

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

HUGO MIGUEL DOS SANTOS DERÓIDE

**ESPALHAMENTO RAMAN POLARIZADO APLICADO AO ESTUDO DE
TRANSIÇÕES DE FASE DE CRISTAIS LÍQUIDOS**

Maringá
2023

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

D437e

Deroide, Hugo Miguel dos Santos

Espalhamento Raman Polarizado aplicado ao estudo de transições de fase de cristais líquidos / Hugo Miguel dos Santos Deroide. -- Maringá, PR, 2024.

64 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Medina Neto.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2024.

CDD 23.ed. 530.429

HUGO MIGUEL DOS SANTOS DERÓIDE

**ESPALHAMENTO RAMAN POLARIZADO APLICADO AO ESTUDO DE
TRANSIÇÕES DE FASE DE CRISTAIS LÍQUIDOS**

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor.

Orientador: Antonio Medina Neto

Maringá
2023

HUGO MIGUEL DOS SANTOS DERÓIDE

**ESPALHAMENTO RAMAN POLARIZADO APLICADO AO ESTUDO DE TRANSIÇÕES DE
FASE DE CRISTAIS LÍQUIDOS**

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor.

Aprovado em:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Antonio Medina Neto
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Vitor Santaella Zanuto
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Robson Ferrari Muniz
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Wladimir Sérgio Braga
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Dr. José Renato Marques Viana
Instituto Federal do Paraná

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Antônio Medina Neto, não apenas por me aceitar como aluno, mas por não desistir de mim e ter apoiado e acreditado que eu conseguiria terminar, sem ele eu não teria chego até aqui.

Ao professor Wladimir por todo o suporte com amostras, conselhos e ajuda, sempre que precisei e pedi, esteve presente para me fornecer amostras necessárias.

Aos meus colegas de laboratório, principalmente aqueles que me ajudaram com as medidas, dúvidas, testes e até mesmo análises

A minha esposa Camila Setsuko Fukano Viana, que em 13 anos nunca deixou de acreditar em mim e na minha capacidade de ir além, mesmo quando eu não acreditava mais.

A Capes, CNPq, Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho o espalhamento Raman Polarizado foi utilizado para o estudo dos cristais líquidos termotrópicos 5CB e 8CB e cristal líquido liotrópico composto por Laurato de Potássio (KL, 25,28%), Decanol (DeOH, 6,24%) e óxido de deutério (D₂O, 68,48%). Os resultados, para os cristais líquidos termotrópicos, mostram simetria uniaxial coerente com o ordenamento molecular do sistema e a transição de fase Nemática - Isotrópica foi determinada pela mudança de simetria na dependência angular da intensidade do sinal de Raman polarizado. A transição de fase Esmética A - Nemática foi determinada pela variação da razão das intensidades Raman entre o eixo de alinhamento do cristal e perpendicular a ele. Para o cristal líquido liotrópico, a dependência angular do sinal de Raman Polarizado mostra um comportamento característico de dois eixos de simetria. Este comportamento foi observado para as diferentes moléculas que compõe o sistema, indicando que é um comportamento característico da micela e não apenas de um constituinte. As alterações na simetria permitiram determinar as transições das fases Nemática Discótica para Nemática Biaxial e Nemática Calamítica para líquido isotrópico. A transição da fase Nemática Biaxial para Nemática Calamítica foi determinada pelas variações das intensidades do sinal Raman nos eixos de orientação do cristal líquido e perpendicular a este. Na região da fase Biaxial, observou-se um comportamento não monotônico indicando a presença de mais de uma fase, o que corrobora com resultados de estudos anteriores que propuseram a existência de duas fases Nemática Biaxial, uma Biaxial positiva (NB⁺) e uma Biaxial negativa (NB⁻). Assim, pode-se concluir que o espalhamento Raman Polarizado é uma técnica que permite identificar as diferentes simetrias entre as fases e determinar a presença destas fases e suas temperaturas de transição tanto para cristais líquidos termotrópicos quanto liotrópicos.

Palavras-chave: Espalhamento Raman Polarizado. Cristais Líquidos Liotrópicos. Cristais Líquidos Termotrópicos. Transição de fases.

ABSTRACT

In this work polarized Raman scattering was used to study thermotropic liquid crystals 5CB and 8CB, and a lyotropic liquid Crystal composed by Potassium Laurate (KL, 25,28%), Decanol (DeOH, 6,24%) and deuterium oxide (D₂O). The results, for the thermotropic liquid crystals, shown the uniaxial symmetry coherent with the molecular ordering of the system and the phase transition Nematic – Isotropic was determined by the change on the angular dependency symmetry signal of the polarized Raman intensity. The phase transition Smectic A-Nematic was determined by the variation of the Raman intensity ratio between the Crystal alignment axe and the one perpendicular to it. For the lyotropic liquid Crystal, the angular dependancy of the polarized Raman signal shows a behave characteristic by two symmetry axes. This behave was observed in the different molecules that compose the system, indicating that it is a characteristic behavior of the micelle and not just a constituent. The alteration in symmetry allowed to determinate the transitions of the phases Nematic Discotic to Nematic Biaxial and Nematic Calamitic to isotropic liquid. The transition of the phase Nematic Biaxial to Nematic Calamitic was determined by the intensities variation of the Raman signal at the orientational axes of the liquid Crystal and the perpendicular to this. In the biaxial phase region, a non monotonic behavior was observed indicating a presence of more than one phase, which corroborates with past studies results that propose the existence of two Nematic biaxial phases, one Biaxial positive (NB⁺) and one Biaxial negative (NB⁻). Thus, it can be concluded that the polarized Raman scattering is a technique that allows to identify the different symmetry between the phases and to determine the presence of these phases and their temperatures of transition for both thermotropic liquid crystals and lyotropic.

Keywords: Raman scattering. Lyotropic liquid crystals. Thermotropic liquid crystals. Phase transitions.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	- Representação das transições de energia no processo de Espalhamento Raman	12
Figura 2	- Estrutura da micela.....	15
Figura 3	- Exemplo de cristal líquido liotrópico orientado.....	16
Figura 4	- Estrutura da fase colestérica.....	16
Figura 5	- Estrutura da fase lamelar.....	17
Figura 6	- Estrutura da fase hexagonal.....	17
Figura 7	- Microscópio Raman da marca bruker, modelo senterra.....	18
Figura 8	- Esquema do sistema de temperatura.....	19
Figura 9	- Espectros Raman para o Etanol para diferentes ângulos do polarizador	20
Figura 10	- Variação angular da intensidade do pico em 2930cm^{-1} para a amostra de Etanol. (A) gráfico em coordenadas cartesianas e (B) em coordenadas polares.	21
Figura 11	- Espectros Raman para o α -quartzo em diferentes ângulos da polarização do laser incidente com relação ao eixo cristalino 'a'	22
Figura 12	- Dependência angular para alguns picos de Raman para o quartzo. Pontos: dados experimentais, linhas solidas: referencia [14].	23
Figura 13	- Estrutura molecular do 5cb.....	24
Figura 14	- Fases e temperaturas de transição do cristal 5CB [15].....	24
Figura 15	- Espectro Raman não polarizado para a amostra 5CB na temperatura de 25°C , no qual encontram-se indicados os modos vibracionais associados aos picos mais intensos.	25
Figura 16	- Dependência angular dos picos de espalhamento Raman	26

polarizado associados aos modos de estiramento $C\equiv N$ (2228cm^{-1}), estiramento $C=C$ dos anéis aromáticos (1606cm^{-1}) para a amostra 5CB na temperatura de 25°C

- Figura 17** - Variação angular da intensidade do pico do modo $\nu(C\equiv N)$ para a amostra 5CB em 25°C , em coordenadas cartesianas (a) e polares (b). As linhas são guias visuais. 26
- Figura 18** - Dependência angular da intensidade do modo $\nu(C\equiv N)$ para a amostra 5CB em diferentes temperaturas. 27
- Figura 19** - Dependência angular da intensidade do modo $\nu(C\equiv N)$ normalizada para a amostra 5CB em diferentes temperaturas. 28
- Figura 20** - Parâmetro η em função da temperatura reduzida $(T-T_c)/T_c$ para a amostra 5CB, na região próximo à transição de fase nemático/isotrópico. 30
- Figura 21** - Estrutura molecular do cristal líquido 8CB..... 31
- Figura 22** - Representação esquemática das fases do cristal 8CB [16]..... 31
- Figura 23** - Dependência angular dos picos de espalhamento Raman polarizado associados aos modos de estiramento $C\equiv N$ (2228cm^{-1}), estiramento $C=C$ dos anéis aromáticos (1606cm^{-1}) para a amostra 8CB na temperatura de 29°C . No detalhe: Variação angular da intensidade do pico do modo $\nu(C\equiv N)$. A linha sólida é apenas um guia visual 33
- Figura 24** - Dependência angular da intensidade do modo $\nu(C\equiv N)$ para a amostra 8CB em diferentes temperaturas 34
- Figura 25** - Dependência angular da intensidade do modo $\nu(C\equiv N)$ normalizada para a amostra 8CB em diferentes temperaturas. 35
- Figura 26** - Comportamento térmico das intensidades I_0 e I_{90} para os modos 36

$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ e $\nu(\text{C} = \text{C})$ para a amostra 8CB

- Figura 27** - Parâmetro η em função da temperatura reduzida $(T-T_c)/T_c$ para a amostra 8CB 37
- Figura 28** - Gráfico de desvio médio versus temperatura..... 38
- Figura 29** - Imagem conoscópica das fases nemática: (A) discótica, (B) biaxial⁺, (C) biaxial⁻ e (D) Calamítica 39
- Figura 30** - Espectro do cristal líquido liotrópico na fase nemática Calamítica... 40
- Figura 31** - Dependência angular dos picos de espalhamento Raman polarizado associados aos modos vibracionais para a amostra SAUPE na temperatura de 22°C. 41
- Figura 32** - Dependência angulares dos picos corresponde aos grupos funcionais CH_2/CH_3 e D-O-D, respectivamente, para a amostra SAUPE na temperatura de 22°C (fase Nemática Calamítica). 42
- Figura 33** - Evolução do comportamento angular da intensidade do modo vibracionais (A) de balanço do CH_2 (930 cm^{-1}), (B) área do modo D-O-D ($2200\text{-}2750 \text{ cm}^{-1}$), (C) e (D) modos de estiramento CH_2/CH_3 (2851 e 2885 cm^{-1}) nas diferentes fases. 43
- Figura 34** - Representação esquemática de micela (a) alonga de forma cilíndrica que dá origem a fase nemática Calamítica e (b) em forma de disco que dá origem a fase discótica. [21] 44
- Figura 35** - Dependência da temperatura das intensidades I_0 , I_{45} e I_{90} (como definidas no texto) para o pico associado ao modo de estiramento do CH_2 . 46
- Figura 36** - Dependência com a temperatura para os parâmetros η_{90} (superior esquerda) e η_0 (superior direita) do modo de estiramento do CH_2 . Inferior: Detalhe do comportamento para a região de baixa 47

temperatura. Símbolos cheios: valores obtidos da variação angular mostrada na figura 33.

- Figura 37** - Estrutura do decanol, óxido de deutério e do laurato de potássio... 48
- Figura 38** - Dependência da temperatura das intensidades I_0 , I_{45} e I_{90} para a banda associada ao modo de vibração D-O-D 49
- Figura 39** - Dependência com a temperatura para os parâmetros (a) η_0 e (b) η_{90} para o modo vibracional D-O-D. 50
- Figura 40** - Dependência térmica dos parâmetros η_{90} e η_{90} do modo D-O-D para a região de baixa temperatura. 50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Identificação dos grupos funcionais.....	40
--	----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	12
2.1	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	12
2.2	CRISTAIS LÍQUIDOS.....	14
2.2.1	CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS.....	14
2.2.2	CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS.....	15
3	METODOLOGIA	17
3.1	MONTAGEM DO SISTEMA.....	17
3.2	PREPARAÇÃO DO CRISTAL LÍQUIDO.....	19
3.3	CALIBRAÇÃO DO EQUIPAMENTO.....	20
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5	CONCLUSÃO	51
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

1. Introdução

Fundamentalmente conhecidos pelas duas aplicações como displays de televisores, monitores, celulares, calculadoras e relógios; os cristais líquidos tem sido objetivo de diversos estudos em diferentes áreas da ciência. Apesar de serem mais comumente encontrados em visores, as áreas em que esse incrível material tem se encontrado presente estão cada vez maiores.

Devido a sua estrutura molecular, cristais líquidos colestéricos têm sido usados como filtros óticos e sistemas de imagem. Devido a sua sensibilidade térmica alta, variações na temperatura mudam a orientação dos vetores diretores entres as camadas sucessivas do cristal, mudando assim também o comprimento de onda filtrado pelo sistema. [1,2]

Cristais líquidos liotrópicos, tem estrutura parecida com a membrana celular eucarionte, o que traz uma aplicação biológica. Por exemplo, algumas bactérias, como *eschericha coli*, pode ser dispersa em um cristal líquido não-tóxico, permitindo que seu comportamento seja estudado enquanto a bactéria modifica o comportamento da micela em comparação ao seu próprio. [3]

Com a atual busca por desenvolvimento de tecnologia em nanoestruturas, as propriedades de auto-organização de longo alcance despertaram interesse dos pesquisadores. Muitos estudos se mostraram promissores com relação ao uso de cristais líquidos para organização de alinhamento de nanotubos de carbonos e outras nanoestruturas, como por exemplo, materiais nanoporosos de sílica. [4]

O objetivo principal deste trabalho é identificar com o máximo de precisão as temperaturas e as variações das intensidades no espectro Raman, e comprovar a eficácia da técnica de espectroscopia Raman Polarizada, em torno das transições de fase; exibindo também as diferenças entre as transições de primeira e segunda ordem, assim como tentando detectar a fase Nemática Biaxial.

2. Fundamentação teórica

2.1 Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman é a técnica baseada no efeito descoberto por Chandrasekhara Venka Raman, em 1928. Levando consigo o nome de seu descobridor, o efeito Raman ocorre quando uma molécula absorve um determinado valor de energia e espalha um valor diferente da absorvida, sendo valor maior decorrente do chamado espalhamento anti-Stokes e o menor, do Stokes; como demonstrado na Figura 1, onde ΔE_0 , ΔE_e , $h\nu_0$ e $h\nu$ representam, respectivamente: campo incidente, campo espalhado, valor da energia incidente e diferença de energia entre os estados excitados. [6]

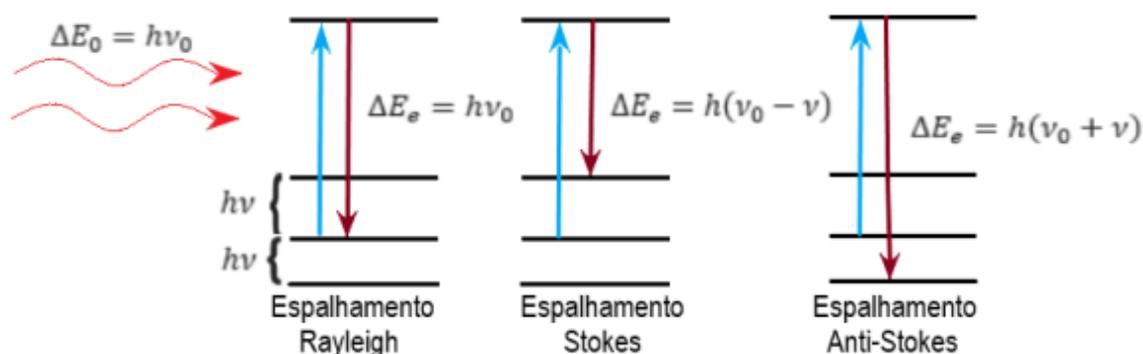


Figura 1: Representação das transições de energia no processo de Espalhamento Raman.

Desde sua descoberta, a espectroscopia Raman constantemente ganhou destaque dentre as técnicas óticas devido as suas vantagens. Por ser uma técnica não invasiva, ela permite que o material utilizado possa ser reaproveitado para posteriores medidas; exige pouca quantidade de amostra, pois atua em nível molecular; pode ser utilizada em materiais tanto no estado líquido quanto nos estados sólido e gasoso; sua caracterização de grupos funcionais funciona como uma impressão digital das ligações, o que traz uma

facilidade na identificação dos compostos analisados; medidas podem ser realizadas de forma rápida.

Existem diversas variedades de técnicas derivadas da espectroscopia Raman, dentre elas: Raman estimulado, espalhamento hiper Raman, FT-Raman, espalhamento Raman coerente, espectroscopia Raman polarizada. Esta última será tratada com mais detalhes a partir de agora.

A espectroscopia Raman polarizada pode ser definida considerando uma molécula em um campo elétrico, que se torna polarizada e tem uma polarização \mathbf{P} , proporcional ao campo elétrico \mathbf{E} , à polarizabilidade α do material:

$$\mathbf{P}_{mn} = \mathbf{E} \cdot (\alpha_{ij})_{mn} \quad (2.1)$$

Onde m e n são os estados vibracionais e i e j representam as coordenadas x, y e z.

Pode-se reescrever essa equação, separando as coordenadas x, y e z:

$$P_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \quad (2.2)$$

$$P_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \quad (2.3)$$

$$P_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \quad (2.4)$$

Que são chamadas de equações de Rayleigh.

Para o espalhamento Raman, são consideradas as derivadas da polarizabilidade e o tensor simétrico, logo: $\alpha'_{xy} = \alpha'_{yx}$; $\alpha'_{xz} = \alpha'_{zx}$; $\alpha'_{yz} = \alpha'_{zy}$.

$$(\alpha_{ij})_{mn} = \int \psi_m \alpha_{ij} \psi_n d\tau \quad (2.3)$$

$$(\alpha_{ij})_{mn} = (\alpha_{ij})_0 \int \psi_m \psi_n d\tau + \left(\frac{d\alpha_{ij}}{dq}\right)_0 \int \psi_m q \psi_n d\tau \quad (2.4)$$

Considerando o caso em que $m = n$, temos o resultado para o efeito Rayleigh. Para $m \neq n$, a primeira integral do segundo termo da equação será nula por ortogonalidade, e a segunda integral terá que satisfazer as seguintes condições:

- $(d\alpha_{ij}/dq)_0 \neq 0$, o que implica em ao menos um dos componentes do tensor de polarizabilidade variar em torno da posição de equilíbrio;
- $\int \psi_m q \psi_n \neq 0$, o que implica, por q ser uma função ímpar, que o produto $\psi_m \psi_n$ seja ímpar também.

Assim poderemos escrever a equação da intensidade Raman: [6]

$$I_{mn} = \left(\frac{16\pi^2}{9c^4}\right) I_0 v^4 \sum_i \sum_j |(\alpha_{ij})_{mn}|^2 \quad (2.5)$$

2.2 Cristais Líquidos

Os cristais líquidos foram observados pela primeira vez em 1889, pelo botânico austríaco Friedrich Richard Reinitzer. Enquanto Reinitzer estudava algumas amostras, ele percebeu que uma delas em específico, de benzoato de colesterila, apresentava um comportamento diferente das demais; conforme era aquecida, essa amostra transitava de sólido para um líquido turvo e posteriormente, transitava de novo, dessa vez para um líquido transparente.

Reinitzer enviou essa amostra para o físico alemão Otto Lehmann, que analisou a amostra com auxílio de microscópio com polarizadores acoplados e um sistema de aquecimento de platina. Lehmann percebeu que quando o líquido estava na fase turva, ele apresentava características de um líquido homogêneo, porém na presença da luz polarizada, apresentava comportamento de um cristal. [7]

Por possuírem propriedades de um líquido, como fluidez, e características de cristais sólidos, anisotropia, organização de longo alcance; essa “mesofase” entre cristais e sólidos acabou recebendo o nome de cristal líquido.

Em termos de classificação, os cristais líquidos são divididos em 2 grandes famílias, de acordo com sua formação e composição, são elas os cristais líquidos termotrópicos e os liotrópicos. [8]

2.2.1 Cristais Líquidos Termotrópicos

São formados por moléculas ou mistura de moléculas que apresentam alguma anisotropia de forma. Não existe a formação de amontoados moleculares e, quanto ao formato, essas moléculas podem apresentar forma de bastão, banana, discos. Os cristais termotrópicos são amplamente estudados, principalmente por suas aplicações dentro da indústria tecnológica, sendo usados em diversos visores de eletroeletrônicos, como televisores, monitores, relógios, celulares, sensores.

Eles possuem diversas mesofases, em função da temperatura, porém são subdivididos entre as três principais: nemáticos, colestéricos e esmétricos. Ainda entre essas subdivisões, existem outras, de acordo com a orientação das moléculas, funções de distribuição. [9]

2.2.2 Cristais Líquidos liotrópicos

Cristais líquidos liotrópicos são formados por misturas entre moléculas anfifílicas e solventes. Sintetizados de forma correta, geram grandes aglomerados de moléculas, chama de micela, exemplificada na Figura 2. [10]

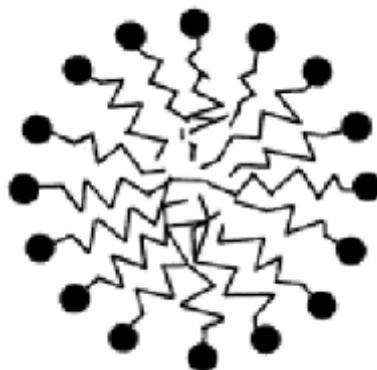


Figura 2: Estrutura da micela.

A micela é a unidade básica dos cristais líquidos liotrópicos, e é sua organização, formato e orientação que definem suas respectivas fases. Fases essas que podem ser divididas em: isotrópica, nemática, colestérica, lamelar e hexagonal. [11]

A fase nemática(Figura 3) por sua vez ainda pode ser dividida em outras três fases: Calamítica, biaxial e discótica. A Calamítica caracteriza-se pelo formato cilíndrico das micelas, ordenadas na direção do vetor diretor. Na fase discótica, como o nome sugere, as micelas têm um formato de disco, e se ordenam perpendicularmente ao vetor diretor. Por fim, a fase biaxial pode ser considerada uma fase intermediária entre a fase discótica e a fase Calamítica, apresentando ambas as fases. [11]

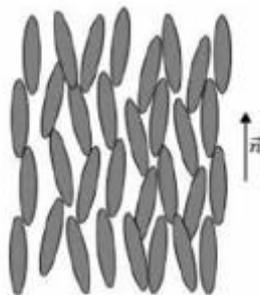


Figura 3: Exemplo de cristal líquido liotrópico orientado [12]

Também podendo ser subdividida em Calamítica, discótica e biaxial; a fase colestérica(Figura 4) é obtida a partir da dopagem de cristal líquido liotrópico na fase nemática com uma molécula quiral, ou uma mistura quiral anfifílica. As micelas se organizam em formato de hélice, com afastamento dependente de temperatura, pressão, concentração e formato das micelas. [11]



Figura 4: Estrutura da fase colestérica. [12]

Quando organizadas de modo a gerar superestruturas, surge a fase lamelar(Figura 5), cuja largura é quase dobro da molécula anfifílica, ou pode ser ainda maior dependendo da temperatura ou adição de solventes apolares. [11]

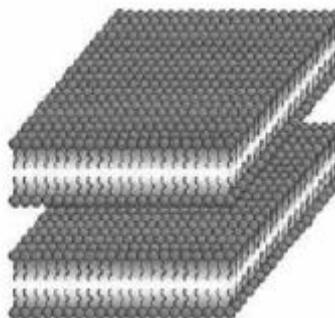


Figura 5: Estrutura da fase lamelar. [12]

Formada por pacotes de moléculas anfifílicas agregadas com formato cilíndrico, a fase hexagonal(Figura 6) também possui anisotropia de formato. O diâmetro dos cilindros normalmente tem o dobro do comprimento das moléculas anfifílicas, já seu comprimento pode ter 50 vezes esse valor. [11]

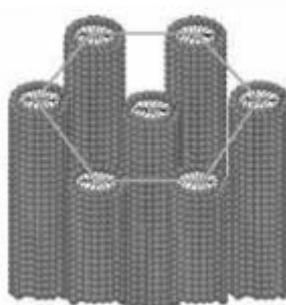


Figura 6: Estrutura da fase hexagonal. [12]

3. Metodologia

3.1 Montagem do sistema

As medidas foram realizadas utilizando um microscópio Raman confocal comercial da marca *Bruker*, modelo *Senterra*, que consiste de um microscópio acoplado a um espectrômetro Raman, que permite uma varredura mais precisa e localizada.

O comprimento de onda do laser selecionado foi 532 nm, pois este evita o surgimento de luminescência, que atrapalharia a avaliação do espectro, e a lente utilizada foi uma lente objetiva de 20x com um polarizador acoplado.

Para excitação da amostra a potência selecionada para o laser foi de 20 mW, com 20 aquisições por 2 segundos em um único ponto e a fenda utilizada foi a de 50 μm . O controle de temperatura e sua variação foram realizados utilizando um sistema com um controlador de temperatura da marca *Lake Shore*, modelo 331.

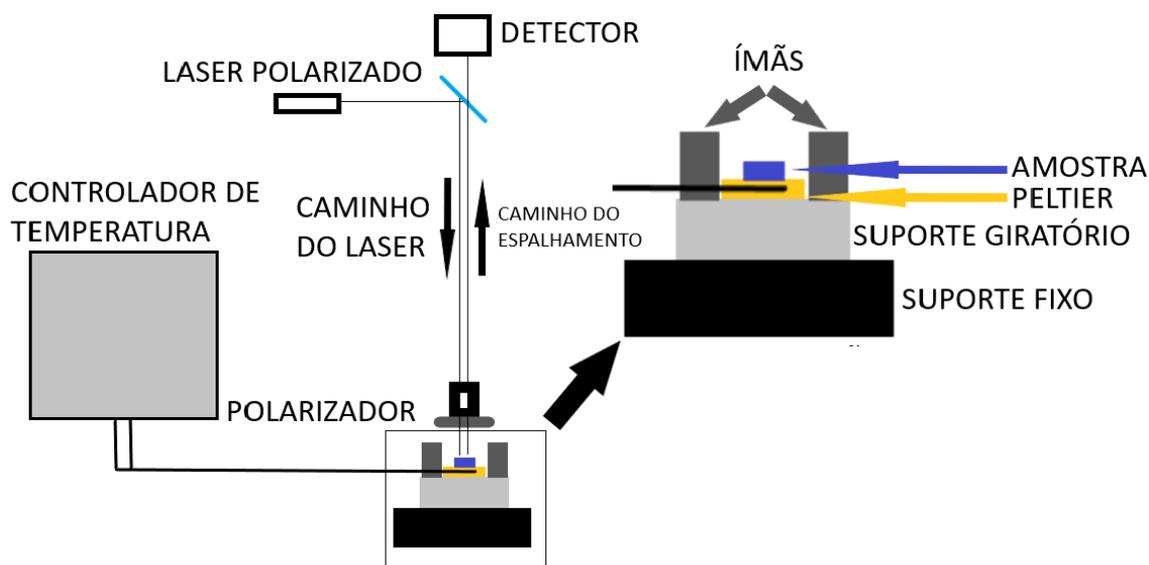


Figura 7: Esquema do sistema de temperatura.

O sistema de controle de temperatura foi acoplado a um suporte giratório, onde o *peltier* foi encaixado para garantir a maior precisão na variação de temperatura, em cada extremidade onde *Peltier* foi colocado, encontram-se dois ímãs de neodímio, para que o alinhamento das micelas fosse garantido durante

todo o processo de medida. O sistema gira em conjunto, garantindo a precisão em relação ao ângulo observado.

Como demonstrado na Figura 7, o efeito Raman utilizado neste estudo foi o efeito Raman polarizado, logo se faz necessária a correção da equação da intensidade Raman, levando em consideração as variações causadas por essa polarização.

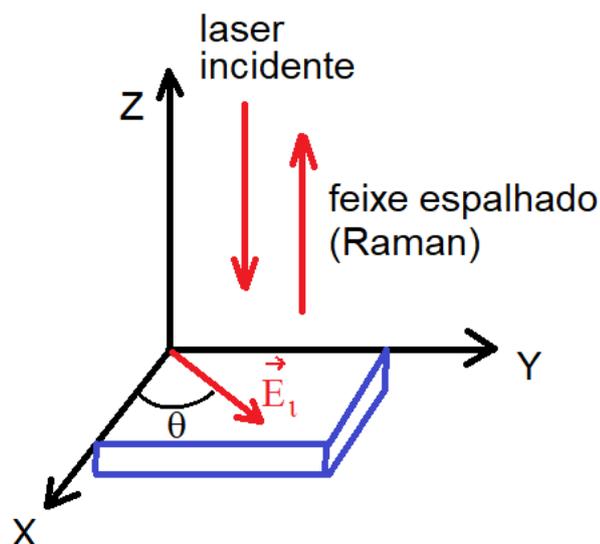


Figura 8: Caminho dos feixes incidente e espalhado através o polarizador.

Na Figura 8 é possível observar como os feixes incidentes e espalhados são polarizados e temos então um feixe resultante com ângulo θ em relação ao plano xy .

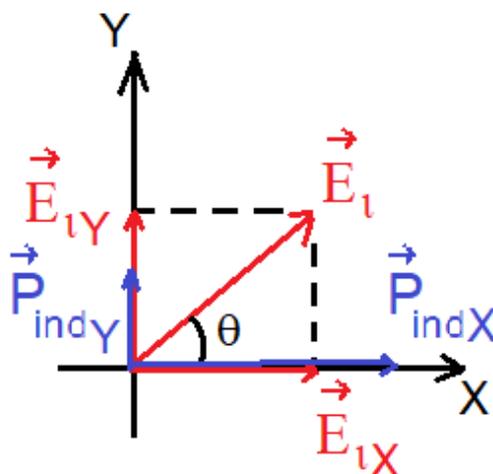


Figura 9: Esquema de decomposição do feixe incidente na direção do plano xy.

Consideração então a decomposição ilustrada a Figura 9, podemos escrever a equação para a polarização induzida, \vec{P}_{ind} , da seguinte forma:

$$\vec{P}_{ind} = \vec{P}_{indX} + \vec{P}_{indY} \quad (3.1)$$

Utilizando a equação 2.1, temos:

$$\vec{P}_{ind} = \alpha_{xx}E_i \cos\theta \hat{i} + \alpha_{yy}E_i \sin\theta \hat{j} \quad (3.2)$$

Com a equação 3.2 encontrada, devemos agora entender o que ocorre no feixe espalhado, \vec{E}_{raman} :

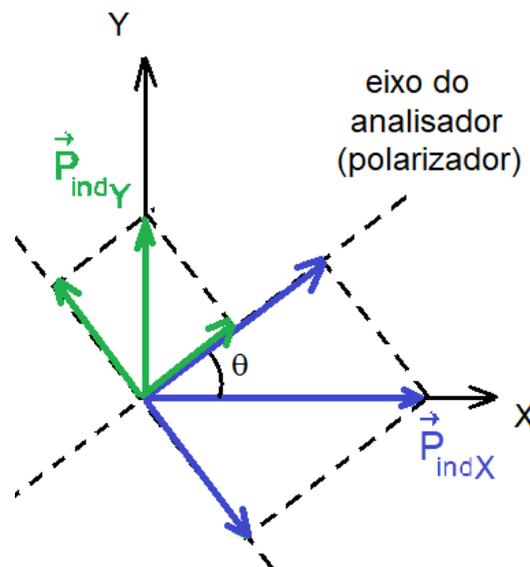


Figura 10: Polarização do feixe espalhado.

Assim como para o feixe incidente, precisamos encontrar o valor do feixe espalhado com ângulo θ em relação a direção x do plano xy . Usando o esquema da Figura 10, podemos escrever esse valor sendo:

$$\vec{E}_{Raman} \sim P_{indX} \cos\theta \hat{\theta} + P_{indY} \sin\theta \hat{\theta} \quad (3.3)$$

Da qual podemos encontrar o valor do campo espalhado:

$$\vec{E}_{Raman} \sim (\alpha_{xx} E_i \cos^2\theta + \alpha_{yy} E_i \sin^2\theta) \hat{\theta} \quad (3.4)$$

Sabendo que a intensidade Raman, I_{Raman} , tem relação direta com o quadrado do valor do espalhamento Raman, podemos escrevê-la:

$$I_{Raman} \sim E_i^2 (\alpha_{xx}^2 \cos^4\theta + \alpha_{yy}^2 \sin^4\theta + 2\alpha_{xx}\alpha_{yy} \cos^2\theta \sin^2\theta) \quad (3.5)$$

Que pode ser reescrita usando notação tensorial, considerando apenas o tensor Raman diagonal:

$$I_{Raman} \propto \left| E_i (\cos\theta \quad \sin\theta \quad 0) \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta \\ \sin\theta \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 \quad (3.6)$$

Atribuindo diferentes valores aos tensores Raman, obtemos as configurações mostradas na Figura 11:

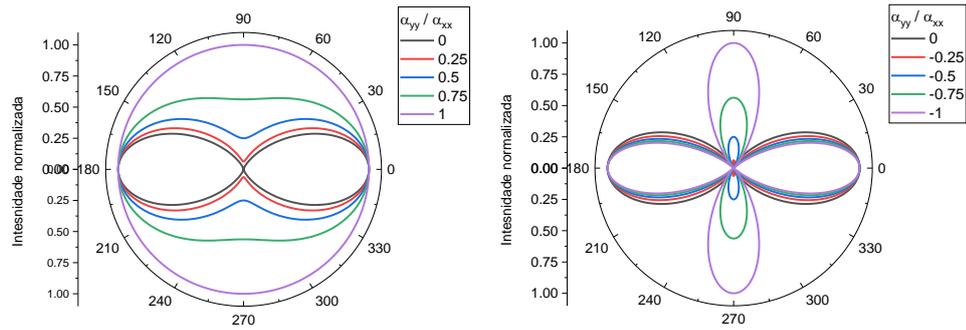


Figura 11: Gráficos da intensidade Raman normalizada em função do ângulo θ para diferentes valores de α_{yy}/α_{xx} .

Utilizando agora o tensor Raman simétrico, reescrevemos a equação para a intensidade da seguinte forma:

$$I_{Raman} \propto \left| E_i \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{xy} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{xz} & \alpha_{yz} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos\theta \\ \sin\theta \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 \quad (3.7)$$

$$I_{Raman} \sim E_i^2 (\alpha_{xx}^2 \cos^4\theta + \alpha_{yy}^2 \sin^4\theta + 2\alpha_{xx}\alpha_{yy}\cos^2\theta\sin^2\theta)^2 \quad (3.8)$$

Que, considerando diferentes valores para o tensor, nos leva a configurações como as exemplificadas na Figura 12:

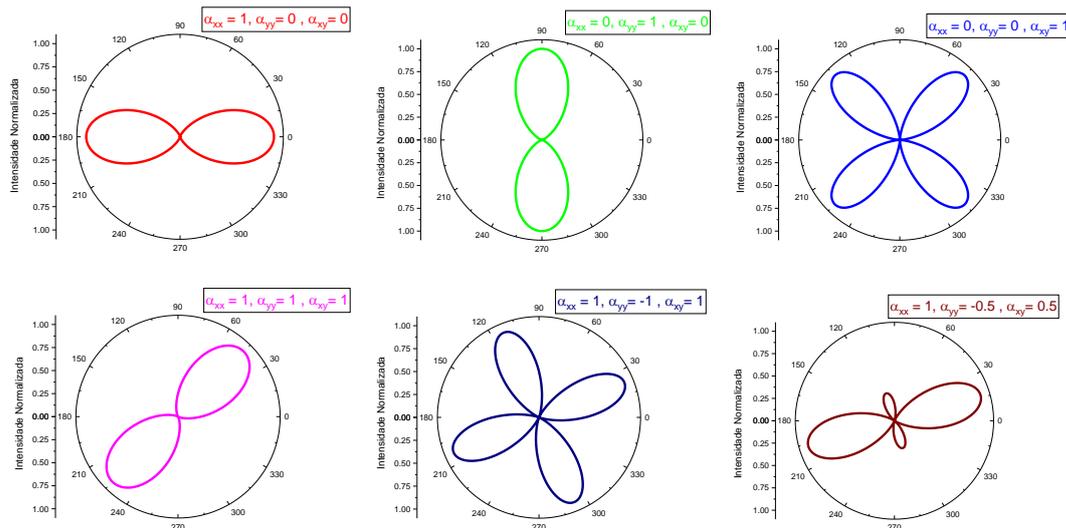


Figura 12: Exemplos de gráficos da intensidade Raman normalizada em função do ângulo θ para diferentes valores de α_{xx} , α_{xy} e α_{yy} .

3.2 Preparação do cristal líquido

As amostras de cristais líquidos termotrópicos são de padrão comercial, com 99% de pureza. Elas foram introduzidas em slabs de 200 μm de espessura para pudessem então ser analisadas dentro do Raman.

O cristal líquido liotrópico estudado neste trabalho foi fabricado utilizando os seguintes componentes e concentrações: 25,28% de Laurato de potássio (KL); 6,24% de decanol (DeOH) e 68,48% de óxido de deutério (D_2O). Sintetizou-se o laurato a partir da neutralização de ácido láurico com hidróxido de potássio e consequente recristalização utilizando-se etanol várias vezes, como em [13].

3.3 Calibração do equipamento

Para realizar os testes e calibrações com o sistema de medida angular acoplado no micro-Raman, primeiramente é necessário verificar se não existe dependência angular na medida gerada pelo próprio sistema. Estas dependências podem ser resultado de imprecisão mecânica que podem levar a pequenos deslocamentos no posicionamento da amostra com relação ao foco do microscópio, da planicidade do polarizador e suporte do mesmo, que podem resultar em deslocamento angular do eixo do polarizador/analizador, entre

outros. Estes fatores podem provocar uma dependência angular na medida que não é intrínseca da amostra, mas sim um artefato do sistema de medida.

Para checar a existência destes possíveis artefatos realizamos medidas com uma amostra isotrópica, na qual nenhum efeito angular deve ser observado, neste trabalho escolhemos o etanol.

Na Figura 13, são mostrados espectros para o etanol medidos em diferentes ângulos do eixo longitudinal do capilar com relação ao eixo do polarizador. Nesta figura é possível observar que os espectros são idênticos, comprovando que o sistema não apresenta dependência angular.

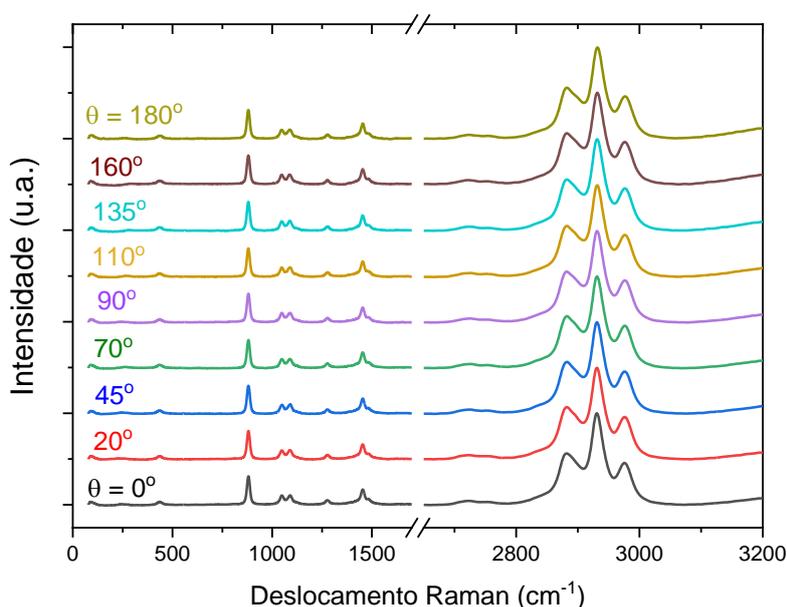


Figura 13: Espectros Raman para o Etanol para diferentes ângulos do polarizador

A partir destes espectros, escolhemos o pico de maior intensidade ($\nu = 2930 \text{ cm}^{-1}$), correspondente ao módulo de estiramento simétrico do grupo CH_2 , e estudamos seu comportamento em função do ângulo do eixo do capilar em relação ao eixo de polarização do laser incidente, cujo resultado é mostrado na Figura 14.

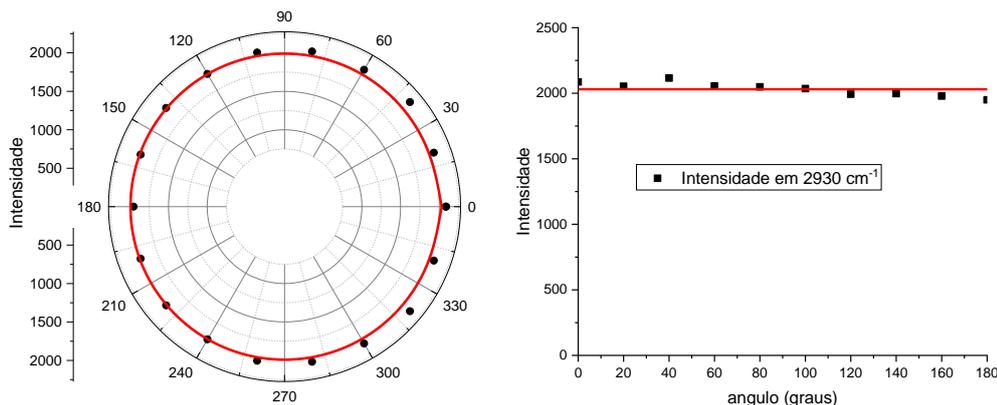


Figura 14: Variação angular da Intensidade do pico em 2930cm^{-1} para a amostra de Etanol. Gráfico à esquerda em coordenada polares e em coordenadas cartesianas à direita.

Como se pode observar nesta figura, as medidas não apresentam dependência angular, refletindo o caráter isotrópico do líquido. Comprovando assim que o sistema está adequado para realização deste trabalho.

Na sequência, mediu-se uma amostra de um monocristal de α -quartzo, o qual tem simetria cristalina, apresentando espectros Raman anisotrópicos bem conhecidos, devido aos diferentes valores de seu tensor Raman, por isto foi utilizada como amostra de referência.

A amostra foi cortada de modo a termos o plano cristalino 'ac' perpendicular ao feixe do laser incidente. Inicialmente a amostra foi orientada de modo a ter o eixo 'c' paralelo ao eixo do polarizador (na direção do campo elétrico) e a amostra foi girada mantendo o campo elétrico no plano 'ac', com um ângulo θ definido entre o polarizador e o eixo 'a' do cristal, como ilustrado no detalhe da Figura 15.

Na Figura 15, mostramos espectros Raman para o α -quartzo em diferentes ângulos θ , na qual podemos observar as variações de intensidade relativa dos picos a depender do ângulo de polarização com relação ao eixo 'a'.

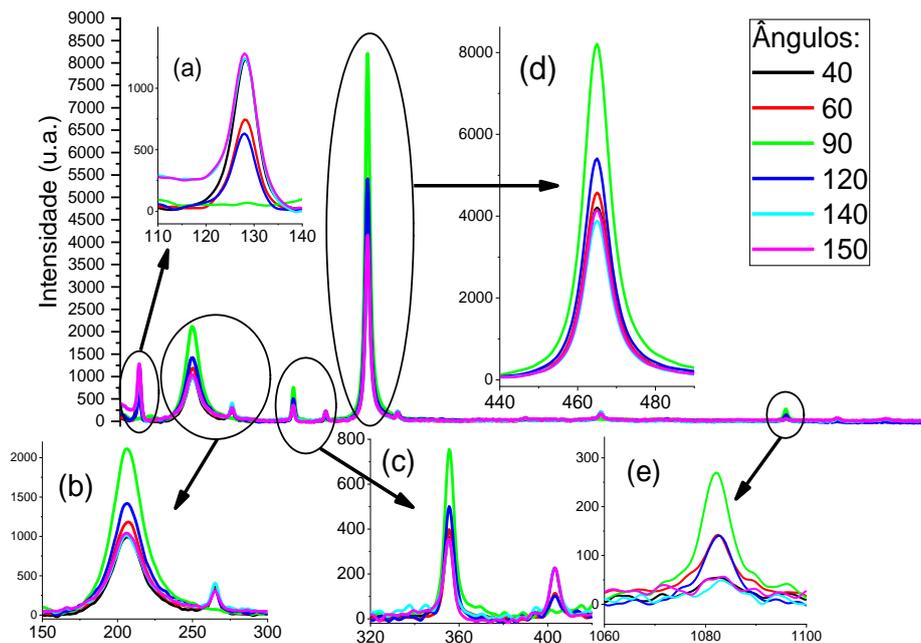


Figura 15: Espectros Raman para o α -quartzo em diferentes ângulos da polarização do laser incidente com relação ao eixo cristalino 'a'.

A partir dos espectros determinou-se a dependência angular da intensidade dos picos Raman, a qual é mostrada na Figura 16, para os picos centrados em 128, 206, 265 e 1082cm⁻¹.

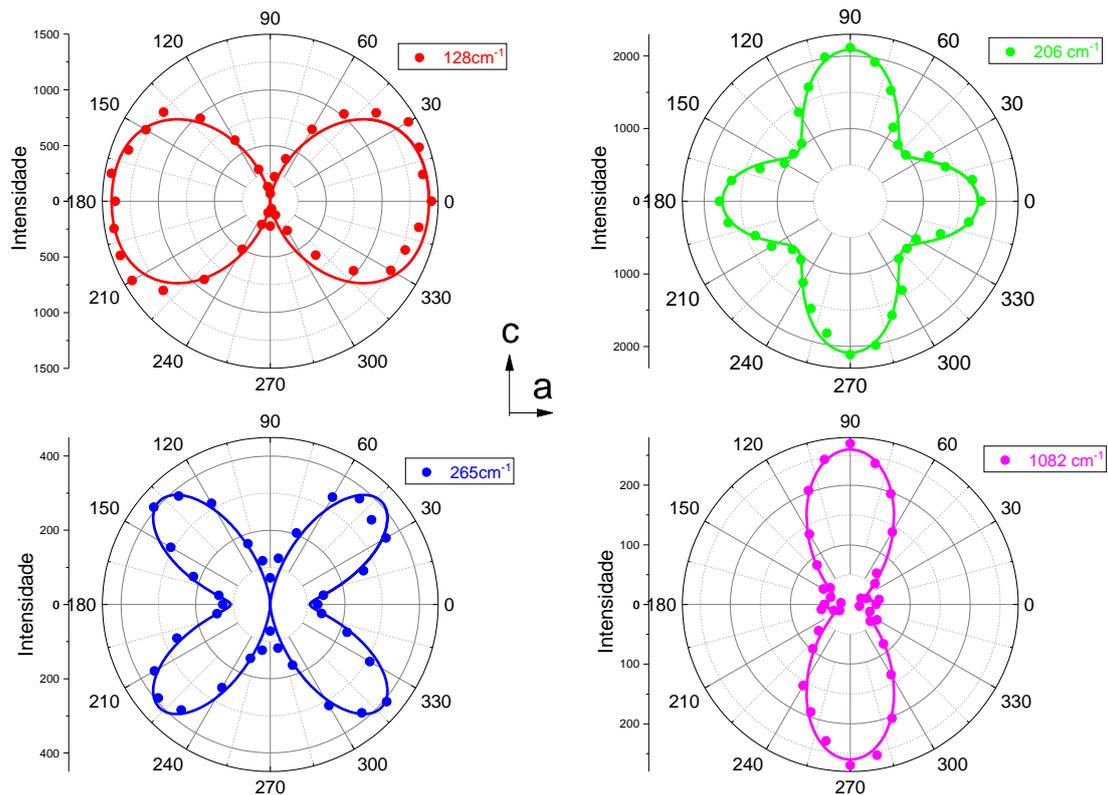


Figura 16: Dependência angular para alguns picos de Raman para o quartzo.

Pontos: dados experimentais, linhas solidas: referência [14]

Para comparação na mesma figura é mostrado (linhas solidas) o comportamento esperado para estes picos na direção cristalográfica 'ac', encontrada na referência [14]. Assim, pôde-se verificar a excelente concordância dos dados experimentais com o encontrado na literatura para uma amostra padrão (α -quartzo), demonstrando a confiabilidade da montagem para o estudo de materiais anisotrópicos.

Após este processo de calibração e checagem do aparato experimental, iniciaram-se as medidas dos cristais líquidos. Iniciamos com duas amostras de cristais líquidos termotrópicos (5CB e 8CB) e posteriormente realizamos os estudos do cristal líquido liotrópico.

4. Resultados e discussão

Para iniciar as verificações em relação a aplicabilidade da técnica de espectroscopia Raman aos cristais líquidos, decidiu-se por escolher amostras mais conhecidas, cujas estruturas e particularidades estão bem descritas na literatura. Uma delas é o 4-ciano-4'-pentilbifenil, de fórmula molecular $C_{18}H_{19}N$, também conhecido como 5CB, um cristal líquido termotrópico cuja estrutura molecular pode ser vista na Figura 17.

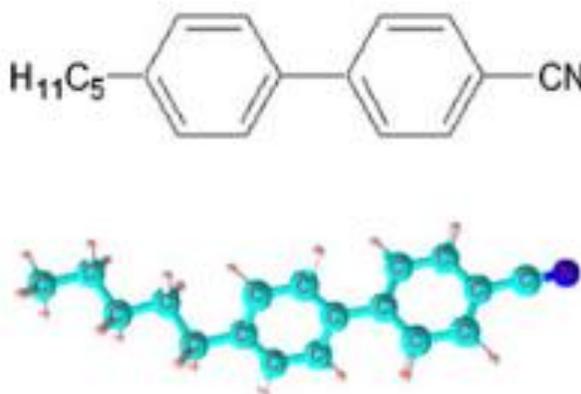


Figura 17: Estrutura molecular do 5cb.

Uma das características do 5CB é possuir 3 fases distintas: cristalina, nemática e isotrópica. A figura 18 mostra como as moléculas do cristal líquido se organizam nas diferentes fases, bem como suas temperaturas de transição. [15]

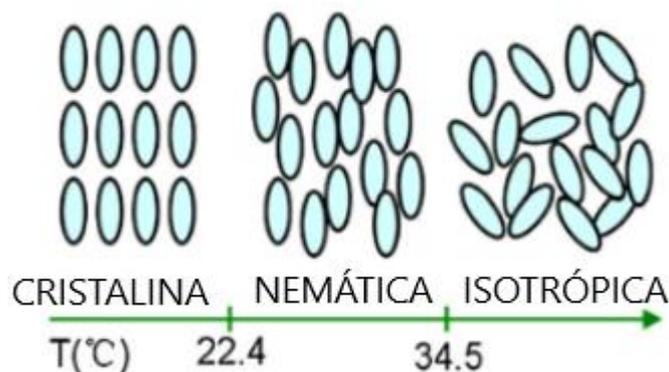


Figura 18: Fases e temperaturas de transição do cristal 5CB. [15]

A Figura 19, mostra o espectro Raman para a amostra 5CB não orientada, na temperatura de 25°C. Na qual destacamos os picos associados aos modos

de estiramento $C \equiv N$ (2228cm^{-1}), estiramento $C = C$ dos anéis aromáticos (1606cm^{-1}), estiramento $C - C$ da ligação bifenila (1286cm^{-1}) e da deformação no plano do $C - H$ (1180cm^{-1}).

Todos estes picos apresentam a mesma dependência angular, representativo da orientação molecular do sistema. Como o pico associada ao estiramento $\nu(C \equiv N)$ se encontra em uma região espectral isolada e apresenta uma boa resolução espectral utilizamos este pico pra o estudo da orientação do cristal líquido 5CB.

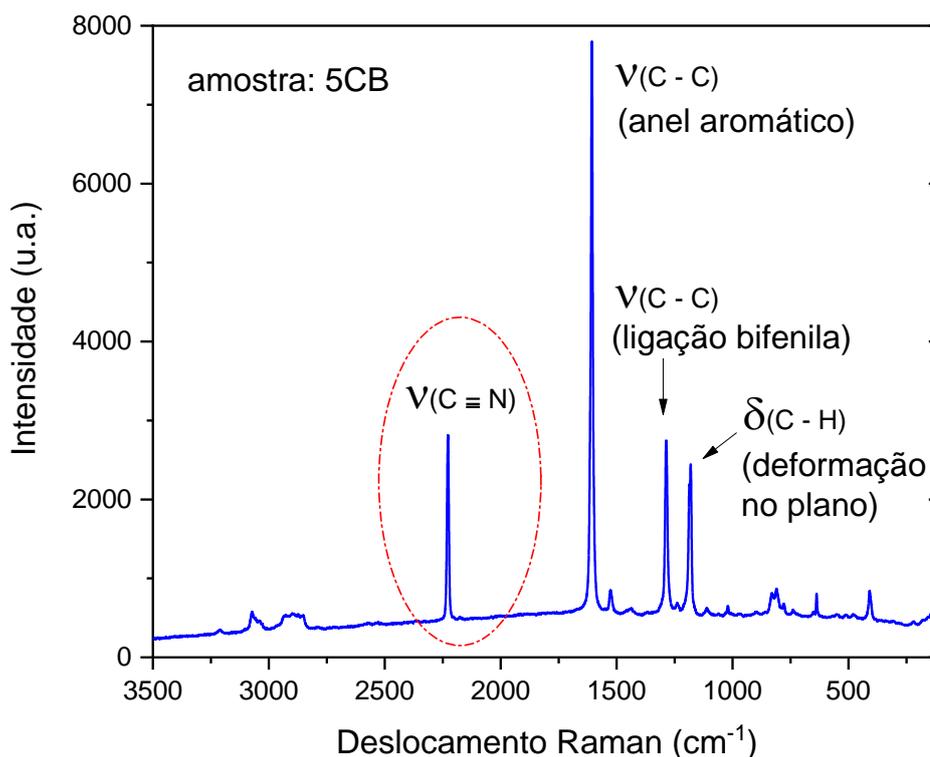


Figura 19: Espectro Raman não polarizado para a amostra 5CB na temperatura de 25°C , no qual encontram-se indicados os modos vibracionais associados aos picos mais intensos.

Na Figura 20 são apresentados os espectros Raman associados aos modos de estiramento do $C \equiv N$ e $C = C$ dos anéis aromáticos para diferentes ângulos.

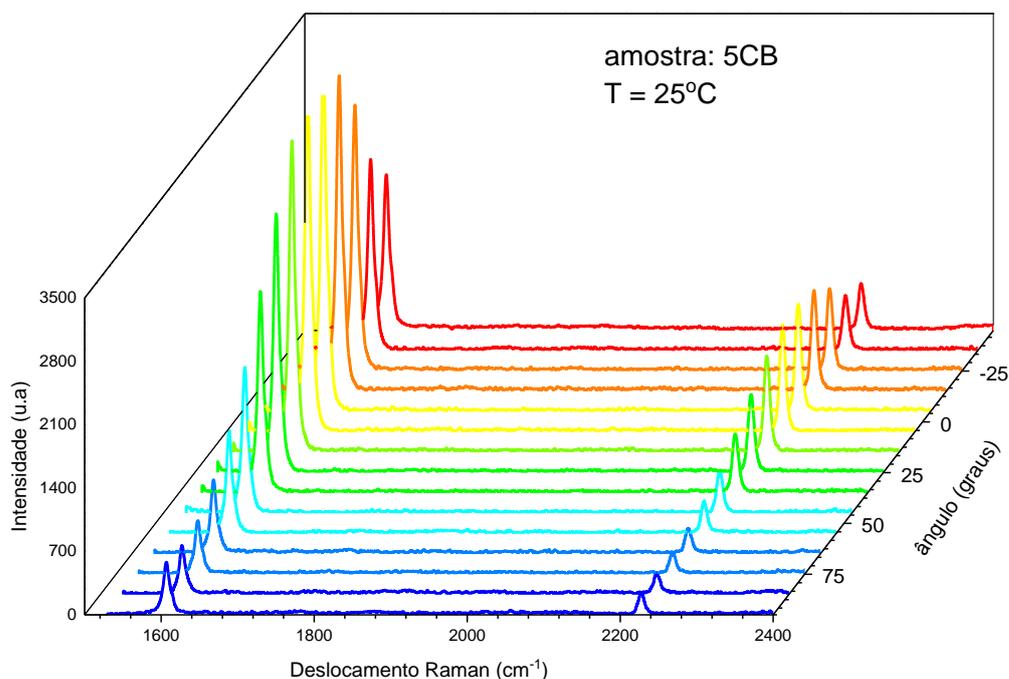


Figura 20: Dependência angular dos picos de espalhamento Raman polarizado associados aos modos de estiramento $C \equiv N$ (2228cm⁻¹), estiramento $C = C$ dos anéis aromáticos (1606cm⁻¹) para a amostra 5CB na temperatura de 25°C.

A partir destes espectros determinamos a intensidade do pico do modo de estiramento $\nu(C \equiv N)$ em função do ângulo com relação ao eixo de orientação do porta amostra, a qual é mostrado nas Figura 21, em coordenadas cartesianas (a) e coordenadas polares(b).

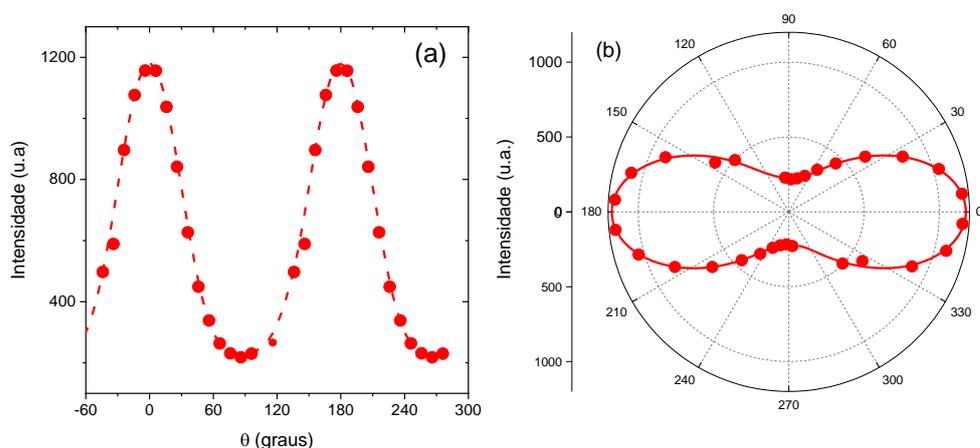


Figura 21: Variação angular da intensidade do pico do modo $\nu(C \equiv N)$ para a amostra 5CB em 25°C, em coordenadas cartesianas (a) e polares (b). As linhas são guias visuais.

A dependência angular observada é característica de um sistema com simetria uniaxial, ou seja, com todas as suas moléculas orientadas na mesma direção. No entanto, observa-se que o sinal a 90° não se anula como esperado, caso todas as moléculas estivessem alinhadas na direção do eixo do porta amostra. Este fato pode ser atribuído à uma quantidade de moléculas não totalmente alinhadas (orientadas).

Repetiu-se o mesmo procedimento para a amostra em diferentes temperaturas, ou seja, estabilizou-se o sistema na temperatura T , mediu-se os espectros em função do ângulo de polarização do laser e determinou-se a variação angular da intensidade do pico do modo $\nu(C \equiv N)$. Os resultados para diferentes temperaturas no intervalo de 20 a 40°C são mostrados na Figura 22, a seguir.

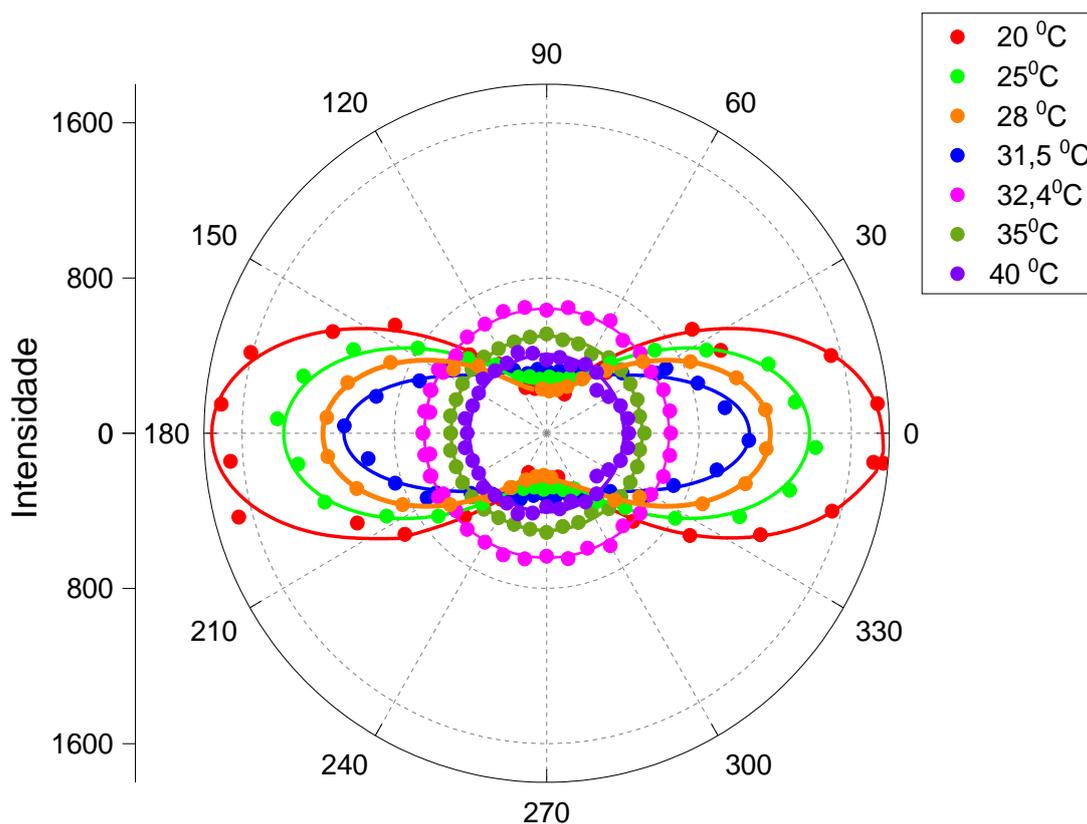


Figura 22: Dependência angular da intensidade do modo $\nu(C \equiv N)$ para a amostra 5CB em diferentes temperaturas.

Nesta figura pode-se notar que para temperaturas abaixo de 30°C, a curva de intensidade em função do ângulo apresenta a forma de alteres, característico de um sistema molecular orientado, e para temperaturas acima de 32°C a intensidade é independente do ângulo, característico de um sistema isotrópico. Portanto, pode-se identificar claramente a mudança da fase nemática para a fase isotrópica.

Ressalta-se também que com o aumento da temperatura, a intensidade do sinal Raman na direção de alinhamento diminui enquanto na direção perpendicular aumenta. Esta variação fica mais bem definida no gráfico das intensidades normalizadas mostrado na Figura 23, na qual se observa claramente a mudança do comportamento da intensidade relativa (normalizada) com a mudança de fase, ou seja, com desorientação das moléculas.

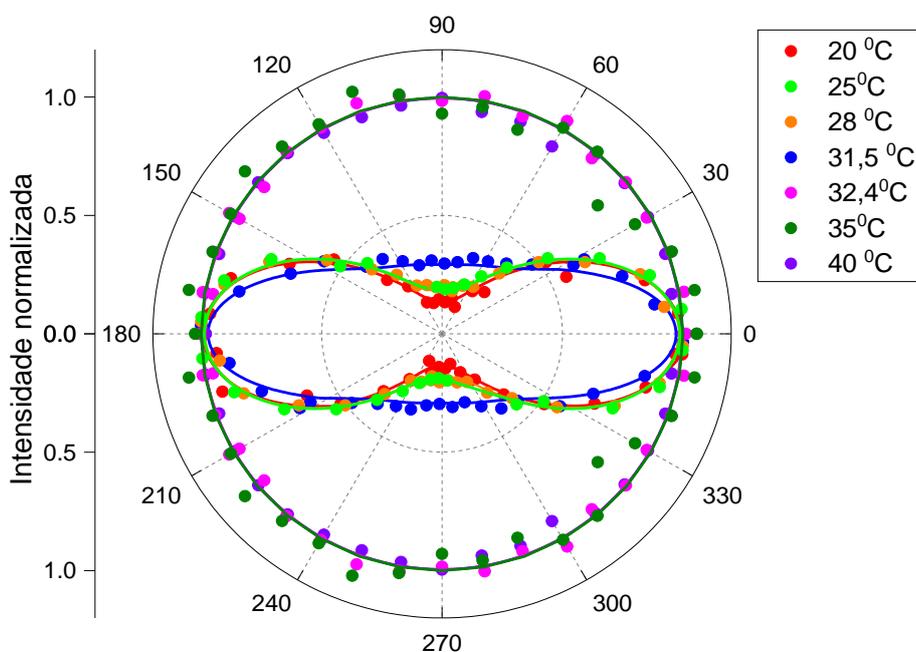


Figura 23: Dependência angular da intensidade do modo $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$ normalizada para a amostra 5CB em diferentes temperaturas.

Assim, a diferença de intensidade do pico medida a 0° (I_0) e a intensidade medida em 90° (I_{90}), normalizada pela intensidade I_0 , fornece uma medida do grau de alinhamento das moléculas, ou seja, deve ser proporcional ao parâmetro de ordem do sistema.

Definimos então, um parâmetro η dado por:

$$\eta = \frac{I_0 - I_{90}}{I_0} = 1 - \frac{I_{90}}{I_0} \quad (4.1)$$

Para determinação deste parâmetro são necessárias apenas as intensidades a 0° e 90° , não sendo necessário estabilizar a temperatura e fazer a variação angular, o que permite realizar uma medida dinâmica. Assim, realizou-se uma medida com variação angular em uma temperatura um pouco abaixo da temperatura de transição de fase, confirmando a simetria uniaxial; alinha-se o sistema com a polarização do laser na direção de máxima intensidade e mede-se o espectro Raman nesta direção com uma taxa de aquecimento constante (neste caso foi utilizado $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$).

Após passar pela temperatura de transição, o sistema é novamente resfriado, voltando à fase nemática; alinha-se então o sistema com a polarização do laser a 90° em relação a direção de máxima intensidade e mede-se o espectro Raman em função da temperatura com a mesma taxa de aquecimento.

Assim, determinou-se as intensidade nas duas direções e calculou-se o parâmetro η , o qual é mostrado na Figura 24 em função da temperatura reduzida $(T-T_c)/T_c$, na qual T_c é a temperatura da transição da nemática para a fase isotrópica. Para efeito de comparação, na figura é mostrado também a dependência angular da intensidade do modo $\nu(C \equiv N)$ e o parâmetro η obtido com o sistema com temperaturas fixas.

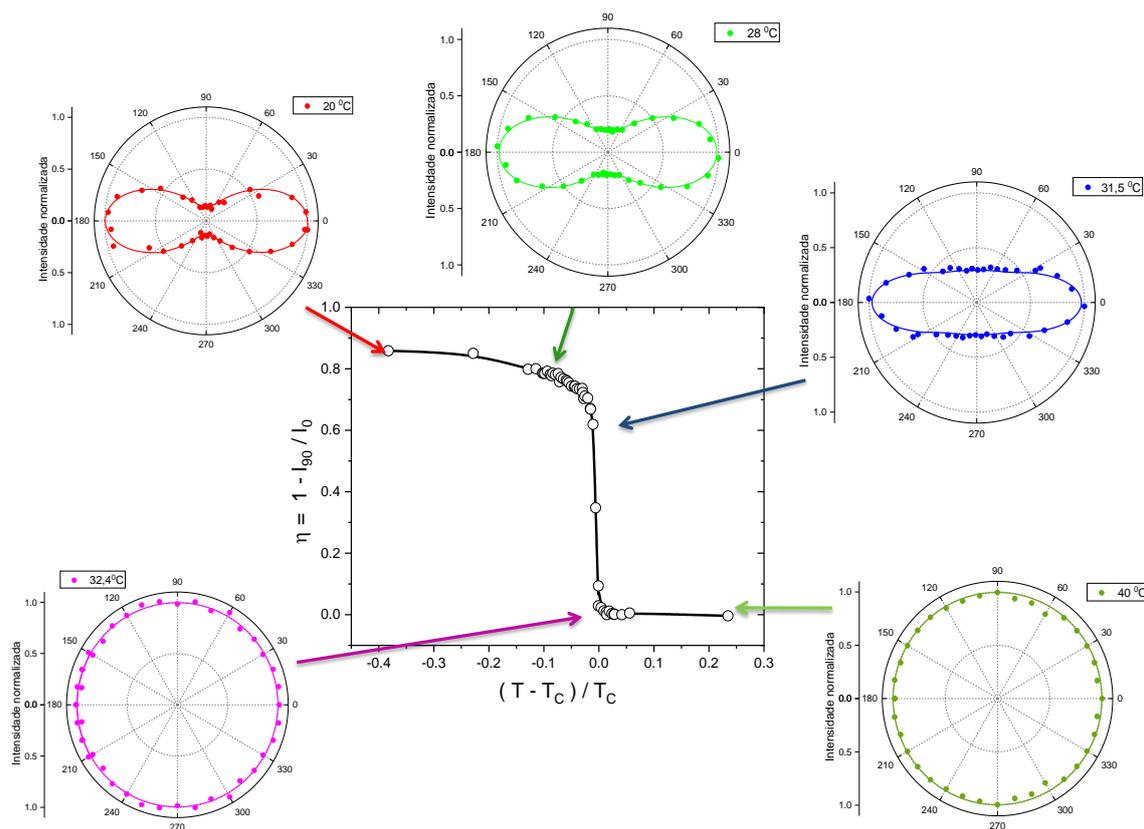


Figura 24: Parâmetro η em função da temperatura reduzida $(T-T_C)/T_C$ para a amostra 5CB, na região próxima à transição de fase nemático/isotrópico.

Com estes resultados pode-se verificar que o uso da técnica de espalhamento Raman polarizado permite determinar a simetria dos cristais líquidos termotrópicos e, a partir do parâmetro η , determinar a temperatura da transição de fase nemática – isotrópica.

Ressalta-se que esta transição é uma transição de fase de primeira ordem, ou seja, ao passar da fase cristal líquido (nemático) para o líquido isotrópico, ocorre uma grande variação na entropia, provocando a perda da ordem de longo alcance. O que leva a grande variação no parâmetro de ordem do sistema, e consequentemente no parâmetro η .

No entanto, os cristais líquidos em geral apresentam diferentes fases no intervalo de temperatura entre as fases sólida e líquido isotrópico, que são de grande interesse tanto do ponto de vista de ciência básica quanto aplicada. E, em geral, as transições entre estas fases são processo de segunda ordem, provocando pequenas alterações na simetria ou no parâmetro de ordem, e por isto são mais difíceis de serem detectadas e estudadas.

Assim, para verificar a aplicabilidade do método é fundamental o estudo destas transições de segunda ordem. Para tanto, foi medida uma amostra de cristal líquido termotrópico bastante conhecida, o 4-octil-4'-cianobifenil, também conhecido como 8CB.

Sua estrutura molecular (mostrada na Figura 25) é semelhante à do 5CB, no entanto apresenta oito carbonos na “calda” linear ligada à “cabeça” de bi-fenil. Possui um formato alongado, do tipo bastão, e seu vetor diretor encontra-se ao longo da mesma.

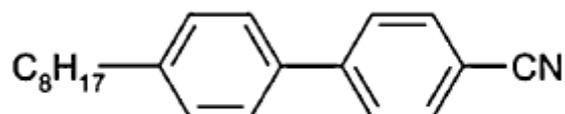


Figura 25: Estrutura molecular do cristal líquido 8CB.

O 8CB possui 4 fases; cristalina, esmética A, nemática e isotrópica, respectivamente, como ilustrado na Figura 26:

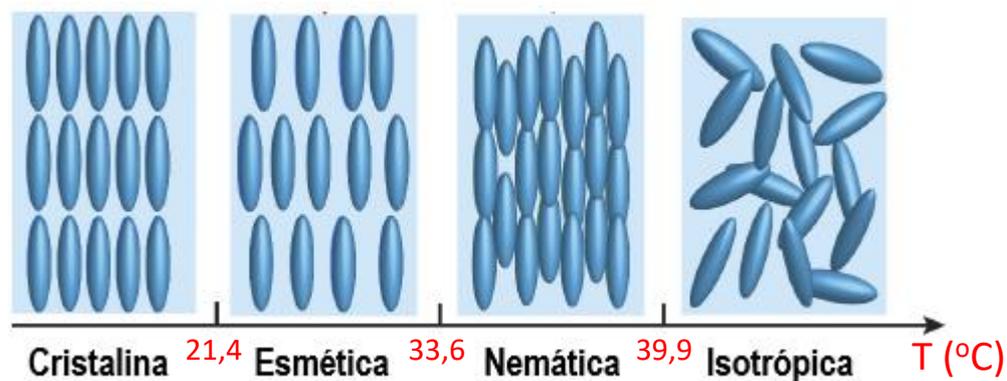


Figura 26: Representação esquemática das fases do cristal 8CB [16].

Na região de alta temperatura ocorre a transição da fase Nemática – Isotrópica, semelhante ao 5CB. No entanto, o cristal líquido 8CB apresenta uma fase Esmética A, entre as fases Cristalina e Nemática, na qual os constituintes se organizam em camadas, de modo que ao longo da direção perpendicular às

camadas há um ordenamento posicional de longo alcance dos centros de massa dos constituintes. Assim, pode-se considerar essa estrutura como um sólido cristalino unidimensional coexistindo com um líquido isotrópico bidimensional. Os constituintes em cada camada, embora não tenham ordem posicional de longo alcance, apresentam ordem orientacional, tendo seus eixos maiores perpendiculares às camadas. [18]

Desta forma, a transição da fase Esmética A para a fase Nemática provoca pequenas alterações no parâmetro de ordem orientacional, sendo uma transição de segunda ordem, tornando-se, portanto, uma excelente candidata ao estudo em questão.

Assim, foi realizado para o 8CB um estudo semelhante ao descrito anteriormente para o 5CB. Primeiramente foram feitas algumas medições na amostra de 8CB sem o polarizador, a fim de se identificar seus respectivos picos para sua análise em relação a variação angular posteriormente.

Escolheu-se também o pico referente ao modo $\nu(C \equiv N)$ para o estudo da variação angular. Na Figura 27, são mostrados os espectros em função do ângulo para a amostra 8CB em 29°C, temperatura na qual o sistema encontra-se na fase Esmética A. No detalhe é mostrado o comportamento angular da intensidade do modo $\nu(C \equiv N)$ para a amostra 8CB na fase Esmética A, na qual pode-se observar a característica de uma simetria axial, análogo ao observado para a amostra 5CB na fase nemática.

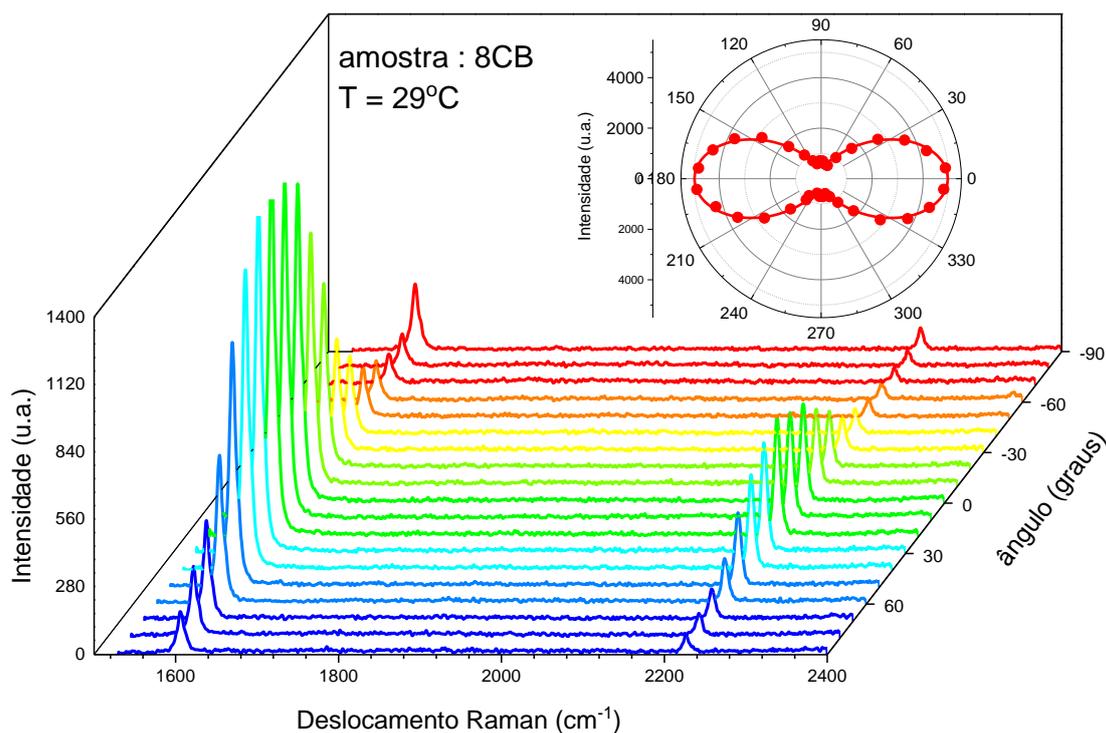


Figura 27: Dependência angular dos picos de espalhamento Raman polarizado associados aos modos de estiramento $\text{C} \equiv \text{N}$ (2228cm^{-1}), estiramento $\text{C} = \text{C}$ dos anéis aromáticos (1606cm^{-1}) para a amostra 8CB na temperatura de 29°C . No detalhe: Variação angular da intensidade do pico do modo $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$. A linha sólida é apenas um guia visual.

Procedimento análogo foi realizado para outras temperaturas no intervalo de 18 a 45°C , e o comportamento angular da intensidade deste modo vibracional para diferentes temperaturas é mostrado na figura 28.

Estes resultados mostram que tanto na fase Cristalina ($T = 18^\circ\text{C}$), quanto nas fases Esmética A ($T = 29^\circ\text{C}$) e Nemática ($T = 38^\circ\text{C}$) o sistema apresenta simetria axial, não sendo observada mudança no comportamento angular na transição de fase Esmética A – Nemática ($T = 33^\circ\text{C}$).

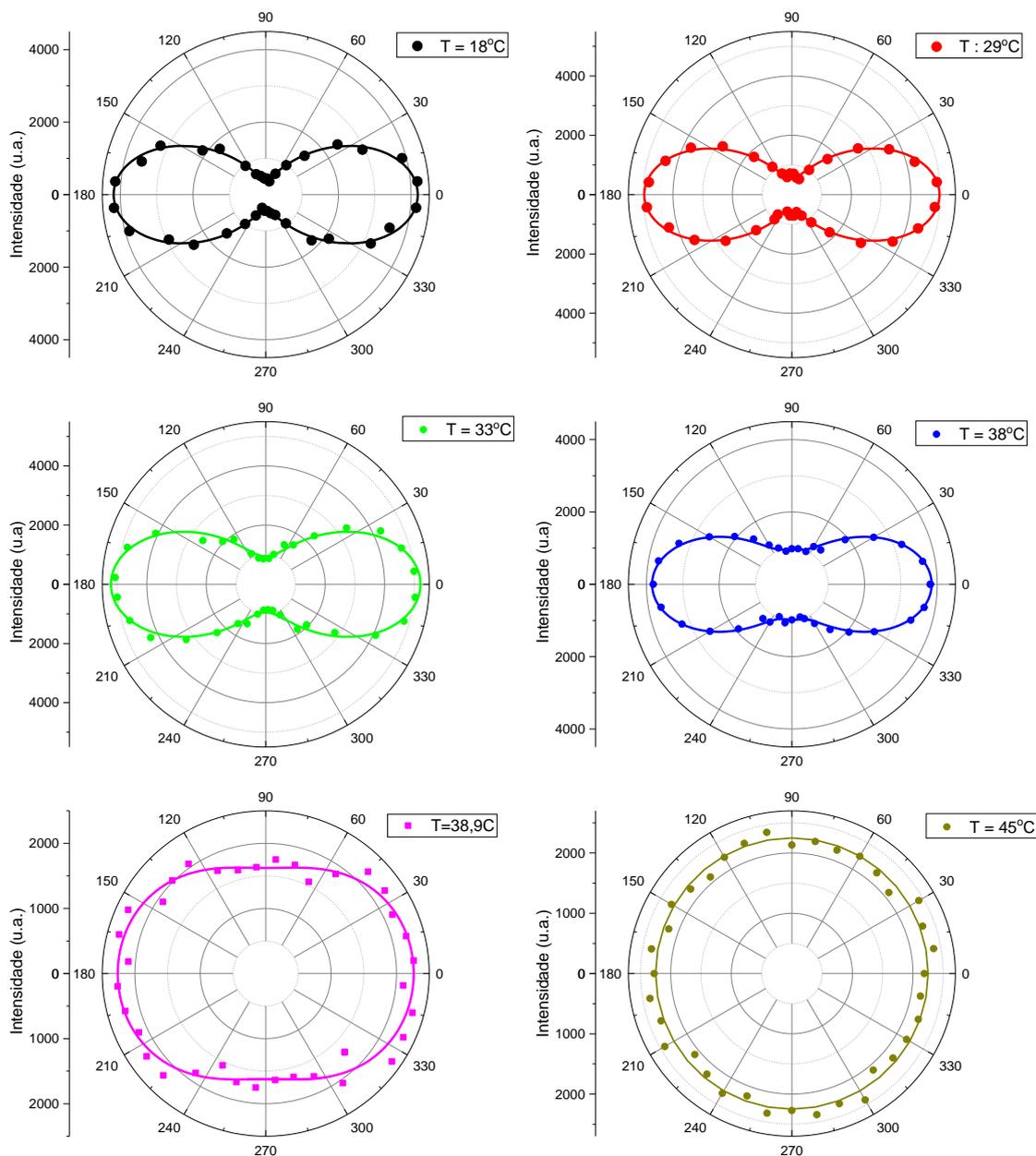


Figura 28: Dependência angular da intensidade do modo $\nu(C \equiv N)$ para a amostra 8CB em diferentes temperaturas.

Com o aumento da temperatura, observa-se a mudança do comportamento angular para temperatura próxima a 39°C , o que é coerente com a transição de fase nemática-isotrópica. Para a temperatura de 45°C , a intensidade é independente do ângulo, refletindo o comportamento observado para um líquido isotrópico, análogo ao discutido anteriormente para o 5CB.

Este comportamento térmico da dependência angular da intensidade do modo $\nu(C \equiv N)$ é coerente com o esperado para as configurações moleculares em cada fase. Tanto na fase Esmética A quanto na Nemática existe uma ordem

direcional, de modo que a variação angular resultou em um comportamento característico de um sistema molecular uniaxial orientado.

A diferença entre as duas fases é que a Esmética A apresenta um ordenamento posicional, assim espera-se que nas duas fases a simetria rotacional seja a mesma, mas há um maior ordenamento na fase Esmética. Considerando que o parâmetro η definido anteriormente é proporcional ao parâmetro de ordem do sistema, espera-se que este apresente variações com a variação de temperatura.

Como definido anteriormente, o parâmetro η depende da diferença das intensidades medidas em 0° e 90° , então pode-se verificar sua variação observando a dependência angular da intensidade normalizada nas diferentes temperaturas, como ilustra a Figura 29.

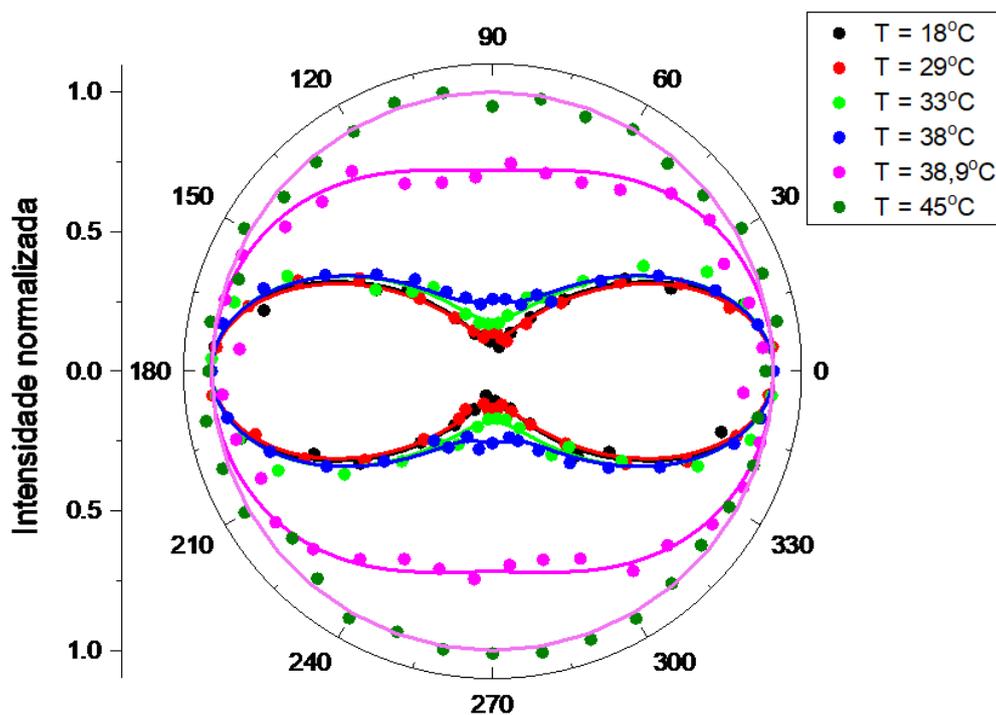


Figura 29: Dependência angular da intensidade do modo $\nu(C \equiv N)$ normalizada para a amostra 8CB em diferentes temperaturas.

Nesta figura pode-se observar que apesar de mantida a simetria axial tanto na fase Esmética A quanto na fase nemática, a diferença das intensidades $I_{90} - I_0$ diminui com o aumento da temperatura, o que reflete a diminuição no parâmetro η , ou, equivalentemente, do parâmetro de ordem.

Para determinação deste parâmetro, repete-se o procedimento análogo ao realizado para a amostra 5CB, ou seja, realiza-se uma medida com variação angular em temperatura ambiente, confirmando a simetria uniaxial, então alinha-se o sistema com a polarização do laser na direção de máxima intensidade e mede-se o espectro Raman nesta direção com uma taxa de aquecimento constante ($0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Após atingir a fase isotrópica o sistema é novamente resfriado, voltando à fase esmética. Alinha-se então o sistema com a polarização do laser a 90° e mede-se o espectro Raman em função da temperatura com a mesma taxa de aquecimento.

Assim, determinou-se as intensidades nas duas direções para os modos $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$ e $\nu(\text{C} = \text{C})$ do anel aromático, em 2228 e 1606 cm^{-1} , respectivamente, cujos valores são mostrados na Figura 30. Na qual, observa-se a variação abrupta destes parâmetros próximo a 39°C , decorrente da transição de primeira ordem da fase Nemática para a fase Isotrópica.

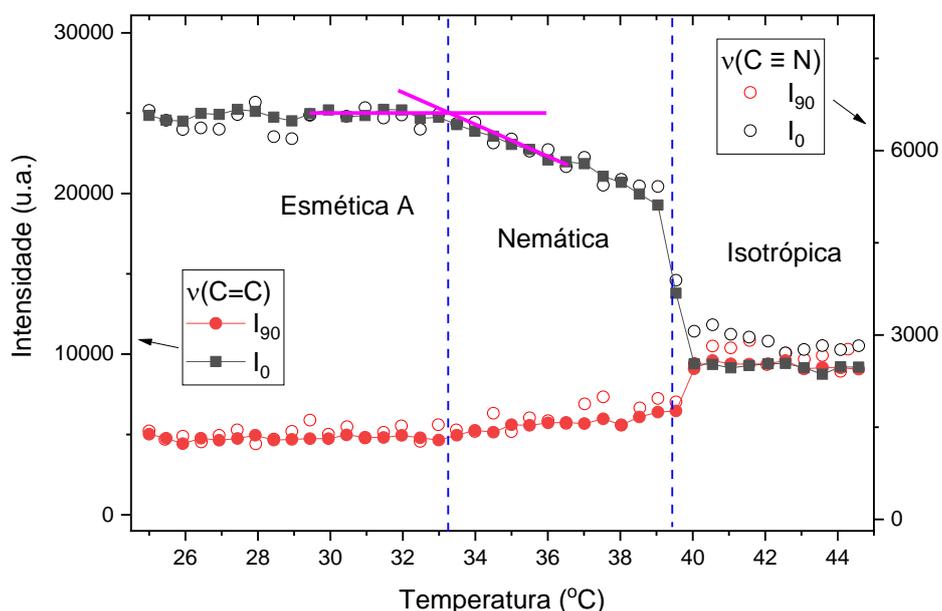


Figura 30: Comportamento térmico das intensidades I_0 e I_{90} para os modos $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$ e $\nu(\text{C} = \text{C})$ para a amostra 8CB.

Na temperatura de 33°C , verifica-se a mudança do comportamento das intensidades, observado principalmente para I_0 , indicando a transição de fase Esmética A para Nemática. Como se trata de uma transição de segunda ordem,

a variação não é abrupta como observado para a transição Nemática - Isotrópica, mas sim ocorre de maneira suave e contínua.

A partir das medidas acima, calculou-se o parâmetro η , o qual é mostrado na Figura 31 em função da temperatura reduzida $(T-T_c)/T_c$, na qual T_c é a temperatura da transição da nemática para a fase isotrópica.

O parâmetro η é praticamente constante em toda região de temperatura da fase Esmética A, apresenta uma pequena variação ao passar para a fase Nemática, o que é coerente com uma transição de fase de segunda ordem. Na transição Nemática – Isotrópica este parâmetro tende a zero como observado anteriormente para a amostra 5CB, pois na região de líquido isotrópico não existe ordem direcional.

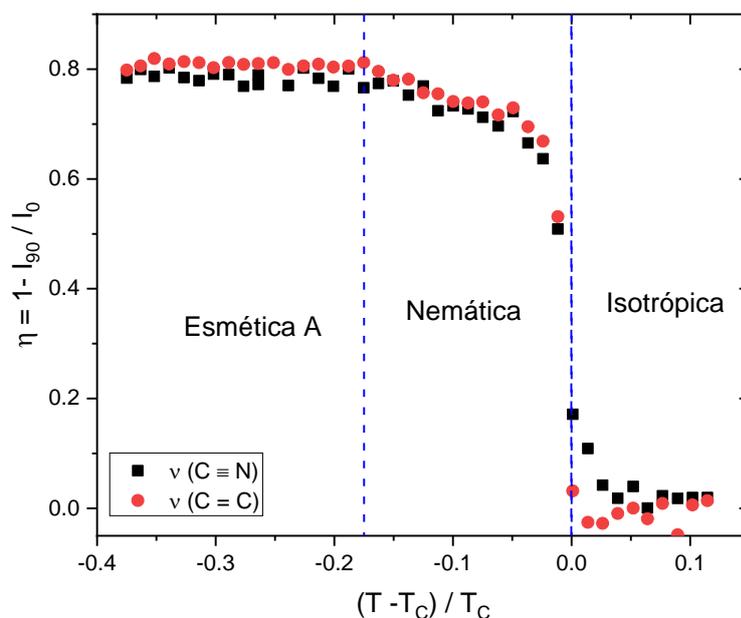


Figura 31: Parâmetro η em função da temperatura reduzida $(T-T_c)/T_c$ para a amostra 8CB.

Assim, com base nos resultados encontrados para as amostras 5CB e 8CB, pode-se concluir que a espectroscopia Raman polarizada pode ser uma ferramenta muito útil para o estudo de cristais líquidos termotrópicos, sendo possível determinar a simetria direcional e as temperaturas de transições de fase.

Como mencionado anteriormente, estes cristais líquidos termotrópicos têm como unidades formadoras moléculas, cujos vetores diretores estão

associados ao eixo moleculares, que em geral estão nas direções das ligações químicas que formam os grupos funcionais os quais são responsáveis pelos picos observados na espectroscopia Raman. Então, uma pergunta que surge de imediato é se este método também pode ser empregado com sucesso para o estudo dos cristais líquidos liotrópicos.

Nos cristais líquidos liotrópicos as unidades formadoras são micelas, formadas por grandes aglomerados de moléculas, e os vetores diretores estão associados aos eixos destas micelas e, não teremos necessariamente os eixos moleculares todos alinhados em uma direção, assim espera-se uma distribuição angular destes eixos, e, por conseguinte uma distribuição angular do sinal de espalhamento Raman.

Para dar sequência ao estudo, foi produzida no laboratório de fluídos complexos do DFI/UEM, com a colaboração do Professor Dr. Wladimir Sérgio Braga e Professor Dr. Oscar Rodrigues dos Santos, o cristal líquido liotrópico descrito anteriormente, a qual se denominou SAUPE.

As fases e temperaturas das transições de fases foram inicialmente caracterizadas através de microscopia ótica, refractometria ótica, processo de imagem digital e conosopia ótica. As fases encontradas e sua respectiva sequência foram (Figura 32): nemática discótica (N_D), nemática biaxial (N_B) e nemática Calamítica (N_C).

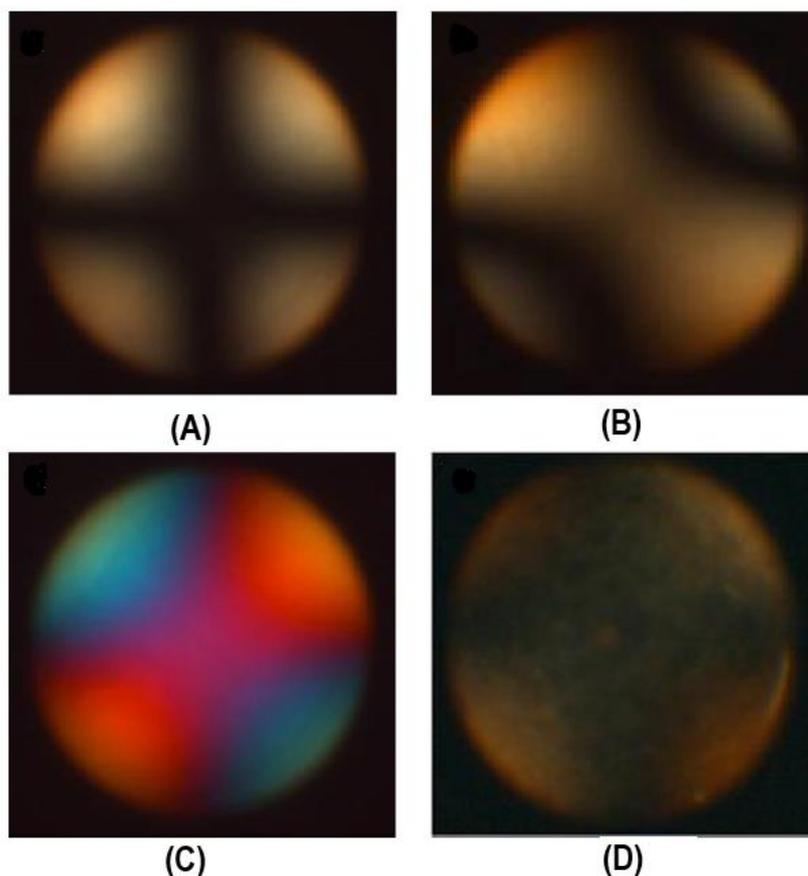


Figura 32: Imagem conoscópica das fases nemática: (A) discótica, (B) biaxial⁺, (C) biaxial⁻ e (D) calamítica.

Após a caracterização da amostra pelas técnicas mencionadas, os grupos funcionais foram identificados por meio do espectro Raman a 22°C, na qual a SAUPE se apresenta na fase nemática calamítica. Essa foi escolhida devido as suas características: as micelas apresentam um formato como ilustrado na Figura 3, e o seu vetor diretor está perpendicular ao caminho do laser, o que faz com que as intensidades dos seus picos variem conforme a amostra é “girada”. O espectro para a temperatura de 22°C pode ser observado na Figura 34. Os picos foram identificados e um resumo das atribuições dos picos principais aos grupos funcionais e modos vibracionais são listados na tabela 1.

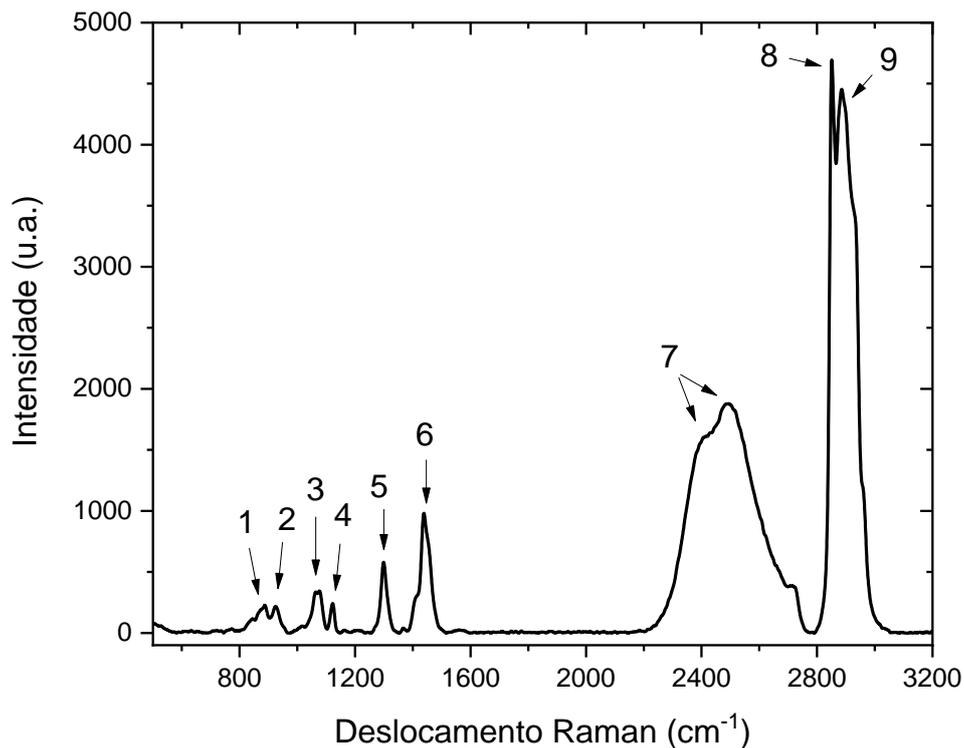


Figura 34: Espectro do cristal líquido liotrópico na fase nemática calamítica.

Tabela 1: Identificação dos grupos funcionais[19, 20]:

Pico	Número de onda (cm ⁻¹)	Grupo funcional
1	890	Balanço CH ₂
2	930	Balanço CH ₂
3	1125	Estiramento C-C
4	1250	Torção CH ₂
5	1300	Torção CH ₂
6	1440	CH ₂ ondulação, tesoura e CH ₃ /CH ₂ torção
7	2400-2500	D-O-D
8	2851	Estiramento CH ₂ /CH ₃
9	2885	Estiramento CH ₂ /CH ₃

Com os picos e seus grupos funcionais devidamente identificados, iniciou-se as medidas em função dos ângulos formados entre o vetor diretor e a direção do laser de excitação, em cada uma das diferentes fases do cristal líquido determinadas anteriormente em [13], a fim de definir o comportamento de cada uma das ligações conforme o ângulo é variado.

A Figura 35 mostra um exemplo dos espectros Raman obtidos na varredura angular para a fase Nemática Calamítica ($T = 22^{\circ}\text{C}$). Como pode-se observar as variações das intensidades são menores que as observadas para os cristais líquidos termotrópicos, pois, como comentado anteriormente, as unidades formadoras nos cristais líquidos liotrópicos são micelas formadas por grandes aglomerados de moléculas, e não teremos necessariamente os eixos moleculares todos alinhados em uma direção, assim espera-se uma distribuição angular destes eixos e, por conseguinte, uma distribuição angular do sinal de espalhamento Raman.

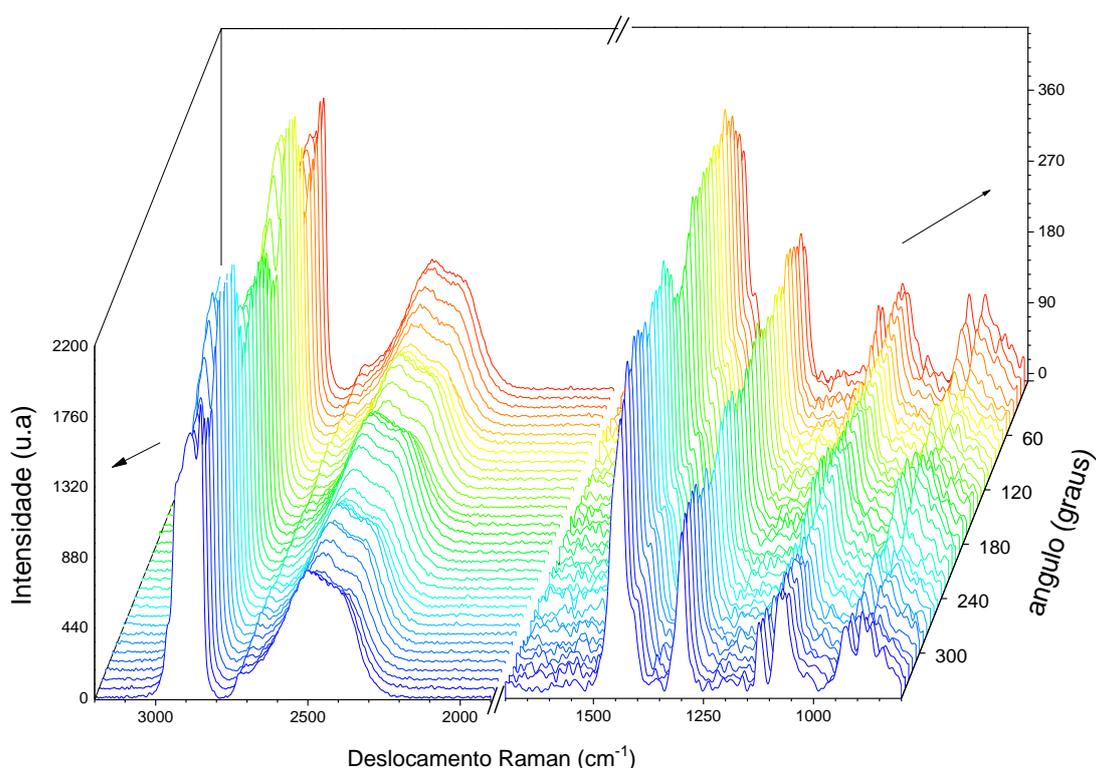


Figura 35: Dependência angular dos picos de espalhamento Raman polarizado associados aos modos vibracionais para a amostra SAUPE na temperatura de 22°C .

De modo análogo ao feito para os cristais líquidos termotrópicos, a partir dos espectros Raman em diferentes ângulos, obteve-se a dependência angular da intensidade dos picos Raman. Ressalta-se que o cristal líquido liotrópico é formado por vários componentes (moléculas) que podem estar ocupando diferentes posições nas micelas, resultando em mudanças nas dependências angulares.

Para exemplificar este fato, na Figura 36 são mostrados os comportamentos angulares dos picos 7 e 8 da Figura 34, que corresponde aos grupos funcionais D-O-D e CH₂/CH₃, respectivamente, na temperatura de 22°C.

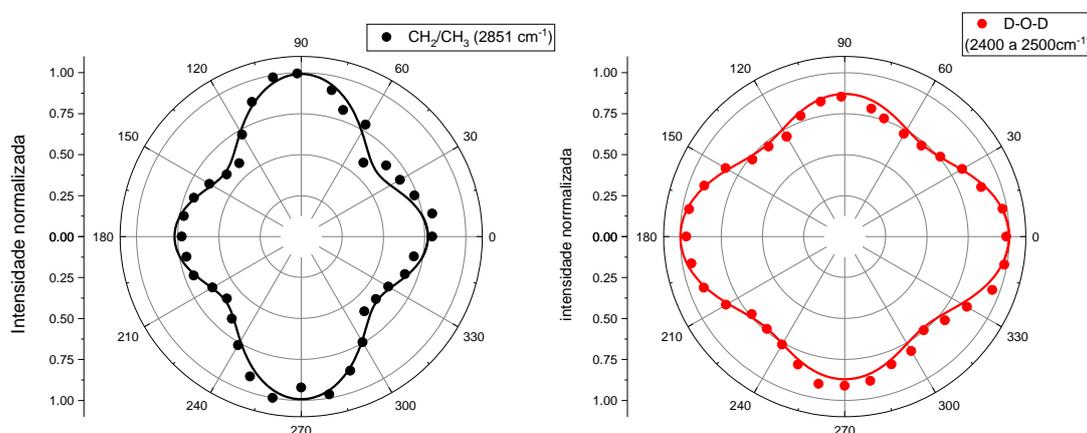
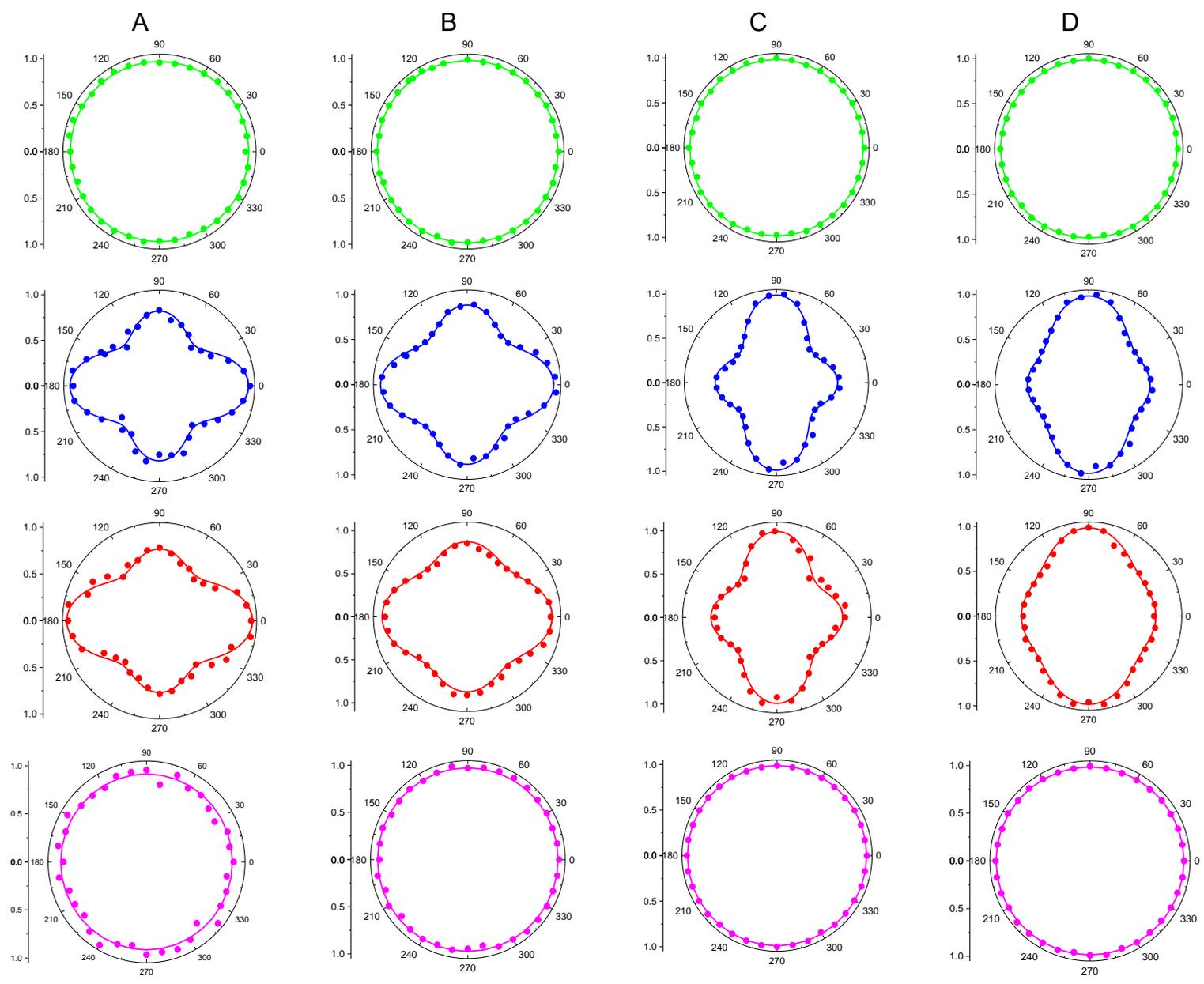


Figura 36: Dependência angulares dos picos corresponde aos grupos funcionais CH₂/CH₃ e D-O-D, respectivamente, na temperatura de 22°C (fase Nemática Calamítica).

Procedimento análogo foi realizado para outras temperaturas, e determinou-se o comportamento angular da intensidade (ou área) dos picos Raman. Na Figura 37 são mostrados os comportamentos angulares para os picos que mais apresentaram variação entre as fases.



T = 13,9°C
Nemática
Discótica

T = 16,7°C
Nemática
Biaxial

T = 22°C
Nemática
Calamítica

T = 55°C
Isotrópica

Figura 37: Evolução do comportamento angular da intensidade do modo vibracionais (A) de balanço do CH₂ (930 cm⁻¹), (B) área do modo D-O-D (2200-2750 cm⁻¹), (C) e (D) modos de estiramento CH₂/CH₃ (2851 e 2885 cm⁻¹) nas diferentes fases.

Na Figura 37 pode-se observar claramente a mudança na simetria ao passar pela transição da fase Discótica para a fase Biaxial. Na fase Discótica, a direção de incidência do laser coincide com a direção do vetor diretor da micela, portanto o campo elétrico está no plano do disco, assim não existe anisotropia com relação a direção de polarização.

Na fase Biaxial a incidência do laser é perpendicular ao vetor diretor, portanto o campo elétrico da onda incidente está no plano que contém os dois eixos óticos da micela. Assim, a dependência angular da intensidade do sinal Raman mostra uma simetria com dois eixos distintos.

No caso da fase Nemática Calamítica, novamente a incidência do laser é perpendicular ao vetor diretor, e o campo elétrico está no plano que contém o vetor diretor. Neste caso tem-se uma direção preferencial para as micelas, que podem ser descritas como cilindros alongados com o eixo maior ao longo do vetor diretor, e poderia se imaginar que o sinal de Raman apresentasse uma simetria uniaxial, semelhante ao observado para o cristal líquido termotrópico na fase Nemática.

No entanto, ressalta-se que o sinal de Raman é originário de um modo vibracional associado a um grupo funcional da molécula e não a micela como um todo. Considerando que a micela é formada por um aglomerado de moléculas, estas se organizam de forma a termos uma micela orientada, porém as moléculas não necessariamente estarão todas alinhadas. Um exemplo pode ser visto na Figura 38 na qual observa-se que para a forma cilíndrica as moléculas estão distribuídas radialmente e perpendicular eixo da micela.

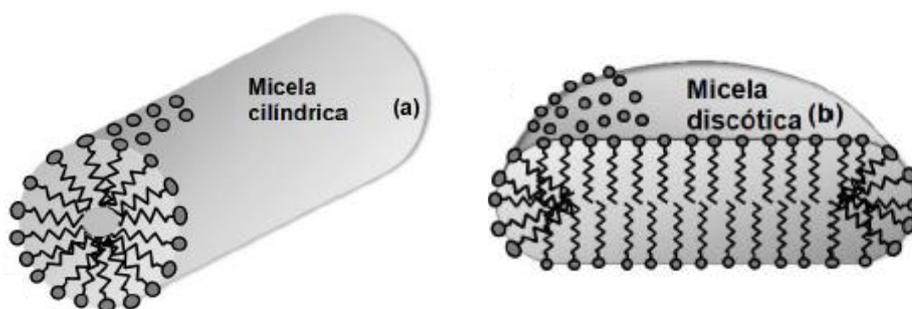


Figura 38: Representação esquemática de micela (a) de forma cilíndrica da fase nemática calamítica e (b) em forma de disco da fase discótica. [21]

Na Figura 37, observa-se que na fase Nemática Calamítica a dependência angular do sinal de Raman apresenta uma simetria compatível com dois eixos, um na direção do vetor diretor da micela e outro, perpendicular a este.

Para altas temperaturas ($T = 55^{\circ}\text{C}$) o sinal Raman não apresenta dependência angular, compatível com a fase Isotrópica.

Observando que, de fato existem diferenças consideráveis na dependência angular da intensidade em cada uma das fases, pode-se de modo análogo ao realizado para os cristais líquidos termotrópicos, medir a intensidade em ângulos fixos com a variação de temperatura.

Para os termotrópicos, determinou-se a intensidade em função da temperatura na direção do eixo da molécula quando na fase Nemática e a intensidade para a direção perpendicular a esta, onde o sinal apresenta menor intensidade e definiu-se o parâmetro η , que indica a orientação do sistema naquela direção.

Para os cristais líquidos liotrópicos observou-se, na fase Calamítica, a existência de dois máximos, então mediu-se os espectros Raman e determinou-se a intensidade dos picos em função da temperatura para estas duas direções. Na direção de alinhamento do cristal líquido, denominadas I_0 e, perpendicular a ela denominada I_{90} .

Posteriormente mediu-se o espalhamento Raman em função da temperatura na direção de menor intensidade, o que ocorre entre os dois máximos, ou seja, a 45° da direção de alinhamento, a qual foi denominada de I_{45} .

Na figura 39 são mostradas as variações destas intensidades para o pico associado ao modo de estiramento do CH_2 (2851cm^{-1}) em função da temperatura.

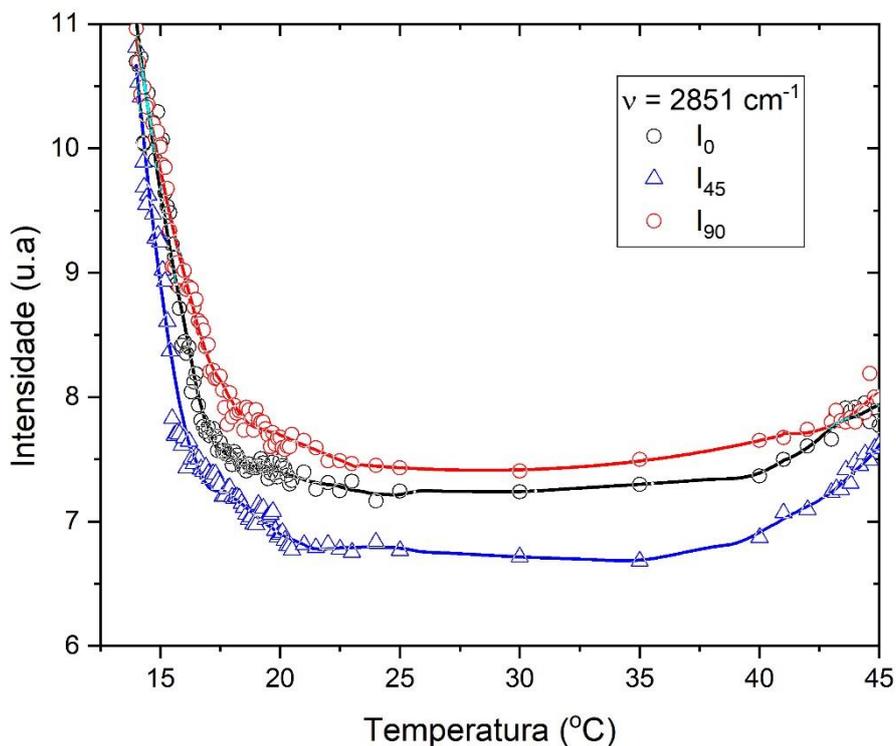


Figura 39: Dependência da temperatura das intensidades I_0 , I_{45} e I_{90} (como definidas no texto) para o pico associado ao modo de estiramento do CH_2 .

Uma vez determinado as intensidades em função da temperatura, definiu-se o parâmetro $\eta_0 = 1 - (I_{45} / I_0)$, relacionado com a orientação molecular ao longo da direção do vetor diretor da micela na fase calamítica e o parâmetro $\eta_{90} = 1 - (I_{45} / I_{90})$, relacionado a orientação molecular perpendicular ao vetor diretor.

A Figura 40, mostra o resultado para obtido par ao pico de 2851cm^{-1} , associado ao modo de estiramento do CH_2 .

Para temperaturas abaixo de 14°C , ambos os parâmetros são nulos indicando que não existe dependência angular na fase discótica, como discutido anteriormente.

Para temperaturas no intervalo de 22 a 40°C , ambos os parâmetros tendem a permanecer constantes, correspondendo ao intervalo da fase Nemática Calamítica. Acima desta temperatura, ambos os parâmetros diminuem e tendem a zero para temperaturas maiores que 45°C , evidenciando a transição para a fase Isotrópica.

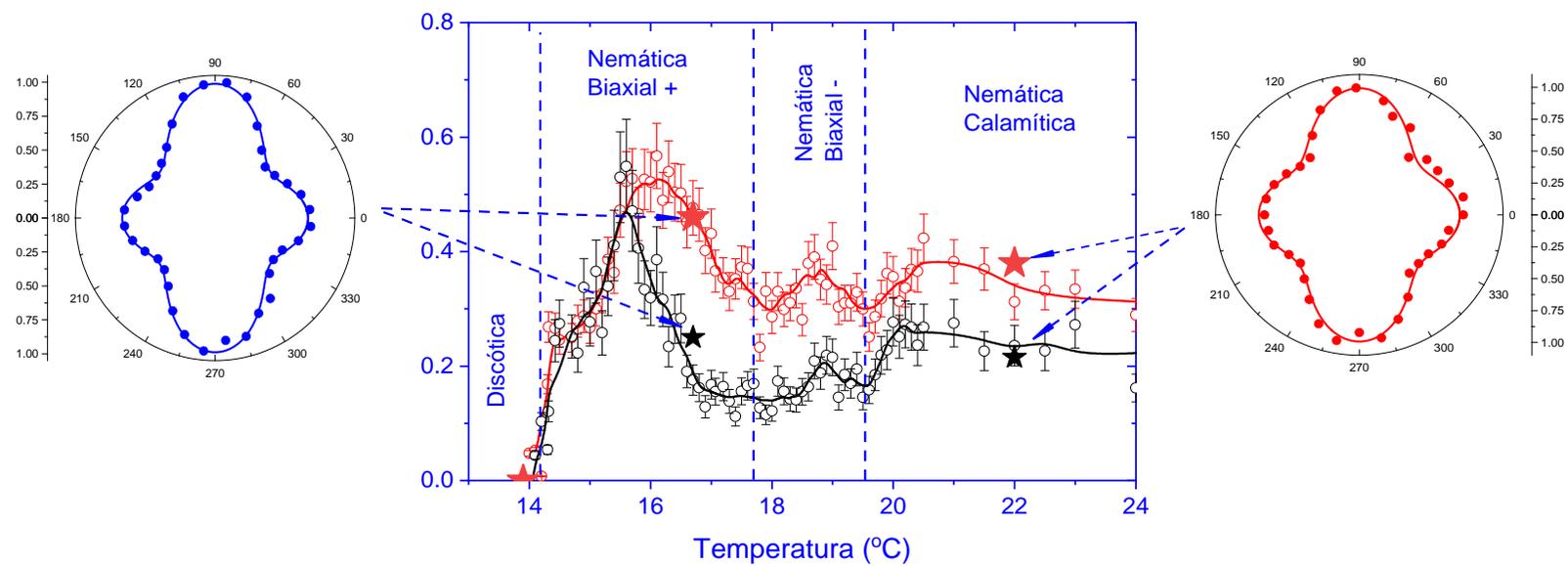
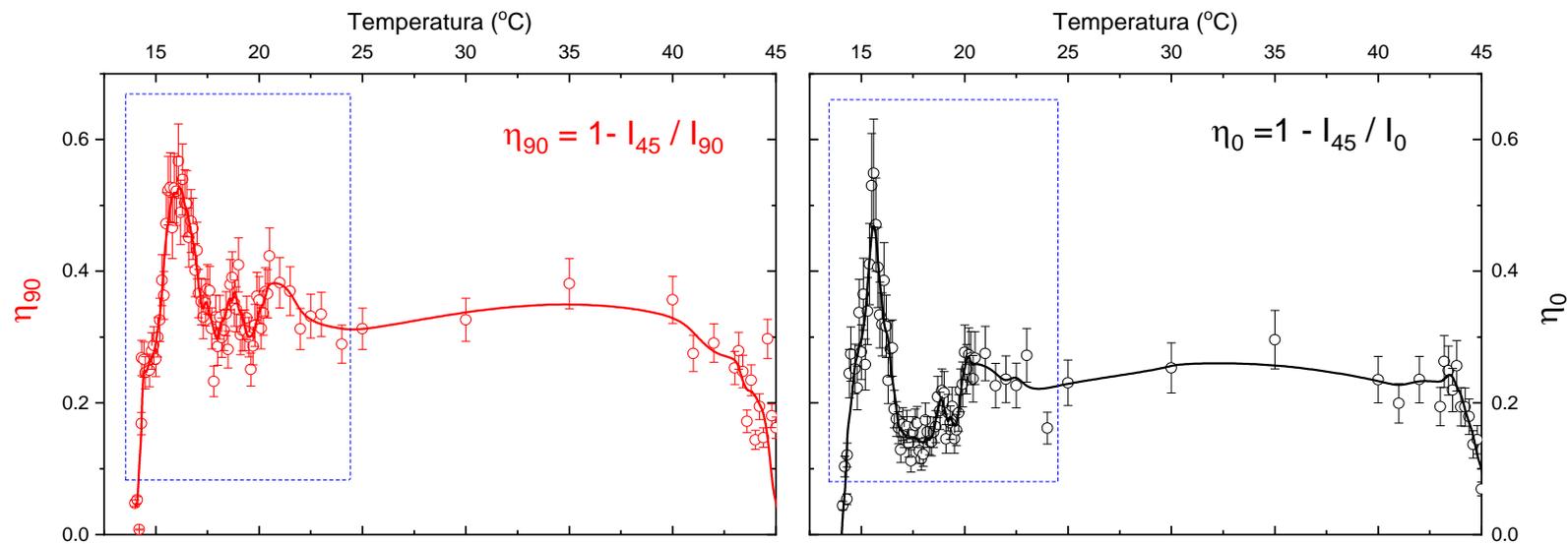


Figura 40: Dependência com a temperatura para os parâmetros η_{90} (superior esquerda) e η_0 (superior direita) do modo de estiramento do CH_2 . Inferior: Detalhe do comportamento para a região de baixa temperatura. Símbolos cheios: valores obtidos da variação angular mostrada na figura 38.

Para temperaturas entre 14 e 20°C, região da fase Nemática Biaxial, encontra-se um comportamento não linear no qual pode-se observar dois picos, o primeiro mais intenso próximo a 16°C e o segundo próximo a 19°C. A mudança de comportamento nestes parâmetros reflete alterações no parâmetro de ordem do sistema, ou seja, indicam possíveis transições de fase.

De fato, em estudos anteriores [12, 21, 22] foi reportado que este sistema apresenta duas fases Nemáticas Biaxiais, uma denominada Nemática Biaxial positiva (NB^+) e outra Nemática Biaxial negativa (NB^-).

Como visto na Figura 37, picos associados a grupos funcionais diferentes apresentam comportamento angular distintos, como exemplo, para o pico associado ao modo vibracional D-O-D, observa-se que a maior intensidade está na direção de orientação da micela nas fases Biaxial e Calamítica enquanto para modo de estiramento do CH_2 a maior intensidade está a 90° .

Lembrando que o modo associado ao D-O-D é decorrente da presença do D_2O enquanto o modo de estiramento CH_2 pode ser decorrente da presença do Decanol ou do Laurato de Potássio, como pode ser visto na Figura 41, na qual estão representadas as configurações moleculares dos componentes do cristal líquido liotrópico estudado.

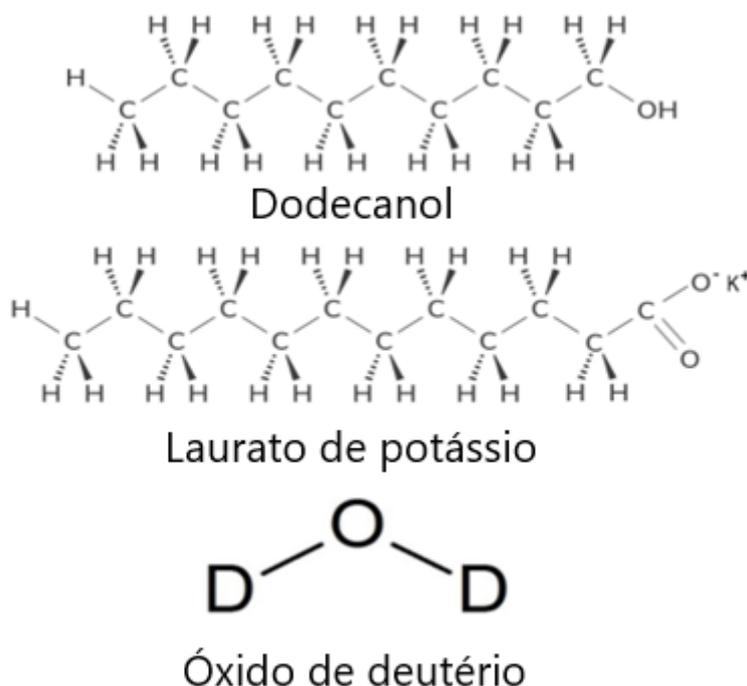


Figura 41: Estrutura do dodecanol, laurato de potássio e óxido de deutério.

Portanto ao realizar a análise da intensidade em função da temperatura de picos distintos, pode-se verificar o comportamento dos diferentes componentes que compõe o cristal líquido. Assim, realizou-se a mesma análise descrita para o CH₂, considerando agora a banda associada à D₂O.

A Figura 42, mostra o comportamento das intensidades I_0 , I_{45} e I_{90} para a banda associada ao D-O-D, as quais apresentam comportamento semelhante ao observado na Figura 39. No entanto, a intensidade na direção do vetor diretor da micela (I_0) é maior que as demais em todo o intervalo das fases Biaxial e Calamítica.

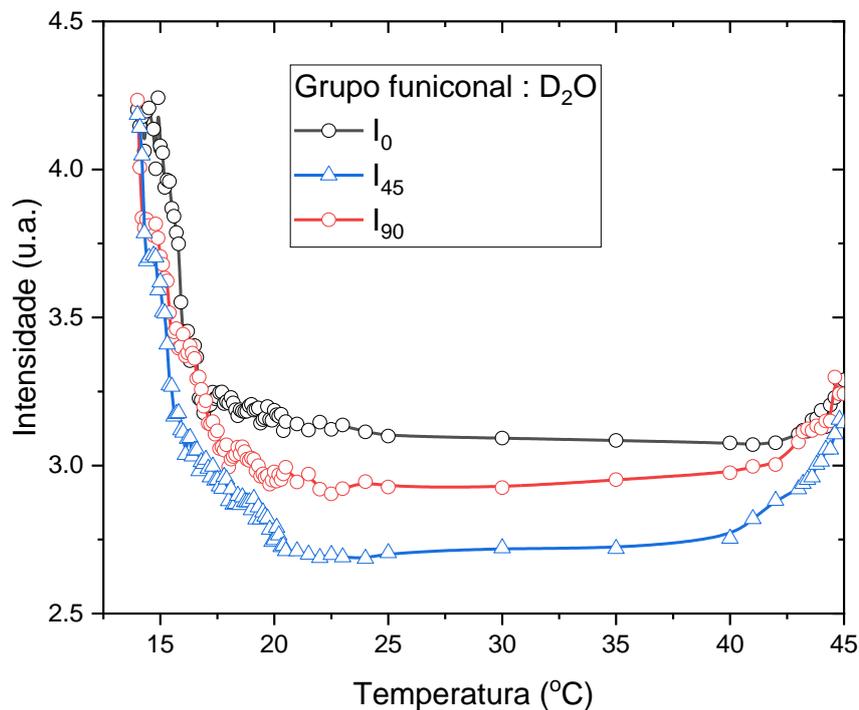


Figura 42: Dependência da temperatura das intensidades I_0 , I_{45} e I_{90} para a banda associada ao modo de vibração D-O-D.

Uma vez determinado as intensidades em função da temperatura, determinou-se os parâmetros η_0 e η_{90} , cujos resultados são mostrados na Figura 43.

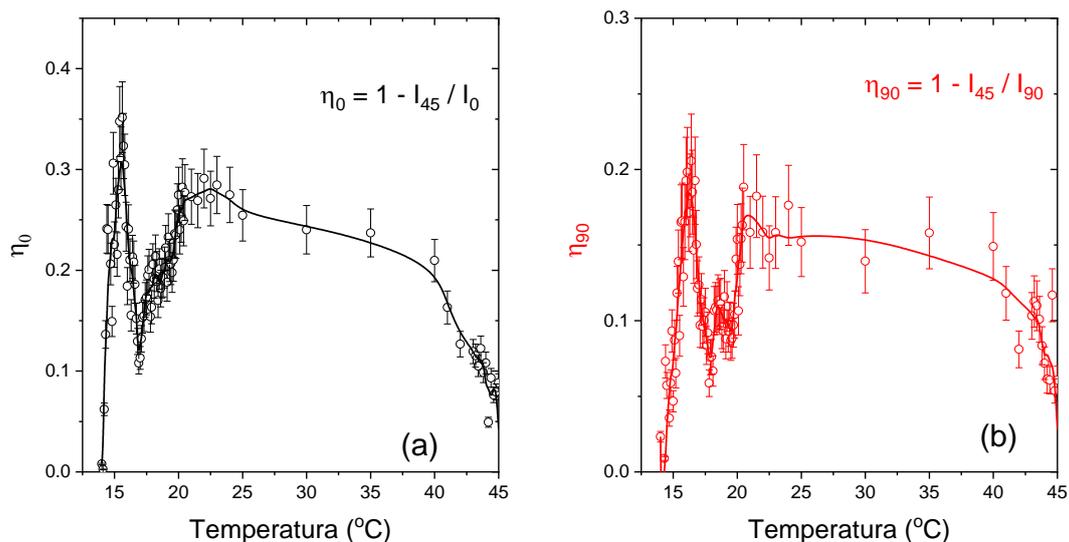


Figura 43: Dependência com a temperatura para os parâmetros (a) η_0 e (b) η_{90} para o modo vibracional D-O-D.

Novamente observa-se que ambos os parâmetros são nulos para temperaturas abaixo de 14°C, indicando a não existência de dependência angular na fase discótica e, para temperaturas no intervalo de 22 a 40°C, tendem a permanecer constantes, correspondendo ao intervalo da fase Nemática Calamítica. Para altas temperaturas tendem a zero, resultado este que mostra a transição para a fase Isotrópica.

Na região da fase Nemática Biaxial, mostrada em detalhe na Figura 44, encontra-se o comportamento não linear semelhante ao observado para o modo de estiramento do CH₂.

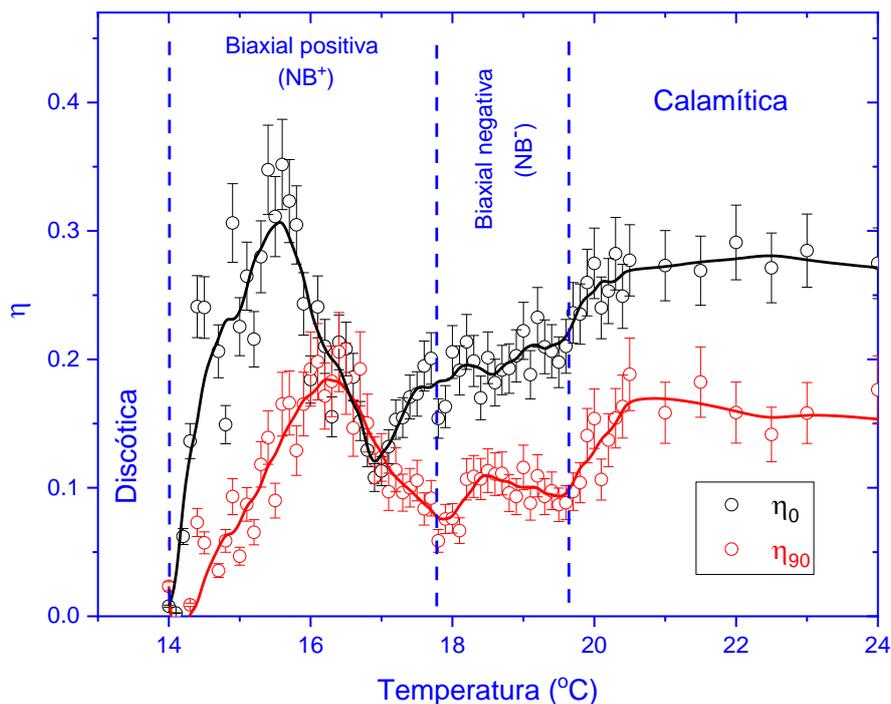


Figura 44: Dependência térmica dos parâmetros η_{90} e η_0 do modo D-O-D para a região de baixa temperatura

Neste gráfico observa-se claramente um primeiro pico mais intenso próximo a 16°C e um segundo próximo a 19°C pode ser observado para η_{90} . Para η_0 verifica uma mudança de comportamento, porém, devido à incerteza experimental, não é possível garantir a presença deste pico. Apesar da incerteza neste segundo pico, verifica-se a semelhança entre estes resultados e os obtidos para o modo vibracional do CH₂ (Figura 39 e 40), o que permite concluir que este comportamento é representativo da micela e não apenas de um dos componentes do cristal líquido.

Assim, pode-se verificar que o espalhamento Raman polarizado é uma técnica que permite identificar as diferentes simetrias entre as fases e determinar a presença destas fases e suas temperaturas de transição tanto para cristais líquidos termotrópicos quanto liotrópicos.

5. Conclusão

Neste trabalho o espalhamento Raman Polarizado foi utilizado para o estudo dos cristais líquidos termotrópicos e liotrópicos, foram estudados os sistemas: 5CB e 8CB, ambos cristais líquidos termotrópicos, e o sistema composto por Laurato de Potássio (KL, 25,28%), Decanol (DeOH, 6,24%) e óxido de deutério (D₂O, 68,48%).

Os resultados para os cristais líquidos termotrópicos mostram simetria uniaxial, coerente com ordenamento molecular reportado na literatura com a utilização de outras técnicas. A transição de fase de primeira ordem da fase Nemática para a fase líquido isotrópico é facilmente observada pela mudança de simetria na dependência angular da intensidade do sinal de Raman polarizado.

Na transição de segunda ordem da fase Esmética A para Nemática a simetria rotacional não é alterada e, portanto, não é observada alteração na dependência angular da intensidade do sinal. No entanto observa-se uma variação na razão das intensidades entre o eixo de alinhamento do cristal e perpendicular a ele. Definiu-se o parâmetro $\eta = 1 - I_0 / I_{90}$, que está relacionado ao parâmetro de ordem do sistema, e a partir de sua dependência com a temperatura verificou-se a aplicação da técnica tanto para o estudo das transições de fases de primeira ordem quanto de segunda ordem nos cristais líquidos termotrópicos.

Para o cristal líquido liotrópico, na dependência angular da intensidade do sinal do Raman Polarizado, observou-se um comportamento característico de dois eixos de simetria. Este comportamento é observado para os modos vibracionais das diferentes moléculas que compõe o sistema, indicando que é um comportamento característico da micela e não apenas de um dos constituintes.

As alterações na simetria observadas no comportamento angular das intensidades dos picos de espalhamento Raman Polarizado para o cristal líquido liotrópico permitem determinar claramente as transições das fases Nemática Discótica para Nemática Biaxial e Nemática Calamítica para líquido isotrópico.

A simetria na dependência angular do sinal Raman nas fases Nemática Biaxial e Nemática Calamítica é a mesma, não sendo possível determinar transição entre estas fases. No entanto, a partir do comportamento térmico dos

parâmetros η definidos pelas razões entre a menor intensidade e a intensidade nos eixos de orientação e perpendicular a este, a transição de fase pode ser determinada.

Na região de temperatura para a fase Biaxial, observou-se um comportamento não monotônico, indicando a presença de mais de uma fase, o que corrobora com resultados de estudos anteriores que propuseram a existência de duas fases Nemática Biaxial, uma Biaxial positiva (NB^+) e uma Biaxial negativa (NB^-).

Em resumo, pode-se concluir que o espalhamento Raman Polarizado é uma técnica que permite identificar as diferentes simetrias entre as fases e determinar a presença destas fases e suas temperaturas de transição tanto para cristais líquidos termotrópicos quanto liotrópicos.

6. Referências

- [1] Gebhart SC, Stokes DL, Vo-Dinh T, Mahadevan-Jansen A. Instrumentation considerations in spectral imaging for tissue demarcation: Comparing three methods of spectral resolution. *Proceedings of SPIE*. 2005;5694:41-52;
- [2] Levenson RM, Lynch DT, Kobayashi H, Backer JM, Backer MV. Multiplexing with multispectral imaging: From mice to microscopy. *ILAR Journal*. 2008;49:78-88;
- [3] S. Zhou, A. Sokolov, O. D. Lavrentovich, I. S. Aranson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2014, 111, 1265;
- [4] Y. Wan, D. Zhao, On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates, *Chem. Rev*, 107 (7) (2007), pp. 2821-2860;
- [6] Fundamentos da Espectroscopia Raman, Sala O., 2ª ed, 1926 - São Paulo – Editora UNESP, 2008;
- [7] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*. Cambridge University Press, Cambridge, 2nd edition, 1992;

[8] Lyotropic Liquid Crystals in Drug Delivery, US National Library of Medicine National Institute of Health, Chenyu Guo, Jun Wang, Fengliang Cao, Robert J. Lee and Guangxi Zhai, 2010, DOI:10.1016/j.drudis.2010.09.006;

[9] P. G. de Gennes and J. Prost, The Physics of Liquid Crystals. Clarendon Press, Oxford, 1993;

[10] Phase Transitions in Liquid Crystals, Shri Singh, Department of Physics, Banaras Hindu University, Varanasi - 221 005, India;

[11] The Physics of Lyotropic Liquid Crystals: Phase Transitions and Structural Properties, published to Oxford Scholarship Online: January 2010, DOI:10.1093/acprof:oso/9780198525509.001.0001. Antonio M. Figueiredo Neto and Silvio R. A. Salinas;

[12] Propriedades Ópticas: Caracterização e Análise de uma fase Nemática Biaxial Negativa, Wladimir Sérgio Braga, tese de doutorado, dezembro de 2015, Universidade Estadual do Paraná, Maringá;

[13] Conoscopic image of a biaxial negative nematic phase in a potassium laurate–decanol–D₂O mixture, W.S. Braga a,b, O.R. Santos a,b, D.D. Luders a, A.R. Sampaio a, N.M. Kimura a, M. Simões c, A.J. Palangana, Journal of Molecular Liquids 187 (2013) 20–23;

[14] Measurement of crystallographic orientation of quartz crystal using Raman spectroscopy: application to entrapped inclusions; Xin Zhong¹, Anselm Loges¹, Vladimir Roddatis², Timm John¹, Contributions to Mineralogy and Petrology (2021) 176:89

<https://doi.org/10.1007/s00410-021-01845-x>;

[15] Boundary layer viscosity of CNT-doped liquid crystals: effects of phase behavior; Xiaoxi Qiao, Xiangjun Zhang, Yanbao Guo, Shikuan Yang, Yu Tian, Yonggang Meng, Rheol Acta (2013) 52:939–947

DOI 10.1007/s00397-013-0732-4;

[16] Ievgeniia F Chaban, Christoph Klieber, Rémi Busselez, Keith A Nelson, Thomas Pezeril. Crystalline like ordering of 8CB liquid crystals revealed by time-domain Brillouin scattering. Journal of Chemical Physics, 2020, 152 (1), pp.014202. 10.1063/1.5135982. hal-03047097;

[18] Fluidos complexos na matéria condensada: os cristais líquidos, Antônio Martins Figueiredo Neto, Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 43, suppl. 1, e20200300 (2021) Artigos Gerais www.scielo.br/rbef □_

DOI: <https://doi.org/10.1590/1806-9126-RBEF-2020-0300>;

[19] Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies – Tables and Charts, Third Edition, George Socrates, published by John Wiley and Sons, Ltd, 2001;

[20] Long-wave Raman spectra of some normal alcohols, G. A. Pitsevich, Belarusian State University, 2014, *Vibrational Spectroscopy*, DOI [dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2014.02.003];

[21] ESTUDOS DE PROPRIEDADES ÓPTICAS DE FASES NEMÁTICAS BIAxIAL E BIAxIAL INDUZIDA, Oscar Rodrigues dos Santos, tese de doutorado, dezembro de 2015, Universidade Estadual de Maringá, Maringá;

[22] Study of optical conoscopy in uniaxial and biaxial nematic;

lyotropic phases, O.R. Santos a,b, W.S. Braga a,b, D.D. Luders a, N.M. Kimura a, M. Simões c, A.J. Palangana; *Journal of Molecular Liquids* 197 (2014) 120–123;