) e os cones para altas intensidades (visão fotocópica). A retina pode também se adaptar a variações locais que ocorrem numa imagem, mudando o limiar de sensibilidade de células receptoras individuais. Já um filme não tem essa flexibilidade.

O domínio dos níveis de intensidade luminosa na qual o sistema visual humano pode se adaptar é enorme, variando a partir do limiar escotópico (*scotopic threshold*) até o limite ofuscante (*glare limit*). Diversas evidências experimentais [40] indicam que o brilho subjetivo (isto é, brilho percebido pelo sistema visual humano) é uma função logarítmica da intensidade de luz incidente ao olho.

No caso de uma cena complexa o sistema visual não se adapta a um simples nível de intensidade. No entanto ele se adapta a um nível médio que depende das propriedades da cena. Como o olho vagueia em torno da cena, o nível de adaptação instantâneo flutua em torno desta média. O resultado é que o olho pode detectar somente uma ou duas dúzias de níveis de intensidade de cor diferentes. Isto não implica, entretanto, que uma imagem necessite somente ser mostrada em duas dúzias de níveis de intensidade para alcançar resultados visuais satisfatórios. O estreito domínio de discriminação “trilha” o nível de adaptação com as últimas mudanças em ordem para acomodar diferentes níveis de intensidades seguindo o movimento do olho em torno da cena. Isto permite um domínio maior de intensidade global de discriminação. De modo a obter uma visualização suave para o olho, para uma grande classe de tipos de imagem, normalmente são necessários mais de 100 níveis de intensidade.

2.8.3 Processos de Formação e Padronização de Cor

Devido à estrutura do olho humano, todas as cores são vistas como combinações variáveis de três, então chamadas cores primárias: vermelho (*Red*), verde (*Green*) e azul (*Blue*). Com o propósito de padronização, o CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage* – Comissão internacional de Iluminação) designou em 1931 os seguintes valores específicos de comprimento de onda para as três cores primárias: azul = 435,8 nm, verde 546,1 nm e vermelho 700 nm. Este padrão é conhecido como padrão de cores RGB [40].

As cores do padrão RGB em geral podem ser classificadas em três grandes grupos: *aditivos*, *subtrativos* e por *pigmentação*. No processo aditivo os raios de luz são combinados para formar um novo raio. No processo subtrativo um raio de luz passa por um filtro que elimina alguns comprimentos de onda, resultando numa nova cor. No processo por pigmentação a luz passa por diversos eventos, sendo refletida, transmitida e absorvida, o resultado dessa interação é a nova cor.

As cores primárias quando somadas produzem as cores secundárias de luz – *magenta* (vermelho + azul), *ciano* (verde + azul) e *amarelo* (vermelho + verde). Misturando as três primárias, ou uma secundária com sua cor primária oposta, nas proporções de intensidade corretas obtemos o branco (figura 2.9-a).

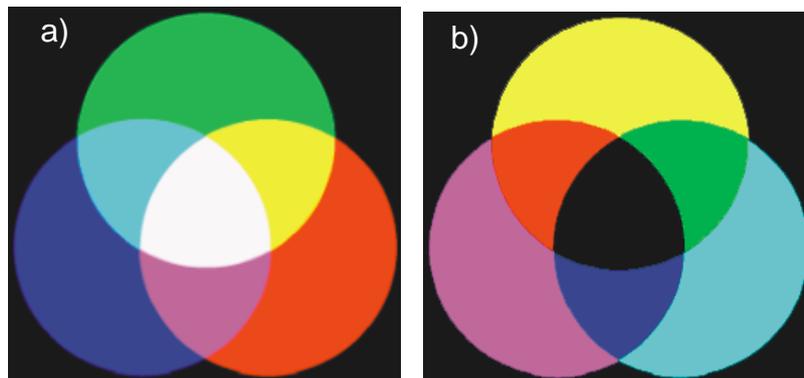


Figura 2.9: a) As três cores primárias de luz e suas combinações para produzir as cores secundárias; b) as três cores primárias de pigmentação e suas combinações para produzir as cores secundárias.

É importante diferenciar entre as cores primárias de luz das cores primárias de pigmentos e corantes. Neste caso, uma cor primária é definida como uma que subtrai ou absorve uma cor primária de luz e reflete ou transmite as outras duas. Desta maneira as cores primárias de pigmentação são magenta, ciano e amarelo, enquanto que suas secundárias são o vermelho, verde e azul (figura 2.9-b). É importante notar que através da combinação apropriada das três primárias de pigmentação, ou uma secundária com sua primária oposta, obtemos o preto.

2.8.4 O Processo de Codificação.

Antes de introduzir o conceito de imagem digital é muito importante falar sobre funções contínuas e funções discretas. Podemos pensar em uma função contínua como uma corda

sem emendas que se estende indefinidamente, e por mais que se corte essa corda, está por sua vez, sempre poderá ser cortada em pedaços de comprimento cada vez menor (ou seja infinitesimal). Matematicamente estamos falando de uma função real definida na curva inteira toda (em \mathcal{R}), onde para cada valor de x fornecido, sempre existe um único valor de $f(x)$ obtido, como mostra a figura 2.10.

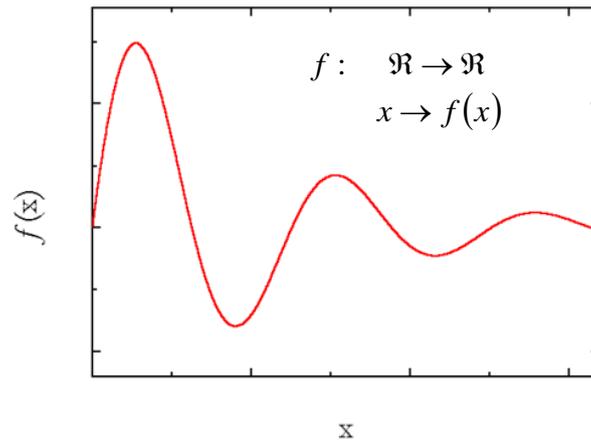


Figura 2.10 – Ilustração representativa de uma função contínua.

O computador só é capaz de armazenar bits, cujo valor pode ser 0 ou 1. A junção de 8 bits formam uma palavra chamada de byte. Neste caso, um byte pode então assumir $2^8 = 256$ valores diferentes, variando de 0 a 255. Quando falamos de sistemas operacionais de 16 bits e 32 bits, estamos falando da maior palavra que estes sistemas podem processar de uma vez, por isso, sistemas de 32 bits são mais eficientes que os de 16. Desta forma, o computador trabalha sempre com números inteiros ou, na melhor das hipóteses, com uma aproximação de um número real, chamada de ponto flutuante (isso porque a quantidade de bits dedicados para as casas decimais é flexível de acordo com o número). Por consequência, não é possível representar uma função contínua no computador. Podemos apenas simula-la.

O processo para trazer uma função contínua para o computador se dá de forma discreta, isto é, tomando valores pontuais ao longo de x e guardando o valor de $f(x)$ correspondente (digitalização). O processo de discretização do eixo x (o domínio) é chamado de amostragem, o do eixo $f(x)$ (o contradomínio), é chamado de quantização (figura 2.11).

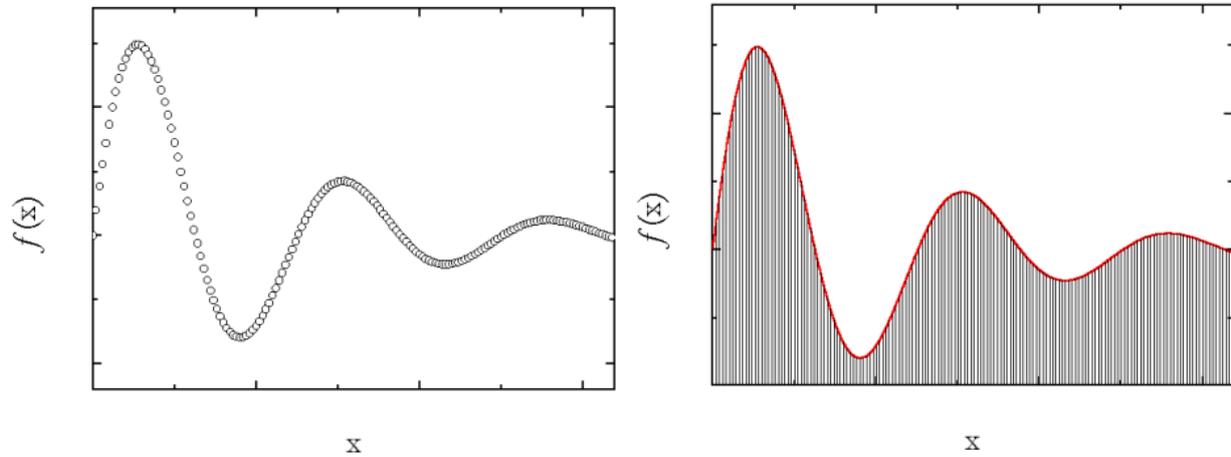


Figura 2.11 – Ilustração representativa do processo de discretização de uma função contínua.

A imagem capturada em um filme fotográfico representa bem a imagem real que queremos transportar para o computador. Repare que o filme define um plano limitado por um retângulo, onde cada posição nesse plano contém a informação de cor relativa àquela posição, ou seja, a imagem neste caso é um sinal de cor $2D$ contínuo, onde o domínio é o plano e o contradomínio é o espaço de cor, ou seja

$$f(x, y) = b(x, y) / x \in [0, X] \text{ e } y \in [0, Y] \tag{2.38}$$

onde b representa uma intensidade de cor; x e y são números reais, limitados ao intervalo de 0 a X , e de 0 a Y , respectivamente (figura 2.12).

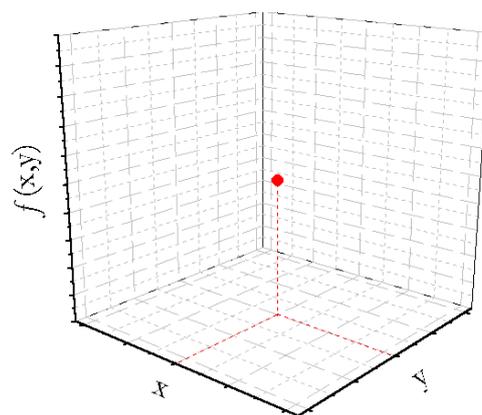


Figura 2.12 – Ilustração representativa do processo de discretização de um ponto de uma imagem. As coordenadas x e y , fornecem a posição e $f(x,y)$, a intensidade de cor.

A imagem digital é obtida a partir de uma amostragem e de uma quantização dessa função, como já foi visto, e pode ser representada pela mesma função, só que neste caso, x e y são números inteiros. Uma vez amostrado o plano, temos uma matriz de valores que representam a imagem (figura 2.13). Cada elemento dessa matriz é chamado de *pixel* [40].

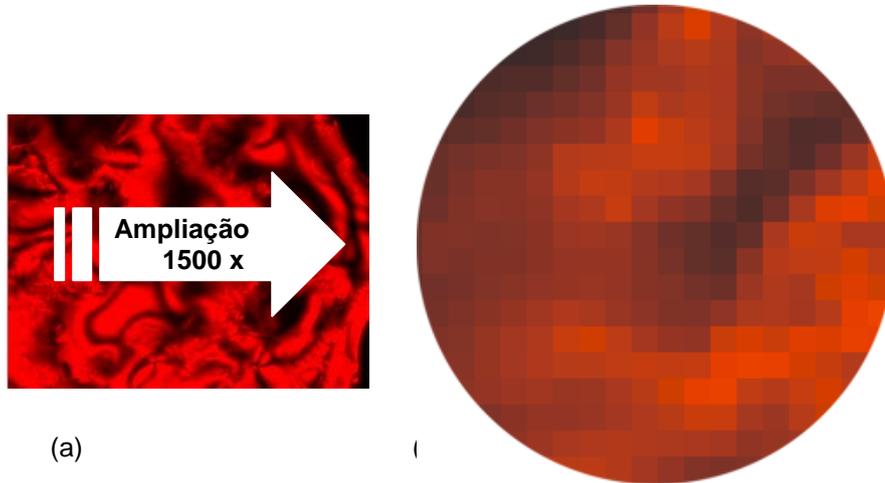


Figura 2.13 – Imagem digital monocromática; (a) imagem em tamanho natural; (b) uma pequena área ampliada em $1500\times$, mostrando seus pixels.

O número de pixels com N de tonalidade cor b pode ser representado em um histograma, transformando deste modo a informação bidimensional em uma descrição unidimensional como mostra a figura 2.14.

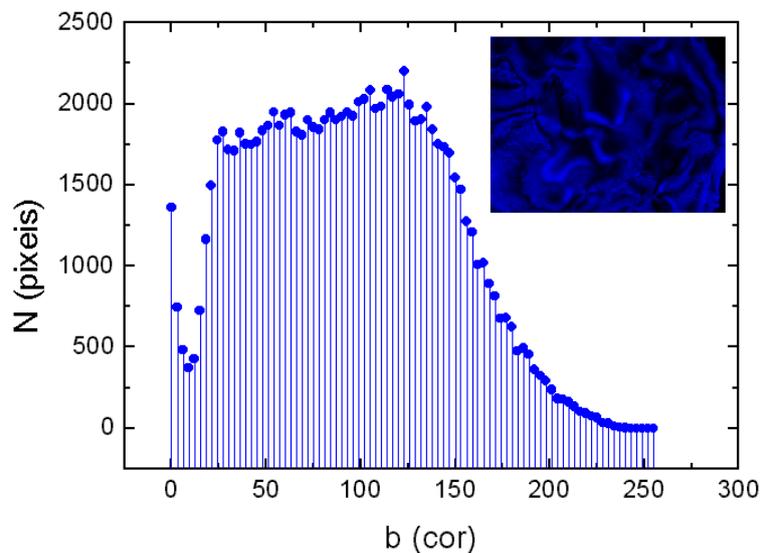


Figura 2.14: Histograma característico de uma imagem monocromática.

2.8.5 Armazenamento de Imagens Digitais

Existem diversos mecanismos de captura de imagens. Os mais conhecidos são o scanner e a câmera digital. O scanner dispõe de uma fonte de luz em forma de uma linha que varre a imagem impressa e mede a quantidade de luz refletida ou transmitida em cada ponto. A luz captada é convertida em um sinal elétrico (sinal analógico) através de um conjunto de fotodetectores que também formam uma linha. O sinal analógico é finalmente digitalizado por um circuito digitalizador de sinal de vídeo¹ e enviado ao computador. As câmeras digitais usam um dispositivo chamado CCD (*Charge Coupled Device*), composto por uma grade de semicondutores que convertem luz em eletricidade. Assim como no caso dos scanners, o sinal analógico é convertido em digital pelo circuito digitalizador descrito acima, que pode estar acoplado a câmera ou ao computador. Alcançam resoluções de 640x480 até milhares de pixels. Os “*Line Scan CCDs*” são usados para altas resoluções, com alta linearidade, alta banda dinâmica e possuem uma ótima qualidade. O padrão de cor utilizado é o RGB.

Após a captura feita, as imagens digitais são armazenadas no formato de um dispositivo independente *bitmap* (arquivo DIB). Este dispositivo permite ao operacional (Windows) mostrar o *bitmap* em qualquer dispositivo de exposição em um formato que independe do método utilizado para representar cor. A extensão padrão do nome de um arquivo DIB é “.BMP”.

De forma simplificada um bitmap é composto por uma matriz de pixels, onde cada elemento é formado por um bit (ou um conjunto de bits) que representam o valor da cor naquela posição. Quanto maior o número de pixels, maior o tamanho da imagem na memória. O tamanho de um pixel depende do sistema de cor e do número de bits usado para representar cada componente. Se a imagem é monocromática terá apenas 1 componente, se for colorida no sistema RGB, terá 3 componentes, e assim por diante (figura 2.15). Cada componente será quantizada por um determinado número de bits. Em geral usam-se apenas 8. Quando falamos de 8 bits, falamos de 2^8 (256) possibilidades de valores diferentes para cada componente. Assim, se são 3 componentes temos $2^8 \times 2^8 \times 2^8 = 2^{24}$ (também chamada de resolução de cor True Color), totalizando aproximadamente 16 milhões de cores possíveis. É claro que imagem alguma usa toda as cores disponíveis ao mesmo tempo.

¹ O digitalizador de sinal de vídeo é um dispositivo eletrônico que converte os sinais analógicos disponíveis na saída de uma câmera ou vídeo cassete comum em informação digital

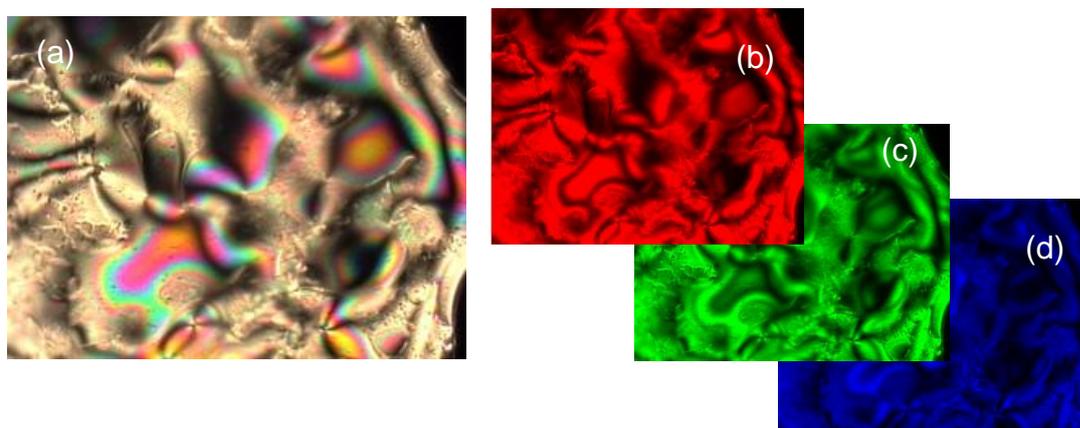


Figura 2.15: a) Imagem digitalizada no padrão de cores RGB – 24bits; b) componente vermelho 8bits; c) componente verde 8bits; d) componente azul 8bits.

2.8.6 Resolução Espacial

Após ser digitalizada uma imagem assume um tamanho adimensional, em pixels. Entretanto, conhecendo a razão entre o número de pixels obtido e o tamanho da imagem real no filme ou equivalente, é possível obter uma medida de qualidade da amostragem. Este procedimento é denominado de Resolução. Em geral, ela é medida em pontos por polegada ou DPI (*Dots Per Inch*), em pontos por centímetro ou DPC, ou ainda em qualquer outra unidade equivalente. Ou seja:

$$\text{N}^\circ \text{ de pixels} = \text{Resolução} \times \text{Tamanho Real}$$

Como a distribuição espacial dos pixels de uma imagem ocorre em duas dimensões, podemos definir duas resoluções: uma horizontal e uma vertical. Quando nenhuma informação é dita a respeito, significa que ambas as resoluções são iguais e a imagem é quadrada, do contrário serão necessários dois valores e a imagem assumirá uma configuração retangular.

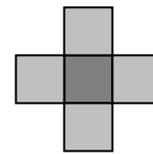
Outro parâmetro importante relacionado à distribuição espacial da imagem é a escala. Ela se faz necessária na realização de medidas sobre os objetos contidos na imagem, e pode ser definida matematicamente de forma idêntica à resolução, entretanto, as unidades de medida serão as mais variadas possíveis. Caso a escala não seja conhecida, ela pode ser obtida calculando-se a médias das razões entre algumas distâncias reais medidas na imagem digital e o número de pixels correspondente.

2.8.7 Vizinhaça de um Pixel

Essencialmente a maioria dos processos de análise de imagens digitais, baseia-se na comparação da cor de um determinado pixel com sua vizinhaça. O mais famoso software de reconhecimento de impressões digitais, por exemplo, baseia-se na comparação de padrões que são reconhecidos pelo computador como sendo um conjunto de pixels que possuem aproximadamente a mesma cor, agrupados de uma determinada maneira.

Um pixel p com coordenadas (x, y) tem quatro vizinhos horizontais e verticais cujas coordenadas são dadas por:

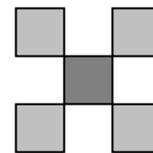
$$(x+1, y), (x-1, y), (x, y+1), (x, y-1)$$



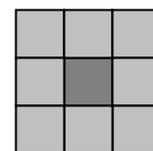
Este conjunto de pixels, chamado de *4-vizinhos* de p , será denotado por $N_4(p)$ [40]. Note que cada um destes pixels está a uma unidade de distância de (x, y) e também que cada um dos vizinhos de p estarão fora da imagem digital se (x, y) estiver na borda da imagem.

Os quatro vizinhos diagonais de p possuem coordenadas

$$(x+1, y+1), (x+1, y-1), (x-1, y+1), (x-1, y-1)$$



e serão denotados por $N_D(p)$. Estes pontos juntos com os *4-vizinhos* definidos acima, em geral, são chamados de *8-vizinhos* de p , são denotados por $N_8(p)$. Como antes, alguns dos pontos em $N_D(p)$ e $N_8(p)$ estarão fora da imagem se (x, y) estiver na borda da imagem.



2.8.8 Conectividade

A conectividade entre pixels é um importante conceito utilizado para estabelecer limites de objetos e componentes de regiões em uma imagem monocromática [41]. Para estabelecer se

dois pixels estão conectados devemos determinar se eles são adjacentes em algum sentido e se seus níveis de cor satisfazem algum critério especificado de similaridade.

Tomando V como sendo um conjunto composto por diferentes tonalidades de uma determinada cor monocromática (um conjunto formado por 255 tons de azul por exemplo). A partir do que foi exposto na seção 2.8.7, podemos então considerar três tipos de conectividades:

a) 4-conectividade. Dois pixels p e q com cores de V são 4-conectados se q está no conjunto $N_4(p)$.

b) 8-conectividade. Dois pixels p e q com cores de V são 8-conectados se q está no conjunto $N_8(p)$.

c) m-conectividade (conectividade misturada). Dois pixels p e q com cores de V estarão m-conectados se:

- (i) q está em $N_4(p)$, ou
- (ii) q está em $N_D(p)$ e o conjunto $N_4(p) \cap N_4(q)$ estiver vazio. (Este é o conjunto dos pixels que são 4-vizinhos p e q simultaneamente cujos valores são de V).

A m-conectividade é uma modificação da 8-conectividade e é introduzida para eliminar a conexão múltipla de trajetos que freqüentemente se formam quando 8-conectividade é usada [42]. Por exemplo, considere o agrupamento de pixels mostrado na figura 2.16-a. Assumindo $V = \{1, 2\}$, os trajetos entre os 8-vizinhos do pixel com valor 2 são mostrados através de linhas pontilhadas na figura 2.16-b.

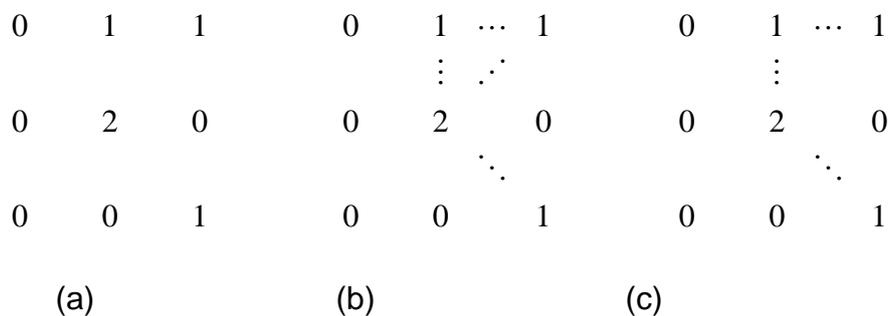


Figura 2.16: Conectividade entre os pixels; a) agrupamento de pixels formados por $V = \{1, 2\}$; b) os trajetos de conexão entre os 8-vizinhos do pixel com valor 2 obtidos através da 8-conectividade; c) os trajetos de conexão entre os 8-vizinhos do pixel com valor 2 obtidos através da m-conectividade .

Um pixel p está adjacente ao pixel q se eles estiverem conectados. Podemos definir 4-, 8-, ou m -adjacência, dependendo do tipo de conectividade que for especificada. Dois subconjuntos imagem S_1 e S_2 serão adjacentes se alguns pixels de S_1 estiverem adjacentes a alguns pixels de S_2 . Uma trajetória do pixel p com coordenadas (x, y) ao pixel q com coordenadas (s, t) é uma seqüência de pixels distintos com coordenadas $(x_0, y_0), (x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)$, onde $(x_0, y_0) = (x, y)$, $(x_n, y_n) = (s, t)$ e (x_i, y_i) são adjacentes a (x_{i-1}, y_{i-1}) onde $1 \leq i \leq n$, e n é o comprimento da trajetória. Podemos definir 4-, 8-, ou m -trajetórias, dependendo do tipo de adjacência utilizada [40].

Se p e q são pixels de um subconjunto imagem S então p estará conectado a q em S se existir uma trajetória de p a q constituída inteiramente de pixels em S . Para qualquer pixel p em S , o conjunto de pixels em S que estão conectados a p são chamados de componente conectada de S . Segue-se então que quaisquer dois pixels de uma componente conectada são conectados a outra, e que as componentes conectadas distintas são desconexas.

2.8.9 Medição de Distâncias

Dados pixels p, q , e z , com coordenadas $(x, y), (s, t)$ e (u, v) respectivamente, chamamos de D a função distância ou métrica se:

$$(a) \quad D(p, q) \geq 0 \quad (D(p, q) = 0 \text{ se } p = q),$$

$$(b) \quad D(p, q) = D(q, p),$$

$$(c) \quad D(p, z) \leq D(p, q) + D(q, z).$$

A distância Euclidiana (D_e) entre p e q é definida como

$$D_e(p, q) = \left[(x - s)^2 + (y - t)^2 \right]^{1/2} \quad 2.39$$

Para esta medida de distância, os pixels que possuem uma distância em relação a (x, y) menor ou igual a algum valor de r são pontos contidos em um disco de raio r centrado em (x, y) .

A distância D_4 (também conhecida como distância de sitio em bloco) entre p e q e é definida como sendo:

$$D_4(p, q) = |x - s| + |y - t|. \quad 2.40$$

Neste caso os pixels que possuem uma distância D_4 em relação a (x, y) menor ou igual a algum valor r formam um diamante centrado em (x, y) . Por exemplo, os pixels com distância $D_4 \leq 2$ de (x, y) (ponto central) formão os seguintes contornos de distância constante:

$$\begin{array}{ccccc} & & 2 & & \\ & & 2 & 1 & 2 \\ 2 & 1 & 0 & 1 & 2 \\ & & 2 & 1 & 2 \\ & & 2 & & \end{array}$$

Podemos notar que os pixels com $D_4 = 1$ são os 4-vizinhos de (x, y) .

A distância D_8 (também chamada de distância de tabuleiro de xadrez) entre p e q é definida como

$$D_8(p, q) = \max(|x - s|, |y - t|) \tag{2.41}$$

Neste caso os pixels com distância D_8 em relação à (x, y) menor ou igual a algum valor de r formam um quadrado centrado em (x, y) . Por exemplo, os pixels com distância $D_8 \leq 2$ de (x, y) (ponto central) formam os seguintes contornos de distância constante:

$$\begin{array}{ccccc} 2 & 2 & 2 & 2 & 2 \\ 2 & 1 & 1 & 1 & 2 \\ 2 & 1 & 0 & 1 & 2 \\ 2 & 1 & 1 & 1 & 2 \\ 2 & 2 & 2 & 2 & 2 \end{array}$$

Podemos notar que os pixels com $D_8 = 1$ são os 8-vizinhos de (x, y) .

Também é interessante notar que a distância D_4 entre dois pontos p e q é igual ao comprimento do 4-trajeto mais curto entre esses pontos. Comentários similares são aplicados a distância D_8 . De fato, podemos considerar ambas as distâncias D_4 e D_8 entre p e q sem distinção de existir ou não um trajeto conectado entre eles, então as definições dessas distâncias envolvem somente as coordenadas destes pontos. Ao tratarmos da m-conectividade, entretanto, o valor da distância (comprimento do trajeto) entre dois pixels depende dos valores dos pixels ao longo do trajeto, assim como de seus vizinhos. Por

exemplo, considere a seguinte distribuição de pixels, onde está sendo assumido que p , p_2 e p_4 possuem o valor 1 e p_1 e p_3 possui um dos valores 0 ou 1:

$$\begin{matrix} & p_3 & p_4 \\ p_1 & p_2 & \\ p & & \end{matrix}$$

Se permitirmos somente conectividade de pixels de valor 1, e p_1 e p_3 receberem valor 0, então a distância m entre p e p_4 é 2. Se no entanto p_1 ou p_3 possuírem valor 1, a distância é 3. Se ambos p_1 e p_3 forem 1, a distância é 4.

2.8.10 Momentos Estatísticos

Sendo $b(x, y)$ definido como a tonalidade de uma determinada cor monocromática na posição (x, y) de uma imagem contínua, plana e retangular, podemos calcular o valor da tonalidade média (M_0) dessa cor através da integral de superfície:

$$M_0 = \frac{1}{l_x l_y} \int_0^{l_x} \int_0^{l_y} b(x, y) dx dy, \tag{2.42}$$

onde l_x e l_y são as dimensões retangulares da imagem.

Do mesmo modo é possível calcular os momentos estatísticos de ordem k (M_k) de uma imagem contínua através da expressão:

$$M_k = \frac{1}{l_x l_y} \int_0^{l_x} \int_0^{l_y} [b(x, y) - M_0^{Cor}]^k dx dy \tag{2.43}$$

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

Podemos também definir o valor médio ($M_0^i(x, y)$) e os momentos de ordem k ($M_k^i(x, y)$) linear para uma dada direção (i), a partir de um ponto arbitrário $P(x, y)$ até a fronteira da imagem (momentos direcionais) através das integrais de linha:

$$M_0^i(x, y) = \frac{1}{l_{0i}} \int_0^{l_{0i}} b(x + r \sin \theta_i, y + r \cos \theta_i) dr \quad 2.44$$

$$M_k^i(x, y) = \frac{1}{l_{ki}} \int_0^{l_{ki}} [b(x + r \sin \theta_i, y + r \cos \theta_i) - M_0^i(x, y)]^k dr, \quad 2.45$$

onde k é a ordem do momento, r é a distância radial a partir de um ponto arbitrário $P(x, y)$ de tonalidade $b(x, y)$, θ_i é o ângulo formado pela i -direção com o eixo y (figura 2.17) e l_{0i} e l_{ki} são os comprimentos das linhas onde se calculam o valor médio e o momento estatístico respectivamente¹.

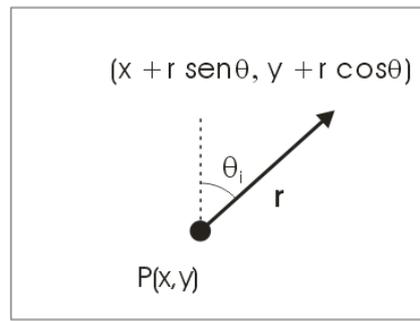


Figura 2.17: Linha onde se calcula o valor médio e o momento estatístico para uma dada i -direção.

É importante mencionar que as definições de M_0 e M_k , da forma como estão representadas, se aplicam somente para imagens contínuas. Dentro deste contexto, para que possamos calcular M_0 e M_k para as imagens digitalizadas (com $l_x \times l_y$ pixels) devemos discretizar as equações 2.42 e 2.43, de forma que elas possam ser reescritas como:

$$M_0 = \frac{I}{l_x l_y} \sum_{x=1}^{l_x} \sum_{y=1}^{l_y} b(x, y) \quad 2.46$$

$$M_k = \frac{I}{l_x l_y} \sum_{x=1}^{l_x} \sum_{y=1}^{l_y} [b(x, y) - M_0^{Cor}]^k \quad 2.47$$

De maneira análoga podemos discretizar 2.44 e 2.45 para 8 direções a partir de $P(x, y)$:

¹ Uma vez que para um dado dispositivo de captura, o tamanho de um pixel não muda e que o comprimento destas linhas é diretamente proporcional ao número de pixels que formam a mesma, é importante ressaltar que computacionalmente l_0^i e l_k^i são medidos em número de pixels.

$$M_0^i(x, y) = \frac{1}{l_{0i}} \sum_{j=1}^{l_{0i}} b(x + \Delta x_i, y + \Delta y_i) \cdot \Delta r_i \quad 2.48$$

$$M_k^i(x, y) = \frac{1}{l_{ki}} \sum_{j=1}^{l_{ki}} [b(x + \Delta x_i, y + \Delta y_i) - M_0^i]^k \cdot \Delta r_i \quad 2.49$$

onde Δx_i , Δy_i e Δr_i dependem da direção i :

$$\begin{array}{llll} i = 0 & (\theta = 0^\circ) & \rightarrow & \Delta x_i = +j \quad \Delta y_i = 0 \quad \Delta r_i = 1 \\ i = 1 & (\theta = 45^\circ) & \rightarrow & \Delta x_i = +j \quad \Delta y_i = +j \quad \Delta r_i = \sqrt{2} \\ i = 2 & (\theta = 90^\circ) & \rightarrow & \Delta x_i = 0 \quad \Delta y_i = +j \quad \Delta r_i = 1 \\ i = 3 & (\theta = 135^\circ) & \rightarrow & \Delta x_i = -j \quad \Delta y_i = +j \quad \Delta r_i = \sqrt{2} \\ i = 4 & (\theta = 180^\circ) & \rightarrow & \Delta x_i = -j \quad \Delta y_i = 0 \quad \Delta r_i = 1 \\ i = 5 & (\theta = 225^\circ) & \rightarrow & \Delta x_i = -j \quad \Delta y_i = -j \quad \Delta r_i = \sqrt{2} \\ i = 6 & (\theta = 270^\circ) & \rightarrow & \Delta x_i = 0 \quad \Delta y_i = -j \quad \Delta r_i = 1 \\ i = 7 & (\theta = 315^\circ) & \rightarrow & \Delta x_i = +j \quad \Delta y_i = -j \quad \Delta r_i = \sqrt{2} \end{array}$$

2.8.11 Comprimentos de Coerência

Ao utilizar as equações 2.48 e 2.49 para calcular os momentos estatísticos de um conjunto sucessivo de imagens (texturas), pequenas mudanças no padrão de forma dos objetos contidos ao longo da cena podem passar despercebidos, pois $M_0^i(x, y)$ e $M_k^i(x, y)$ são calculados a partir de linhas que vão de um ponto $P(x, y)$ até a fronteira da imagem, para uma dada direção, não levando em consideração os desníveis de cor encontrados.

Para tornar o cálculo de $M_0^i(x, y)$ e $M_k^i(x, y)$ mais eficiente com relação às suaves mudanças na forma dos objetos ao longo de uma determinada cena, podemos modificar o processo de cálculo anterior adotando um nível de confiança $\delta = 5\%$. Dentro deste contexto os comprimentos l_{0i} e l_{ki} deixam de ser as distâncias do ponto $P(x, y)$ (medidas em número de pixels alinhados em uma dada direção variando) até a fronteira da imagem, e passam a ser as distâncias na qual os valores dos momentos direcionais $M_0^i(x, y)$ e $M_k^i(x, y)$ saturam, dentro de um nível limite δ - figura 2.18, satisfazendo a relação:

$$|M_k^i(x, y) - M_0^i(x, y)| \leq \delta M_0^i(x, y). \quad 2.50$$

Reescrevendo as equações 2.48 e 2.49 de forma a contemplar o nível de confiança δ :

$$M_0^\delta(x, y) = \frac{I}{l_{0i\delta}} \sum_{j=1}^{l_{0i\delta}} b(x + \Delta x_i, y + \Delta y_i) \cdot \Delta r_i, \quad 2.51$$

$$M_k^\delta(x, y) = \frac{I}{l_{ki\delta}} \sum_{j=1}^{l_{ki\delta}} [b(x + \Delta x_i, y + \Delta y_i) - M_0^{i,\delta}]^k \cdot \Delta r_i, \quad 2.52$$

obtemos os momentos direcionais da imagem calculados a partir dos comprimentos de coerência (vetores de coerência).

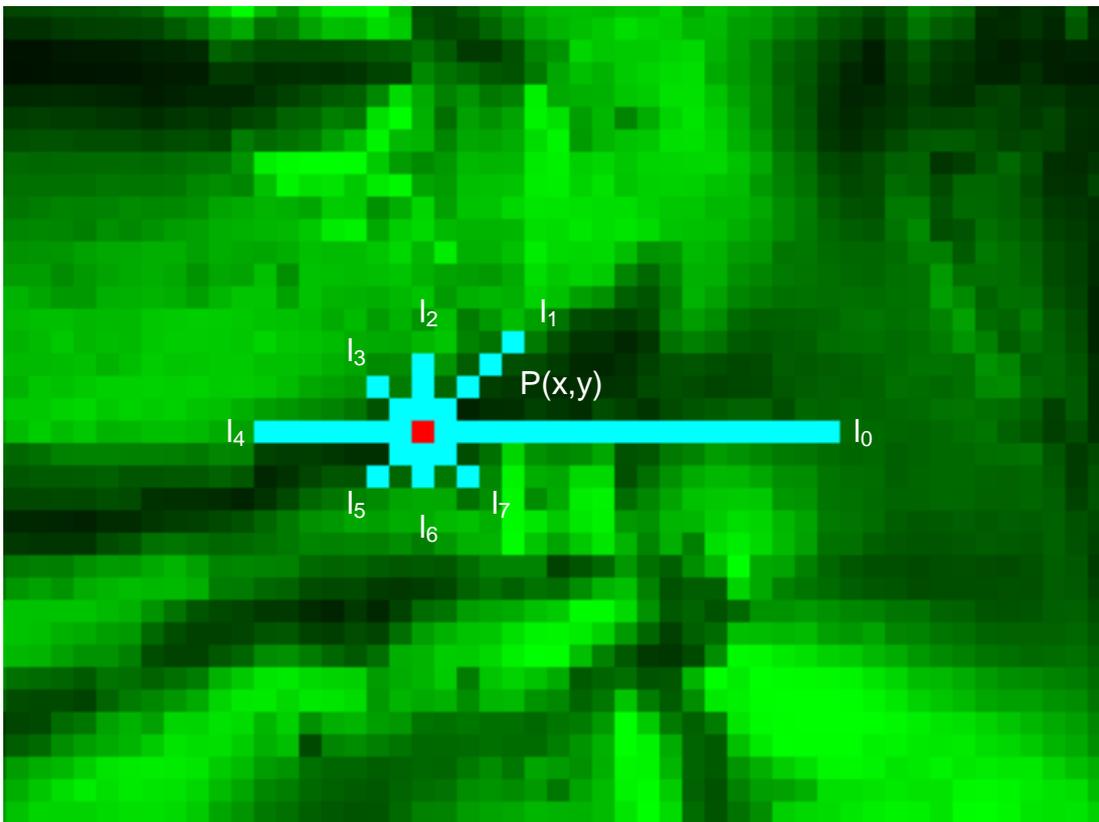


Figura 2.18: Os oito comprimentos de coerência locais obtidos a partir de um ponto $P(x,y)$ de uma imagem digital.

Se a cena analisada for estritamente homogênea, então o comprimento de coerência médio coincidirá com os comprimentos de coerência local em cada ponto da imagem. Por outro lado, se o quadro da imagem for completamente não homogêneo – como em uma imagem abstrata – os comprimentos de coerência local serão muito dispersos em torno de suas médias. Assim, os comprimentos de coerência nos permitem determinar a anisotropia média das imagens.



PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O uso de métodos experimentais no estudo de um determinado sistema constitui uma etapa importante em qualquer processo de pesquisa científica. Para que tenham validade, os resultados experimentais devem ser precisos e reprodutíveis. A precisão está relacionada com as técnicas utilizadas nas medidas e a reprodutibilidade depende basicamente, da condição em que o experimento foi realizado. Particularmente no caso dos cristais líquidos, a reprodutibilidade dos experimentos pode ser afetada pela qualidade dos componentes utilizados na preparação da mistura que dá origem à mesofase. Esta parte do trabalho está relacionada com o que foi exposto acima, ou seja, com os métodos que empregamos para analisar as mesofases termotrópicas e liotrópicas discutidas neste trabalho.

3.1 Microscopia Óptica de Luz Polarizada

Ao contrário de um líquido homogêneo transparente e isotrópico, quando uma fina camada de cristal líquido é observada entre polarizadores cruzados, exibe imagens com padrões variados de cores e formas (defeitos). Os defeitos que aparecem na figura 3.1 são interpretados como domínios cujas moléculas encontram-se aleatoriamente orientadas. Suas cores brilhantes surgem devido a sucessivas reflexões sofridas pelas componentes ordinárias e extraordinárias da componente refratada de um determinado feixe de luz polarizada. Neste caso, as várias frentes de onda emergem em fase somando-se construtivamente em diferentes direções, onde o comprimento de onda pode variar por todo o espectro da luz visível [12].

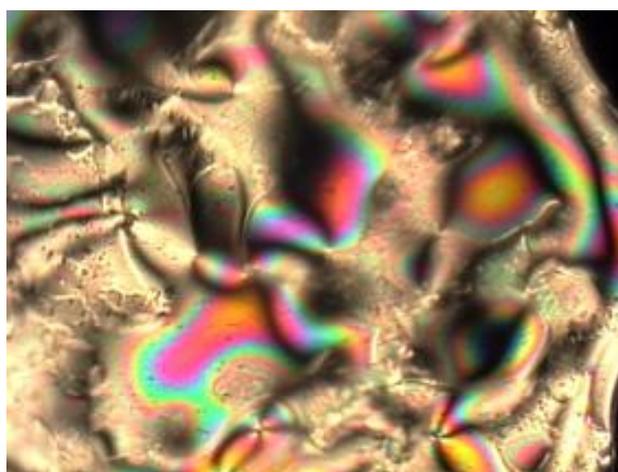


Figura 3.1 – Textura exibida por uma fina camada de um cristal líquido nemático observado entre polarizadores cruzados. Ampliação 50x.

O formato destes padrões depende de muitos parâmetros, tais como: espessura das amostras, viscosidade, temperatura, ação de campos externos, etc. Em geral, em uma transição de fase os defeitos sofrem alterações significativas, tendo sua anisotropia relacionada à distribuição de cores e forma dos defeitos. Este fato faz com que a microscopia óptica de luz polarizada seja muito utilizada na identificação e no estudo das diferentes mesofases líquido-cristalinas, através da observação das diferentes texturas que estas fases podem exibir [12,13, 14].

O microscópio óptico de luz polarizada difere do microscópio comum por possuir uma platina circular (graduada e giratória) e dois polarizadores – figura 3.2. O primeiro conhecido como *polarizador* (*P*), situa-se logo abaixo da platina e o outro denominado *analizador* (*A*), localiza-se acima do sistema de lentes da objetiva. Quando estes polarizadores estão cruzados, nenhuma luz é transmitida até a ocular, a menos que exista uma substância opticamente anisotrópica entre o polarizador e o analisador.

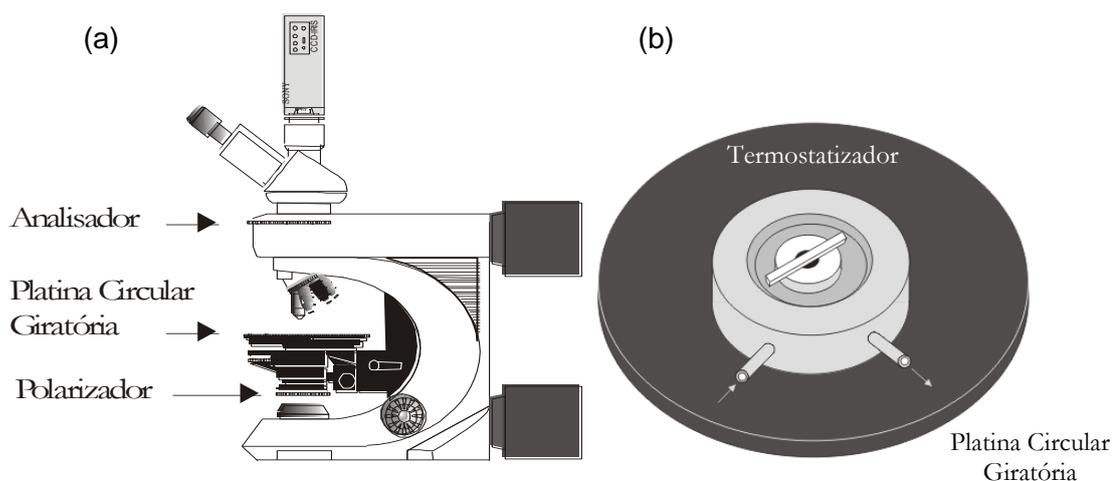


Figura 3.2 – Representação esquemática do aparato experimental utilizado: a) microscópio óptico de luz polarizada acoplado a uma câmera digital; b) termostatisador.

As amostras liotrópicas serão introduzidas por sucção em capilares planos (microslides) com $200\mu\text{m}$ de espessura interna, adquiridos da Vitro Dynamics. Depois de preenchidos, os microslides tiveram suas extremidades seladas com parafilme e foram colocadas no interior de um termostatisador acoplado a um banho térmico *Heto*, modelo CB8 - 30E/DT 1. Este dispositivo consiste de um cilindro de cobre que pode ser conectado a um banho

térmico (ou banho termostático), por meio do qual é possível controlar a temperatura da amostra (figura 3.2-b). O cilindro é revestido com isolante térmico para minimizar a troca de calor com o ambiente. Colocado sobre a platina do microscópio de polarização, o termostatizador permite acompanhar as variações de textura da amostra em função da temperatura.

Nas análises realizadas com os cristais líquidos termotrópicos as amostras foram acondicionadas em cubetas¹ com $200\mu\text{m}$ de espessura. O sistema de termostatização utilizado foi uma unidade de aquecimento eletrônico - *Hot Stage MK1* – acoplado ao microscópio.

3.2 Conoscopia Óptica

As medidas de birrefringência óptica apresentadas neste trabalho foram realizadas em um compensador de Berek marca *Leitz* (conectado apropriadamente no tubo do microscópio) utilizando-se luz branca (figura 3.3). O compensador possui uma lâmina de fluoreto de magnésio MgF_2 de espessura igual a $1,52\text{mm}$, ligada a um tambor calibrado (5×10^{-2} graus de precisão). A inclinação da lâmina, através da rotação do tambor, altera a espessura do meio por onde a luz passa. A finalidade do compensador é introduzir uma diferença de caminho óptico (δ) conhecida entre os raios ordinário e extraordinário, de modo que a diferença total resultante seja igual a $\lambda/2$, o que corresponde a uma interferência destrutiva. Como

$$\delta = l \cdot \Delta n \quad 3.1$$

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

Nas medidas de birrefringência óptica em liotrópicos são utilizados porta-amostras similares aos descrito na seção 3.1, diferindo no entanto na espessura interna do capilar, que neste caso, foi de $l = 100\mu\text{m}$. O alinhamento das amostras é conseguido colocando-se os capilares preenchidos com as amostras liquido cristalinas liotrópicas em um campo magnético $\approx 10\text{kG}$ por aproximadamente 15 horas. A temperatura da amostra é controlada utilizando o mesmo termostatizador descrito na seção 3.1. Para minimizar os erros, em cada temperatura são realizadas cinco medidas, e em seguida calculado a média.

Para determinar o valor da diferença de caminho óptico com o compensador de Berek foram utilizadas uma objetiva com aumento de $5\times$ e uma ocular com aumento de $10\times$. O

¹ Porta amostras planos, confeccionados em quartzo.

porta amostra foi acondicionado entre os polarizadores do microscópio de tal forma que o eixo óptico encontrava-se paralelo ao plano constituído pela platina, formando um ângulo de 45° com a direção do polarizador (Figura 3.3) [26,27]. Com esta orientação, os braços da figura de eixo óptico centrado separam-se em dois ramos de hipérbole (figura 3.3-a e 3.3-c).

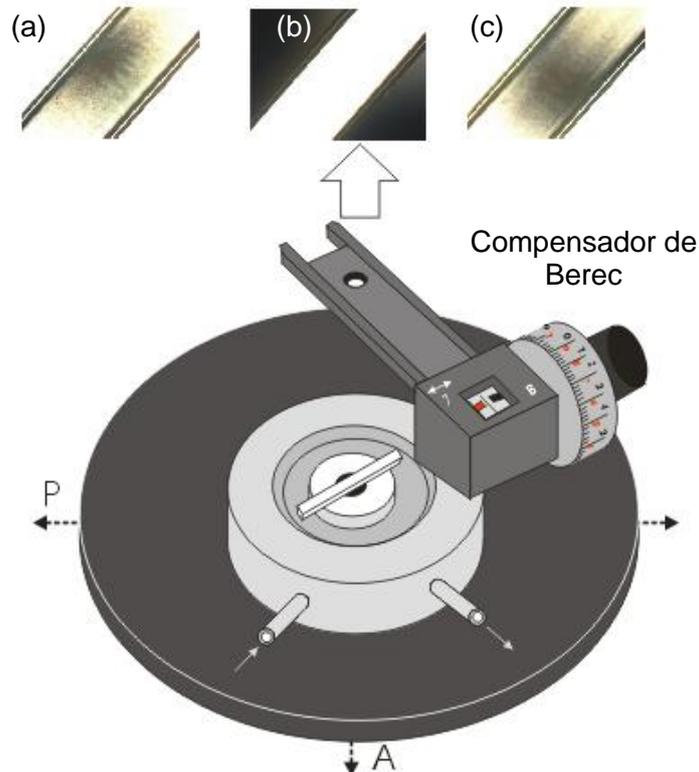


Figura 3.3: Arranjo experimental utilizado nas medidas de birrefringência óptica; a) ramo esquerdo da hipérbole – escala preta; b) centro da hipérbole – centro da escala; c) ramo direito da hipérbole – escala vermelha.

Girando o tabor graduado do compensador no sentido horário, um dos ramos (interferência destrutiva) se desloca em direção ao meio do retículo graduado da ocular. Ao atingir este ponto, anotamos o valor do ângulo indicado no tabor do compensador de Berek. A posição angular do outro ramo é obtida girando-se o tabor no sentido anti-horário. A partir da soma dos ângulos de compensação e utilizando a equação 3.1, os valores de birrefringência óptica são calculados.

3.3 Refratômetria

Os índices de refração das mesofases liotrópicas pesquisadas são obtidos utilizando um refratômetro de Abbe, modelo 3T Atago (lâmpada de sódio, $\lambda = 589,3nm$) -figura 3.4-a. A precisão deste refratômetro é de 2×10^{-4} .

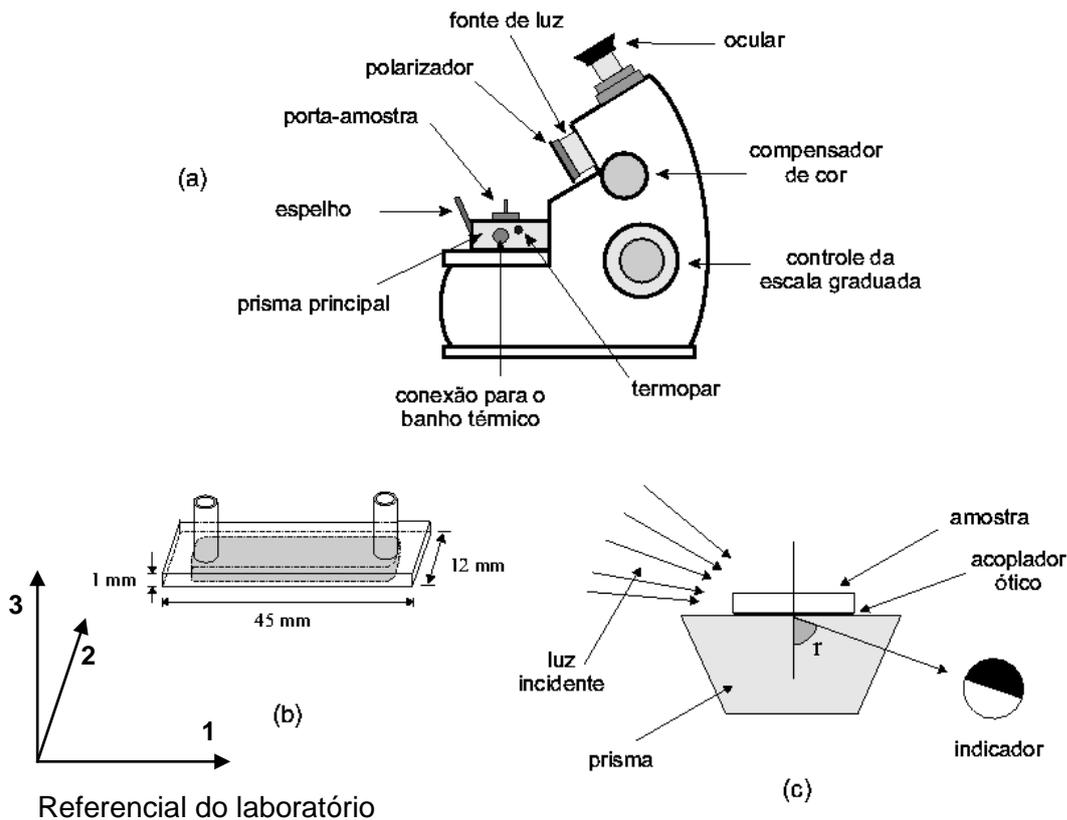


Figura 3.4: a) Refratômetro de Abbe; b) porta amostras e sistema de referência do laboratório c) prisma principal.

Para medir o índice de refração de uma amostra sólida com o refratômetro de Abbe [13,15] (Figura 3.4-a), é necessário colocar uma parte plana da amostra sobre a face do prisma principal e utilizar uma película líquida entre as duas superfícies para fazer o acoplamento óptico [23]. O índice de refração da amostra deve ser, necessariamente, menor que os índices do prisma principal e do acoplador óptico [26, 27]. Na seqüência luz monocromática é incidida na amostra. Os raios de luz incidentes, ao passarem de um meio

de índice de refração menor (amostra) para um de índice maior (prisma) serão refratados, isto é, serão desviados em direção à normal à face do prisma, conforme ilustrado na figura 3.4-c. Somente irão passar através do prisma os raios incidentes que tiverem um ângulo de refração menor que o ângulo crítico (\hat{r}) em cada temperatura. Este ângulo crítico define uma fronteira nítida, cuja posição pode ser localizada com um dispositivo apropriado (indicador). As medidas de índice de refração de líquidos isotrópicos são realizadas utilizando um prisma auxiliar (secundário), sobre o qual irá incidir a luz. A amostra líquida e isotrópica é colocada entre os prismas como se fosse um acoplador óptico. O restante do processo permanece inalterado.

No caso de cristais líquidos liotrópicos temos uma dificuldade adicional na utilização do refratômetro: a anisotropia óptica. Para superar tal dificuldade as amostras são orientadas dentro dos porta amostras e em seguida transportadas para o refratômetro. Durante o processo de orientação, o alinhamento do diretor depende da susceptibilidade diamagnética das amostradas nemáticas e da direção do campo magnético aplicado. Adotando como referencial o sistema de eixos da figura 3,4-c:

- Na fase nemática calamítica $\chi_1 > \chi_2$. Aplicando o campo magnético em uma direção paralela ao eixo 1 e perpendicular aos eixos 3 e 2, o diretor irá se alinhar ao longo do eixo 1.
- Na fase nemática discótica $\chi_2 > \chi_3$. Aplicando o campo magnético em uma direção paralela ao eixo 2 e perpendicular aos eixos 1 e 3, o diretor irá se alinhar paralelamente ao eixo 3.
- Na fase nemática biaxial $\chi_1 > \chi_2 > \chi_3$. Aplicando o campo magnético em uma direção paralela ao 1 e perpendicular aos eixos 3 e 2, o diretor irá se alinhar ao longo do eixo 1.

Concluída a etapa de alinhamento, efetuado o traslado, o porta amostras de vidro (figura 3.4-b) é colocado sobre o prisma principal do refratômetro. O acoplamento óptico é realizado utilizando bálsamo do Canadá ($n = 1,53$). Na seqüência, adaptando um polarizador giratório junto a fonte de luz monocromática ($\lambda_D = 589,3nm$), obtivemos acesso às componentes ordinária e extraordinária das amostras nemáticas uniaxiais.

Quando a direção de polarização da luz incidente é paralela ao diretor \vec{n} , obtém-se n_{\parallel} (figura 3.5-a), quando a direção da luz polarizada é perpendicular ao diretor (figura 3.5-b), determina-se n_{\perp} [23].

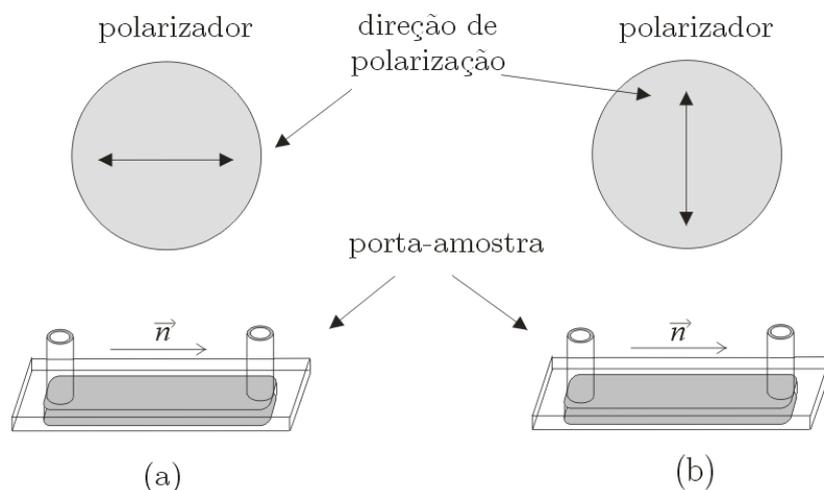


Figura 3.5: Direções de polarização da luz incidente; a) paralelo ao diretor; b) perpendicular ao diretor.

O controle da temperatura é realizado com um banho termostático Heto modelo CB8 - 30E/DT-1. Após atingir o equilíbrio térmico, o eixo de polarização é ajustado paralelamente ao diretor. Na seqüência a leitura correspondente é efetuada; girando o polarizador de 90°, a medida do outro índice é realizada. Quando a amostra transita de uma fase nemática (calamítica, ou discótica) para uma das fases isotrópicas, o processo de medida é interrompido, iniciando-se uma nova etapa de alinhamento da amostra no campo magnético.

3.4 Viscosidade

As medidas de viscosidade foram realizadas em um Reômetro Digital Brookfield Cone/Plate modelo LV DV-III. O princípio de funcionamento deste equipamento baseia-se na rotação de um sensor de cisalhamento (cônico e confeccionado em aço “*spindle*”) que se encontra imerso no fluido de teste, através de uma mola calibrada (LV). A resistência que o fluido exerce contra o “*spindle*” é medida por um transdutor rotatório através da deflexão da respectiva mola calibrada. O domínio do referido equipamento é determinado pela velocidade rotacional, tamanho e formato do “*spindle*” (figura 3.6), pelo recipiente em que se encontra o fluido e pelo fundo de escala do torque da mola.

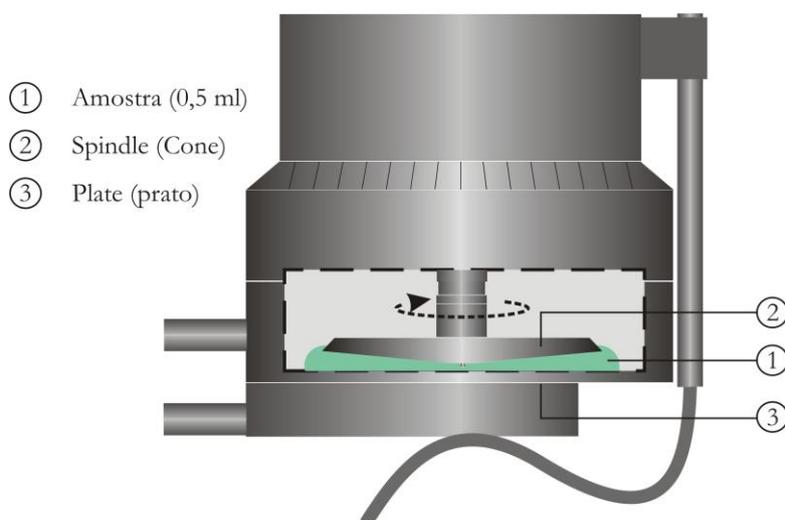


Figura 3.6: Câmara porta amostra utilizada nas análises reológicas.

Na utilização do reômetro LV DV-III para a obtenção da viscosidade, duas considerações devem ser tomadas:

- As medidas devem ser obtidas na faixa de 10% à 100% de torque em quaisquer combinações *spindle*/velocidade angular.
- As medidas devem ser realizadas sobre condição de escoamento laminar, nunca sobre condição turbulenta.

A primeira consideração está associada à precisão do equipamento, pois 1% de precisão na faixa a baixo de 10% de torque é um número relativamente grande comparado com a leitura do equipamento [32,33]. A segunda está relacionada ao comportamento das componentes tensoriais de cisalhamento e das linhas de corrente do escoamento. Quando a força de inércia do fluido se torna muito grande, o escoamento torna-se turbulento. A partir de então o teste não pode mais ser realizado sob tais condições, pois esta turbulência causa uma falsa leitura de viscosidade.

No caso do reômetro LV DV-III, de acordo com o manual de operação do equipamento, o ponto aproximado de transição entre o escoamento laminar e o turbulento ocorrerá nos fluidos que possuam viscosidade acima de $15cP$, cisalhados com velocidades maiores que $60RPM$. A calibração do referido equipamento é realizada a cada 12 meses pela empresa

Braseq, e os valores de viscosidade apresentados são checados periodicamente utilizando óleo de silicone padrão Brookfield.

3.5 Processamento de Imagem Digital

O experimento foi realizado em um microscópio óptico de luz polarizada *Leica DMLP* acoplado a uma câmara termostatrizadora automática *MK1* em ciclos de aquecimento e resfriamento ($8m^{\circ}C/min$ e $1m^{\circ}C/min$, respectivamente). As texturas foram digitalizadas em uma câmera *CCD* colorida (*Leica DFC 280²*) e processadas por um computador *IBM* utilizando um *software* original³. A figura 3.7 ilustra algumas das telas deste *software*.

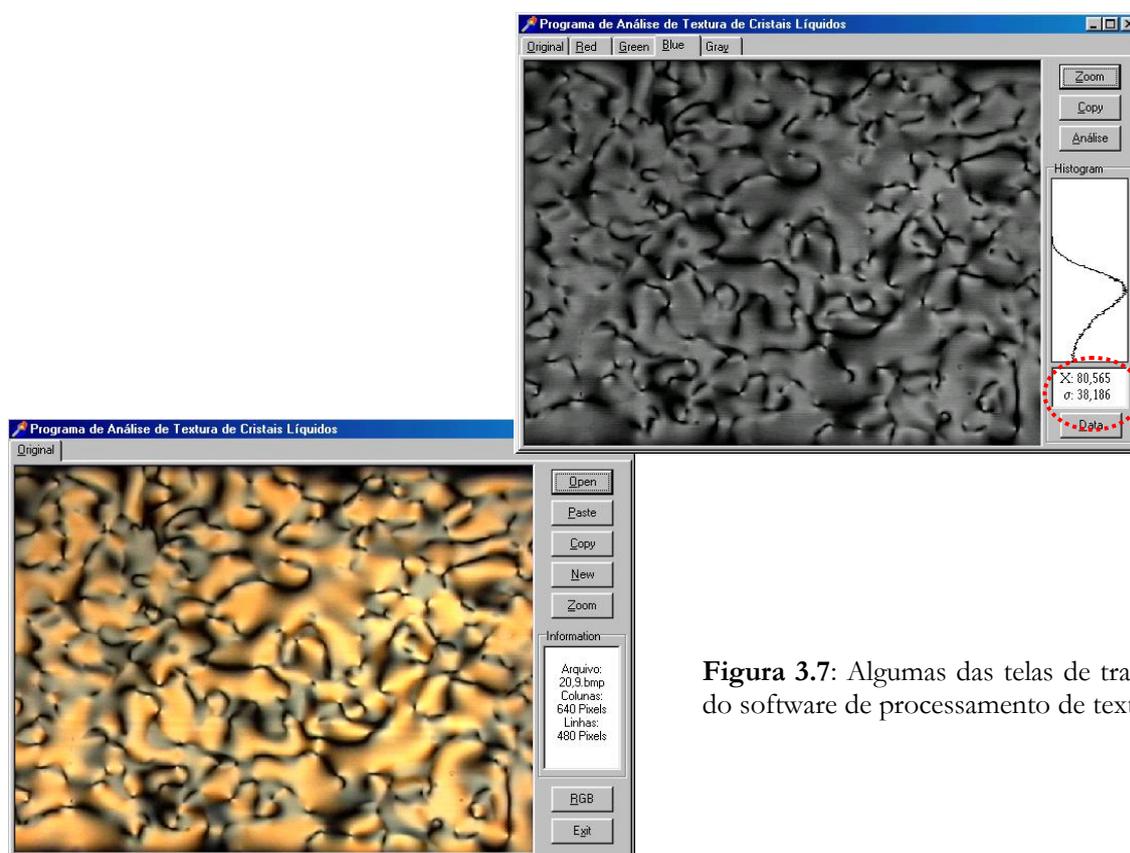


Figura 3.7: Algumas das telas de trabalho do software de processamento de texturas.

A rotina básica do *software* consiste em:

- montar uma fila com os arquivos das texturas correspondentes (o ordenamento respeita o horário do momento da captura);

² A digitalização das imagens é feita na própria câmera no padrão de cores RGB 24 bits *True Color* com resolução de 1024×980 .

³ Programa desenvolvido pelo prof. Dr. Ronaldo Celso Viscovini do Departamento de Ciências / UEM.

- decompor cada arquivo nas três componentes RGB e calcular o histograma;
- calcular os momentos estatísticos para $k = 2$ (desvio quadrático médio) não direcionais (M_2) e direcionais (M_2^δ) nos moldes do que foi discutidos na seção 2.8 para cada uma das três componentes RGB de cada textura;
- salvar os dados em uma tabela e repetir o processo com um novo arquivo da fila.

3.6 Amostras Estudadas

Foram estudadas três amostras liotrópicas. As duas primeiras - compostas pela mistura ternária de Laurato de potássio (*KL*), decanol (*DeOH*), e água deuterada (D_2O) - tiveram suas concentrações extraídas do diagrama de fases ilustrado na figura 3.8-b. Este diagrama de fases foi proposto inicialmente por L. J. Yu e A. Saupe em 1980 [11] (figura 3.8-a) e em seguida re-estudado por A. M. Figueiredo Neto, L. Liebert e Y. Galerne em 1985 [22] (figura 3.8-b). A terceira, composta pela mistura ternária de tetradeciltrimetilamonio (*TTAB*) / *DeOH* / D_2O . A concentração relativa de cada composto utilizado na preparação de cada amostra está relacionada à seqüência de fases apresentada pelo sistema (ver tabela 3.1). O surfactante *KL* foi sintetizado em nosso laboratório a partir do ácido láurico (*Sigma*) através da neutralização com hidróxido de potássio (*Merk*) e purificado através de sucessivas recristalizações utilizando-se etanol anidro quente, e secado a vácuo. O *DeOH* - e o D_2O , possuem elevado grau de pureza 99,9% e foram adquiridos da *Sigma*. O surfactante *TTAB* foi adquirido da *Aldrich*, e re-cristalizado a partir de uma mistura de etanol anidro e acetato de etila e secado a vácuo.

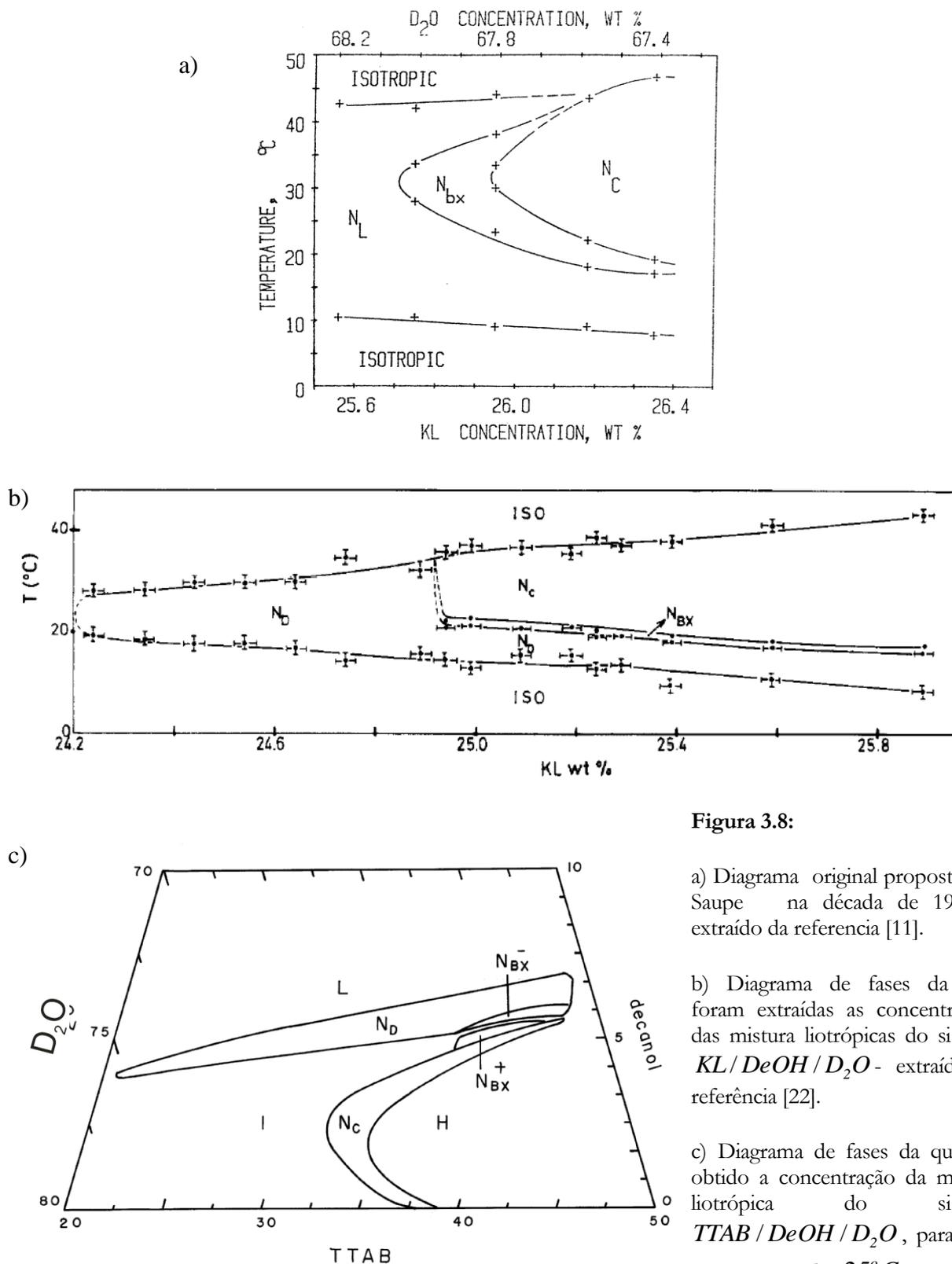


Figura 3.8:

a) Diagrama original proposto por Saupe na década de 1980 – extraído da referência [11].

b) Diagrama de fases da qual foram extraídas as concentrações das misturas liotrópicas do sistema *KL/DeOH/D₂O* - extraído da referência [22].

c) Diagrama de fases da qual foi obtido a concentração da mistura liotrópica do sistema *TTAB/DeOH/D₂O*, para uma temperatura de 25°C - extraído da referência [21]. É conveniente ressaltar que cada ponto deste diagrama apresenta uma seqüência de fases em função da temperatura.

Tabela 3.1 – Composição relativa dos compostos utilizados na preparação das amostras liotrópicas.

<i>Amostra</i>	<i>Composição</i>	<i>% em massa</i>	<i>Seqüência de fases °C</i>
• 1	<i>KL</i>	24,80	$I_{RE} \Leftrightarrow N_D \Leftrightarrow I$
	<i>DeOH</i>	6,24	
	<i>D₂O</i>	68,96	
• 2	<i>KL</i>	25,20	$I_{RE} \Leftrightarrow N_D \Leftrightarrow N_B \Leftrightarrow N_C \Leftrightarrow I$
	<i>DeOH</i>	6,24	
	<i>D₂O</i>	68,56	
• 3	<i>TTAB</i>	39,99	$N_C \Leftrightarrow I \Leftrightarrow Hex$
	<i>DeOH</i>	4,99	
	<i>D₂O</i>	55,02	

Na preparação das misturas, as massas dos componentes foram determinadas utilizando-se uma balança *Mettler Toledo AT 201*, com uma precisão de 0,01 *mg*. As amostras foram feitas em tubos de ensaio (*pyrex*), previamente limpos e secos em estufa. Esses tubos possuem tampa de baquelita com proteção de borracha e teflon, o que proporciona uma excelente vedação. O processo de preparação das amostras foi realizado à temperatura ambiente. Nos tubos de ensaios foram introduzidos uma certa massa do *KL*. A partir de então, os demais constituintes são adicionados. A água foi o último componente a ser introduzido. Os tubos foram então fechados e selados com *parafilme*, a fim de evitar perdas por evaporação e conseqüente alteração das propriedades do cristal líquido resultante. O processo de homogeneização das amostras ocorre após vários ciclos de agitação e centrifugação. Somando o tempo gasto em todas as etapas uma amostra, preparada corretamente, ficava pronta para o uso depois de 72 horas.

No caso das amostras termotrópicas, foram estudados quatro compostos: *nonanoato* (C_9), *miristato* (C_{14}), *4-pentil-4'-ciano-bifenil* (5CB) e o *4-metoxi-benzelideno-4'butilamina* (*MBBA*) - todos adquiridos da *Sigma Chemical Company*. Os dois primeiros deles são membros da série homóloga do *n-alcanoatos de colesterila*, e os dois últimos são cristais líquidos amplamente utilizados pela comunidade científica.

A utilização das abreviaturas C_{14} e C_9 está relacionada ao número de carbonos presentes no radical alifático das moléculas constituintes da série homóloga (figura 3.9).

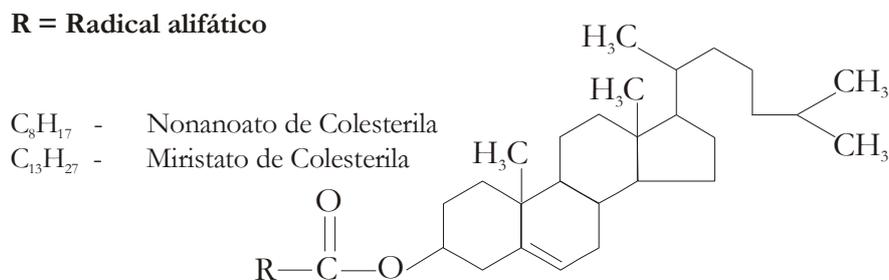


Figura 3.9: Representação da fórmula estrutural química da série homóloga dos ésteres alifáticos de colesterol substituídos em *n*-alcanoatos.

Segue abaixo um esquema representativo das fases existentes nos compostos termotrópicos utilizados:

- Amostra 4 - C_{14} :

Cristalino \Leftrightarrow *Esmético - A* \Leftrightarrow *Colestérico* \Leftrightarrow *BluePhase* \Leftrightarrow *Isotrópico*

- Amostra 5 - C_9 :

Aquecimento: *Cristalino* \Rightarrow *Colestérico* \Rightarrow *BluePhases* \Rightarrow *Isotrópico*

Resfriamento: *Cristalino* \Leftarrow *Esmético - A* \Leftarrow *Colestérico* \Leftarrow *BluePhases* \Leftarrow *Isotrópico*

- Amostra 6 - 5CB:

Cristalino \Leftrightarrow *Nemático* \Leftrightarrow *Isotrópico*

- Amostra 7 - MBBA:

Cristalino \Leftrightarrow *Nemático* \Leftrightarrow *Isotrópico*



RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos via medidas de índices de refração em fases nemáticas uniaxiais e biaxial e processamento de imagens digitais. Os índices de refração n_1 , n_2 e n_3 , na fase nemática biaxial, foram determinados por meio das técnicas de refratometria e conoscofia. Fazemos também uma breve discussão da teoria de campo médio de modo a determinar um dos três índices de refração da fase biaxial. Neste contexto, os índices ordinário ($n_o = n_{\parallel}$) e extraordinário ($n_e = n_{\perp}$) foram determinados no domínio das fases nemáticas discótica N_D e calamitica N_C , e nas proximidades das transições de fases $N_D - I_{RE}$ e $N_C - I$.

Investigamos, ainda, o comportamento da viscosidade em função da temperatura e “*shear rate*” nas vizinhanças das transições de fase termotrópicas $I - N$ e $I - BPs - N^*$. No caso do C_9 e C_{14} os dados são apropriadamente re-escaloados e tiveram seus expoentes críticos calculados¹ [44].

4.1 Índice de Refração

A primeira amostra investigada foi uma mistura liotrópica composta por 24,80 wt% KL, 6,24 wt% DeOH e 68,96 wt% D₂O (amostra 1). Os índices de refração n_o e n_e , obtidos em função da temperatura próximo das transições de fase $I_{RE} - N_D$ e $N_D - I$, são mostrados na figura 4.1. Note que, próximo da transição de fase $I_{RE} - N_D$, $n_o(n_e)$ diminui (aumenta) quando a temperatura diminui e, na fase I_{RE} , somente um índice de refração foi determinado. Isto confirma a existência da fase isotrópica reentrante de acordo com o diagrama de fases proposto por Yu e Saupe [11, 22]. Por outro lado, nas proximidades da transição de $N_D - I$, quando a temperatura aumenta $n_o(n_e)$ diminui (aumenta) convergindo para um único índice de refração (n_l). As estrelas cheias na figura 4.1 representam os valores médios dos índices de refração ($\langle n \rangle$), obtidos a partir da relação onde $\langle n^2 \rangle = (n_o^2 + 2n_e^2)/3$, na fase discótica [46]. Podemos perceber que os valores $\langle n \rangle$ se comportam como se a substância fosse isotrópica.

¹ realizados em parceria com M. Simões e K. Yamaguti da Universidade Estadual de Londrina

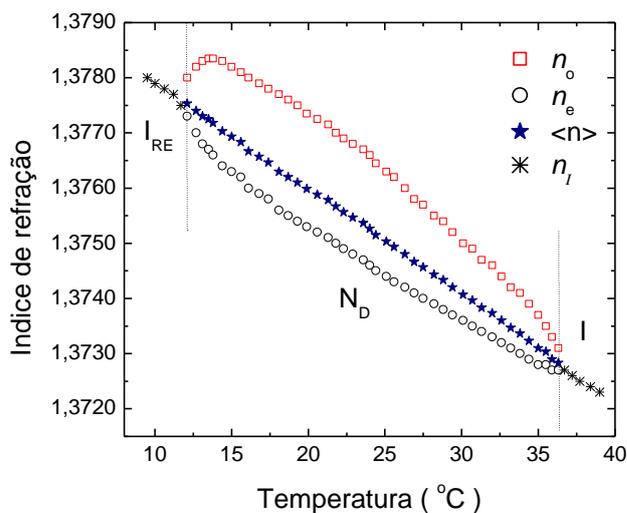


Figura 4.1 - Índices de refração extraordinário (n_{\parallel}) e ordinário (n_{\perp}) \times temperatura da mistura $KL/DeOH/D_2O$ (amostra 1).

A partir dos índices de refração ordinário e extraordinário foi calculada a birrefringência óptica $\Delta n = n_o - n_e$ [23]. Os valores experimentais de Δn em função da temperatura, na fase N_D da referida mistura, são plotados na figura 4.2.

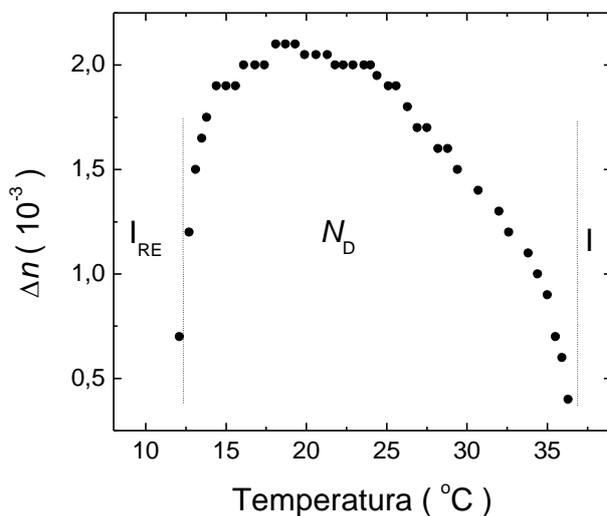


Figura 4.2 – Birrefringência óptica (Δn) em função da temperatura para a mistura $KL/DeOH/D_2O$ (amostra 1) na fase nemática discótica.

A segunda amostra investigada foi uma mistura liotrópica composta por 25,20 wt% KL, 6,24 wt% DeOH e 68,56 wt% D₂O (amostra 2). Esta amostra apresenta a seguinte seqüência de fases $I_{RE} - N_D - N_B - N_C - I$. A figura 4.3 mostra os índices de refração apresentados pela referida amostra em função da temperatura.

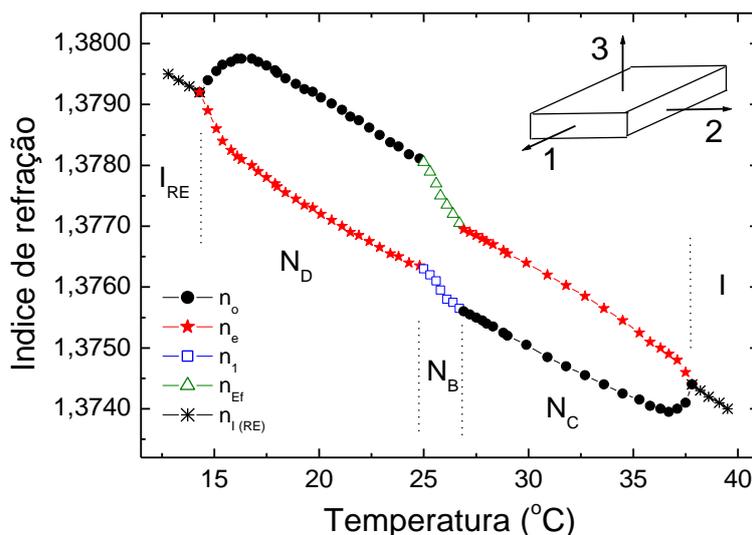


Figura 4.3 - Índice de refração versus temperatura da mistura $KL/DeOH/D_2O$ (amostra 2). O *insite* do canto superior direito é uma representação do porta-amostra e sistema de referência adotado.

Ao analisar a figura 4.3 percebemos que índice de refração $n_o(n_e)$, próximo da transição $I_{RE} - N_D$, diminui (aumenta) quando a temperatura é reduzida até que, na fase I_{RE} , somente um índice de refração é medido [31]. Por outro lado, com o aumento da temperatura, nas proximidades da transição de fase $N_C - I$, tanto n_o como n_e apresentam um comportamento semelhante, de forma que na fase isotrópica novamente um só índice de refração é medido. Na fase nemática biaxial o refratômetro de Abbe é sensível para a determinação de dois índices n_1 e n efetivo² (n_{ef}). A partir destes dados efetuamos o cálculo da birrefringência óptica $\Delta n = n_o - n_e \rightarrow \Delta n_{32} = n_3 - n_2$ e $\Delta n = n_o - n_e \rightarrow \Delta n_{12} = n_1 - n_2$ nas fases N_D e N_C , respectivamente (figura 4.4).

² Relacionado com o posicionamento da micela com relação aos eixos 2 e 3 do sistema de referência adotado (figura 4.3).

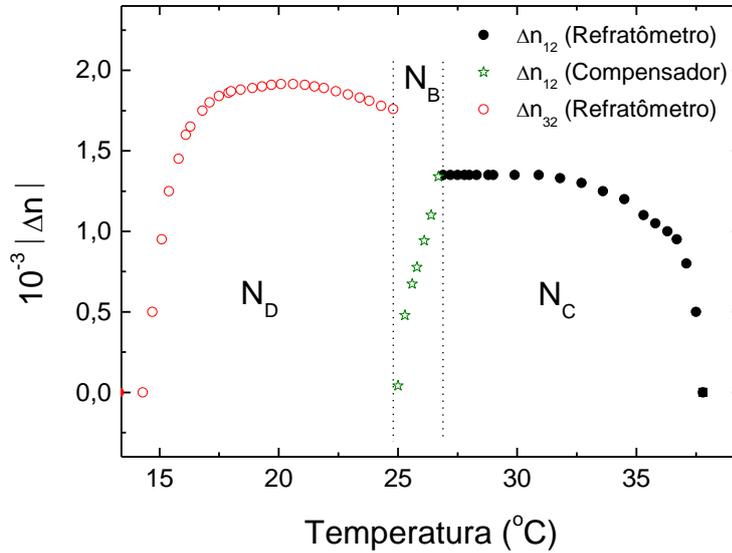


Figura 4.4 - Birrefringência óptica (Δn) em função da temperatura da mistura $KL/DeOH/D_2O$ (amostra 2) nas fases N_C , N_B e N_C .

De acordo com a literatura [49], através da utilização de um compensador de Berek devidamente acoplado a um microscópio de luz polarizada, temos acesso aos valores de $\Delta n_{12} = n_1 - n_2$ no domínio da fase N_B (figura 4.4), levando em consideração que n_2 pode ser escrito como

$$n_2 = n_1 - \Delta n_{12}, \quad 4.1$$

onde n_1 é obtido diretamente com o refratômetro de Abbe.

Para ter acesso à n_2 foram realizadas medidas de Δn_{12} com o compensador de Berek. Os resultados encontram-se ilustrados por estrelas abertas na figura 4.4. O índice de refração n_3 foi determinado a partir do invariante σ_3 do parâmetro de ordem proposto pela teoria de campo médio de Landau – de Gennes [12, 13, 37]. De acordo com a teoria de campo médio, em uma primeira aproximação, σ_3 apresenta um comportamento linear com a temperatura. Em termos das componentes ópticas do tensor susceptibilidade óptica, este parâmetro é dado pela equação 2.15, ou seja,

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

onde $\langle n \rangle = 1,3768$ é o índice de refração médio. A figura 4.5 mostra σ_3 em função da temperatura, calculado para os dados da figura 4.3 a partir da equação 2.15 nas proximidades das temperaturas de transição de fase $N_D - N_B$ e $N_B - N_C$. A linha pontilhada representa a extrapolação linear que conecta os respectivos pontos de transição de fase. No domínio da fase N_B , o ajuste linear deste parâmetro é dado por

$$\sigma_3(T) = 7,73 \times 10^{-7} - 2,95 \times 10^{-8} T. \quad 4.2$$

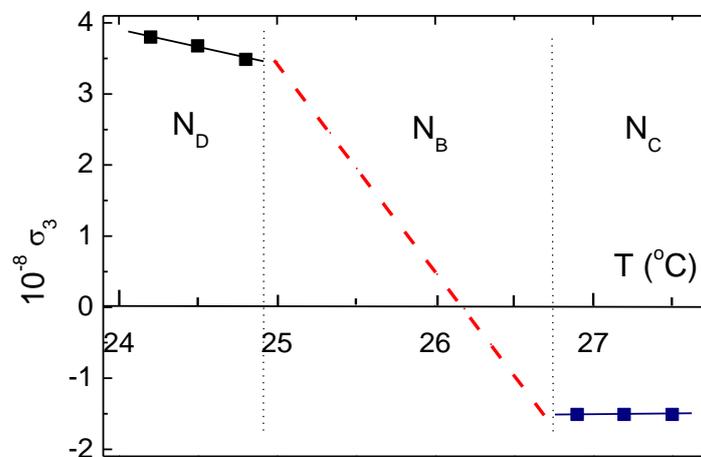


Figura 4.5 – Invariante simétrico σ_3 versus temperatura obtidos para os nossos dados experimentais ilustrados na figura 4.3

Neste contexto, substituindo os valores de n_1 e Δn_{12} nas equações 2.15 e 4.2 e na seqüência igualando as expressões resultantes, obtemos os índices de refração n_2 , e n_3 na fase nemática biaxial, como é exibido na figura 4.6-a. Estes resultados, associados às medidas diretas de índice de refração, nos permitiram calcular todos os Δn em todas as fases nemáticas. Estes resultados são exibidos na figura 4.6-b.

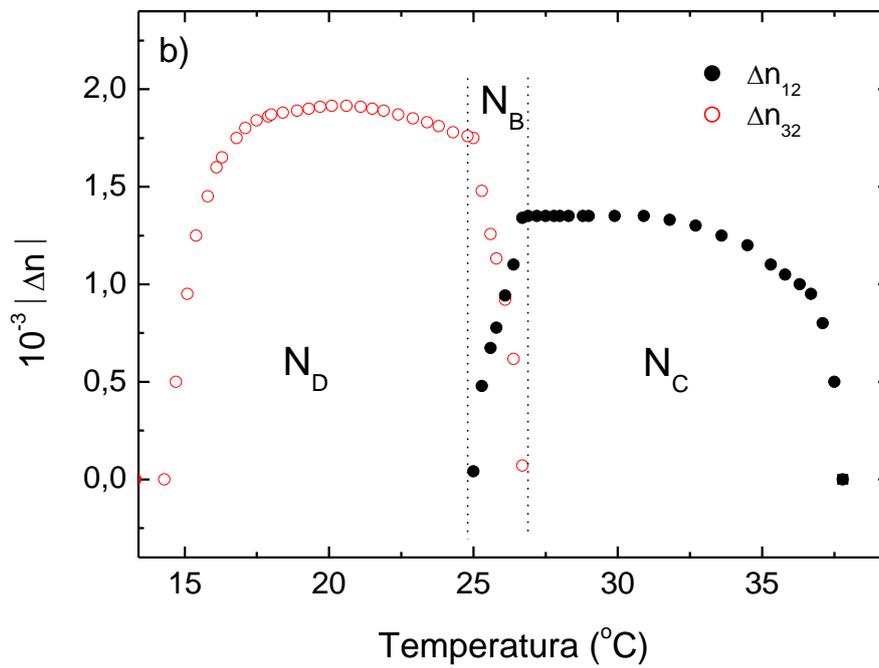
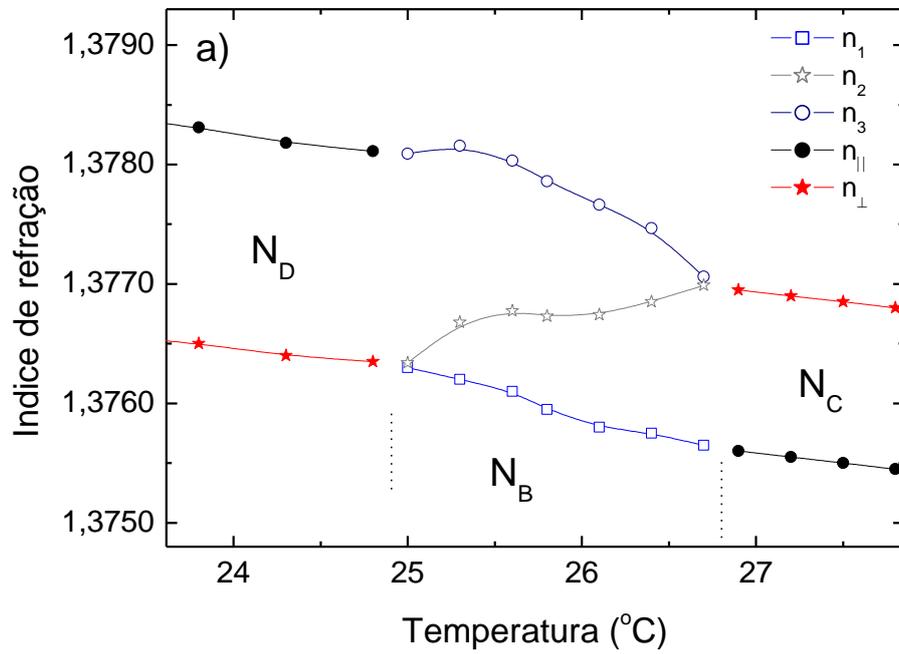


Figura 4.6 –a) Índice de refração versus temperatura no domínio das fases N_D , N_B e N_C . b) Birrefringência óptica (Δn) em função da temperatura, calculados com nossos dados experimentais.

Através da figura 4.6-b percebemos, no domínio da fase biaxial, a existência de dois Δn . Com o aumento da temperatura $|\Delta n_{32}|$ possui valor máximo no início da transição $N_D - N_B$ e vai diminuindo, tendendo para zero, a medida que se aproxima da transição $N_B - N_C$. No caso de $|\Delta n_{12}|$ este é igual a zero no início da transição $N_D - N_B$ e vai aumentando, tornando-se máximo na transição $N_B - N_C$. Além disso, a partir da equação 2.15 $\sigma_3 = 0$ quando $\Delta n_{32} = \Delta n_{12}$, fazendo com que $n_2 = (n_1 + n_3)/2$, para uma temperatura $T \approx 26,11^\circ C$, aproximadamente no meio da fase N_B . Este é um resultado importante e reflete a dinâmica da configuração dos agregados neste ponto singular que contempla uma mudança na forma das micelas no domínio da fase nemática biaxial [46].

4.2 Processamento de Imagens Digitais.

Serão discutidos nesta seção os desvios quadráticos médio (momentos estatísticos com $k = 2$ não direcional (M_2) e direcional (M_2^δ)) calculados para as amostras estudadas com a técnica de processamento de imagem digital discutida no capítulo 2.

Depois de caracterizadas, com as técnicas de microscopia óptica de luz polarizada e refratometria, a primeira amostra que teve suas texturas analisadas e os respectivos desvios calculados, foi a de número 1 (tabela 3.1), por tratar-se de uma amostra que apresenta uma única fase nemática limitada pela fase isotrópica. As figuras 4.7-a e 4.7-b mostram M_2 e M_2^δ calculados a partir das texturas exibidas pela amostra 1 (tabela 3.1) nos ciclos de aquecimento e resfriamento (canal verde). Durante o ciclo de aquecimento a textura escura e uniforme, característica da fase I_{RE} , na transição de fase $I_{RE} - N_D$, é transformada em uma textura repleta por domínios birrefringentes, cujo padrão de forma dos defeitos é conhecido na literatura [28] como *schlieren* (ver figura 4.8-a, 4.8-b, 4.8-c). O padrão de cores e forma dos defeitos da textura *schlieren*, característica da fase nemática, não é estável ao longo da fase N_D . Ela sofre modificações a partir do momento em que a transição $I_{RE} - N_D$ foi completada, evoluindo gradualmente para uma textura *pseudoisotrópica*³ (figura 4.8-c) [28]. Este fato se deve ao alinhamento do diretor induzido por efeito de superfície do porta-amostra. Na fase N_D o diretor é perpendicular a superfície maior do porta amostras, além disso, a geometria do microslide favorece a orientação homeotrópica do diretor que desaparece na transição $N_D - I$. Comparando as figuras 4.7-a e 4.7-b, percebemos que M_2 apresenta um comportamento muito mais estável que M_2^δ . Este fato pode estar associado a dois fatores:

- à dinâmica dos defeitos das texturas nemáticas liotrópicas;

³ Textura característica de uma fase N_D durante o alinhamento homeotrópico do diretor.

- à diferença essencial entre os desvios não direcionais e direcionais, ou seja, M_2 é mais sensível a mudanças na coloração global da imagem e M_2^δ a modificações dos padrões das formas exibidas pelas texturas respectivamente.

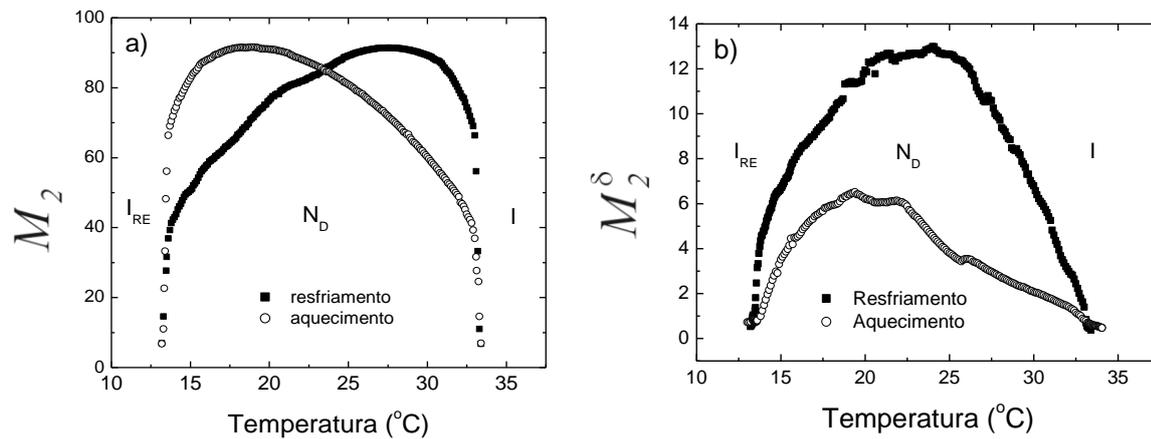


Figura 4.7 – Desvio quadrático médio calculado a partir do canal verde das texturas exibidas em função da temperatura para a amostra 01: a) não direcionais, b) direcionais.

Ao analisar a figura 4.7-a no que diz respeito ao comportamento e aos valores máximos dos desvios:

- no ciclo de aquecimento M_2 aumenta tornando-se máximo em torno de 18,5 °C, onde a textura *schlieren*, da transição de fases $I_{RE} - N_D$, é transformada em uma textura *pseudoisotrópica schlieren* através da suavização das regiões birrefringentes e aumento dos domínios enegrecidos. A partir deste ponto, no domínio da fase N_D , a orientação homeotrópica do diretor aumenta, seguida por uma diminuição de M_2 até a transição de fases $N_D - I$. Este fato é observado a partir da mudança abrupta entre a textura *pseudoisotrópica schlieren* e a textura uniformemente enegrecida característica da fase I [50];
- no ciclo de resfriamento (figuras 4.8-d, 4.8-e, e 4.8-f), novamente M_2 aumenta, próximo da transição de fases $I - N_D$, com o surgimento de uma textura *schlieren pseudoisotrópica*, alcançando um valor máximo em torno de 27,5 °C. Somando-se a isso, como esperado, M_2 diminui com a diminuição de temperatura até chegar a transição de fases $N_D - I_{RE}$;

- ao comparar as duas curvas encontramos um deslocamento nos valores máximos de M_2 obtidos. No entanto, o domínio da fase N_D é aproximadamente a mesma em ambos os ciclos. Estes resultados concordam com as mudanças na configuração homeotrópica do diretor na textura *schlieren pseudoisotrópica*, induzida por efeito de parede, verificadas nas texturas exibidas em função do tempo e da temperatura.

Outro interessante resultado é encontrado cruzando os dados da figura 4.7 com as medidas de índices de refração realizadas na mesma amostra. Ao realizar tal atividade podemos perceber que as transições de fases $I - N_D - I_{RE}$ ocorrem nas temperaturas em que M_2 apresenta valores mínimos [47,50].

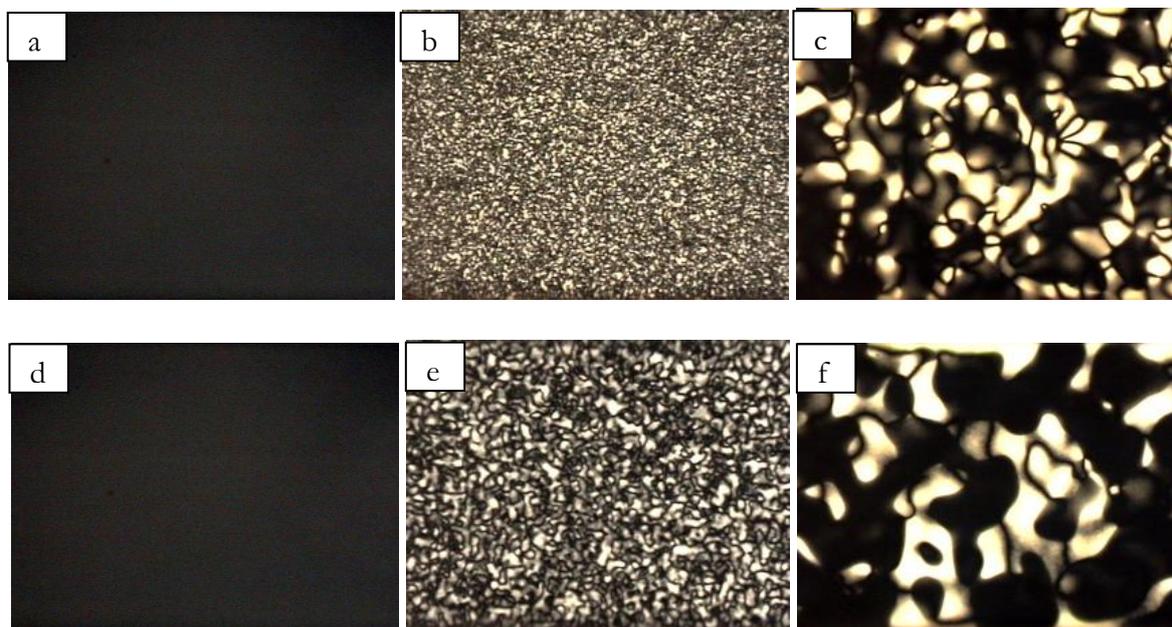


Figura 4.8 – Texturas isotrópica e nemática discótica liotrópica. Ampliação 50×; a) aquecendo a 13,3 °C (I); b) aquecendo a 13,7 °C (N_D); c) aquecendo a 18,5 °C (N_D) - onde M_2 alcança o valor máximo; d) resfriando a 34,5°C (I_{RE}); e) resfriando a 33,0°C (N_D) f) resfriando a 27,5°C (N_D) – onde M_2 alcança o valor máximo;

Com base nestes resultados experimentais, avaliamos os comportamentos mínimo e máximo de M_2 da seguinte forma:

1. Ao longo da fase isotrópica a textura é uniforme e fortemente escura (figura 4.8) não apresentando desvios com relação a media das diferentes tonalidades de cor ⁴.
2. Durante todas as transições de fases, a partir da $I_{RE} - N_D$, as mudanças microscópicas a níveis molecular e micelar, tais como: alterações de propriedades termodinâmicas, disposição e morfologia micelar provocam mudanças nas texturas, de forma que após completada a transição, os desvios M_2 aumentam até tornarem-se máximo. Este máximo indica a temperatura em que a textura característica da fase apresenta máxima anisotropia de forma dos defeitos.
3. Alcançada a máxima anisotropia de forma, os defeitos começam a crescer fazendo com que as texturas progressivamente adquiram uma distribuição de cor mais homogênea. Isto ocorre devido à orientação do diretor, e faz com que os desvios diminuam. Esta tendência de diminuição dos valores de M_2 só é interrompida por uma transição de fases.

Os resultados observados com a amostra 1 nos motivaram a realizar o processamento das texturas apresentadas pela amostra 2 (tabela 3.1). Esta amostra além da transição de fases $I_{RE} - N_D$ apresenta outras transições envolvendo nemáticos liotrópicos: $I_{RE} - N_D - N_B - N_C - I$. Além disso, de acordo com a literatura [28], a transição $N_B - N_C$ não pode ser identificada utilizando somente microscopia óptica de luz polarizada.

A figura 4.9 ilustra algumas das texturas apresentadas pela amostra 2 no ciclo de aquecimento⁵. Note que, assim como ocorreu com a amostra 1, a textura *schlieren* na fase N_D evolui para uma textura *pseudoisotrópica* (figura 4.9-b). No entanto, observe na figura 4.9-c que nas proximidades da transição $N_D - N_B$ surgem nas regiões *pseudoisotrópicas* pequenos domínios birrefringentes que vão aumentando em número e tamanho. A temperatura em que ocorre o início desta transformação marca a transição de fases $N_D - N_B$. Completada toda transformação o padrão de forma dos defeitos característicos na fase N_B também é *schlieren*, no entanto, colorido (figura 4.9-d).

⁴ Este é um intervalo que varia de 0 à 255 para cada canal RGB.

⁵ As medidas no ciclo de resfriamento foram omitidas tendo em vista que os resultados são similares diferindo apenas na posição dos máximos que se apresentaram deslocados.

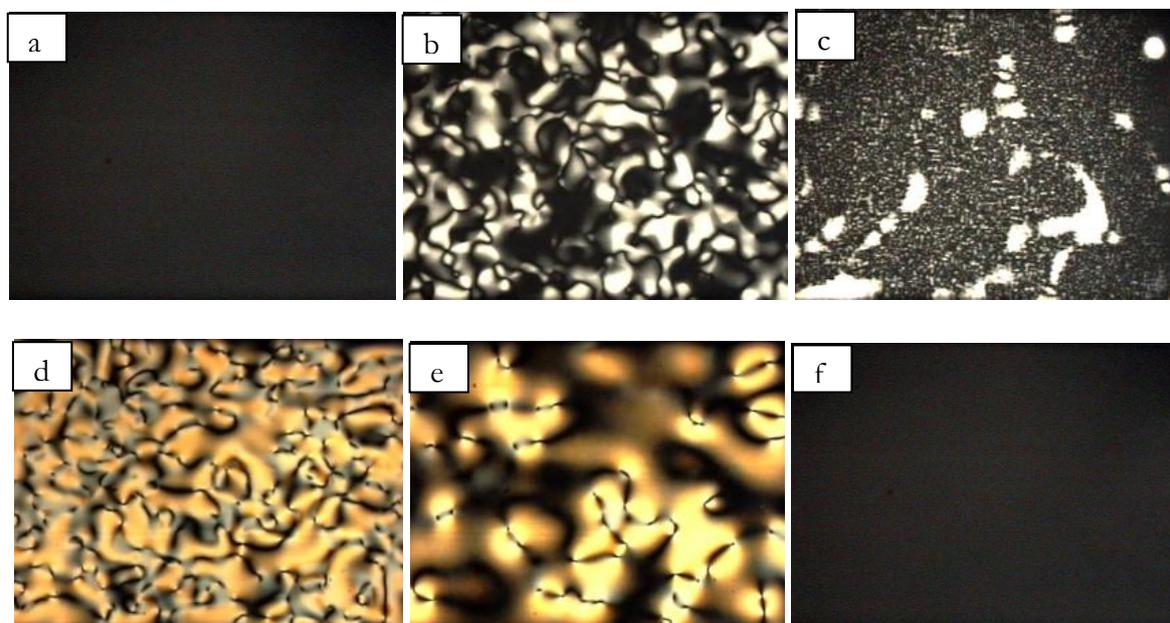


Figura 4.9 – Texturas isotrópica e nemáticas liotrópicas exibidas pela amostra 2 via microscopia óptica de luz polarizada. Ampliação 50×; a) isotrópica reentrante a 17,5 °C; b) discótica a 22,7°C; c) 25,0 °C proximidades da transição $N_D - N_B$; d) proximidades da transição $N_B - N_C$; e) calamítica a 38,0 °C; f) isotrópica a 40,2 °C.

Os desvios M_2 e M_2^δ , calculados para o canal verde das texturas exibidas pela amostra 2, são mostrados na figura 4.10. Observe que M_2 aumenta próximo da transição de fases $I_{RE} - N_D$, tornando-se máximo em torno de 24,7 °C e, subsequentemente, diminui com o aumento de temperatura. Este comportamento é consistente com o aparecimento da textura *schlieren pseudoisotrópica* da fase N_D . No domínio de temperatura da fase N_B , M_2 apresenta um rápido crescimento, seguido por uma diminuição em direção da fase N_C . Este resultado é coerente com as texturas características investigadas por microscopia óptica exibidas na figura 4.9. Neste sentido, o crescimento de M_2 na transição $N_D - N_B$ reflete o aparecimento de pontos birrefringentes. De acordo com A. Saupe e colaboradores [28], esta irregularidade desaparece, aumentando e suavizando gradualmente os contornos da textura *schlieren*. Este comportamento reflete uma diminuição da anisotropia da imagem e está associado com a diminuição de M_2 até a transição $N_B - N_C$.

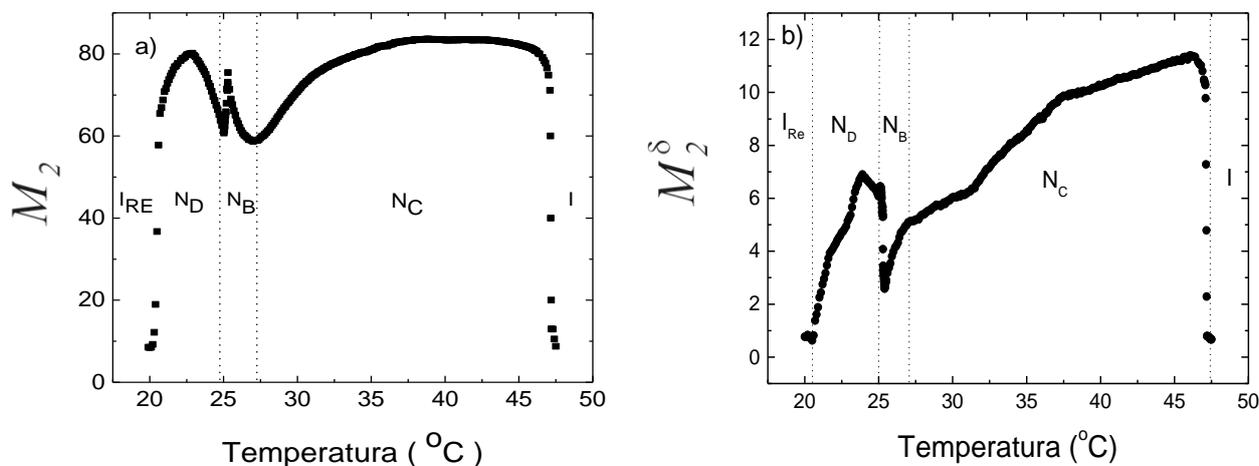


Figura 4.10 – Desvio quadrático médio calculado a partir do canal verde das texturas exibidas em função da temperatura para: a) não direcionais, b) direcionais.

Repetindo o procedimento adotado com relação a amostra 1, ou seja comparando os dados acima com as medidas de índice de refração realizados com a amostra 2, percebemos novamente que nas temperaturas próximas das transições de fase $I_{RE} - N_D - N_B - N_C - I$ M_2 apresenta valores mínimos. Dentro deste contexto, o ponto de transição $N_B - N_C$ ocorre em 27,6 °C (Figura 4.9-d).

Observe na figura 4.10-a que o pico (valor mínimo de M_2) formado na transição $N_B - N_C$ é bem mais largo do que o apresentado na transição $N_D - N_B$. Estas observações podem nos ajudar a compreender porque encontramos dificuldade em identificar uma transição de fases $N_B - N_C$ com a técnica de microscopia óptica de luz polarizada. Ou seja, as mudanças nas texturas durante uma transição $N_B - N_C$ estão mais relacionadas a mudanças suaves e progressivas na coloração global das imagens, do que na forma localizada dos defeitos.

Além disso, ao comparar diretamente os comportamentos apresentados por M_2 (figura 4.10-a) e M_2^δ (figura 4.10-b), as variações sofridas por M_2 são bem mais pronunciáveis do que as apresentadas por M_2^δ .

Além das transições de fases nemáticas a transição de fases isotrópica – hexagonal⁶ (*Hex*) também foi estudada. Para tal finalidade uma mistura liotrópica composta por 39,99 wt% TTAB, 4,99 wt% DeOH e 55,02 wt% H₂O (amostra 3), extraída do diagrama de fases

⁶ A mesofase hexagonal é considerada uma mesofase liotrópica estruturada, ou seja, apresenta ordem posicional.

ilustrado na figura 3.8-c, foi preparada contendo 3,00wt% do TTAB substituído por um grupamento $N-CD_3$ ($TTAB-d_3$) e 0,2% de H_2O por D_2O . A referida amostra teve suas fases caracterizadas pela equipe do professor Dr. Fred Fujiwara – UNICAMP, através do espectro de ressonância magnética nuclear RMN. A partir deste espectro foi possível obter a separação quadrupolar do deutério ($\Delta\nu_D$) dos grupos $N-CD_3$ e HOD do $TTAB-d_3$. Os valores de $\Delta\nu_D$ dão acesso a informações relacionadas ao tamanho e grau de ordem nos sistemas liotrópicos [21].

Encontramos na figura 4.11 $\Delta\nu_D$ em função da temperatura nas proximidades das transições de fases $N_C-I-Hex$ obtida para a amostra 3 (tabela 3.1). Próximo da transição de fases N_C-I que $\Delta\nu_D$ diminui abruptamente. Na fase isotrópica $\Delta\nu_D$ teve seu valor praticamente estabilizado até atingir a temperatura de transição de fase $I-Hex$, a partir do qual cresce assumindo um novo patamar.

Outro ponto importante a ser destacado está relacionado a sobreposição dos sinais de $\Delta\nu_D$ nas proximidades das transições de fase. Esta sobreposição está associada às regiões de coexistência de fases. Na transição de fases N_C-I , é possível observar uma pequena região de coexistência de fases ($\Delta T \sim 0,5^\circ C$). Na transição $I-Hex$ a região de coexistência de fases é bem maior ($\Delta T \sim 15^\circ C$).

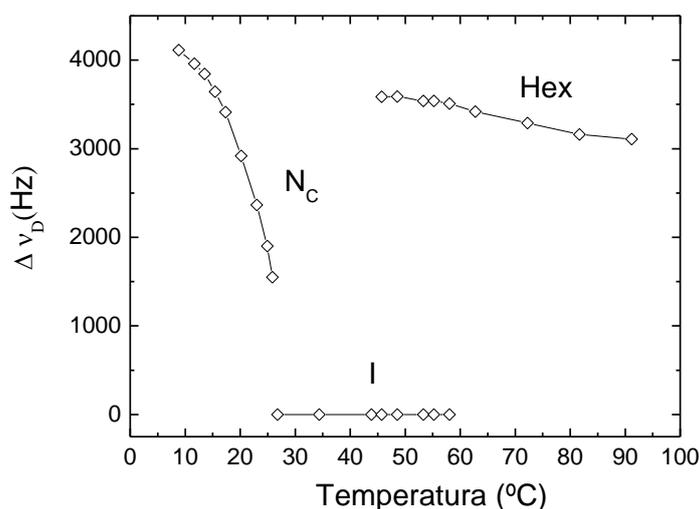


Figura 4.11 – Espalhamento do momento quadrupolar dos grupos $N-CO_3$ do TTAB, obtidos a partir do espectro de ressonância magnética nuclear da amostra 3 em função da temperatura [21]

As figuras 4.12-a e 4.12-b apresentam os desvios M_2 e M_2^δ calculados em função da temperatura para a amostra 3. Observe que M_2 , na fase N_C , cresce tornando-se máximo em torno de 21,94°C. Na sequência, M_2 diminui, alcançando um valor mínimo em 25,83 °C (figura 4.13-a), aumenta novamente até atingir um máximo em 27,29 °C (figura 4.13-b) e, finalmente, diminui abruptamente até alcançar a fase isotrópica em 27,57 °C (figura 4.13-c), a partir da qual, assume um valor praticamente constante nas proximidades da fase Hex .

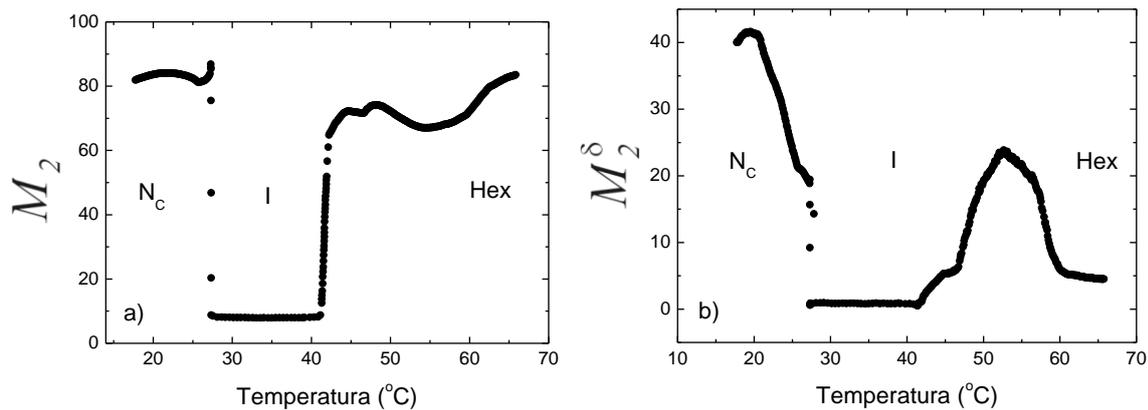


Figura 4.12 – Desvio quadrático médio calculados a partir do canal verde das texturas exibidas em função da temperatura para: a) não direcionais , b) direcionais.

Com o surgimento da fase Hex em 41,15°C, M_2 cresce rapidamente até atingir um máximo em 44,61°C (figura 4.13-d), na sequência diminui, atingindo um mínimo em 46,52°C (figura 4.13-e), voltando a aumentar até atingir outro máximo em 48,21°C (figura 4.13-f). Em seguida passa a diminuir novamente até alcançar um novo mínimo, em 54,48°C (figura 4.13-g). A partir desta temperatura, M_2 volta a crescer dentro da fase hexagonal (figura 4.13-h). Comparando os dados apresentados nas figuras 4.10 e 4.12 nas proximidades da transição de fases $N_C - I$, podemos observar que o comportamento dos desvios apresentados não é o mesmo. Este fato pode ser explicado através da figura 4.11, que mostra, a partir da variação de Δv_D , a existência de regiões de coexistência de fases nas proximidades das transições de fases. Dentro deste contexto os mínimos que aparecem junto a transição de fases $I - Hex$ podem, também estar relacionado a este fenômeno.

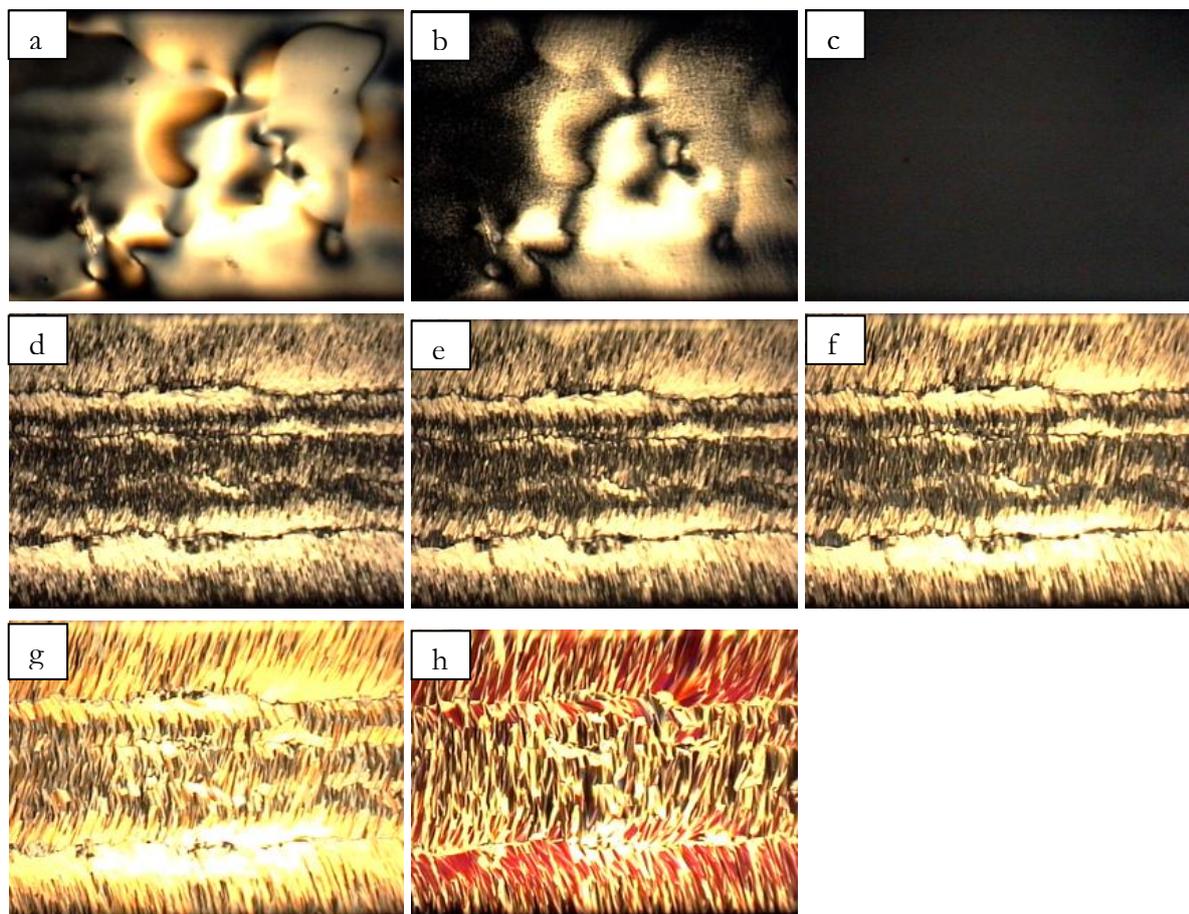


Figura 4.13 – Texturas liotrópicas obtidas via microscopia óptica de luz polarizada no ciclo de aquecimento para a amostra 3. Ampliação 50×. a) 25,83 °C; b) 27,29°C,c) 27,57°C; d) 44,61°C, e) 46,52°C, f) 48,21°C, g) 54,49°C e h) 65,85 °C

Cada transição de fase provoca suas próprias transformações nas texturas. Tais transformações são o resultados de mudanças de ordem microscópica no cristal líquido. No entanto analisando as transformações de textura que foram estudadas em dois grupos temos que:

- nas amostras nemáticas liotrópicas as transições de fases produzem transformações simultâneas, em todo o campo visual, modificando progressivamente a anisotropia de cor e forma dos defeitos – figura 4.14;

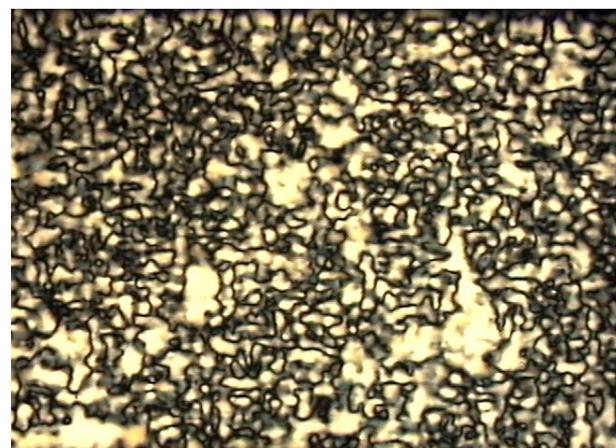
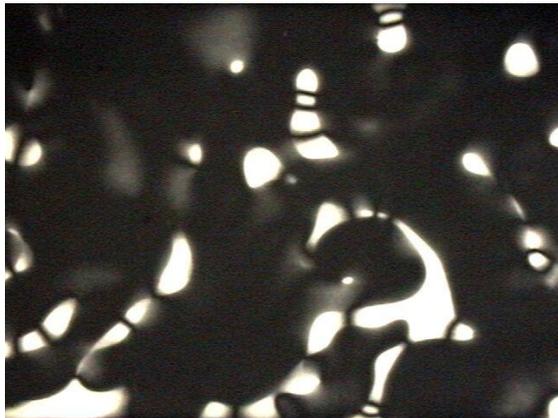


Figura 4.14 – Transformações ocorridas na textura durante a transição entre as mesofases liotrópicas $N_D - N_B$ observadas através de microscopia óptica de luz polarizada. Ampliação $50\times$

- nas amostras termotrópicas estudadas uma pequena variação térmica de $0,001^{\circ}C$ foi capaz de transformar rapidamente a anisotropia de cor e forma das texturas;

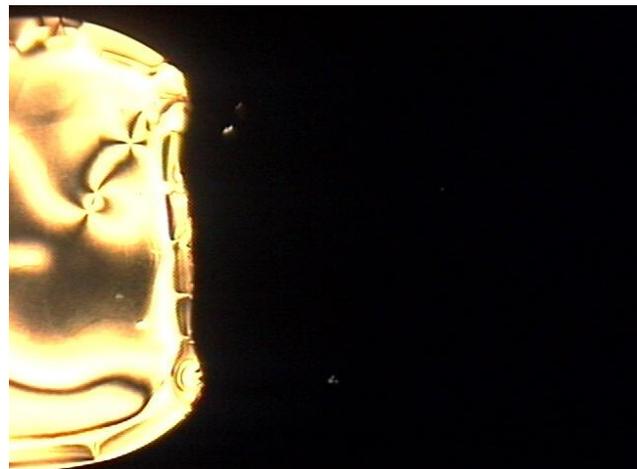
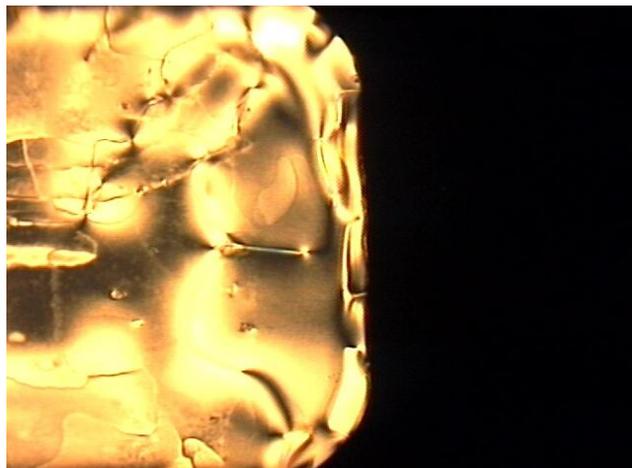
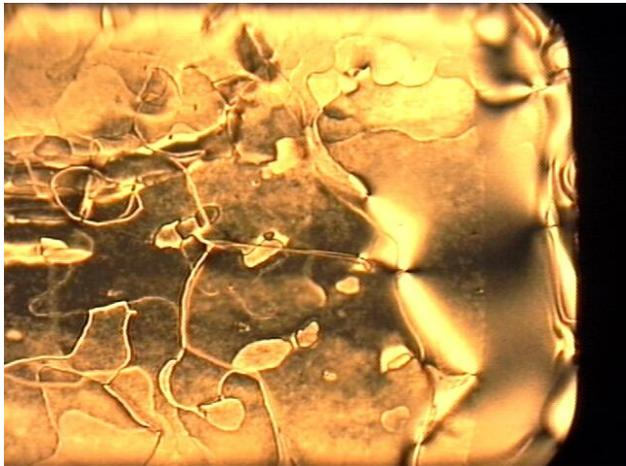


Figura 4.15 – Transição entre as mesofases termotrópicas $I - N$ do composto termotrópico 4-pentil-4'-cyanobifenil (**5CB**) observadas através de microscopia óptica de luz polarizada. Ampliação $50\times$

Outro aspecto, notado na comparação entre as texturas liotrópicas e termotrópicas está associado à evolução temporal dos defeitos. Nos nemáticos liotrópicos as amostras, livres da ação de campos externos, evoluíram gradualmente para texturas mais uniformes. Nos termotrópicos isto não aconteceu¹.

Levando em consideração as diferenças discutidas acima, nos sentimos motivados a processar as texturas exibidas pelo composto termotrópico 5CB e comparar os resultados com as demais amostras já estudadas. As figuras 4.16-a e 4.16-b mostram os desvios não direcionais (M_2) e direcionais (M_2^δ) calculados a partir dos canais vermelho, verde e azul nas proximidades das transições de fases isotrópica (I) – nemática (N) e N – cristalina (Cr). As texturas foram capturadas no ciclo de resfriamento.

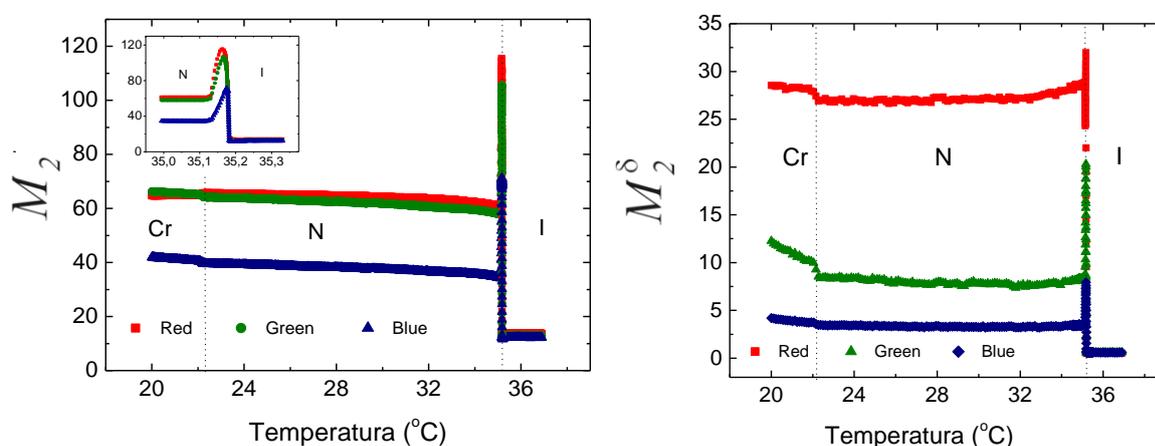


Figura 4.16 – Desvios quadrático médio: a) não direcionais e b) direcionais, calculados a partir dos canais RGB das texturas exibidas pelo composto 5CB em função da temperatura.

Observe que em torno da temperatura de transição de fases $I-N(35,1^\circ C)$ tanto M_2 como M_2^δ apresentam fortes variações relacionadas à presença de um mínimo acompanhado de um máximo (destaque). Com base nas texturas exibidas pelo 5CB em uma transição $I-N$ acreditamos que este comportamento pode estar associado aos seguintes fatos:

- no início da transição, ao longo do campo visual, o domínio referente a imagem da fase isotrópica é bem maior que a textura nemática, fazendo com que o nível dos desvios calculados sejam próximos aos exibidos pelas imagens da fase isotrópica;

¹ É conveniente ressaltar que todas as medidas relacionadas ao processamento de imagens foram realizadas em amostras livres da presença de campos elétrico e magnético e que as paredes dos porta-amostras não sofreram qualquer tipo de tratamento especial.

- no meio da transição, ao longo do campo visual, temos domínios iguais referentes às texturas das fases isotrópica e nemática, aumentando fortemente os desvios calculados;
- a medida que a transição se aproxima do final o domínio referente a textura nemática praticamente domina o campo visual, a partir deste ponto os desvios convergem para o nível exibido pelas texturas da fase nemática;

Os resultados apresentados até o presente momento mostram que existe uma relação direta entre as variações de M_2 e M_2^δ e transições de fase. Nos liotrópicos as transições estão associados aos valores mínimos e nos termotrópicos aos valores máximos de M_2 e M_2^δ .

De acordo com a literatura [13,14], o composto termotrópico nonanoato de colesterila (C_9) exibe a seguinte seqüência de fases: *I* - *blue phase I* (*BPI*)- *blue phase II* (*BPII*) - *blue phase III* (*BPIII*) - *N** - esméctico A (S_A). Além disso alguns autores [14,16] afirmam que a transição de fases *BPI* – *BPII* não é detectada facilmente com a técnica de microscopia óptica de luz polarizada. Tendo por objetivo verificar se a referida transição poderia ser identificada através da técnica de processamento de imagens, o composto C_9 foi estudado.

As figuras 4.17-a e 4.17-b mostram os desvios não direcionais e direcionais M_2 e M_2^δ , calculados para o canal verde das texturas exibidas pelo composto termotrópico C_9 , em função da temperatura, para o ciclo de resfriamento.

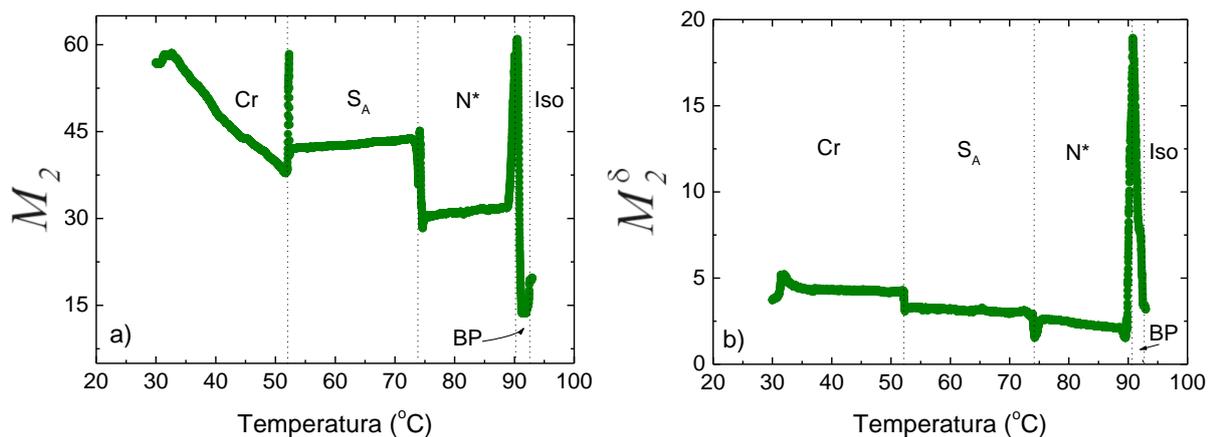


Figura 4.17 – Desvios quadráticos médios: a) não direcionais e b) direcionais, calculados a partir do canal verde das texturas exibidas pelo composto C_9 , em função da temperatura.

Os resultados mostram que M_2 e M_2^δ sofrem fortes variações em torno de $91^\circ C$, $90^\circ C$, $74^\circ C$ e $52^\circ C$. Estas temperaturas coincidem com as temperaturas publicadas na literatura [15, 16] como sendo as temperaturas de transições de fases $I - BPs$, $BPs - N^*$, $N^* - S_A$ e $S_A - Cr$ do composto C_9 . Na seqüência, os desvios tentem a estabilizar ao longo das fases N^* e S_A (figura 4.18). É importante ressaltar que, de acordo com *Montrucchio* e colaboradores [43], as transições de fase termotrópicas podem ser identificadas pela diferença entre os níveis dos momentos estatísticos direcionais. O comportamento relativamente constante apresentado por M_2 e M_2^δ demonstra a estabilidade das fases. Este é um resultado esperado, já que as paredes do porta-amostra não sofreram nenhum tipo de tratamento capaz de alterar o padrão de forma dos defeitos ao longo do tempo. Além disso, durante a aquisição de dados, a amostra não foi submetida à ação de campos elétrico ou magnético.

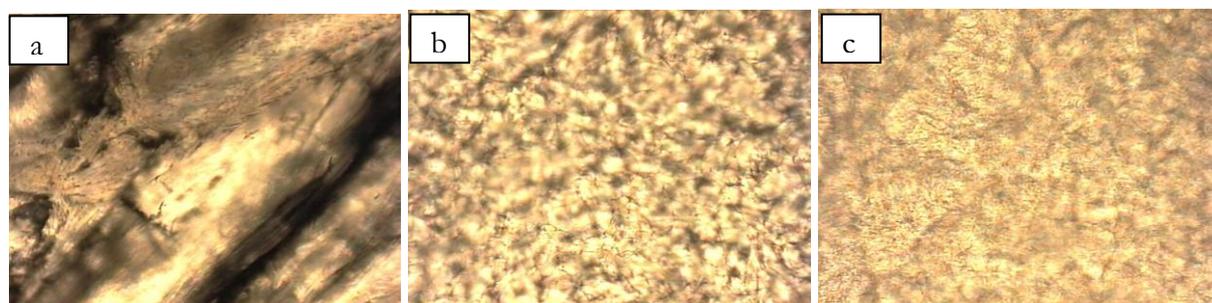


Figura 4.18 – Texturas exibidas pelas diferentes mesofases do composto C_9 . Ampliação 50 \times ; a) cristalino; b) esméctico; c) colestérico.

Uma segunda varredura foi realizada com uma taxa de resfriamento de $0,001^\circ C/min$ somente na região de *Blue Phases* para o composto C_9 . Foram capturadas um total de 4500 texturas em um intervalo de temperatura de $1,2^\circ C$. A figura 4.19 ilustra algumas destas texturas, cujas temperaturas coincidem com os pontos de transição de fase $I - BPI$, $BPI - BPII$ e $BPII - BPIII$ mostradas nas medidas calorimétricas propostas por *J. Thoen* [16]. Comparando as figuras 4.19-a, 4.19-b, e 4.19-c podemos observar pouquíssimas alterações no padrão de forma dos defeitos. O que, de certa forma, dificulta a identificação das respectivas transições de fases quando observadas com a técnica de microscopia óptica de luz polarizada.

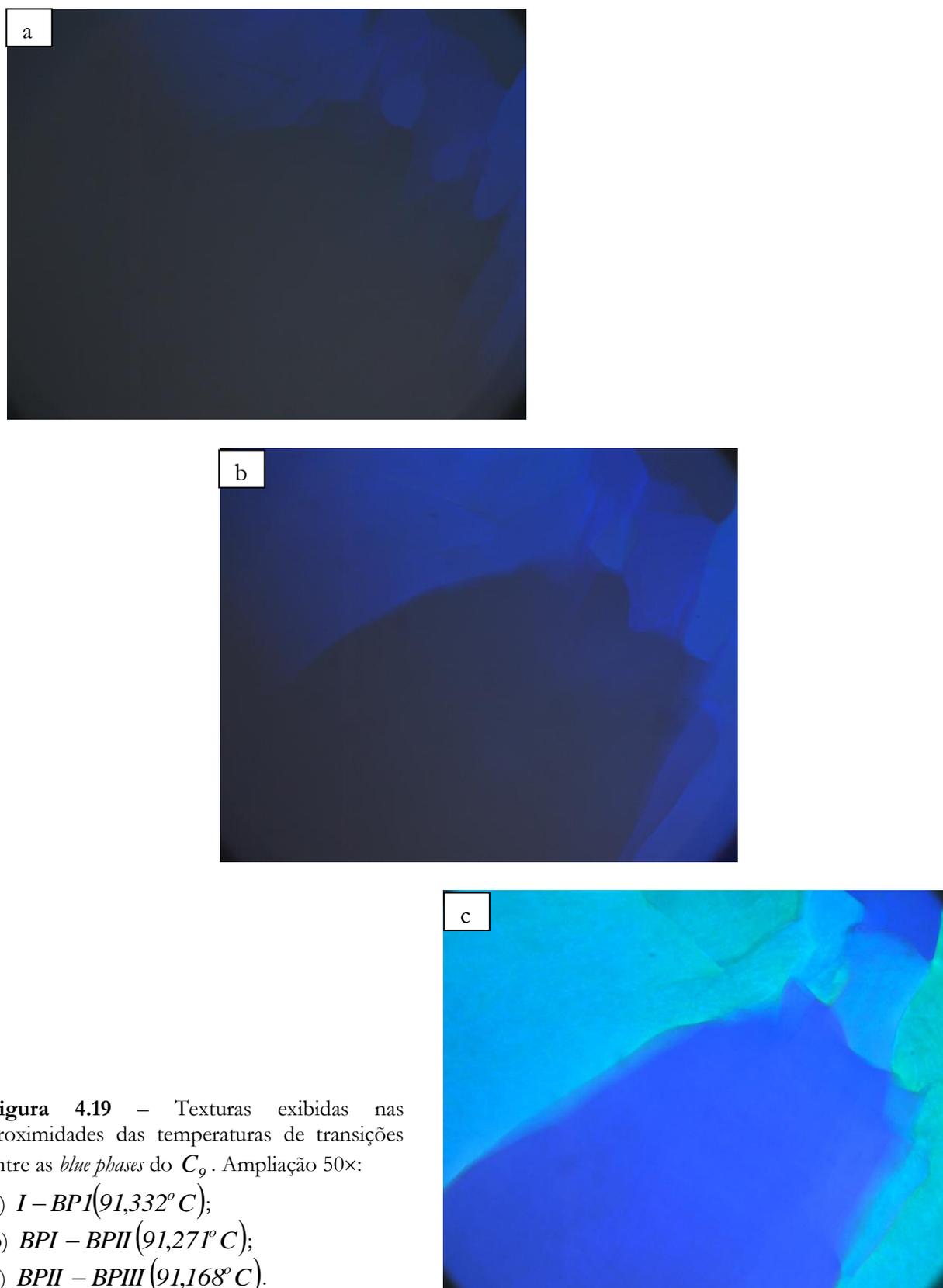


Figura 4.19 – Texturas exibidas nas proximidades das temperaturas de transições entre as *blue phases* do C_9 . Ampliação 50x:

- a) $I - BPI(91,332^\circ C)$;
- b) $BPI - BPII(91,271^\circ C)$;
- c) $BPII - BPIII(91,168^\circ C)$.

Os desvios não direcionais e direcionais M_2 e M_2^δ , calculados para a segunda varredura, são ilustrados na figura 4.20. Note que, de fato, as variações dos desvios não direcionais (figura 4.20-a) são bem mais expressivas.

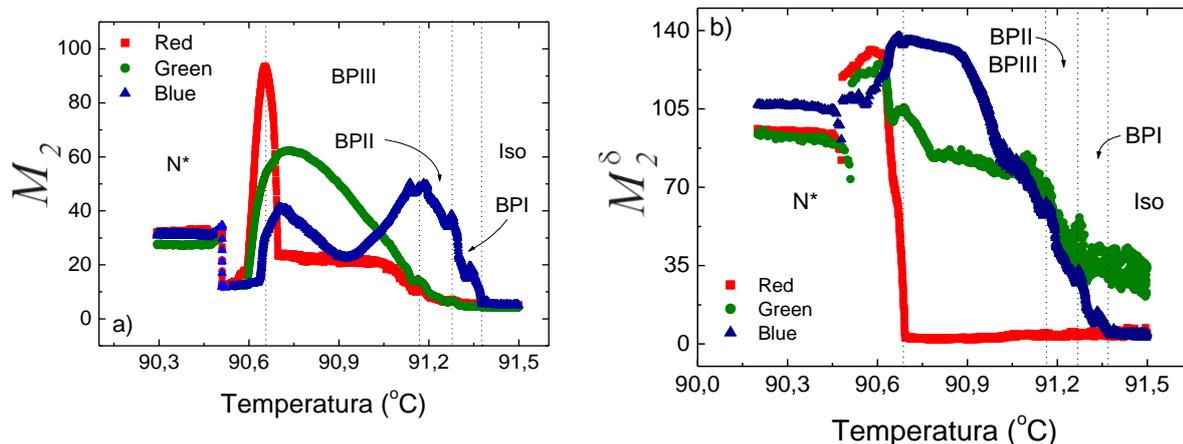


Figura 4.20 – Desvios quadráticos médios na região de *BPs*: a) não direcionais e b) direcionais, calculados a partir dos canais RGB das texturas exibidas pelo composto C_9 , em função da temperatura.

De fato, contrastando estes dados com os resultados relacionados aos dados calorimétricos, propostos por J. Thoen [16], podemos traçar novamente um paralelo entre as variações de M_2 e M_2^δ em cada transição de fases.

4.3 Viscosidade

Vários trabalhos experimentais na literatura [13] mostram que o comportamento da viscosidade efetiva ao longo da transição nemático-isotrópico, em amostras submetidas a condições de escoamento livre, apresentam um comportamento abrupto [51,52,53]. Para compreender este fenômeno devemos levar em consideração que a viscosidade é definida como a troca de momentos entre as camadas de cisalhamento adjacentes. Em uma transição de fases, novas condições para o transporte de momento entre os planos de cisalhamento adjacentes são encontradas, fazendo com que observemos mudanças na viscosidade. Em 2001, *Jadzyn e Czechowski* [54] propuseram que, quando submetido a altas taxas de cisalhamento, tais variações abruptas em uma transição $I-N$ seriam resultado da mudança entre o coeficiente de viscosidade da fase isotrópica, I , para o menor coeficiente de Miesowicz da fase nemática, η_2 . Na figura 4.21 são mostrados nossos resultados experimentais, obtidos com o *MBA* na ausência de campos externos. Em contraste, são ilustrados os resultados apresentados por Miesowicz [38], realizados para o mesmo composto na presença de campo de acordo com as três configurações propostas por ele, e discutidas no capítulo 2.

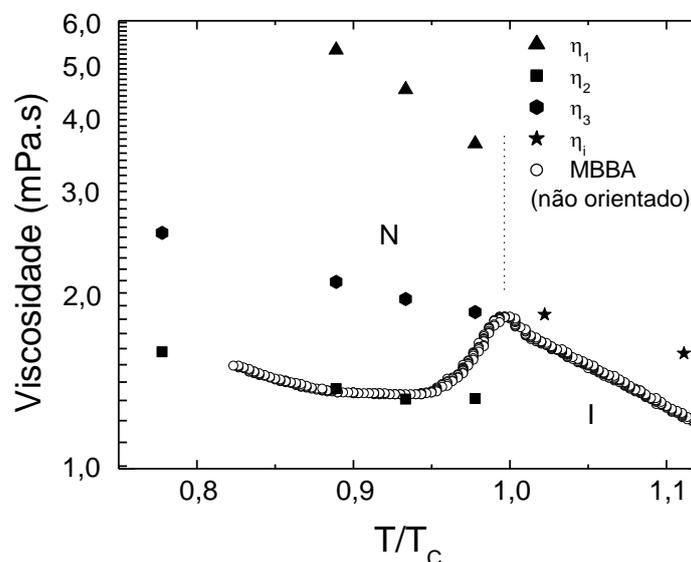


Figura 4.21 – Viscosidade versus temperatura reduzida apresentado pelo MBBA não orientado, em contraste com as viscosidades apresentadas pelo mesmo composto quando orientado, de acordo com as três configurações de Miesowicz.

Comparando ambos os resultados, percebemos que nosso coeficiente de viscosidade “efetivo” se aproxima do coeficiente de Miesowicz η_2 . A origem desse fenômeno é conhecida como “*flow alignment angle*”. No entanto, como esse ângulo é atingido somente em altas taxas de cisalhamento, a hipótese de *Jadzyn e Czechowski* [54] deve ter um caráter assintótico. Conseqüentemente, se começarmos a partir de baixas taxas de cisalhamento, a relação entre a viscosidade efetiva e a função da taxa de cisalhamento revelaria como a viscosidade aproximaria desse limite.

Quando examinamos o comportamento da viscosidade de colestéricos na região de transição de fases, a situação muda completamente. Diferente dos nemáticos, devido à quiralidade de suas moléculas, os colestéricos são caracterizados por não apresentar um alinhamento uniforme do seu eixo molecular, exibindo uma estrutura helicoidal com passo finito. Na maioria das vezes, nesses colestéricos, a passagem da fase colestérica para a fase isotrópica não se dá diretamente, mas passa por uma região bem estreita de *blue phases*. A presença das *blue phases* têm papel extremamente importante nos parâmetros físicos observados durante essa transição de fase. Primeiro, todas as transições de fases são descontínuas e com calor latente muito pequenos, levando a classificar essas transições como transição fracamente de primeira ordem. Como conseqüência, efeitos pré-transicionais, caracterizados por grandes flutuações no comprimento de correlação devem ser observados. Dessa maneira, como a viscosidade é o resultado do transporte de momentum entre diferentes planos de cisalhamento, pontos distantes se tornarão correlacionados e picos de viscosidade deverão ser induzidos.

Uma segunda observação é que a transição completa, da fase colestérica para a fase isotrópica do nonanoato (miristato), compreende uma seqüência de quatro (duas) transições fracamente de primeira ordem, estreitamente comprimidas em um intervalo de temperatura pequeno. Este fato reforça ainda mais a presença das flutuações, alargando o intervalo de temperatura em que elas seriam encontradas. Portanto, os picos encontrados nesta transição, deverão ter estruturas completamente diferentes daquelas caracterizadas por *Jadzyn* e *Czechowski* [54] para o *MBBA*. Ou seja, a viscosidade observada teria a sua contribuição determinada por flutuações no comprimento de correlação. Além do mais, o pico caracterizando a transição seria alargado, para um intervalo maior, devido à presença de uma seqüência de transições de fases quase contínuas.

Os valores de viscosidade apresentados pelos compostos termotrópicos C_{14} e C_9 , em função da temperatura quando submetidas a várias taxas de cisalhamento, encontram-se nas figuras 4.22 e 4.23. Os intervalos apresentados nas figuras estendem-se da região da fase colestérica à região da fase isotrópica. O pico de viscosidade corresponde às transições de fases $N^*BP_s - I$. A diferença fundamental entre esses dados e os dados correspondentes ao *MBBA* está relacionada ao fato de que após completada a transição de fases $I - BP_s - N^*$, na fase N^* , o comportamento da viscosidade não sugere uma diminuição de seu valor quando comparada com os apresentados pela fase isotrópica. Em ambos os compostos a viscosidade da fase N^* é sempre maior que a viscosidade na fase isotrópica. Uma possível causa da não observação da diminuição da viscosidade pode estar relacionada à inexistência de uma orientação uniforme e global, que é a essência dos conceitos dos coeficientes de *Miesonicz* [38]. Desta forma, enquanto a taxa de cisalhamento não for suficientemente grande a ponto de quebrar a estrutura das BP_s , uma configuração semelhante à η_2 não poderá ser alcançada.

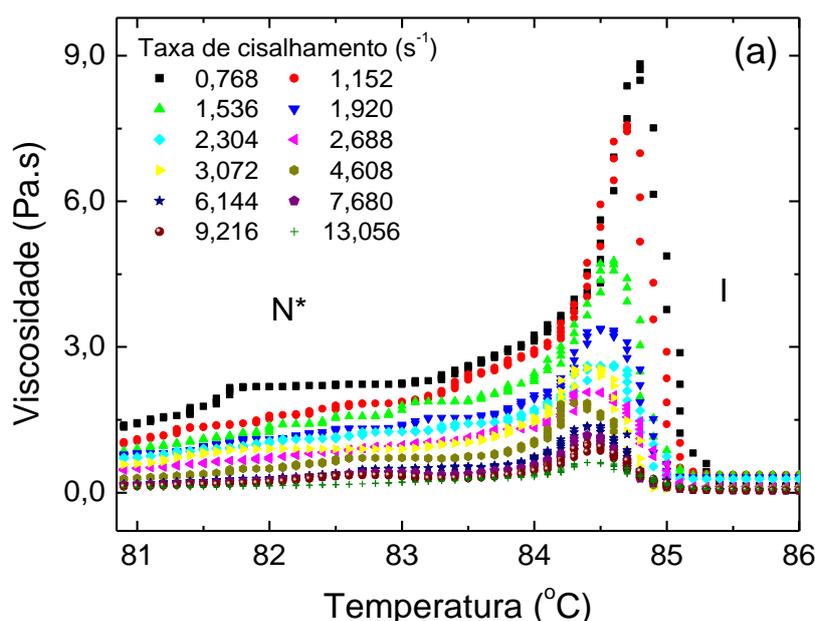


Figura 4.22 – Viscosidade versus temperatura apresentado pelo composto termotrópico C_{14} .

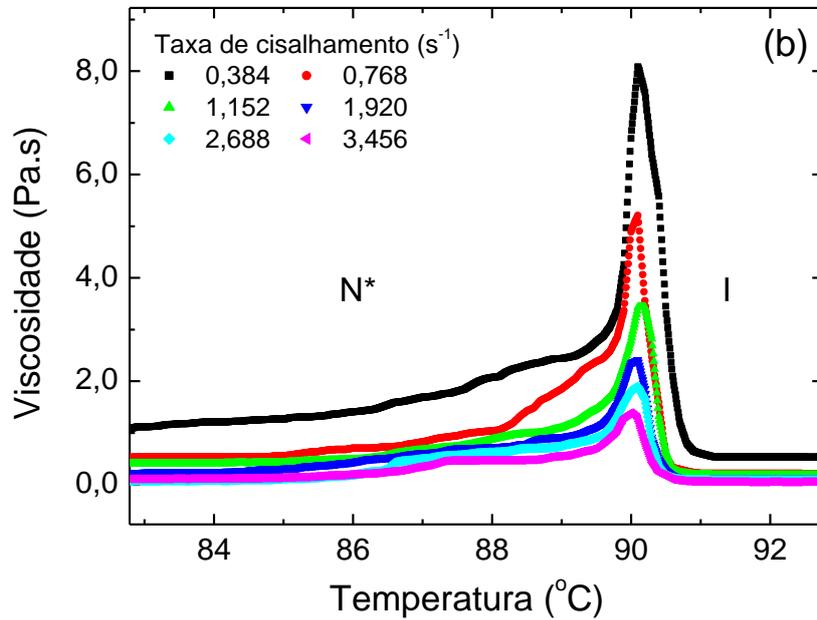


Figura 4.23 – Viscosidade versus temperatura apresentado pelo composto C_9 .

4.3.1 Invariância de Escala na Transição de Fases Colestérico Isotrópico

Uma das características que chama atenção nos resultados experimentais de C_{14} e C_9 está associada as intensidades dos picos de viscosidade e seu relacionamento com os valores da taxa de cisalhamento. Quando aumentamos a taxa de cisalhamento, a intensidade do pico diminui.

Dentro deste contexto, com o objetivo de encontrar uma lei que conecte as diferentes taxas de cisalhamento com as correspondentes intensidades dos picos, os dados na região da transição de fases foram submetidos a uma mudança de escala. Para tal finalidade, ao longo da região de transição de fases, cada curva de viscosidade foi multiplicada por um fator α , escolhido de tal forma que a distância

$$\Delta = \sum_{j=1}^N [\alpha v^i(j) - v^s(j)]^2 \quad 4.16$$

entre uma determinada curva v^i e uma curva padrão v^s (a de maior taxa de cisalhamento) seja a menor possível. Na equação, os índices superiores indicam a curva de viscosidade e,

os índices inferiores correm sobre todos os N dados de uma única curva. Os resultados encontram-se exibidos na figura 4.24 e 4.25.

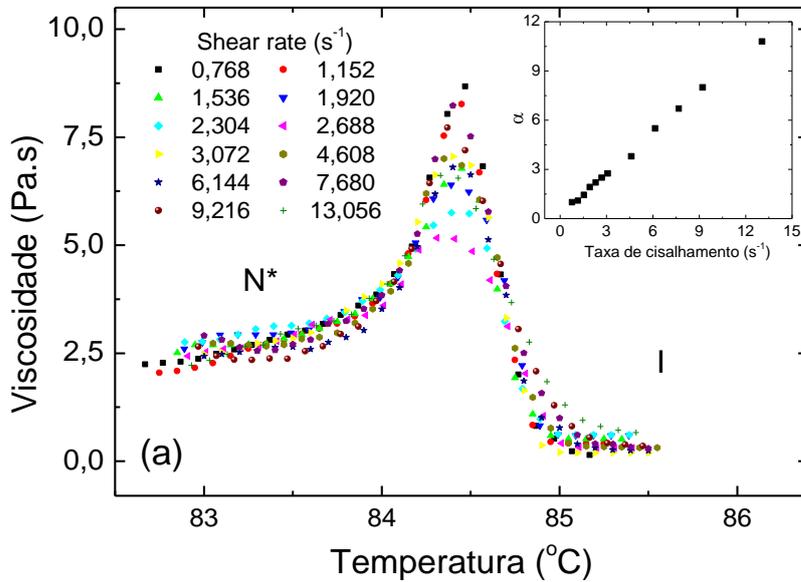


Figura 4.24 – Resultado obtido com a mudança de escala dos dados experimentais do C_{14} na região de transição de fase. O *insite* ilustra a relação entre parâmetro de escala α e a taxa de cisalhamento.

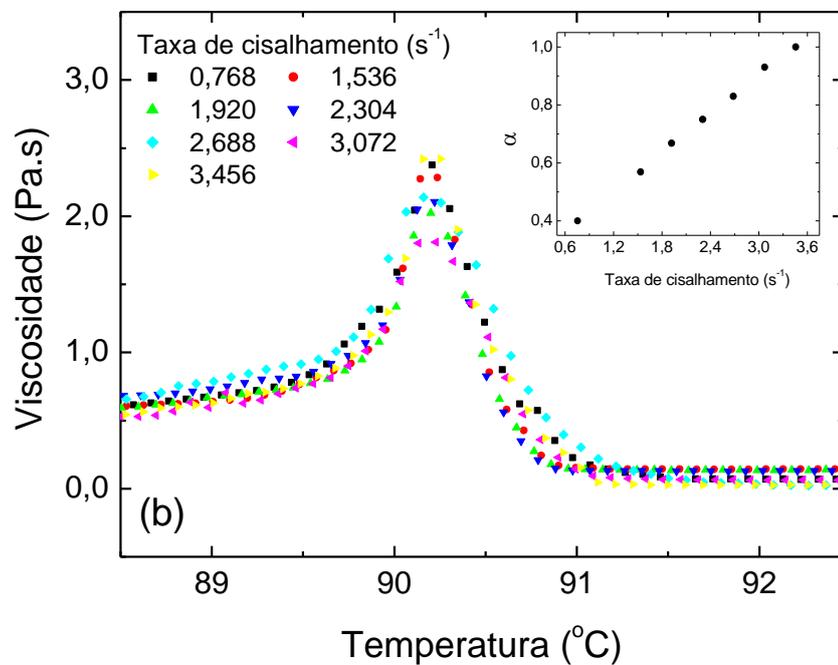


Figura 4.25 – Resultado obtido com a mudança de escala dos dados experimentais do C_9 na região de transição de fase. O *insite* ilustra a relação entre parâmetro de escala α e a taxa de cisalhamento.

Observe que todas as curvas de viscosidade tendem a se aglutinar em uma única curva. E pelo menos para o intervalo trabalhado, a lei que descreve a taxa de cisalhamento onde α é

linear, não indica nenhuma saturação. A forma invariante dos picos das transições estudadas submetida as leis de escala lineares implica que para taxas de cisalhamento suficientemente altas, a altura dos picos pode ser feita tão pequena quanto se queira, podendo, assim, tornar-se menor que a diferença entre o coeficiente de viscosidade das duas fases. Portanto, a hipótese de *Jadzyn* e *Czechowski* [54] para explicar o comportamento da viscosidade não se aplica aos picos do nonanoato e do miristato

Através das discussões contidas na seção 1.1, uma transição de fases N^*-I pode apresentar *Blue Phases* intermediárias, dependendo da quiralidade de suas moléculas, formando uma seqüência de transições fracamente de primeira ordem comprimidas em um pequeno intervalo de temperatura, fazendo com que a transição de fases N^*-I assemelhe-se a uma transição de fase contínua. Dentro deste contexto, fazer o estudo desses dados experimentais, do ponto de vista da teoria das transições de fases contínuas, poderia ampliar nosso conhecimento a respeito das referidas transições.

Em transições fracamente de primeira ordem ocorrem fenômenos de flutuações que levam as funções de correlação entre os diferentes pontos do sistema a divergirem. Ou seja, na vizinhança da transição, a função de correlação $G(r)$ comporta-se como

$$G(r) = e^{-r/\xi}. \quad 4.17$$

Como, o expoente crítico (ν) é positivo, então, quando $T \rightarrow T_c$ a correlação entre os diferentes pontos diverge e, não importa a distância, eles sempre estarão conectados. Então, para estudar o comportamento da viscosidade nessas condições, devemos tomar a definição de viscosidade estudada na seção 2.7.1,

$$\eta = \frac{I}{V k_B T} \int_0^{\infty} \langle J(0)J(t) \rangle dt \quad 4.18$$

onde

$$J(t) = \sum_{i \neq j} F_{ij}^x(t) z_{ij}, \quad 4.19$$

z_{ij} é a distância perpendicular entre os planos de cisalhamento (entre as partículas i e j), e F_{ij}^x é a componente da força entre eles ao longo da direção x (figura 2.50). Nas equações 4.18 e 4.19 nós utilizamos o fato de que um cristal líquido é um fluido denso para descartarmos o termo “cinético” de J . Como conseqüências desta definição, e levando em consideração que a viscosidade envolve interações entre diferentes partículas, temos que 4.18 irá se comportar de acordo o comportamento médio da função de correlação quando estamos na vizinhança do ponto crítico. Isto é, na vizinhança do ponto crítico a viscosidade deve ter um comportamento do tipo

$$\eta = \frac{\rho^2}{k_B T} \int_0^\infty \int_V J(0)J(t)g(\vec{r})e^{-r/\xi} dr dt, \quad 4.20$$

onde, usualmente, a homogeneidade do sistema pode ser usada para converter a soma dupla discreta em uma integral ao redor da posição das partículas correspondentes, no qual $g(\vec{r})$ é a probabilidade de que as partículas se encontrem separadas a uma distância \vec{r} . Realizando a seguinte mudança de variáveis $x_i = \xi \bar{x}_i$, isto é, considerando que a viscosidade pode ser transformada como

$$\eta = \xi^3 \bar{\eta}, \quad 4.21$$

onde $\bar{\eta}$ expressa a viscosidade não singular em termos da nova variável \vec{r} . Então,

$$\eta = \bar{\eta} |T - T_c|^{-3\nu}, \quad 4.22$$

Esta equação revela que em torno do ponto crítico o comportamento de todas as curvas de viscosidade apresentam o mesmo termo de divergência $|T - T_c|^{-3\nu}$ e, portanto, a invariância de escala observada na figura fica explicada. Nas proximidades da transição de fase todas as curvas de viscosidade irão apresentar o mesmo expoente crítico ν e serão diferenciados por um termo multiplicativo $\bar{\eta}$ dependente da taxa de cisalhamento. Aplicando o logaritmo na equação 4.22, temos então

$$\nu = -\frac{1}{3} \frac{\ln(\eta) - \ln(\bar{\eta})}{\ln|T - T_c|}. \quad 4.23$$

Logo, quando a temperatura se aproxima da temperatura crítica T_c , a equação 4.23 converge para $\nu \approx 0,25$. Como podemos ver na figura 4.26, os valores obtidos para ν revelam que os picos surgem de um mesmo fenômeno fundamental, ou seja, corroboram a idéia que o comportamento crítico é resultado do conjunto de transições de fases fracamente de primeira ordem e que devem ter suas origens na presença das *blue phases* [44].

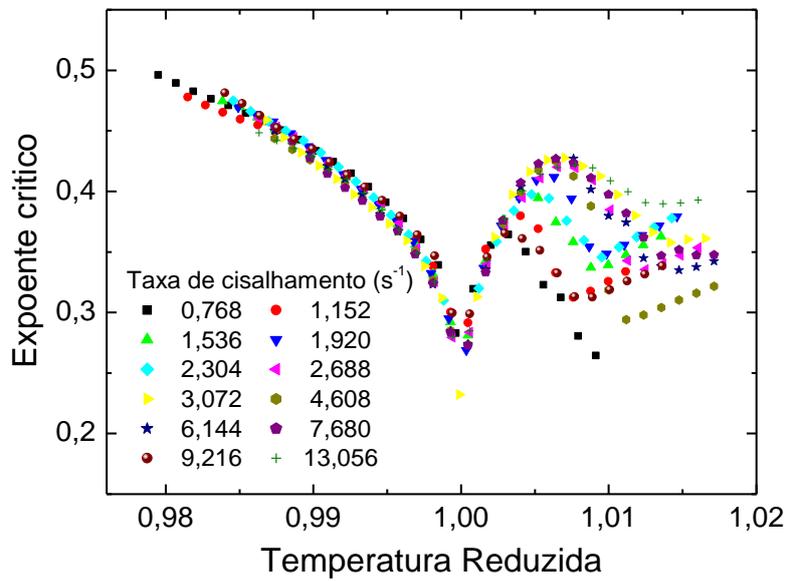


Figura 4.26 – Expoente crítico versus temperatura reduzida na transição de fase N^* - I do composto termotrópico C_{14} .

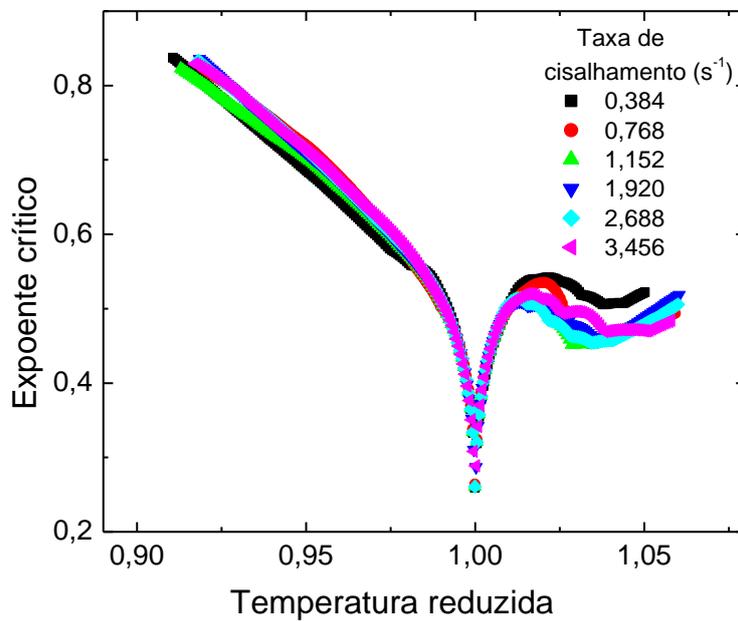


Figura 4.27 – Expoente crítico versus temperatura reduzida na transição de fase N^* - I do composto termotrópico C_9 .



CONCLUSÕES

Neste trabalho estudamos, em um primeiro momento, a transição isotrópica reentrante (I_{RE}) – nemática discótica (N_D) – isotrópica (I), através de medidas de índices de refração extraordinário e ordinário em função da temperatura. Este estudo, fundamentado na técnica de refratometria de Abbe, permitiu caracterizar o domínio de existência da fase nemática N_D assim como os seus respectivos pontos de transições para as fases isotrópicas. Na seqüência deste estudo foram determinados os índices de refração da fase nemática biaxial. Nesta fase, com a perspectiva de um modelo de micela biaxial sem simetria de revolução, os respectivos índices de refração são n_1 , n_2 e n_3 . Os dois primeiros índices foram determinados a partir de uma combinação de resultados experimentais, fruto das técnicas ópticas refratometria e da conosopia. Um resultado importante da teoria de campo médio refere-se ao comportamento linear do invariante do parâmetro de ordem (σ_3) com a temperatura no domínio das fases nemáticas. Tal parâmetro é escrito em função dos índices n_1 , n_2 e n_3 . Neste contexto n_3 foi determinado a partir de valores de n_1 e n_2 previamente obtidos. Como consequência deste estudo foi possível avaliar o comportamento dos índices de refração em função da temperatura em uma “rica” seqüência de fases – Isotrópica reentrante (I_{RE}) \leftrightarrow nemática discótica (N_D) \leftrightarrow nemática biaxial (N_B) \leftrightarrow nemática calamítica (N_C) \leftrightarrow isotrópica (I), além disso, aprofundar conhecimentos sobre a dinâmica de configuração dos agregados micelares característica deste meio liotrópico.

Em um segundo momento, investigamos as transições de fases acima mencionadas através do processamento digital de texturas. Para tal finalidade, os momentos estatísticos direcionais (M_2) e não direcionais (M_2^δ) - desvio padrão - foram calculados para cada um dos três canais de cores, o vermelho o verde e o azul, das texturas exibidas pelas amostras discutidas acima. Esta técnica se mostrou uma ferramenta importante no processo de identificação e caracterização de transições de fases, em especial, nas misturas liotrópicas estudadas. Dada a sua sensibilidade e potencialidade, nos sentimos motivados a estudar também as transições de fase termotrópica nemática (N) - I e esméctica A (S_A) - colestérica (N^*) - *blue phases* (BPS) - I dos compostos termotrópicos: $5CB$ e nonanoato de colestérol (C_9). Este estudo permitiu, através de uma análise do comportamento de M_1 em função da temperatura, confrontar aspectos da dinâmica das texturas entre fases liotrópicas/termotrópicas.

Foi também investigado a viscosidade dinâmica efetiva (η) em função da temperatura nas proximidades da transição $N - I$. Os resultados obtidos, quando comparados com os dados existentes na literatura, mostraram que η exibe um comportamento similar ao coeficiente de viscosidade de Miesowicz η_2 , que representa a viscosidade quando o diretor

é paralelo à direção de escoamento. Em seguida η foi estudado em função da temperatura e *shear rate* nas proximidades das transições de fases $N^* - BPS - I$, respectivamente. Os pontos de transições são marcados por variações bem pronunciadas de η . Os valores de η foram adequadamente re-escalados. Como resultado deste processo foi, calculado um expoente crítico, compatível com valores conhecidos, que reflete o comportamento de η em direção ao seu valor crítico.

Este trabalho, fruto da união de esforços de diferentes pesquisadores de formação teórica/experimental contribuiu modestamente, segundo a nossa visão, em 3 pontos: índice de refração, análises digitais de texturas e viscosidade.

Em particular, quanto ao processamento digital de texturas, fica como perspectiva identificar diferentes fases líquido-cristalinas via análise de domínios de defeitos topológicos das texturas. Do ponto de vista teórico acreditamos que seja possível correlacionar M_2 com determinados parâmetros microscópicos relacionados a ordem dos nemáticos liotrópicos.



- [01] Larcerda, M.; *Ciência Hoje*; (1987).
- [02] Becher, W.; Lemp, H., J.; *LCD ISSUE*; **20**, (2004).
- [03] Reinitzer, F.; *Monatsch. Chem.*; **4**, 421 (1888).
- [04] Lehmann, O. Z.; *Physik Chem.*, **4**; 462 (1889).
- [05] Friedel, G.; *Ann. Phys.*; **18**; 273 (1922).
- [06] Luzzati, V.; Mustacchi, H.; Skoulios, A.; Reis-Hudson, R.; *Acta Crystallogr.*, **14**; 219 (1960).
- [07] Santin Filho, O.; *Tese: Estudo de fases líquido-cristalinas no sistema dodecil-sulfato de sódio*; Universidade de São Paulo (1996).
- [08] Lawson, K. D; Flautt, T. J.; *Am. Chem. Soc.*; **89**; 5489 (1967).
- [09] Radley, K.; Reeves, L.; Tracey, A. S.; *J. Phys. Chem.*; **80**; 174 (1976).
- [10] Charvolin, J.; Levelut, A. M.; Samulski, E. T.; *J. Phys. Lett.*; **40**; 587 (1979).
- [11] Yu, L. J; Saupe, A.; *Phys. Rev. Lett.*; **45**; 1000 (1980).
- [12] de Gennes, P. G.; Prost, J.; *The Physics of Liquid Crystals 2nd ed.*; Oxford Press (1993).
- [13] Chandrasekhar, S.; *Liquid Crystals*; Cambridge University Press (1992).
- [14] Collings, P. J.; Hird, M.; *Introduction to Liquid Crystal - Chemistry and Physics*; Taylor and Francis (1997).
- [15] Yang, D. K.; Crooker, P. P.; *Phys. Rev. A*; **35**; 4419 (1987).
- [16] Cohen, J.; <http://www.guava.physics.uiuc.edu/coben.pdf> (2004).

- [17] Thoen, J.; *Phys. Rev. A*; **37**; 1754 (1988).
- [18] Meiboom, S.; Sethna, J. P.; Anderson, P. W.; Brinkman, W. F.; *Phys. Rev. Lett.*; **46**; 1216 (1981).
- [19] Fernandez, P. R. G; *Tese: Birrefringência Induzida por Gradientes de Velocidade na Fase Isotrópica de um Cristal Líquido Liotrópico*; Universidade de São Paulo (1996).
- [20] Fujiwara, F. Y.; Reeves W.; *J. Phys. Chem.*; **84**; 653 (1980).
- [21] Melo Filho, A. A.; Laverde Junior, A.; Fujiwara, F. Y., *Langmuir*, **19**; 1127 (2003).
- [22] Figueiredo Neto, A. M.; Liebert, L.; Galerne, Y.; *J. Phys. Chem.*; **89**; 3737 (1985).
- [23] Santoro, P. A.; *Dissertação de mestrado*; Universidade Estadual de Maringá (2002).
- [24] Tsvetkov, V.; *Acta Physico and Kin*; **16**; 132 (1942).
- [25] Halliday, D.; Resnick, R.; Walker J.; *Fundamentos de Física Vol. 3 4ª ed.*; Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda.(1996).
- [26] Wahlstrom, E. E; *Cristalografia Óptica 4ª edição*; Ao Livro Técnico S. A. (1969).
- [27] Bloss, F. D.; *Introducción a los Métodos de la Cristalografia Óptica*; Omega (1970).
- [28] Saupe, A.; Boonbrahm, P.; and Yu, L. J.; *J. Químie Phys.*; **80**; 7 (1983).
- [29] Galerne, Y.; Marcerou, J. P.; *Phys. Rev. Lett.*; **51**; 2109 (1983).
- [30] Galerne, Y.; and Marcerou, J. P.; *Journal de Physique*; **46**; 589 (1985).
- [31] Santoro, P. A.; Sampaio A. R.; da Luz H. L. F.; Palangana A. J.; *Phys. Lett. A*; **353**; 512 (2006).

- [32] Fox, W. R.; McDonald, A. T.; Pritchard, P. J.; *Introdução à Mecânica dos Fluidos 6ª edição*; Editora LTC; (2006).
- [33] Schramm, G.; *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*; Gebrueder HAAKE; (1994).
- [34] Yamaguti, K. E.; *Dissertação: Propriedades Reológicas da Blue Phases*; Universidade Estadual de Londrina (2006).
- [36] Stanley, H. E.; *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*; Clarendon Press (1971).
- [37] Landau, D.; *Physics Statistical*; Cambridge University Press; (2000).
- [38] Miesowicz, M.; *Nature*; **158**, 261 (1946).
- [39] Saupe, A.; Boonbrahm, P.; Yu, L. J.; *J Chimie Physique*; **80**; 7 (1983).
- [40] Gonzales, R. C.; Wintz P.; *Digital Image Processing 2nd ed.*; Addison-Wesley (1992)
- [41] Soille, P.; *Morphological Image Analysis: Principles and Applications*; Springer (1999).
- [42] Serra, J.; *Image Analysis and Mathematical Morphology Vol. 1*; Academic Press (1982).
- [43] Montrucchio, B.; Sparavigna, A.; Strigazzi, A.; *Liq. Cryst.*; **24**; 841 (1998).
- [44] Simões, M; Palangana, A. J.; Sampaio, A. R.; de Campos, A.; Yamaguti, K. E.; *Phys. Rev. E*; **71**; 051706 (2005).
- [45] Kimura, N. M.; Santoro, P. A.; Fernandez P. R. G.; Palangana, A. J.; *Liquid Crystals*; **31**; 347 (2004).
- [46] Haller, I.; Huggins, H. A.; Freiser, M. J.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*; **16**; 53 (1972).

-
- [47] Sampaio, A. R.; Viscovini, R. C.; Palangana, A. J.; *Mol. Cryst. And Liq. Cryst.*; **408**; 45 (2004).
- [48] Santoro, P. A.; Pereira, J. R. D.; Palangana, A. J.; *Phys. Rev. E*; **65**; 057602 (2002).
- [49] Turchiello, R. F.; Oliveira, E. A.; *Phys. Rev. E.*; **54**; 1618 (1996).
- [50] Sampaio, A. R.; Kimura, N. M.; Viscovini, R. C.; Fernandes, P. R. G.; Palangana, A. J.; *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*; **408**; 57 (2004).
- [51] Sampaio, A. R.; Fernandez, P. R. G.; Simões, M.; Palangana, A. J.; *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*; **359**; 589 (2001).
- [52] Duarte, E. L.; Itri, R.; Sampaio, A. R.; Simões, M.; Palangana, A. J.; *Brazilian Journal of Physics*; **32**; 495 (2002).
- [53] Sampaio, A. R.; Palangana, A. J.; Alves, F. S.; Simões, M.; *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*; **436**; 1121 (2005).
- [54] Jadzyn, J.; Czechowski, G.; *Journal of Physics: Condensed Matter*; **13**, 261 (2001).