



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas

Programa de Pós-Graduação em Física

**Interpretação de texturas de mesofases líquido cristalinas orientadas
magneticamente com o uso da placa gipso**

Matheus Lucas Gumieri Pereira

Maringá, 1 de dezembro de 2023

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

P436i

Pereira, Matheus Lucas Gumieri

Interpretação de texturas de mesofases líquido cristalinas orientadas magneticamente com o uso da placa gipso / Matheus Lucas Gumieri Pereira. -- Maringá, PR, 2023.
82 f.: il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Guilherme Astrath.

Coorientador: Prof. Dr. Danilo Degan Lüders.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2023.

1. Cristal Líquido Liotrópico. 2. Sinal Óptico. 3. Retardação. 4. Indicatriz Óptica. 5. Cores de Interferência. I. Astrath, Nelson Guilherme, orient. II. Lüders, Danilo Degan, 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

Jane Lessa Monção - CRB 9/1173

DFI - Departamento de Física
Universidade Estadual de Maringá

Trabalho de Conclusão de Curso de Mestrado em Física intitulado **Interpretação de texturas de mesofases líquido cristalinas orientadas magneticamente com o uso da placa gipso** de autoria de Matheus Lucas Gumieri Pereira, aprovada pela banca examinadora constituída pelos seguintes professores:

Prof. Dr. Nelson Guilherme Astrath.
Orientador

Prof. Dr.
Universidade Estadual de Maringá - UEM

Prof. Dr.
Universidade Estadual de Maringá - UEM

Maringá, 1 de dezembro de 2023

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço aos meus pais, Cristiane e Sebastião, que além de todo incentivo com relação à minha formação, nunca esqueceram de demonstrar o quanto me amam e apoiam.

À minha esposa, Gleciane, por estar ao meu lado em toda essa trajetória e sempre me fazer sentir bem e acreditar que tudo vai dar certo, mesmo quando nem eu acreditava.

Aos meus familiares pelo incentivo e demonstrações de afeto.

Aos professores doutores Nelson, Newller e Danilo pelas suas disponibilidades, especialmente ao prof. Danilo por sua compreensão e críticas que contribuíram e melhoraram significativamente a qualidade deste trabalho.

À técnica do laboratório de fluidos complexos, Keila, pela síntese do Laurato de Potássio, muito utilizado nesta pesquisa.

Ao “pessoal da salinha” que me ofereceram diversos momentos de risos e reflexões enquanto tomávamos o popular “café da salinha”.

Agradeço também à todos que fizeram parte desta etapa decisiva da minha vida.

We are stardurst.

SAGAN, Carl

RESUMO

Neste trabalho analisamos a interpretação dos sinais ópticos das mesofases nemáticas e colestéricas, sendo a colesteração feita através da dopagem com sulfato de brucina, à mistura ternária KL – DeOH – D₂O. Um algoritmo foi desenvolvido para estudar a amostra nemática, cuja função é fazer uma montagem de fotos adquiridas por varredura de textura, permitindo identificar transições de mesofases em texturas orientadas por campo magnético. Três configurações experimentais distintas foram realizadas, correlacionando as cores observadas com a carta de cores de interferência de Michel-Lévy. A orientação única da indicatriz óptica na mesofase nemática biaxial foi constatada, assim como a identificação da transição de fase N_B – N_C por uma aparente descontinuidade nas cores de interferência. Na amostra colestérica, confirmou-se a orientação específica da indicatriz na mesofase colestérica biaxial, também observou-se que as transições Ch_D – Ch_B e Ch_B – N_C^{*} mantêm o mesmo sinal óptico. Conclui-se que o campo magnético pode impedir a mudança de sinal óptico nas mesofases colestéricas, em contraste com as mesofases nemáticas que apresentam essa transição naturalmente.

Palavras-chave: Cristal Líquido Liotrópico, Sinal Óptico, Retardação, Indicatriz Óptica, Cores de Interferência.

ABSTRACT

In this work, we analyze the interpretation of the optical signals of the nematic and cholesteric mesophases of the ternary mixture KL – DeOH – D₂O, with cholesterization performed through brucine sulfate doping. An algorithm was developed to study the nematic sample, whose function is to make a montage of textures acquired by photos in different temperatures, allowing to identify mesophase transitions in textures guided by a magnetic field. Three distinct experimental setups were performed, correlating the observed colors with the Michel-Lévy interference color chart. The unique orientation of the optical indicatrix in the biaxial nematic mesophase was verified, as well as the identification of the phase transition N_B – N_C by an apparent discontinuity in the interference colors. In the cholesteric sample, the specific orientation of the indicatrix in the cholesteric biaxial mesophase was confirmed, furthermore, it was observed that the transitions Ch_D – Ch_B and Ch_B – N_C^{*} maintained the same optical signal. It is concluded that the magnetic field can prevent the optical signal change in the cholesteric mesophases, in contrast to the nematic mesophases that present this transition naturally.

Key-words: Lyotropic Liquid Crystal, Optical Signal, Retardation, Optical Indicatrix, Interference Colors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Representação de um molécula anfifílica contendo laurato de potássio .	17
Figura 1.2 – Representação de uma molécula anfifílica e micela em meio aquoso, respectivamente.	18
Figura 1.3 – Representação das micelas nas mesofases uniaxiais discótica e calamítica. O vetor diretor \vec{n} indica a orientação média das micelas.	19
Figura 1.4 – Representação de micelas com formato ortorrômbico na mesofase biaxial. Além do vetor diretor \vec{n} , há também o co-diretor \vec{l} e o vetor \vec{m}	20
Figura 1.5 – Representação da estrutura colestérica com seu respectivo eixo óptico. O vetor diretor do plano mais abaixo contém uma orientação antiparalela ao vetor diretor do plano mais acima, dessa forma, temos uma estrutura colestérica com meio passo (P/2).	21
Figura 2.1 – Representação da indicatriz óptica de um cristal anisotrópico, seu volume é delimitado pelos índices de refração n_x , n_y e n_z , paralelos aos eixos X, Y e Z, respectivamente.	30
Figura 2.2 – Representação da indicatriz óptica de um cristal uniaxial positivo. Ao longo do eixo Z temos o eixo óptico e o índice de refração n_e , ademais, no corte da elipsoide encontra-se o raio qualquer R. quando ocorre a dupla refração originam-se os raios n_o e n'_e nas seções equatorial e principal.	32
Figura 2.3 – Representação da indicatriz óptica de um cristal uniaxial negativo. Ao longo do eixo Z temos o eixo óptico e o índice de refração n_e , o índice n_o concentra-se na seção equatorial no plano XY.	33
Figura 2.4 – Representação da indicatriz óptica de um cristal biaxial positivo e negativo, respectivamente. As linhas amarela e roxa indicam os diferentes eixos ópticos que são ortogonais às suas respectivas seções circulares.	35
Figura 2.5 – Representação de uma onda eletromagnética polarizada atravessando um cristal de espessura “ d ”, sofrendo dupla-refração. Ao sofrer a dupla-refração no ponto O é originada a onda verde e roxa que percorrem a distância d e d' , respectivamente, num intervalo de tempo t	37
Figura 2.6 – Vista em plano (acima) e perfil (abaixo) da cunha de quartzo sob a incidência de uma luz monocromática amarela com $\lambda = 580$ nm e uma fonte de luz branca, respectivamente.	40
Figura 2.7 – Carta de cores de interferência de Michel-Lévy. Os pontos alaranjados indicam a ordem de cores.	42

Figura 3.1 – Diagrama de fases da mistura ternaria KL – DeOH – D ₂ O elaborado por Yu e Saupe. A linha vermelha indica as mesofases nemáticas obtidas pela Amostra 1.	44
Figura 3.2 – Diagrama de fases da mistura KL – DeOH – D ₂ O com dopagem do agente quiral, elaborado por Melnik e Saupe. A linha vermelha indica as mesofases colestéricas obtidas pela Amostra 2.	45
Figura 3.3 – Fluxograma da confecção das amostras liotrópicas.	46
Figura 3.4 – Microscópio de luz polarizada com seus principais componentes.	47
Figura 3.5 – Texturas de um CLL obtidas através do microscópio de luz polarizada, utilizando uma objetiva de 5x.	48
Figura 3.6 – A esquerda, ilustração do suporte de alumínio utilizado para fornecer um campo \vec{H} à amostra. A direita, ilustração de um porta-amostra do tipo célula.	49
Figura 3.7 – Ilustração da orientação do conjunto polarizador (P) e analisador (A) e também do campo magnético (\vec{H}).	50
Figura 3.8 – Exemplo do funcionamento do algoritmo para N = 5 fotos	52
Figura 3.9 – Exemplo de varredura de textura de um CLL com diferentes mesofases e com intervalos de fotos distintos, sendo N = 900.	53
Figura 3.10–Fluxograma do algoritmo desenvolvido para a análise da textura dos CLL nemáticos.	53
Figura 4.1 – Simulação da tabela de cores de interferência de Michel-Lévy para a lâmpada de tungstênio.	55
Figura 4.2 – Montagem de varredura de textura da amostra 1 com célula de três camadas em diferentes configurações. (a-b) campo \vec{H} na direção NE – SO com e sem placa- λ , respectivamente. (c) campo \vec{H} na direção NO – SE com placa- λ	56
Figura 4.3 – Simulação da tabela de cores de interferência de Michel-Lévy para uma célula de três camadas. As letras correspondem às varreduras da Figura 4.2.	58
Figura 4.4 – Montagem de varredura de textura da amostra 1 com célula de duas camadas em diferentes configurações. (a-b) campo \vec{H} na direção NE – SO com e sem placa- λ , respectivamente. (c) campo \vec{H} na direção NO – SE com placa- λ	58
Figura 4.5 – Simulação da tabela de cores de interferência de Michel-Lévy para uma célula de duas camadas. As letras correspondem às varreduras da Figura 4.4.	59
Figura 4.6 – Representação das micelas da mesofase nemática discótica, indicatriz contendo o elipsoide do plano normal ao eixo ótico (E.O.) e secção elíptica da indicatriz paralela a platina do microscópio, respectivamente.	60

Figura 4.7 – Representação das micelas da mesofase nemática calamítica, indicatriz contendo o elipsoide do plano normal ao eixo ótico (E.O.) e secção elíptica da indicatriz paralela a platina do microscópio, respectivamente.	61
Figura 4.8 – Representação das micelas da mesofase nemática biaxial, indicatriz contendo os elipsoides dos planos normais aos eixos óticos (E.O.) e secção elíptica da indicatriz paralela a platina do microscópio, respectivamente.	61
Figura 4.9 – Amostra 2 em diferentes mesofases colestéricas contida em porta-amostra de $200\mu\text{m}$ e $300\mu\text{m}$, respectivamente.	64
Figura 4.10–Amostra 2, com porta-amostra de $200\mu\text{m}$, em diferentes temperaturas com acessório da placa- λ e campo magnético \vec{H} nas direções Nordeste-Sudoeste e Noroeste-Sudeste, respectivamente.	66
Figura 4.11–Amostra 2, com porta-amostra de $300\mu\text{m}$, em diferentes temperaturas com acessório da placa- λ e campo magnético \vec{H} nas direções Nordeste – Sudoeste e Noroeste – Sudeste, respectivamente.	66
Figura 4.12–Representação esquemática da mesofase Ch_D . (a): micela rotacionando ao longo do eixo “X”. (b): indicatriz ótica da micela em um ângulo de 0° , 90° e 180° , respectivamente. (c): seção elíptica de cada ângulo no plano da platina.	68
Figura 4.13–A esquerda, região de interesse. (a – c): Cores de interferência na região de interesse da mesofase Ch_D em $19,6^\circ\text{C}$. Abaixo, localização qualitativa da retardação de cada medida na carta de cores simulada. .	70
Figura 4.14–Representação esquemática da mesofase Ch_B . (a): micela rotacionando ao longo do eixo “X”. (b): indicatriz ótica da micela em um ângulo de 0° , 90° e 180° , respectivamente. (c): seção elíptica de cada ângulo no plano da platina.	71
Figura 4.15–A esquerda, região de interesse. (a – c): Cores de interferência na região de interesse da mesofase Ch_B em $19,6^\circ\text{C}$. Abaixo, localização de cada medida na carta de cores simulada.	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Cristalografia

CL	Cristal Líquido
CLL	Cristal Líquido Liotrópico
CLT	Cristal Líquido Termotrópico
CMC	Concentração Micelar Crítica
Bxa	Bissetriz Aguda
Bxo	Bissetriz Obtusa
SC	Seção Circular
EO	Eixo Óptico

Mesofases

I	Isotrópico
I _{Re}	Isotrópico Reentrante
N _B	Nemático Biaxial
N _{B-}	Nemático Biaxial Negativo
N _{B+}	Nemático Biaxial Positivo
N _C	Nemático Calamítico
N _C *	pseudo Nemático Calamítico
N _D	Nemático Discótico
Ch _B	Colestérico Biaxial
Ch _C	Colestérico Calamítico
Ch _D	Colestérico Discótico

Compostos

PBLG	Poli- γ -benzil-L-glutamato
BS	Sulfato de Brucina
D ₂ O	Óxido de Deutério
DeOH	Decanol
KL	Laurato de Potássio

Grandezas físicas

\vec{E}	Campo elétrico
\vec{D}	Deslocamento elétrico
\vec{B}	Densidade de fluxo magnético
\vec{H}	Campo magnético
\vec{J}_f	Densidade de corrente livre
\vec{P}	Polarização induzida
\vec{M}	Magnetização
\vec{n}	Vetor diretor
ρ_f	Densidade de carga livre
ϵ	Permissividade elétrica no meio
ϵ_0	Permissividade elétrica no vácuo
μ	Permeabilidade magnética no meio
μ_0	Permeabilidade magnética no vácuo
c	Velocidade da luz no vácuo
v	Velocidade da luz no meio
χ	Susceptibilidade elétrica linear do material
K_E	Constante dielétrica do meio
K_M	Permeabilidade magnética relativa

n	Índice de refração
n_e	Índice de refração extraordinário
n_o	Índice de refração ordinário
n_1	Menor índice de refração de uma mesofase biaxial
n_2	Índice de refração intermediário de uma mesofase biaxial
n_3	Maior índice de refração de uma mesofase biaxial
P	Passo da hélice de uma estrutura colestérica
R	Retardação

Outras Siglas

MOLP Microscopia Óptica de Luz Polarizada

LCD *Liquid Crystal Display*

CCD *Charge Coupled Device*

SUMÁRIO

Lista de Figuras	9
1 Introdução	16
1.1 Mesofases nemáticas	18
1.2 Mesofases colestéricas	21
1.3 Objetivos	22
1.4 Estrutura da dissertação	23
2 Fundamentação Teórica	24
2.1 A interação com a luz	24
2.1.1 Meio isotrópico	25
2.1.2 Meio anisotrópico	27
2.2 Indicatriz óptica	31
2.2.1 Cristais uniaxiais	31
2.2.2 Cristais biaxiais	34
2.3 Sinal óptico	35
2.3.1 Retardação	36
2.3.2 Cores de interferência	39
3 Procedimentos experimentais	43
3.1 Preparação de amostra	43
3.2 Técnica MOLP	46
3.2.1 Metodologia de análise de varreduras	51
4 Análise de resultados	54
4.1 Amostra 1 - CLL nemático	54
4.1.1 Análise do sinal óptico nemático	59
4.2 Amostra 2 - CLL colestérico	63
4.2.1 Análise do sinal óptico colestérico	65
5 Considerações Finais	76
Referências	78

1 INTRODUÇÃO

“Surpreendeu-me, no entanto, que a substância não se fundia em um líquido claro e transparente, mas sempre em um líquido turvo, apenas translúcido [...]. Um exame mais detalhado mostrou que a turbidez desapareceu repentinamente quando aquecida a uma temperatura mais alta. [...] Foi sobretudo este notável fenômeno da existência de dois pontos de fusão, se assim se pode exprimir, e o aparecimento do fenômeno da cor, que me fez pensar que aqui e com o acetato deve haver isomeria física [...]” Friedrich Reinitzer (1888, p.16 [1]).

Em 1888, o físico alemão Friedrich Reinitzer publicou o trabalho intitulado “*Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins*”¹ [1], no qual descreveu pela primeira vez um material que apresentava dois pontos de fusão distintos. Reinitzer constatou um isomerismo físico, ou seja, o composto por ele estudado possuía os mesmos elementos químicos, mas com um arranjo espacial diferente. Essa diferença no arranjo foi observada nos dois aspectos característicos – transparente e turvo – do líquido relatado por ele. Esse trabalho provocou discussões na época, pois até então nada dessa natureza havia sido visto ou relatado.

A classificação da matéria sempre foi um assunto que gerou muito entusiasmo na comunidade científica. Quando se trata dos estados físicos mais comuns encontrados na natureza, temos o sólido, o líquido e o gasoso. De maneira simplificada, qualquer material em seu estado sólido apresenta uma maior ordenação espacial do que no estado líquido e, por sua vez, o estado líquido possui uma maior ordenação do que o estado gasoso.

O que Reinitzer observou foi um estado intermediário da matéria, conhecido como estado mesomórfico². O composto relatado por ele foi a solução de benzoato de colesterila. A 145 °C, a solução apresentava uma fase líquida com aspecto turvo, e a 179 °C, a solução ainda estava líquida, mas se assemelhava a um fluido transparente [2].

O material analisado é um cristal líquido (CL), que consiste em uma solução que, ao transitar da fase sólida para a líquida, passa por uma ou mais fases intermediárias. Nessas mesofases, o material exhibe propriedades ópticas anisotrópicas características dos cristais, bem como propriedades mecânicas semelhantes às dos líquidos [3]. Em relação às propriedades de uma fase líquida, temos a sua fluidez. Já na fase sólida, observamos um comportamento semelhante a um arranjo cristalino, obtido através da orientação preferencial, denominada vetor diretor \vec{n} .

Cristais líquidos são exemplos de sistemas de matéria-mole, nos quais, quando aplicada uma certa energia (frequentemente em pequenas escalas), eles apresentam uma resposta global. Existem dois grandes grupos de cristais líquidos: os termotrópicos e os

¹ Contribuições para o conhecimento do colesterol, em tradução livre.

² Do grego, *mesos morphe*: forma intermediária.

liotrópicos. Um cristal líquido termotrópico (CLT) tem suas mesofases influenciadas por parâmetros como temperatura e pressão. Já um cristal líquido liotrópico (CLL), além dos parâmetros mencionados anteriormente, também depende da concentração de seus constituintes [4].

Os termotrópicos são os mais conhecidos, especialmente devido ao avanço proporcionado pela tecnologia LCD (*Liquid Crystal Display*), que dominou o mercado no início dos anos 2000. Um CLT é constituído por moléculas orgânicas anisométricas, cujo formato e arranjo determina a mesofase que o mesmo apresenta, podendo ser do tipo-bastão (calamítica), tipo-disco (discótica), entre outros [5].

Em 1854, Rudolph Virchow observou e relatou pela primeira vez um CLL durante um estudo da camada de mielina dos neurônios [4]. Somente em 1950 que, Elliott e Ambrose relataram a formação de uma fase que apresentava tanto características de um cristal (birrefringência) quanto de um líquido (fluidez) em uma solução liotrópica de poli-y-benzil-L-glutamato (PBLG) [6].

Os CLL's são compostos por moléculas anfífilas, também conhecidas como moléculas surfactantes, Figura 1.1. Quando há uma certa concentração dessas moléculas em um solvente, ocorre a aglutinação, surgindo assim as micelas. Algumas estruturas micelares são típicas e, por causa disso, são catalogadas como mesofases nemáticas, esmétricas, colestéricas, entre outras. Tais micelas podem mudar seu formato e orientação preferencial, dependendo da mesofase em que o cristal líquido se encontra.

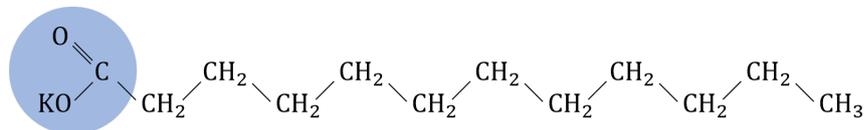


Figura 1.1 – Representação de um molécula anfífilica contendo laurato de potássio

Fonte: Adaptado de [7].

As moléculas anfífilas são divididas em duas partes: cabeça polar e cauda apolar. A cabeça polar, como o próprio nome sugere, possui afinidade com a água, tornando essa parte hidrofílica. Já a cauda apolar é hidrofóbica, ou seja, apresenta repulsa à água [4].

Quando a solução liotrópica está em condições específicas de temperatura, pressão e concentração, suas moléculas anfífilas favorecem a formação de estruturas com um padrão organizacional que exibe algum grau de ordem [8]. Essas condições específicas podem ser determinadas em termos do parâmetro CMC (Concentração Micelar Crítica), na qual, acima dessa concentração, há a formação de aglomerados dessas moléculas em escala de dezenas de nanômetros, chamados micelas.

Na Figura 1.2, podemos observar uma representação de uma molécula anfífilica, com cores artificiais para diferenciar sua parte hidrofílica e hidrofóbica. À direita, temos a

ilustração do aglomerado dessas moléculas, a micela, com uma região circular em corte para mostrar como ficaria o emaranhado da cauda da molécula.

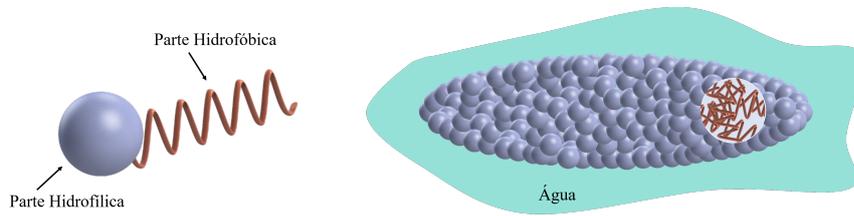


Figura 1.2 – Representação de uma molécula anfifílica e micela em meio aquoso, respectivamente.

Fonte: Adaptado de [7].

A partir da CMC, é possível observar mesofases líquido-cristalinas [4]. Além disso, o formato da micela sofre influência direta da concentração e temperatura da solução. Em suma, a formação da micela pode ser vista como uma resposta do sistema para minimizar o contato entre a região apolar da molécula com o solvente – tipicamente H_2O ou D_2O – como pode ser visto na Figura 1.2 [8].

O uso de cristais líquidos liotrópicos não é tão difundido como os CLT's; no entanto, podemos empregá-los em tecnologias presentes na sociedade. Um sistema composto por um CLL é muito sensível a vibrações, o que abre espaço para sua utilização como sensores, como sismógrafos e dispositivos de segurança [5]. Além disso, a fase lamelar de um CLL também possui aplicações na indústria farmacêutica, como no transporte de fármacos [5], e na indústria cosmética, devido à sua estrutura em camadas, que é muito similar às membranas celulares.

Neste trabalho, o foco é nas transições de mesofases nemáticas e colestéricas. A seguir, detalharemos a estrutura dessas mesofases e suas características gerais. Discutiremos, por exemplo, o formato típico de uma micela e a orientação de seu vetor diretor \vec{n} .

1.1 MESOFASES NEMÁTICAS

As diferentes mesofases possíveis recebem várias nomenclaturas e nosso objetivo é estudar três mesofases nemáticas distintas: Nemática uniaxial Calamítica (N_C), Nemática uniaxial Discótica (N_D) e Nemática Biaxial (N_B). Em termos de birrefringência, os cristais líquidos uniaxiais são aqueles que possuem um eixo óptico e dois índices de refração, enquanto na fase nemática biaxial temos dois eixos ópticos e, conseqüentemente, três índices de refração distintos [4]. A seguir, abordaremos as características gerais das mesofases nemáticas.

Nemático uniaxial

A mesofase nemática representa o ordenamento mais simples de um cristal líquido. Como característica geral dessa mesofase, temos que seus constituintes não apresentam uma ordem posicional de longo alcance, mas sim um ordenamento de longo alcance. Dessa forma, a distribuição das micelas nessa mesofase se assemelha a um líquido isotrópico.

Foi observado dois tipos de mesofases nemáticas uniaxiais: calamítica e discótica. A diferença entre essas duas reside no formato de seus constituintes básicos. Na mesofase calamítica, as micelas apresentam-se em formato de bastões, enquanto na mesofase discótica, o formato das micelas se assemelha a discos. Veja a Figura 1.3. Usualmente, essas mesofases são representadas por elipsoides de revolução prolatos e oblatos, respectivamente.

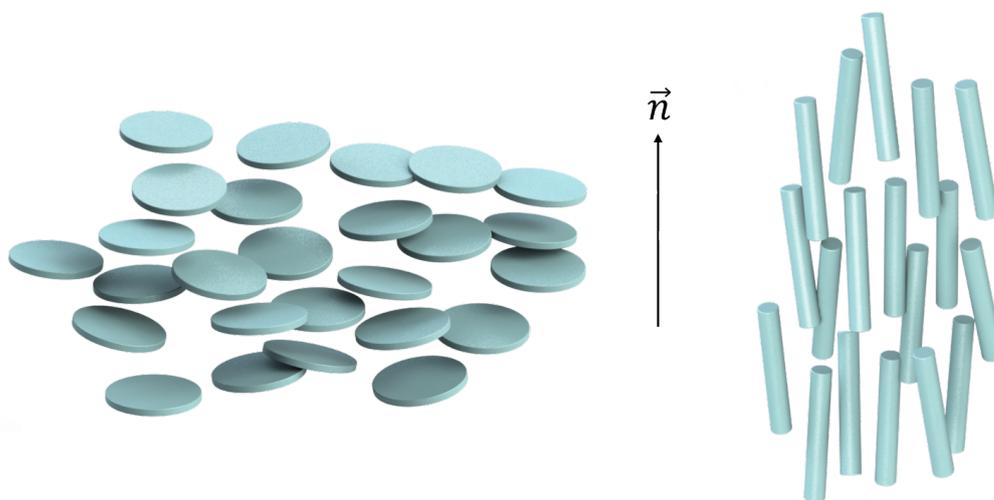


Figura 1.3 – Representação das micelas nas mesofases uniaxiais discótica e calamítica. O vetor diretor \vec{n} indica a orientação média das micelas.

Fonte: Adaptado de [7].

Na Figura 1.3, temos o vetor diretor \vec{n} , que determina a orientação média das moléculas nessa mesofase. Qualquer propriedade físico-química macroscópica desses materiais é a mesma ao longo de qualquer direção perpendicular ao vetor diretor [8]. Para ilustrar essa propriedade, tomaremos a grandeza do índice de refração como exemplo: em qualquer CLL uniaxial, ao incidir um feixe de luz com uma direção perpendicular à \vec{n} e outro paralelo a \vec{n} , obtém-se dois valores diferentes de índices de refração. Sendo assim, esse CLL apresenta birrefringência, assim como qualquer cristal anisotrópico [8].

Nemático biaxial

Foi L. J. Yu e A. Saupe, em 1980, que primeiro observaram essa mesofase [9]. Eles utilizaram a técnica de microscopia óptica e espectroscopia por ressonância magnética nuclear em uma mistura ternária de Laurato de potássio, decanol e água. Através de imagens conoscópicas, eles reportaram a mesofase biaxial entre duas mesofases uniaxiais, N_D e N_C , em um padrão idêntico ao observado em minerais biaxiais.

Ainda não há um consenso geral sobre o formato das micelas na mesofase biaxial. Algumas pesquisas assumem que a micela possui um formato semelhante à junção das formas elipsoidais presentes nas mesofases uniaxiais. Em outros estudos, a micela é originada a partir de constituintes com simetria ortorrômbica [8], ou seja, com um formato muitas vezes associado ao de uma “Caixa de fósforos”, conforme ilustrado na Figura 1.4. Nessa mesofase, além da preferência pela orientação paralela ao vetor diretor, também existe outra direção privilegiada, conhecida como co-diretor \vec{l} [7]. Contudo, o modelo mais amplamente aceito, que concorda com vários resultados da literatura, é o modelo IBM [10]. Nele, todas as mesofases nemáticas compartilham micelas com o mesmo formato, que se assemelha também a um formato ortorrômbico, mas que, têm uma direção do vetor \vec{n} dependente da mesofase em que o CLL se encontra.

Um material biaxial exibe três índices de refração distintos, dependendo do ângulo em que incidimos um feixe de luz. Esses índices seguem três direções ortogonais no espaço, conforme especificado na Figura 1.4. No que se refere aos líquidos, os cristais líquidos são os únicos na natureza que exibem essa propriedade [8].

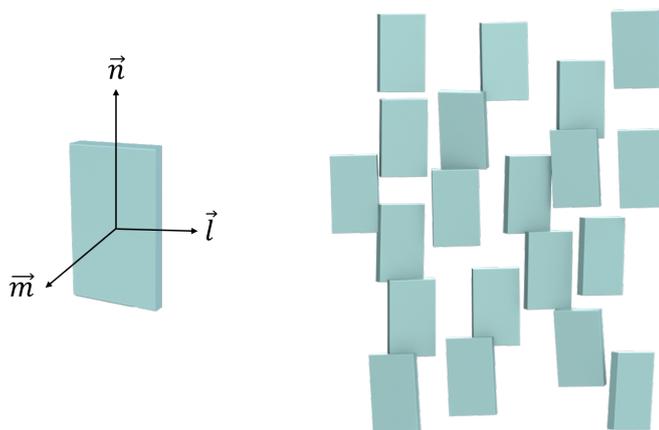


Figura 1.4 – Representação de micelas com formato ortorrômbico na mesofase biaxial. Além do vetor diretor \vec{n} , há também o co-diretor \vec{l} e o vetor \vec{m} .

Fonte: Adaptado de [7].

1.2 MESOFASES COLESTÉRICAS

Reinitzer, em 1888, observou pela primeira vez uma mesofase colestérica através de seu microscópio óptico em uma solução de benzoato de colesterila. Na Figura 1.5, podemos ver a representação de uma mesofase colestérica. Nessa mesofase, há planos sobrepostos contendo micelas com uma orientação preferencial idêntica ao caso nemático, ou seja, alinhada com o vetor diretor. Em cada plano nemático, há uma ligeira rotação, formando assim uma estrutura helicoidal característica dessa mesofase, onde pode-se definir o passo de hélice (P).

Para obter uma mesofase colestérica, é necessário realizar uma dopagem com um agente quiral, o que induz o aparecimento das estruturas helicoidais. Existem um total de três mesofases colestéricas em um CLL, todas elas originadas a partir do processo de “colesterização” das mesofases nemáticas discutidas anteriormente. São elas: Colestérica discótica (Ch_D), Colestérica calamítica (Ch_C) e Colestérica biaxial (Ch_B) [8].

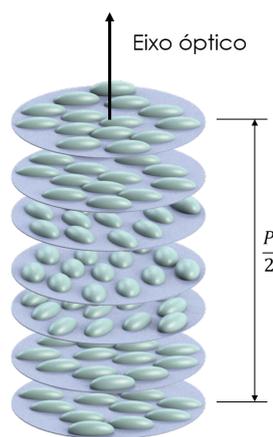


Figura 1.5 – Representação da estrutura colestérica com seu respectivo eixo óptico. O vetor diretor do plano mais abaixo contém uma orientação antiparalela ao vetor diretor do plano mais acima, dessa forma, temos uma estrutura colestérica com meio passo ($P/2$).

Fonte: Adaptado de [8].

DEFINIÇÃO DO PROBLEMA

O mundo microscópico sempre foi de grande interesse para a maioria das comunidades científicas. Na área dos cristais líquidos, houve, por muitos anos, uma incerteza em relação ao formato e organização dos elementos constituintes dessa mesofase, que oscila entre um líquido isotrópico e um cristal anisotrópico. Essa incerteza ainda persiste, especialmente nas mesofases liotrópicas complexas, como a biaxial.

Por esse motivo, nosso interesse está em encontrar uma maneira de associar a variação de parâmetros ópticos de amostras nemáticas e colestéricas com sua organização micelar. Buscamos basear-nos na análise do comportamento das cores observadas no microscópio, em comparação com a carta de cores de interferência desenvolvida por Michel-Lévy. Essa abordagem pode fornecer *insights* importantes sobre a organização das micelas e a estrutura das mesofases, contribuindo para um melhor entendimento dos cristais líquidos e suas propriedades ópticas.

PREMISSAS E HIPÓTESES

Cada mesofase, seja ela nemática ou colestérica, é sensível a variações de temperatura. À medida que a temperatura se altera gradualmente, as cores de interferência também variam em função desse processo. Essas cores estão relacionadas à retardação, e, em conjunto com um acessório óptico apropriado, podem fornecer um sinal óptico da amostra.

Na literatura, existem trabalhos que analisam o sinal óptico de cristais líquidos por meio de imagens conoscópicas e, em menor quantidade, através de imagens ortoscópicas, ambas obtidas via microscopia óptica de luz polarizada. Nosso foco será no segundo tipo de imagem, pois permite interpretar como a indicatriz óptica de cada mesofase se comporta sobre o plano da platina do microscópio. Acreditamos que essa análise é capaz de fornecer informações sobre a orientação da indicatriz óptica, o que, por sua vez, nos permite entender como as micelas se organizam em uma mesofase nemática ou em camadas semi-nemáticas de uma mesofase colestérica, ambas sob a influência de um campo magnético constante.

1.3 OBJETIVOS

Geral

No presente trabalho, buscamos compreender como a indicatriz óptica de um CLL se comporta sob a platina de um microscópio de luz polarizada. Nosso objetivo é analisar se nas transições de mesofases nemáticas há mudança no sinal óptico e também se é possível determinar, por meio de uma nova metodologia, as transições de fase biaxial e calamítica. Em relação à amostra colestérica, procuramos analisar, sob a perspectiva da cristalografia, uma explicação para as possíveis organizações da indicatriz óptica ao longo de um passo.

Específicos

- Preparar amostras de cristais líquidos liotrópicos;
- Caracterizar as fases nemáticas e colestéricas produzidas;
- Correlacionar a mudança da retardação de varreduras de temperatura com transições de mesofases;
- Analisar a variação da retardação ao longo de passos de amostra colesterizadas;
- Propor uma explicação acerca do arranjo micelar nas mesofases uniaxiais e biaxiais.

1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

No Capítulo 2, iniciamos com a base teórica que fundamenta o desenvolvimento deste trabalho. Nosso foco é estabelecer de forma consistente como a luz interage com a matéria, compreendendo a teoria por trás das indicatrizes ópticas uniaxiais e biaxiais. Além disso, esclareceremos conceitos importantes, como sinal óptico, retardação e cores de interferência, que serão as principais grandezas obtidas experimentalmente.

No Capítulo 3, abordamos toda a metodologia experimental utilizada. Descrevemos detalhadamente como as amostras foram preparadas a partir dos diagramas de fases encontrados na literatura. Além disso, apresentamos a configuração experimental adotada para a realização das medidas, fornecendo informações sobre os equipamentos e acessórios utilizados. Também explicitamos o algoritmo desenvolvido para analisar as varreduras de textura.

Na primeira metade do Capítulo 4, apresentamos toda a análise da evolução da retardação, que está intimamente ligada ao sinal óptico, de uma amostra liotrópica nemática. Na segunda metade do capítulo, além de interpretar o sinal óptico, aprofundamos ainda mais a discussão teórica sobre a organização micelar da amostra liotrópica colestérica.

O último capítulo do texto principal nos mostra as conclusões dessa dissertação, englobando também possíveis ideias que podem dar continuidade aos estudos e análises realizados.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 A INTERAÇÃO COM A LUZ

Provavelmente nos estudos acerca da interação da luz com a matéria temos o trabalho de Maxwell como sendo de grande destaque e importância, através da obra: “Um tratado sobre eletricidade e magnetismo”, em que foi demonstrado as vinte equações que descreviam fenômenos eletromagnéticos [11]. Através de avanços ao longo do tempo, puderam ser sintetizadas em apenas quatro equações fundamentais, conhecidas como as quatro leis de Maxwell, que na forma de equações diferenciais podem ser escritas como:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_0, \quad (2.1a)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0, \quad (2.1b)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (2.1c)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J}, \quad (2.1d)$$

onde, \vec{D} é o vetor deslocamento elétrico, ρ_f é a densidade de carga livre, \vec{B} é a densidade de fluxo magnético, \vec{E} e \vec{H} são os campos elétrico e magnético, respectivamente. Temos também \vec{J}_f como sendo o vetor densidade de corrente livre e, por fim, o tempo é representado como a letra t . Além das quatro equações fundamentais, é também necessário mais duas equações, ambas relacionando a propagação de uma onda eletromagnética com o meio, sendo descritas pelas seguintes equações:

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \quad (2.2a)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M}, \quad (2.2b)$$

das equações 2.2 temos ε_0 como a permissividade elétrica e μ_0 como a permeabilidade magnética, ambas no vácuo. Em um meio qualquer, a permissividade elétrica e permeabilidade magnética são representadas por ε e μ , respectivamente. Por fim, a polarização induzida é simbolizada por \vec{P} e a magnetização pelo vetor \vec{M} .

Todas as relações de uma onda eletromagnética podem ser descritas através desse elegante conjunto de equações. Nas próximas seções iremos, apoiando-se nas equações

supracitadas, estabelecer a base necessária para explicar o comportamento da luz atravessando um meio cristalino. Começaremos descrevendo a interação mais simples, isto é, a luz em um meio isotrópico, e, avançaremos até chegarmos a explicação e a construção das figuras geométricas necessárias para a compreensão da interação da luz em um meio anisotrópico.

2.1.1 Meio isotrópico

Nosso objetivo é determinar como uma onda eletromagnética interage com um meio dielétrico isotrópico. Pelo fato desse meio ser dielétrico, temos que sua densidade de carga livre (ρ_f) e corrente livre (\vec{J}_f) são nulas, além disso, esse meio também não é magnético, logo a magnetização $\vec{M} = 0$. Aplicando o rotacional na equação 2.1c e utilizando-se da relação: $\nabla \times (\nabla \times \vec{A}) = \nabla(\nabla \cdot \vec{A}) - \nabla^2 \vec{A}$ obtemos:

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E}.$$

Como não há densidade de cargas livres, o divergente do campo elétrico é nulo, dessa forma temos que:

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = -\nabla^2 \vec{E},$$

substituindo a terceira equação de Maxwell, equação 2.1c, no primeiro termo e rearranjando a equação:

$$\nabla^2 \vec{E} = -\nabla \times \left(-\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right),$$

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{B}),$$

utilizando a equação 2.2b, lembrando que não há contribuição da magnetização em um cristal líquido, e logo em seguida, com a 4ª relação de Maxwell de 2.1d, obtemos:

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu_0 \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{H}),$$

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \right),$$

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}),$$

por fim, rearranjando a ultima equação em termos de \vec{E} e \vec{P} :

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}, \quad (2.3)$$

onde a constante c é a velocidade da luz no vácuo que é equivalente ao inverso da raiz do produto da permissividade elétrica e permeabilidade magnética, ambas no vácuo ($\varepsilon_0 \mu_0 = 1/c^2$). A equação 2.3 traz informações relevantes de como uma onda eletromagnética interage com um meio isotrópico, que no caso é tratado como um meio dielétrico. O lado esquerdo da equação descreve uma onda de luz no vácuo, enquanto que, do outro lado da equação temos um termo de fonte, ou seja, a interação de um campo elétrico com um meio provoca uma polarização induzida. No caso da óptica linear, essa polarização é diretamente proporcional ao campo elétrico:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}, \quad (2.4)$$

onde χ é uma constante multiplicativa chamada susceptibilidade elétrica, num material dielétrico ela é um escalar, já num material anisotrópico ela é representada por um tensor, como veremos adiante. Também podemos calcular a polarização através da equação 2.2:

$$\begin{aligned} \vec{P} &= \varepsilon \vec{E} - \varepsilon_0 \vec{E}, \\ \vec{P} &= \varepsilon_0 \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} - 1 \right) \vec{E}. \end{aligned}$$

Podemos definir K_e como sendo a razão $\varepsilon/\varepsilon_0$. Dessa forma definimos a constante dielétrica do meio como:

$$K_e = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}. \quad (2.5)$$

Comparando as equações 2.4 e 2.5 relacionamos a constante dielétrica com a susceptibilidade elétrica:

$$K_e = 1 + \chi, \quad (2.6)$$

ou ainda, pela definição de K_e , obtemos a permissividade elétrica de um meio como sendo diretamente proporcional a susceptibilidade elétrica:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + \chi). \quad (2.7)$$

O índice de refração de um meio qualquer é definido através da relação da velocidade que uma onda eletromagnética passa por ele em comparação quando a mesma atravessa o vácuo, dessa forma temos que:

$$n = \frac{c}{v}. \quad (2.8)$$

No vácuo a velocidade de uma onda é a constante $c = 1/\sqrt{\varepsilon_0\mu_0} \approx 2,99 \times 10^8$ m/s, já a velocidade da onda em um meio é dada por $c = 1/\sqrt{\varepsilon\mu}$. Substituindo na equação 2.8, obtemos:

$$n = \frac{\frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}}}{\frac{1}{\sqrt{\varepsilon\mu}}} = \sqrt{\frac{\varepsilon\mu}{\varepsilon_0\mu_0}} = \sqrt{K_e K_M}, \quad (2.9)$$

onde K_M é o equivalente magnético de K_e , chamada de permeabilidade magnética relativa. Considerando que o meio, além de isotrópico e linear, seja não magnético, então $K_M \approx 1$. O índice de refração nesse meio, sob incidência de luz, é dado por:

$$n = \sqrt{K_e} = \sqrt{1 + \chi}. \quad (2.10)$$

Reescrevendo o índice de refração em termos da permissividade elétrica, equação 2.5, temos:

$$n^2 = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}. \quad (2.11)$$

As equações desta seção descrevem a óptica de um meio isotrópico, que é considerado como sendo um meio dielétrico. Embora tais equações não sejam iguais para o caso de cristais líquidos, uma vez que os mesmos apresentam anisotropia óptica, essas equações servem como base fundamental para compreendermos a próxima seção.

2.1.2 Meio anisotrópico

Diferentemente do caso do meio isotrópico em que a polarização era diretamente proporcional ao campo elétrico, no caso do meio anisotrópico, a susceptibilidade elétrica é um tensor de segunda ordem e, a equação 2.4 fica:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \overleftrightarrow{\chi} \vec{E}. \quad (2.12)$$

Podemos representar matricialmente a equação 2.12 da seguinte forma:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \cdot \begin{bmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & \chi_{xz} \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & \chi_{yz} \\ \chi_{zx} & \chi_{zy} & \chi_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}. \quad (2.13)$$

Para cristais comuns, não absorventes, o tensor $\overleftrightarrow{\chi}$ apresenta simetria, dessa forma, sempre haverá um conjunto de eixos coordenados no qual a representação matricial desse tensor se reduza a uma simples matriz diagonal [12], tendo a seguinte forma:

$$\overleftrightarrow{\chi} = \begin{bmatrix} \chi_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{zz} \end{bmatrix}. \quad (2.14)$$

O conjunto de eixos que possibilita a equação acima recebe a nomenclatura de eixos principais, mais à frente eles serão retomados para a discussão. Por causa dessa nomenclatura, cada χ_{ii} da matriz acima é chamado de susceptibilidade principal. Utilizando a equação 2.14 em 2.12 obtemos o conjunto de equações que descreve a polarização nos três eixos:

$$\begin{aligned} P_x &= \varepsilon_0 \chi_{xx} E_x, \\ P_y &= \varepsilon_0 \chi_{yy} E_y, \\ P_z &= \varepsilon_0 \chi_{zz} E_z. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Transpondo o caso isotrópico para o anisotrópico, temos que a constante dielétrica da equação 2.5 se torna:

$$\begin{aligned} K_{xx} &= 1 + \chi_{xx}, \\ K_{yy} &= 1 + \chi_{yy}, \\ K_{zz} &= 1 + \chi_{zz}, \end{aligned} \quad (2.16)$$

onde cada K_{ii} corresponde a uma constante dielétrica principal. O equivalente da permissividade elétrica da equação 2.7 é o tensor dielétrico:

$$\overleftrightarrow{\varepsilon} = \varepsilon_0(1 + \overleftrightarrow{\chi}). \quad (2.17)$$

O índice de refração, como pôde ser visto na equação 2.11, é proporcional à raiz da razão da permissividade elétrica do meio com a permissividade do vácuo para um meio isotrópico. Para o caso anisotrópico adotando ainda os eixos principais, uma componente qualquer do tensor dielétrico será relacionada com o índice de refração da seguinte forma:

$$n_{ij}^2 = \frac{\varepsilon_{ij}}{\varepsilon_0}, \quad (2.18)$$

da equação do deslocamento elétrico, equação 2.2, utilizando as equações 2.12 e 2.17 obtemos:

$$\begin{aligned}
\vec{D} &= \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}; \\
&= \varepsilon_0 \vec{E} + \varepsilon_0 \overleftarrow{\chi} \vec{E}; \\
&= \varepsilon_0 (1 + \overleftarrow{\chi}) \vec{E}; \\
&= \overleftarrow{\varepsilon} \vec{E}.
\end{aligned}$$

Reescrevendo as componentes da equação acima na notação de Einstein:

$$D_i = \sum_j \varepsilon_{ij} E_j. \quad (2.19)$$

A densidade de energia elétrica u_e para um meio anisotrópico, homogêneo, não absorvedor e não magnético equivale a metade do produto escalar do campo e deslocamento elétrico [2, 7, 13]. Com a equação 2.19 obtemos tal energia na seguinte forma:

$$u_e = \frac{1}{2} \sum_{i,j} E_i \varepsilon_{ij} E_j, \quad (2.20)$$

utilizando a equação 2.18 em 2.20 obtemos:

$$u_e = \frac{\varepsilon_0}{2} \sum_{i,j} n_{ij}^2 E_i E_j, \quad (2.21)$$

como só há três valores para o tensor dielétrico quando usado os eixos principais, lembrando que o mesmo é diagonal, podemos utilizar a seguinte notação para um índice qualquer:

$$n_i = \sum_j n_{ij} \delta_{ij}, \quad (2.22)$$

logo, com a equação acima, a densidade de energia elétrica fica descrita somente em termos das 3 coordenadas principais:

$$u_e = \frac{\varepsilon_0}{2} (n_x^2 E_x^2 + n_y^2 E_y^2 + n_z^2 E_z^2). \quad (2.23)$$

Utilizando a equação 2.18 em cada índice de refração temos:

$$u_e = \frac{\varepsilon_0}{2} \left[\left(\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_0} \right)^2 E_x^2 + \left(\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_0} \right)^2 E_y^2 + \left(\frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_0} \right)^2 E_z^2 \right], \quad (2.24)$$

rearranjando a equação acima, notando que o deslocamento elétrico pode ser escrito como na equação 2.19, obtemos:

$$2\varepsilon_0 u_e = \frac{D_x^2}{n_x^2} + \frac{D_y^2}{n_y^2} + \frac{D_z^2}{n_z^2}. \quad (2.25)$$

Essa equação se assemelha à de um elipsoide. De fato, podemos obter a equação dessa quádrlica tomando uma superfície cuja a densidade de energia elétrica seja constante. Para fazer isso, basta associarmos um vetor posição $\vec{r} = \vec{D}/\sqrt{2\varepsilon_0\mu_0}$ à equação 2.25:

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1. \quad (2.26)$$

A Equação 2.26 descreve um elipsoide cujos semi-eixos são equivalentes a três valores de índices de refração. A Figura 2.1 representa esse elipsoide que é conhecido como indicatriz óptica.

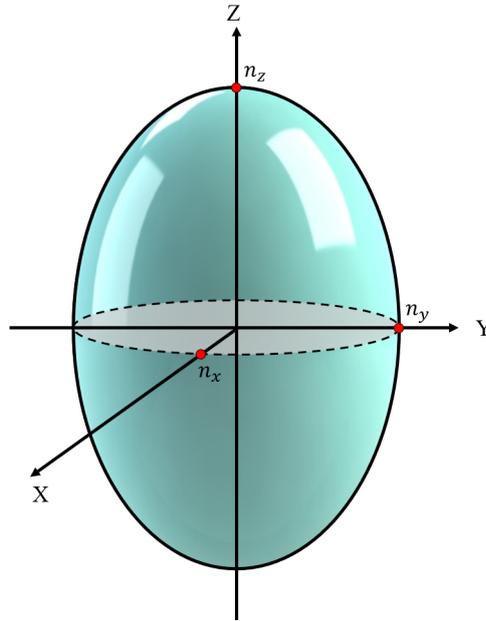


Figura 2.1 – Representação da indicatriz óptica de um cristal anisotrópico, seu volume é delimitado pelos índices de refração n_x , n_y e n_z , paralelos aos eixos X, Y e Z, respectivamente.

Fonte: Adaptado de [7].

Na Figura 2.1 temos que, cada semi-eixo equivale a um dos três índices de refração. A indicatriz óptica é geral para qualquer cristal. Escrever seus semi-eixos em termos dos índices de refração pode ser útil, pois, tal parâmetro é razoavelmente simples de ser obtido experimentalmente e, carrega a informação de como uma onda eletromagnética se propaga no meio cristalino. Na próxima seção discutiremos mais especificamente como são as indicatrizes que representam as mesofases nemáticas liotrópicas uniaxiais e biaxial.

2.2 INDICATRIZ ÓPTICA

A indicatriz óptica apresenta três possibilidades para os índices, sendo que cada uma delas envolve algum nível de anisotropia. No caso em que $n_x = n_y = n_z$, a Figura 2.1 representa uma esfera, caracterizando um cristal isotrópico. A segunda possibilidade ocorre quando apenas um dos índices difere dos demais, por exemplo, se $n_x = n_y \neq n_z$. Nesse caso, temos uma elipsoide de revolução que, no plano “XY”, assume a forma de um círculo. Os cristais com essa característica são chamados de uniaxiais. Por fim, quando $n_x \neq n_y \neq n_z$ a seção em qualquer plano é elíptica, e o cristal é denominado biaxial. A tabela abaixo resume os principais parâmetros físicos de cada nível de anisotropia, incluindo o tensor $\overleftrightarrow{\chi}$, o índice de refração e a birrefringência. Esta última será abordada com mais detalhes na próxima seção.

Tabela 2.1 – Características das grandezas físicas em diferentes tipos de cristais.

Tipo de cristal	Tensor $\overleftrightarrow{\chi}$	Índice de refração	Birrefringência
Isotrópico	$\overleftrightarrow{\chi} = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix}$	$n = \sqrt{1 + a}$	$\Delta n = 0$
Uniaxial	$\overleftrightarrow{\chi} = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{bmatrix}$	$n_x = \sqrt{1 + a}$ $n_z = \sqrt{1 + b}$	$\Delta n = n_x - n_z$
Biaxial	$\overleftrightarrow{\chi} = \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix}$	$n_x = \sqrt{1 + a}$ $n_y = \sqrt{1 + b}$ $n_z = \sqrt{1 + c}$	$\Delta n_{xy} = n_x - n_y$ $\Delta n_{xz} = n_x - n_z$ $\Delta n_{yz} = n_y - n_z$

Fonte: Adaptado de [12].

Um importante parâmetro relacionado aos índices de refração é o sinal óptico de um cristal. No caso de um cristal uniaxial, se $n_x = n_y > n_z$, o cristal é considerado como tendo um sinal óptico negativo. Por outro lado, se $n_x = n_y < n_z$, temos um cristal uniaxial positivo. No caso de cristais biaxiais, seguimos uma convenção em que o maior índice de refração está relacionado ao eixo “Z”, enquanto o menor índice está paralelo ao eixo “X”. Assim, os índices obedecem à desigualdade $n_x < n_y < n_z$. Podemos determinar o sinal óptico desse cristal analisando os valores relativos entre esses índices. Se n_y estiver mais próximo de n_x (n_z), temos um sinal óptico positivo ou negativo, respectivamente.

2.2.1 Cristais uniaxiais

Quando um raio de luz incide em um cristal anisotrópico, ele é refratado e dá origem a dois raios que vibram perpendicularmente entre si. Conforme discutido anteriormente, devido à anisotropia óptica do cristal, os raios experimentam diferentes índices de refração e, como resultado, viajam em velocidades distintas. Esse fenômeno é conhecido como

O raio da seção equatorial corresponde ao índice ordinário. Por outro lado, o índice extraordinário está representado na seção principal do plano “XZ” da indicatriz. Ambos os índices podem ser visualizados a partir da origem “O”.

Como exemplo prático, podemos considerar um raio de luz que atravessa a indicatriz na direção “OR” da Figura 2.2. Nesse momento, o raio sofre a dupla refração, conforme discutido anteriormente. O raio extraordinário vibra na seção principal, mais especificamente no plano “OBRC”, e o seu índice de refração será denotado por n'_e na direção “OE”. Por outro lado, o raio ordinário vibra na seção equatorial, com o índice de refração n_o e na direção “OA”.

Pela construção geométrica da figura, podemos observar que o módulo do raio ordinário é sempre igual a n_o , enquanto o índice extraordinário varia de acordo com o ângulo relativo entre o raio de luz e o eixo óptico. Se eles forem paralelos, como mencionado anteriormente, temos $n'_e = n_o$, o que corresponde ao caso de um material isotrópico. Por outro lado, quando o raio se propaga perpendicularmente ao eixo óptico, temos o valor máximo $n'_e = n_e$ [2, 7, 13, 14].

Por fim, no caso do cristal uniaxial negativo, o índice extraordinário é menor que o índice ordinário, como ilustrado na Figura 2.3. Dessa forma, a representação geométrica desse cristal é um elipsoide de revolução oblato.

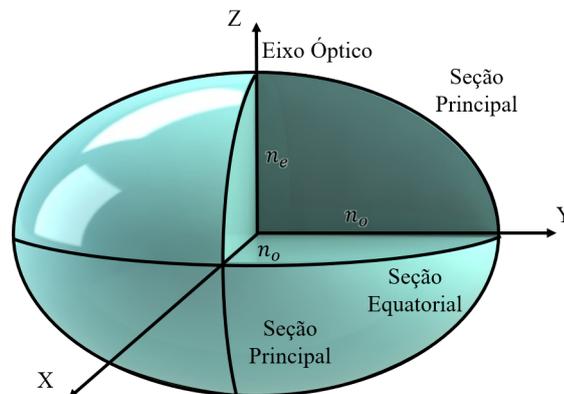


Figura 2.3 – Representação da indicatriz óptica de um cristal uniaxial negativo. Ao longo do eixo Z temos o eixo óptico e o índice de refração n_e , o índice n_o concentra-se na seção equatorial no plano XY.

Fonte: Adaptado de [7].

Tal como a fase uniaxial positiva discutida anteriormente, um raio de luz polarizada incidindo em uma fase uniaxial negativa sofre dupla refração, vibrando nas seções principal e equatorial, denominados raios extraordinário e ordinário, respectivamente.

De maneira geral, para um raio que se propaga em um ângulo ϕ em relação ao eixo óptico da indicatriz uniaxial, podemos determinar o índice de refração que a componente que vibra na seção principal sofre por meio da seguinte equação [2, 7, 13, 14]:

$$n'_e = \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e^2 \cos^2 \phi + n_o^2 \sin^2 \phi}}. \quad (2.27)$$

Da equação 2.27 podemos observar diretamente os dois casos extremos: quando $\phi = 0$ então $n'_e = n_o$; quando $\phi = \pi/2$ então $n'_e = n_e$. Retornando novamente aos casos no qual o raio incidente se propaga em uma direção paralela e perpendicular à indicatriz.

2.2.2 Cristais biaxiais

Na cristalografia, um sistema cristalino ortorrômbico é definido como biaxial e possui a característica de ter três índices de refração distintos [14]. A representação visual de uma figura com simetria ortorrômbica assemelha-se a um paralelepípedo, onde cada lado possui um comprimento diferente. Associamos as larguras desses lados com os eixos principais da indicatriz óptica. A indicatriz é então representada por um elipsoide de três eixos, “X”, “Y” e “Z”, como pode ser observado na Figura 2.4.

Os índices de refração principais desse tipo de cristal são denotados por n_x , n_y e n_z , correspondendo aos semi-eixos “OX”, “OY” e “OZ” da indicatriz, respectivamente. O índice n_x é chamado de índice mínimo, o índice intermediário é n_y , enquanto o índice n_z representa o índice máximo¹ [14].

Assim como nos cristais uniaxiais, existem dois tipos de sinais para um cristal biaxial. Quando o índice intermediário n_y se aproxima do mínimo n_x , o sinal óptico é positivo, e a indicatriz toma a forma de um elipsoide de revolução alongado na direção dos polos. Já quando o índice intermediário se aproxima do máximo n_z , temos o cristal biaxial negativo, com a forma de um elipsoide alongado na direção do eixo “X” [14]. A Figura 2.4 mostra a representação da indicatriz óptica de um cristal biaxial, incluindo os sinais, os eixos ópticos, a seção circular e os índices de refração principais.

¹ Neste trabalho, utilizaremos a nomenclatura $n_x \equiv n_1$, $n_y \equiv n_2$ e $n_z \equiv n_3$, pois essa é a terminologia mais comumente utilizada em estudos relacionados a medições de índices de refração em cristais líquidos liotrópicos.

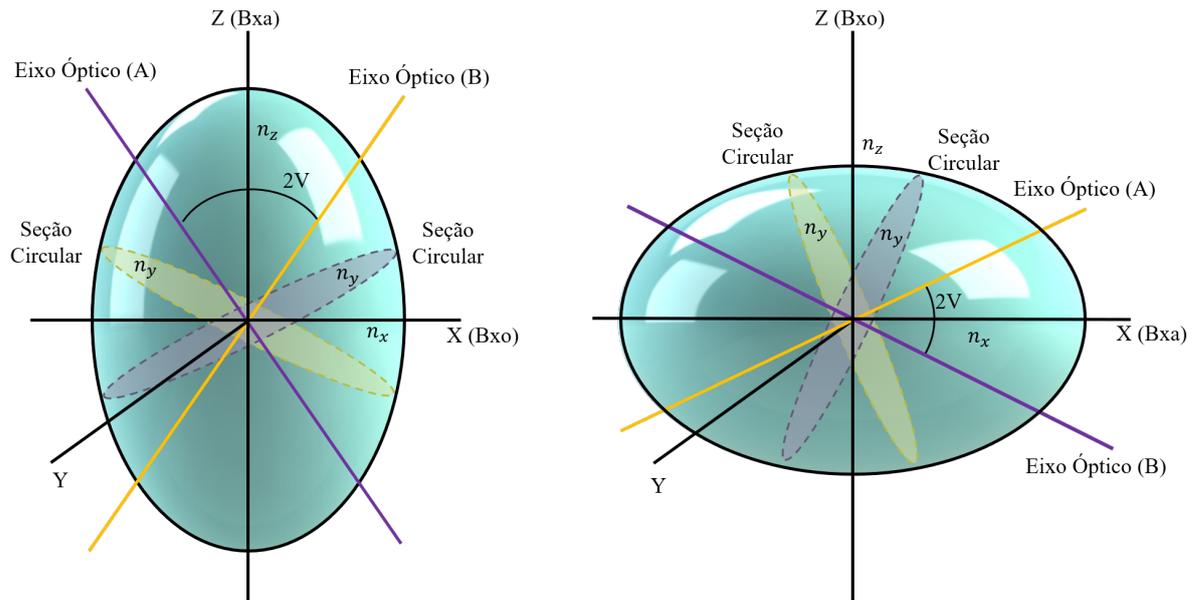


Figura 2.4 – Representação da indicatriz óptica de um cristal biaxial positivo e negativo, respectivamente. As linhas amarela e roxa indicam os diferentes eixos ópticos que são ortogonais às suas respectivas seções circulares.

Fonte: Adaptado de [7].

Na Figura 2.4, podemos observar a seção circular da indicatriz biaxial, representada pela região tracejada roxa e amarela, que atravessa o eixo “Y”. Todos os raios nessa seção possuem o valor de n_y . Dessa forma, podemos relacionar o valor do índice intermediário à posição das seções circulares e, a partir disso, constatar a diferença entre os sinais ópticos positivo e negativo.

Nesse tipo de cristal, existem duas direções em que, ao atravessar a luz, o cristal apresenta características isotrópicas. Essas direções específicas são paralelas ao eixo óptico, que é perpendicular às seções circulares. O ângulo óptico ($2V$) é definido como o ângulo agudo entre os eixos ópticos. Na Figura 2.4, podemos observar que, no caso do cristal biaxial positivo, o ângulo $2V$ é dividido ao meio pelo eixo “Z” da indicatriz, enquanto no caso do cristal negativo, o ângulo $2V$ é dividido pelo eixo “X”. Em ambos os casos, o eixo que divide o ângulo óptico é chamado de bissetriz aguda (Bxa), enquanto o eixo perpendicular a ele é chamado de bissetriz obtusa (Bxo). Por fim, o eixo “Y” é perpendicular ao plano que contém os eixos ópticos, conhecido como plano óptico, e é chamado de normal óptica.

2.3 SINAL ÓPTICO

Os acessórios ópticos desempenham um papel crucial na cristalografia. Entre os vários tipos de acessórios ópticos, existem três que são amplamente utilizados em diversas

tarefas. São eles: cunha de quartzo, placa de gipso e placa de mica. A cunha de quartzo é cortada em um ângulo agudo, enquanto as placas de gipso e mica são pedaços de cristal com espessura fixa. Ambos os acessórios modificam as características ópticas, como a retardação, de uma onda ao atravessá-los.

Cada um desses acessórios é fabricado de tal forma que existe uma direção preferencial na qual a luz se propaga mais rapidamente, e outra direção perpendicular na qual a luz se propaga mais lentamente. Portanto, no acessório, há uma direção rápida com um índice de refração relativamente baixo e uma direção lenta com um índice de refração relativamente alto. Neste trabalho, será utilizada uma placa de gipso acoplada à platina do MOLP para a análise do sinal óptico das mesofases nemáticas e colestéricas.

A placa de gipso é feita a partir do gipso transparente, ou selenita. Esse material é desgastado ou partido até atingir uma espessura específica [14]. Essa espessura é obtida quando, sob a incidência de luz, são observadas cores de interferência da primeira ordem, especificamente uma cor vermelho-carmesim. Essa ordem é denotada como 1λ ou simplesmente λ , e corresponde a aproximadamente 560 nanômetros. Comumente, a placa de gipso é chamada de placa- λ , em referência à ordem das cores de interferência. A partir daqui, adotaremos essa nomenclatura.

O principal uso da placa- λ é para a determinação do sinal em cristais ou figuras de interferência [14], sendo indicada para aqueles que apresentam baixa birrefringência ou pouca espessura. Ambos os casos se aplicam ao estudo de cristais líquidos liotrópicos, nos quais a birrefringência é da ordem de 10^{-3} , e também podemos alterar a espessura do porta-amostras, como será discutido mais adiante na metodologia experimental. Para determinar o sinal, devemos comparar a direção rápida do cristal com a direção da placa. Se elas forem paralelas, a cor original da placa será deslocada para cima da carta de Michel-Lévy. Se forem perpendiculares, a cor original será deslocada para baixo [14].

Antes de prosseguirmos com a discussão sobre o significado de “subir na escala” ou “decrecer na escala”, é importante detalharmos o conceito do fenômeno de retardação, que está intimamente relacionado à dupla refração. Na próxima seção, obteremos a equação que descreve a retardação em termos dos parâmetros experimentais que utilizamos. Além disso, essa seção servirá como base para a análise dos resultados apresentados nessa dissertação.

2.3.1 Retardação

Quando uma luz polarizada incide em um cristal anisotrópico, ocorre o fenômeno da dupla refração, no qual o feixe de luz se divide em duas frentes, experimentando índices de refração distintos [16]. Na Figura 2.5, representada pela cor alaranjada, a onda polarizada incide em um cristal de espessura “ d ” no ponto “ O ”. Dentro do cristal anisotrópico, ocorre

a dupla refração, em que uma componente da onda atravessa o cristal com o índice “ n ” (representada pela cor azul), enquanto a outra componente (verde), atravessa o cristal com o índice “ N ”, sendo que $N > n$.

A velocidade de cada raio durante a ocorrência da dupla refração em um cristal depende dos índices de refração do meio. Como existem dois índices distintos, haverá duas velocidades diferentes. Chamaremos de “ t_n ” e “ t_N ” os tempos que a onda eletromagnética leva para percorrer toda a espessura do cristal, experimentando os índices de refração “ n ” e “ N ”, respectivamente.

Como mostrado na equação 2.8, a velocidade da onda eletromagnética é inversamente proporcional ao índice de refração. Portanto, a componente azul viajará com uma velocidade maior do que a componente verde. No momento em que a onda verde termina de atravessar o cristal no ponto “ O_1 ”, a onda azul já estará localizada a uma distância adicional “ d^* ” no ponto “ O_2 ”. A seguir, discorreremos sobre a retardação, que é a grandeza física que relaciona o caso ilustrado pela Figura 2.5.

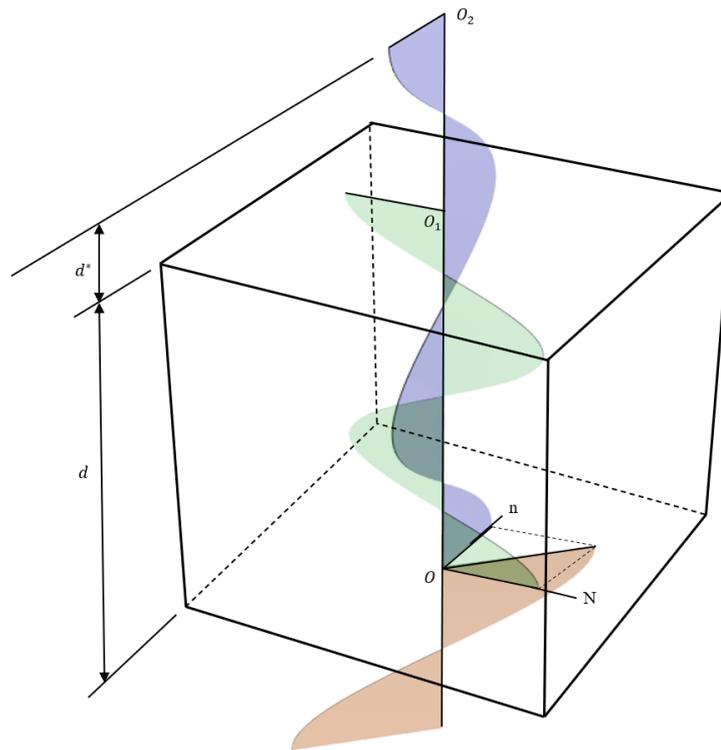


Figura 2.5 – Representação de uma onda eletromagnética polarizada atravessando um cristal de espessura “ d ”, sofrendo dupla-refração. Ao sofrer a dupla-refração no ponto O é originada a onda verde e roxa que percorrem a distância d e d' , respectivamente, num intervalo de tempo t .

Fonte: Adaptado de [16].

O raio lento demora mais tempo para atravessar o cristal de espessura “ d ”. A distância “ d^* ” indica a distância que o raio rápido se deslocou a mais de “ d ”. Podemos obter a distância extra que o raio rápido viaja no ar enquanto que o raio lento ainda não cruzou o cristal através da relação simples: $\Delta S = v\Delta t$. No caso da Figura 2.5, obtemos:

$$d^* = v (t_N - t_n), \quad (2.28)$$

onde, a diferença $(t_N - t_n)$ é exatamente o tempo em que o raio rápido “vagou” pelo ar. A distância extra em que a onda se deslocou é denominada retardação, assumiremos $d^* \equiv R$. Além disso, como estamos tratando de uma onda eletromagnética, a velocidade da mesma é a da luz “ c ”². Substituindo essas equivalências na equação 2.28 temos:

$$R = c (t_N - t_n). \quad (2.29)$$

Novamente, recorrendo a equação básica do movimento podemos escrever a velocidade dos dois raios refratados dentro do cristal como sendo:

$$v_n = \frac{d}{t_n} \quad e, \quad v_N = \frac{d}{t_N}, \quad (2.30)$$

utilizando a equação 2.30 em 2.29 obtemos:

$$\begin{aligned} R &= c \left(\frac{d}{v_N} - \frac{d}{v_n} \right) ou, \\ R &= d \left(\frac{c}{v_N} - \frac{c}{v_n} \right), \end{aligned}$$

utilizando a equação 2.8, podemos relacionar as frações diretamente com os índices de refração do meio. A retardação fica então:

$$R = d (N - n). \quad (2.31)$$

Caso fossemos analisar a equivalência dos índices “ N ” e “ n ” em termos da figura da indicatriz óptica uniaxial teríamos: $N \equiv n_e$ e $n \equiv n_o$ para um cristal opticamente positivo e o contrário ($n \equiv n_e$ e $N \equiv n_o$) para o sinal negativo. No caso biaxial, os índices de refração deveriam obedecer a inequação $n_1 < n_2 < n_3$, dessa forma, seria impossível $n \equiv n_3$ e $N \equiv n_1$. De uma forma geral, o módulo da diferença dos índices de refração descreve

² Tomaremos $c = 2,998.10^8$ m/s que é a velocidade da luz no vácuo, embora o meio de fato seja o ar, seu índice de refração será muito próximo ao vácuo, de forma que a diferença significativa no módulo da velocidade da onda eletromagnética se dá ao atravessar o cristal.

a birrefringência de um cristal. Dessa forma, a equação 2.31 terá seu uso neste trabalho quando descrevermos-a em termos da birrefringência, resultando assim em:

$$R = |\Delta n| d, \quad (2.32)$$

onde Δn é a birrefringência do cristal líquido e “d” será a espessura da célula utilizada no microscópio de luz polarizada. Como foi visto anteriormente, o acessório placa- λ é um aparelho que altera as cores de interferência observadas no microscópio em uma ordem. Matematicamente, temos a retardação total vista pela ocular como sendo:

$$R = |R_{amostra} \pm R_{placa-\lambda}|, \quad (2.33)$$

onde $R_{amostra}$ é a retardação da amostra, descrita pela equação 2.32, para a placa- λ temos sua retardação dada por $R_{placa-\lambda} \approx 530nm$. A interpretação do sinal da equação 2.33 se deve ao alinhamento dos raios lentos do cristal e da placa. Caso eles estejam em paralelo, o sinal é positivo e as cores de interferência, e conseqüentemente a retardação, aumentam. Caso os raios estejam perpendiculares, ou em outras palavras, que o raio lento da placa esteja paralelo com o raio rápido do cristal, então as retardações se subtraem e o que é visto é um decréscimo na retardação [14, 16–18].

2.3.2 Cores de interferência

Quando inserimos uma placa ou fragmento de um cristal anisotrópico em um microscópio petrográfico³, observamos cores de interferência. Essas cores dependem principalmente dos seguintes parâmetros: orientação do fragmento em relação ao microscópio, espessura da amostra e birrefringência do cristal [14]. As cores de interferência são formadas devido à retardação que surge do fenômeno de dupla refração no cristal. Além disso, ao girar a platina completa, observamos uma variação de intensidade que oscila entre um valor máximo e mínimo a cada ângulo reto.

Para compreender melhor o conceito das cores de interferência, vamos tomar como exemplo uma cunha de quartzo uniaxial e opticamente positiva sob a incidência de uma luz monocromática de sódio (que produz uma cor amarelada em 580 nanômetros). A retardação da onda é descrita pela equação 2.31. Além disso, podemos definir a retardação em termos de quantos comprimentos de onda da luz de sódio percorreram a distância extra, ou seja:

³ Na nossa pesquisa, o microscópio de luz polarizada possui a mesma configuração de polarizador e analisador que o microscópio petrográfico, diferenciando-se apenas na ampliação. Enquanto o primeiro é utilizado com uma ampliação de cerca de 5 vezes, o petrográfico, que é mais utilizado no estudo de minerais, pode atingir uma ampliação de até 400 vezes.

$$R = d (n_e - n_o) = p \lambda, \quad (2.34)$$

onde da equação acima, “ λ ” é o comprimento de onda, no caso do exemplo, $\lambda = 580 \text{ nm}$, e “ p ” é uma constante multiplicativa. Supondo um valor medido de retardação de $883,5 \text{ nm}$ então temos o número $p = 3/2$, isso indica que a distância extra, também chamada de diferença de percurso, que o raio rápido se deslocou no ar (veja Figura 2.5) equivaleu a $1,5$ comprimento de onda da fonte de luz monocromática de sódio.

Ao inserir a cunha em um microscópio de luz monocromática que contém um polarizador e um analisador cruzados, é possível observar os padrões mostrados na Figura 2.6. Na figura, começando pelo ponto “A”, a dimensão da cunha não causa diferença no caminho óptico, resultando na ausência de luz devido à configuração do polarizador e do analisador. Conforme percorremos a cunha, sua dimensão produz uma diferença de caminho cada vez maior, até atingir o valor máximo no ponto “B”, onde a retardação é equivalente à metade do comprimento de onda da fonte de luz monocromática. Nessa região, há um máximo de luz transmitida. Da Equação 2.34, observamos que o máximo ocorre quando “ p ” assume valores fracionários: $p = 1/2, 3/2, 5/2, \dots$ [14].

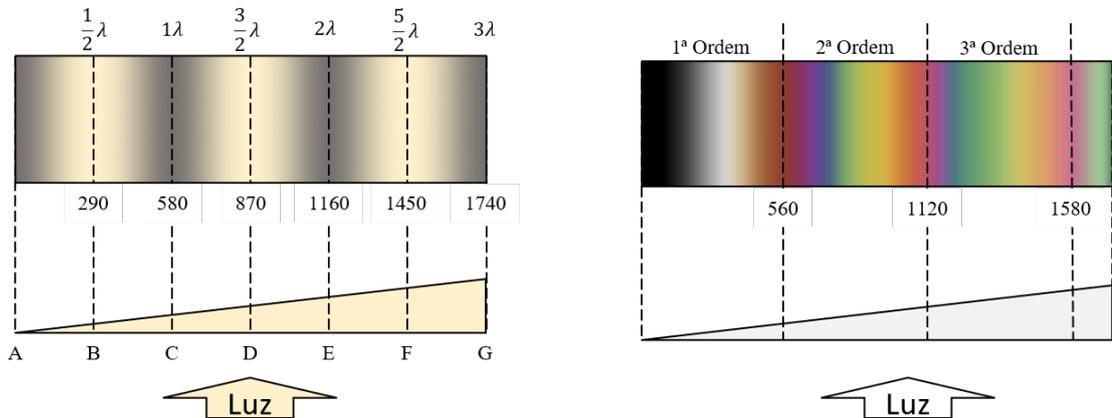


Figura 2.6 – Vista em plano (acima) e perfil (abaixo) da cunha de quartzo sob a incidência de uma luz monocromática amarela com $\lambda = 580 \text{ nm}$ e uma fonte de luz branca, respectivamente.

Fonte: Adaptado de [14].

No entanto, após o valor máximo, a intensidade da luz começa a diminuir novamente até atingir um valor mínimo quando a diferença do caminho óptico se torna igual ao comprimento de onda da luz monocromática. Novamente, de acordo com a equação 2.34, o mínimo ocorre quando “ p ” assume valores inteiros: $p = 1, 2, 3, \dots$ [14].

Quando substituimos a luz monocromática pela luz branca, a inserção da cunha de quartzo com a mesma configuração produz uma variedade de cores, como indicado na Figura 2.6. Essas cores são conhecidas como cores de Newton, devido à semelhança

com as cores presentes em bolhas de sabão ou óleo sobre a água, que foram descritas por Newton [14].

As cores produzidas na Figura 2.6 estão divididas em ordens. Na primeira ordem, temos um padrão único: preto, cinza, branco, amarelo e vermelho. A cor preta ocorre quando não há retardação, enquanto a cor branca é resultado da máxima intensidade causada pela mistura de todas as outras cores. Em seguida, a coloração amarela e avermelhada surge devido à subtração parcial ou total de certas cores constituintes da cor branca. Cada ordem subsequente apresenta um padrão cíclico de cores: vermelho, azul, verde, amarelo e vermelho novamente. Assim, a cor vermelha separa cada ordem na escala de cores de Newton, e quanto maior a ordem, mais difícil é distinguir a separação entre as cores [14].

A análise da cunha de quartzo é útil para explicar, de maneira simplificada, as diversas cores de interferência produzidas ao variar a diferença de caminho óptico em um cristal anisotrópico. No contexto deste trabalho, utilizaremos a carta de cores de interferência de Michel-Lévy para analisar o comportamento da retardação em função da temperatura.

No microscópio de luz polarizada, a mudança na retardação resulta em uma alteração das cores de interferência da luz transmitida pelo meio anisotrópico. A partir da equação 2.32, podemos descrever a espessura “ d ” de um cristal em termos da retardação da seguinte forma:

$$d = \frac{1}{(N - n)} R, \quad (2.35)$$

que representa uma equação de uma reta que parte da origem e tem uma inclinação igual a $1/(N - n)$. Nessa reta, o eixo das abscissas representa os valores da retardação, enquanto o eixo das ordenadas representa a espessura do cristal. Ao variar a birrefringência de acordo com a equação 2.35, obtemos um conjunto de retas que, juntamente com um conjunto de cores de interferência, produz a chamada carta de cores de Michel-Lévy, ilustrada na Figura 2.7.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Diferentemente do campo da física teórica, na física experimental devemos ter um cuidado extra para garantirmos uma reprodutibilidade em qualquer avanço que queiramos relatar. Neste capítulo será abordada toda a metodologia experimental utilizada, isso inclui a preparação das amostras; as técnicas experimentais, indo desde a preparação do arranjo até a metodologia adotada para aferição das medidas; e; será apresentado um algoritmo que desenvolvemos para analisar as amostras nemáticas que constituem a primeira metade dos resultados experimentais.

3.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRA

Neste trabalho, confeccionamos duas amostras de cristais líquidos liotrópicos. A primeira amostra, chamada Amostra 1, contém mesofases nemáticas. A segunda amostra, denominada Amostra 2, apresenta mesofases colestéricas.

As amostras nemáticas foram feitas através do conhecido diagrama de Yu-Saupe [9], Figura 3.1. O diagrama expressa diferentes mesofases nemáticas em função da concentração mássica de Laurato de Potássio (KL) ou Deutério (D_2O), enquanto que a concentração de Decanol (DeOH) é mantida constante a 6,24%. Podemos observar do diagrama que, além das mesofases nemáticas, em baixas e altas temperaturas ocorrem, respectivamente, o aparecimento da mesofase isotrópica reentrante¹ e isotrópica.

Um dos objetivos deste trabalho foi analisar a correlação entre as texturas de diferentes fases nemáticas e a carta de cores de Michel-Lévy. Essa análise foi realizada em amostras que apresentavam a sequência de mesofase $N_D - N_B - N_C$. Nesse aspecto, a Amostra 1 foi preparada seguindo uma linha do diagrama de fase de Yu-Saupe. A região em que a amostra foi preparada pode ser visualizada na Figura 3.1. Esse diagrama é amplamente utilizado na análise de transições de mesofases, sendo referência em uma vasta quantidade de artigos científicos [3, 9, 20–23].

¹ A fase isotrópica reentrante é uma variação específica da fase isotrópica que ocorre em temperaturas baixas.

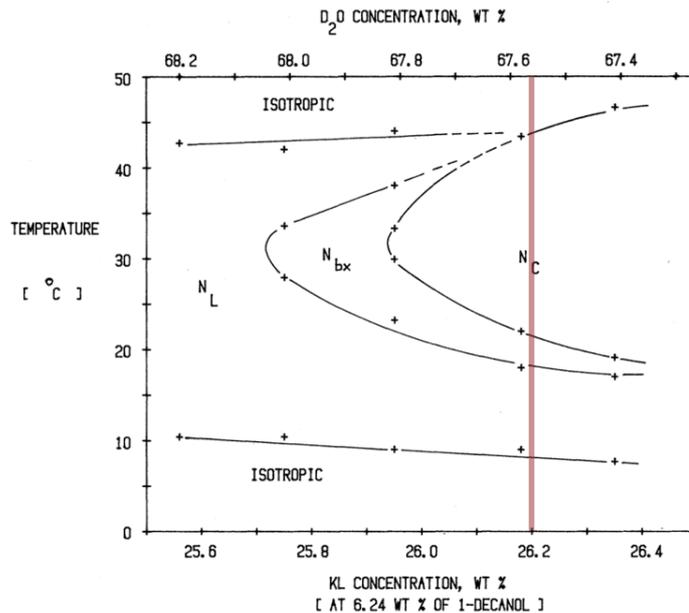


Figura 3.1 – Diagrama de fases da mistura ternária KL – DeOH – D₂O elaborado por Yu e Saupe. A linha vermelha indica as mesofases nemáticas obtidas pela Amostra 1.

Fonte: Adaptado de [9].

Para a amostra colestérica, utilizamos o diagrama de Melnik-Saupe [24]. Essa amostra foi preparada seguindo uma linha do diagrama que está em destaque na Figura 3.2, essa linha prevê as mesmas transições uniaxiais e biaxiais da Amostra 1, porém, dessa vez, a sequência de fases nemáticas estão colestericizadas pelo agente quiral, sulfato de brucina (BS). Para obter maiores detalhes, como a quantidade exata dos reagentes utilizados e as mesofases obtidas em cada amostra, consulte a Tabela 3.1.

Como pontuado por Galerne [25], alguns parâmetros experimentais podem levar a resultados ligeiramente diferentes daqueles previstos na literatura. No nosso caso, o método utilizado para a confecção do Laurato de Potássio, a possível presença de agentes contaminantes, a evaporação natural dos reagentes (D₂O e DeOH) ou erros durante a pesagem da amostra, causaram uma leve discordância do que é previsto no diagrama de Melnik (Figura 3.2) quando comparamos com a sua amostra correspondente da Tabela 3.1. É importante ressaltar que essas discordâncias são comuns e esperadas na parte experimental da física, desde que sejam adequadamente controladas e compreendidas. Além disso, nosso foco principal está nas informações fornecidas pelas mesofases liotrópicas, como retardação, sinal óptico e configuração micelar. Portanto, pequenas flutuações nas temperaturas de transição das mesofases não comprometerão os resultados analisados.

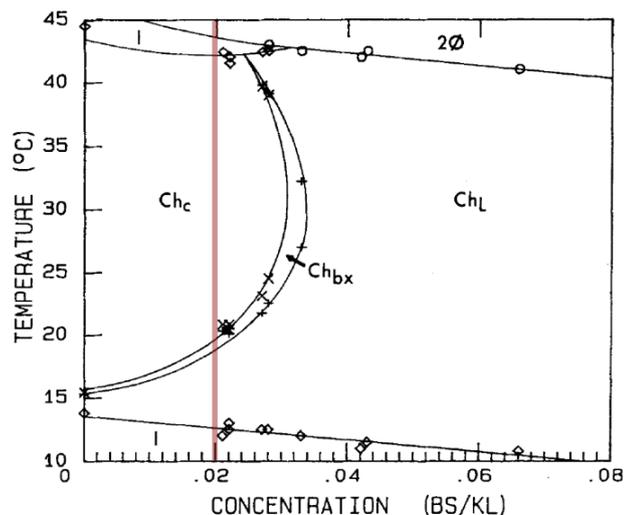


Figura 3.2 – Diagrama de fases da mistura KL – DeOH – D₂O com dopagem do agente quiral, elaborado por Melnik e Saupe. A linha vermelha indica as mesofases colestéricas obtidas pela Amostra 2.

Fonte: Adaptado de [24].

Tabela 3.1 – Composição relativa dos constituintes, expressa em percentual mássico, das amostras liotrópicas preparadas.

Amostra	Composição	Massa(%)	Sequência de fases
1	KL	26, 20	I → N _D → N _B → N _C
	DeOH	6, 24	
	D ₂ O	67, 56	
2	KL	27, 01	I → Ch _D → Ch _B → N _C
	DeOH	5, 56	
	D ₂ O	66, 44	
	BS	0, 99	

Fonte: Autor.

O Laurato de Potássio (KL) foi sintetizado em laboratório, seguindo a metodologia descrita por Santoro [26], no apêndice B de seu trabalho. O reagente sulfato de brucina (BS), que provoca a quiralidade da amostra e também os dois solventes, óxido de deutério (D₂O) e decanol (DeOH) foram adquiridos pela empresa *Sigma-Aldrich corporation*.

Utilizou-se para a pesagem das amostras uma balança Mettler Toledo modelo AT201 com precisão de 0,01 mg. Como porta amostras tivemos os tubos de ensaio *Pyrex*, que foram selados com *parafilm* para que proporcionem uma maior longevidade das amostras, além disso, tal tubo é necessário para o processo de homogeneização e armazenamento. Depois da pesagem, as amostras foram dopadas com ferro-fluido à base de água pesada (D₂O), para agilizar no processo de orientação quando submetidas a um campo magnético externo, a quantidade de ferrofluido é de aproximadamente 0,25 ml por grama de amostra.

O procedimento de homogeneização consiste em agitar o frasco no agitador (QL-901 da marca *Biomixer*) até que a amostra fique com um aspecto espumoso, em seguida é usado o agitador ultrassônico L200 da marca *Schuster*, configurado para manter, à temperatura ambiente, uma agitação de 10 minutos. O ciclo de homogeneização termina com a etapa de centrifugação, realizada por cerca de 60 minutos em 2000 rpm. É necessário fazer o procedimento de homogeneização por pelo menos 3 dias e reservar 1 dia para a amostra “descansar”, na Figura 3.3 podemos ver o fluxograma do processo de preparação de amostra. Após o repouso a amostra de cristal líquido liotrópico é armazenada em suportes de madeira, ficando disponíveis para serem utilizadas em diferentes medidas ópticas.

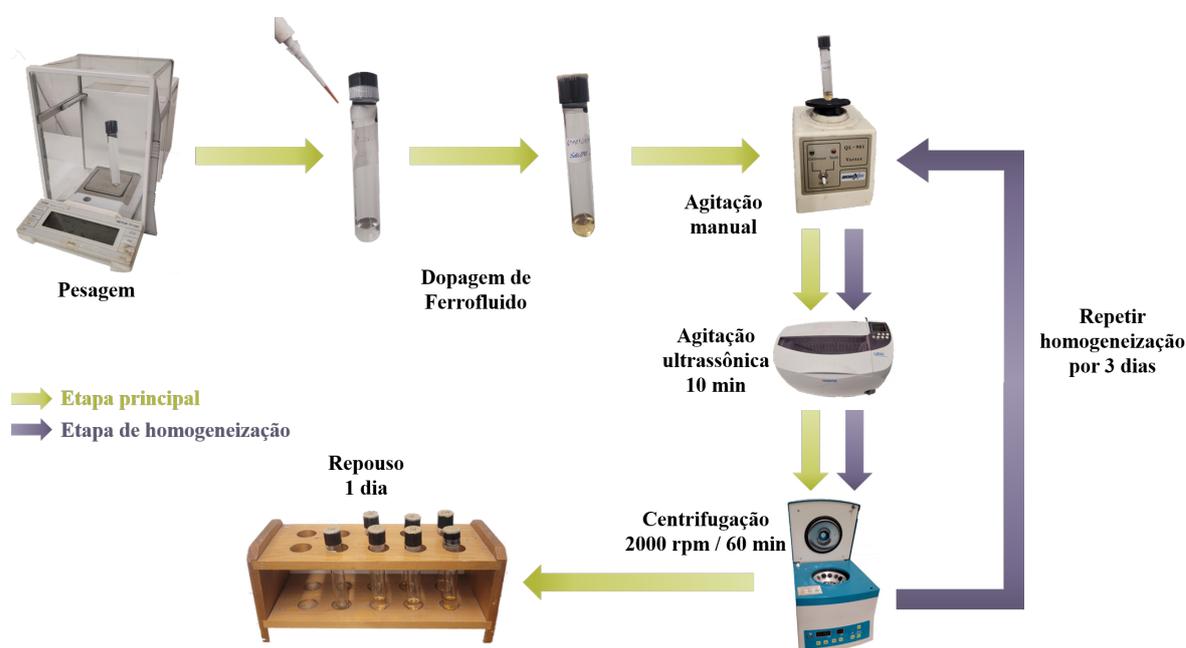


Figura 3.3 – Fluxograma da confecção das amostras liotrópicas.

Fonte: Autor.

3.2 TÉCNICA MOLP

O microscópio ótico de luz polarizada utilizado neste estudo é um modelo DMLP da marca *Leica*. A Figura 3.4 ilustra a estrutura desse microscópio. Na base do microscópio, há uma lâmpada de halogênio que opera com uma tensão de 12 volts e tem uma potência de 100 watts, responsável por fornecer luz à amostra. O caminho percorrido pela luz começa com a passagem pelo conjunto condensador e polarizador. O condensador tem a função de direcionar os raios de luz da lâmpada para a amostra, enquanto o polarizador fornece a polarização ao feixe de luz. Continuando o caminho óptico, há a placa- λ do microscópio, que pode ser acionada a qualquer momento e será utilizada neste trabalho.

Além disso, o microscópio permite acoplar um controlador térmico conhecido como *Hot-Stage* em sua platina giratória, bem como outros acessórios. O *Hot-stage* é responsável por fornecer o controle de temperatura necessário durante as varreduras de textura. A amostra está localizada no plano da platina, com o auxílio de um suporte de alumínio para garantir a presença de um campo magnético constante que atua na orientação das micelas. Quando a amostra é birrefringente, o raio de luz polarizado sofre dupla-refração ao passar por ela.

O microscópio também possui uma objetiva, que amplia a região da amostra que será visualizada através da ocular. Neste estudo, utilizamos uma objetiva de ampliação 5x. Após a ampliação, existe um espaço onde podem ser acoplados acessórios ao microscópio.

Ao final do caminho óptico, temos o analisador, que consiste em outro polarizador localizado em ângulo reto em relação ao primeiro, localizado na base do microscópio. Essa disposição impede a visualização de cores provenientes de amostras de CLL que estejam na mesofase isotrópica ou em configurações nemáticas específicas, as quais serão discutidas nos resultados experimentais. A luz só passará pelo analisador se a amostra apresentar uma anisotropia óptica.

Por fim, temos a ocular, através da qual é possível visualizar as texturas da amostra. Além disso, o microscópio está equipado com uma câmera digital que possui um sensor do tipo *Charge Coupled Device* (CCD), responsável pelo armazenamento das imagens obtidas durante as observações.

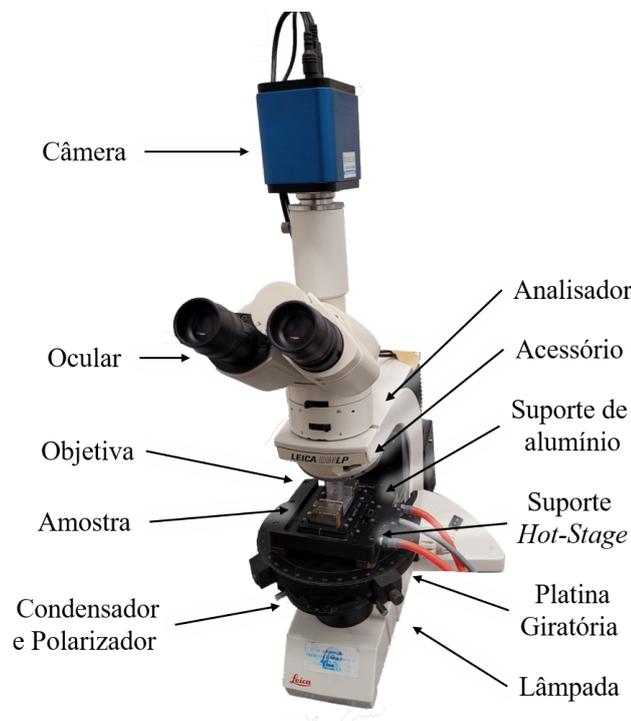


Figura 3.4 – Microscópio de luz polarizada com seus principais componentes.

Fonte: Autor.

O termo “textura” refere-se ao padrão de observação visual obtido através da técnica MOLP. É a imagem da luz refratada pela amostra visualizada através da ocular do microscópio. Na Figura 3.5, são apresentados exemplos de texturas características tanto das mesofases nemáticas quanto das colestéricas. Essas texturas, quando analisadas computacionalmente, fornecem informações que podem ser utilizadas para identificar e caracterizar as diferentes mesofases presentes nas amostras [3, 21–23].

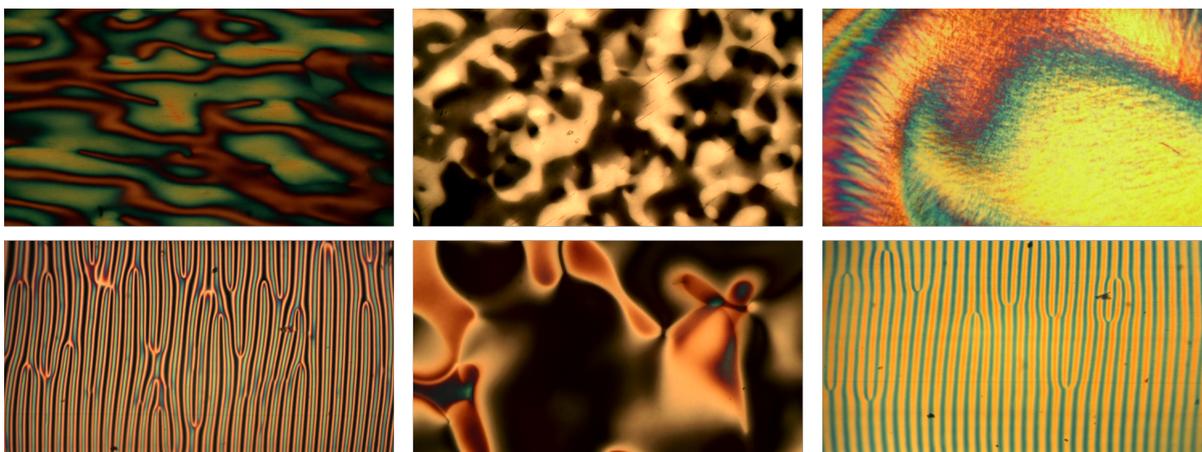


Figura 3.5 – Texturas de um CLL obtidas através do microscópio de luz polarizada, utilizando uma objetiva de 5x.

Fonte: Autor.

Para realizar uma medição no microscópio de luz polarizada, as amostras de cristais líquidos devem ser acondicionadas em um porta-amostras chamado célula (ou cela). A célula consiste em duas lamínulas de vidro, cada uma medindo 18 mm de lado e com espessura de 0,15 mm. Entre as lamínulas, é colocado um filete de *parafilm* com um furo de diâmetro de 5 mm, onde o cristal líquido será posicionado. O diâmetro do furo deve ser suficientemente grande para permitir a visualização do cristal sem que as bordas do *parafilm* apareçam quando as imagens da varredura de temperatura forem capturadas.

A espessura da célula pode ser controlada pela quantidade de camadas de *parafilm* colocadas entre as lamínulas, sendo que cada camada adiciona aproximadamente 100 μm à espessura total. A birrefringência está diretamente relacionada à espessura da célula, ou seja, quanto maior a espessura, maior a gama de cores que um cristal líquido apresenta quando observado sob a técnica de MOLP. Após a montagem, o porta-amostras é selado nas laterais com fita de *parafilm* para evitar a formação de bolhas. A Figura 3.6 ilustra um esquema de uma célula para microscopia de luz polarizada.

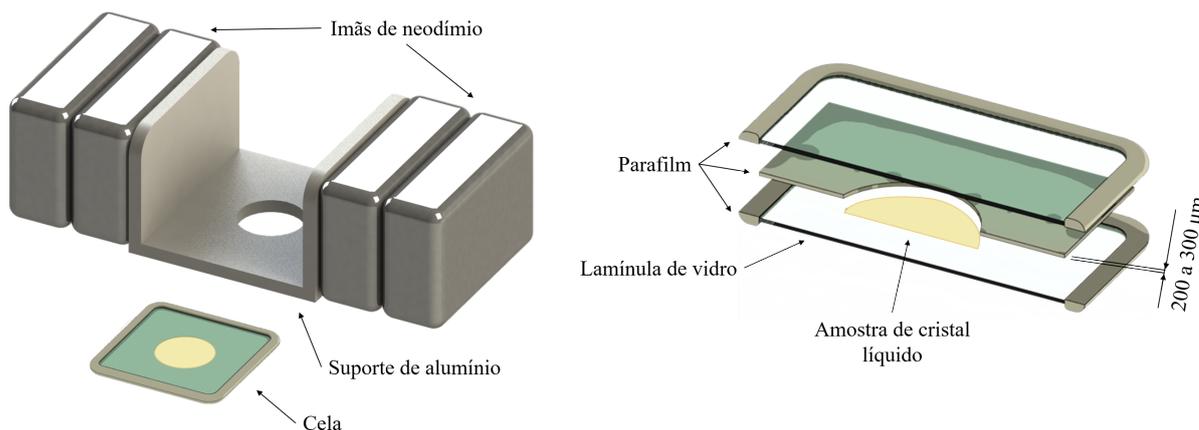


Figura 3.6 – A esquerda, ilustração do suporte de alumínio utilizado para fornecer um campo \vec{H} à amostra. A direita, ilustração de um porta-amostra do tipo célula.

Fonte: Autor.

Todas as amostras serão orientadas por meio de um campo magnético \vec{H} gerado por dois pares de ímãs de neodímio com dimensões de 1 cm x 2 cm x 3 cm, acondicionados em um suporte, sendo um par em cada lado, Figura 3.6. Cada par de ímãs produz um campo magnético de aproximadamente 1 mT a uma distância de 10 cm. As amostras serão posicionadas entre os dois conjuntos de ímãs, os quais serão espaçados por um suporte de alumínio, mantendo o centro do porta-amostras a uma distância de 1,5 cm de cada ímã, conforme ilustrado na Figura 3.6.

As medidas foram iniciadas a partir da mesofase discótica completamente orientada. No caso da mesofase nemática (N_D), isso resulta em uma imagem completamente ausente de cores, um verdadeiro “fundo preto”. Isso ocorre devido o alinhamento do eixo óptico da fase N_D ser perpendicular ou homeotrópico ao plano da platina do microscópio. Desse modo, a luz polarizada não sofre dupla-refração ao atravessar o cristal líquido, sendo totalmente absorvida pelo analisador.

No caso da mesofase colestérica (Ch_D), a situação é diferente. Nessa fase, há a presença de um padrão periódico causado pela quiralidade provocada pelo agente BS. Isso resulta na visualização de listras que variam de cor preta a marrom quando a espessura da célula corresponde a 2 camadas de *parafilm*, e de preto a azul quando corresponde a 3 camadas de *parafilm*.

Para o controle de temperatura, utilizamos um banho térmico da marca *Brookfield*, que possui uma precisão de até 0,01 °C. Podemos configurar esse banho para variar a temperatura de um valor inicial para um valor final em um determinado intervalo de tempo. As imagens foram capturadas por uma câmera da marca *Digilab*, utilizando um software próprio que nos permite configurar a quantidade de fotos a serem tiradas em um intervalo de tempo específico. Esse conjunto de imagens capturadas durante uma variação

de temperatura é chamado de varredura de textura e é uma técnica essencial para este trabalho.

Para realizar uma medida experimental, é necessário utilizar simultaneamente o microscópio de luz polarizada, o banho térmico, o campo magnético externo e, em alguns casos, a placa- λ . Na Figura 3.7, podemos observar como esse conjunto é montado. Quando visualizado de cima, o campo magnético \vec{H} faz um ângulo de 45° no sentido horário em relação ao analisador, o que resulta no raio rápido sendo paralelo ao campo magnético gerado pelos imãs.

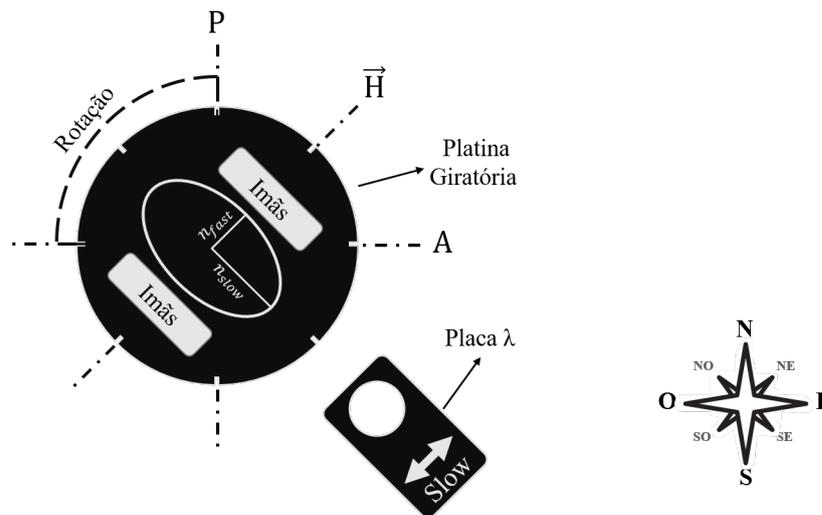


Figura 3.7 – Ilustração da orientação do conjunto polarizador (P) e analisador (A) e também do campo magnético (\vec{H}).

Fonte: Autor.

Na Figura 3.7, está ilustrada no centro da platina do microscópio a seção elíptica da indicatriz óptica, onde podemos visualizar o raio rápido (n_{fast}) e o raio lento (n_{slow}). É importante lembrar que para essa configuração, temos que $n_{fast} < n_{slow}$. Ao analisar o comportamento de um feixe de luz ao atravessar essa configuração utilizando a carta de cores de Michel-Lévy, existem dois casos possíveis.

No primeiro caso, a vibração do raio rápido coincide com a vibração do raio lento da placa- λ . Isso resulta em um decréscimo das cores de interferência na carta de Michel-Lévy.

No segundo caso, ocorre a coincidência das vibrações dos raios lentos da indicatriz e da placa- λ , o que causa o efeito oposto: um aumento das cores de interferência na carta de cores de Michel-Lévy.

No experimento, realizaremos três configurações de varredura, sendo que duas delas utilizando a placa- λ . A primeira configuração consiste em não utilizar o acessório, com o campo externo \vec{H} na direção nordeste – sudoeste, conforme ilustrado na Figura 3.7. A segunda configuração é obtida ao adicionar a placa- λ , mantendo a mesma direção do

campo externo. Por fim, a terceira configuração envolve girar a platina 90° sentido horário, deixando o campo na direção noroeste – sudeste.

Através dessas três configurações, realizaremos varreduras de temperatura, obtendo dados experimentais que nos permitirão interpretar as orientações das indicatrizes e os sinais ópticos das mesofases presentes nas amostras 1 e 2. Para essa interpretação, faremos uso de conceitos da cristalografia, da carta de cores de Michel-Lévy e de resultados na literatura de índice de refração das amostras.

3.2.1 Metodologia de análise de varreduras

As texturas de um CLL nemático, quando estão sob a orientação de um campo magnético constante, apresentam uma tendência de cores homogêneas. Por exemplo, na mesofase uniaxial discótica, a orientação alinha as micelas de forma que a imagem captada pelo microscópio se assemelha a um líquido isotrópico, resultando em um tom preto predominante. Na mesofase uniaxial calamítica, a textura exibe um tom amarelo intenso. Por fim, na mesofase biaxial, a textura apresenta cores vivas que variam entre um vermelho bordô e azul marinho.

A Amostra 1 apresenta todas essas mesofases supracitadas. Portanto, ao realizar varreduras de temperatura com um tempo adequado para permitir que o campo magnético atue na orientação das micelas, é natural observar uma alteração gradual das cores na textura nemática. Com base nesse fato, a primeira metade deste trabalho consiste em analisar essa mudança gradativa.

Para analisar as varreduras de temperatura e obter informações sobre a retardação e o sinal óptico das mesofases presentes na amostra, foi utilizado o *software Wolfram Mathematica*[®]. Através desse *software*, foi possível recortar uma região de interesse nas imagens e construir uma figura composta por todas as imagens capturadas durante a varredura de temperatura. Essa figura resultante apresentou um gradiente de cores que, ao final, pôde ser correlacionado com a carta de cores de Michel-Lévy, permitindo a interpretação da retardação e do sinal óptico das mesofases presentes na amostra.

Na Figura 3.8 podemos observar como o algoritmo funciona para uma varredura de “N” fotos. Como a posição da platina não é alterada ao longo do tempo, podemos definir uma região de interesse e, recortar cada imagem dessa região para fazer uma composição dessas cores predominantes.

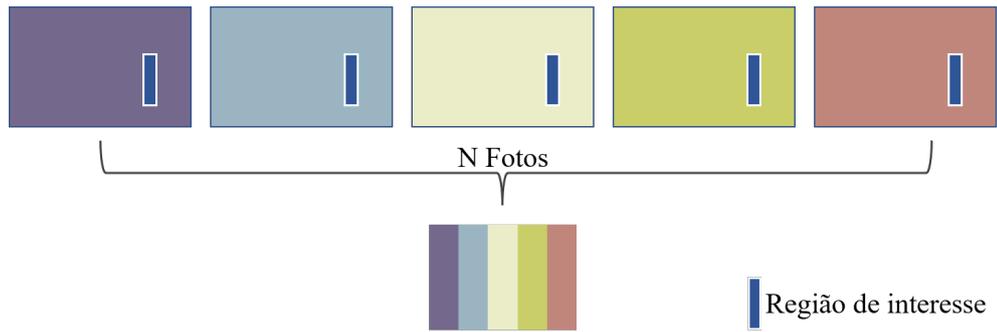


Figura 3.8 – Exemplo do funcionamento do algoritmo para $N = 5$ fotos

Fonte: Autor.

A observação do gradiente pode ser feita caso “ N ” seja suficientemente grande. Para modificarmos esse parâmetro experimentalmente, aumentamos a quantidade de fotos de uma varredura. Para fazer isso, podemos aumentar a duração da varredura, deixando uma taxa de aquecimento, ou resfriamento do banho térmico, baixa. Ou ainda, podemos diminuir o intervalo de tempo que o *software* captura as imagens da textura.

Na execução das varreduras, manteve-se a duração fixa em aproximadamente 4 horas para a realização das 3 configurações de varredura propostas. Foi necessário realizar todas as varreduras na mesma configuração de intensidade luminosa. Adversidades experimentais como a degradação natural da amostra, e conseqüentemente, alteração das temperaturas de transição de mesofases, encurtavam o tempo possível de varredura. Dessa forma, o parâmetro que utilizamos para aumentar o número de fotografias foi a diminuição do tempo de aquisição de imagens.

Cada varredura produziu centenas de fotografias, cada uma com uma variação de temperatura da ordem de centésimos de graus célsius. Por questões de praticidade, no algoritmo definimos d_f como sendo o intervalo de fotos. Isso nos permite controlar a resolução da imagem composta. Na Figura 3.9, é apresentado um exemplo de varredura com um total de 900 fotografias. Quando trabalhamos com um grande número “ N ” de fotografias e um intervalo “ d_f ” pequeno entre elas, as divisões de cores entre as varreduras se tornam praticamente indistinguíveis. No entanto, ainda é possível observar mudanças na coloração da imagem, o que indica variações na retardação. A retardação está diretamente relacionada à coloração média da textura nemática, portanto, essas mudanças abruptas na coloração sugerem variações na retardação ao longo da varredura.

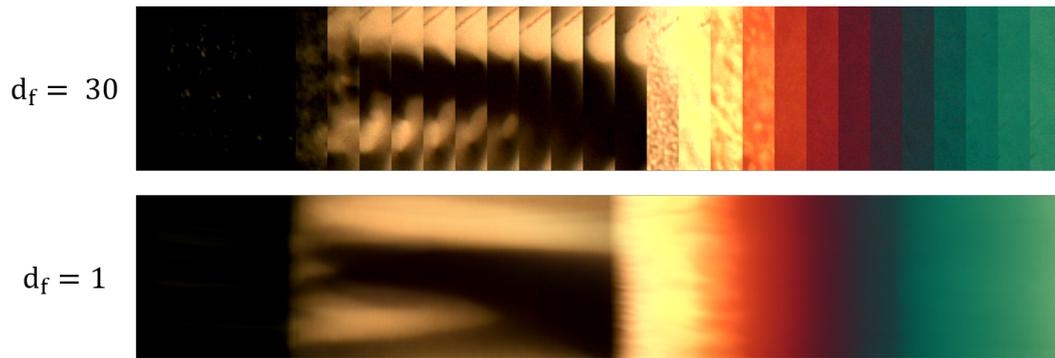


Figura 3.9 – Exemplo de varredura de textura de um CLL com diferentes mesofases e com intervalos de fotos distintos, sendo $N = 900$.

Fonte: Autor.

Na Figura 3.10 é possível observar o fluxograma do algoritmo desenvolvido. Para melhores resultados, é recomendável que as texturas nemáticas estejam bem orientadas. Todas as medidas se iniciaram na mesofase discótica. Como na mesofase calamítica há o pico de iluminação, devemos nos atentar ao grau de iluminação, pois pode ocorrer uma saturação de brilho, corrompendo a montagem de fotos.

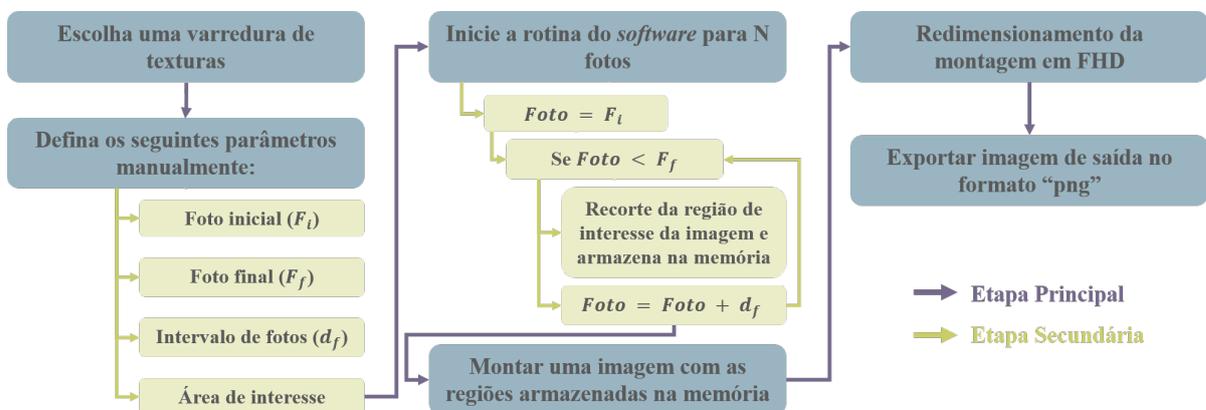


Figura 3.10 – Fluxograma do algoritmo desenvolvido para a análise da textura dos CLL nemáticos.

Fonte: Autor.

4 ANALISE DE RESULTADOS

Embora nas referências [27, 28] os autores tenham tratado de determinar o sinal óptico de texturas de mesofases colestéricas através da microscopia óptica de luz polarizada, até o momento, não temos conhecimento se existem outros autores que efetuaram essa análise, portanto, tal metodologia ainda não é amplamente utilizada. Além disso, no nosso caso, será feita uma interpretação da retardação presente nas texturas observadas em uma sequência de mesofases nemáticas e colestéricas contendo sinais ópticos uniaxiais, como a discótica e calamítica, e também com os sinais ópticos biaxiais. Tal interpretação se dará com o uso da técnica de microscopia de luz polarizada (MOLP). Para a análise também será necessário o uso da placa- λ , pois queremos observar como as cores de interferência serão modificadas na condição de que o raio lento da placa esteja paralelo e perpendicular aos semieixos maior e menor da seção elíptica da indicatriz óptica do cristal líquido, contido no plano da platina do microscópio.

No microscópio, as cores de interferência observadas se devem à retardação (R) que está diretamente relacionada à birrefringência Δn e, também, à espessura (d) do porta amostras, conforme a equação 2.32, onde d é a espessura do porta amostras. Podemos ver dessa equação que haverá uma maior gama de cores em células de 3 camadas de *parafilm* ($d \cong 300 \mu\text{m}$) quando comparada a cela de 2 camadas ($d \cong 200 \mu\text{m}$).

4.1 AMOSTRA 1 - CLL NEMÁTICO

Na literatura, a birrefringência de uma amostra nemática com as mesmas concentrações de reagentes utilizados foi reportada como tendo um valor máximo de aproximadamente $1,8 \times 10^{-3}$ [29, 30]. Dessa forma, podemos estimar o valor máximo de retardação das amostras investigadas neste trabalho através da equação 2.32, sendo de 0 a 360 nm para duas camadas e 0 a 540 nm para 3 camadas de *parafilm*. Na Figura 4.1 há a carta de cores de Michel-Lévy feita a partir do comprimento de onda da lâmpada de tungstênio utilizada no microscópio [31].

Com o auxílio dessa carta e dos valores de birrefringência podemos, qualitativamente, localizar as cores de interferência em cada varredura de textura. A retardação, além de indicar a posição, também nos ajudará a verificar quando a mesma subir ou descer na carta de cores, indicando quando as cores vão da esquerda para a direita ou da direita para a esquerda, respectivamente.

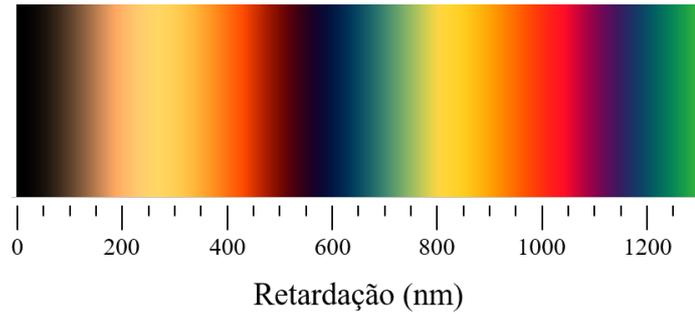


Figura 4.1 – Simulação da tabela de cores de interferência de Michel-Lévy para a lâmpada de tungstênio.

Fonte: Autor.

A Figura 4.2 exibe o resultado obtido para a amostra nemática com espessura de aproximadamente $300 \mu\text{m}$ (3 camadas de *parafilm*). A imagem resultante apresentada na figura consiste de 1875 fotografias obtidas em intervalos de tempo iguais, sendo que cada imagem possui uma variação de temperatura de $0,009 \text{ }^\circ\text{C}$. A configuração experimental das varreduras seguiu o padrão estabelecido anteriormente na seção 3.2. A partir da fase nemática discótica perfeitamente orientada, foi realizada uma varredura de textura com uma variação temperatura crescente até a fase N_C , isto é, passando pelas transições de fases $N_D - N_B$ e $N_B - N_C$. No lado esquerdo da Figura 4.2a observa-se uma cor preta homogênea, indicando retardação nula. caminhando pela figura do lado esquerdo para direito, nota-se que a retardação aumenta seguindo a carta de cores de Michel-Lévy. A transição de fase $N_D - N_B$ é nitidamente observada quando a retardação se torna não nula.

Podemos explicar o aparecimento de uma retardação através da indicatriz óptica. No plano da platina, a seção elíptica da indicatriz da fase N_D é dada por um seção circular de raio n_o , portanto, isto explica a retardação nula e, conseqüentemente, uma textura de cor “preta” (lado esquerdo da Figura 4.2a). No momento em que temos a transição de fases, $N_D - N_B$, há o aparecimento dos índices n_1 e n_2 que vão se diferenciando e distanciando um do outro a medida em que a temperatura aumenta [30]. Além disso, a taxa de incremento da retardação do cristal líquido muda em função da mesofase que o mesmo se encontra, na fase biaxial temos uma taxa maior enquanto que na fase calamítica há uma retardação crescente quase constante até um máximo e, posteriormente, observa-se uma taxa lenta decrescente devido à existência da fase isotrópica em temperaturas mais altas.

As diferenças nas taxas de mudança de cor são explicadas pela variação da birrefringência da amostra. Na fase biaxial, existem duas birrefringências características, Δn_{21} e Δn_{31} , que são altamente sensíveis a mudanças de temperatura.

Contudo, é importante destacar aqui, que apenas a birrefringência Δn_{21} é quem contribui para a mudança da retardação dentro da presente investigação devido à configu-

ração experimental. Por outro lado, na fase calamítica, ocorre a simetria $\Delta n_{21} = \Delta n_{31}$ e observa-se uma menor dependência da birrefringência com a temperatura [29, 30].

Através da Figura 4.2a vemos que a retardação aumenta rapidamente em uma temperatura próxima de 19 °C, no qual podemos observar a transição $N_D - N_B$. Na fase biaxial, ainda é possível observar que a retardação continua seu aumento, porém, é nítida uma segunda variação abrupta em aproximadamente 23,7 °C. Consultando dados da literatura [29, 30], observamos que aqui se trata da transição $N_B - N_C$. Portanto, o efeito visual de “descontinuidade” dessa montagem de imagens indica as transições de fase da amostra 1. Em outras palavras, podemos observar na figura duas linhas que demarcam as transições supracitadas, sendo que na segunda pode-se observar a forte dependência de Δn_{21} com a temperatura [29, 30]. Esse comportamento dos índices n_1 e n_2 também já foi reportado em outros trabalhos, quantitativamente na fase biaxial observa-se duas concavidades, uma positiva e outra negativa, que são delimitadas por um ponto de inflexão localizado aproximadamente no apogeu dessa mesofase, na literatura foi obtido esse padrão em técnicas de refratometria ótica [29, 30] e conosopia laser [32–38], esses resultados reforçam a ideia de que há uma tendência dos referidos índices de refração.

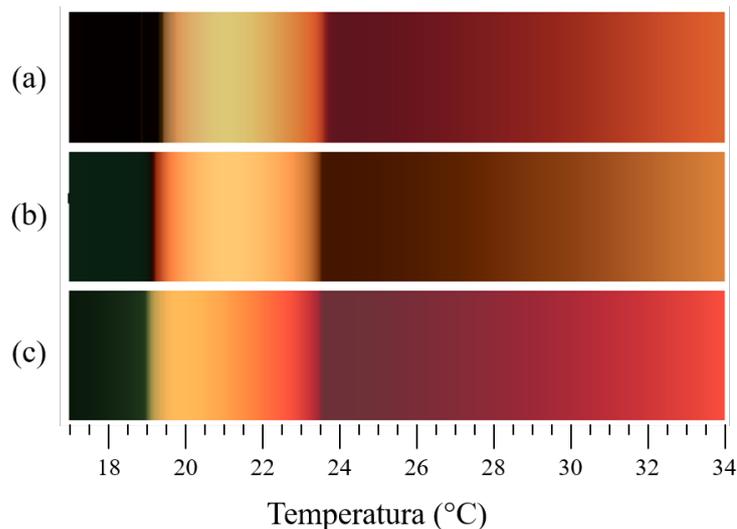


Figura 4.2 – Montagem de varredura de textura da amostra 1 com célula de três camadas em diferentes configurações. (a-b) campo \vec{H} na direção NE – SO com e sem placa- λ , respectivamente. (c) campo \vec{H} na direção NO – SE com placa- λ .

Fonte: Autor.

Após a primeira medida, inserimos no microscópio o acessório que contém a placa- λ e repetimos o mesmo procedimento de varredura de textura, mantendo as taxas de variação de temperatura e os períodos de aquisição de fotografia, os resultados podem ser vistos nas figuras 4.2b e 4.2c. Na imagem “b”, não houve giro da platina, portanto o campo magnético ainda se encontra nas direções Nordeste-Sudoeste. Dessa forma é esperado que na mesofase discótica a cor predominante seja um azul-marinho, correspondente a um

retardo de primeira ordem ($530 \text{ nm} \leq R \leq 570 \text{ nm}$) veja Figura 4.1 ou 4.2. Entretanto, como pode ser observado na Figura 4.2b, predomina-se um tom “preto”, isso se deve ao fato de utilizarmos uma baixa luminância na varredura, caso contrário, ocorreria uma saturação excessiva das imagens a partir do início da fase biaxial. Na primeira e segunda transição dessa amostra, podemos observar que as cores de interferência diminuem ao longo da carta de Michel-Lévy, dessa forma, a retardação se inicia em $R \approx 570 \text{ nm}$ e finaliza em $R \approx 30 \text{ nm}$. Por se tratar de uma amostra delimitada por fases isotrópicas, é natural que a birrefringência na fase calamítica atinja um valor máximo e, posteriormente, diminua, quando ocorre essa diminuição, a retardação total (isto é, a retardação da amostra somada à retardação da placa- λ) passa a “subir” na carta de cores.

A terceira e última medida foi realizada girando a platina do microscópio em 90° , o que fez com que o campo magnético \vec{H} ficasse nas direções Noroeste-Sudeste. Na Figura 4.2c, podemos ver o resultado obtido com esse arranjo. Dessa vez, a retardação se inicia novamente em uma região próxima a 570 nm , devido à placa- λ , e aumenta até o pico de $R \cong 1100 \text{ nm}$ que está localizado próximo à transição $N_B - N_C$. Ao longo da fase calamítica, é possível observar uma diminuição extremamente lenta na retardação, como foi discutido anteriormente e ocorre devido à transição da amostra para a fase isotrópica em altas temperaturas.

Em suma, podemos determinar quando a amostra “sobe” ou “desce” na carta de cores de Michel-Lévy observando o alinhamento do raio de vibração lento da amostra com o raio de vibração do acessório. Na Figura 3.7, foi ilustrada tal relação. Quando os referidos raios ficam perpendiculares ocorre a descida (Figura 4.2b), já quando estão paralelos, ocorre a subida na carta (Figura 4.2c). Com o auxílio da tabela de cores simulada na Figura 4.1, foram demarcadas três setas para indicar de forma qualitativa a posição de cada varredura na carta (Figura 4.3). O início da seta corresponde à fase discótica e o final está logo no início da fase calamítica. É importante ressaltar o caráter qualitativo dessa análise, uma vez que as cores da varredura não coincidem exatamente com as cores da carta. Existem várias razões para essa diferença, como a intensidade da lâmpada de tungstênio, configurações de saturação, brilho e tempo de exposição da câmera utilizado no programa de aquisição de imagens.

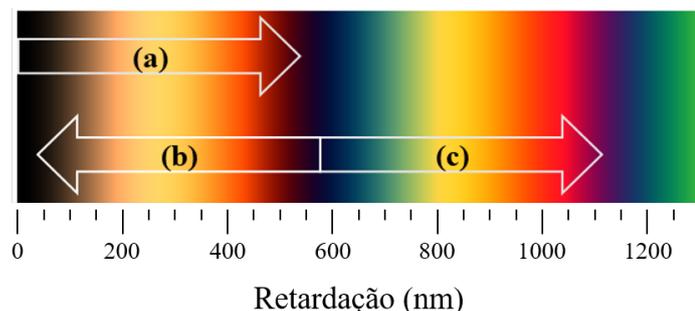


Figura 4.3 – Simulação da tabela de cores de interferência de Michel-Lévy para uma célula de três camadas. As letras correspondem às varreduras da Figura 4.2.

Fonte: Autor.

A Figura 4.4 exibe o resultado obtido com a amostra nemática confinada em uma célula com espessura de $200 \mu\text{m}$. A configuração experimental seguiu o mesmo procedimento adotado pela célula de $300 \mu\text{m}$. Novamente, a varredura foi iniciada com a mesofase nemática discótica perfeitamente orientada, correspondendo a uma retardação de $R = 0 \text{ nm}$. É nítida a transição $N_D - N_B$, na Figura 4.4a, em $18 \text{ }^\circ\text{C}$, também podemos observar que em torno de $23 \text{ }^\circ\text{C}$ ocorre novamente a descontinuidade na retardação, apontando a eventual transição $N_B - N_C$. Essa ultima transição coincide com o obtido por Oliveira e colaboradores através de um gradiente de temperatura [39]. Ao longo dos $11 \text{ }^\circ\text{C}$ de varredura, foram obtidas 1500 fotografias, resultando em uma variação de aproximadamente $0,07 \text{ }^\circ\text{C}$ por foto. Ao comparar as Figuras 4.2 e 4.4, é possível observar uma relação diretamente proporcional entre a espessura do porta-amostras e a retardação.

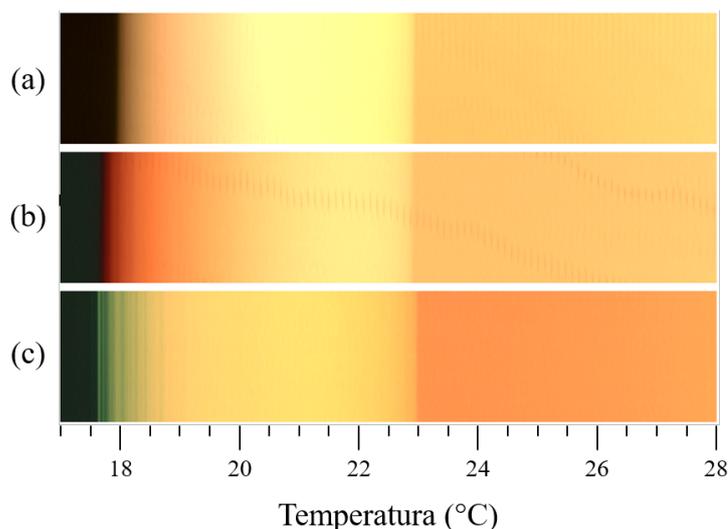


Figura 4.4 – Montagem de varredura de textura da amostra 1 com célula de duas camadas em diferentes configurações. (a-b) campo \vec{H} na direção NE – SO com e sem placa- λ , respectivamente. (c) campo \vec{H} na direção NO – SE com placa- λ .

Fonte: Autor.

Novamente buscamos localizar onde cada varredura da Figura 4.4 se encontra na carta de cores simulada (Figura 4.1). Na primeira medida, temos o campo magnético na direção Nordeste-Sudoeste e sem o acessório da placa- λ , dessa forma houve uma “subida” na carta de cores de Michel-Lévy no qual a retardação atingiu um valor máximo de 400 nanômetros. Ao inserirmos a placa- λ , Figuras 4.4b e 4.4c, a retardação total tem o seu valor inicial equivalente à retardação do acessório (lembrando que na fase discótica orientada $R = 0$ nm). Sendo assim, quando ambos os raios rápidos, da amostra e da placa- λ , estão paralelos ocorre novamente o aumento da retardação na carta de cores e, quando estão perpendiculares, acontece a diminuição.

Na Figura 4.5 localizamos de maneira qualitativa a posição de cada varredura. O início da seta corresponde à fase discótica enquanto o final indica o término da varredura (lado direito da imagem resultante). É importante ressaltar que, através do nosso novo procedimento de análise de textura, que consiste de uma composição de uma pequena região de cada imagem da varredura alinhadas uma ao lado da outra, foi possível observar a transição $N_B - N_C$ e analisar qualitativamente o comportamento da retardação da amostra em função da temperatura, inclusive podendo visualizar linearidade da retardação com a espessura do porta-amostra.

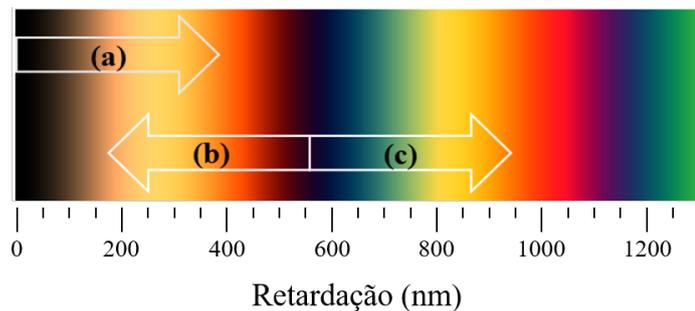


Figura 4.5 – Simulação da tabela de cores de interferência de Michel-Lévy para uma célula de duas camadas. As letras correspondem às varreduras da Figura 4.4.

Fonte: Autor.

4.1.1 Análise do sinal óptico nemático

Com base em dados bibliográficos encontrados na cristalografia [14], observamos que o sinal ótico de um meio anisotrópico está relacionado à organização das micelas que compõem tal meio. No caso de um CLL, podemos utilizar a indicatriz ótica para analisar N_D , N_B e N_C . Para isso, vamos discorrer acerca da mesofase nemática discótica. Na Figura 4.6, é apresentada uma ilustração do arranjo micelar dessa mesofase, representado pela figura geométrica de um elipsoide de revolução oblato. podemos observar que o plano normal médio das micelas tem direção ao longo do eixo “Z”. Além disso, a elipse do plano

normal possui excentricidade unitária, ou seja, é um círculo. Esse fato torna impossível diferenciar, a partir do plano da platina do microscópio, qual é o raio rápido e qual é o raio lento.

Essa homeotropia do eixo ótico com relação ao plano da platina impossibilita a identificação do sinal ótico dessa mesofase por meio da placa- λ . Conforme discutido anteriormente, a retardação é nula nesse caso. A explicação desse fenômeno, do ponto de vista da Figura 4.6, é que os índices n_1 e n_2 são iguais a n_0 . Portanto, ao inserirmos o acessório, apenas observamos o acréscimo de retardação provocado pela placa- λ .

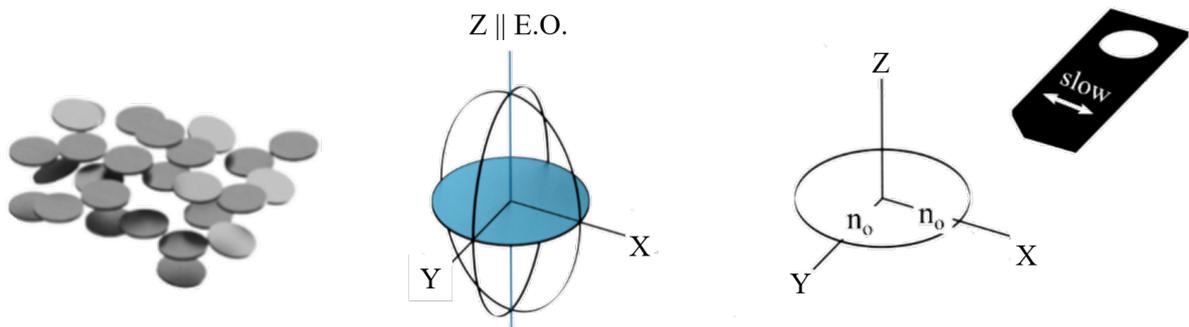


Figura 4.6 – Representação das micelas da mesofase nemática discótica, indicatriz contendo o elipsoide do plano normal ao eixo ótico (E.O.) e seção elíptica da indicatriz paralela a platina do microscópio, respectivamente.

Fonte: Autor.

A segunda mesofase uniaxial a ser analisada dessa forma é a calamítica. Na Figura 4.7, representamos as micelas dessa fase orientadas por um campo magnético \vec{H} . Nessa configuração, os elipsoides de revolução prolatos têm seu eixo ótico paralelo à direção do campo magnético e, no nosso caso, paralelo ao eixo “X” [15, 40]. Ao contrário do caso anterior, agora podemos distinguir os índices de refração no plano da platina, permitindo-nos definir os raios rápido e lento. Na Figura 4.7, esses raios estão ao longo dos eixos “X” e “Y”, respectivamente.

Portanto, ao inserirmos a placa- λ , podemos determinar o sinal ótico. Nas Figuras 4.3b e 4.5b, observamos que as cores de interferência indicavam uma diminuição da retardação, o que implicava no alinhamento do raio lento da placa com o raio rápido da indicatriz óptica da amostra. Assim, podemos concluir que a mesofase nemática calamítica possui um sinal ótico negativo, o que está em acordo com resultados encontrados na literatura [29, 30].

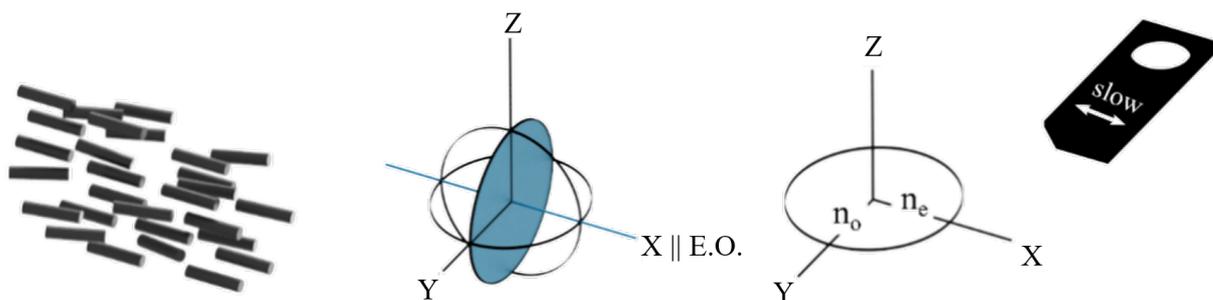


Figura 4.7 – Representação das micelas da mesofase nemática calamítica, indicatriz contendo o elipsoide do plano normal ao eixo ótico (E.O.) e secção elíptica da indicatriz paralela a platina do microscópio, respectivamente.

Fonte: Autor.

Por fim, temos a mesofase biaxial representada na Figura 4.8, Nessa figura, podemos observar a representação das micelas quando estão orientadas devido a um campo magnético externo. O formato das micelas se assemelha ao de uma estrutura cristalina ortorrômbica, com cada eixo tendo um tamanho diferente. Quando visualizamos a secção elíptica da indicatriz na platina do microscópio, os índices n_1 e n_2 correspondem aos raios rápido e lento, sendo definido que $n_1 < n_2$.

Ao inserirmos a placa- λ , quando o campo magnético está na direção Nordeste-Sudoeste, o índice de refração n_1 (raio rápido) fica paralelo ao raio lento do acessório. Por outro lado, quando realizamos a medida com o campo na direção Noroeste-Sudeste, é o índice n_2 (raio lento) que fica paralelo ao raio lento do acessório. Isso resulta na diminuição da carta de cores no primeiro caso e no aumento no segundo, veja Figura 4.8. Ao observarmos os resultados das Figuras 4.3 e 4.5, podemos confirmar essa afirmação, indicando que a elongação do sinal ótico da mesofase biaxial é negativa, assim como em [14, 16, 17]. Essa conclusão é corroborada por medidas óticas encontradas na literatura [29, 41].

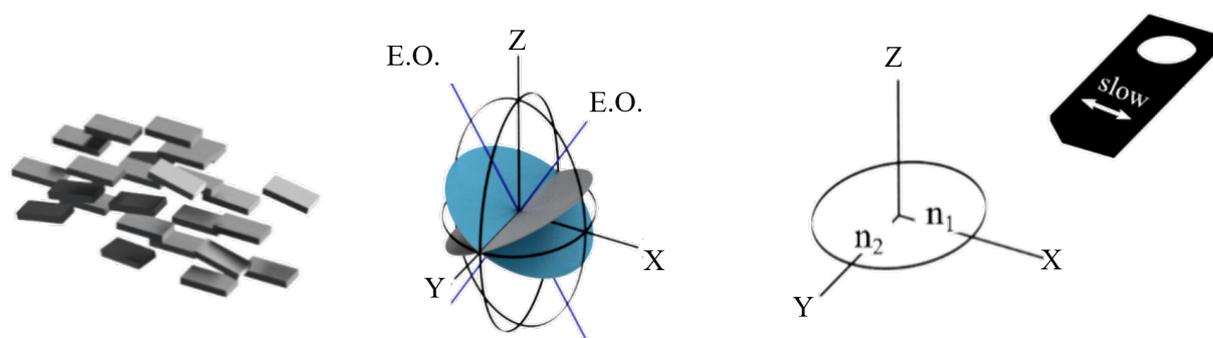


Figura 4.8 – Representação das micelas da mesofase nemática biaxial, indicatriz contendo os elipsoides dos planos normais aos eixos óticos (E.O.) e secção elíptica da indicatriz paralela a platina do microscópio, respectivamente.

Fonte: Autor.

Quando temos a mesofase biaxial entre duas mesofases uniaxiais de sinal ótico contrário, como é o caso da calamítica e discótica, os sinais óticos da mesofase N_B sofrem uma mudança entre positivo e negativo [41], caracterizada pelo aumento do ângulo $2V$ devido à temperatura (Figura 2.4) [42]. Na configuração experimental, não é possível observar diretamente os eixos óticos, mas apenas uma alongação que está no plano da platina. Os eixos óticos estão no plano “XZ” e não é possível distinguir se a componente de vibração da alongação na platina (que identificamos como sendo o raio rápido) é paralela ao raio rápido do eixo ótico. Em outras palavras, conseguimos identificar somente o sinal ótico da alongação no plano “XY”, onde o mesmo se manteve negativo por toda a varredura de textura.

Devido a estrutura das micelas que compõem essa mesofase, poderíamos, de alguma maneira, obter resultados iguais com o acessório da placa- λ mas modificando a orientação da indicatriz?

Expandindo as possibilidades de orientação, podemos ter mais duas configurações distintas da indicatriz ótica nessa mesofase nemática. A primeira é obtida rotacionando o eixo “X” em 90° , o que resulta na permutação dos índices n_2 e n_3 . Outra possibilidade de mudança nos índices de refração é alcançada através de duas rotações de 90° , uma em torno do eixo “Z” e outra em torno do eixo “X”. Nesse caso, teríamos as seguintes permutações: $n_1 \rightarrow n_2$, $n_2 \rightarrow n_3$ e $n_3 \rightarrow n_1$. Consequentemente, sob o plano da platina, seriam observados os índices n_2 e n_3 , com $n_2 < n_3$.

As duas mudanças mencionadas acima são inconsistentes com os resultados da literatura obtidos por meio de medidas de índices de refração e birrefringência ótica [29,30], além de contrariarem as Figuras 4.3 e 4.5. Se a primeira possibilidade fosse correta, haveria uma mudança rápida na retardação quando a amostra transitasse para a mesofase biaxial, uma vez que o valor de n_2 aumentaria até se igualar a n_3 e permaneceria constante ao longo de toda a mesofase biaxial. No segundo caso, na transição $N_D - N_B$, haveria uma descontinuidade no valor da retardação, e na transição $N_B - N_C$, a retardação diminuiria, pois o índice n_2 teria valores próximos ao índice n_3 . No entanto, como pode ser observado nas Figuras 4.3 e 4.5, as medidas com a placa- λ contradizem tais afirmações. Posteriormente quando $n_2 = n_3$, por definição, a mesofase deixa de ser biaxial e se torna uniaxial, sendo que seu eixo ótico paralelo ao eixo “Z” deveria girar em torno do eixo “Y” para ficar alinhado com o campo magnético \vec{H} . Novamente, tal rotação causaria uma mudança abrupta na retardação e na birrefringência ao ocorrer a transição $N_B - N_C$.

Portanto, as duas possibilidades de rotação das micelas na mesofase biaxial discutidas implicam em mudanças significativas na retardação e na birrefringência ao longo da varredura, essas mudanças se assemelham a “descontinuidades”. No entanto, é importante destacar que a variação perceptível na retardação observada em temperaturas próximas à transição de fase ocorre devido à sensibilidade da birrefringência dos índices n_1 e n_2 (Δn_{12})

em relação à temperatura. Em resumo, a orientação das micelas na mesofase biaxial deve ser única quando ela se encontrar entre as mesofases uniaxiais discótica e calamítica e sob a influência de um campo magnético externo, semelhante ao nosso arranjo experimental. Essa conclusão está em concordância com os resultados óticos de Lüders, Akpinar e Kimura [41], e justifica o uso do acessório da placa- λ para interpretar a orientação da indicatriz ótica em uma mesofase nemática e, conseqüentemente, a orientação das micelas que constituem o cristal líquido.

4.2 AMOSTRA 2 - CLL COLESTÉRICO

Na segunda metade deste capítulo, será discutida a amostra colestérica que apresenta a seqüência de fases $Ch_D - Ch_B - N_C^*$. Note que sem o agente quirar, BS, essa amostra apresentaria as mesmas fases nemáticas da amostra 1. Nessa discussão serão identificados as orientações das indicatrizes nos planos quasi-nemáticos das fases colestéricas Ch_D , Ch_B e N_C^* . A metodologia adotada para as medidas seguiu o padrão estabelecido na seção anterior. Sob a ação do campo magnético \vec{H} nas direções NE – SO, realizamos a primeira medida. Em seguida, foi inserido o acessório da placa- λ e realizadas duas medidas adicionais, uma com a direção de \vec{H} em NE – SO e outra na direção NO – SE.

A Figura 4.9 mostra a varredura de textura realizada na amostra 2 com duas e três camadas de *parafilm*, respectivamente. Com o incremento da temperatura, a seqüência de mesofases colestéricas apresentada por essa amostra é a $Ch_D - Ch_B - N_C^*$. Devido à presença do campo magnético \vec{H} , não é possível observar a formação da mesofase Ch_C . Em vez disso, o que vemos ao invés disso é uma textura idêntica à nemática calamítica, pois o campo magnético aplicado desenrola o passo da hélice do colestérico [43, 44].

Na primeira imagem da Figura 4.9, a 15 °C, podemos observar a mesofase colestérica discótica perfeitamente orientada. Nessa imagem, podemos notar o padrão listrado que varia da cor preta até a cor vermelho escuro no caso de duas camadas e da cor preta até a coloração azul marinho no caso de três camadas. Esse padrão, visto pelo Microscópio Óptico de Luz Polarizada (MOLP), é característico dessa mesofase [24, 45].

Conforme a temperatura aumenta ao longo da varredura, observe que as listras pretas começam a desvanecer e se tornam claras, essa mudança indica a transição $Ch_D - Ch_B$ [24, 46, 47], que ocorreu a 18,8 °C. Na mesofase biaxial, essas listras claras, que eram anteriormente pretas, estão relacionadas ao surgimento de camadas que se assemelham a mesofase nemática calamítica [48]. Na Figura 4.9, é possível observar a mesofase Ch_B entre 18,8 °C (próximo à colestérica discótica) e 21,2 °C (próximo à transição colestérica calamítica). Ao aumentar a temperatura, é perceptível uma tendência de surgir uma coloração dominante amarelada nas cores da textura. Como discutido anteriormente,

o campo magnético \vec{H} “desenrola” a estrutura colestérica das micelas fazendo com que seja observado uma mesofase parecida com a nemática calamítica [43, 44].

A 21,6 °C é mostrada a textura da mesofase N_C^* , que é caracterizada por um tom alaranjado uniforme na varredura com duas camadas de *parafilm*, e um tom azulado na varredura com três camadas. Ao compararmos com as Figuras 4.2 e 4.4, podemos observar uma forte semelhança entre as texturas das mesofases N_C e N_C^* . Figueiredo *et al.* [49], por meio de medidas de difração de raios-X, constataram que não há diferenças na estrutura das mesofases das duas amostras estudadas, ou seja, as micelas em ambas as mesofases são idênticas. Além disso, na literatura podemos encontrar outros trabalhos relatando a sequência $Ch_D - Ch_B - N_C^*$ [46, 47].

No geral, observamos que a varredura realizada com o porta-amostra de duas camadas apresenta uma retardação menor em comparação com a varredura feita com três camadas. Isso pode ser explicado pela equação 2.32, que mostra que a retardação está diretamente relacionada à espessura do porta-amostra. Mais adiante, demonstraremos que as cores de interferência das camadas semi-nemáticas de um cristal líquido liotrópico (CLL) colestérico estão intimamente relacionadas às cores de um CLL nemático [29].

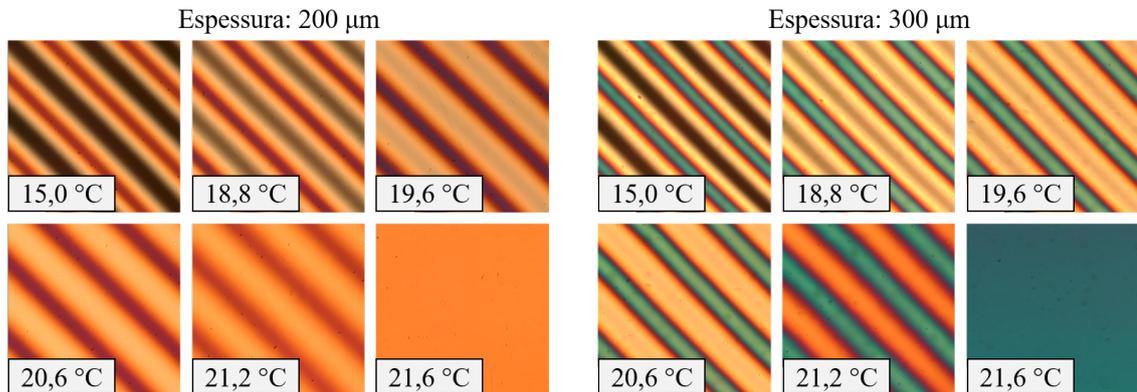


Figura 4.9 – Amostra 2 em diferentes mesofases colestéricas contida em porta-amostra de 200 μm e 300 μm, respectivamente.

Fonte: Autor.

As mudanças de cores observadas nas faixas de uma textura colestérica estão relacionadas à rotação das micelas em torno de um eixo de torção. O campo magnético \vec{H} determina a direção dessas faixas, deixando-as perpendiculares. Isso faz com que o eixo de torção fique paralelo a esse campo [24, 48]. No entanto, o sinal óptico pode ser observado de duas perspectivas: a macroscópica e a microscópica. Microscopicamente, as micelas podem se apresentar como uniaxiais ou biaxiais, dependendo da mesofase em que se encontram. Por outro lado, macroscopicamente, as mesofases colestéricas Ch_D e Ch_B são sempre opticamente uniaxiais, com seu eixo óptico na mesma direção do eixo da hélice

de rotação [50]. Essas afirmações serão utilizadas na análise do sinal ótico das mesofases colestéricas estudadas no presente trabalho.

4.2.1 Análise do sinal ótico colestérico

Consultando na literatura dos cristais líquidos liotrópicos, constatamos que existem poucos trabalhos abordando o sinal ótico das mesofases colestéricas. Vanin *et al.* [27], utilizando a placa- λ , demonstraram que a mesofase Ch_C possui um sinal ótico negativo, enquanto a mesofase Ch_B apresenta um sinal positivo. Esses sinais são opostos quando comparados às fases nemáticas (N_D e N_C) [29]. Outro estudo sobre o sinal ótico foi realizado por Braga *et al.* [28], utilizando o mesmo acessório acoplado ao microscópio. Nesse trabalho, foi reafirmado que a mesofase Ch_D possui um sinal ótico negativo. No entanto, a mesofase Ch_B foi relatada como tendo dois sinais óticos, fortemente influenciados pela mesofase colestérica vizinha. Próximo à transição $Ch_D - Ch_B$, o sinal ótico foi negativo, enquanto próximo à transição $Ch_B - Ch_C$, o sinal ótico foi positivo. Vale ressaltar que, nesse último trabalho, a fase Ch_C estava com o eixo de torção desenrolado pela presença do campo magnético, e a classificação dos sinais óticos foram realizados por meio da medida da intensidade média de cores usando técnica de processamento digital de imagens [28].

Diferentemente do estudo de Braga *et al.* [28], neste trabalho o sinal ótico e a orientação das micelas serão discutidos com base nas cores de interferência (retardação) das imagens de textura obtidas pela técnica MOLP, como na Figura 4.9, bem como as mesmas imagens modificadas pela inserção da placa- λ no caminho ótico do microscópio.

Na Figura 4.10, são apresentadas duas varreduras adicionais utilizando o acessório da placa- λ com diferentes orientações do campo magnético ao longo do caminho ótico. Na configuração NE – SO, foi observado que as cores de interferência na mesofase colestérica discótica (15 °C) “aumentaram” na carta de cores de Michel-Lévy em uma ordem. Para comprovar isso, observe que, a listra localizada na diagonal da imagem da Figura 4.9 na mesofase Ch_D apresenta uma cor preta e logo em seguida toma um tom amarelado até atingir, no centro da faixa clara uma tonalidade marrom avermelhado. Com a inserção da placa- λ , Figura 4.10 em NE – SO, é possível observar que a sua cor subiu em uma ordem (a listra preta se tornou um azul marinho, devido a placa). As listras vizinhas vão até um tom preto, ou seja, decresce na carta de cores de interferência de Michel-Lévy.

Por outro lado, na segunda configuração (NO – SE), em que houve um giro de 90° na platina do microscópio, foi observado que as cores “subiram” na carta com uma magnitude semelhante quando partimos da cor da faixa azul marinho. As faixas adjacentes foram até um tom rosado, que corresponde facilmente a cores de segunda ordem.

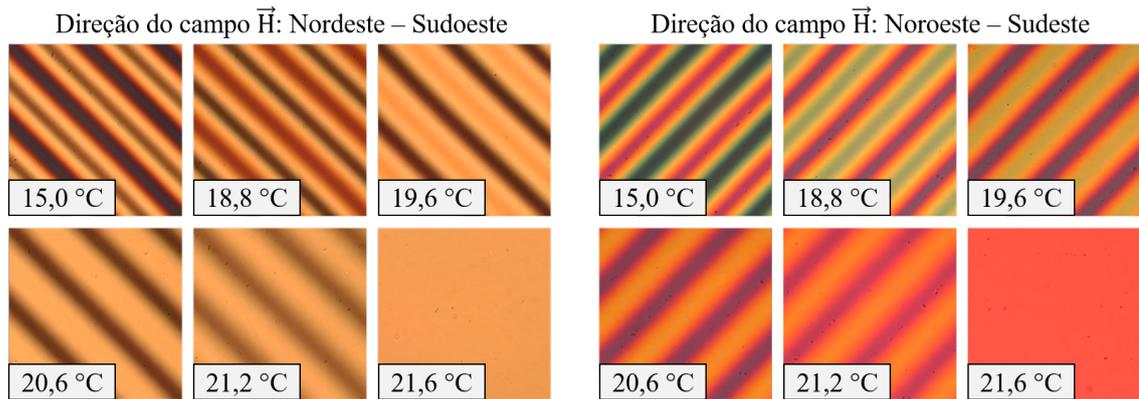


Figura 4.10 – Amostra 2, com porta-amostra de $200\mu\text{m}$, em diferentes temperaturas com acessório da placa- λ e campo magnético \vec{H} nas direções Nordeste-Sudoeste e Noroeste-Sudeste, respectivamente.

Fonte: Autor.

Na Figura 4.11, ao adicionar mais uma camada de *parafilm*, é possível observar uma maior variedade de cores de interferência. Essas cores estão diretamente relacionadas ao aumento da espessura da amostra, indicando uma retardação maior em comparação com a varredura anterior. No entanto, o comportamento em relação à carta de cores permaneceu inalterado, ou seja, quando o campo magnético está nas direções NE – SO, a retardação aumenta com a temperatura, enquanto na direção NO – SE, a retardação diminui. Podemos confirmar esse padrão observando a carta de cores simulada na Figura 4.1, na qual, para ambas as espessuras, o campo magnético na direção nordeste – sudoeste resulta em uma retardação correspondente às cores da primeira ordem. Já na rotação de 90° , as cores se concentram em uma faixa correspondente à segunda ordem.

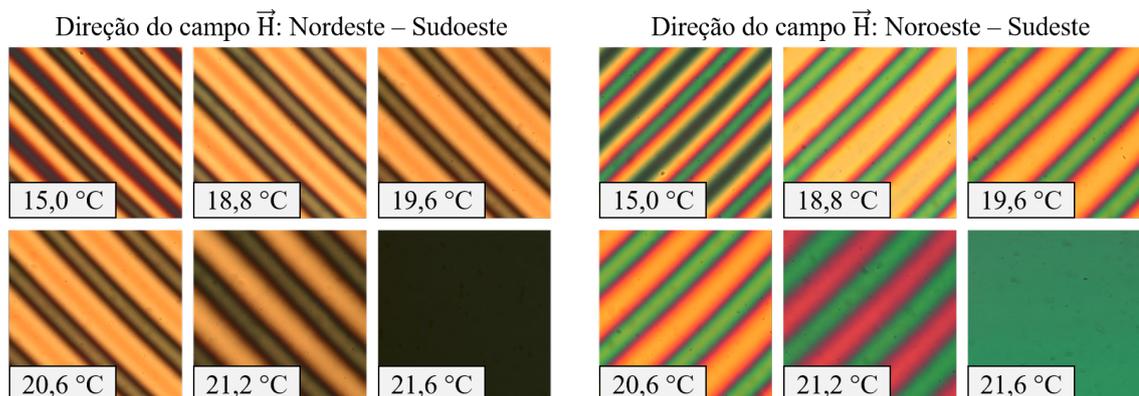


Figura 4.11 – Amostra 2, com porta-amostra de $300\mu\text{m}$, em diferentes temperaturas com acessório da placa- λ e campo magnético \vec{H} nas direções Nordeste – Sudoeste e Noroeste – Sudeste, respectivamente.

Fonte: Autor.

Para compreendermos melhor a orientação micelar nas camadas semi-nemáticas e, como as cores de interferência “percorrem” a carta de cores de Michel-Lévy ao inserirmos o acessório da placa- λ , podemos nos embasar na análise da indicatriz ótica de um CLL em uma mesofase colestérica. Para realizarmos esse estudo foi ilustrada a Figura 4.12, no item (a) temos a representação tridimensional de uma micela rotacionando sobre um plano, padrão para qualquer fase quiral, e também foi representada uma rotação de 180° das micelas, correspondendo à meio passo na hélice.

Na Figura 4.12(b), é mostrada a indicatriz ótica da micela quando o seu eixo ótico está paralelo ao eixo “Z”, sendo definido como ângulo de 0° . Foram criadas mais duas imagens com ângulos de 90° e 180° , respectivamente. Quando a micela discótica está orientada a 0° , a imagem resultante é escura, indicando uma retardação nula. Essa orientação se assemelha à mesofase N_D orientada, conforme mostrado na Figura 4.6.

Na Figura 4.12(c), é observada a indicatriz ótica vista através da platina como uma seção circular, com seu semieixo dado pelo índice de refração ordinário n_o . Na textura da Figura 4.9, é possível perceber diretamente que as micelas nessa orientação produzem uma faixa preta em $15,0^\circ\text{C}$. Ao inserir a placa- λ (Figuras 4.10 e 4.11), a cor de interferência é deslocada em uma ordem e a retardação, que anteriormente era nula, se torna equivalente à retardação do acessório utilizado.

Conforme a micela vai rotacionando o eixo ótico ao longo do eixo de torção, a seção no plano da platina deixa de ser circular e se torna elíptica. O semieixo paralelo ao eixo “X” não se altera devido à simetria da configuração micelar. No entanto, no semieixo paralelo ao eixo “Y”, ocorre um aumento gradativo da componente efetiva do índice de refração (n_{ef}), seguindo a seguinte inequação: $n_o \leq n_{ef} \leq n_e$. O valor máximo da componente efetiva é alcançado quando o eixo ótico da micela está perpendicular ao plano “XZ”. Nesse momento, temos $n_{ef} = n_e$ e as micelas discóticas formam uma textura semelhante à mesofase N_C , como mostrado na Figura 4.12(b – c). Após atingir o valor máximo da componente efetiva, ocorre uma diminuição gradual até alcançar o valor mínimo $n_{ef} = n_o$ quando o eixo ótico está perpendicular ao plano “XY”. Isso faz com que a faixa preta seja novamente observada na textura, como descrito anteriormente.

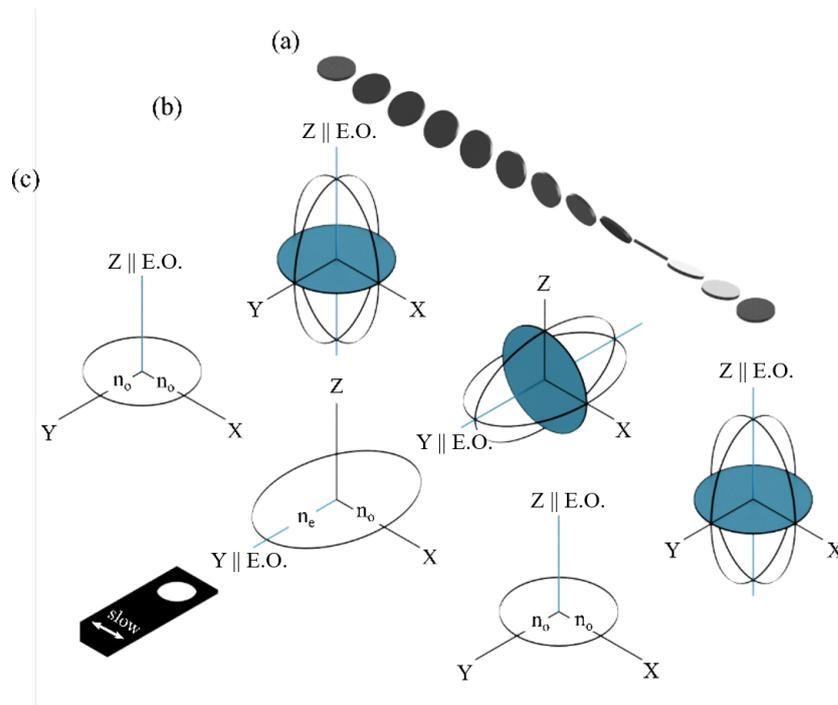


Figura 4.12 – Representação esquemática da mesofase Ch_D . (a): micela rotacionando ao longo do eixo “X”. (b): indicatriz óptica da micela em um ângulo de 0° , 90° e 180° , respectivamente. (c): seção elíptica de cada ângulo no plano da platina.

Fonte: Autor.

Já é bem estabelecido que a fase nemática discótica é opticamente positiva e que ela contém dois índices de refração distintos, denominado extraordinário (n_e) e ordinário (n_o) [51]. Além disso, os raios lento e rápido desse CLL são paralelos aos índices n_e e n_o , respectivamente. Quando analisamos a relação da placa- λ com esses índices na carta de cores de Michel-Lévy, temos as seguintes possibilidades:

- Raio lento da placa paralelo ao raio lento do cristal: as cores de interferência aumentam em uma ordem na carta de cores;
- Raio lento da placa paralelo ao raio rápido do cristal: as cores de interferência diminuem em uma ordem na carta de cores.

Com essa retomada da interação dos raios da placa com o CLL, podemos analisar novamente a inequação: $n_o \leq n_{ef} \leq n_e$. Conforme ilustrado na Figura 4.12(c), ao inserir a placa- λ ao longo do eixo “Y”, na primeira medida (com a direção do campo magnético em NE – SO), a componente do raio lento do acessório estará sempre em paralelo com o raio rápido do cristal. Isso resulta em uma diminuição na carta de cores, fenômeno observado nas Figuras 4.10 e 4.11. Ao rotacionar a platina em um ângulo reto, ocorre a permutação

dos índices n_e e n_o da indicatriz, resultando no aumento na carta de cores de interferência, como pode ser observado nas figuras mencionadas anteriormente.

Na Figura 4.13, foi destacado um quarto de seção helicoidal das três configurações de varreduras realizadas, todas elas na mesofase Ch_D orientada, sendo o início da figura correspondente à faixa preta. Podemos observar novamente uma semelhança no comportamento da retardação em relação ao caso nemático. Na verdade, nessa faixa, o eixo ótico da mesofase está em uma configuração planar em relação à platina. A retardação no início da Figura 4.13(a) é nula quando não há o acessório da placa- λ e deslocada em uma ordem quando o acessório é inserido no caminho óptico, conforme mostrado na Figura 4.13(b – c). Além disso, na Figura 4.13, foi ilustrada a localização qualitativa da progressão da retardação do nosso resultado experimental na carta de cores simulada.

A segunda imagem da Figura 4.12(b – c) mostra a região colorida da varredura, onde a micela está rotacionada de modo que o seu eixo ótico fique alinhado ao eixo “Y”. Nesse caso, temos uma indicatriz ótica semelhante à nemática calamítica, a qual, como discutido anteriormente, possui seu eixo ótico positivo. Em outros ângulos de rotação, torna-se impossível determinar qual é o sinal ótico devido ao fato de que o eixo ótico não está no plano da platina (plano “XY”). No entanto, ao analisarmos o eixo ótico macroscópico na mesofase Ch_D , como mostrado na Figura 4.13, ele é planar em relação ao plano da platina, de modo que quando está paralelo ao raio lento da placa- λ é observada uma diminuição na retardação, como discutido anteriormente nas Figuras 4.10 e 4.11. Portanto, pode-se concluir que o eixo ótico da mesofase é o raio rápido e, como consequência, o índice de refração extraordinário é menor que o índice ordinário. Com base nessa relação, pode-se afirmar que a mesofase Ch_D aparenta ser opticamente negativa. Essa interpretação está de acordo com o relatado por Alcantara e Vanin [27].

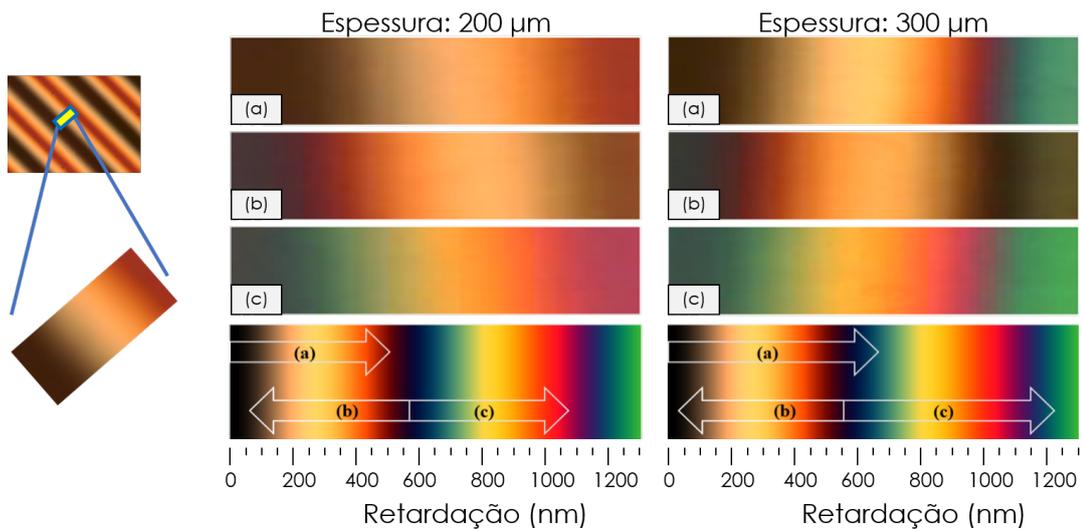


Figura 4.13 – À esquerda, região de interesse. (a – c): Cores de interferência na região de interesse da mesofase Ch_D em $19,6\text{ }^\circ\text{C}$. Abaixo, localização qualitativa da retardação de cada medida na carta de cores simulada.

Fonte: Autor.

A susceptibilidade diamagnética (χ) é um parâmetro importante que fornece informações cruciais sobre a organização micelar de um cristal líquido liotrópico. Especificamente, podemos comparar como essa grandeza física se manifesta nas mesofases nemáticas e colestéricas. No caso da mesofase nemática, é sabido que as micelas tendem a se orientar com sua maior susceptibilidade diamagnética paralela à direção do campo magnético \vec{H} [9]. Quando dopamos a amostra com um agente quiral, como o sulfato de brucina utilizado neste trabalho, as micelas sofrem uma torção ao redor de um eixo preferencial, formando assim uma estrutura helicoidal.

O efeito comum da brucina sobre as micelas discóticas e calamíticas é uma rotação em uma direção perpendicular ao seu eixo de simetria [47]. No entanto, as micelas discóticas têm sua maior susceptibilidade diamagnética (χ_0) em uma direção que não difere dos casos nemático e colestérico. Portanto, ao aplicarmos o campo \vec{H} , a estrutura da mesofase Ch_D permanece inalterada. Por outro lado, quando o agente quiral atua na micela calamítica, ocorre uma rotação de 90° em sua direção de maior susceptibilidade diamagnética (χ_e) em comparação com o caso nemático orientado. Ao aplicarmos um campo \vec{H} sobre a mesofase Ch_C , a estrutura sofre uma deformação resultando em uma mesofase muito semelhante à nemática (denotada neste trabalho como N_C^*), embora não seja uma amostra nemática real devido à presença do agente quiral. Essa quebra de estrutura pode ser explicada pela tendência da maior susceptibilidade diamagnética das micelas calamíticas em reorientar-se em uma direção paralela ao campo magnético [40].

Tendo como base o comportamento da susceptibilidade diamagnética em mesofases uniaxiais e considerando que, no caso biaxial, a estrutura helicoidal não se altera sob

a influência do campo magnético \vec{H} , pode-se inferir que a direção da susceptibilidade diamagnética (χ_1) das micelas biaxiais permanece a mesma nos casos nemático e colestérico. Com base nessa suposição, foi elaborada a Figura 4.14.

Na Figura 4.14(a), foi ilustrada, de forma qualitativa, a orientação média das micelas biaxiais ao longo de meio passo da estrutura colestérica. Podemos observar que, embora ocorra uma rotação, há uma orientação preferencial que favorece o eixo de torção. A Figura 4.14(b) mostra a indicatriz para as orientações de 0° , 90° e 180° , com seus eixos óticos (E.O.) indicados. Por fim, na Figura 4.14(c), é representada a seção elíptica da indicatriz no plano “XY”, onde os índices n_1 , n_2 e n_3 denotam os semieixos principais da indicatriz.

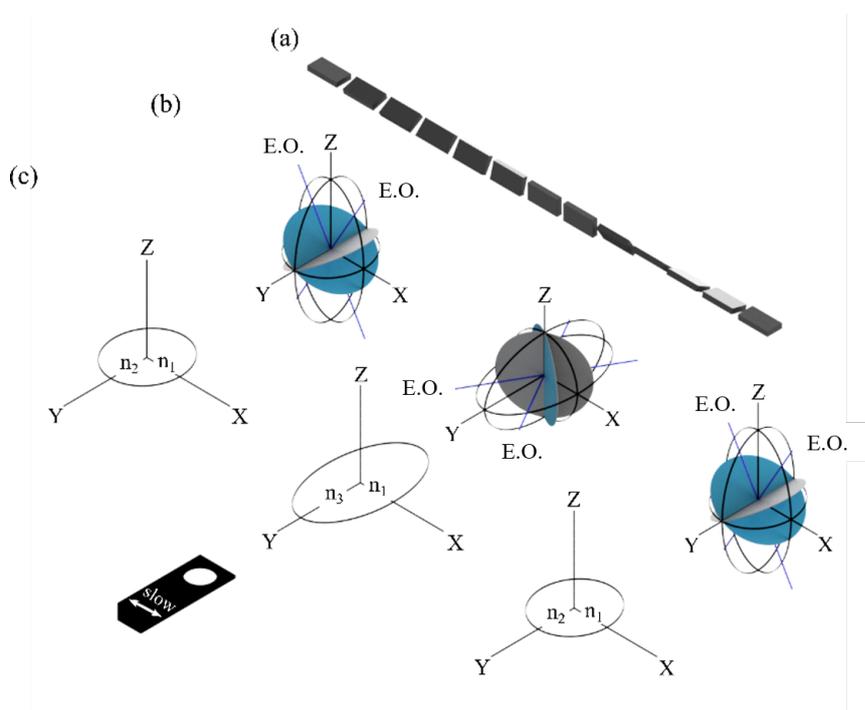


Figura 4.14 – Representação esquemática da mesofase Ch_B . (a): micela rotacionando ao longo do eixo “X”. (b): indicatriz ótica da micela em um ângulo de 0° , 90° e 180° , respectivamente. (c): seção elíptica de cada ângulo no plano da platina.

Fonte: Autor.

Assim como no caso nemático, as cores de interferência da primeira configuração de varredura (Figura 4.9) aumentaram na carta de Michel-Lévy. Ao inserir o acessório da placa- λ (Figuras 4.10 e 4.11), houve uma diminuição na retardação quando o campo magnético estava na direção nordeste-sudoeste e um aumento quando a platina do microscópio era girada em um ângulo reto, alterando o campo \vec{H} para as direções noroeste-sudeste. De acordo com a literatura [21, 30, 41], no caso nemático dessa amostra (que contém as mesofases $N_D - N_B - N_C$), os índices de refração da mesofase biaxial obedecem à seguinte inequação:

$$n_1 \leq n_2 \leq n_3 \quad (4.1)$$

Além disso, a inequação 4.1 também pode ser aplicada nos casos uniaxiais, para a mesofase nemática discótica e calamítica, respectivamente, temos:

$$n_1 = n_2 \leq n_3 \quad \text{onde,} \quad n_1 = n_2 = n_o ; n_3 = n_e \quad (4.2)$$

$$n_1 \leq n_2 = n_3 \quad \text{onde,} \quad n_1 = n_o ; n_2 = n_3 = n_e \quad (4.3)$$

Dessa forma, a partir das equações acima e da representação da indicatriz ótica na Figura 4.12(b-c), podemos observar que ao longo do eixo de torção, a componente n_1 permanece constante, enquanto os índices n_2 e n_3 permutam-se quando observamos uma camada semi-nemática em ângulos de referência de 0° e 90° . Em relação aos ângulos de torção intermediários, na seção elíptica do plano da platina, surge um índice de refração efetivo n_{ef} na direção do eixo “Y”. Com base nas equações 4.2 e 4.3, temos que esse índice obedece à relação: $n_2 \leq n_{ef} \leq n_3$. Além disso, esse índice também é influenciado pela inequação 4.1, portanto, ao longo de todo o eixo de torção, teremos $n_1 \leq n_{ef}$ no plano “XY”. Por definição, o índice n_1 vai corresponder à direção do raio rápido (por ser menor), e o índice efetivo n_{ef} corresponderá à direção do raio lento ao longo da mesofase colestérica biaxial.

Quando a placa- λ é inserida no caminho ótico, conforme mostrado na Figura 4.14, o raio lento coincide com o raio rápido n_1 , o que explica o decréscimo na carta de cores de Michel-Lévy. No caso da rotação de 90° da platina, ambos os raios lentos têm a mesma direção, o que resulta novamente no acréscimo da retardação. A Figura 4.15 foi elaborada selecionando um quarto de passo das varreduras das Figuras 4.9, 4.10 e 4.11 na mesofase colestérica biaxial.

Na Figura 4.15, as setas representam a retardação da amostra ao longo de meio passo da estrutura colestérica. Elas iniciam no centro de uma faixa mais alaranjada e vão até o centro de uma faixa mais esverdeada para os casos (a) e (c), e até o centro de uma faixa mais bordô para o caso (b). No caso da espessura do porta-amostra de $300 \mu\text{m}$, é possível observar que a seta (b) é menor que as outras duas. Isso ocorre porque a retardação é determinada pelo módulo da soma das retardações da amostra e da placa- λ , ou seja, $R = |R_{\text{Amostra}} \pm R_{\text{Placa-}\lambda}|$. Como a retardação dessa configuração passaria a assumir valores negativos, ela retorna a subir na carta de cores. Dessa forma, a retardação na Figura 4.15(b) abrange menos valores possíveis, resultando em um comprimento menor para a seta.

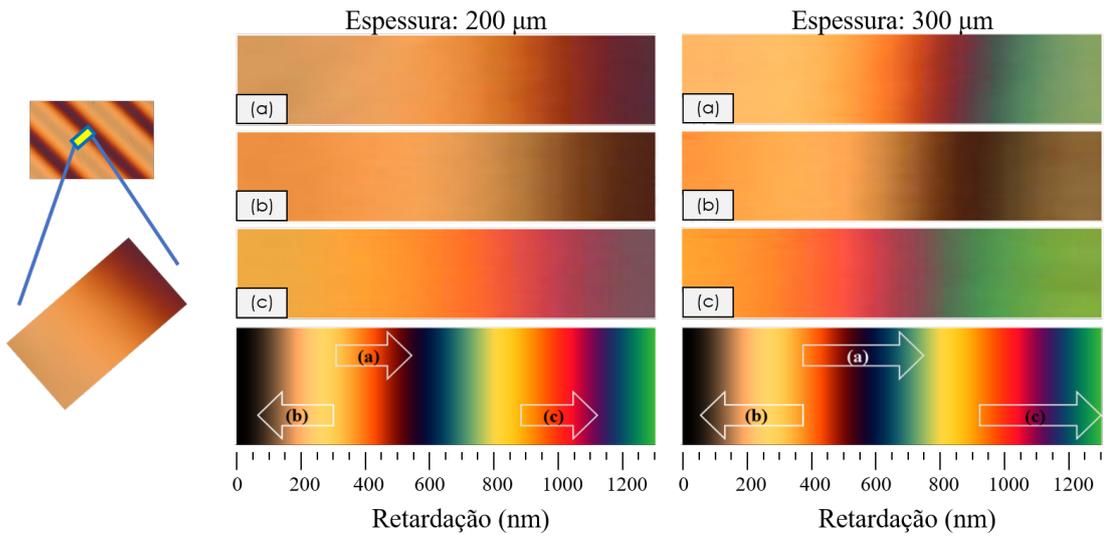


Figura 4.15 – A esquerda, região de interesse. (a – c): Cores de interferência na região de interesse da mesofase Ch_B em $19,6^\circ C$. Abaixo, localização de cada medida na carta de cores simulada.

Fonte: Autor.

A Figura 4.14(b), o eixo óptico da mesofase Ch_C não se alinha com nenhum dos eixos “XY” da platina em nenhum momento de sua torção. Isso significa que se torna impossível determinar o sinal óptico usando o arranjo experimental utilizado. Além disso, apenas quando o ângulo de referência da camada semi-nemática está em 90° , os eixos ópticos da indicatriz ficam contidos no plano da platina. De acordo com a literatura [14, 16–18], nessa camada da fase biaxial, o sinal de alongamento é negativo, o que significa que o menor índice de refração, e conseqüentemente o raio rápido da amostra, fica alinhado paralelamente ao raio lento do acessório da placa- λ .

A partir das observações realizadas por Figueiredo [48] e Brand [50], foi estabelecido que as mesofases Ch_D e Ch_B possuem a mesma simetria, representada por um único eixo óptico ao longo do eixo helicoidal. Anteriormente, observamos que quando o eixo óptico macroscópico da mesofase Ch_B estava alinhado paralelamente à direção do raio lento da placa- λ , as cores de interferência na carta de Michel-Lévy diminuam.

Com base nisso, podemos concluir que, para uma mesofase colestérica, seus índices de refração extraordinário ($n_{e_{(Ch)}}$) e ordinário ($n_{o_{(Ch)}}$) correspondem aos raios rápido e lento, respectivamente. Nesse contexto, a mesofase colestérica biaxial sempre será opticamente negativa, pois sua birrefringência será negativa, uma vez que o índice de refração do raio lento é maior que o índice do raio rápido. Matematicamente, a birrefringência da mesofase Ch_B pode ser expressa da seguinte forma:

$$\Delta n_{ch} = n_{e_{(Ch)}} - n_{o_{(Ch)}} < 0 \quad (4.4)$$

Sendo que o sinal ótico permanece inalterado ao longo de toda a varredura, mesmo próximo a transição $Ch_D - N_C^*$, o que contraria algumas interpretações como da literatura [28]. Além disso, os argumentos acima a respeito do sinal ótico nos faz concluir que, embora a amostra 2 contenha a sequência de mesofase $Ch_D - Ch_B - N_C^*$ com duas transições uniaxiais, o sinal ótico da mesma é negativo por todo o seu domínio.

Outra maneira de analisarmos como as camadas semi-nemáticas se comportam é observando a seção elíptica da indicatriz nas mesofases Ch_D e Ch_B , Figuras 4.12(c) e 4.14(c). Os índices de refração nesse plano podem ser vistos como funções dependentes da temperatura.

Focando nas listras pretas do caso discótico, a seção circular da platina mostra que os índices n_1 e n_2 são iguais a n_o . Aumentando a temperatura, ocorre a transição $Ch_D - Ch_B$, e a listra começa a clarear devido à birrefringência que surge na separação de n_o em duas componentes: n_1 e n_2 . A distância entre n_1 e n_2 aumenta com a temperatura, e as cores de interferência “crescem” na carta de Michel-Lévy. Próximo à mesofase N_C^* , o índice n_2 apresenta uma tendência de convergir ao índice n_3 [30]. Dessa forma, a coloração da listra que estamos analisando começa a ficar cada vez mais parecida com suas adjacentes. A convergência total ocorre na transição calamítica, e como os índices n_2 e n_3 serão iguais, as cores apresentarão um tom uniforme sob a ação do campo magnético \vec{H} . Por outro lado, as mudanças das cores das listras amarelas do caso discótico, que acabam ficando coloridas na mesofase biaxial, estão relacionadas com a diferença dos índices n_1 e n_3 .

Da mesma forma que discutimos a orientação das micelas na mesofase nemática biaxial, podemos aplicar essa discussão à fase colestérica. Em essência, estamos analisando se as micelas na Figura 4.14 podem adquirir uma torção ao longo de qualquer eixo. Já apresentamos argumentos convincentes para a possibilidade do eixo de torção estar ao longo do eixo “X”. Agora, vamos discutir por que as ideias de torção ao longo dos eixos “Y” e “Z” podem ser equivocadas.

Supondo que o eixo de torção esteja ao longo do eixo “Y”, teremos o semi-eixo n_2 alinhado com o campo magnético \vec{H} . Transversalmente a esse semi-eixo, teremos um índice de refração efetivo n_{ef} que obedecerá à inequação $n_1 \leq n_{ef} \leq n_3$. Nesse caso, o índice de refração intermediário será n_2 , seguindo a equação 4.1. Conseqüentemente, os semi-eixos principais da seção elíptica paralela ao plano do microscópio oscilarão entre n_1-n_2 e n_3-n_2 , dependendo da orientação da indicatriz ótica.

Ao inserir a placa- λ em uma direção perpendicular ao eixo da hélice, as cores de interferência ao longo das listras colestéricas aumentarão na carta de cores quando $n_1 \leq n_{ef} \leq n_2$ e diminuirão quando $n_2 \leq n_{ef} \leq n_3$. Além disso, as regiões escuras da textura deveriam surgir quando $n_{ef} = n_2$. No entanto, observamos uma discordância com essa constatação ao comparar as Figuras 4.10 e 4.11, pois não foi observada nenhuma região

escura quando a amostra 2 estava na mesofase Ch_B .

A outra possibilidade é o semi-eixo n_3 estar alinhado com o campo magnético \vec{H} . Nesse caso, o índice de refração efetivo (n_{ef}) estará transversal a n_3 e variará periodicamente, obedecendo à inequação $n_1 \leq n_{ef} \leq n_2$. De acordo com a equação 4.1, o índice n_3 , por ter o maior valor, será sempre o raio rápido (da mesma forma, o índice n_1 será sempre o raio lento).

Nesse cenário, ao inserir a placa- λ em uma direção perpendicular ao eixo da hélice, todas as listras terão suas cores de interferência aumentando na carta de cores, pois ocorrerá o alinhamento do raio lento da placa com o raio lento da amostra. No entanto, essa observação não condiz com as Figuras 4.10 e 4.11, nas quais não foi observado um aumento generalizado das cores de interferência.

Com base no confronto entre as duas hipóteses anteriores e os resultados obtidos nas varreduras de textura, podemos concluir que a orientação das camadas semi-nemáticas na mesofase Ch_B , conforme representada na Figura 4.14, está correta. Essa interpretação, obtida por meio do uso do acessório da placa- λ , está em concordância com os resultados relatados na literatura, como o estudo realizado por Figueiredo [47], que investigou os eixos óticos locais nas mesofases Ch_D , Ch_B e Ch_C na presença de um campo magnético.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presente dissertação teve como tema principal a análise da interpretação dos sinais ópticos das mesofases nemáticas (N_D , N_B e N_C) e colestéricas (Ch_D , Ch_B e N_C^*) a partir das configurações das indicatrizes de cada uma.

No que diz respeito à amostra nemática, foi desenvolvido um algoritmo para realizar uma montagem das fotos adquiridas através de uma varredura de textura. Esse algoritmo funciona selecionando uma região de interesse em cada foto adquirida, recortando-a e salvando o recorte na memória. Esse processo é repetido para “N” fotos da varredura. Ao final, são utilizadas essas regiões de interesse para gerar uma única imagem resultante, com um gradiente de cores único.

Essa nova metodologia permitiu identificar transições que resultam em mudanças significativas na observação visual de texturas orientadas por um campo magnético, como a transição $N_D - N_B$, caracterizada pelo aparecimento abrupto do tom amarelo claro na textura. Além disso, a metodologia também mostrou-se promissora para identificar transições de mesofases que envolvem uma mudança sutil na coloração da textura, como é o caso da transição $N_B - N_C$, que foi claramente demarcada na colagem das fotos.

Utilizando três configurações experimentais distintas, que envolvem a utilização da placa- λ e também a alteração das direções do campo magnético entre as direções nordeste – sudoeste e noroeste – sudeste, foi possível correlacionar as cores vistas na imagem resultante da varredura de textura com a carta de cores de Michel-Lévy. Ao comparar a interpretação das cores de interferência com os índices de refração e a birrefringência encontrados na literatura, constatou-se que a indicatriz biaxial têm uma orientação única quando está na mesofase biaxial. Em adição, a transição de fase $N_B - N_C$ foi identificada neste trabalho através de uma aparente descontinuidade observada nas cores de interferência da imagem resultante.

Outros resultados obtidos na amostra nemática incluem um sinal óptico positivo para a mesofase discótica e negativo para a mesofase calamítica. Em relação à mesofase biaxial, não foi possível determinar explicitamente o sinal óptico através da configuração proposta, pois o eixo óptico da indicatriz não pode ser visto no plano da platina do microscópio de luz polarizada. No entanto, o sinal óptico da elongação da indicatriz no plano “XY” pôde ser determinado e mostrou-se ser negativo em todo o domínio da mesofase biaxial.

Com relação à amostra colestérica, foi confirmada a tendência das micelas de maior susceptibilidade diamagnética em se orientar paralelamente ao campo magnético aplicado. Isso resulta na quebra do padrão colestérico na mesofase calamítica, tornando-a muito

semelhante ao seu caso nemático.

Foi discutida também a orientação da indicatriz da amostra colestérica, mais especificamente na mesofase biaxial, argumentou-se que as micelas têm apenas uma orientação permitida. As micelas da mesofase Ch_B têm seu eixo de torção ao longo do eixo “X”, que é paralelo ao raio lento da placa- λ . As outras possibilidades de eixo de torção, ou seja, ao longo dos eixos “Y” e “Z”, se mostraram incorretas ao compararmos com os resultados obtidos através das 3 configurações de varredura.

Com relação ao sinal óptico, foi confirmado que as três fases colestéricas (Ch_D , Ch_B e N_C^*) na presença do campo magnético são todas opticamente negativas. Portanto, nas transições $Ch_D - Ch_B$ e $Ch_B - N_C^*$ o sinal óptico é mantido inalterado.

Ao analisarmos a sequência de mesofases nemáticas ($N_D - N_B - N_C$) em comparação com a colestérica ($Ch_D - Ch_B - N_C^*$), podemos inferir que o campo magnético pode ser o responsável por impedir a mudança de sinal óptico no caso colestérico, ao contrário do caso nemático, em que essa transição de sinal ocorre naturalmente.

Como perspectivas futuras pretendemos estender o uso do algoritmo desenvolvido para investigar as mesofases colestéricas; Usá-lo também na tentativa de aprofundar a análise das camadas semi-nemáticas da mesofase colestérica, mais especificamente, há a possibilidade de aplicar o algoritmo desenvolvido nas regiões escuras e verificar se nessa região específica é reproduzido o caso nemático. Além disso, pretendemos investigar os sinais ópticos da sequência de mesofases colestéricas $Ch_D - Ch_B - Ch_C$, sem que a amostra esteja na presença de um campo magnético aplicado. Ademais, usá-lo também na tentativa de reconhecer a transição de fase $N_B - N_C$, sem que a amostra esteja previamente orientada.

REFERÊNCIAS

- [1] F. Reinitzer, “Beiträge zur kenntniss des cholesterins,” *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, vol. 9, pp. 421–441, 1888.
- [2] W. S. Braga, *Propriedades ópticas: caracterização e análise de uma fase nemática biaxial negativa*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2015.
- [3] W. Braga, O. Santos, D. Luders, A. Sampaio, N. Kimura, M. Simões, and A. Palangana, “Conoscopic image of a biaxial negative nematic phase in a potassium laurate–decanol–d2o mixture,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 187, pp. 20–23, 2013.
- [4] I. H. Bechtold, “Cristais líquidos: um sistema complexo de simples aplicação,” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 27, pp. 333–342, 2005.
- [5] E. B. Mariano, *Introdução à Física dos Cristais Líquidos*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2015.
- [6] C. Tschierske and D. J. Photinos, “Biaxial nematic phases,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, no. 21, pp. 4263–4294, 2010.
- [7] G. M. Arcolezi, *Caracterização óptica de mesofases nemáticas e análise digital de texturas de mesofases colestéricas de cristais líquidos liotrópicos*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2021.
- [8] A. M. Figueiredo Neto, “Fluidos complexos na matéria condensada: os cristais líquidos,” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 43, 2021.
- [9] L. Yu and A. Saupe, “Observation of a biaxial nematic phase in potassium laurate-1-decanol-water mixtures,” *Physical Review Letters*, vol. 45, no. 12, p. 1000, 1980.
- [10] Y. Galerne, A. F. Neto, and L. Liébert, “Microscopical structure of the uniaxial and biaxial lyotropic nematics,” *The Journal of chemical physics*, vol. 87, no. 3, pp. 1851–1856, 1987.
- [11] J. C. Maxwell, *A treatise on electricity and magnetism*, vol. 1. Oxford: Clarendon Press, 1873.
- [12] G. R. Fowles, *Introduction to modern optics*. Courier Corporation, 1989.
- [13] D. D. Lüders, *Estudo de propriedades ópticas de uma fase nemática calamítica*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2014.

- [14] E. E. Wahlstrom, *Optical Crystallography*. John Wiley and Sons, Inc, 1969.
- [15] J. Charvolin, A. Levelut, and E. Samulski, “Lyotropic nematics: molecular aggregation and susceptibilities,” *Journal de Physique Lettres*, vol. 40, no. 22, pp. 587–592, 1979.
- [16] W. D. Nesse, *Introduction to Optical Crystallography*. Oxford Univ. Press, 2 ed., 1991.
- [17] F. D. Bloss, *An introduction to the methods of optical crystallography*. Holt, Rinehart and Winston, 1961.
- [18] M. M. Raith, P. Raase, and J. REINHARDT, *Guide To Thin Section Microscopy*. ebook, 2 ed., 2012.
- [19] Wikipedia, “Interference colour chart.” https://en.wikipedia.org/wiki/Interference_colour_chart, acesso em 29/06/2023.
- [20] W. Braga, N. Kimura, D. Luders, A. Sampaio, P. Santoro, and A. Palangana, “Reentrant isotropic-calamitic nematic phase transition in potassium laurate-decanol-D₂O mixtures,” *The European Physical Journal E*, vol. 24, pp. 247–250, 2007.
- [21] W. Braga, O. Santos, D. Luders, N. Kimura, A. Sampaio, M. Simões, and A. Palangana, “Refractive index measurements in uniaxial and biaxial lyotropic nematic phases,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 213, pp. 186–190, 2016.
- [22] O. Santos, W. Braga, D. Luders, N. Kimura, M. Simões, and A. Palangana, “Study of optical conoscopy in uniaxial and biaxial nematic lyotropic phases,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 197, pp. 120–123, 2014.
- [23] D. Luders, G. Arcolezi, M. Pereira, W. Braga, O. Santos, M. Simões, N. Kimura, A. Sampaio, and A. Palangana, “Conoscopic image of a biaxial negative in a reentrant discotic–biaxial nematic phase transition,” *Liquid Crystals*, vol. 48, no. 7, pp. 974–979, 2021.
- [24] G. Melnik and A. Saupe, “Microscopic textures of micellar cholesteric liquid crystals,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 145, no. 1, pp. 95–110, 1987.
- [25] A. M. Figueiredo Neto, L. Liebert, and Y. Galerne, “Temperature and concentration range of the biaxial nematic lyomesophase in the mixture potassium laurate/1-decanol/deuterium oxide,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 89, no. 17, pp. 3737–3739, 1985.
- [26] P. A. Santoro, *Medidas de Índice de Refração em uma Fase Nemática Calamítica*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2002.

- [27] M. R. Alcantara and J. A. Vanin, “Optical sign determinations on cholesteric lyotropic mesophases,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 107, no. 3-4, pp. 333–340, 1984.
- [28] W. Braga, O. Santos, N. Kimura, M. Simões, and A. Palangana, “Optical signals of uniaxial and biaxial cholesteric lyotropic phases,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 354, p. 118894, 2022.
- [29] Y. Galerne and J. Marcerou, “Temperature behavior of the order-parameter invariants in the uniaxial and biaxial nematic phases of a lyotropic liquid crystal,” *Physical review letters*, vol. 51, no. 23, p. 2109, 1983.
- [30] P. Santoro, A. Sampaio, H. da Luz, and A. Palangana, “Temperature dependence of refractive indices near uniaxial–biaxial nematic phase transition,” *Physics Letters A*, vol. 353, no. 6, pp. 512–515, 2006.
- [31] B. E. Sørensen, “A revised michel-lévy interference colour chart based on first-principles calculations,” *European Journal of Mineralogy*, vol. 25, no. 1, pp. 5–10, 2013.
- [32] E. Akpınar, D. Reis, and A. M. 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.
- [33] E. Akpınar, D. Reis, M. Yildirim, and A. M. Figueiredo Neto, “New lyotropic mixtures with non-chiral n-acylamino acid surfactants presenting the biaxial nematic phase investigated by laser conoscopy, polarized optical microscopy and x-ray diffraction,” *Materials*, vol. 7, no. 6, pp. 4132–4147, 2014.
- [34] E. Akpınar, D. Reis, and A. M. F. Neto, “Effect of hofmeister anions on the existence of the biaxial nematic phase in lyotropic mixtures of dodecyltrimethylammonium bromide/sodium salt/1-dodecanol/water,” *Liquid Crystals*, vol. 42, no. 7, pp. 973–981, 2015.
- [35] E. Akpınar, K. Otluoğlu, M. Turkmen, C. Canioz, D. Reis, and A. M. Figueiredo Neto, “Effect of the presence of strong and weak electrolytes on the existence of uniaxial and biaxial nematic phases in lyotropic mixtures,” *Liquid Crystals*, vol. 43, no. 11, pp. 1693–1708, 2016.
- [36] E. Akpınar, G. Topcu, D. Reis, and A. M. F. Neto, “Effect of the anionic azo dye sunset yellow in lyotropic mixtures with uniaxial and biaxial nematic phases,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 318, p. 114010, 2020.

- [37] E. Akpınar, N. Uygur, O. D. Ordu, D. Reis, and A. M. F. Neto, “Effect of the surfactant head-group size dependence of the dye-surfactant interactions on the lyotropic uniaxial to biaxial nematic phase transitions,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 332, p. 115842, 2021.
- [38] E. Akpınar, D. Reis, and A. M. F. Neto, “Investigation of the interaction of alkali ions with surfactant head groups for the formation of lyotropic biaxial nematic phase via optical birefringence measurements,” in *Emerging Liquid Crystal Technologies VIII*, vol. 8642, p. 864203, SPIE, 2013.
- [39] D. Oliveira, D. Lüders, G. Souza, N. Kimura, and A. Palangana, “An optical microscopy study of the biaxial-calamitic nematic lyotropic phase transition,” *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, vol. 44, no. 11, pp. 1255–1258, 2009.
- [40] F. Fujiwara, L. Reeves, M. Suzuki, and J. Vanin, “Studies of lyotropic liquid crystals that align in magnetic fields,” *Solution Chemistry of Surfactants: Volume 1*, pp. 63–77, 1979.
- [41] D. Lüders, E. Akpınar, and N. Kimura, “A new interpretation of the optical interference figures observed in a lyotropic biaxial nematic phase for a ternary mixture of dtmabr, 1-ddeoh and h₂o,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 366, p. 120108, 2022.
- [42] G. Souza, D. Oliveira, D. Lüders, N. Kimura, M. Simões, and A. Palangana, “An analogy between biaxial crystal and biaxial nematic lyotropic phase,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 156, no. 2-3, pp. 184–186, 2010.
- [43] R. B. Meyer, “Distortion of a cholesteric structure by a magnetic field,” *Applied Physics Letters*, vol. 14, no. 7, pp. 208–209, 1969.
- [44] G. Durand, L. Leger, F. Rondelez, and M. Veyssie, “Magnetically induced cholesteric to nematic phase transition in liquid crystals,” *Physical Review Letters*, vol. 22, no. 6, p. 227, 1969.
- [45] M. Acimis and L. W. Reeves, “A type ii aqueous cholesteric lyomesophase,” *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 58, no. 15, pp. 1533–1541, 1980.
- [46] E. Akpınar, D. Reis, and A. M. Figueiredo Neto, “Study of the cholesteric-to-cholesteric phase transitions on the lyotropic mixture of kl/k₂so₄/1-undecanol/water/brucine presenting the cholesteric biaxial phase,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 576, no. 1, pp. 98–105, 2013.
- [47] A. Figueiredo Neto, “Micellar cholesteric lyotropic liquid crystals,” *Liquid Crystals Reviews*, vol. 2, no. 1, pp. 47–59, 2014.

- [48] A. M. Figueiredo Neto, Y. Galerne, and L. Liébert, “Cholesterization of a biaxial nematic lyomesophase studied by x-ray diffraction and optical microscopy,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 89, no. 18, pp. 3939–3941, 1985.
- [49] A. F. Neto, A. Levelut, Y. Galeme, and L. Liebert, “Local ordering in lyotropic cholesteric liquid crystals studied by x-ray scattering,” *Journal de Physique*, vol. 49, no. 7, pp. 1301–1306, 1988.
- [50] H. Brand and H. Pleiner, “Cholesteric to cholesteric phase transitions in liquid crystals,” *Journal de Physique Lettres*, vol. 46, no. 15, pp. 711–718, 1985.
- [51] M. Simões, W. Bertolino, T. Davincy, W. Braga, O. Santos, D. Luders, A. Sampaio, N. Kimura, and A. Palangana, “Optical signal and optical axes in uniaxial and biaxial nematic phases,” *Phase Transitions*, vol. 92, no. 2, pp. 117–125, 2019.