

Universidade Estadual de Maringá Centro de Ciências Exatas Departamento de Física Programa de Pós-Graduação em Física

Gustavo Meneghetti Arcolezi

Caracterização óptica de mesofases nemáticas e análise digital de texturas de mesofases colestéricas de cristais líquidos liotrópicos

Maringá 2021

Gustavo Meneghetti Arcolezi

Caracterização óptica de mesofases nemáticas e análise digital de texturas de mesofases colestéricas de cristais líquidos liotrópicos

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath Coorientador: Prof. Dr. Newller Marcelo Kimura

Maringá
2021

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

A675c	 Arcolezi, Gustavo Meneghetti Caracterização óptica de mesofases nemáticas e análise digital de texturas de mesofases colestéricas de cristais líquidos liotrópicos / Gustavo Meneghetti Arcolezi Maringá, PR, 2021. 109 f.: il. color., figs., tabs.
	Orientador: Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath. Coorientador: Prof. Dr. Newller Marcelo Kimura. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2021.
	1. Conoscopia. 2. Colestérico. 3. Nemático. 4. Microscopia óptica - Comprimento do passo. 5. Imagens - Processamento - Técnicas digitais - Faixas. I. Astrath, Nelson Guilherme Castelli, orient. II. Kimura, Newller Marcelo, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.
	CDD 23.ed. 530.429

Ademir Henrique dos Santos - CRB-9/1065

Gustavo Meneghetti Arcolezi

Caracterização óptica de mesofases nemáticas e análise digital de texturas de mesofases colestéricas de cristais líquidos liotrópicos

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath Orientador

> Prof. Dr. Newller Marcelo Kimura Coorientador

> Prof. Dr. Manuel Simões Filho Universidade Estadual de Londrina

Prof. Dr. Danilo Degan Luders Universidade Estadual de Maringá

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Prof. Dr. Nelson e Prof. Dr. Newller por terem aberto os caminhos para realização desse mestrado.

Aos Professores e amigos do grupo de pesquisa, em especial ao Prof. Dr. Danilo, que com paciência me ensinou muito nesses dois anos e nas centenas de horas de laboratório que passamos juntos. Também ao bem humorado Matheus pelas risadas e o companheirismo no laboratório. Ainda, ao Prof. Dr. Breno por disponibilizar muitas imagens que utilizei e à todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos amigos da famosa "salinha" pelas trocas de ideias, ajudas, e momentos de descontração com os cafés e as risadas. Em especial aos meus amigos Eduardo e Vinicius com os quais coleciono momentos memoráveis já há cinco anos.

À Secretária da Pós-graduação Mônica, por toda a paciência e dedicação em sanar as dúvidas incessantes que surgiram.

Ao CNPq e INCT-FCx pelo apoio financeiro em todos esses anos, desde as iniciações científicas até o final do mestrado.

À minha namorada Isabela por todo o carinho, ter sido minha força nos momentos difíceis e ter compartilhado comigo todos os momentos felizes.

E por fim, mas não menos importante, aos meus pais Sirlene e Izaias, pois sem eles nada disso seria possível. Dedicaram todos os esforços possíveis e imagináveis para que eu pudesse chegar até aqui.

Buscando o sentido

O sentido, acho, é a entidade mais misteriosa do universo. Relação, não coisa, entre a consciência, a vivência e as coisas e os eventos. O sentido dos gestos. O sentido dos produtos. O sentido do ato de existir. Me recuso (sic) a viver num mundo sem sentido. Estes anseios/ensaios são incursões em busca do sentido. Por isso o próprio da natureza do sentido: ele não existe nas coisas, tem que ser buscado, numa busca que é sua própria fundação. Só buscar o sentido faz, realmente, sentido. Tirando isso, não tem sentido.

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas quatro amostras de cristal líquido liotrópico obtidas a partir da mistura ternária $KL/DeOH/D_2O$: uma nemática e três colestéricas. Estas últimas foram colesterizadas com a dopagem da mistura com BS. A amostra nemática foi investigada utilizando as técnicas de microscopia óptica de luz polarizada, conoscopia óptica e processamento digital de imagens. Estas metodologias permitiram caracterizar opticamente uma fase N_{B-} entre duas fases N_{B+} na sequência de fases $N_D \rightarrow N_{B+} \rightarrow$ $N_{B-} \rightarrow N_{B+} \rightarrow N_D$. Do nosso melhor conhecimento, esse resultado é inédito na literatura e complementa o diagrama de fases que não previa essa sequência. As três amostras colestéricas foram investigadas por meio das técnicas de conoscopia óptica, microscopia óptica de luz polarizada, medidas do comprimento do passo em função da temperatura e determinação da largura das faixas claras e escuras da textura *fingerprint* em função da temperatura. Estas duas últimas são metodologias próprias que foram aprimoradas ou desenvolvidas e serão abordadas neste trabalho. Os dados obtidos das amostras colestéricas permitiram a identificação das sequências de fases $Ch_D, Ch_D \to Ch_B \to Ch_D$ $e Ch_D \rightarrow Ch_B \rightarrow Ch_C$. As medidas de comprimento do passo confirmaram a baixa dependência do passo com a temperatura para amostras liotrópicas. As medidas da largura das faixas permitiram determinar que as faixas claras e escuras não têm larguras iguais e que a diferença entre elas é alterada com a variação da temperatura e o tipo de fase da amostra. Os resultados obtidos demonstraram a precisão dos métodos utilizados bem como a capacidade de determinar temperaturas de transição de fases somente com imagens de textura.

Palavras-chave: Conoscopia, colestérico, nemático, comprimento do passo e faixas.

ABSTRACT

In this work, four samples of lyotropic liquid crystal obtained from the ternary mixture $KL/DeOH/D_2O$ were studied: one nematic and three cholesteric. The latter were cholesterized by doping the mixture with BS. The nematic sample was investigated using the techniques of polarized light optical microscopy, optical conoscopy and digital image processing. These methodologies allowed to optically characterize a phase N_{B-} between two phases N_{B+} in the sequence of phases $N_D \to N_{B+} \to N_{B-} \to N_{B+} \to N_D$. To our best knowledge, this result is unpublished in the literature and complements the phase diagram that did not foresee this sequence. The three cholesteric samples were investigated using the techniques of optical conoscopy, polarized light optical microscopy, measurements of the pitch length as a function of temperature and determination of the width of the light and dark bands of the *fingerprint* texture as a function of temperature. These last two are proprietary methodologies that have been improved or developed and will be addressed in this work. The data obtained from the cholesteric samples allowed the identification of the phase sequences Ch_D , $Ch_D \to Ch_B \to Ch_D$ and $Ch_D \to Ch_B \to Ch_C$. The pitch length measurements confirmed the low dependence on temperature for lyotropic samples. The measurements of the width of the bands allowed to determine that the light and dark bands do not have equal widths and that the difference between them is changed with the temperature variation and the phase type of the sample. The results obtained demonstrated the precision of the methods used as well as the capacity to determine phase transition temperatures with texture images only.

Key-words: Conoscopy, cholesteric, nematic, pitch lenght and bands.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	– Princípio de funcionamento de um display LCD	19
Figura 2.1	– Edgar Allan Poe.	20
Figura 2.2	– Virchow e Mattenheimer.	21
Figura 2.3	– Reinitzer e Lehmann	22
Figura 2.4	– Tammann, Nernst e Quincke.	22
Figura 2.5	– Georges Friedel	23
Figura 2.6	– Moléculas anisométricas tipicamente termotrópicas	25
Figura 2.7	– Ilustração da estrutura das fase nemáticas termotrópicas	26
Figura 2.8	– Ilustração da estrutura molecular do laurato de potássio. O círculo	
	destaca a chamada cabeça polar da molécula. O restante da cadeia é	
	conhecida como cauda apolar	27
Figura 2.9	– Representação de moléculas anfifílicas solúveis em em meio aquoso.	
	Acima da CMC há formação de micelas	28
Figura 2.1	0–Ilustração das micelas nemáticas uniaxiais	29
Figura 2.1	1–Ilustração da estrutura da fase biaxial	30
Figura 2.1	2–Ilustração da estrutura da fase colestérica	31
Figura 3.1	– Indicatriz óptica de um cristal anisotrópico	37
Figura 3.2	- Efeito de dupla refração em um cristal de calcita sobre papel milimetrado.	38
Figura 3.3	– Indicatriz óptica de um cristal uniaxial positivo	39
Figura 3.4	– Indicatriz óptica de um cristal uniaxial negativo	40
Figura 3.5	– Indicatriz óptica de um cristal biaxial	41
Figura 3.6	– Indicatriz óptica de um cristal biaxial positivo.	42
Figura 3.7	– Indicatriz óptica de um cristal biaxial negativo	43
Figura 3.8	– Ilustração da formação da figura de interferência de conoscopia óptica.	44
Figura 3.9	– Formação da figura de interferência conoscópica	46
Figura 3.1	0–Figura de eixo óptico centrado para um cristal uni axial positivo	47
Figura 3.1	1–Figura tipo relâmpago para um cristal uniaxial negativo	48
Figura 3.1	2–Padrão de interferência com pequeno giro da platina	48
Figura 3.1	3–Figura de eixo óptico centrado e direções de vibração	49
Figura 3.1	4–Carta de cores de interferência de Michel-Lévy	50
Figura 3.1	5–Sinal óptico de cristais uniaxiais com a inserção da placa de gipso: (a)	
	Positivo e (b) Negativo.	51
Figura 3.1	6–Figura de interferência de bissetriz aguda de um mineral de baixa	
	birrefringência	53
Figura 3.1	7–Representação da regra de Biot-Fresnel	54

Figura 3.18-	-Formação das isogiras. Direções de vibrações segundo a regra de Biot- Fresnel.	55
Figura 3.19-	–Figura de bissetriz aguda. Determinação do sinal óptico	56
Figura 3.20-	–Determinação de sinal óptico com placa de gipso.	56
Figura 4.1 –	- Diagrama de Saupe para a mistura ternária $KL/DeOH/D_2O$. A con- centração de $DeOH$ é mantida constante em 6.24% A região destaça	
	apresenta sequências de fases pouco exploradas	60
Figura 42-	- Bepresentação da célula utilizada como porta-amostras	62
Figura 4.3 –	- Texturas características de cristais líquidos liotrópicos. As texturas na	02
	parte superior sao características de fases nematicas e as inferiores sao	<u> </u>
D . 4.4	texturas do tipo <i>fingerprint</i> , de fases colestericas.	63
Figura 4.4 –	- Representação esquemática dos principais componentes do MOLP	64
Figura 4.5 –	- Decomposição da textura original nas componentes vermelha (R), verde (\mathbf{C})	.
	$(G) e azul (B). \dots \dots$	65
Figura 4.6 –	Esquema de sistemas de observação microscópica.	67
Figura 4.7 –	- Representação da figura conoscópica uniaxial positiva com a platina	00
T : 4.0	posicionada a (a) 0° , (b) 45° e (c) 45° com a placa de gipso inserida.	68
Figura 4.8 –	- Representação da figura conoscópica uniaxial negativa com a platina	
	posicionada a (a) 0° , (b) cerca de 5° e (c) 45°. Um pequeno giro na	00
D : 4.0	platina è suficiente para a figura <i>flash</i> desaparecer.	68
Figura 4.9 –	- Representação da figura conoscopica biaxial positiva com a platina	00
D . 4.10	posicionada a (a) 0° , (b) 45° e (c) 45° com a placa de gipso inserida.	68
Figura 4.10-	-Representação da figura conoscópica biaxial negativa com a platina	00
D • 4.1.1	posicionada a (a) 0° , (b) 45° e (c) 45° com a placa de gipso inserida.	69
Figura 4.11-	-Textura hotrópica colestérica vista na interface do programa.	70
Figura 4.12-	-Intensidade dos tons de cor em função do comprimento da textura. \ldots	70
Figura 4.13-	-Intensidade da componente R (vermelha) em função do comprimento	H 1
D . 4.1.4	da textura, com destaque para o método de medida dos passos	71
Figura 4.14-	-Fluxograma representando as etapas do algoritmo seguido pelo programa.	72
Figura 4.15-	-Intensidade da componente R (vermelha) em função do comprimento	-
	da textura, com destaque para o método de medida da largura das faixas.	73
Figura 5.1 –	- Diagrama de fases para a mistura $(KL/DeOH/D_2O)$. Em verde, a	
	concentração da Amostra 1 (25,92%). Em azul, a concentração da	
	Amostra 2 (25,60%). Em vermelho, a concentração da Amostra 3	
	(25,80%). Em roxo, a concentração da Amostra 4 (26,40%). \ldots	75
Figura 5.2 –	Texturas obtidas via MOLP para a sequência de fases da Amostra 1: a)	
	N_D (21,5 °C); b) N_{B+} (22,4 °C); c) N_{B-} (29,0 °C); d) N_{B+} (37,7 °C) e	
	e) N_D (38,1 °C)	76

Figura 5.3 –	Imagens conoscópicas da sequência de fases da Amostra 1: a) N_D (21,5°C); b) N_{B+} (22,4°C); c) $N_{B+} \rightarrow N_{B-}$ (23,6°C); d) N_{B-} (29,0°C);	
	e) $N_{B-} \to N_{B+}$ (35,3°C); f) N_{B+} (37,7°C); g) N_D (38,1°C); h) representa	
	o eixo de coordenadas adotado no laboratório e i) o esquema de quadrantes.	77
Figura 5.4 –	Imagens conoscópicas referentes às fases da Amostra 2: a) N_D (10,5°C);	
	b) N_D com a placa de gipso inserida (27,0°C); c) N_D (42,8°C); d)	
	representa o eixo de coordenadas adotado no laboratório e e) o esquema	
	de quadrantes.	79
Figura 5.5 –	Imagens conoscópicas referentes às fases da Amostra 3: a) N_D (19,0°C);	
	b) N_D com placa de gipso (19,0°C); c) $N_D \rightarrow N_B$ (24,6°C); d) N_B	
	$(31,2^{\circ}C)$; e) N_B com placa de gipso $(31,2^{\circ}C)$; f) $N_B \to N_D$ $(32,8^{\circ}C)$; g)	
	N_D (35,5°C); h) representa o eixo de coordenadas adotado no laboratório	
	e i) o esquema de quadrantes	80
Figura 5.6 –	Imagens conoscópicas referentes às fases da Amostra 4: a) N_D (13,2°C);	
	b) N_{B+} (15,4°C); c) N_{B-} (16,0°C); d) N_C (17,5°C); e) representa o eixo	
	de coordenadas adotado no laboratório e f) o esquema de quadrantes	81
Figura 5.7 –	Desvio quadrático médio (σ) da componente azul em função da tempe-	
	ratura. As linhas pontilhadas demarcam as temperaturas de transição	
	de fase.	82
Figura 5.8 –	Texturas obtidas via MOLP para a fase Ch_D da Amostra 2: a) Ch_D	~~~
	$(11,2 {}^{\circ}\text{C}); b) Ch_D (29,2 {}^{\circ}\text{C}); c) Ch_D (44,4 {}^{\circ}\text{C}). \dots \dots$	83
Figura 5.9 –	Texturas obtidas via MOLP para a sequencia de fases da Amostra 3: a) Cl_{1} (14.0.0C) (1) Cl_{2} (20.4.0C) (20.4.0C) (20.0.0C) (20.0.0C)	
	Ch_D (14,0 °C); b) Ch_B (23,4 °C); c) Ch_B (29,3 °C); d) Ch_B (33,8 °C);	0.4
	e) Ch_D (35,6 °C)	84
Figura 5.10-	-Texturas obtidas via MOLP para a sequencia de fases da Amostra 4: a) Cl_{1} (12.5 cC) (12.6 cl_{2}) (14.6 cC) (14.6 cC) (14.6 cC) (16.6 cC)	
	Ch_D (13,5 °C); b) Ch_B (14,6 °C); c) Ch_B (14,9 °C); d) Ch_B (10,0 °C);	05
D: 5 11	e) Cn_C (10,3 °C)	80
Figura 5.11	-Comprimento do passo em função da temperatura para a fase Cn_D	80
Figura 5.12-	-Comprimento do passo em função da temperatura para a sequencia de $f_{acces} Ch \rightarrow Ch$	07
Figure 5 12	Tases $Ch_D \to Ch_B \to Ch_D$	01
riguia 5.15	for $h_{2} \rightarrow Ch_{2} \rightarrow Ch_{3}$	88
Figura 5.14-	-Ilustração dos eixos ónticos locais das três fases colestéricas na presenca	00
1 Iguia 0.14	de campo \vec{Q}_{p} $(\vec{Q}_{p1}, \vec{Q}_{p2})$ e \vec{Q}_{q} representam os eixos ópticos locais	
	das fases Ch_{D} , Ch_{P} e Ch_{C} respectivamente. A temperatura T_{2} é	
	major que T_1 e o ângulo entre os dois eixos ópticos aumenta conforme a	
	temperatura aumenta. \vec{H} é o campo magnético	89

Figura 5.15-	-Intensidade de vermelho em função da posição da textura da fase	
	Ch_D (13,5°C). Na parte superior foi inserido um recorte da região	
	correspondente da textura para melhor comparação	90
Figura 5.16-	-Intensidade de vermelho em função da posição da textura da fase	
	Ch_B (14,9°C). Na parte superior foi inserido um recorte da região	
	correspondente da textura para melhor comparação	91
Figura 5.17-	-Intensidade de vermelho em função da posição da textura da fase	
	Ch_B (16,0°C). Na parte superior foi inserido um recorte da região	
	correspondente da textura para melhor comparação	92
Figura 5.18-	-Intensidade de vermelho em função da posição da textura da fase	
	Ch_C (16,3°C). Na parte superior foi inserido um recorte da região	
	correspondente da textura para melhor comparação	93
Figura 5.19-	-Largura das faixas em função da temperatura para a fase Ch_D	94
Figura 5.20-	-Largura das faixas em função da temperatura para a sequência de fase	
	liotrópica $Ch_D \to Ch_B \to Ch_D$	95
Figura 5.21-	-Largura das faixas em função da temperatura para a sequência de fase	
	liotrópica $Ch_D \to Ch_B \to Ch_C$	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

KL	Laurato de potássio
DeOH	Decanol
D_2O	Óxido de deutério
BS	Sulfato de brucina
N_{B-}	Nemático Biaxial Negativo
N_{B+}	Nemático Biaxial Positivo
N_D	Nemático(a) Discótico
Ch_D	Colestérico(a) Discótico
Ch_B	Colestérico(a) Biaxial
Ch_C	Colestérico(a) Calamítico
LCD	Liquid Crystal Display
CL	Cristal Líquido
CLT	Cristal Líquido Termotrópico
CLL	Cristal Líquido Liotrópico
CMC	Concentração Micelar Crítica
N_C	Nemático(a) Calamítico
N_B	Nemático(a) Biaxial
EUA	Estados Unidos da América
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
\vec{E}	Campo elétrico
\vec{B}	Densidade de fluxo magnético
\vec{D}	Deslocamento elétrico
ε	Permissividade elétrica do meio

 ε_0 Permissividade elétrica do vácuo

\vec{P}	Polarização induzida
μ	Permeabilidade magnética do meio
μ_0	Permeabilidade magnética do vácuo
\vec{H}	Campo magnético
$ec{M}$	Magnetização
$ ho_f$	Densidade de carga livre
$\vec{J_f}$	Densidade de corrente livre
t	Tempo
χ	Susceptibilidade elétrica linear do material
K_e	Constante dielétrica do meio
n	Índice de refração
С	Velocidade da luz no vácuo
v	Velocidade da luz no meio
K_M	Permeabilidade magnética relativa
n_o	Índice de refração ordinário
n_e	Índice de refração extraordinário
Bxa	Bissetriz Aguda
Bxo	Bissetriz Obtusa
MOLP	Microscópio Óptico de Luz Polarizada
eo	Eixo Óptico
UEM	Universidade Estadual de Maringá
CCD	Charge Coupled Device
RGB	Red, Green e Blue.
M_0	Momento estatístico de ordem zero (média)
M_2	Momento estatístico de ordem dois (variância)
Р	Comprimento do Passo

- D Largura da faixa escura
- L Largura da faixa clara
- σ Desvio quadrático médio

SUMÁRIO

\mathbf{Li}	sta d	e Figu	ras		9	
1	INTRODUÇÃO					
2	CRI	ISTAIS	5 LÍQUI	DOS	20	
	2.1	Cristai	is líquidos	s termotrópicos	24	
		2.1.1	Fases ne	máticas	25	
		2.1.2	Fases co	lestéricas	26	
	2.2	Cristai	is líquidos	s liotrópicos	27	
		2.2.1	Fases ne	máticas	29	
		2.2.2	Fases co	lestéricas	31	
3	\mathbf{FUI}	NDAM	ΙΕΝΤΑζ	ZÃO TEÓRICA	32	
	3.1	Intera	ção da luz	z com a matéria	32	
	3.2	Propag	gação da	luz em meios anisotrópicos	34	
		3.2.1	Indicatri	iz óptica uniaxial	38	
		3.2.2	Indicatri	iz óptica biaxial	41	
	3.3	Conos	copia ópt	ica	43	
		3.3.1	Figuras	de interferência em cristais	44	
		3.3.2	Cristais	uniaxiais	45	
			3.3.2.1	Figuras de eixo óptico centrado	45	
			3.3.2.2	Figuras tipo relâmpago	47	
			3.3.2.3	Sinal óptico dos cristais uniaxiais	49	
			3.3.2.4	Determinação do sinal óptico por meio de figura de eixo		
				óptico centrado	49	
			3.3.2.5	Determinação do sinal óptico por meio de figura tipo		
				relâmpago	51	
		3.3.3	Cristais	biaxiais	52	
			3.3.3.1	Figuras de bissetriz aguda	52	
			3.3.3.2	Determinação do sinal óptico por meio de figura de bisse-		
				triz aguda	55	
		3.3.4	Figuras	de interferência em cristais líquidos	58	
4	ТÉС	CNICA	S E PR	OCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	59	
	4.1	Amost	ras estud	adas	59	
		4.1.1	Prepara	ção das amostras	60	
	4.2	Micros	scopia ópt	tica de luz polarizada	62	
	4.3	Proces	samento	digital de imagens	65	
	4.4	Conoscopia óptica				

	4.5	Determinação do comprimento do passo	69
	4.6	Determinação da largura das faixas	72
5	RES	SULTADOS E DISCUSSÕES	74
	5.1	Texturas nemáticas	74
	5.2	Imagens conoscópicas	76
	5.3	Processamento digital de imagens	82
	5.4	Texturas colestéricas	83
	5.5	Medidas de comprimento do passo	86
	5.6	Medidas da largura das faixas	93
6	CO	NCLUSÕES	98
A]	PÊN	DICE A Certificado de Registro de Programa de Computador .	100
A]	PÊN	DICE B Artigos Publicados	102
Re	eferê	ncias	105

1 INTRODUÇÃO

Geralmente quando pensamos em estados da matéria automaticamente lembramos o mantra de que a matéria possui três fases: sólida, líquida e gasosa. Porém, é sabido pela comunidade científica que existem materiais em que um ou mais estados intermediários podem ser observados entre as tradicionais fases sólida e líquida [1, 2]. Esses estados intermediários entre o sólido cristalino e líquido isotrópico são chamados de mesofases [3]. Elas apresentam propriedades físicas de sólidos cristalinos, como birrefringência e ordem orientacional de longo alcance, entre outros, mas também propriedades de líquidos isotrópicos, como fluidez e ausência de ordem posicional. São essas mesofases às quais se atribui o nome Cristais Líquidos.

Para que esses sistemas mesomórficos¹ sejam formados é necessário que seus constituintes apresentem alto grau de anisometria de forma, geralmente com formatos oblatos ou prolatos como discos ou cilindros, respectivamente. Essa anisometria é responsável por criar uma ordem orientacional, de modo que os constituintes tendam a ficar em paralelo a um eixo comum, chamado de diretor e representado por \vec{n} [4].

Os Cristais Líquidos popularizaram-se nas décadas finais do século XX devido à extensa aplicação nos dispositivos LCD (*Liquid Crystal Display*), que são mostradores que contêm pequenas células preenchidas por uma camada de um Cristal Líquido (CL) conveniente em sua estrutura, veja a Figura 1.1. O CL aí contido, é responsável por controlar e modular a passagem da luz, exibindo em cada *píxel* do mostrador a quantidade de luz e cores desejadas, sendo essas quantidades controladas geralmente pela aplicação de um campo elétrico sobre a camada líquido cristalina [5].

Os cristais líquidos apresentam elevada complexidade física e química, de forma que suas propriedades macroscópicas atraem o interesse de pesquisadores desde meados do século XIX. Dessa maneira, para que a comunidade científica-tecnológica chegasse ao refinado controle e compreensão dos cristais líquidos tal como se tem hoje, foi necessário mais de um século de investigação sistemática [6].

Assim, para melhor compreender as investigações conduzidas, desde os conceitos iniciais do universo de estudos dos cristais líquidos, até as especificidades das técnicas utilizadas neste trabalho, bem como os resultados por meio delas obtidos, esta dissertação foi estruturada da seguinte maneira: no Capítulo 2 apresentaremos resumidamente a história do desenvolvimento dos estudos científicos na área dos cristais líquidos em geral, bem como as principais características, classificações e especificidades das mesofases líquido cristalinas abordadas neste trabalho. No Capítulo 3, passaremos a abordar a

¹ Do grego mesos morphe: forma intermediária.

fundamentação teórica do nosso trabalho. No Capítulo 4, apresentaremos os detalhes das técnicas e procedimentos experimentais utilizados nas investigações conduzidas. No Capítulo 5 serão expostos e discutidos os resultados obtidos e por fim, no Capítulo 6 apresentaremos as conclusões às quais pudemos chegar por meio da realização desta dissertação.



Figura 1.1 – Princípio de funcionamento de um *display LCD*.

Fonte: Adaptado de Yaoyulcd².

² https://www.yaoyulcd.com/img/working_priciple_LCD.jpg. Acesso em Abril de 2021.

2 CRISTAIS LÍQUIDOS

O interesse científico nos cristais líquidos surge em meados do século XIX relacionado aos materiais orgânicos ou seus derivados, por exemplo o sabão. Mas o primeiro relato sobre líquidos anisotrópicos é atribuído a Edgar Allan Poe, Figura 2.1, famoso escritor americano considerado inventor do estilo de ficção policial, conhecido também por seus contos misteriosos e macabros e ainda por seus poemas. Apesar de não ser cientista, Poe usava a ciência técnica e a natureza para embelezar suas histórias. Em 1837 ele descreveu uma mesofase anisotrópica em sua obra "A Narrativa de Arthur Gordon Pym" [6].



Figura 2.1 - Edgar Allan Poe.

Fonte: Wikipedia.¹

Com uma abordagem realmente científica, e para além do sabão, que já era muito estudado, Virchow, mostrado na Figura 2.2a, descreveu em 1854 pela primeira vez a mielina, que é uma substância lipídica com caráter birrefringente presente na bainha de mielina. É considerada o cristal líquido mais conhecido e investigado. Em 1875 Mettenheimer, Figura 2.2b, descreveu pela primeira vez a dupla refração da mielina. Essa propriedade veio a ser muito estudada e é uma característica de líquidos anisotrópicos, dentre eles os cristais líquidos.

¹ Poe: https://en.wikipedia.org/wiki/File:Edgar_Allan_Poe,_circa_1849,_restored, _squared_off.jpg. Acesso em Abril de 2020.





(a) Rudolf Ludwig Virchow.
 (b) Carl von Mettenheimer.
 Figura 2.2 – Virchow e Mattenheimer.

Fonte: Wikimedia.²

Já em 1888, conduzindo estudos sobre benzoato de colesterila no Instituto de Fisiologia Vegetal da Universidade de Praga, Friedrich Richard Reinitzer, Figura 2.3a, observou pela primeira vez cores iridescentes ao resfriar o material, ou seja, o material apresentava diferentes colorações dependendo da temperatura. Reinitzer publicou um artigo onde descreveu detalhadamente esse fenômeno e ainda a identificação do que parecia ser dois pontos de fusão, efeito também desconhecido na época [1,2]. Em seu artigo, bem como na carta que enviou a Lehmann, Figura 2.3b, ele detalha "bonitos fenômenos", em que sua amostra sólida tornava-se um líquido turvo a 145,5°C, e que a 178,5°C transformava-se num líquido totalmente translúcido. Descreveu ainda, minuciosamente, as mudanças de cores dependentes da temperatura. Na carta, ele sugeriu que Lehmann investigasse seu material. Otto Lehmann, especialista em análise microscópica de cristais, gradualmente tornou-se adepto à opinião de que uma nova substância química tinha sido descoberta, conforme avançavam seus estudos na área que surgia.

Muitos anos se passaram até a descoberta ser aceita pela comunidade científica. Cientistas como Tammann, Nernst e Quincke, Figuras 2.4a, 2.4b e 2.4c respectivamente, resistiram às ideias de Lehmann e esse conflito adentrou o século XX. É interessante salientar a quantidade de novos termos que foram cunhados por Lehmann nesse período, quando pela primeira vez usou definições como *"flowing"*, *"fluid"* e *"viscous"*³ para

² Virchow: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/a6/Rudolf_Ludwig_Karl_ Virchow._Photograph_by_J._C._Schaarwächte_Wellcome_V0027292.jpg e Mettenheimer: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Carl_von_Mettenheimer_(1824-1898).png. Acesso em Abril de 2020.

 $^{^{3}}$ A tradução para *flowing* e *fluid* é fluido, que no contexto foi usado para ilustrar um cristal que flui.

descrever a nova fase, e por fim o termo "liquid crystal"⁴ usado por ele em 1900.



(a) Friedrich Reinitzer.



(b) Otto Lehmann.

Figura 2.3 – Reinitzer e Lehmann.

Fonte: Wikimedia.⁵



(a) Gustav Heinrich Tammann.



(b) Walther Hermann Nernst.



(c) Georg Hermann Quincke.

Figura 2.4 – Tammann, Nernst e Quincke.

Fonte: Wikimedia.⁶

 $^{^4~}$ A tradução para liquid~crystal é cristal líquido. Esse termo é o utilizado até hoje.

 ⁵ Reinitzer: https://eprints.soton.ac.uk/153993/1/dunnmur%2526sluckin_ch_2.pdf e Lehmann: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Otto_Lehmann.jpg. Acesso em Abril de 2020.
 ⁶ Tammann: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/6e/Voit_221_Gustav_

Tammann. jpg, Nernst: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/06/0011_221_Gustav_ Nernst.jpg e Quincke: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/34/Georg_ quincke.jpg. Acesso em Abril de 2020.

Um nome que também deve ser mencionado é o de Hermann Ambronn, botânico especializado em microscopia de luz polarizada, que relacionou a mielina, substância liotrópica e anfifílica, com as substâncias termotrópicas estudadas por Lehmann [6].

A partir daí, iniciou-se um período em que as propriedades dos cristais líquidos passaram a ser estudadas com mais afinco e aceitação, onde teorias e medidas mais sofisticadas começaram a ser empregadas na investigação dessas mesofases que agora já não eram uma descoberta tão recente.

No mesmo ano em que Lehmann faleceu, surgiu o primeiro trabalho de Georges Friedel na área, que posteriormente seria reconhecido por suas contribuições grandiosas.



Figura 2.5 – Georges Friedel.

Fonte: Wikimedia.⁷

Seu trabalho pode ser divido em áreas específicas, pois estas estavam em clara ascenção na época. Friedel contribuiu com estudos sobre: condições morfologicamente distinguíveis de cristais líquidos; análise estrutural por meio de raio-X; teoria das ações intermoleculares das mesofases líquido cristalinas; elasticidade e viscosidade; influência de campos; espalhamento da luz por fases nemáticas e esméticas; teoria do *twisted* e da mesofase colestérica.

Apesar de seu extenso trabalho, é importante destacar que em 1922 Friedel propôs uma designação de estados mesomórficos da matéria, e conforme as estruturas particulares de cada mesofase, ele as classificou da seguinte maneira: nemática, esmética e colestérica [7].

⁷ Friedel: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/e/ee/Georges_Friedel.jpg. Acesso em Abril de 2020.

Daí em diante, muitas investigações se desenvolveram, com a área dos cristais líquidos já popularizada no meio científico e tendo até atraído atenção dos desenvolvedores tecnológicos. Como dito anteriormente, hoje em dia esses materiais são empregados em alguns tipos de *displays* e outros dispositivos, resultado de todo o desenvolvimento do estudo dos cristais líquidos, além disso temos uma compreensão muito maior dos fenômenos físicos e químicos que esses materiais apresentam graças a esses e muitos outros pesquisadores não citados aqui, que perduram até os dias atuais investigando os fenômenos líquido cristalinos.

Atualmente os cristais líquidos são geralmente classificados em dois grupos – termotrópicos e liotrópicos – a depender dos constituintes e dos parâmetros responsáveis pelas transições de fase [8,9]. Os cristais líquidos denominados **termotrópicos** são constituídos por moléculas anisométricas e as transições de fases⁸ se dão por variações principalmente da temperatura, e secundariamente da pressão. Já os cristais líquidos **liotrópicos** são constituídos por misturas anfifílicas e suas transições de fase são causadas por variações na concentração relativa dos constituintes, além da variação da temperatura e pressão.

2.1 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS

Os constituintes de um cristal líquido termotrópico (CLT) são moléculas orgânicas anisométricas, ou seja, que têm partes assimétricas, também denominadas moléculas mesogênicas. Podem possuir formato similar a um cilindro, disco ou formas singulares como a de uma banana, entre outras. Estas formas estão ilustradas na Figura 2.6.

Geralmente, as moléculas mesogênicas em forma de cilindro contêm duas partes, uma região rígida com dois anéis aromáticos A' e A" ou mais, ligada por um dos lados à uma cadeia alifática de hidrocarbonetos R', que é flexível. É possível que haja um grupo R" do outro lado, como mostra a Figura 2.6a [10]. As moléculas em forma de disco contêm um anel aromático central ligado a diversos oxigênios e estes à cadeias alifáticas rígidas ou flexíveis R, como é possível observar na Figura 2.6b [10]. As moléculas do formato banana ainda podem apresentar ligações com nitrogênios, observe na Figura 2.6c [10].

⁸ É comum a utilização do termo "fase" como sinônimo de "mesofase" entre os autores da literatura liquido cristalina. Neste trabalho essa significação será mantida.



(c) Molécula em forma de banana.

Figura 2.6 – Moléculas anisométricas tipicamente termotrópicas.

Fonte: Adaptado de [4].

R

Há diversos outros arranjos que formam cristais líquidos termotrópicos, como as moléculas estruturadas em camadas espaçadas entre si das fases esméticas [8], entre outros.

2.1.1 Fases nemáticas

A estrutura dos cristais líquidos termotrópicos nemáticos é simples em relação às outras fases. A fase nemática é caracterizada por possuir ordem orientacional de longo alcance, de forma que suas moléculas apresentam a tendência de se alinharem paralelamente à uma direção comum, na qual é definida o vetor diretor \vec{n} . Dessa maneira, \vec{n} aponta para direção da orientação média das moléculas dessa fase. Além disso, a fase nemática possui uma ordem translacional de curto alcance, ou seja, há uma correlação muito fraca entre os centros de massa das moléculas. Dessa maneira sua ordem translacional se assemelha muito à de um líquido convencional caracterizando, portanto, sua fluidez.

Uma característica bastante importante dos CLTs nemáticos é sua susceptibilidade dielétrica. Ao serem expostos à ação de determinado campo elétrico \vec{E} , as moléculas podem rapidamente sofrer um torque que as leva à uma orientação paralela ao campo aplicado [11]. É esta propriedade que fundamenta o funcionamento dos *displays* de cristal líquido (LCD).

Uma fase nemática constituída por moléculas alongadas, como na Figura 2.7a, é denominada nemática calamítica. Nessa fase os eixos maiores (\vec{a}) das moléculas orientamse preferencialmente ao longo de uma direção média, de forma que é nessa direção que é definido o vetor diretor \vec{n} desta fase. Já uma fase nemática formada por moléculas achatadas, como ilustra a Figura 2.7b, é chamada de nemática discótica. Nesse caso, os eixos menores das moléculas (\vec{a}) se orientam, na média, ao longo de uma dada direção preferencial na qual é definido o vetor diretor.



(a) Nemático calamítico.

(b) Nemático discótico.

Figura 2.7 – Ilustração da estrutura das fase nemáticas termotrópicas.

Fonte: Adaptado de [4].

2.1.2 Fases colestéricas

As fases colestéricas apresentam quiralidade, de forma que as moléculas se organizam em planos nemáticos em que a direção do vetor diretor é levemente alterada de um plano anterior para o plano seguinte. Essa configuração forma o que chamamos de uma estrutura helicoidal, de forma que é definido um parâmetro P denominado passo. O passo de uma fase colestérica é definido como a distância necessária para que o vetor diretor \vec{n} complete um giro de 360°. Esse parâmetro apresenta características importantes, dado que tem dimensões da ordem do comprimento da luz visível, o que permite usar CLTs colestéricos como seletores de comprimento de onda.

Os cristais líquidos termotrópicos são os mais utilizados nas aplicações tecnológicas, geralmente devido à sua ótima resposta eletro-óptica e à sua alta estabilidade química. Os cristais líquidos liotrópicos (CLLs) por sua vez, são muito menos estáveis e são mais investigados na forma de estudos de base direcionados à área da saúde, principalmente na função de *drug delivery*, ou seja, carregadores de fármacos. Apesar disso, já existem alguns dispositivos que utilizam os CLLs em sua estrutura de funcionamento, como sensores

de vibração e os próprios carregadores de fármacos [12]. A seguir, serão abordadas as principais características dos CLLs.

2.2 CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS

Sistemas liotrópicos são encontrados na natureza, além disso estão presentes em cosméticos, sabões e detergentes, entre outros. Por apresentarem potencial de aplicação farmacológica, como supracitado, os cristais líquidos liotrópicos (CLLs) se encontram numa interface científica entre física, química, biologia, medicina e farmácia, entre outros. São os cristais líquidos liotrópicos que são o objeto de estudo desse trabalho.

Os CLLs são obtidos a partir da mistura de um surfactante em um ou mais solventes, sendo geralmente um deles a água. Os surfactantes da mistura que forma os CLLs são constituídos por moléculas anfifílicas, que por sua vez apresentam uma cabeça polar (hidrofílica) e uma cauda apolar (hidrofóbica), ou seja, uma parte da molécula é solúvel em meio aquoso e outra parte é insolúvel em água, porém solúvel em solventes orgânicos.

A parte hidrofílica das moléculas anfifílicas é altamente solúvel em solventes polares, por exemplo a água. Já a parte hidrofóbica, formada por uma ou mais cadeias carbônicas longas, também conhecida como cauda parafínica, é altamente solúvel em solventes apolares. Na Figura 2.8, está representada a estrutura molecular de uma molécula anfifílica bastante utilizada na confecção dos CLLs, o laurato de potássio, também denominado dodecanoato de potássio.

Figura 2.8 – Ilustração da estrutura molecular do laurato de potássio. O círculo destaca a chamada cabeça polar da molécula. O restante da cadeia é conhecida como cauda apolar.

Fonte: Autor.

Na presença do solvente polar, as moléculas anfifílicas podem formar aglomerados chamados de micelas. A formação espontânea das micelas somente ocorre quando a concentração é maior do que a concentração micelar crítica (CMC), abaixo da CMC as moléculas ficam dispostas aleatoriamente por toda a solução. Pode ocorrer também que as moléculas estejam na presença de solvente apolar, neste caso, acima da CMC, haverá formação de micelas reversas [8, 13].



Figura 2.9 – Representação de moléculas anfifílicas solúveis em em meio aquoso. Acima da CMC há formação de micelas.

Fonte: Adaptado de [4,7].

As micelas são superestruturas moleculares formadas espontâneamente por interações do tipo polar-apolar. A micela se estrutura de forma que as cebeças polares das moléculas fiquem em contato com o solvente polar enquanto protege as caudas apolares, que ficam voltadas para dentro da micela. No caso da formação das micelas reversas, com solvente apolar, ocorre que as caudas ficam em contato com o solvente e as cabeças ficam posicionadas no interior da estrutura, protegidas do contato com o solvente [4,7,14–16].

As micelas são sensíveis à mudanças de temperatura, concentração e pressão, sendo que esta última é notavelmente mais difícil de ser controlada/modificada em laboratório, de forma que os experimentos são realizados variando concentração e/ou temperatura. Ao ocorrer variação destes dois parâmetros, as micelas podem assumir diversos formatos como cilindros e discos, entre outros.

Podemos colocar sobre as micelas um olhar químico-estatístico, já que estas encontram-se em equilíbro com as moléculas anfifílicas solvatadas na mistura⁹ e ainda flutuam constantemente em forma e dimensão, em resposta às variações de temperatura.

⁹ Nem todos as moléculas anfifílicas do surfactante conseguem agregar-se para formar as micelas, de forma que ficam na forma de monômeros na mistura.

Assim, uma molécula anfifílica numa micela tem um tempo de vida médio variando na ordem de 10^{-5} a 10^{-3} segundos [12].

Aqui chegamos à um ponto de importante distinção entre os cristais líquidos termotrópicos e os liotrópicos. No primeiro, a unidade fundamental, o menor constituinte, é a molécula, que assume diversas formas dando origem às mesofases termotrópicas. Já no segundo, a unidade fundamental é a micela, que assume diversos formatos e originam as fases liotrópicas.

Os CLLs podem apresentar diversas fases, porém algumas têm recebido atenção especial dos pesquisadores e muitos estudos têm sido desenvolvidos a respeito das fases nemáticas, colestéricas, lamelares e hexagonais. Note que as nomenclaturas das mesofases liotrópicas fazem analogias àquelas termotrópicas. Em especial, abordaremos a seguir as fases liotrópicas nemáticas e colestéricas, que são as de maior interesse nesse trabalho.

2.2.1 Fases nemáticas

As fases nemáticas uniaxiais são formadas por micelas com forma de cilindro ou disco. O vetor diretor \vec{n} destas fases é definido na direção média de orientação dos eixos dos cilindros e dos discos. Observe na figura 2.10.



Figura 2.10 – Ilustração das micelas nemáticas uniaxiais.

Fonte: Adaptado de [4].

As fases uniaxiais foram classificas de acordo com o sinal da anisotropia diamagnética $\Delta \chi$, dada por:

$$\Delta \chi = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}, \tag{2.1}$$

onde χ_{\parallel} é a componente paralela
e χ_{\perp} a componente perpendicular da susceptibilidade magnética.

A classificação consiste do seguinte: no tipo I, quando $\Delta \chi > 0$, o diretor orienta-se paralelamente ao campo magnético, e no tipo II, quando $\Delta \chi < 0$, o diretor orienta-se perpendicularmente ao campo magnético [17]. Posteriormente, Hendrikx et al, classificaram a mesofase tipo I como fase liotrópica nemática calamítica (N_C) , e a fase tipo II como fase liotrópica nemática discótica (N_D) [18].

Estudos, utilizando difração de raio-X e espalhamento de nêutrons, mostraram que as micelas calamíticas são esferoides prolatos com diâmetro de 36 Å, enquanto o comprimento é de 60 Å, aproximadamente. Já as micelas discóticas são esferoides oblatos, com espessura de 23 Å e diâmetro de 64 Å, aproximadamente [18].

Há ainda uma terceira fase nemática de grande importância, cuja nomenclatura é nemática biaxial (N_B) , que é formada por micelas com formato de "caixa de fósforos", representadas na Figura 2.11. Essa fase foi observada pela primeira vez em 1980 e reportada num trabalho marcante da literatura líquido cristalina por Saupe e Yu, em Kent nos EUA, utilizando um sistema laurato de potássio/decanol/água deuterada, com auxílio das técnicas de microscopia óptica e espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN) [19]. A fase N_B encontra-se, geralmente, entre duas fazes uniaxiais.



Figura 2.11 – Ilustração da estrutura da fase biaxial.

Fonte: Adaptado de [4].

Essa fase apresenta além do diretor \vec{n} , uma segunda direção privilegiada, conhecida como co-diretor, \vec{l} . A fase nemática biaxial tem grande semelhança com os cristais biaxiais, no que tange às propriedades físicas do material. Um exemplo disso é o surgimento de um segundo eixo óptico na transição nemático uniaxial - nemático biaxial, que pode ser observado por meio da técnica de conoscopia óptica [16], que será abordada mais adiante no trabalho.

É importante ressaltar que há na literatura uma discussão sobre o formato das micelas nemáticas, não tendo um consenso final sobre a questão. Uma das teorias aponta que as diferentes fases nemáticas se dão devido a diferentes flutuações orientacionais ao invés de mudanças no formato das micelas [20,21].

2.2.2 Fases colestéricas

As fases colestéricas encontradas em cristais líquidos liotrópicos apresentam propriedades físico-químicas ricas em complexidade. Uma das principais propriedades é a possibilidade de alterar a forma da micela e anisotropia de forma em função da temperatura e/ou composição relativa da mistura que forma o cristal líquido. Além disso, a existência de regiões polares e apolares no meio colestérico liotrópico, isto é, a localização das cabeças polares e cadeias de hidrocarbonetos das moléculas anfifílicas, respectivamente, permite um grande número de diferentes tipos de dopantes quirais que induzem estrutura helicoidal nas mesofases. Ainda, a existência de três tipos de fases colestéricas, originárias da colesterização das duas fases nemática uniaxial e uma biaxial, abre um campo interessante de pesquisa nos aspectos fundamentais de transição de fases [13].

Uma fase colestérica liotrópica pode ser obtida adicionando um agente quiral em uma fase nemática, de forma que a fase colestérica resultante pode ser classificada em colestérica discótica (Ch_D) , colestérica calamítica (Ch_C) , ou colestérica biaxial (Ch_B) , dependendo da fase nemática que a originou [22]. As estruturas dessas fases são formada por um arranjo helicoidal das micelas, como é possível observar na Figura 2.12, caracterizado pelo comprimento do passo P, que depende principalmente da concentração do dopante quiral na mistura [13].



Figura 2.12 – Ilustração da estrutura da fase colestérica.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesse capítulo, serão apresentados alguns conceitos e fenômenos que consideramos importantes, pois auxiliarão na compreensão dos resultados obtidos. São eles a interação da luz com a matéria, propagação da luz em meios anisotrópicos e conoscopia óptica.

3.1 INTERAÇÃO DA LUZ COM A MATÉRIA

A luz é um fenômeno da natureza muito curioso e complexo, de forma que têm sido conduzidas investigações sobre o tema por mais de dois milênios, inicialmente com a tentativa de explicar o funcionamento da visão humana pelos gregos [23]. As discussões e estudos sobre a luz ganharam destaque em diversos momentos da história da ciência e um deles foi quando Maxwell publicou suas descobertas acerca do eletromagnetismo.

Em 1873, James Clerk Maxwell publicou um livro texto chamado "Um tratado sobre eletricidade e magnetismo" onde demonstrou pela primeira vez de forma completa, as suas vinte equações e sua teoria que descreviam todo o comportamento das ondas eletromagnéticas. Essa teoria foi desenvolvida ao longo de diversos trabalhos em sua carreira e suas equações foram posteriormente sendo modificadas e adaptadas até culminarem no que conhecemos hoje pelas quatro equações de Maxwell, na forma de equações diferenciais parciais. Maxwell percebeu também que as ondas eletromagnéticas viajavam na velocidade da luz, e conjecturou então que a luz, em seu comportamento ondulatório, deveria ser uma onda eletromagnética. Apesar de sua teoria e conjectura sobre a luz não terem sido muito bem aceita pela comunidade científica, em 1888 Hertz produziu experimentalmente as ondas eletromagnéticas que haviam sido propostas por Maxwell, dando-lhe credibilidade perante a academia. Assim, o comportamento ondulatório da luz deve ser descrito por meio das equações de Maxwell [24, 25].

Na luz se propagando pelo espaço, os campos elétrico (\vec{E}) e magnético (\vec{B}) viajam acoplados, oscilando tanto no espaço quanto no tempo. Esses campos basicamente definem as características da onda em que estão contidos, e sua interação com a matéria pode ser descrita por meio de seis equações. Duas delas relacionam-se ao meio com o qual a luz interage [7,26]:

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P},\tag{3.1}$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M}.$$
 (3.2)

As outras quatro relações são as equações de Maxwell:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_f \qquad \text{Lei de Gauss} \qquad (3.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \qquad \text{Lei de Gauss para o magnetismo} \qquad (3.4)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \qquad \text{Lei de Faraday} \qquad (3.5)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J}_f + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \qquad \text{Lei de Ampère-Maxwell} \qquad (3.6)$$

Nas equações 3.1 à 3.6, \vec{D} é o vetor deslocamento elétrico, $\varepsilon \in \varepsilon_0$ são a permissividade elétrica do meio e do vácuo respectivamente, \vec{E} é o campo elétrico, \vec{P} é a polarização induzida, \vec{B} é a densidade de fluxo magnético, $\mu \in \mu_0$ são a permeabilidade magnética do meio e do vácuo respectivamente, \vec{H} é o campo magnético, \vec{M} é a magnetização, ρ_f é a densidade de carga livre, $\vec{J_f}$ é o vetor densidade de corrente livre e t é o tempo.

Os cristais líquidos são considerados meios dielétricos [7], então ao estudar as equações de Maxwell para um cristal líquido assumimos a densidade de cargas e de correntes livres no meio como nulas, ou seja, $\rho_f = 0$ e $\vec{J_f} = 0$, e um meio não magnético, ou seja, $\vec{M} = 0$. Desta maneira, a partir das equações de Maxwell podemos obter uma equação de onda que representa o comportamento da luz num meio isotrópico, dielétrico e sem dispersão. Para isso, basta tomarmos o rotacional da equação 3.6 e utilizarmos as equações 3.1, 3.2 e 3.5 para chegarmos à equação de onda em termos de $\vec{E} \in \vec{P}$:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}, \qquad (3.7)$$

onde $1/c^2 = \varepsilon_0 \mu_0$ e $c = 2,99792 \times 10^8$ m/s é a velocidade da luz no vácuo. Na equação 3.7, o lado esquerdo representa a equação de onda da luz no vácuo, enquanto o lado direito representa um termo de fonte, nesse caso a interação do campo eletromagnético com o meio, que tem por consequência uma polarização induzida.

No caso da óptica linear, geralmente a polarização \vec{P} depende do campo elétrico de forma linear:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \tag{3.8}$$

onde χ é o escalar susceptibilidade elétrica linear do material. Podemos reescrever a polarização a partir da equação 3.1, ficando com:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 (K_e - 1)\vec{E} \tag{3.9}$$

onde $K_e = \varepsilon / \varepsilon_0$ representa a constante dielétrica do meio. Podemos comparar as equações 3.8 e 3.9 para obter que:

$$K_e = \chi + 1. \tag{3.10}$$

A equação 3.10 mostra que para um meio linear a constante dielétrica está relacionada com a susceptibilidade linear. Além disso, podemos encontrar relações de K_e com o índice de refração do meio, já que este é geralmente definido como a razão entre as velocidades de fase da onda eletromagnética no vácuo e no meio:

$$n = \frac{c}{v} = \frac{\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}}{\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_\mu}}} = \sqrt{\frac{\varepsilon\mu}{\varepsilon_0 \mu_0}} = \sqrt{K_e K_M}$$
(3.11)

onde a velocidade da luz no vácuo é dada por $c = 1/\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}$, a velocidade da luz no meio é dada por $v = 1/\sqrt{\varepsilon\mu}$ e a permeabilidade magnética relativa é dada por $K_M = \mu/\mu_0$. O índice de refração pode representar a resposta de um meio isotrópico, linear e não magnético ($K_M \approx 1$) sob incidência de luz em frequências ópticas como:

$$n = \sqrt{K_e} = \sqrt{\chi + 1}.\tag{3.12}$$

3.2 PROPAGAÇÃO DA LUZ EM MEIOS ANISO-TRÓPICOS

A característica que distingue um meio anisotrópico de um meio isotrópico é o fato de que as propriedades físicas do meio anisotrópico são diferentes em duas ou mais direções do material. Perceba que em um meio isotrópico a aplicação de um campo elétrico, por exemplo, induz uma polarização paralela ao campo aplicado. Essa polarização pode ser totalmente descrita pela relação simples entre polarização e campo elétrico, da equação 3.8, dada pela grandeza escalar susceptibilidade elétrica χ . Dessa maneira, todas as componentes do campo elétrico, em qualquer direção, interagem com o meio experimentando a mesma susceptibilidade elétrica. Já em um meio anisotrópico, a polarização geralmente é induzida numa direção diferente da direção do campo elétrico incidente, mas ainda apresentando uma relação de dependência com a direção de incidência do campo elétrico. Isso acontece na maioria dos meios cristalinos, e nos cristais líquidos também. Para descrever a interação do campo elétrica na forma de um tensor de segunda ordem,

que carrega informações de como o campo elétrico modificará o meio dependendo da direção de incidência e simetria do meio.

Assim, temos que para um meio anisotrópico a relação entre polarização \vec{P} e campo elétrico \vec{E} é dada por [7, 15, 27]:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \overline{\overline{\chi}} \vec{E}. \tag{3.13}$$

Podemos ainda representar a polarização induzida na forma matricial:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \cdot \begin{bmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zx} & \chi_{zy} & \chi_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}.$$
 (3.14)

Como é possível observar na equação 3.14, o tensor $\overline{\chi}$ é composto por nove termos. Entretanto, para materiais cristalinos não absorventes esse tensor é simétrico, então sempre é possível encontrar um sistema de coordenadas ortogonal cujos eixos são denominados eixos principais, no qual o tensor $\overline{\chi}$ assume a forma diagonalizada:

$$\overline{\overline{\chi}} = \begin{bmatrix} \chi_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{zz} \end{bmatrix}.$$
 (3.15)

Dessa forma, nesse novo sistema de coordenadas teremos as componentes do vetor polarização dadas por:

$$P_{x} = \varepsilon_{0} \chi_{xx} E_{x}$$

$$P_{y} = \varepsilon_{0} \chi_{yy} E_{y}$$

$$P_{z} = \varepsilon_{0} \chi_{zz} E_{z}$$
(3.16)

Nesse caso, a permissividade do meio se relaciona com a susceptibilidade na seguinte forma:

$$\overline{\overline{\varepsilon}} = \varepsilon_0(\overline{\overline{\chi}} + 1), \tag{3.17}$$

análoga à equação 3.10 para o meio isotrópico. Na equação 3.17 $\overline{\varepsilon}$ é conhecido como tensor dielétrico ou tensor permissividade dielétrica e tem três componentes independentes (ε_{xx} , $\varepsilon_{yy} \in \varepsilon_{zz}$) na diagonal, se tratado no sistema de eixos principais.

O índice de refração do meio depende de $\overline{\overline{\varepsilon}}$, e portanto também varia com a direção de propagação e polarização da luz incidente, sendo completamente descrito na forma

de um tensor. Para um meio não absorvedor em que $\overline{\overline{\varepsilon}}$ é simétrico, as componentes dos índices de refração são definidos por:

$$n_{ij}^2 = \frac{\varepsilon_{ij}}{\varepsilon_0},\tag{3.18}$$

onde passamos a utilizar a notação de Einstein também conhecida como convenção de soma de Einstein.

Podemos definir ainda o vetor deslocamento elétrico \vec{D} para um meio anisotrópico a partir da equação 3.13:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \overline{\overline{\varepsilon}} \vec{E}, \qquad (3.19)$$

cujas componentes podem ser representadas na notação de Einstein por:

$$D_i = \sum_j \varepsilon_{ij} E_j. \tag{3.20}$$

Podemos ainda, escrever a equação para densidade de energia elétrica para um meio anisotrópico, homogêneo, não absorvedor e não magnético, da seguinte maneira:

$$u_e = \frac{1}{2}\vec{E} \cdot \vec{D} = \frac{1}{2}\sum_{i,j} E_i \varepsilon_{ij} E_j.$$
 (3.21)

Além disso, ainda podemos isolar ε_{ij} na equação 3.18, substituir na equação 3.21 e rearranjar os termos, ficando com:

$$u_e = \frac{\varepsilon_0}{2} \sum_{i,j} n_{ij}^2 E_i E_j.$$
(3.22)

Para escrevermos os índices de refração no sistema de coordenadas dos eixos principais, que correspondem aos elementos da diagonal do tensor $\overline{\overline{n}}$, usamos:

$$n_i = \sum_j n_{ij} \delta_{ij}. \tag{3.23}$$

Agora podemos substituir a equação 3.23 na equação 3.22 e utilizar as propriedades do Delta de Kronecker δ_{ij} , para obter:

$$u_e = \frac{\varepsilon_0}{2} (n_x^2 E_x^2 + n_y^2 E_y^2 + n_z^2 E_z^2).$$
(3.24)

Por fim, utilizando as equações 3.20, 3.23 e 3.24, podemos verificar que:

$$2\varepsilon_0 u_e = \frac{D_x^2}{n_x^2} + \frac{D_y^2}{n_y^2} + \frac{D_z^2}{n_z^2},$$
(3.25)
de forma que temos uma equação bem próxima à equação de um elipsoide. Se tomarmos uma superfície onde u_e é constante e associarmos um vetor posição $\vec{r} = \vec{D}/\sqrt{2\varepsilon_0\mu_0}$, podemos reescrever a equação 3.25 como:

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1.$$
(3.26)

A equação 3.26 representa um elipsoide, mostrado na Figura 3.1, cujos eixos principais são paralelos às direções $x, y \in z$, sendo que os comprimentos dos semi-eixos (da origem aos pontos vermelhos) são os valores de $n_x, n_y \in n_z$, respectivamente.



Figura 3.1 – Indicatriz óptica de um cristal anisotrópico.

Fonte: Autor.

Saber exatamente como são os índices de refração do material nos interessa pois são eles que determinam como uma onda eletromagnética se propaga no meio.

Materiais cristalinos isotrópicos apresentam os três índices de refração iguais, de forma que o elipsoide colapsa em uma esfera. Já em materiais cristalinos anisotrópicos, temos duas situações possíveis: $n_x = n_y \neq n_z$ ou $n_x \neq n_y \neq n_z$. No primeiro caso, a seção transversal no plano xy é circular, e os cristais que apresentam essa característica são denominados uniaxiais. Já no segundo caso, a seção transversal no plano xy é éliptica, e os cristais que têm essa característica são chamados biaxiais [7, 15, 28, 29].

Relações entre os índices de refração de cristais anisotrópicos ainda podem ser úteis para determinação de seus sinais ópticos. Para um cristal uniaxial por exemplo, se $n_z > n_{x,y}$, temos um cristal uniaxial com sinal óptico positivo. Já se $n_z < n_{x,y}$ o cristal será uniaxial negativo. Ainda, se utilizarmos a convenção mais aceita de que para cristais biaxiais $n_z > n_y > n_x$, também podemos determinar o sinal óptico. Num cristal biaxial, se n_y for mais próximo de n_x o cristal terá sinal óptico positivo, caso contrário o cristal apresentará sinal óptico negativo.

3.2.1 Indicatriz óptica uniaxial

De forma geral, um raio de luz que incide sobre a superfície de um cristal anisotrópico é refratado dando origem a dois raios. Esses dois raios vibram em planos perpendiculares entre si e percorrem o cristal com velocidades diferentes e portanto experimentam índices de refração diferentes. Esse fenômeno é conhecido como dupla refração [29, 30], veja a Figura 3.2.



Figura 3.2 – Efeito de dupla refração em um cristal de calcita sobre papel milimetrado.

Fonte: Wikimedia.¹

Alguns materiais cristalinos têm uma direção na qual os raios se propagam sem a ocorrência desse fenômeno. Além disso, os raios que vibram perpendicularmente à essa direção têm a mesma velocidade de propagação e portanto experimentam o mesmo índice de refração. Os materiais que apresentam essa direção isenta de dupla refração, denominada eixo óptico, são chamados de uniaxiais.

Os cristais uniaxiais apresentam dois índices de refração principais, chamados índice de refração do raio ordinário (n_o) e índice de refração do raio extraordinário (n_e) . Também são conhecidos como os índices de refração ordinário e extraordinário. As propriedades ópticas de propagação da luz em um cristal uniaxial podem ser representadas por meio de um elipsoide de revolução cujos eixos principais são denotados por $X, Y \in Z$. Os índices

¹ https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Crystal_on_graph_paper.jpg. Acesso em Março de 2021.

refrativos são definidos como os raios principais na indicatriz óptica, de forma que n_e fica sobreposto ao eixo óptico, e n_o fica posicionado perpendicularmente aos dois. Esse elipsoide de revolução é chamado indicatriz óptica. Para um cristal uniaxial positivo a indicatriz óptica descreverá um elipsoide prolato, em que $n_e > n_o$, como na Figura 3.3. Já para um cristal uniaxial negativo a indicatriz óptica será um elipsoide oblato, onde $n_e < n_o$, como representado na Figura 3.4 [7, 15, 28, 29].



Figura 3.3 – Indicatriz óptica de um cristal uniaxial positivo.

Fonte: Adaptado de [29].

No elipsoide de revolução qualquer seção que atravessa o eixo óptico é uma elipse, sendo que a seção máxima é aquela que contem o eixo óptico. Essa seção máxima é denominada seção principal. Uma seção que forme ângulo reto com o eixo óptico é um círculo denominado seção equatorial.

Uma das vibrações do raio de luz refratado oscila no plano que contem o eixo óptico, ou seção principal, e estabelece o raio extraordinário r_e , com velocidade de propagação v_e e experimenta o índice de refração n_e ao se propagar perpendicularmente ao eixo óptico. A outra vibração é perpendicular à primeira e constitui o raio ordinário r_o , com velocidade de propagação v_o e experimenta o índice ordinário n_o .



Figura 3.4 – Indicatriz óptica de um cristal uniaxial negativo.

Fonte: Adaptado de [29].

Um raio de luz que atravessa um cristal uniaxial positivo na direção OR é refratado dando origem ao raio extraordinário que vibra no plano OBRC, ou seja, na seção principal, veja a Figura 3.3. Seu índice n'_e é determinado pelo raio OE, também na seção principal, perpendicular ao raio OR. Já o raio ordinário vibra perpendicularmente à seção principal e seu índice de refração é medido pelo raio OA da seção equatorial.

Conforme a direção de propagação do raio incidente no cristal muda, o índice extraordinário varia de um valor máximo até um mínimo, enquanto que o valor do índice ordinário é sempre o mesmo, dado pelo raio da seção equatorial.

A maior diferença entre os índices das duas vibrações acontece quando os raios se propagam perpendicularmente ao eixo óptico, pois nesse caso a diferença será $n_e - n_o$, onde n'_e assume o seu valor máximo n_e . A menor diferença entre os índices ocorrerá quando os raios se propagarem paralelamente ao eixo óptico, caso em que essa diferença será dada por $n_o - n_o = 0$, onde n'_e assume seu valor mínimo n_o , e o raio percorre o cristal como se fosse um meio isotrópico. Os raios que se propagarem em direções intermediárias possuem diferença de índices entre esses dois extremos. Uma relação quantitativa pode ser definida por:

$$n'_{e} = \frac{n_{e}n_{o}}{\sqrt{n_{e}^{2}\cos^{2}\phi + n_{o}^{2}\sin^{2}\phi}},$$
(3.27)

onde ϕ é o ângulo entre o eixo óptico e a direção de propagação da luz [7, 15, 28, 29, 31].

3.2.2 Indicatriz óptica biaxial

Alguns materiais cristalinos que apresentam o fenômeno de dupla refração, podem ter duas direções nas quais esse fenômeno não ocorre. Esses materiais possuem então dois eixos ópticos e são denominados biaxiais.

A indicatriz dos índices de refração dos cristais biaxiais é um elipsoide cujos eixos são X, Y e Z, como mostra a Figura 3.5. O eixo maior do elipsoide é por definição proporcional a n_z , o eixo intermediário é proporcional a n_y e o menor eixo proporcional a n_x . Por essa convenção, que é a mais aceita, nos cristais biaxiais sempre vale a relação $n_z > n_y > n_x$.



Figura 3.5 – Indicatriz óptica de um cristal biaxial.

Fonte: Adaptado de [29].

No plano ZX, podemos definir uma seção contendo a origem O. Nesta seção existem dois raios, OC e OD, com valores correspondentes ao índice de refração intermediário n_y . Dessa maneira, na superfície do elipsoide existem pelo menos os pontos C, D, E e F distanciados igualmente da origem O com valor igual a n_y . Assim, podemos dizer que pelos pontos E, C e F passa uma circunferência e pelos pontos E, D e F passa outra circunferência, as duas com raio n_y e ainda, que duas seções atravessam o elipsoide formando dois círculos em sua superfície. Essas duas seções são denominadas seções circulares de raio n_y .

Perpendicular a cada seção circular de raio n_y , estão os dois eixos ópticos, pois os raios de luz que percorrem o cristal nessa direção experimentam todos um único índice de refração n_y e uma mesma velocidade v_y . O plano ZX contém estes dois eixos ópticos e por isso é denominado plano óptico. O ângulo agudo formado entre os dois eixos ópticos é denominado ângulo óptico e é geralmente representado por 2V. Por fim, ao eixo Y da indicatriz biaxial damos o nome de normal óptica.

Quando o eixo Z da indicatriz biaxial está localizado sobre a bissetriz do ângulo 2V, ou bissetriz aguda (Bxa), o cristal é biaxial positivo, como na Figura 3.6.



Figura 3.6 – Indicatriz óptica de um cristal biaxial positivo.

Fonte: Adaptado de [29].

Já no caso em que o eixo X da indicatriz coincide com a bissetriz aguda, o cristal é

biaxial negativo, como na Figura 3.7.



Figura 3.7 – Indicatriz óptica de um cristal biaxial negativo.

Fonte: Adaptado de [29].

Essas relações são inversas ao analisarmos a bissetriz obtusa (Bxo), que é a bissetriz do ângulo obtuso formado pelos eixos ópticos. Dessa maneira, podemos resumir em quatro relações que definem o sinal óptico do cristal:

B
xa coincidente com eixo Z \rightarrow Biaxial Positivo.

Bxa coincidente com eixo $X \rightarrow$ Biaxial Negativo.

e para a bissetriz obtusa:

Bxo coincidente com eixo Z \rightarrow Biaxial Negativo.

B
xo coincidente com eixo X \rightarrow Biaxial Positivo.

3.3 CONOSCOPIA ÓPTICA

A conoscopia óptica é uma ferramenta de grande importância no estudo dos cristais e cristais líquidos, que permite identificar as fases uniaxiais e biaxiais, bem como o sinal óptico desses materiais. Ao aquecer ou resfriar uma amostra líquido cristalina submetida à técnica de conoscopia óptica, também é possível identificar as temperaturas de transição de fase. Ao inserir uma lente de *Amici-Bertrand* entre o analisador e a ocular de um microscópio óptico de luz polarizada (MOLP), passamos a ter um conoscópio [15, 28]. Com auxílio de uma objetiva de grande abertura e uma amostra com corte apropriado, no caso dos cristais, e um ímã responsável pela orientação das micelas, no caso dos CLLs, é possível observar figuras de interferência produzidas pela interação da luz com o material.

Na caracterização de cristais, a conoscopia óptica é uma técnica clássica e somente mais tarde passou a ser amplamente utilizada na caracterização de materiais líquidos cristalinos, que podem ser mais complexos. Dessa forma, se faz necessário partir da fundamentação teórica da conoscopia óptica de cristais, para depois compreendermos os fundamentos da conoscopia óptica em cristais líquidos [28,32].

3.3.1 Figuras de interferência em cristais

As figuras de interferência observadas em cristais uniaxiais se diferem daquelas observadas em cristais biaxiais, porém temos elementos comuns aos variados tipos de figuras conoscópicas. Na Figura 3.8a, são observados dois elementos importantes na compreensão e interpretação física desses padrões de interferência: as isogiras e o melatopo. As isogiras são regiões negras ou cinzentas da figura de interferência que mudam, ou não, de posição conforme a platina do microscópio é posicionada em configurações específicas. O melatopo indica a posição do eixo óptico (eo) da fase, que no caso da Figura 3.8 representa um dos tipos de figura conoscópica. A distribuição desses elementos na figura de interferência conoscópica auxiliam na determinação da fase, orientação óptica e até estimativa da birrefringência do material.



(a) Padrão de interferência. (b) Formação da figura de interferência.



Fonte: Autor.

A partir daí, podemos analisar como são formadas as figuras de interferência para cristais uniaxiais, que são os mais simples.

3.3.2 Cristais uniaxiais

A figura observada ao analisar cristais uniaxiais depende de como foi feito o corte na amostra a ser analisada, de forma que podemos ter três tipos de figuras de interferência: de eixo óptico centrado, de eixo óptico não centrado e do tipo relâmpago ou *flash*, como é conhecida na literatura [15, 28, 33]. Tendo em vista os resultados que serão apresentados neste trabalho, as figuras do tipo eixo óptico não centrado não agregam informações relevantes para a compreensão dos nossos dados, de forma que não a abordaremos.

3.3.2.1 Figuras de eixo óptico centrado

No sistema conoscópico, os raios de luz que emergem do polarizador para atingir uma superfície do cristal não são paralelos, de forma que mesmo em uma amostra com espessura uniforme, os raios de luz que a atravessam percorrem diferentes espessuras, e portanto diferentes caminhos ópticos. Ao serem refratados na outra superfície do cristal, esses raios de luz têm uma diferença de caminho óptico percorrido. Dessa forma os raios interferem gerando as conhecidas figuras de interferência [29].

Cada raio de luz ao atravessar um meio anisotrópico, como um cristal, pode ser refratado desdobrando-se em duas vibrações que oscilam em planos perpendiculares entre si. Esse fenômeno é conhecido como dupla refração. Essas duas vibrações estão sujeitas a índices de refração diferentes e portanto diferentes velocidades de propagação. Uma das direções de vibração o faz no plano que contem o eixo óptico e o próprio raio, perpendicularmente à direção de propagação do raio. Em outras palavras, essa vibração oscila paralelamente à frente de onda. O raio que vibra nessa direção é denominado raio extraordinário. A outra direção de vibração o faz perpendicularmente à primeira, e dessa forma, perpendicular ao plano que contem o eixo óptico e à direção de propagação do raio. O raio que vibra nessa direção é denominado raio



Figura 3.9 – Formação da figura de interferência conoscópica.

Fonte: Adaptado de [15,29].

Na parte inferior Figura 3.9 é possível observar que os raios que incidem no cristal, são refratados e interferem para a formação da figura de interferência, representada na parte superior da imagem. Observe que na figura de interferência, ao analisarmos os traços das vibrações e' (extraordinário) e o (ordinário) do raio 6 no ponto em que emerge, veremos que são perpendiculares entre si e que o traço de vibração do raio extraordinário passa pelo ponto de emergência do eixo óptico.

Dessa mesma maneira, podemos analisar os raios 2, 3, 4, 5, 7 e 9. Note que eles estão contidos nos planos OWE ou OCN, definidos na Figura 3.9, e perceba que esses planos são paralelos aos planos de vibração do polarizador e analisador do microscópio, respectivamente. Dessa forma, esses raios são extintos pelo conjunto polarizador-analisador,

assim como todos os raios que emergem na direção norte-sul e leste-oeste, formando a cruz escura da figura de interferência.

Os outros raios, que não estão contidos nos planos OWE ou OCN, possuem as duas direções de vibração anguladas em relação às direções norte-sul e leste-oeste, de forma que não são extintos em sua emergência e formam cores de interferência.

As figuras de eixo óptico centrado são obtidas quando analisamos um cristal que foi cortado perpendicularmente ao seu eixo óptico, como mostra a Figura 3.10. Nesse caso, ao girar a platina do microscópio, não haverá alteração na figura conoscópica.



Figura 3.10 – Figura de eixo óptico centrado para um cristal uniaxial positivo.

Fonte: Adaptado de [15].

3.3.2.2 Figuras tipo relâmpago

Quando um cristal apresentar configuração tal que seu eixo óptico seja paralelo à platina do microscópio, obteremos uma figura de interferência do tipo relâmpago. Nessas condições, o cristal possui os dois índices n_e e n_o paralelos à platina.

Dessa forma, quando o eixo óptico do cristal está posicionado paralelamente à direção de vibração do polarizador ou analisador, a figura conoscópica formada consistirá de uma cruz larga e difusa, com contornos de baixa nitidez. Essa posição é chamada de posição de cruz. Um leve giro da ordem de 5° na platina do microscópio é suficiente

para a abertura da cruz em dois ramos escuros, que se dirigem para quadrantes opostos, desaparecendo do campo de visão conforme o aumento da rotação da platina.

Ao rotacionar a platina, os ramos escuros se dirigem para quadrantes de forma a acompanhar a mudança de posição do eixo óptico. Dessa maneira, ao observar o movimento dos ramos e a rotação da platina, é possível determinar exatamente a posição do eixo óptico da amostra. Na Figura 3.11 podemos observar a figura do tipo relâmpago, com o cristal na posição de cruz, e ao giramos a platina, Figura 3.12, o deslocamento dos ramos escuros que evidenciam a posição do eixo óptico.



Figura 3.11 – Figura tipo relâmpago para um cristal uniaxial negativo.

Fonte: Adaptado de [15, 29].



Figura 3.12 – Padrão de interferência com pequeno giro da platina.

Fonte: Adaptado de [15,29].

3.3.2.3 Sinal óptico dos cristais uniaxiais

Um cristal uniaxial poderá ter sinal óptico positivo ou negativo. Seu sinal óptico será positivo se o índice de refração extraordinário (n_e) for maior que o índice de refração ordinário (n_o) , ou seja, $n_e > n_o$. Caso contrário, em que $n_o > n_e$, o cristal terá sinal óptico negativo. Existem algumas metodologias para determinação do sinal óptico de um cristal, que geralmente envolvem aferição dos índices de refração ou das velocidades associadas às ondas ordinárias e extraordinárias. Dentre as metodologias mais utilizadas, duas se destacam na literatura, quais sejam: medidas diretas dos índices de refração ou quartzo) no conoscópio óptico a fim de determinar os traços dos planos de vibração dos raios ordinários e extraordinários [15, 28, 29]. Neste trabalho, foi utilizada uma placa acessória de gipso para analisar o sinal óptico de amostras uniaxiais que apresentam figuras de interferência de eixo óptico centrado e do tipo relâmpago. Dessa forma daremos ênfase à essa técnica.

3.3.2.4 Determinação do sinal óptico por meio de figura de eixo óptico centrado

O traço de vibração de um raio extraordinário que emerge num ponto qualquer da figura de interferência de eixo óptico centrado passa pelo ponto de emergência do eixo óptico, enquanto o traço de vibração do raio ordinário é perpendicular à essa direção, como mostrado na Figura 3.13.



Figura 3.13 – Figura de eixo óptico centrado e direções de vibração.

Fonte: Adaptado de [29].

Ao introduzir uma placa acessória na direção noroeste-sudeste (quadrantes 2 e 4) do

microscópio, os raios extraordinário e ordinário que emergem na figura de interferência nos quadrantes 2 e 4, são paralelos aos raios rápido e lento da placa acessória, respectivamente. Já nos quadrantes 1 e 3 da figura de interferência, o contrário ocorre, onde os raios extraordinário e ordinário que emergem são paralelos aos raios lento e rápido da placa acessória, respectivamente.

Em um mineral uniaxial positivo sabemos que $n_e > n_o$ e da definição de índice de refração:

$$n = \frac{c}{v},\tag{3.28}$$

podemos concluir que $v_o > v_e$, onde v_o e v_e são as velocidades de propagação do raio ordinário e extraordinário do cristal, respectivamente. Neste caso, o raio extraordinário é denominado como raio lento e o ordinário como raio rápido. Ao introduzir a placa acessória, o raio lento que emerge nos quadrantes 2 e 4 da figura de interferência, fica paralelo ao raio rápido da placa, enquanto o raio rápido, fica paralelo ao raio lento da placa. Observa-se então uma figura com subtração das cores de interferência nesses quadrantes, veja a Figura 3.14. Já nos quadrantes 1 e 3, o raio lento fica paralelo ao raio lento da placa, e o raio rápido fica paralelo ao raio rápido da placa, observando-se uma adição das cores na escala de Newton. Essa configuração resulta numa figura que tem os quadrantes 2 e 4 numa coloração amarelada e os quadrantes 1 e 3 numa coloração azulada, ao adicionar a placa acessória de gipso no conoscópio, como mostra a Figura 3.15.



Figura 3.14 – Carta de cores de interferência de Michel-Lévy.

Fonte: Adaptado de Wikipedia².

² https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/6/64/Michel-L%C3%A9vy_ interference_colour_chart_%2821257606712%29.jpg/800px-Michel-L%C3%A9vy_ interference_colour_chart_%2821257606712%29.jpg. Acesso em Dezembro de 2020.



Figura 3.15 – Sinal óptico de cristais uniaxiais com a inserção da placa de gipso: (a) Positivo e (b) Negativo.

Fonte: Adaptado de [15].

Já para um cristal uniaxial negativo teremos as cores se invertendo, em relação ao cristal positivo, nos quadrantes da figura conoscópica ao inserir a placa acessória. Isso ocorrerá pois nesse caso, teremos $n_o > n_e$ e portanto $v_e > v_o$. Ao analisarmos as combinações dos raios rápidos e lentos do cristal com os da placa acessória, observaremos que as cores serão subtraídas nos quadrantes 1 e 3 e somadas nos quadrantes 2 e 4, inversamente ao que ocorre para o cristal positivo.

3.3.2.5 Determinação do sinal óptico por meio de figura tipo relâmpago

Uma vez identificada a figura do tipo relâmpago, também podemos utilizá-la para determinar o sinal óptico do cristal. O eixo óptico da amostra nessa configuração encontrase paralelo à platina, de forma que na posição de cruz ele coincide com a direção de vibração do polarizador ou analisador do microscópio. Um pequeno giro da platina desmancha o padrão de cruz difusa, produzindo dois ramos escuros, que saem do campo de visão nos quadrantes em que se encontra a direção do eixo óptico do cristal. A determinação da direção do eixo óptico é importante pois nessa configuração o raio extraordinário fica paralelo à direção do eixo óptico. Dessa forma, é inserida a placa acessória e a platina é girada de 45°, posicionando o raio extraordinário do cristal paralelamente ao raio rápido ou lento da placa. Nessa configuração duas situações são possíveis: o raio extraordinário paralelo ao raio lento da placa acessória, ou o raio extraordinário paralelo ao raio raio rápido da placa acessória. Na situação em que o raio extraordinário do cristal fica posicionado paralelo ao raio lento da placa e observa-se a adição nas cores de interferência, conclui-se que o raio extraordinário ($v_e < v_o$), temos como consequência que o índice refrativo extraordinário será maior que o ordinário ($n_e > n_o$) e portanto o cristal será uniaxial positivo. Caso seja observada subtração nas cores de interferência, então o raio extraordinário do cristal será o raio rápido, e portanto $n_e < n_o$, de forma que o cristal fica posicionado paralelamente ao raio extraordinário será o rápido, e portanto o subservar adição nas cores de interferência significando que o raio extraordinário será o rápido, e portanto $n_e < n_o$, de forma que o cristal fica posicionado paralelamente ao raio rápido da placa, podemos observar adição nas cores de interferência significando que o raio extraordinário será o rápido, e portanto $n_o > n_e$, de forma que o cristal será uniaxial negativo. No caso em que seja observada subtração das cores de interferência, temos que o raio extraordinário do cristal será o lento, portanto $n_e > n_o$ e o cristal será uniaxial negativo.

3.3.3 Cristais biaxiais

Da mesma maneira que nos cristais uniaxiais, também podemos observar figuras de interferência conoscópicas em cristais biaxiais. Dependendo de como for feito o corte no cristal podemos ter diferentes tipos de figuras, sendo as principais as figuras de: bissetriz aguda; bissetriz obtusa; eixo óptico; normal óptica; além de figuras ditas intermediárias, do tipo pêndulo e do tipo leque [29]. De acordo com os resultados que apresentaremos nesse trabalho, as figuras de interferência do tipo bissetriz aguda ganham maior importância e por isso somente abordaremos as figuras deste tipo.

3.3.3.1 Figuras de bissetriz aguda

Um cristal biaxial apresenta dois eixos ópticos, cujo ângulo agudo formado entre eles é denominado 2V. Se o corte no cristal for feito perpendicularmente à bissetriz do ângulo 2V, observaremos figuras conoscópicas do tipo bissetriz aguda. A figura de interferência observada será semelhante àquela dos cristais uniaxiais, constituída de uma cruz escura, porém ao rotacionarmos a platina do microscópio, ela passa a ser composta de duas isogiras, que se afastam em quadrantes opostos. O distanciamento entre as isogiras depende do valor do ângulo 2V, podendo sair do campo de visão ao rotacionar a platina de 0° para 45° em sentido horário ou anti-horário. Se o ângulo 2V é pequeno (geralmente menor do que 55°) conseguimos observar as isogiras com a platina a 45°. Nessa configuração, os vértices das isogiras demarcam o ponto em que emergem os eixos ópticos do cristal. A reta que une os eixos ópticos é o traço do plano óptico, cujo ponto central coincide com o ponto de emergência da bissetriz aguda (Bxa). Já a bissetriz obtusa (Bxo) coincide com o próprio traço do plano óptico. A posição de cruz é obtida quando o traço do plano óptico, que contem os dois eixos ópticos e as bissetrizes, é paralelo ao polarizador ou analisador.

Se o cristal apresentar alta birrefringência, ou se tiver uma espessura grande, aparecerá na figura de interferência linhas coloridas que contornam os pontos em que emergem os eixos ópticos, quando a luz incidente for branca. Essas linhas coloridas serão isocromáticas. Já se a luz for monocromática, observaremos linhas claras e escuras da cor da luz incidente. Se o cristal apresentar baixa birrefringência ou tiver uma pequena espessura, aparecerá a cor de interferência cinza de primeira ordem, como mostra a Figura 3.16 [15,28].



Figura 3.16 – Figura de interferência de bissetriz aguda de um mineral de baixa birrefringência.

Fonte: Adaptado de [15, 28, 29].

A aparição da cruz e das isogiras na figura de interferência conoscópica dos cristais biaxiais pode ser explicada determinando os traços de vibração dos raios de luz. Para um raio qualquer, pode-se obter os traços de vibração aplicando a regra de Biot-Fresnel: "os planos de vibração de um raio bissecta o ângulo diedro formado pelos planos que contêm o raio (ou normal à frente de onda) e os dois eixos ópticos" [29]. Observe a representação na Figura 3.17.



Figura 3.17 – Representação da regra de Biot-Fresnel.

Fonte: Adaptado de [29].

Na figura de interferência, podemos obter o traço de uma das vibrações de um raio qualquer que emerge no campo de visão, traçando a bissetriz do ângulo formado pelas retas que unem o ponto de emergência do raio e os dois pontos de emergência dos eixos ópticos. A outra vibração é perpendicular à primeira. Estendendo essa construção para outros raios que emergem no campo de visão da figura conoscópica, obtemos uma distribuição de vibrações. Observe a Figura 3.18.

Se o plano óptico coincide com a direção de vibração do polarizador ou analisador do microscópio, os raios de luz 1, 3, 5, 7 e o outros que emergem nos segmentos norte-sul ou leste-oeste, possuem direções de vibração paralelas ao polarizador ou analisador, e são por eles extinguidos. Dessa maneira, é formada a cruz escura da figura de interferência conoscópica, representada na Figura 3.18a.

Ao girar a platina do microscópio de 45° no sentido horário, os raios de luz que emergem nos segmentos norte-sul e leste-oeste já não têm seus planos de vibração paralelos ao polarizador ou analisador, e portanto não são extintos, e cores de interferência são observadas nessas posições. Entretanto, raios que emergem nas posições 2, 4, 6, 8 e proximidades, representados na Figura 3.18b, possuem direções de vibração que são paralelas aos planos de vibração do polarizador ou analisador, ocorrendo a extinção da luz nessa região, formando as isogiras escuras.



(a) Platina a 0° .

(b) Platina a 45° .

Figura 3.18 – Formação das isogiras. Direções de vibrações segundo a regra de Biot-Fresnel.

Fonte: Adaptado de [28,29].

3.3.3.2 Determinação do sinal óptico por meio de figura de bissetriz aguda

O sinal óptico do cristal pode ser determinado a partir da figura de bissetriz aguda utilizando uma placa acessória, assim como para os cristais uniaxiais. Nesse caso, é possível obter o sinal óptico com a figura na posição de cruz ou com as isogiras abertas com a platina rotacionada de 45°. Essa última posição é preferível, pois observa-se que as vibrações do cristal e da placa acessória ficam em melhor paralelismo [29].

Observando a Figura 3.19b vemos que a vibração Y é paralela ao raio lento da placa e a vibração correspondente à bissetriz obtusa (Bxo) é paralela ao raio rápido da placa. Uma vez localizados o plano óptico, a normal óptica Y, a bissetriz aguda (Bxa) e a bissetriz obtusa (Bxo), a placa acessória é introduzida e podemos verificar adição de cores de interferência na região B e subtração em A, ou o contrário, subtração em B e adição em A. Esse comportamento dependerá, assim como nos cristais uniaxiais, da relação entre os raios rápidos e lentos do cristal com os raios da placa acessória, porém com algum grau de complexidade a mais, pois nesse caso temos três direções de vibrações diferentes, com três índices de refração diferentes.



(b) Platina a 45° .

Figura 3.19 – Figura de bissetriz aguda. Determinação do sinal óptico.

Fonte: Adaptado de [28,29].

Quatro padrões de cores de interferência podem ser obtidos ao inserir a placa de gipso dependendo do sentido de rotação da platina $(\pm 45^{\circ})$ e do sinal óptico do cristal, observe na Figura 3.20.



Figura 3.20 – Determinação de sinal óptico com placa de gipso.

Fonte: Adaptado de [15,29].

Vamos analisar agora as quatro configurações possíveis em termos da relação entre os raios de vibração do cristal e da placa acessória, duas com rotação da platina do microscópio em sentido anti-horário e duas no sentido horário, de forma a identificar a origem das cores que aparecem na região B da figura conoscópica de bissetriz aguda. Também é possível transpor a seguinte a análise para a região A, porém a região B é de mais fácil entendimento e de resultado satisfatório, sendo preferível [29].

No primeiro caso, em que a platina é rotacionada de 45° no sentido anti-horário e a placa é inserida, Figuras 3.20b e 3.20c, ao observar a subtração das cores de interferência na região B, em que uma cor amarela aparece entre as isogiras, podemos concluir que a vibração Y é o raio lento, pois sua direção é paralela ao raio rápido da placa de gipso e houve subtração das cores. Além disso, o raio do cristal que vibra segundo a direção da Bxo, tem que ser o raio rápido pois sua direção é paralela ao raio lento da placa. Como nos cristais biaxiais $n_z > n_y > n_x$ e consequentemente $v_x > v_y > v_z$, na direção da Bxo vibra necessariamente o raio X, e dessa forma, paralelamente à Bxa e perpendicularmente ao raio X, vibra o raio Z. Como discutido na seção 3.2.2, se o raio Z vibra paralelamente à Bxa e o raio X paralelamente à Bxo, temos um cristal biaxial positivo.

Já no segundo caso, em que observa-se a adição de cores de interferência na região B aparecendo a cor azul entre as isogiras, Figura 3.20d, podemos concluir que a vibração Y agora é o raio rápido, pois vibra paralelamente ao raio rápido da placa. Já o raio que vibra segundo a direção da Bxo é o raio lento pois vibra paralelamente ao raio lento da placa acessória. Dessa maneira, na direção da Bxo necessariamente deve vibrar o raio Z, e portanto na direção paralela à Bxa vibra o raio X. Dessa maneira, concluímos que temos um cristal biaxial negativo.

Para os casos em que temos a rotação da platina de 45° no sentido horário, Figura 3.20f, também podemos observar adição ou subtração de cores de interferência na região B. Observe que nessa configuração, a direção da normal óptica Y, fica posicionada paralelamente ao raio lento da placa de gipso. Portanto, ao observarmos a adição de cores na região B, Figura 3.20g, devemos concluir que a vibração Y é o raio lento, e que o raio que vibra conforme a direção da Bxo é o raio rápido. Dessa forma, o raio que vibra na direção da Bxo é o raio X, e o que vibra na direção da Bxa é o raio Z. Podemos determinar então que o cristal é biaxial positivo.

Para a situação em que ocorre a subtração de cores de interferência na região B entre as isogiras, Figura 3.20h, a vibração Y corresponde ao raio rápido, e o raio que vibra na direção da Bxo é o lento. Dessa maneira, conclui-se que o raio que vibra na direção da Bxo é o raio Z e o que vibra paralelamente a direção da Bxa é o X, caracterizando o cristal como biaxial negativo.

3.3.4 Figuras de interferência em cristais líquidos

Assim como os cristais, os materiais líquido cristalinos também podem produzir figuras de interferência conoscópica sob condições adequadas. As primeiras imagens em cristais líquidos foram realizadas em 1970 por Ted Taylor et al., que observaram as fases nemáticas e esmética num cristal líquido termotrópico [15,34]. Já para misturas liotrópicas, que são nossos objetos de estudo nesse trabalho, foram publicadas imagens conoscópicas das fases nemáticas discótica (N_D) e biaxial (N_B) em 1980, por Yu e Saupe [15,19]. Após isso, essa técnica enfrentou algum tempo em esquecimento, até que em 2011 o Grupo de Pesquisa em Fluidos Complexos do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (UEM) reintroduziu a conoscopia óptica no estudo dos cristais líquidos liotrópicos, produzindo diversos resultados nos quais a técnica teve importante papel [15,16,35–42]. Dessa maneira, também nos cristais líquidos a conoscopia óptica se faz uma ferramenta muito útil e prática na identificação das fases e do sinal óptico.

Cada mesofase nemática discótica, calamítica e biaxial, apresenta um padrão de interferência conoscópico específico, que serão apresentados na Seção 4.4. Esses padrões de interferência advêm da configuração homeotrópica ou planar da fase, cuja explicação da formação e das posições das isogiras e das cruzes na figura conoscópica recai sobre aquelas apresentadas para os cristais nas seções anteriores.

4 TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERI-MENTAIS

Em uma pesquisa científica de cunho experimental, como a apresentada nesse trabalho, os métodos adotados pelo pesquisador desde a preparação da amostra até a obtenção dos resultados finais devem ser confiáveis e reprodutíveis, para garantia de uma produção científica válida. Desta forma, nesta seção serão apresentadas as metodologias adotadas na preparação e acondicionamento das amostras, técnicas e arranjos experimentais e por fim os métodos utilizados na obtenção dos dados.

Utilizando as técnicas de microscopia óptica de luz polarizada, conoscopia óptica e processamento digital de imagens, foi possível caracterizar as sequências de fases e os sinais ópticos de cada mesofase. Além disso, por meio de uma nova metodologia foi possível aferir o comprimento do passo em função da temperatura e a largura das faixas da textura *fingerprint* em função da temperatura para algumas sequências de fases colestéricas. As amostras estudadas bem como as sequências de fases obtidas serão abordadas a seguir.

4.1 AMOSTRAS ESTUDADAS

Foram estudados dois tipos de amostras liotrópicas: nemáticas e colestéricas. As amostras nemáticas foram obtidas por meio da mistura ternária de laurato de potássio (KL), decanol (DeOH) e óxido de deutério (D_2O) . As concentrações relativas dos componentes foram extraídas do diagrama de fases reportado por Yu e Saupe [19], que é exibido na Figura 4.1. Esse diagrama é bastante importante na literatura líquido cristalina e têm sido referência para muitos estudos desenvolvidos nas últimas décadas [22,35,43–45]. Apesar disso, existem algumas sequências de fases do diagrama pouco exploradas, que podem ser encontradas na região entre 25,7% e 26,2% de concentração de KL, ressaltada na Figura 4.1. Essa região do diagrama foi onde concentramos nossas investigações das sequências nemáticas com a amostra Amostra 1.



Figura 4.1 – Diagrama de Saupe para a mistura ternária $KL/DeOH/D_2O$. A concentração de DeOH é mantida constante em 6,24%. A região destaca apresenta sequências de fases pouco exploradas.

Fonte: Adaptado de [19].

Partindo de diversas regiões do diagrama de Saupe, obtivemos três outras amostras, Amostras 2, 3 e 4, que foram colesterizadas ao adicionarmos uma pequena quantidade de sulfato de brucina (BS). O sulfato de brucina é o agente quiral dessa mistura e ao adicioná-lo na composição da amostra transformamos as fases nemáticas em fases colestéricas [13], que foram investigadas por metodologias diferentes das da Amostra 1. Todas as metodologias serão apresentadas nas próximas seções.

4.1.1 Preparação das amostras

Na Tabela 4.1 são exibidas as concentrações relativas dos constituintes e as sequências de fases obtidas para as quatro amostras estudadas, de acordo com as linhas do diagrama de fase. A colesterização - dopagem com BS - das Amostras 2, 3 e 4, ocorreu somente depois da caracterização conoscópica das fases nemáticas da mistura inicial.

Amostra	Composição	% em massa	Sequência de fases
1	KL	$25,\!92$	
	DeOH	$6,\!24$	$N_D \to N_{B+} \to N_{B-} \to N_{B+} \to N_D$
	D_2O	67,84	
2	KL	$25,\!60$	
	DeOH	$6,\!24$	N_D
	D_2O	68,16	
3	KL	25,80	
	DeOH	$6,\!24$	$N_D \to N_B \to N_D$
	D_2O	$67,\!96$	
4	KL	26,40	
	DeOH	$6,\!24$	$N_D \to N_B \to N_C$
	D_2O	67,36	

Tabela 4.1 – Composição relativa dos constituintes na preparação das amostras li
otrópicas.

Na preparação das amostras foram utilizados os solventes D_2O e DeOH e o agente quiral BS adquiridos comercialmente da marca Sigma-Aldrich, e o surfactante KLsintetizado pelo grupo de pesquisa no Laboratório de Cristais Líquidos da Universidade Estadual de Maringá, utilizando um processo de recristalização seguindo os procedimentos experimentais que constam no "Apêndice B" da referência [46].

Tubos de ensaio Pyrex foram utilizados como porta-amostras no processo de pesagem dos constituintes das misturas liotrópicas e acondicionamento das amostras. Os tubos de ensaio foram previamente limpos por meio de uma lavagem com água e detergente, outra lavagem com acetona e por fim ciclos de enxágue com água destilada e deionizada. Os tubos foram secos em uma estufa. Para aferição de massa no processo de pesagem foi utilizada uma balança *Mettler Toledo AT 201* com precisão de 10^{-5} gramas. Após a pesagem e mistura, realizadas em temperatura ambiente, das quantidades desejadas a fim de obter a amostra de interesse, um processo de dopagem foi realizado com o objetivo de minimizar o tempo de orientação da amostra. Esse processo foi feito adicionando ferrofluido à base de água, diluído 80% em água deuterada, em uma concentração de 1,5 μ L por grama de amostra. Após isso, o tubo de ensaio foi fechado com sua tampa de baquelita rosqueável com proteção de borracha, o que proporciona uma excelente vedação. Para evitar qualquer problema de evaporação ainda foi utilizado parafilme para selar o tubo de ensaio.

Logo após o processo de pesagem, as misturas se apresentaram bem heterogêneas e foi necessário um processo de homogeneização que consistiu de diversos ciclos de agitação e centrifugação. As amostras foram agitadas num agitador QL-901 da marca *BIOMIXER* até adquirir um aspecto homogêneo. Nesse procedimento muitas bolhas formam-se na mistura e para eliminá-las é necessário centrifugar as amostras, o que foi feito em uma centrífuga da marca *Daiki* por 60 minutos a 2100 rotações por minuto. Esse ciclo se repetiu até a obtenção de misturas completamente homogêneas, o que levou em média três dias. Além disso, foi esperado mais um dia aproximadamente, no qual as amostras foram deixadas em repouso. Após esses processos, obtivemos nossas amostras de cristal líquido liotrópico, que foram caracterizadas por meio de diversas técnicas que abordaremos em detalhes nas próximas seções.

Para realizar as análises no microscópio óptico de luz polarizada foi necessário separar uma pequena porção das amostras confeccionadas e acondicioná-las em portaamostras adequados, que consistem de duas lamínulas de vidro plano da marca *Knittel Glass*, limpas e esterilizadas, espaçadas por uma camada dupla de parafilme com um furo no centro, onde a amostra é colocada. Após o preenchimento da célula com a amostra, o conjunto foi selado com parafilme para impedir a contaminação e entrada de bolhas de ar no porta-amostras, veja a Figura 4.2. As dimensões das lamínulas de vidro especificadas pelo fabricante são de 18 x 18 mm. Esta célula propicia a formação de um filme de amostra de aproximadamente 200 μ m de espessura, configuração que se mostrou ideal para nossos objetivos. Este porta-amostras foi utilizado na caracterização das amostras tanto por meio de microscopia óptica quanto conoscopia óptica, técnicas que serão abordadas nas próximas seções.





(a) Célula fechada.(b) Esquema de montagem.

Figura 4.2 – Representação da célula utilizada como porta-amostras.

Fonte: Imagens cedidas por Matheus Lucas Gumieri Pereira.

4.2 MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA

Na interação da luz com as diversas mesofases líquido cristalinas, ocorre a formação de diferentes figuras. Quando estas figuras são geradas entre polarizadores cruzados é atribuído o termo textura, veja os exemplos na Figura 4.3, recorrentemente utilizado na literatura da área [47].



Figura 4.3 – Texturas características de cristais líquidos liotrópicos. As texturas na parte superior são características de fases nemáticas e as inferiores são texturas do tipo *fingerprint*, de fases colestéricas.

Fonte: Autor.

No decorrer dos anos, as texturas de diversas mesofases foram caracterizadas utilizando a técnica de Microscopia Óptica de Luz Polarizada, que consiste na observação de uma amostra utilizando um Microscópio Óptico de Luz Polarizada (MOLP). Este aparato se mostra apropriado ao estudo das texturas de cristais líquidos pois somente transmite à ocular e consequentemente ao olho do experimentador, a luz refratada por uma amostra birrefringente [28, 48]. Este efeito ocorre pois no MOLP há um sistema de polarização da luz, composto por dois polarizadores. O primeiro polarizador fica localizado entre a fonte de luz e a platina, onde é posicionada o porta-amostras, de forma que a luz que chega à amostra já está polarizador é chamado analisador e é configurado perpendicularmente ao primeiro polarizador e está localizado entre a objetiva e a ocular. Com estas especificações ocorre que uma amostra isotrópica posicionada na platina do microscópio e ausência de amostra são praticamente indistinguíveis, pois a luz em ambos os casos é extinta pelo sistema de polarização do MOLP. Este sistema de polarização e a adição de uma platina giratória diferem o MOLP de um microscópio comum.

Observando a Figura 4.4 podemos acompanhar a trajetória da luz, que é emitida na parte inferior do MOLP, por uma lâmpada de halogênio de 12 V e 100 W. Em seguida, passa pelo polarizador e condensador, chegando à platina giratória, onde está posicionado o porta-amostra. A luz interage com a amostra de forma que parte da luz é transmitida e passa pela lente objetiva, onde a imagem formada é ampliada. Logo após, a luz passa pelo analisador e segue para a ocular e para uma câmera digital com um sensor do tipo *Charge Coupled Device* (CCD) acoplado na parte superior do MOLP. O CCD captura a imagem e armazena em um computador.



Figura 4.4 – Representação esquemática dos principais componentes do MOLP.

Fonte: Adaptado de [7].

A imagem resultante advém da anisotropia óptica apresentada pela amostra de cristal líquido, revelando, portanto, informações sobre a orientação local do meio ou sobre a sua estrutra. A anisotropia do meio causa a divisão do feixe de luz, efeito conhecido como fenômeno de dupla refração, de forma que do raio de luz incidente resultam dois raios. Estes saem linearmente polarizados num ângulo de 90° entre si e sofrem o fenômeno de interferência, de maneira que são reconciliados num mesmo caminho óptico e assim trazem informação do meio. As colorações presentes nas texturas advêm da transmissão irregular desses raios de luz por meio do analisador [7].

Tendo em mente o funcionamento do MOLP, é possível descrever parte do comportamento microscópico do cristal líquido a partir da observação das texturas obtidas.

Para as imagens de microscopia apresentadas nessa dissertação foram utilizados o microscópio óptico de luz polarizada da marca *Leica*, modelo DMLP e um CCD modelo DFC295 da marca *Leica*. Ainda, o porta-amostra utilizado foi acoplado a um banho térmico do modelo TC-550 da marca *Brookfield*, responsável pelo controle de temperatura com precisão de 0,01°C. Também foram utilizados ímãs de neodímio para aplicar um campo magnético externo nas amostras, com o intuito orientar as micelas. O sistema utilizado é adaptado para suportar a utilização de ímãs durante a microscopia.

Apesar das texturas das principais mesofases líquido cristalinas serem bem caracterizadas e sofrerem algumas mudanças abruptas quando a amostra transita de fase, bem como quebra de simetria, surgimento de defeitos e singularidades topológicas do diretor \vec{n} impostas por campos externos [31], há uma dificuldade em determinar a temperatura de transição exata entre duas mesofases somente confiando no olho humano para distinguir essas mudanças. Dessa forma, se faz necessária a utilização de uma metodologia mais confiável que a impressão humana na determinação das temperaturas de transição entre mesofases do cristal líquido. Para esse fim utilizamos a técnica de Processamento Digital de Imagens, detalhada a seguir.

4.3 PROCESSAMENTO DIGITAL DE IMAGENS

O processamento digital de imagens é uma técnica bastante útil no estudo dos materiais líquido cristalinos. Ainda que seja um técnica complementar à microscopia, tem atraído interesse dos pesquisadores que empregam seus esforços na investigação dos cristais líquidos [49–52]. É especialmente valiosa quando a transição de fase não apresenta mudanças bruscas na textura, que a olho nu seriam imperceptíveis. Trata-se de um *software* desenvolvido em linguagem *Delphi* por Sampaio e colaboradores [53], que decompõe as cores da imagem analisada nas três componentes do espaço de cores RGB (vermelho, verde e azul), como ilustrado na Figura 4.5. Para cada componente monocromática decomposta é definida uma função b(x, y), onde *b* representa a tonalidade na coordenada (x, y) da imagem, de forma que o domínio dessa função é dado pelo intervalo de 0 a 255 em que 0 representa o mínimo de intensidade da cor analisada e 255 o máximo.



Figura 4.5 – Decomposição da textura original nas componentes vermelha (R), verde (G) e azul (B).

Fonte: Autor.

No espaço de cores RGB, cada cor monocromática da imagem original pode ser representada por três valores referentes a cada componente: vermelha, verde e azul. Dessa maneira, o *software* constrói uma matriz de valores que passa a representar uma imagem bidimensional, onde cada elemento dessa matriz é chamado de *pixel* e está associado à uma tonalidade. A partir dessa matriz o programa realiza dois tratamentos estatísticos das cores, que são o momento estatístico de ordem zero (M_0) , ou valor médio, e o momento estatístico de ordem dois (M_2) , ou variância. O valor médio da tonalidade de uma imagem é definido pela seguinte expressão:

$$M_0 = \frac{1}{l_x l_y} \sum_{x=0}^{l_x} \sum_{y=0}^{l_y} b(x, y)$$
(4.1)

e o desvio quadrático médio da tonalidade (σ) de uma imagem é dado por:

$$\sigma = \sqrt{M_2},\tag{4.2}$$

onde

$$M_2 = \frac{1}{l_x l_y} \sum_{x=0}^{l_x} \sum_{y=0}^{l_y} [b(x, y) - M_0]^2.$$
(4.3)

O desvio quadrático médio é expresso na mesma unidade de medida da variável e também é mais realístico para efeito de comparação de dispersões, sendo de maior interesse que a variância nas aplicações práticas [54]. Dessa maneira, como o programa foi construído de forma a automatizar esse processo para uma sequência de imagens, podemos obter o comportamento do desvio quadrático médio em uma varredura térmica e assim determinar algumas temperaturas de transição de fase.

No decorrer desse trabalho esse *software* em *Delphi* foi transcrito para uma rotina no programa *Wolfram Mathematica 12*, que mostrou um poder de processamento muito maior, necessitando, portanto, menos tempo para realizar as análises.

Ainda que a técnica supracitada seja bastante eficaz para identificar temperaturas de transições de fase, a caracterização óptica das mesofases é realizada por meio da conoscopia óptica, técnica que será abordada a seguir.

4.4 CONOSCOPIA ÓPTICA

O microscópio óptico de luz polarizada pode ser utilizado como um conoscópio ao inserirmos duas lentes no caminho óptico da luz: uma lente acessória de alta convergência abaixo da platina giratória, indicada na Figura 4.6 como condensador móvel e uma lente

de *Amici-Bertrand* entre o analisador e a ocular. Além disso, é necessária a utilização de uma lente objetiva de grande abertura numérica, que nos proporciona grande convergência no feixe de luz [15, 29]. Para obtenção de todos os resultados conoscópicos que serão apresentados nesse trabalho foram utilizadas lentes objetivas de 40x e 50x de ampliação, cujas respectivas aberturas numéricas são de 0,65 e 0,75.



Figura 4.6 – Esquema de sistemas de observação microscópica.

Fonte: Adaptado de [15,29].

Nesse arranjo, para observar as figuras de interferência conoscópicas discutidas na Seção 3.3, as amostras líquido cristalinas precisaram ser orientadas por meio de campo magnético, obtido por meio do acoplamento de dois ímãs de neodímio na câmara de aquecimento do banho térmico. A direção adotada para as linhas de campo magnético aplicado foi paralela à superfície da platina.

A configuração adotada em todas as medidas foi o giro da platina do microscópio em 45° no sentido anti-horário e sob esta configuração espera-se observar as figuras de interferência ilustradas nas Figuras 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10.



Figura 4.7 – Representação da figura conoscópica uniaxial positiva com a platina posicionada a (a) 0° , (b) 45° e (c) 45° com a placa de gipso inserida.

Fonte: Adaptado de [15, 28, 29].



Figura 4.8 – Representação da figura conoscópica uniaxial negativa com a platina posicionada a (a) 0° , (b) cerca de 5° e (c) 45° . Um pequeno giro na platina é suficiente para a figura *flash* desaparecer.

Fonte: Adaptado de [15, 28, 29].



Figura 4.9 – Representação da figura conoscópica biaxial positiva com a platina posicionada a (a) 0° , (b) 45° e (c) 45° com a placa de gipso inserida.

Fonte: Adaptado de [15, 28, 29].



Figura 4.10 – Representação da figura conoscópica biaxial negativa com a platina posicionada a (a) 0° , (b) 45° e (c) 45° com a placa de gipso inserida.

Fonte: Adaptado de [15, 28, 29].

4.5 DETERMINAÇÃO DO COMPRIMENTO DO PASSO

A metodologia adotada nesse trabalho para determinação do comprimento do passo das fases colestéricas foi proposta em 2018 [55] e consiste de uma análise digital de imagens de texturas do tipo *fingerprint*, que são obtidas por meio de microscopia óptica de luz polarizada e analisadas por um *software*, cuja interface de trabalho está representada na Figura 4.11.

De modo geral, o procedimento para determinação do passo consiste em obter uma boa textura colestérica, utilizando a aplicação de campo magnético por meio de ímãs neodímio para orientar as amostras antes e durante a microscopia óptica, de forma que obtivemos campos magnéticos da ordem de 1 T, suficientes para uma boa orientação e texturas com poucos defeitos topológicos. As imagens capturadas são automaticamente armazenadas em uma pasta no computador. Ao iniciar o processamento, o *software* decompõe a imagem nas cores primárias do espaço de cores RGB, que são vermelho, verde e azul. Cada componente dessa carrega 8 *bits* de informação, de forma que cada *pixel* da imagem pode assumir 256 tons de vermelho, 256 tons de verde e 256 tons de azul, em uma escala que vai de 0 a 255. O programa faz um processamento em uma linha horizontal da imagem, que é escolhida de forma a evitar os defeitos topológicos da textura que podem afetar a precisão da medida, note a linha branca na Figura 4.11. Posteriormente, é determinada a intensidade de cor para cada *pixel* dessa linha nas três componente RGB e plotada em função do comprimento da imagem em μ m, observe a Figura 4.12.



Figura 4.11 – Textura liotrópica colestérica vista na interface do programa.

Fonte: Autor.



Figura 4.12 – Intensidade dos tons de cor em função do comprimento da textura.

Fonte: Autor.

Na Figura 4.13 a curva vermelha foi escolhida para ilustrar a metodologia do cálculo do passo. A curva preta corresponde ao valor médio da intensidade dos *pixels*. Na figura, o primeiro passo P_1 demarca a distância entre cinco intersecções consecutivas entre a intensidade e a média, ou seja, a distância entre os círculos verdes. Além disso, o segundo passo P_2 é a distância entre os círculos azuis e assim por diante. Dessa maneira, o valor médio dos passos da textura são calculados para obtermos um resultado com maior precisão:

$$P = \frac{P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n}{n},\tag{4.4}$$

onde n é o número máximo possível de passos na textura.



Figura 4.13 – Intensidade da componente R (vermelha) em função do comprimento da textura, com destaque para o método de medida dos passos.

Fonte: Autor.

O método mostra seu maior valor quando pretendemos determinar o passo em função da temperatura, já que o programa também processa uma sequência de imagens obtidas com a amostra submetida à uma varredura térmica. Essas imagens são carregadas no *software* desenvolvido, que executa o algoritmo representado na Figura 4.14. O detalhamento dessa metodologia pode ser encontrado no trabalho original [55].

Algoritmo de cálculo do Passo



Figura 4.14 – Fluxograma representando as etapas do algoritmo seguido pelo programa.

Fonte: Adaptado de [55].

É importante notar que em 2019, o *software* foi registrado no Instituto Nacional da Propriedade Industrial, recebendo o Certificado de Registro de Programa de Computador com o número BR512019001102-3, disponível no Apêndice A.

4.6 DETERMINAÇÃO DA LARGURA DAS FAI-XAS

No decorrer desse trabalho, além de realizar medidas do comprimento do passo em função da temperatura para diferentes sequências de fases em relação às apresentadas em [55], nós desenvolvemos um módulo adicional ao *software* abordado na seção anterior. Esse novo módulo tem a função de determinar a largura das faixas claras e escuras de uma sequência de texturas colestéricas típicas em função da temperatura.

O procedimento utilizado para calcular a largura das faixas é semelhante àquele abordado na seção anterior com a diferença de que ao invés de determinarmos a distância entre cinco intersecções consecutivas que definiam o passo, aqui utilizamos a distância entre duas intersecções consecutivas de forma que alternadamente elas representam a largura da faixa escura (D) e da faixa clara (L), como pode ser visto na Figura 4.15


Figura 4.15 – Intensidade da componente R (vermelha) em função do comprimento da textura, com destaque para o método de medida da largura das faixas.

Fonte: Autor.

Assim, para obter um grau de precisão alto, utilizamos a largura média da faixa escura e clara para cada textura, definidas por:

$$D = \frac{D_1 + D_2 + D_3 + \dots + D_m}{m} \quad e \quad L = \frac{L_1 + L_2 + L_3 + \dots + L_k}{k}, \tag{4.5}$$

onde m e k são o número máximo possível de faixas escuras (D) e faixas claras (L) na textura, respectivamente. Esse novo módulo, assim como a metodologia para medida do passo, também tem a capacidade de aferir a largura das faixas claras e escuras para uma sequência de texturas, permitindo a determinação da largura das faixas em função da temperatura para uma amostra submetida à uma varredura térmica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo apresentaremos os resultados obtidos por meio das metodologias experimentais abordadas anteriormente, utilizadas para caracterizar as misturas liotrópicas nemáticas e colestéricas.

Caracterizamos a sequência de fases $N_D \rightarrow N_{B+} \rightarrow N_{B-} \rightarrow N_{B+} \rightarrow N_D$ no sistema $KL/DeOH/D_2O$ (Amostra 1) por meio das técnicas de microscopia óptica de luz polarizada, conoscopia óptica e processamento digital de imagens. A caracterização da fase N_{B-} nessa mistura liotrópica, para o melhor do nosso conhecimento, é inédita na literatura.

Também foram caracterizadas as sequências de fases N_D (Amostra 2), $N_D \rightarrow N_B \rightarrow N_D$ (Amostra 3) e $N_D \rightarrow N_B \rightarrow N_C$ (Amostra 4) ainda no sistema $KL/DeOH/D_2O$, por meio de microscopia óptica de luz polarizada e conoscopia óptica. Mas diferente da Amostra 1, estas foram colesterizadas a fim de obtermos as sequências de fases colestéricas: Ch_D (Amostra 2), $Ch_D \rightarrow Ch_B \rightarrow Ch_D$ (Amostra 3) e $Ch_D \rightarrow Ch_B \rightarrow Ch_C$ (Amostra 4). Após a colesterização - dopagem com BS - medidas de comprimento do passo em função da temperatura e medidas da largura das faixas claras e escuras da textura típica fingerprint das mesofases colestéricas em função da temperatura foram realizadas. Esta última medida foi feita por meio da metodologia proposta na Seção 4.6 do presente trabalho.

Os gráficos apresentados e o tratamento dos dados foram realizados com auxílio do *software* ORIGIN, da *Microcal Software*.

5.1 TEXTURAS NEMÁTICAS

Por meio da técnica de microscopia óptica de luz polarizada, analisamos a Amostra 1 e observamos a possível existência de uma fase nemática biaxial negativa (N_{B-}) reentrante entre duas fases do tipo nemática biaxial positiva (N_{B+}) , o que configuraria a sequência de fases $N_D \rightarrow N_{B+} \rightarrow N_{B-} \rightarrow N_{B+} \rightarrow N_D$ no sistema $KL/DeOH/D_2O$. A visualização da Figura 5.1 explicita a proximidade da linha verde com o domínio da fase nemática calamítica, em que a linha verde é a concentração de KL utilizada na confecção da Amostra 1, ou seja, é a referência para nossas análises.



Figura 5.1 – Diagrama de fases para a mistura (KL/DeOH/D₂O). Em verde, a concentração da Amostra 1 (25,92%). Em azul, a concentração da Amostra 2 (25,60%). Em vermelho, a concentração da Amostra 3 (25,80%). Em roxo, a concentração da Amostra 4 (26,40%).

Fonte: Adaptado de [19].

A Figura 5.2 mostra algumas das texturas capturadas. Para tal, a amostra de cristal líquido foi preparada introduzindo-a no porta-amostras descrito detalhadamente na Subseção 4.1.1, que de forma sucinta é composto por duas lamínulas de vidro plano e um espaçador com um furo no meio, onde é inserida a amostra. Esse porta-amostras foi devidamente selado e posicionado na câmara de aquecimento/resfriamento do banho térmico, onde foi configurada uma curva de aquecimento cuja taxa foi de 0,05°C/min, com captura da imagem a cada 60 segundos. Para essa varredura foi utilizada uma lente objetiva de 5x de ampliação e a amostra permaneceu sob ação de um campo magnético de magnitude aproximada de 1T, durante todo o procedimento.

Na Figura 5.2a é possível observar a textura obtida com a amostra na fase N_D . Essa fase apresenta uma configuração homeotrópica, de forma que numa orientação plena, estimulada por campo magnético externo, grande parte da luz é extinta. Podemos ainda observar alguns domínios em que a orientação plena ainda não foi alcançada, de forma que a luz não é extinta e podemos vê-la. Já na Figura 5.2b, podemos observar uma textura capturada na fase N_B , onde há predominância de uma cor alaranjada homogênea, com exceção dos domínios amarronzados. Estes, indicam que a orientação plena ainda não foi atingida. Logo em seguida, é mostrada a textura também obtida para a fase N_B na Figura 5.2c, em que pode-se notar uma coloração vermelho-amarronzada bem homogênea, indicando que a amostra está completamente orientada e que houve um mudança significativa nas características da textura, algo que será melhor investigado por meio da conoscopia óptica. Na Figura 5.2d, ainda na fase N_B , observamos que a textura obtida apresenta as mesmas características daquela da Figura 5.2b porém mais homogênea. Por fim, na Figura 5.2e podemos observar a volta da textura característica da fase N_D .



Figura 5.2 – Texturas obtidas via MOLP para a sequência de fases da Amostra 1: a) $N_D (21,5 \text{ °C}); \text{ b}) N_{B+} (22,4 \text{ °C}); \text{ c}) N_{B-} (29,0 \text{ °C}); \text{ d}) N_{B+} (37,7 \text{ °C}) \text{ e e})$ $N_D (38,1 \text{ °C}).$

Fonte: Autor.

Esse comportamento não usual das texturas dentro do domínio da fase nemática biaxial [36] nos motivou a prosseguir a caracterização da Amostra 1 por meio da técnica de conoscopia óptica, cujos resultados serão apresentados na próxima seção.

5.2 IMAGENS CONOSCÓPICAS

Utilizando a técnica de conoscopia óptica, determinamos o sinal óptico das mesofases com auxílio de uma placa de gipso e também caracterizamos as sequências de fases das Amostras 1, 2, 3 e 4. Para isso, a mesma configuração de porta-amostras abordado na Seção 5.1 foi mantida, mas com a inserção da lente condensadora móvel e a lente de *Amici-Bertrand* no microscópio, passamos a usá-lo como conoscópio.

A Amostra 1 foi submetida ao aquecimento de 20°C a 40°C num intervalo de tempo de 500 minutos, com a captura da imagem a cada 60 segundos. Para essa varredura

foi utilizada uma lente objetiva de 40x de ampliação e a amostra permaneceu sob ação de campo magnético de magnitude aproximada de 1T, durante todo o procedimento. Além disso, para determinação do sinal óptico, a placa de gipso foi inserida em algumas temperaturas de interesse durante a varredura. Algumas imagens conoscópicas obtidas para a Amostra 1 podem ser observadas na Figura 5.3.



Figura 5.3 – Imagens conoscópicas da sequência de fases da Amostra 1: a) N_D (21,5°C); b) N_{B+} (22,4°C); c) $N_{B+} \rightarrow N_{B-}$ (23,6°C); d) N_{B-} (29,0°C); e) $N_{B-} \rightarrow N_{B+}$ (35,3°C); f) N_{B+} (37,7°C); g) N_D (38,1°C); h) representa o eixo de coordenadas adotado no laboratório e i) o esquema de quadrantes.

Fonte: Autor.

É importante salientar que as imagens conoscópicas foram obtidas com a platina, e consequentemente a amostra, rotacionada de 45° no sentido anti-horário. A Figura 5.3i ilustra os quadrantes 1, 2, 3 e 4, que serão utilizados como referência para indicação de pontos específicos nas figuras conoscópicas. A Figura 5.3a mostra a cruz de Malta característica da fase N_D , que não se altera sob qualquer giro da platina [28, 43, 56, 57]. As isogiras abertas, posicionadas ao longo dos quadrantes 1 e 3, são mostradas na Figura 5.3b. Esta figura foi obtida logo após, subindo a temperatura, a amostra apresentar a transição $N_D \rightarrow N_{B+}$ e contando com a placa de gipso inserida no caminho óptico. Nessa

configuração, temos que o plano óptico (orientado ao longo dos quadrantes 1 e 3) é paralelo à direção lenta de vibração da placa de gipso. A cor observada nas proximidades dos melátopos, entre as duas isogiras, torna-se amarela ao inserir a placa, enquanto que a região no interior das isogiras torna-se azul. De acordo com a literatura essa é uma característica de uma fase nemática biaxial que é opticamente positiva (N_{B+}) [28,29]. Dessa maneira, as isogiras desaparecem do campo de visão conforme a temperatura é aumentada, como mostra a Figura 5.3c, capturada sem a placa de gipso no caminho óptico. Ao continuar o acréscimo de temperatura, as isogiras espontaneamente reaparecem com os melátopos ao longo dos quadrantes 2 e 4, como mostra a Figura 5.3d. Nessa fase, os eixos ópticos sofrem um giro de 90° em relação a sua posição na fase biaxial positiva (N_{B+}) , e também não se faz necessária a inserção da placa de gipso para observar as cores de interferência e identificar o sinal óptico da fase. Esses fatos ainda não são explicados pela literatura, mas as colorações e posições do padrão formado pela figura conoscópica é consistente com a ocorrência da fase nemática biaxial negativa (N_{B-}) [15, 28, 29, 37]. Segundo nossos conhecimentos, este resultado - identificação da fase N_{B-} nessa mistura liotrópica [19] - é inédito na literatura. A partir desse ponto, as isogiras desaparecem com o aumento de temperatura, Figura 5.3e, e voltam a aparecer com os melátopos posicionados ao longo dos quadrantes 1 e 3, de forma que ao inserir a placa de gipso temos o plano óptico orientado paralelamente à direção de vibração lenta da placa. Novamente, a ocorrência da cor azul nas áreas internas às isogiras nessa configuração confirmam a ocorrência da fase nemática biaxial positiva (N_{B+}) . E importante notar que as isogiras atingem uma máxima abertura no domínio da fase N_{B+} , abertura essa que subsequentemente diminui com o aumento da temperatura, até a ocorrência da fase N_D , onde a cruz de Malta é novamente observada, como mostram as Figuras 5.3f e 5.3g, respectivamente.

Esse é um resultado relevante onde a fase biaxial negativa (N_{B-}) aparece claramente entre dois biaxiais positivos (N_{B+}) , e revela a ocorrência da sequência de fases $N_D \rightarrow N_{B+}$ $\rightarrow N_{B-} \rightarrow N_{B+} \rightarrow N_D$. Os pontos de transição de fase foram determinados posteriormente pela técnica de processamento digital de imagens aplicada às imagens conoscópicas [52], resultado que será apresentado na próxima Seção.

Também foram realizadas caracterizações conoscópicas das Amostras 2, 3 e 4, antes de serem dopadas com o agente quiral BS. Para essas amostras, o objetivo da caracterização conoscópica foi verificar as sequências de fases obtidas.

Para a Amostra 2, cuja referência para nossas análises é a linha pontilhada azul, na Figura 5.1, algumas imagens conoscópicas obtidas podem ser observadas na Figura 5.4.



Figura 5.4 – Imagens conoscópicas referentes às fases da Amostra 2: a) N_D (10,5°C); b) N_D com a placa de gipso inserida (27,0°C); c) N_D (42,8°C); d) representa o eixo de coordenadas adotado no laboratório e e) o esquema de quadrantes.

Fonte: Autor.

É possível notar na Figura 5.4a o padrão característico da fase N_D conhecido como cruz de Malta. Ao subir a temperatura, não ocorreram mudanças perceptíveis na imagem. Na temperatura de 27,0°C, Figura 5.4b, foi inserida a placa acessória de gipso para determinação do sinal óptico, que demonstrou a aparição de coloração vermelhoalaranjado nos quadrantes 2 e 4, e aparição da coloração azul-esverdeada ao longo de toda a diagonal que corta os quadrantes 1 e 3. Essa configuração é característica de uma fase uniaxial positiva. Ao continuar a aquecer a amostra, foi possível observar que o padrão de interferência característico da fase N_D continuou sendo exibido ao retirarmos a placa de gipso, Figura 5.4c. Dessa maneira, as imagens conoscópicas revelaram a ocorrência da fase N_D para a Amostra 2 [15, 28, 29].

Já para a Amostra 3, cuja referência para nossas análises é a linha pontilhada vermelha na Figura 5.1, algumas imagens conoscópicas obtidas podem ser observadas na Figura 5.5.



Figura 5.5 − Imagens conoscópicas referentes às fases da Amostra 3: a) N_D (19,0°C); b) N_D com placa de gipso (19,0°C); c) $N_D \rightarrow N_B$ (24,6°C); d) N_B (31,2°C); e) N_B com placa de gipso (31,2°C); f) $N_B \rightarrow N_D$ (32,8°C); g) N_D (35,5°C); h) representa o eixo de coordenadas adotado no laboratório e i) o esquema de quadrantes.

Fonte: Autor.

Na Figura 5.5a, podemos observar a ocorrência do padrão característico da fase N_D , que é a aparição das isogiras cruzadas em forma de cruz. Ao inserir a placa de gipso no conoscópio observamos as cores de interferência características de uma fase uniaxial positiva, Figura 5.5b. Com o aumento da temperatura e sem a presença da placa de gipso, observamos a abertura gradual das isogiras nos quadrantes 1 e 3, característica da transição de fase $N_D \rightarrow N_B$, Figura 5.5c. Na Figura 5.5d podemos observar as isogiras bem abertas nos quadrantes 1 e 3, quase saindo do campo de visão. Ao inserir a placa de gipso, Figura 5.5e, observamos as cores de interferência azul-esverdeada nos quadrantes 1 e 3, e vermelho-alaranjada ao longo dos quadrantes 2 e 4. Essas características confirmam a ocorrência da fase N_B [15,28,29]. Sem a presença da placa de gipso, foi possível observar as isogiras começarem a se fechar ao longo dos quadrantes 1 e 3, Figura 5.5f, tornando à configuração inicial característica da fase N_D , Figura 5.5g.

Assim, as imagens conoscópicas revelaram a ocorrência da sequência de fases $N_D \rightarrow N_B \rightarrow N_D$ para a Amostra 3.

Por fim, para a Amostra 4, cuja referência para nossas análises é a linha pontilhada roxa na Figura 5.1, algumas imagens conoscópicas obtidas podem ser observadas na Figura 5.6.



Figura 5.6 – Imagens conoscópicas referentes às fases da Amostra 4: a) N_D (13,2°C); b) N_{B+} (15,4°C); c) N_{B-} (16,0°C); d) N_C (17,5°C); e) representa o eixo de coordenadas adotado no laboratório e f) o esquema de quadrantes.

Fonte: Autor.

Na Figura 5.6a, é possível observar a cruz de Malta característica da fase N_D . Com o aumento da temperatura, observamos a abertura das isogiras nos quadrantes 1 e 3, característica da fase N_{B+} , que pode ser observada na Figura 5.6b. Em seguida, observamos um giro dos eixos ópticos que se encontravam nos quadrantes 1 e 3 para os quadrantes 2 e 4, e além disso as cores de interferência aparecem sem a necessidade de inserção da placa de gipso, Figura 5.6c. Esses dois fatos ainda não têm explicação segundo a literatura, porem são característicos da fase N_{B-} . Por fim, a ocorrência da fase N_C foi confirmada pelo aparecimento da figura conoscópica do tipo *flash*, característico dessa fase uniaxial com sinal óptico negativo.

Dessa forma, para a Amostra 3 as imagens conoscópicas revelaram a ocorrência da sequência de fases $N_D \rightarrow N_B \rightarrow N_C$, onde dentro do intervalo de temperatura da fase N_B podemos diferenciar duas fases com sinais ópticos distintos: N_{B+} e N_{B-} .

5.3 PROCESSAMENTO DIGITAL DE IMAGENS

A partir das figuras de interferência conoscópica obtidas para a Amostra 1, pudemos obter o desvio quadrático médio da intensidade (σ) em função da temperatura por meio da técnica de processamento digital de imagens. A partir desse dado, pudemos determinar com precisão as temperaturas de transição de fase da sequência $N_D \rightarrow N_{B+} \rightarrow N_{B-} \rightarrow$ $N_{B+} \rightarrow N_D$. O comportamento do desvio quadrático médio (σ) em função da temperatura para o ciclo de aquecimento é mostrado na Figura 5.7.



Figura 5.7 – Desvio quadrático médio (σ) da componente azul em função da temperatura. As linhas pontilhadas demarcam as temperaturas de transição de fase.

Fonte: Autor.

E importante salientar que o ponto de transição de fase $N_D \rightarrow N_{B+}$ é correlacionado com o valor mínimo de σ , em acordo com medidas ópticas [36–38]. Por outro lado, no domínio da fase biaxial, a mudança na posição das isogiras nas figuras de interferência conoscópica, Figura 5.3b até 5.3f, dos quadrantes 1 e 3 para 2 e 4 na transição $N_{B+} \rightarrow$ N_{B-} , e dos quadrantes 2 e 4 para 1 e 3 na transição $N_{B-} \rightarrow N_{B+}$, correspondem aos valores máximos de σ . Esse método óptico é preciso e especialmente útil na determinação das temperaturas de transição de fase nesses materiais liotrópicos nemáticos.

5.4 TEXTURAS COLESTÉRICAS

Nas Amostras 2, 3 e 4, após a caracterização conoscópica de suas fases nemáticas e das temperaturas de transição de fase, foi adicionado uma quantidade do dopante quiral BS, responsável pela colesterização dessas amostras. A quantidade de BS adicionada foi equivalente a 1% da massa de cada amostra. Após um período aproximado de 24 horas de homogeneização e repouso, essas amostras se mostraram adequadas para a análise das texturas colestéricas por meio de microscopia óptica de luz polarizada.

As texturas observadas apresentaram o padrão *fingerprint*, característico de fases colestéricas, cujas texturas apresentaram algumas mudanças com a variação da temperatura. Para a Amostra 2, após a colesterização foi obtida a sequência de fases Ch_D . Algumas das texturas capturadas são exibidas na Figura 5.8.



Figura 5.8 – Texturas obtidas via MOLP para a fase Ch_D da Amostra 2: a) Ch_D (11,2 °C); b) Ch_D (29,2 °C); c) Ch_D (44,4 °C).

Fonte: Autor.

A Figura 5.8a foi capturada após um tempo de 30 minutos de orientação em temperatura fixa e sob ação de campo magnético externo de aproximadamente 1T que foi mantido durante toda a análise. Note que observamos as faixas de tom alaranjado com um brilho moderado, e que a textura apresenta alguns defeitos topológicos que são naturalmente encontrados em texturas colestéricas. É possível perceber ainda que as faixas escuras apresentaram largura maior do que as faixas claras.

Já a textura exibida na Figura 5.8b foi capturada em uma temperatura intermediária do domínio de temperatura da fase Ch_D . Pudemos notar que o brilho dos tons alaranjados nas faixas claras aumentou, porém nenhuma outra mudança relevante pôde ser observada.

Por fim, a textura da Figura 5.8c foi capturada numa temperatura mais elevada. Notamos que houve uma redução drástica de brilho em relação à textura da Figura 5.8b, e ainda uma aparente redução na largura das faixas claras, e consequente aumento da largura das faixas escuras.

No caso da Amostra 3 foi obtida a sequência de fases $Ch_D \rightarrow Ch_B \rightarrow Ch_D$ após a colesterização. Algumas das texturas capturadas para essa amostra podem ser observadas na Figura 5.9.



Figura 5.9 – Texturas obtidas via MOLP para a sequência de fases da Amostra 3: a) Ch_D (14,0 °C); b) Ch_B (23,4 °C); c) Ch_B (29,3 °C); d) Ch_B (33,8 °C); e) Ch_D (35,6 °C).

Fonte: Autor.

A Figura 5.9a exibe uma textura capturada após um tempo de 30 minutos de orientação em temperatura fixa e sob ação de campo magnético externo de aproximadamente 1T, que foi mantido durante toda a análise. Nota-se que as faixas claras, de tom alaranjado, exibem um brilho médio, e ainda que têm uma largura visivelmente maior que as faixas claras da fase Ch_D da Amostra 2, abordada anteriormente. Além disso, observamos a presença de defeitos topológicos também para essa amostra.

A textura da Figura 5.9b foi obtida na fase Ch_B , em uma temperatura pouco acima da temperatura da transição de fase $Ch_D \rightarrow Ch_B$. Pudemos observar que houve um sutil alargamento das faixas alaranjadas em relação a textura da Figura 5.9a. Nenhuma outra mudança relevante parece ter ocorrido.

Na Figura 5.9c, observamos a textura capturada numa temperatura intermediária do domínio de temperatura da fase Ch_B . É possível observar que ocorreu um aumento significativo no brilho geral da imagem. Além disso, há um aparente aumento na largura das faixas claras, e consequente redução da largura das faixas escuras em relação a textura da Figura 5.9b.

A textura exibida na Figura 5.9d, foi obtida ainda na fase Ch_B , mas em uma temperatura próxima a temperatura da transição de fase $Ch_B \rightarrow Ch_D$. É notável a redução de brilho da imagem e ainda, a diminuição da largura das faixas claras, e por consequência, o aumento da largura das faixas escuras.

Por fim, a textura da Figura 5.9e foi obtida com a amostra na fase Ch_D . Notamos que a redução de brilho da imagem continuou a ocorrer, culminando numa textura com nível de brilho inferior àquele da textura da Figura 5.9a, fato interessante já que as duas texturas foram obtidas na fase Ch_D . É notável também a redução da largura das faixas claras e consequente aumento da largura das faixas escuras, em relação tanto às texturas da Figura 5.9d quanto às da Figura 5.9a. Já para a Amostra 4, foi obtida a sequência de fases $Ch_D \rightarrow Ch_B \rightarrow Ch_C$ após a colesterização. Algumas texturas capturadas são exibidas na Figura 5.10



Figura 5.10 – Texturas obtidas via MOLP para a sequência de fases da Amostra 4: a) Ch_D (13,5 °C); b) Ch_B (14,6 °C); c) Ch_B (14,9 °C); d) Ch_B (16,0 °C); e) Ch_C (16,3 °C).

Fonte: Autor.

A Figura 5.10a exibe uma textura capturada na fase Ch_D , após um tempo de 30 minutos de orientação em temperatura fixa e sob ação de campo magnético externo de aproximadamente 1T, que foi mantido durante toda a análise. É possível notar que na parte esquerda da textura os defeitos topológicos foram mais presentes do que nas Amostras 2 e 3, não demonstrando mudanças relevantes depois dos 30 minutos de orientação. Observamos também que a largura das faixas é inicialmente semelhante às da Amostra 3.

Já na Figura 5.10b, a textura foi capturada no domínio da fase Ch_B , com a temperatura pouco acima da temperatura da transição $Ch_D \rightarrow Ch_B$. Observa-se que o brilho da imagem é levemente maior, e que a largura das faixas claras sofre um aumento, ao passo que as faixas escuras têm sua largura diminuída.

A textura exibida na Figura 5.10c foi capturada em uma temperatura intermediária do domínio de temperatura da fase Ch_B , em que pudemos observar um relevante aumento no brilho da imagem, bem como o aumento da largura das faixas claras e diminuição da largura das faixas escuras.

Na Figura 5.10d, a textura foi obtida ainda na fase Ch_B , mas numa temperatura bem próxima à temperatura da transição de fase $Ch_B \rightarrow Ch_C$. Notamos um aumento generalizado no brilho da imagem, mas com maior aumento de intensidade na região das faixas escuras. Ao continuar subindo a temperatura, observamos que bruscamente o brilho aumentou na textura toda, resultando na colapso da textura *fingerprint* em uma textura homogênea, mostrada na Figura 5.10e, obtida já no domínio da fase Ch_C .

E adequado apontar que com exceção dessa última mudança brusca, todas as outras mudanças observadas nas texturas colestéricas ocorreram de forma gradual, assim como as variações de temperatura às quais as três amostras foram submetidas.

5.5 MEDIDAS DE COMPRIMENTO DO PASSO

Utilizando a metodologia abordada na Seção 4.5 para determinação do comprimento do passo (P) de CLs colestéricos por meio de texturas obtidas por MOLP, obtivemos o comportamento do passo em função da temperatura para as Amostras 2, 3 e 4.

Para a Amostra 2, foi realizada a medida do comprimento do passo em todo o intervalo de temperatura que abrange a fase Ch_D . A amostra foi submetida ao aquecimento desde 11,1 °C até 44,8 °C dentro de um intervalo de tempo de 120 minutos, com uma imagem capturada a cada 30 segundos. A amostra foi orientada por 30 minutos na temperatura fixa de 11,1 °C, antes do início da varredura. Observe os dados obtidos no gráfico da Figura 5.11.



Figura 5.11 – Comprimento do passo em função da temperatura para a fase Ch_D .

Nota-se que mesmo com bastante precisão na medida, a variação do comprimento do passo em função da temperatura não se mostrou relevante, já que houve uma variação máxima de cerca de $0, 4\mu m$ em todo o intervalo de temperatura. Esse resultado está de acordo com o que vem sendo apontado na literatura [58, 59].

Para a Amostra 3, como mostrado na Figura 5.12, foi aferido o comprimento do passo em todo intervalo de temperatura que abrange as transições de fase $Ch_D \rightarrow Ch_B$ $\rightarrow Ch_D$. A amostra foi submetida ao aquecimento de 14,0°C a 35,8°C num intervalo de tempo de 180 minutos, com uma imagem capturada a cada 30 segundos.



Figura 5.12 – Comprimento do passo em função da temperatura para a sequência de fases $Ch_D \to Ch_B \to Ch_D$.

É possível notar que mesmo com a alta precisão do nosso método, a variação do comprimento do passo não é significativa em todo o intervalo de temperatura, o que está de acordo com a literatura [58,59]. Observe que o comportamento do gráfico aparenta uma leve variação, entretanto a mudança nos valores do passo em todo o intervalo de temperatura não passou de $1, 3\mu m$.

Para a Amostra 4 também aferimos o comprimento do passo em todo o intervalo de temperatura que abrange as transições de fase $Ch_D \rightarrow Ch_B \rightarrow Ch_C$. A amostra foi aquecida de 12,4°C até 18,2°C num intervalo de 140 minutos, com uma imagem capturada a cada 60 segundos. Novamente, é possível observar na Figura 5.13, que apesar da precisão do método de determinação do comprimento do passo, sua variação é mínima no domínio da fase Ch_D e Ch_B .



Figura 5.13 – Comprimento do passo em função da temperatura para a sequência de fases $Ch_D \to Ch_B \to Ch_C$.

Apesar disso, nota-se uma descontinuidade abrupta do passo na temperatura de 16,21°C, que é a temperatura da transição de fase $Ch_B \rightarrow Ch_C$. Esse comportamento pode ser explicado pela mudança de configuração do eixo óptico no domínio da fase Ch_C , que é planar. Nessa configuração a hélice é destruída e consequentemente o comprimento do passo diverge, e passa a não ter significado físico [13]. Para melhor entendimento dessa questão, observe a Figura 5.14.

A Figura 5.14 nos mostra sintetizadamente como a orientação do eixo óptico varia em função da posição observada para cada fase colestérica, formando a estrutura helicoidal. Na fase Ch_D percebemos que ocorre uma rotação gradual do eixo óptico ao redor do eixo da hélice, mas sempre mantendo sua configuração homeotrópica, ou seja, perpendicular à direção de incidência das linhas de campo magnético. Já na fase Ch_B , como temos dois eixos ópticos, esse par continua o movimento de rotação ao redor do eixo da hélice, sendo que dentro do domínio da fase Ch_B há dependência do ângulo entre os dois eixos ópticos com a temperatura. Já na fase Ch_C , assim como na fase nemática correspondente N_C , o eixo óptico assume uma orientação planar, ou seja, paralela a direção de incidência das linhas de campo magnético, de forma que já não há a formação da estrutura de hélice. Disso decorre que ao observar essa fase por meio de microscopia óptica de luz polarizada, nota-se uma textura homogênea. Dessa maneira, como não há estrutura helicoidal, também não existe um passo correspondente para ser aferido nessa fase [13].



Figura 5.14 – Ilustração dos eixos ópticos locais das três fases colestéricas na presença de campo. \vec{O}_D , $(\vec{O}_{B1}, \vec{O}_{B2}) \in \vec{O}_C$ representam os eixos ópticos locais das fases Ch_D , $Ch_B \in Ch_C$, respectivamente. A temperatura T_2 é maior que T_1 e o ângulo entre os dois eixos ópticos aumenta conforme a temperatura aumenta. \vec{H} é o campo magnético.

Fonte: Adaptado de [13].

Tecnicamente, podemos explicar o comportamento abrupto do gráfico da Figura 5.13 observando atentamente gráficos de intensidade da tonalidade vermelha - geralmente a cor que demonstra mais sensibilidade - das texturas de algumas temperaturas da sequência de fase estudada e comparando-os com as próprias texturas. Observe as Figuras 5.15, 5.16, 5.17, 5.18.

Na parte superior da Figura 5.15, observa-se a textura obtida por meio de microscopia óptica de luz polarizada para a fase Ch_D na temperatura de 13,5°C. Na parte inferior da imagem, temos o gráfico de intensidade de uma linha horizontal da imagem, obtido por meio de processamento digital de imagem, metodologia descrita na Seção 4.3. Nota-se o comportamento aproximadamente sinusoidal da intensidade de vermelho na imagem, com pouco ruído e sinal de qualidade. As texturas de todo o domínio da fase Ch_D permanecem semelhantes a essa, sem alterações significativas, resultando no comportamento do passo observado na Figura 5.13.



Figura 5.15 – Intensidade de vermelho em função da posição da textura da fase Ch_D (13,5°C). Na parte superior foi inserido um recorte da região correspondente da textura para melhor comparação.

Observando a Figura 5.16, notamos o padrão de intensidade de vermelho e a textura obtida na fase Ch_B pouco acima da temperatura da transição de fase $Ch_D \rightarrow Ch_B$, em 14,9°C. Nesse caso, na textura notamos uma menor nitidez da interface faixa clara - faixa escura. No padrão de intensidade de vermelho, observa-se que a consequência de uma menor definição é o aumento de ruído. Apesar disso, o comportamento aproximadamente sinusoidal da intensidade ainda é observado com clareza.



Figura 5.16 – Intensidade de vermelho em função da posição da textura da fase Ch_B (14,9°C). Na parte superior foi inserido um recorte da região correspondente da textura para melhor comparação.

Para a Figura 5.17, podemos observar o gráfico de intensidade de vermelho e a textura obtida novamente na fase Ch_B , na temperatura de $16,0^{\circ}$ C. Essa temperatura é bem próxima da temperatura da transição de fase $Ch_B \rightarrow Ch_C$. Nota-se que a nitidez da textura diminuiu muito em relação àquela observada na Figura 5.16, resultando em um gráfico de intensidade muito ruidoso, porém ainda com comportamento aproximadamente sinusoidal. Nota-se ainda, na Figura 5.13, que foi nas vizinhanças dessa temperatura que o valor do comprimento do passo começou a diminuir levemente. Isso ocorreu pois com o notável clareamento da imagem, os pontos de intersecção com a média de intensidade da textura, ficaram cada vez mais próximos. Como esses são os pontos definidores do comprimento do passo na metodologia apresentada, consequentemente o passo também diminuiu.



Figura 5.17 – Intensidade de vermelho em função da posição da textura da fase Ch_B (16,0°C). Na parte superior foi inserido um recorte da região correspondente da textura para melhor comparação.

Por fim, na Figura 5.18, pode-se observar o gráfico de intensidade em função do comprimento da imagem e a textura obtida na fase Ch_C , na temperatura de 16,3°C. É notável a mudança em relação às texturas anteriores. O gráfico de intensidade de vermelho para essa textura resultou num comportamento caótico. Nesse caso, o *software* detecta pontos de intersecção com a média extremamente próximos uns dos outros, de forma que o valor para o passo computado vai a zero rapidamente.



Figura 5.18 – Intensidade de vermelho em função da posição da textura da fase Ch_C (16,3°C). Na parte superior foi inserido um recorte da região correspondente da textura para melhor comparação.

5.6 MEDIDAS DA LARGURA DAS FAIXAS

A partir das mesmas sequências de texturas obtidas para medida do passo, foi possível aplicar o procedimento proposto para medida da largura das faixas de uma textura colestérica. Por meio dessa metodologia, foi possível extrair dados do comportamento da largura das faixas claras e escuras em função da temperatura, para as Amostras 2, 3 e 4. Pudemos determinar que a largura das faixas claras e escuras, que formam o padrão conhecido como *fingerprint*, não apresentam o mesmo tamanho e ainda que essa diferença depende da temperatura, o que é muito curioso. Os resultados obtidos estão dispostos a seguir.

Para a Amostra 2, em que foi obtida a fase Ch_D , pudemos observar que apesar da pouca variação do passo em função da temperatura, observada na Figura 5.11, a largura das faixas apresentou um comportamento intrigante, veja a Figura 5.19.



Figura 5.19 – Largura das faixas em função da temperatura para a fase Ch_D .

Note que as faixas escuras sofrem uma diminuição aguda com o incremento de temperatura, até cerca de 17,5°C, e que atinge um valor mínimo, permanecendo dessa forma até aproximadamente 21°C. Acima dessa temperatura, é notável o aumento gradual e aproximadamente linear da largura da faixa até a temperatura de 44,8°C. Observe ainda, que a largura das faixas claras, descreve um comportamento simétrico ao das faixas escuras. Isso ocorre pois, como a amostra é fixada na platina do microscópio no decorrer da varredura térmica, em que são capturadas as texturas, a área de captura da CCDpermanece constante durante todo o procedimento. Disso decorre que, necessariamente, se há um aumento da largura das faixas escuras, ocorre a diminuição da largura das faixas claras. Isso é comprovado com o cálculo do valor médio das faixas claras e escuras, cujo resultado foi um valor praticamente constante para toda a varredura. Em outras palavras, as larguras das faixas claras e escuras são complementares, afinal, a soma das larguras de todas as faixas deverá resultar no comprimento total da imagem. Tendo isso em mente, observe que em cerca de 19,0°C, as faixas claras e escuras apresentam a menor diferença de largura de todo o domínio da fase Ch_D , enquanto que nas vizinhanças da temperatura de 44,8°C foi observada a maior diferença.

Para a Amostra 3 são mostradas na Figura 5.20, as larguras das faixas claras e escuras ao longo de todo o intervalo de temperatura que compreende a sequência de fases $Ch_D \to Ch_B \to Ch_D.$



Figura 5.20 – Largura das faixas em função da temperatura para a sequência de fase liotrópica $Ch_D \to Ch_B \to Ch_D$.

A despeito do quão sutil foram as variações do passo nessa sequência, veja a Figura 5.12, é possível observar um comportamento agudo da largura das faixas nas vizinhanças das temperaturas de transição de fase $Ch_D \to Ch_B \in Ch_B \to Ch_D$, como mostra a Figura 5.20. Observe que ao redor de 23,2°C, temperatura em que ocorre a primeira transição de fase, a diferença de comprimento entre as faixas escuras e claras desaparece. Esse mesmo fenômeno é observado novamente dentro do domínio da fase Ch_B , em aproximadamente 33,1°C. Além disso, é possível notar com facilidade que ao longo da fase Ch_B o comportamento da largura das faixas claras apresenta uma concavidade voltada para baixo, enquanto que para as faixas escuras vemos uma concavidade voltada para cima. Quando tomamos o valor médio das larguras das faixas claras e escuras, nós obtemos um valor aproximadamente constante como o esperado, já que com o alargamento das faixas claras temos um encolhimento das faixas escuras como consequência, e vice-versa. É possível observar ainda, que no intervalo de temperatura de 14,0°C até 23,2°C, que compreende a fase Ch_D , o comportamento da largura das faixas é muito semelhante ao observado na Amostra 2, em que há ocorrência da mesma fase, veja na Figura 5.19. É intrigante também, que a partir da temperatura de 34,6°C, em que ocorre a transição de

fase $Ch_B \to Ch_D$, a largura das faixas assume um patamar diferente daquele observado no intervalo de temperatura de 14,0°C até 23,2°C, em que há ocorrência da mesma fase.



Por fim, também foram aferidas as larguras das faixas para a sequência de fases $Ch_D \rightarrow Ch_B \rightarrow Ch_C$, identificada na Amostra 4. Observe a Figura 5.21.

Figura 5.21 – Largura das faixas em função da temperatura para a sequência de fase liotrópica $Ch_D \to Ch_B \to Ch_C$.

Na Figura 5.21, é possível notar que no domínio da fase Ch_D não ocorrem grandes variações nas larguras das faixas. Já a partir da temperatura de 14,6°C, em que ocorre a transição de fase $Ch_D \to Ch_B$, o comportamento da largura das faixas claras e escuras é alterado. Enquanto a largura das faixas escuras sofre decréscimo, a largura das faixas claras aumenta, culminando no desaparecimento da diferença das larguras das faixas na temperatura de 14,9°C, já no domínio da fase Ch_B . A partir dessa temperatura, a largura das faixas claras aumenta e a largura das faixas escuras diminui gradativamente até a temperatura de 16,2°C, em que ocorre a transição $Ch_B \to Ch_C$. Dessa temperatura em diante, ou seja, no domínio da fase Ch_C , a textura fingerprint transforma-se abruptamente em uma textura homogênea, de forma que não é possível visualizar e nem aferir as dimensões das faixas colestéricas, resultando num comportamento caótico no gráfico. argumentos apresentados para explicar o comportamento observado no gráfico da Figura 5.13.

É importante salientar que nesse trabalho tivemos a pretensão somente de apresentar os dados obtidos por meio da metodologia proposta de medida da largura das faixas. A explicação dos intrigantes comportamentos observados ainda nos é desconhecida, e trabalhos futuros nesse sentido deverão ser realizados, e poderão revelar a natureza por detrás destes dados coletados. Além disso, esses resultados experimentais confirmam que nosso método tanto de determinação do passo quanto da largura das faixas - tem extrema precisão e pode fornecer informações microscópicas do comportamento do sistema colestérico estudado, especialmente na fase colestérica biaxial.

6 CONCLUSÕES

Os resultados principais deste trabalho foram a caracterização e determinação do sinal óptico das fases da sequência $N_D \rightarrow N_{B+} \rightarrow N_{B-} \rightarrow N_{B+} \rightarrow N_D$ numa amostra nemática e a determinação do comportamento do passo e das larguras das faixas do padrão fingerprint em função da temperatura para amostras colestéricas. As amostras foram obtidas por meio da mistura liotrópica composta por laurato de potássio (KL), decanol (DeOH) e óxido de deutério (D₂O), com adição de sulfato de brucina (BS) no caso das amostras colestéricas. Na concentração utilizada para a amostra nemática (25,92% KL/ 6,24% DeOH/ 67,84% D₂O), a sequência de fases obtida não era prevista na literatura. Além disso, as medidas de comprimento de passo reforçaram os resultados da literatura no sentido da fraca dependência do passo com a temperatura. Ainda, medidas de largura das faixas claras e escuras em função da temperatura foram apresentadas.

Num primeiro momento, realizamos um estudo de conoscopia óptica no domínio da fase nemática biaxial (N_B) entre duas fases uniaxiais nemáticas discóticas (N_D) de uma mistura liotrópica de $KL/DeOH/D_2O$. As fases $N_{B+} e N_{B-}$, foram opticamente caracterizadas por meio de imagens conoscópicas e aparecem como configurações biaxiais intermediárias $(N_D \rightarrow N_{B+} \rightarrow N_{B-} \rightarrow N_{B+} \rightarrow N_D)$ entre duas fases nemáticas discóticas (N_D) . Os pontos de transição de fase $N_D \rightarrow N_{B+} e N_{B+} \rightarrow N_D$ foram determinados por meio de processamento digital de imagens assim como os pontos de transição $N_{B+} \rightarrow N_{B-}$ $\rightarrow N_{B+}$ no domínio biaxial, onde as isogiras trocam de posição de acordo com as imagens conoscópicas.

Nós enfatizamos que as imagens conoscópicas confirmaram a ocorrência da fase nemática biaxial positiva (N_{B+}) e negativa (N_{B-}) entre duas fases nemáticas uniaxiais discóticas (N_D) . É importante mencionar que a fase nemática biaxial positiva (N_{B+}) já foi caracterizada nessa mistura entre duas fases uniaxiais N_D por Braga et al. [36]. Entretanto, a sequência de fases nemáticas que obtivemos foi encontrada em uma linha diferente do diagrama de fases dessa mistura [19]. Nesse contexto, uma nova sequência de fase $(N_D \rightarrow N_{B+} \rightarrow N_{B-} \rightarrow N_{B+} \rightarrow N_D)$ foi opticamente caracterizada por meio de imagens conoscópicas. Uma sequência de fases similar a esta foi reportada num trabalho pioneiro realizado por Galerne e Marceurou [60], onde foram determinados o invariante do parâmetro de ordem (σ_3) e as birrefringências ópticas em função da temperatura numa transição de fase $N_D \rightarrow N_B$. Nesse caso, o sinal de σ_3 define o sinal óptico da fase nemática biaxial. Os resultados encontrados pelos autores estão em acordo com aqueles obtidos por nós por meio das figuras conoscópicas.

Os resultados experimentais obtidos neste estudo podem ser considerados como

uma investigação complementar de diagramas de fases com materiais liotrópicos nemáticos [19,61,62] já que a ocorrência dos pontos de transição $(N_{B+} \rightarrow N_{B-})$ não foi prevista nesses diagramas de fases.

Um segundo estudo foi realizado investigando o comprimento do passo em função da temperatura para três amostras que apresentaram as sequências de fases: Ch_D (Amostra 2), $Ch_D \to Ch_B \to Ch_D$ (Amostra 3) e $Ch_D \to Ch_B \to Ch_C$ (Amostra 4). Para essas medidas foram utilizadas as técnicas de microscopia óptica de luz polarizada e processamento digital de imagens proposto por nós [55] e aprimorado no decorrer desse trabalho. Os resultados nos permitiram observar que o passo de fases colestéricas de cristais líquidos liotrópicos têm baixa dependência com a temperatura, em acordo com a literatura. Para as sequências de fases das Amostras 2 e 3, o passo não apresentou uma variação significativa ao longo de todo intervalo de temperatura. Para a sequência de fases da Amostra 4, $Ch_D \rightarrow Ch_B \rightarrow$ Ch_{C} , o passo apresentou uma leve e gradual diminuição no domínio da fase Ch_{D} e Ch_{B} . Ao atingir a temperatura da transição $Ch_B \rightarrow Ch_C$, houve uma abrupta redução do passo, que pode ser explicado pela destruição do padrão *fingerprint*, para dar lugar à textura homogênea característica da fase Ch_C . Em contraste com essa pequena dependência do comprimento do passo com a temperatura, nosso método permitiu observar que as faixas claras e escuras do conhecido padrão *fingerprint* não têm larguras iguais, e que a diferença de largura entre elas é fortemente dependente da temperatura e do tipo da fase nemática. Em essência, nosso método se mostrou muito preciso e permitiu a identificação das temperaturas de transição de fase $Ch_D \to Ch_B \in Ch_B \to Ch_D$ na sequência de fases $Ch_D \to Ch_B \to Ch_D$ e as temperaturas de transição de fase $Ch_D \to Ch_B$ e $Ch_B \to Ch_C$ na sequência de fases $Ch_D \to Ch_B \to Ch_C$. Por fim, notamos a inversão da largura das faixas claras e escuras dentro do intervalo de temperatura da fase colestérica biaxial. Essa mudança certamente indica algum tipo de alteração na configuração microscópica do sistema. Isso merece uma investigação futura e aqui somente apontamos sua existência.

Temos como perspectivas futuras uma série de investigações que são possíveis a partir dos nossos resultados, principalmente no que tange às amostras colestéricas. A metodologia aqui apresentada para determinação da largura das faixas em função da temperatura se mostrou eficiente e os resultados por meio dela obtidos nos faz querer entender que tipos de fenômenos físicos microscópicos podem estar por trás desse comportamento tão agudo. Investigações nesse sentido demandarão um minucioso estudo em diferentes sequências de fases colestéricas aliado à uma formulação teórica. Além disso, medidas de índice de refração e birrefringência na sequência de fases nemática $N_D \to N_{B+} \to N_{B-} \to$ $N_{B+} \to N_D$ complementariam nossos resultados e são desejadas. Tentativas nesse sentido já foram efetuadas porém ainda não obtivemos sucesso.

APÊNDICE A – CERTIFICADO DE REGISTRO DE PROGRAMA DE COMPUTADOR

A metodologia que utilizamos neste trabalho para determinação do comprimento do passo baseada em um *software* original, foi proposta em 2018 [22,55]. Porém em 2019, no decorrer do período do mestrado, o programa de computador recebeu o Certificado de Registro de Programa de Computador no processo N°BR512019001102-3, expedido pelo Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI).





REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

MINISTÉRIO DA ECONOMIA

INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

DIRETORIA DE PATENTES, PROGRAMAS DE COMPUTADOR E TOPOGRAFIAS DE CIRCUITOS INTEGRADOS

Certificado de Registro de Programa de Computador

Processo Nº: BR512019001102-3

O Instituto Nacional da Propriedade Industrial expede o presente certificado de registro de programa de computador, válido por 50 anos a partir de 1° de janeiro subsequente à data de 06/11/2018, em conformidade com o §2°, art. 2° da Lei 9.609, de 19 de Fevereiro de 1998.

Título: CHOLESTERIC PITCH

Data de criação: 06/11/2018

Titular(es): UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

Autor(es): NEWLLER MARCELO KIMURA; GUSTAVO MENEGHETTI ARCOLEZI

Linguagem: DELPHI

Campo de aplicação: FQ-02

Tipo de programa: TC-01; TC-04

Algoritmo hash: SHA-256

Resumo digital hash: 8AFF8EF2CAED1A9F6F2A66325EF05C1C5E74AEED7C03B0E87758E4645F8167B7

Expedido em: 11/06/2019

15 UE NOVEME

Aprovado por: Liane Elizabeth Caldeira Lage Diretora de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

A DO BRA

APÊNDICE B – ARTIGOS PUBLICADOS

Ao longo do mestrado, as pesquisas desenvolvidas culminaram em dois artigos publicados:

- <u>G. M. Arcolezi</u>, D. D. Luders, A.R. Sampaio, M. Simões, W. S. Braga, O. R. Santos, A. J. Palangana and N. M. Kimura, "Computational method to determine the pitch length in cholesteric liquid crystals," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 298, p. 111752, 2020.
- D. D. Luders, <u>G. M. Arcolezi</u>, M. L. G. Pereira, W. S. Braga, O. R. Santos, M. Simões, N. M. Kimura, A. R. Sampaio and A. J. Palangana, "Conoscopic image of a biaxial negative in a reentranr discotic biaxial nematic phase transition," *Liquid Crystals*, vol. 0, no. 0, p. 1-6, 2020.

Journal of Molecular Liquids 298 (2020) 111752

Contents lists available at ScienceDirect



Journal of Molecular Liquids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molliq

Computational method to determine the pitch length in cholesteric liquid crystals



G.M. Arcolezi^a, D.D. Luders^b, A.R. Sampaio^a, M. Simões^c, W.S. Braga^d, O.R. Santos^{d,*}, A.J. Palangana^a, N.M. Kimura^a

^aDepartamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900 Maringá, Paraná, Brazil ^bDepartamento de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Maringá, Rodovia PR-482, km 45, 87820-000 Cidade Gaúcha, PR, Brazil ^cDepartamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Campus Universitário, 86051-990 Londrina, PR, Brazil ^dUniversidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão, 87301-006 Campo Mourão, Paraná, Brazil

ARTICLE INFO

Article history: Received 26 August 2019 Received in revised form 11 September 2019 Accepted 14 September 2019 Available online 14 November 2019

Keywords: Cholesteric liquid crystal Digital image processing Pitch length

ABSTRACT

Cholesteric liquid crystals are consisted of nematic layers, with a small rotation of the director as we pass from one to the other. This rotation produces a helical structure and the distance to perform one full rotation of the director is known as the pitch length. The pitch length characterizes the cholesteric mesophase and, for this reason, in the present article, we propose a computational method to determinate this parameter with high precision. We use the texture of the cholesteric phases obtained via polarizing light microscopy and an Object Pascal language to write our program.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Cholesteric liquid crystals, or chiral nematic liquid crystals, are composed of mesogenic nematic molecules which are arranged in a helical structure, where the orientation of the local nematic director (\vec{n}) changes in space. The director is oriented perpendicular to the helix axis, and its orientation varies linearly with the position along this axis. This peculiar structure can reflect circularly polarized light and is widely used in mirrorless and tunable lasing [1,2]. The cholesteric liquid crystals are also used in some optical applications like displays or light shutters [3]. The same structure can be formed if we have nematic micelles instead of nematic molecules, but now, we have the cholesteric lyotropic liquid crystals [4]. This phase can be obtained by either adding a chiral compound to a lyotropic mixture presenting the nematic phases [5,6] or using L-enantiomeric surfactants [7-10]. Three different lyotropic cholesteric phases have been observed [6, 11-17]: two uniaxial (calamitic cholesteric $- Ch_C$ and discotic cholesteric $- Ch_D$) and one biaxial cholesteric (Ch_B). Each one has been classified according to the nematic phases from which they result.

https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111752 0167-7322/© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved. Independently of the cholesteric phase type, a very important parameter that both cholesteric phases have in common is the pitch of the helix. This importance is because, in some chiral systems, the pitch length has the same order of magnitude as the wavelength of the visible light. Thus, these systems exhibit interesting optical properties, such as Bragg reflection and low-threshold laser emission [18], which has been used in various optical applications [1-3]. The pitch length is defined as the distance of one full rotation of the director (\vec{n}). It depends on concentration of the chiral dopant, thickness of the sample, magnetic field intensity applied and temperature [19]. Several methods have been applied to determinate this parameter [20-23], but these methods either have complex experimental arrangements or low accuracy.

In this paper, we propose a simple, fast and precise, method to determinate pitch length, using an original algorithm written in Object Pascal language that calculates the pitch, taking into account the intensity of the pixels of the textures of the cholesteric phases obtained via polarizing light microscopy. We use this method to determine the pitch of the cholesteric phase sequence $Ch_D - Ch_B - Ch_D$ as function of the temperature. The precision of the method has been tested measuring the differences between the lengths of the light and dark bands of the cholesteric stripes. The result was so fascinating that we measured the length of dark and light bands as the system transits along a $Ch_D - Ch_B - Ch_D$ lyotropic phase sequence. The results show that the dark band is systematically larger than the light band but,

Corresponding author. *E-mail address:* oscarsantos@utfpr.edu.br (O. Santos).



Liquid Crystals



ISSN: (Print) (Online) Journal homepage: https://www.tandfonline.com/loi/tlct20

Conoscopic image of a biaxial negative in a reentrant discotic - biaxial nematic phase transition

D.D. Luders , G.M. Arcolezi , M.L.G. Pereira , W.S. Braga , O.R. Santos , M. Simões , N.M. Kimura , A.R. Sampaio & A.J Palangana

To cite this article: D.D. Luders, G.M. Arcolezi, M.L.G. Pereira, W.S. Braga, O.R. Santos, M. Simões, N.M. Kimura, A.R. Sampaio & A.J Palangana (2020): Conoscopic image of a biaxial negative in a reentrant discotic - biaxial nematic phase transition, Liquid Crystals, DOI: 10.1080/02678292.2020.1836279

To link to this article: https://doi.org/10.1080/02678292.2020.1836279



Published online: 28 Oct 2020.

_
4
,
1

Submit your article to this journal 🗹



🔾 View related articles 🗹



View Crossmark data 🗹

REFERÊNCIAS

- F. Reinitzer, "Beiträge zur kenntniss des cholesterins," Monatshefte für Chemie, vol. 9, no. 1, pp. 421–441, 1888.
- F. Reinitzer, "Contributions to the knowledge of cholesterol," *Liquid Crystals*, vol. 5, no. 1, pp. 7–18, 1989.
- W. Becker e H. J. Lemp, "100 years of commercial liquid-crystal materials," *Informa*tion Display, vol. 20, no. 2, pp. 10–15, 2004.
- [4] B. F. d. Oliveira, "Estudos numéricos da formação e dinâmica de defeitos topológicos em cristais líquidos nemáticos," Tese de Doutorado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.
- [5] P. Yeh e C. Gu, *Optics of liquid crystal displays*. John Wiley & Sons, 2009, vol. 67.
- [6] H. Kelker, "History of liquid crystals," Molecular Crystals and Liquid Crystals, vol. 21, no. 1-2, pp. 1–48, 1973.
- [7] D. D. Lüders, "Estudo de propriedades Ópticas de uma fase nemática calamítica," Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.
- [8] J. W. Goodby, P. J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H. Gleeson, P. Raynes, e V. Vill, Handbook of Liquid Crystals, 8 Volume Set. John Wiley & Sons, 2014, vol. 2.
- [9] P. G. De Gennes e J. Prost, *The physics of liquid crystals*. Oxford university press, 1993, vol. 83.
- [10] I. C. Khoo, *Liquid crystals*. John Wiley & Sons, 2007, vol. 64.
- [11] S. Chandrasekhar, *Liquid crystals*. Cambridge University Press, 1992.
- [12] A. F. Neto, S. R. Salinas et al., The physics of lyotropic liquid crystals: phase transitions and structural properties. Oxford University Press on Demand, 2005, vol. 62.
- [13] A. F. Neto, "Micellar cholesteric lyotropic liquid crystals," *Liquid Crystals Reviews*, vol. 2, no. 1, pp. 47–59, 2014.
- [14] N. M. Kimura, "Estudos de parâmetros de ordem e não-linear em fases nemáticas liotrópicas." Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.

- [15] W. S. Braga, "Propriedades ópticas: caracterização e análise de uma fase nemática biaxial negativa," Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015.
- [16] O. R. Santos, "Estudo de propriedades ópticas de fases nemáticas biaxial e biaxial induzida," Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015.
- [17] J. Charvolin, A. Levelut, e E. Samulski, "Lyotropic nematics: molecular aggregation and susceptibilities," *Journal de Physique Lettres*, vol. 40, no. 22, pp. 587–592, 1979.
- [18] V. Hendrikx, J. Charvolin, M. Rawiso, L. Liebert, e M. Holmes, "Anisotropic aggregates of amphiphilic molecules in lyotropic nematic phases," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 87, no. 20, pp. 3991–3999, 1983.
- [19] L. Yu e A. Saupe, "Observation of a biaxial nematic phase in potassium laurate-1decanol-water mixtures," *Physical Review Letters*, vol. 45, no. 12, p. 1000, 1980.
- [20] A. F. Neto, Y. Galerne, A. Levelut, e L. Liébert, "Pseudo-lamellar ordering in uniaxial and biaxial lyotropic nematics: a synchrotron x-ray diffraction experiment," *Journal de Physique Lettres*, vol. 46, no. 11, pp. 499–505, 1985.
- [21] Y. Galerne, A. F. Neto, e L. Liébert, "Microscopical structure of the uniaxial and biaxial lyotropic nematics," *The Journal of chemical physics*, vol. 87, no. 3, pp. 1851–1856, 1987.
- [22] G. M. Arcolezi, D. D. Luders, A. R. Sampaio, M. Simões, W. S. Braga, O. R. Santos, A. J. Palangana, e N. M. Kimura, "Computational method to determine the pitch length in cholesteric liquid crystals," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 298, p. 111752, 2020.
- [23] M. S. Zubairy, A Very Brief History of Light. Springer International Publishing, 2016, pp. 3–24.
- [24] J. C. Maxwell, A Treatise on Electricity and Magnetism, by James Clerk Maxwell,... Clarendon Press, 1881.
- [25] D. L. Sengupta e T. K. Sarkar, "Maxwell, hertz, the maxwellians, and the early history of electromagnetic waves," *IEEE Antennas and Propagation Magazine*, vol. 45, p. 13–19, 2003.
- [26] D. Griffiths, Introduction to Electrodynamics. Pearson Education, 2014.
- [27] G. R. Fowles, *Introduction to modern optics*. Courier Corporation, 1989.
- [28] E. E. Wahlstrom, Cristalografia Óptica. Ao Livro Técnico, 1969.

- [29] S. Fujimori e Y. de Andrade Ferreira, Introdução ao uso do microscópio petrográfico. Centro Editorial e Didático da UFBA, 1979.
- [30] M. Raith, P. Raase, e J. Reinhardt, Guide to Thin Section Microscopy. Open Access Publication, 2012.
- [31] I. Dierking, *Textures of liquid crystals*. John Wiley & Sons, 2003.
- [32] O. Pikoul, "Determination of the optical sign of a crystal by a conoscopic method," Journal of Applied Crystallography, vol. 43, no. 5, pp. 955–958, 2010.
- [33] E. A. Wood, Crystals and light: an introduction to optical crystallography. Courier Corporation, 1977.
- [34] T. R. Taylor, J. L. Fergason, e S. L. Arora, "Biaxial liquid crystals," Phys. Rev. Lett., vol. 24, pp. 359–362, 1970.
- [35] D. D. Luders, G. M. Arcolezi, M. L. G. Pereira, W. S. Braga, O. R. Santos, M. Simões, N. M. Kimura, A. R. Sampaio, e A. J. Palangana, "Conoscopic image of a biaxial negative in a reentrant discotic --biaxial nematic phase transition," *Liquid Crystals*, vol. 0, no. 0, pp. 1–6, 2020.
- [36] W. Braga, O. Santos, A. Sampaio, N. Kimura, M. Simões, e A. Palangana, "An optical conoscopy study of a reentrant discotic nematic—biaxial nematic phase transition," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 170, pp. 72 – 75, 2012.
- [37] W. Braga, O. Santos, D. Luders, A. Sampaio, N. Kimura, M. Simões, e A. Palangana, "Conoscopic image of a biaxial negative nematic phase in a potassium laurate-decanold20 mixture," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 187, pp. 20–23, 2013.
- [38] O. Santos, W. Braga, D. Luders, N. Kimura, M. Simões, e A. Palangana, "Study of optical conoscopy in uniaxial and biaxial nematic lyotropic phases," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 197, pp. 120–123, 2014.
- [39] O. Santos, W. Braga, D. Luders, N. Kimura, M. Simoes, e A. Palangana, "Conoscopic image of an induced biaxial nematic lyotropic phase," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 200, pp. 319–322, 2014.
- [40] O. Santos, W. Braga, D. Luders, A. Sampaio, N. Kimura, M. Simões, e A. Palangana, "Conoscopic image of a biaxial nematic phase in a sodium decyl sulfate-decanol-d2o mixture," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 632, no. 1, pp. 57–63, 2016.
- [41] M. Simões, W. Bertolino, T. Davincy, W. Braga, O. Santos, D. Luders, A. Sampaio, N. Kimura, e A. Palangana, "Optical signal and optical axes in uniaxial and biaxial nematic phases," *Phase Transitions*, vol. 92, no. 2, pp. 117–125, 2019.

- [42] D. Luders, W. Braga, O. Santos, A. Sampaio, N. Kimura, M. Simões, e A. Palangana, "Temperature dependence of 2 v angle in biaxial negative and positive nematic lyotropic phases," *Phase Transitions*, vol. 92, no. 11, pp. 1021–1030, 2019.
- [43] G. R. Luckhurst, "A missing phase found at last?" Nature, vol. 430, pp. 413–414, 2004.
- [44] Y. Galerne e J. P. Marcerou, "Temperature behavior of the order-parameter invariants in the uniaxial and biaxial nematic phases of a lyotropic liquid crystal," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 51, pp. 2109–2111, 1983.
- [45] W. S. Braga, N. M. Kimura, D. D. Luders, A. R. Sampaio, P. Santoro, e A. J. Palangana, "Reentrant isotropic-calamitic nematic phase transition in potassium laurate-decanol- d₂o mixtures," *The European Physical Journal E*, vol. 24, p. 247–250, 2007.
- [46] P. A. Santoro, "Medidas de Índice de refração em uma fase nemática calamítica," Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2002.
- [47] N. M. Kimura, "Investigação experimental da fase isotrópica reentrante de um cristal líquido liotrópico," Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2003.
- [48] W. S. Braga, "Transição de fase nemática calamítica isotrópica reentrante: Um estudo de parâmetros Ópticos e elásticos," Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2004.
- [49] S. S. Sastry, B. Rao, K. Mahalakshmi, K. Mallika, C. N. Rao, e H. S. Tiong, "Image analysis studies for phase transitions of ferroelectric liquid crystals," *ISRN Condensed Matter Physics*, vol. 2012, 2012.
- [50] H. V. Ribeiro, L. Zunino, E. K. Lenzi, P. A. Santoro, e R. S. Mendes, "Complexityentropy causality plane as a complexity measure for two-dimensional patterns," *PLOS ONE*, vol. 7, pp. 1–9, 2012.
- [51] A. R. Sampaio, A. J. Palangana, e R. C. Viscovini, "Investigation of uniaxial and biaxial lyotropic nematic phase transitions by means of digital image processing," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 408, pp. 45–51, 2004.
- [52] A. R. Sampaio, N. M. Kimura, R. C. Viscovini, P. R. G. Fernandes, e A. J. Palangana, "Digital image processing study of a reentrant isotropic-discotic nematic phase transition," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 422, pp. 57–63, 2004.
- [53] A. R. Sampaio, "Estudos de parâmetros ópticos em fases nemáticas liotrópicas e reológicos nas fases nemática, colestérica e 'blue phase' termotrópicas," Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.
- [54] S. Salinas, Introduction to statistical physics. Springer Science & Business Media, 2001.
- [55] G. M. Arcolezi, "Método computacional para determinar o passo da fase líquido cristalina colestérica," TCC, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2018.
- [56] R. E. Stoiber e S. A. Morse, Crystal identification with the polarizing microscope. Springer Science & Business Media, 1994.
- [57] A. Saupe, P. Boonbrahm, e L. J. Yu, "Biaxial nematic phases in amphiphilic systems," J. Chim. Phys., vol. 80, pp. 7–13, 1983.
- [58] K. Radley e H. Cattey, "Amphiphilic cholesteric liquid crystals prepared from the quaternary ammonium surfactant s-(-)-1-hexadecyl-1-methyl-2-pyrrolidinemethanol bromide," *Liquid Crystals*, vol. 12, no. 5, pp. 875–878, 1992.
- [59] A. F. Neto e M. E. M. Helene, "Phase diagram of the cholesteric lyotropic mesophase potassium laurate/1-decanol/water/d₂o/brucine sulfate/ferrofluid," *Journal* of Physical Chemistry, vol. 91, no. 6, pp. 1466–1469, 1987.
- [60] Y. Galerne e J. P. Marcerou, "Temperature-concentration behaviour of the order parameter in the nematic phases of a lyotropic liquid crystal," *Journal de Physique*, vol. 46, no. 4, pp. 589–594, 1985.
- [61] Y. Galerne, A. F. Neto, e L. Liébert, "Microscopical structure of the uniaxial and biaxial lyotropic nematics," *The Journal of chemical physics*, vol. 87, no. 3, pp. 1851–1856, 1987.
- [62] E. Akpinar, D. Reis, e A. F. Neto, "Effect of alkyl chain length of alcohols on nematic uniaxial-to-biaxial phase transitions in a potassium laurate/alcohol/k2so4/water lyotropic mixture," *Liquid Crystals*, vol. 39, no. 7, pp. 881–888, 2012.