

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

KELLY CRISTINE CAMARGO

FASE AZUL: UM ESTUDO DE PARÂMETROS ÓPTICOS E TERMODINÂMICO

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Palangana

Dissertação de mestrado apresentada à
Universidade Estadual de Maringá para a
obtenção do título de mestre em Física.

Maringá, Abril/2008

Sumário:

Resumo	i
Abstract	ii
1. Introdução	
1.1 Cristais Líquidos	1
1.1.1 Cristais Líquidos Termotrópicos	2
1.1.2 Cristais Líquidos Liotrópicos	3
1.2 Mesofases Líquido-Cristalinas	5
1.2.1 Fase Nemática	6
1.2.2 Fase Esmética	6
1.2.3 Fase Colestérica	7
1.2.4 “Blue Phase”	9
1.3 Objetivos	13
2. Fundamentação Teórica	
2.1 Transições de fase	14
2.2 Densidade e Coeficiente de expansão térmica	15
2.3 Parâmetro de Ordem da Fase Nemática	17
2.4 Índice de refração	19
2.5 Equação de Lorentz-Lorenz	21
3. Procedimento Experimental	
3.1 Microscopia Óptica e Processamento de Imagem Digital	28
3.2 Densimetria	36
3.3 Refratometria	41
3.4 Interferometria	43
3.5 Técnica de Varredura Z	44

4. Resultados	
4.1	Microscopia Óptica e Processamento de Imagem Digital_48
4.2	Densimetria _____ 56
4.3	Refratometria _____ 60
4.4	Interferometria _____ 63
4.5	Técnica de Varredura Z _____ 67
5. Conclusões	_____ 71
6. Referências Bibliográficas	_____ 73

Agradecimentos

Agradeço a Deus por ser a minha fonte de força e segurança, e por estar sempre ao meu lado, até nos momentos mais difíceis.

Aos meus pais, Laércio e Marli Terezinha Camargo, por terem me apoiado, de todas as formas possíveis e por terem cuidado da minha filha nos meus períodos de ausência, pois sem eles eu jamais conseguiria chegar até aqui.

A minhas irmãs Karine e Kamila Camargo, a minhas primas Dayse e Vivian, a minha tia Alice e meu tio Eduar, por terem tido paciência e dispensado tempo para minha filha Ana Lúcia, e pelo apoio que me deram.

A toda minha família pelo carinho e compreensão.

Ao meu querido ex-orientador Giuliano Gadioli La Guardia, por ter me dado incentivo e pelo apoio para realização desse mestrado.

A meu grande tesouro, minha maior paixão, minha filha Ana Lúcia, pois é por ela que dediquei todas minhas horas de estudo e pesquisa, e foi por ela que superei a dor da saudade, e as demais dificuldades que surgiram durante o curso.

Ao meu orientador Antonio José Palangana, pela paciência e o tempo dedicado a minha pessoa.

Aos meus queridos colegas de laboratório e colegas de curso, pela paciência e pelos bons momentos que tivemos juntos.

A minha querida “prima” Josiane que me indicou o curso de mestrado da UEM.

A querida Akiko, secretária do mestrado em física, e aos funcionários e colaboradores do departamento de Física e ao departamento de Física da UEM.

Aos amigos que tive aqui, com os quais sempre pude contar, em todos os momentos.

Ao CNPQ, por ter concedido condições para a pesquisa.

Resumo:

Neste trabalho, estudamos as transições de fases de compostos líquido-cristalinos nas proximidades das temperaturas de transição N*-BP-I (colestérica, "blue-phase", isotrópica). As técnicas de caracterização utilizadas foram: densimetria, refratometria, microscopia óptica de luz polarizada, interferometria óptica e varredura Z. Realizamos um estudo dos parâmetros ópticos e termodinâmicos usando a equação de Lorentz-Lorenz, com a finalidade de comprovar a natureza das transições N*-BP-I. Os compostos estudados foram o $C_{46}H_{80}O_3$, COC, (carbonato de oleil colestérica) e o $C_9H_{18}O_2$ (n-propil hexanoato ou propil caproato). O composto carbonato de oleil colestérica apresenta as transições N*-BP-II-BPI-I, colestérica-"blue-phase"II-"blue-phase" I-isotrópica. A transição BPI-I no composto COC ocorre na temperatura de 36°C, sendo o intervalo entre as transições BP-II-BPI à BPI-I é de 0,33°C. O composto hexanoato de colestérica apresenta as transições N*-BP-II-BPI-I. A transição BPI-I do composto hexanoato de colestérica ocorre na temperatura de 100°C, e o intervalo entre as transição BP-II-BPI à BPI-I é de 0,55°C. Ambos os compostos, COC e o n-hexanoato são termotrópicos. Na técnica de interferometria realizamos medidas do coeficiente térmico do índice de refração no composto nemático K-15, que apresenta a transição N-I, nemática-isotrópica, na temperatura de 35,3°C, sendo o objetivo comparar os resultados da referida técnica aplicada em compostos nemáticos e em colestéricos.

Abstract:

In this work, we study the phases transitions of liquid-crystalline composite around the transitions temperatures N^* -BP-I (cholesteric, "blue-phase", isotropic). The characterization techniques used were: densimetry, refractometry, optic microscopy of polarized light, interferometry and Z-scan experiment. We studied the optic and thermodynamic parameters using the Lorentz-Lorenz equation, to investigate the transitions nature N^* -BP-I. The studied composites were the $C_{46}H_{80}O_3$, COC, (cholesteryl oleyl carbonate) and the $C_9H_{18}O_2$ (n-Propyl hexanoate, Propyl caproate or n-hexanoate). The composite cholesteryl oleyl carbonate presents the transitions N^* -BP-II-BPI-I, cholesteric-"blue-phase"II-"blue-phase" I-isotropic. Transition BPI-I of composite COC occurs at 36°C , and the transitions interval between BP-II-BPI and BPI-I is $0,33^\circ\text{C}$. The composite n-hexanoate presents transitions N^* -BP-II-BPI-I. Transition BPI-I of the composite n-hexanoate occurs at 100°C , and the transition interval between BP-II-BPI and BPI-I is $0,55^\circ\text{C}$. Both the composites, COC and n-hexanoate, are thermotropic. Using interferometry technique, we measured the thermal coefficient of the refractive index on a nematic composite K-15, that presents transition N-I, nematic-isotropic, at $35,3^\circ\text{C}$, to compare the results obtained by means of this technique of composites nematics and cholesterics.

Capítulo 1.

Introdução

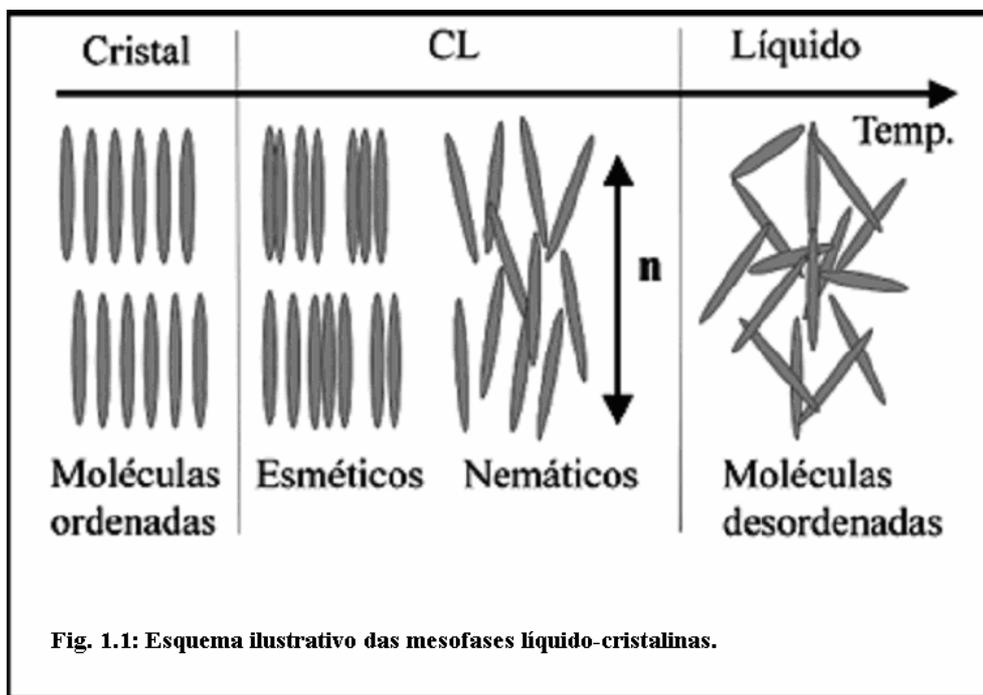
1.1 Cristais Líquidos

A descoberta do cristal líquido é atribuída a F. Reinitzer [1], que em 1888 observou um material conhecido como benzoato de colesterila que apresentava dois distintos pontos de fusão. Em seus experimentos, Reinitzer aumentou a temperatura de uma amostra sólida, e observou que esta amostra transitou para um líquido turvo e aumentando mais a temperatura, o material transitou novamente para um líquido transparente. Devido a este trabalho, F. Reinitzer é freqüentemente citado como descobridor de uma nova fase da matéria - a fase líquida cristalina. Na mesma época, O. Lehmann [2] observou que substâncias como oleato de amônio e p-azoxifenetol fundiam, passando por um estado intermediário no qual o líquido era birrefringente [1,2].

No entanto O. Lehmann foi quem designou aquele líquido de “cristal líquido” pois acreditava que a única diferença entre os cristais líquidos e os cristais sólidos se resumia ao grau de fluidez.

Os cristais líquidos são estados intermediários entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico. São caracterizados por apresentarem um grau de ordem molecular intermediário entre a ordem orientacional e posicional de longo alcance dos sólidos cristalinos e a fluidez dos líquidos isotrópicos [3,4]. A variação da temperatura influencia diretamente no grau de ordem molecular da estruturas líquido-cristalinas, sendo que à medida que ocorre aumento de temperatura na estrutura ocorre também um aumento da desordem molecular da mesma (fig.1.1). Eles são muito

estudados devido a razões de natureza fundamental e às suas propriedades físicas, que possibilitam o desenvolvimento de diversos dispositivos [5].



Os materiais que apresentam mesofases líquido-cristalinas se dividem em duas grandes categorias, de acordo com os parâmetros mais relevantes nas transições de fase: os termotrópicos e os liotrópicos [6,7].

1.1.2 Cristais Líquidos Termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos são constituídos por substâncias orgânicas, compostas por moléculas anisométricas (alongadas ou em forma de disco), de geometria e polaridade específica, onde os parâmetros mais relevantes nas transições de fase são a temperatura e a pressão.

Uma característica desses cristais líquidos é a apresentação de poliformismo de fases, em que devido à ação da variação de temperatura ocorrem transições de

várias mesofases entre a sólida e a líquida isotrópica. As mesofases podem ser consideradas do tipo enantiotrópicas, quando as transições ocorrem nos ciclos de resfriamento e de aquecimento, ou monotrópicas, quando as transições ocorrem somente no ciclo de resfriamento.

Os cristais líquidos termotrópicos podem apresentar duas fases nemáticas uniaxiais, de acordo com a simetria da molécula utilizada, a nemática uniaxial calamítica, ou cilíndrica, no caso de uma molécula alongada, ou a fase nemática uniaxial discótica, no caso de uma molécula achatada, em forma de disco. Para estes cristais líquidos não foram observadas experimentalmente fases nemáticas biaxiais [8].

Estes cristais líquidos possuem uma vasta aplicação tecnológica, como por exemplo, na fabricação de displays eletro-ópticos e sensores de temperatura e pressão.

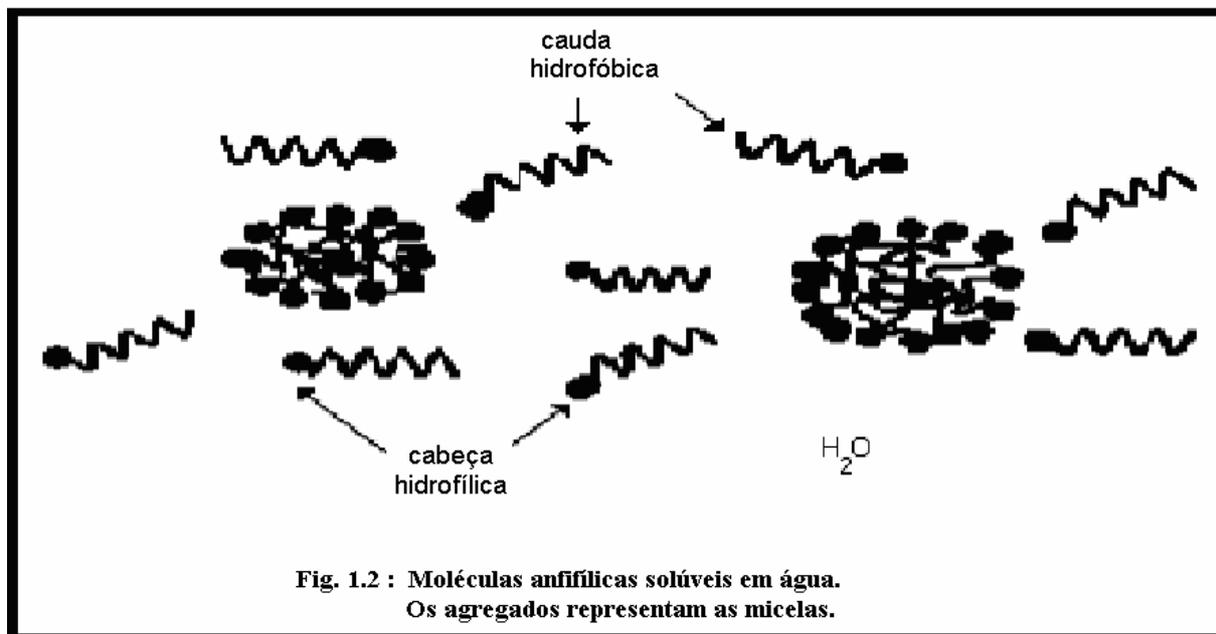
1.1.3 Cristais Líquidos Liotrópicos

Os cristais líquidos liotrópicos foram observados pela primeira vez em 1950 por A. Elliott e E. J. Ambrose [9]. Eles observaram a formação de uma fase birrefringente ao dissolver poli- γ -benzil-L-glutamato (PBLG) em clorofórmio. Estes cristais líquidos são sistemas químicos compostos por dois ou mais constituintes, pois são misturas de compostos anfifílicos em um solvente, geralmente água.

Os compostos anfifílicos são constituídos de moléculas que possuem uma parte hidrofílica, altamente solúvel em água, ou em outros compostos polares, e outra parte hidrofóbica, solúvel em hidrocarbonetos, ou em compostos apolares.

Ao diluir os compostos as moléculas anfifílicas são distribuídas de maneira aleatória e uniforme pela solução. À medida que a concentração das moléculas aumenta até um determinado valor, da ordem de 10^{-4} Mol, CMC (concentração micelar crítica), ocorre a formação de agregados de moléculas, que são denominados de micelas.

O mecanismo mais importante para a formação das micelas é a interação eletrostática entre o solvente e as diferentes partes das moléculas anfifílicas [10,11]. Na figura 1.2 temos a representação de um grupo de moléculas anfifílicas dissolvidas em água.



Observa-se que nas micelas as cabeças hidrofílicas estão localizadas em permanente contato com o solvente, figura 1.2, enquanto as caudas hidrofóbicas são mantidas no interior das micelas sem contato com o solvente. Mesmo após a formação das micelas, ainda haverão moléculas anfifílicas dispersas na solução.

Se utilizarmos solventes não-polares, formar-se-ão o que chamamos de micelas reversas, onde a cauda, hidrofóbica, estará localizada na parte exterior, em contato com o solvente, e a cabeça polar, hidrofílica, no interior.

As micelas não são compostas por um número fixo de moléculas, não possuindo uma forma geométrica fixa, e flutuam constantemente em tamanho e forma, em resposta às variações de temperatura [12].

A importância desses cristais líquidos deve-se basicamente a pesquisa de cunho fundamental, onde, por exemplo, investigam-se a estrutura micelar das fases liotrópicas, e as transições de fase. Outro fato importante é o aspecto multidisciplinar como, por exemplo, na biologia, devido à similaridade que estas fases liotrópicas tem com a membrana celular e estruturas no interior da célula.

As transições de fase dos cristais líquidos liotrópicos ocorrem geralmente devido a variações de temperatura, pressão e concentração, no entanto observou-se que o confinamento da amostra, ou sejam diminuindo-se a espessura da amostra limitada por superfícies de contorno, também induz transições de fases nestes cristais líquidos.

1.2 Mesofases Líquido-Cristalinas

As mesofases são classificadas de acordo com suas propriedades estruturais e ordem molecular e são divididas em três classes: nemáticas, colestéricas e esméctica.

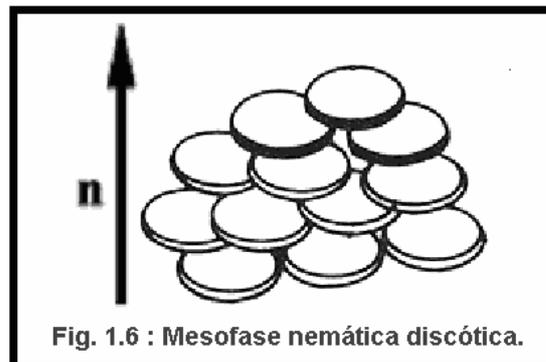
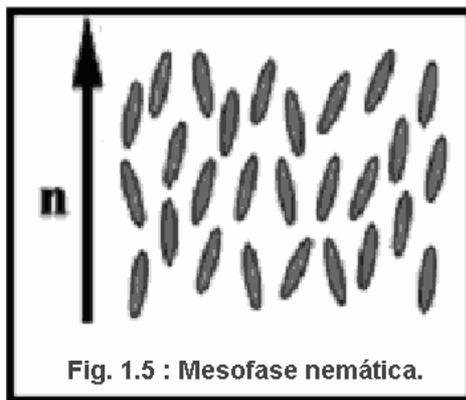
Essa classificação, feita em 1922 por G. Friedel [13], foi inicialmente atribuída apenas aos termotrópicos, uma vez que era o único sistema até então conhecido até a descoberta dos cristais líquidos liotrópicos.

Os cristais líquidos liotrópicos possuem propriedades similares as dos cristais líquidos termotrópicos, como, por exemplo, a dependência da ordem molecular com a temperatura, apesar das diferenças quanto à natureza e ao processo de obtenção. Desta forma atualmente as teorias moleculares podem ser aplicadas, tanto para os cristais líquidos termotrópicos como para os liotrópicos, considerando-se apenas as propriedades de simetria macroscópica que caracterizam as mesofases [13].

A primeira observação da mesofase “blue phase” ocorreu em 1888, quando Reinitzer observou que alguns ésteres de colesterol apresentavam em uma determinada região de temperatura uma tonalidade azulada [11,14]. O intervalo de temperatura das transições das “blue phases” é muito pequeno, cerca de 1°C, podendo ocorrer até três transições de “blue phases” nesse intervalo, BPIII-BPII-BPI. Devido a esse pequeno intervalo de temperatura de ocorrência durante algum tempo essa fase não foi considerada como sendo um estado de equilíbrio da matéria, mas interpretada como uma variação metaestável da fase colestérica [15,16]. Atualmente dados experimentais comprovam o fato de que este pequeno domínio, observado por Reinitzer, corresponde a um estado de equilíbrio da matéria [17-20].

1.2.1 Fase Nemática

As moléculas na mesofase nemática não apresentam ordem translacional, no entanto, apresentam um certo grau de ordem orientacional de longo alcance, ou seja, as moléculas apresentam uma direção média preferencial em termos do eixo de simetria, denominado de vetor diretor, figura 1.5. Em geral, as moléculas que compõe cristais líquidos nemáticos possuem formas alongadas, denominado nemático, que no grego significa filamento. Existem os nemáticos discóticos que possuem moléculas em formas de discos, figura 1.6.



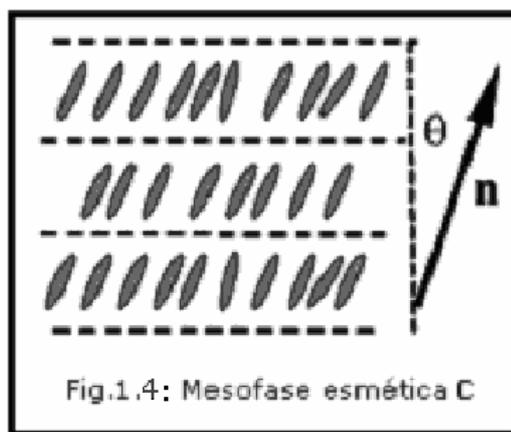
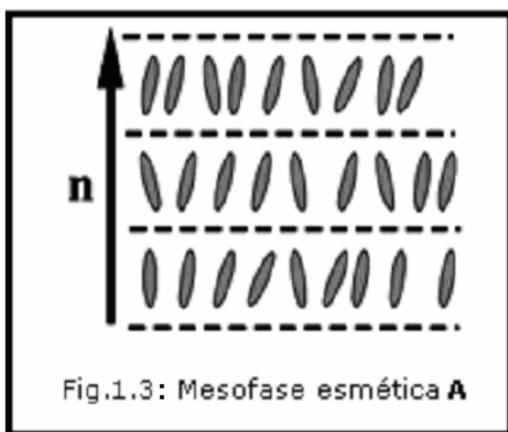
1.2.2 Fase Esmética

As moléculas na mesofase esmética apresentam uma organização translacional em estruturas lamelares, ou seja, em camadas, de forma que o vetor diretor possui uma orientação definida e diferente para cada mesofase esmética.

A direção do vetor diretor define em qual mesofase esmética se encontra a amostra líquido-cristalina. Existem mais de dez tipos de mesofases com estrutura esmética conhecidas [3]. As mesofases esméticas mais conhecidas são as do tipo **A**, **B** e **C**.

Na mesofase esmétrica **A**, as moléculas encontram-se orientadas perpendicularmente ao plano das camadas, sendo que os centros moleculares encontram-se distribuídos aleatoriamente nas respectivas camadas, figura 1.3.

As moléculas da mesofase esmétrica **B** apresentam ordem posicional em três dimensões, motivo pelo qual essa fase é considerada cristalina por alguns autores [8], enquanto que na mesofase esmétrica **C** as moléculas possuem seu vetor diretor inclinado com relação ao plano das lamelas e assim como na esmétrica **A** os centros moleculares encontram-se distribuídos aleatoriamente nas respectivas camadas, figura 1.4.



1.2.3 Fase Colestérica

A estrutura líquido-cristalina, nesta mesofase, é formada por moléculas quirais, que são caracterizadas por não possuírem simetria especular, isto é, são objetos que diferem de suas respectivas imagens especulares. A quiralidade foi descoberta por Pasteur pela separação dos enantiômeros dos cristais de tártaro de sódio-amônia. Nesta fase, o diretor **n** segue uma estrutura helicoidal onde em cada camada existe uma ordem orientacional local ao longo de uma direção preferencial dada por **n**, figura 1.7.

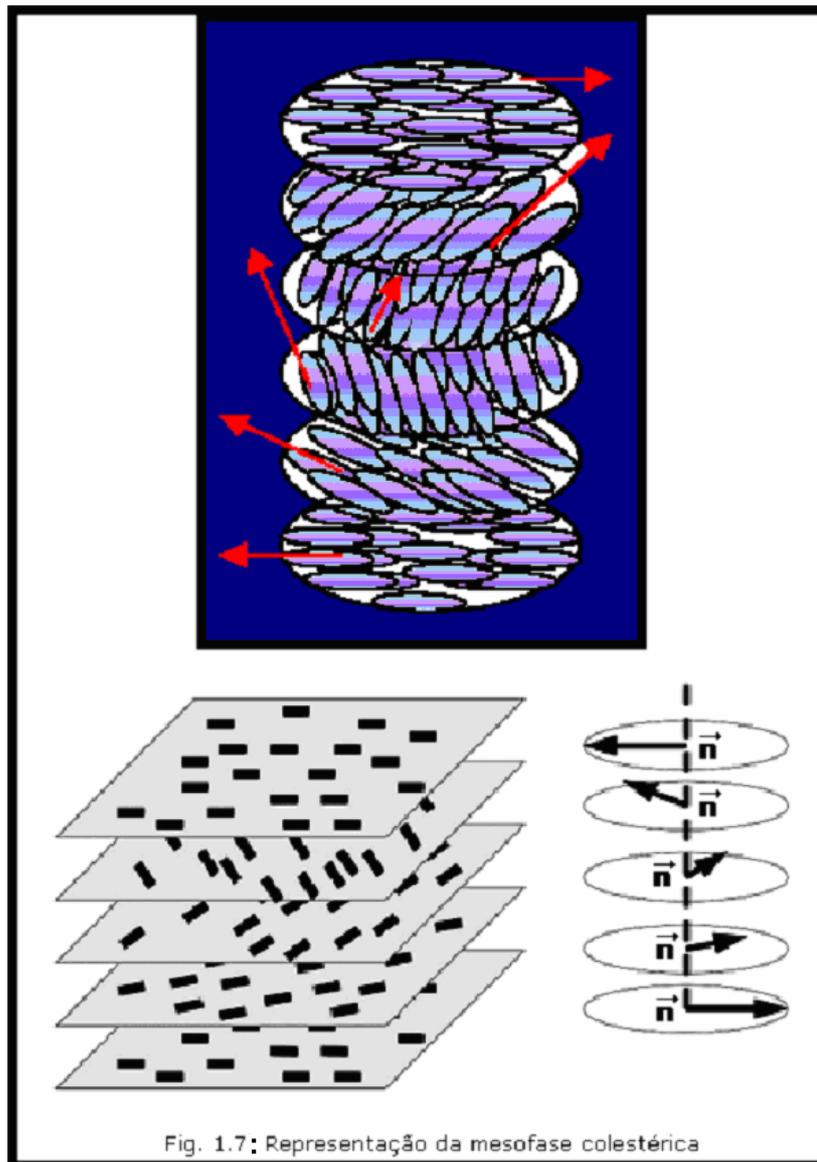


Fig. 1.7: Representação da mesofase colestérica

A denominação colestérica deve-se ao colesterol, que por ser uma substância quiral, apresenta fases dessa característica. Um fator interessante é que estas mesofases apresentam reflexão seletiva da luz, este fato está relacionado com o passo da hélice.

Como o passo da hélice é muito sensível a variações da temperatura, essas substâncias têm sido utilizadas como sensores de temperatura, por apresentarem mudança de cor. O passo da hélice é dado quando a rotação completa do diretor ao longo do eixo de simetria for dada por $p = 2\pi$.

A hélice dos cristais líquidos colestéricos pode ser polarizada à esquerda ou à direita, dependendo apenas da configuração das moléculas. Em algumas misturas, uma inversão no sinal da hélice é observada quando a temperatura ou concentração dos componentes sofre uma variação.

O fenômeno da reflexão seletiva da luz ocorre quando se incide um feixe de luz branca em uma amostra de cristal líquido colestérico. A luz circularmente polarizada é fortemente refletida, onde uma componente é quase que totalmente refletida enquanto que a outra refrata quase que sem nenhuma mudança.

A estrutura helicoidal dos colestéricos afeta a propagação da luz de forma diferente que os cristais líquidos nemáticos, por este motivo esses cristais líquidos colestéricos possuem grande aplicação tecnológica como sensores de temperatura.

Alguns cristais líquidos colestéricos produzem fases ainda mais ricas que as fases colestéricas usuais, com propriedades completamente diferentes à medida que a concentração de moléculas quirais na substância aumenta. Essas fases receberam o nome de “blue phases” [9].

1.2.4 “Blue Phase”

Inicialmente F. Reinitzer, em 1888 [18], e mais tarde O. Lehmann, 1906, e F. Stumpf, em 1911, observaram que diversos compostos colestéricos apresentavam uma tonalidade azulada entre a fase isotrópica e a fase colestérica, então O. Lehmann e F. Stumpf propuseram que estes fenômenos indicavam uma nova fase termodinâmica estável em temperaturas entre o líquido isotrópico e a fase colestérica [18].

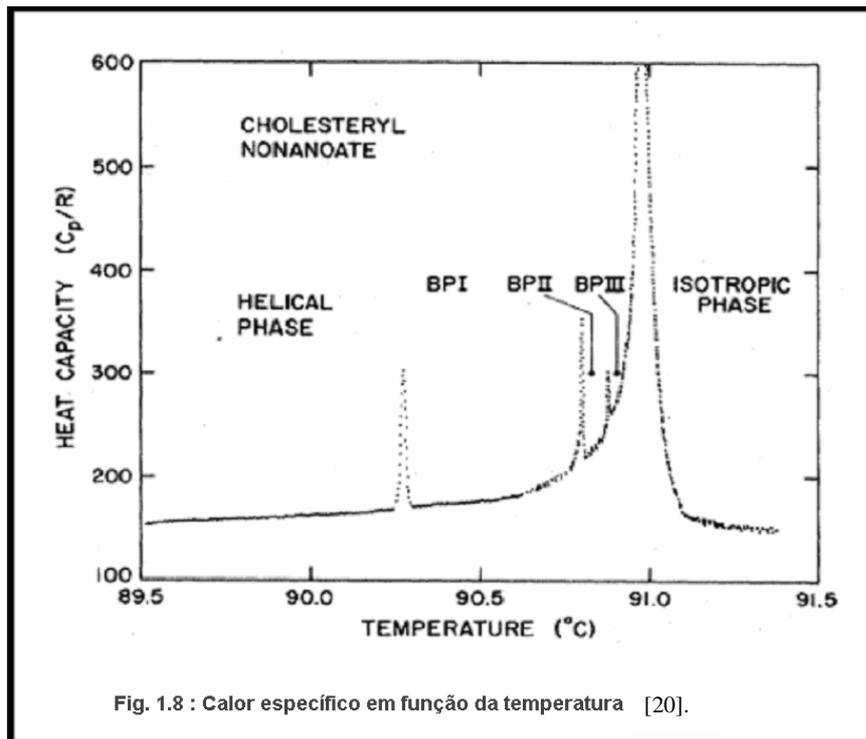
A sugestão que a “blue phase” seria realmente uma fase termodinâmica estável foi verificada somente no final da década de 1970, quando D. Armitage e F. P. Price detectaram variações de calor latente e de densidade na transição BP-N* em diversos compostos colestéricos [14, 22].

O intervalo de temperatura das “blue phases” é relativamente pequeno, em torno de 1º C, e ocorre sempre entre as fases colestérica e isotrópica. Geralmente observa-se, em um cristal líquido colestérico, em torno de uma ou duas “blue phases”, no entanto alguns cristais líquidos colestéricos podem apresentar até três “blue phases” [14].

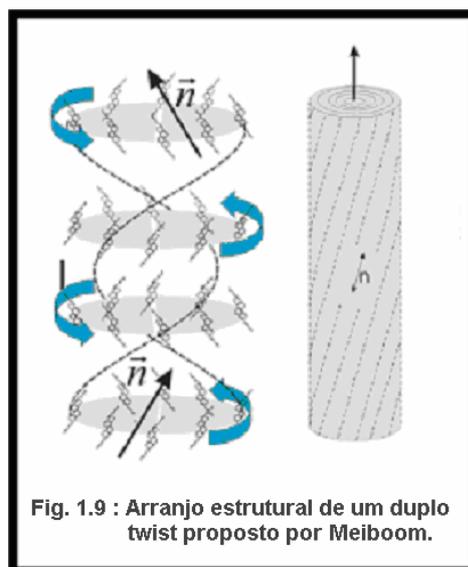
As “blue phases” I, II e III não apresentam birrefringência óptica, mas exibem reflexão seletiva circular da luz polarizada, sugerindo desta forma uma estrutura quiral local correlacionadas com as distâncias do passo da hélice, da mesma forma que ocorre com a fase colestérica. A BPIII não apresenta estrutura de rede cristalina, comportando-se como uma fase amorfa, enquanto que as BPI e BPII apresentam estruturas cristalinas similares às estruturas cúbica e cúbica de corpo centrado.

As medidas ópticas e as observações diretas das fases sugeriram que BPIII era uma fase azul distinta e estável. A estabilidade da BPIII já havia sido sugerida por observações de medidas ópticas, no entanto a mesma só foi aceita depois das experiências de Collings [18], que mediu a dispersão óptica rotatória na fase, e por Kleiman et al. [19], que mediram a capacidade calorífica, a elasticidade, e a viscosidade em toda a região da “blue phase”.

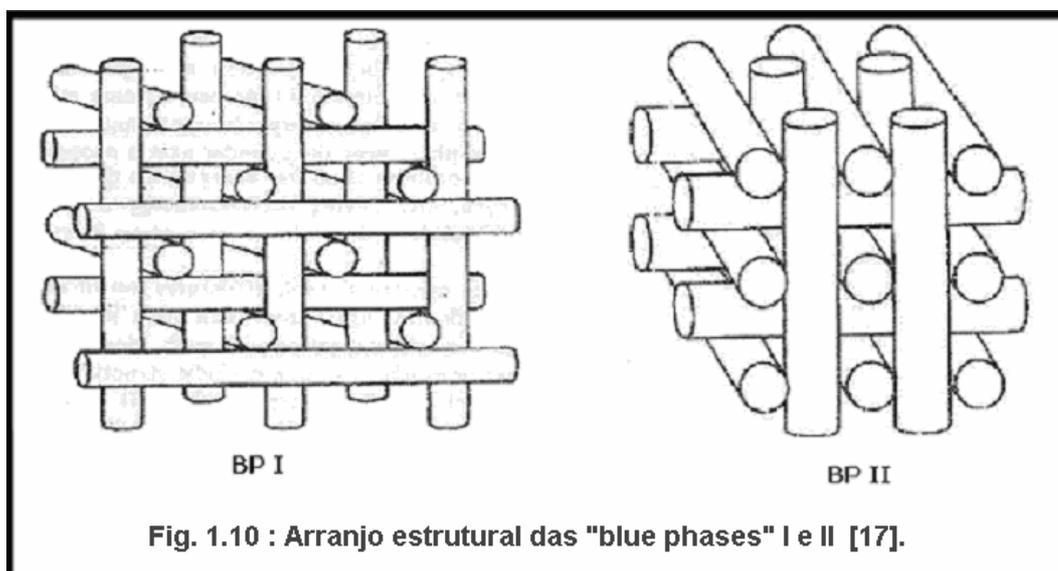
As transições de N*-BPI, de BPI-BPII, e de BPII-BPIII são de primeira ordem. A natureza da transição BPIII-I, “blue phase” III-isotrópica, foi verificada recentemente por J. Thoen [20], que usando um calorímetro de alta resolução pode separar o calor latente nesta transição dos efeitos pré-transicionais e mostrou que as transições são fracamente de primeira ordem [20] como pode ser observado com clareza na figura 1.8.



O modelo de Meiboom para a estrutura das “blue phases” sugere que elas possuem estruturas em duplos twists, ou seja, o diretor gira simultaneamente sobre duas direções independentes, em seu modelo ele ainda prevê que essas estruturas encontram-se na forma cilíndrica, pois deste modo são energeticamente mais favoráveis [21]. Assim essa estrutura possuiria dois eixos, um principal, a altura do cilindro, e um secundário menor, o raio do cilindro, figura 1.9.



Meiboom propôs que a forma como estes cilindros, duplos twists, organizam-se define o arranjo cristalino em que a “blue phase” é visualizada. Na “blue phase” I temos uma estrutura com um arranjo cúbico de corpo centrado, na “blue phase” II uma estrutura com arranjo cúbico simples, e na “blue phase” III, devido a alta concentração de moléculas quirais, não se torna possível um arranjo cristalino, de forma que os cilindros, duplos twists, estão localizados localmente e organizados de forma aleatória, figura 1.10.



1.3 Objetivos

O pequeno intervalo de ocorrência das transições das “blue phases”, cerca de 1°C, torna difícil determinar as temperaturas das transições das mesmas. Devido a isso há uma certa dificuldade no estudo experimental das transições das “blue phases” nos cristais líquidos colestéricos.

O cristal líquido termotrópico Carbonato de Oleyl Colesterila, COC, apresenta apenas duas “blue phases”, BPI e BPII, como consta na literatura [23], entre a transição colestérica-isotrópica, desta forma um dos objetivos do presente trabalho é a determinação das temperaturas de transições dessas “blue phases” com o uso várias técnicas, tais como análise digital de texturas, densimetria, refratometria, interferometria e varredura Z.

Tem-se como objetivo o uso da técnica de microscopia óptica com processamento de imagem digital para determinar as temperaturas das transições das fases “blue phases”, uma vez que por esta técnica é possível observar as diferentes mesofases líquido-cristalinas de amostras de cristais líquidos e suas transições de fases.

Capítulo 2.

Fundamentação Teórica

2.1 Transições de Fase

Uma singularidade em alguma das derivadas de um determinado potencial termodinâmico tal como a energia livre é marcada por uma transição de fase. Se existe uma descontinuidade finita em uma ou mais das primeiras derivadas do potencial termodinâmico apropriado, a transição é dita de primeira ordem. Estudando-se as transições de fase de um fluido o potencial termodinâmico apropriado seria a energia livre de Gibbs, tal que:

$$G = -ST + VP + \mu N \quad (2.1)$$

onde S é a entropia, T a temperatura, V o volume, P a pressão, μ o potencial químico da substância e N o número de partículas do fluido.

Reescrevendo a equação (2.1) em sua forma diferencial e molar, temos:

$$dg = -sdT + vdP \quad (2.2)$$

A partir da equação (2.2) obtém-se as equações de estado:

$$s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P \quad (2.3a)$$

e

$$v = \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T \quad (2.3b)$$

onde s é a entropia molar e v é o volume molar do sistema.

A descontinuidade nas derivadas de primeira ordem da função de Gibbs caracteriza a transição de fase como sendo de primeira ordem, ocorrendo variações de entropia e volume durante a transição de fase.

Sendo as derivadas primeiras contínuas e as segundas derivadas forem descontínuas ou infinitas, a transição é denominada de segunda ordem, contínua. Assim sendo, transições de fases de primeira ordem são geralmente definidas como aquelas que envolvem um calor latente (quantidade de calor necessária para a transição de um mol, de determinada substância, de uma fase para outra) não nulo, e todas as outras trocas de fases com $l = 0$ são consideradas contínuas.

2.1.1 Densidade e Coeficiente de Expansão Térmica

A razão da massa pelo volume de uma substância é conhecida como densidade da mesma. A densidade mostra-se de grande importância, pois ela está relacionada a um parâmetro termodinâmico extensivo, o volume.

O volume está relacionado aos parâmetros termodinâmicos intensivos, como a pressão, a temperatura e o potencial químico. Estes parâmetros termodinâmicos intensivos nos fornecem as equações de estado da substância na representação da energia.

Com pelo menos duas das funções descritas acima conhecidas é possível obtermos a equação fundamental da substância estudada. O estudo da densidade é importante para a caracterização da substância, como por exemplo, no estudo das transições de fases da mesma.

Nas transições de fases a densidade é um parâmetro físico relevante, pois quando ocorre uma transição, ocorre uma alteração na densidade da amostra, ou

seja, notamos uma descontinuidade na curva de densidade, volume, o que do ponto de vista termodinâmico é esperado para transições de primeira ordem. O grau da transição define apenas a suavidade dessa descontinuidade. A partir de medidas de densidade em função da temperatura, para um determinado material, podemos localizar as regiões de temperatura onde ocorrem transições de fase.

Líquidos e gases possuem suas partículas livres para moverem-se em qualquer direção, assim um acréscimo de temperatura provoca um aumento na separação média das partículas em todas as direções, ou seja, isotropicamente. No caso de sólidos, o aumento da separação entre as partículas pode não ser o mesmo em todas as direções.

A razão da variação relativa do volume, de certo material, com a variação da temperatura define-se o coeficiente de expansão térmica desse material, dado por:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.4)$$

Podemos reescrever a equação (2.4) em termos da variação da densidade, uma vez que a mesma está diretamente relacionada com o volume da substância, desta forma chegamos a:

$$\beta = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P \quad (2.5)$$

A partir da equação (2.5) obtemos o coeficiente de expansão térmica da substância estudada.

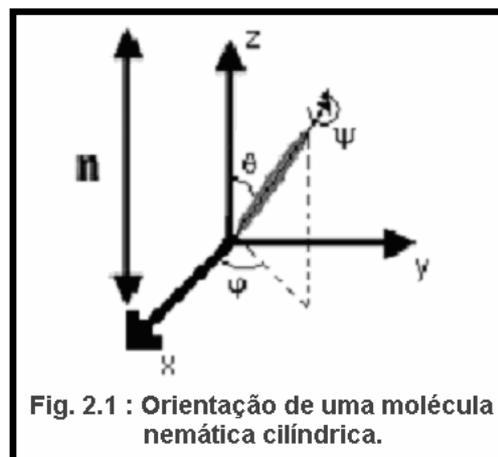
A determinação do coeficiente de expansão térmica em função da temperatura torna possível verificar a natureza das transições de fase, bem como as regiões onde ocorrem às transições, pois quando a transições apresentam-se como sendo de segunda ordem ocorre um crescimento assintótico das grandezas termodinâmicas, como calor específico e coeficiente de expansão térmica.

2.2 Parâmetro de Ordem da Fase Nemática

A medida da organização de um sistema líquido cristalino numa fase nemática é dada em função de um parâmetro, denominado de parâmetro de ordem, este representa o grau de organização da estrutura líquido-cristalina.

Com o objetivo de apenas introduzir o conceito de parâmetro de ordem, descreveremos o parâmetro orientacional da mais simples organização líquido-cristalina, a fase nemática, pois a mesma é constituída de moléculas uniaxiais, ou micelas, com simetria cilíndrica.

As moléculas na fase nemática tendem a se orientar paralelamente ao vetor diretor \mathbf{n} , no entanto as mesmas recebem apenas uma orientação média com direção preferencial do vetor diretor, ver figura 2.1, isso devido a agitação térmica das moléculas.



Pode-se escrever a orientação média das moléculas em termos de um função de distribuição:

$$f(\theta, \varphi)d\Omega = f(\theta, \varphi)\sin\theta d\theta d\varphi$$

No caso da fase nemática, fig. 2.1, a função de distribuição $f(\theta, \varphi)$ é independente de φ , devido a simetria cilíndrica da fase, assim obtém-se $f(\theta)$:

$$f(\theta) = \sum_{L=0}^{\infty} \frac{1}{2} (2L+1) S_L P_L(\cos \theta) \quad (2.6)$$

Como as moléculas de forma cilíndrica da fase nemática apresentam simetria de forma a tornar as direções do vetor diretor \mathbf{n} equivalentes, ou seja, $\mathbf{n} = -\mathbf{n}$, então temos que:

$$f(\pi - \theta) = f(\theta)$$

Desta forma $\cos(\pi - \theta) = -\cos \theta$ então aplicando em (2.6):

$$f(\theta) = \sum_{L=0}^{\infty} \frac{1}{2} (4L+1) S_{2L} P_{2L}(\cos \theta) \quad (2.7)$$

A solução da equação (2.7) é dada pelos polinômios de Legendre onde o polinômio de ordem 2 é considerado o parâmetro de ordem microscópico da fase nemática:

$$S_2 = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (2.8)$$

A equação (2.8) é interpretada como sendo a média estatística da distribuição das moléculas no cristal líquido nemático em torno da direção preferencial do vetor diretor, logo se a distribuição for totalmente aleatória então $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$, e o parâmetro de ordem dado por (2.8), é nulo, $S = 0$. No entanto se as moléculas possuírem alguma orientação preferencial o parâmetro de ordem será não nulo, sendo que para o caso em que as moléculas estiverem orientadas em termos do vetor diretor com θ entre 0 e π então $\cos \theta = \pm 1$, logo o parâmetro de ordem S será 1.

Obter o parâmetro de ordem microscópico de um cristal líquido nem sempre é o suficiente para descrever a ordem do mesmo. Como em algumas vezes apenas este parâmetro não especifica realmente o grau de ordem da estrutura líquido-cristalina da fase nemática, então nestes casos deve-se recorrer a propriedades macroscópicas tensoriais, denominadas de parâmetros de ordem macroscópicos.

Os parâmetros de ordem macroscópicos podem ser medidos experimentalmente, tais como birrefringência óptica, anisotropia magnética e constante dielétrica [21]. Pode-se fazer uma conexão entre o parâmetro de ordem tensorial macroscópico (Q) e as quantidades microscópicas que definem o parâmetro de ordem microscópico (S).

2.3 Índice de Refração

O índice de refração de um material é definido pela razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no material:

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\epsilon \mu_m} \quad (2.9)$$

μ_m é a permissividade magnética do meio, que é geralmente considerada 1, pois a maioria dos materiais é fracamente magnéticos, exceto os ferromagnéticos. Nesse caso a equação (2.9), fica:

$$n = \sqrt{\epsilon} \quad (2.10)$$

A expressão (2.10) é conhecida como relação de Maxwell, e ϵ é a permissividade elétrica do meio.

Quando um raio de luz incide sobre uma lente, superfície transparente, parte dessa luz é refletida pela superfície anterior, parte é absorvida e, outra parte, transmitida, sendo esta variação relacionada diretamente ao índice de refração do material e ao ângulo de incidência deste raio. De acordo com as leis da óptica geométrica, para a reflexão teremos que o ângulo de incidência do raio será igual ao ângulo de reflexão, por outro lado, no caso da refração temos que a razão entre os senos dos ângulos de incidência e o ângulo de refração nos fornece o valor do índice de refração do material, assim obtém-se a lei da refração, ou lei de Snell:

$$\frac{\text{sen}\phi_v}{\text{sen}\phi_b} = n \quad (2.11)$$

Φ_v é o ângulo de incidência do raio, no vácuo, e Φ_b é o ângulo de refração do raio no material, e n é o índice de refração do material.

A fase nemática uniaxial possui dois índices de refração, n_o e n_e , o que caracteriza a estrutura como sendo anisotrópica ópticamente. Anisotropia refere-se a característica de um meio, ou de um material, em que certas propriedades físicas serão diferentes conforme as diferentes direções. Se um material apresenta propriedades ópticas diferentes ao longo de diferentes direções, define-se este material como opticamente anisotrópico e se o material não apresentar nenhuma diferença, então ele é considerado opticamente isotrópico [24].

O índice de refração n_o é o índice do raio ordinário, este índice faz referência a componente do campo elétrico que está perpendicular ao eixo óptico. O índice de refração n_e é o índice do raio extraordinário e é observado para uma onda luminosa linearmente polarizada e paralela ao eixo ótico.

A diferença entre esses dois índices de refração citados acima define o que chamamos de birrefringência óptica, logo temos:

$$\Delta n = n_e - n_o \quad (2.12)$$

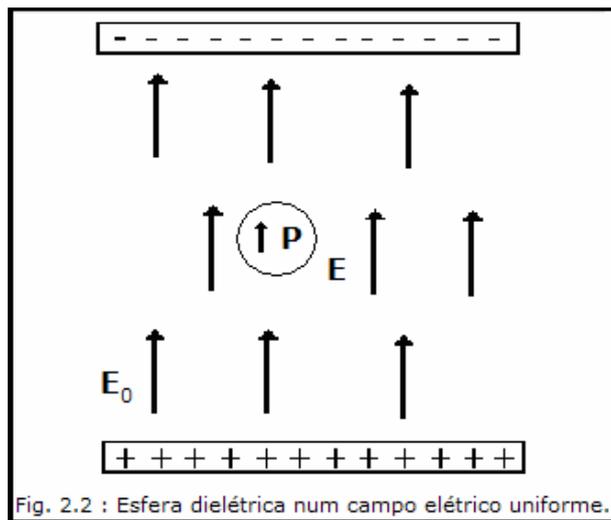
No caso dos cristais líquidos quirais a situação torna-se mais complicada devido ao fato do eixo ótico ser paralelo ao eixo da hélice, portanto temos que o índice de refração extraordinário, n_e , é paralelo ao vetor diretor e o índice de refração ordinário, n_o , é uma função dos índices paralelos e perpendiculares ao eixo ótico. Ainda tem-se que os índices de refração paralelo e perpendicular ao eixo ótico dependem da magnitude relativa do comprimento de onda que depende do passo da hélice [25].

2.4 Equação de Lorentz-Lorenz

Para fazer uma conexão entre os parâmetros macroscópicos e os microscópicos, relaciona-se a permissividade elétrica, ou o índice de refração, com a polarizabilidade elétrica. Considerando que a polarização de um dielétrico é proporcional a um campo aplicado, sendo esse campo macroscópico igual ao campo interno de um dielétrico contínuo, e a um campo local atuante em uma única molécula, o qual é o responsável pela polarização da molécula, logo:

$$\vec{E}_L = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P} \quad (2.13)$$

onde \vec{E} é o campo macroscópico e o termo $(4\pi\vec{P})/3$ é o campo local de Lorentz.



Na aplicação de um campo elétrico uma polarização elétrica, \vec{P} , é induzida, como, por exemplo, em uma esfera dielétrica, figura 2.2. Esta polarização está relacionada ao campo elétrico aplicado e ao deslocamento elétrico, \vec{D} , por:

$$\vec{P} = \vec{D} - \epsilon_0 \vec{E} \quad (2.14)$$

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo. Para campos pequenos a equação (2.14) fica:

$$\vec{P} = \chi_e \vec{E} \quad (2.15)$$

onde χ_e é a susceptibilidade elétrica do material. A permissividade elétrica pode ser dada em função da susceptibilidade elétrica por:

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi_e \quad (2.16)$$

A conexão com a teoria microscópica será feita expressando a permissividade elétrica em termos da polarizabilidade molecular, α . Esta polarizabilidade consiste em três contribuições: 1ª - A polarização eletrônica, devido à indução de um deslocamento relativo dos elétrons para o núcleo de cada átomo na aplicação de um campo elétrico. 2ª - A polarização iônica, devido a um deslocamento relativo dos núcleos dos átomos na aplicação de um campo elétrico. 3ª - A polarização orientacional, devido ao fato de muitas moléculas possuírem momento de dipolo permanente relacionado a algum tipo de assimetria na estrutura ou devido às cargas parciais dos átomos nas moléculas, estas moléculas são denominadas moléculas polares.

A terceira contribuição, polarização orientacional, pode ser desprezada devido ao fato de que a mesma difere das contribuições iônica e eletrônica, pois além de não haver efeito de ressonância existe uma dependência com a temperatura, logo ela pode ser considerada nula em frequências ópticas, ou seja luz visível. A segunda contribuição, polarização iônica também pode ser desconsiderada, pois para líquidos orgânicos sua contribuição é cerca de 5% a 10% da primeira contribuição, a polarização eletrônica. Desta forma podemos escrever a polarização, \mathbf{P} , devido a polarizabilidade molecular α como:

$$\vec{P} = N\alpha\vec{E}_L \quad (2.17)$$

onde N é o número de moléculas por unidade de volume.

Aplicando a relação (2.13) na relação (2.17), obtemos:

$$\vec{P} = N\alpha\left(\vec{E} + \frac{4\pi}{3}\vec{P}\right) \quad (2.18)$$

Substituindo (2.18) em (2.16):

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi N\alpha}{1 - \frac{4\pi N\alpha}{3}} \quad (2.19)$$

A partir de (2.19) chegamos na relação:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi N\alpha}{3} \quad (2.20)$$

A relação (2.20) é a equação de Claussius-Mossoti, a qual faz a conexão entre a grandeza macroscópica permissividade elétrica, ϵ , e a grandeza microscópica polarizabilidade, α . A equação de Claussius-Mossoti é válida para moléculas apolares, pois esta não considera as contribuições de polarização orientacional.

Logo se substituirmos (2.10) em (2.20) teremos:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi N\alpha}{3} \quad (2.21)$$

A relação (2.21) é a equação de Lorentz-Lorenz, que faz a conexão do parâmetro macroscópico, índice de refração, com o parâmetro microscópico, polarizabilidade α .

A refratividade molar R é uma medida da polarização eletrônica de uma substância, que expressa uma propriedade físico-química de caráter constitutiva, sendo dependente da estrutura química do composto [26], e pode ser escrita como:

$$R = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha$$

onde N_A é o número de Avogadro, definido como o número de átomos de carbono-12 em 12 gramas (0,012 kg) de carbono-12, o que é aproximadamente igual a $6,02 \times 10^{23}$ [27], pode ser escrito em termos do volume molar (v) da substância e do número de partículas da mesma (N):

$$N_A = Nv$$

Substituindo a densidade de partículas pelo número de Avogadro e a refratividade molar em (2.21) obtém-se:

$$\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) v = R \quad (2.22)$$

Com base no fato de que os valores da refatividade molar são relativos a sub-estruturas moleculares os mesmos podem ser determinados experimentalmente através da relação de Lorentz-Lorenz, equação (2.22).

Isolando o quadrado do índice de refração na equação (2.22) e diferenciando obtém-se:

$$2ndn = \frac{3Rv}{(v - R)^2} \left(\frac{dR}{R} - \frac{dv}{v} \right) \quad (2.23)$$

O primeiro termo de (2.23) pode ser escrito em termos do índice de refração, a partir de (2.22), logo reescrevendo (2.23) e derivando em função da temperatura tem-se:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} \left[\frac{1}{R} \frac{dR}{dT} - \frac{1}{v} \frac{dv}{dT} \right] \quad (2.24)$$

A partir da relação (2.24) introduzem-se os coeficientes de expansão térmica, β , e de polarizabilidade, ϕ :

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P$$

$$\phi = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial T} = \frac{1}{\alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial T}$$

desta maneira a relação (2.24) pode ser escrita como:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} [\phi - \beta] \quad (2.25)$$

Observamos que a variação do índice de refração com a temperatura têm dependência com a diferença dos coeficientes de polarizabilidade e expansão térmica, respectivamente, de forma a relacionar as medidas de índice de refração, interferometria e densidade. Reescrevendo a equação (2.25) obtém-se uma expressão em termos do coeficiente de polarizabilidade dada por 2.25a.

$$\phi = \beta + \frac{6n}{(n^2 - 1)(n^2 + 2)} \left(\frac{dn}{dT} \right) \quad (2.25a)$$

A partir da equação (2.25a) é possível determinar o coeficiente de polarizabilidade de cada uma das fases do cristal líquido em função da temperatura. Para a “blue phase”, que é opticamente isotrópica, o coeficiente de polarizabilidade permanece constante, não variando com a temperatura. Na fase colestérica utilizamos os valores efetivos do índice de refração e do $\frac{dn}{dT}$, uma vez que a essa fase é birrefringente, ou opticamente anisotrópica.

As equações de Claussius-Mossoti, (2.20), e Lorentz-Lorenz, (2.21), são equações que fornecem bons resultados para materiais isotrópicos, por este motivo são utilizadas neste trabalho, pois as “blue phases” são mesofases opticamente isotrópicas. No entanto, a maioria das fases dos cristais líquidos é anisotrópica, para esses casos as equações (2.20) e (2.21) não são válidas.

O estudo em torno de uma equação para melhor descrever o sistema anisotrópico dos cristais líquidos resulta para as equações de Maier-Meier e de Vuks [29,30]. A primeira equação descreve o sistema líquido-cristalino apenas em baixas frequências ópticas, enquanto que a segunda equação, Vuks, é uma modificação da equação de Lorentz-Lorenz [29,30].

Ao considerarmos na equação 2.21, equação de Lorentz-Lorenz, o n^2 como sendo o índice de refração médio, de modo que:

$$n^2 = \frac{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}{3}$$

considerando, também, a polarizabilidade α como sendo a polarizabilidade média:

$$\alpha = \frac{(\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z)}{3}$$

onde x, y e z representam os eixos principais do tensor dielétrico, obtém-se:

$$\frac{n_x^2 - 1}{n^2 + 2} + \frac{n_y^2 - 1}{n^2 + 2} + \frac{n_z^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi N}{3} (\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z) \quad (2.26)$$

A equação 2.26 é válida para a transição do estado líquido para o cristalino. Demonstraremos agora a equação que relaciona as componentes dos dois tensores n_i^2 e α_i , de forma a tornar possível a determinação das polarizabilidades, em cada eixo, x, y e z, a partir da dupla refração do cristal.

Sendo o campo local, E_l :

$$\vec{E}_l = \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right) \vec{E} \quad (2.27)$$

Aplicando o campo local, equação 2.27, na equação 2.17, tem-se:

$$\vec{P} = \alpha N \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right) \vec{E} \quad (2.28)$$

No caso de um material anisotrópico tem-se que α e ϵ são tensores de segunda ordem, logo teremos as seguintes equações em relação a esses dois tensores:

$$P_i = \sum_j \left(\frac{n_{ij}^2 - \delta_{ij}}{4\pi} \right) E_{ij} \quad (2.29)$$

$$P_i = N \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right) \sum_j \alpha_{ij} E_j \quad , i, j = x, y, z \quad (2.30)$$

Igualando os segundos membros de 2.29 e 2.30, obtém-se a seguinte expressão para as direções principais de polarização de um cristal:

$$\frac{n_i^2 - 1}{\langle n^2 \rangle + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha_i \quad , i = x, y, z \quad (2.31)$$

onde $\langle n \rangle = \frac{(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}{3}$, e α_i é a polarizabilidade de uma molécula. A

equação (2.31) é semelhante a equação (2.21), no entanto esta considera a anisotropia do índice de refração e do coeficiente de polarizabilidade e é conhecida

como equação de Vuks e relaciona o parâmetro microscópico, polarizabilidade molecular, com o parâmetro macroscópico e o índice de refração [30].

No caso de fases anisotrópicas pode-se obter uma relação para a variação do índice de refração com a temperatura derivando-se a equação (2.26-f) [29,30] dessa maneira obtém-se:

$$\phi_i = \beta + \frac{1}{A_i} \left(\frac{dn_i}{dT} - B_i \frac{d\langle n^2 \rangle}{dT} \right) \quad (2.27)$$

onde β é o coeficiente de expansão térmica, n_i é o índice de refração ordinário ou extraordinário e $\langle n^2 \rangle$, A_i e B_i são respectivamente:

$$\langle n^2 \rangle = \frac{(n_{\parallel}^2 + 2n_{\perp}^2)}{3} \quad ; \quad A_i = \frac{n^2 - 1}{2n_i} \quad ; \quad B_i = \frac{A_i}{\langle n^2 \rangle + 2}$$

A partir da equação (2.27) torna-se possível determinar os coeficientes de polarizabilidade das mesofases de amostras anisotrópicas, no entanto, para se obter experimentalmente os valores de ϕ_i , componente i da polarizabilidade, e n_i , componente i do índice de refração, a amostra deve ser orientada ao longo de uma determinada direção, podendo ou não ser a mesma do vetor diretor da amostra de cristal líquido estudada.

Capítulo 3.

Procedimento Experimental

3.1 Microscopia Óptica e Processamento de Imagem Digital

O olho humano é um órgão capaz de separar estruturas próximas, em torno de 0,2mm e isto se deve à distância focal, limite para que possamos obter uma imagem nítida em nossa retina, ser de 25 cm. Abaixo desse valor a imagem torna-se embaçada e nos tornamos impossibilitados de distinguir detalhes, logo surgiram equipamentos e aparelhos capazes de ultrapassar essas barreiras, denominados de lentes e microscópios. O olho humano apresenta um ângulo específico de visão, o qual está evidentemente relacionado com a distância em que o objeto está do observador. Ao utilizar-se um microscópio, forma-se na retina uma imagem ampliada do objeto, pois as lentes apresentam distâncias focais menores que as distâncias do olho humano, ou seja, ao aproximarmos uma lente de um objeto até determinada distância os raios refletidos ou refratados pelo objeto são acomodados de forma a estarem em foco, e desta forma podem ampliar ou diminuir o tamanho do mesmo.

A obtenção do fator de aumento de um microscópio simples pode ser através da razão da distância focal do olho com a distância focal da lente com o olho. A maioria dos microscópios é composta do conjunto de duas ou mais lentes, sendo as objetivas as lentes mais importantes desse conjunto. As principais características das objetivas, além do aumento, são a abertura numérica e o grau de correção para aberrações. A abertura numérica das lentes traduz o seno do ângulo de abertura da objetiva, ou seja, quanto maior a abertura numérica de uma lente, maior sua capacidade de permitir a entrada de raios difratados pelo objeto, isto é, raios com ângulo de inclinação maior.

Para utilização do microscópio deve-se estar atento a: 1) ao aumento proporcionado pela objetiva; 2) à abertura numérica da objetiva e, conseqüentemente, o seu meio de trabalho (ar, óleo ou água); 3) à qualidade de imagem da objetiva, dada em função das correções que ela apresenta.

Além dos itens citados acima temos como peça fundamental no microscópio o condensador, pois no condensador está localizado um diafragma, conhecido como diafragma do condensador que está localizado na base do microscópio e que faz parte do sistema de iluminação.

O condensador e seu diafragma são de extrema importância na formação da imagem, do contraste e da resolução. Isto se deve ao fato de que o diafragma do condensador determina o ângulo que será formado pelo cone de iluminação, que é maior para diafragmas mais abertos, com NA (número de abertura) maior, e menor para os diafragmas mais fechados, NA menor. Na realidade, a resolução obtida em uma determinada imagem decorre da abertura numérica do condensador, somada à abertura numérica da objetiva.

A diminuição do contraste está correlacionada com o aumento da abertura no diafragma do condensador. O contraste é a capacidade ou a propriedade de uma determinada estrutura ser diferenciada do fundo, ou seja, quanto maior for a diferença visual entre um ponto e o fundo, maior é o contraste. Desta forma o contraste é o resultado da interação entre a luz que incide no material, do material e do condensador.

As lentes oculares são importantes para formação da imagem pelo microscópio, pois mesmo não possuindo a importância das objetivas, as lentes oculares podem, além de auxiliar na correção de aberrações residuais, apresentar réguas de calibração, grades de calibração e podem ser ajustadas para acomodar observações com diferentes acuidades visuais, sem a necessidade da utilização de óculos.

O conhecimento dos componentes ópticos do microscópio nos permite então verificar as formas ideais de ajuste, principalmente no que diz respeito à iluminação, pois a correta iluminação em microscopia é tão importante quanto a utilização de boas lentes.

O microscópio utilizado para a aquisição dos dados foi um Microscópio óptico de luz polarizada, modelo *Leica DMLP*, acoplado a uma câmera CCD, figura 3.1.



Figura 3.1: Microscópio óptico de luz polarizada, modelo *Leica DMLP*, acoplado a uma câmera CCD.

O processo de aquisição de imagens ocorre pela câmera CCD (“charged-coupled device”) que está acoplada ao microscópio. A mesma envia as imagens adquiridas para o computador que armazena para a análise posterior. Deve-se levar em conta na CCD a malha fotossensível do chip, pois o chip é formado por pequenas unidades fotossensíveis conhecidas como “pixels” (“picture element”) e quanto maior o número de “pixels” e o tamanho do chip melhor é a resolução obtida.

Os equipamentos modernos de processamento de imagem contam ainda com sistemas digitais. Estes sistemas normalmente são formados pelas partes físicas

("hardware") e os programas ("software"). O "hardware" é composto de um computador de boa velocidade e com grande memória de disco e memória temporária (RAM). Na pesquisa realizada, utilizamos um computador com baixa velocidade, e pouca memória RAM, o que tornou o processo de aquisição mais trabalhoso, pois depois de uma determinada quantidade de fotos adquiridas era necessário fechar o programa e reiniciá-lo.

No caso das câmeras digitais, o processo de digitalização ocorre do próprio chip, sendo transferido diretamente para o computador, por este motivo não há a necessidade de uma placa específica. A qualidade de um "frame grabber" está na velocidade de digitalização, na capacidade de trabalhar com diversos tipos de sinais (vídeo composto, RGB) e, evidentemente, na resolução da imagem produzida. A resolução em uma imagem digital se traduz no número de "blocos" ou unidades de que a imagem é formada. Quando um sinal chega no "frame grabber", esse sinal é transformado em números, sendo que as informações armazenadas estão ligadas à posição inicial do ponto na imagem, aos valores de cinza da imagem (brilho/contraste), normalmente entre 0 e 255, e às cores caso estas estejam presentes. Então a imagem inicial é fragmentada em vários blocos, cada um com suas coordenadas e valores de cinza. Estas unidades também são conhecidas como "pixels".

A câmera CCD utilizada neste trabalho foi do modelo leica DFC 280, que possui uma resolução máxima de 2,9 MP, e mínima de 1,3 MP, e apresenta uma taxa de aquisição de até 18 quadros por o segundo.

Em nosso trabalho utilizou-se um programa de processamento de imagens que é programado para retirar das imagens informações relevantes, criando histogramas e medidas.

Os sistemas de processamento de imagens possuem uma seqüência lógica de trabalho e possuem itens de rotinas, começando com o grupo de aquisição de imagens e terminando com o grupo de apresentação de dados. Nas medidas realizadas a seqüência lógica utilizada foi: aquisição das imagens, o armazenamento das imagens no HD do computador e a análise dos padrões em termos do modelo RGB ("red", "green", "blue"), que fornece os dados dos desvios padrões em função da temperatura.

A partir do modelo RGB transformamos a imagem adquirida em uma matriz de números, em termos das cores básicas iniciais que são o vermelho (“Red”), verde (“Green”) e azul (“Blue”), desta forma representa-se cada cor por um conjunto de bits, números. Usa-se um “Byte” para o vermelho, um “Byte” para o verde e um Byte para o azul. Um Byte permite 256 combinações possíveis - de 0 a 255, logo o zero representa a ausência desta cor enquanto que o 255 representa esta cor na sua plenitude. Por exemplo, em RGB o amarelo é [255 255 0], do Ciano: [0 255 255], e da Magenta: [255 0 255], preto é ausência de cor ou [0 0 0] enquanto branco é o conjunto de todas as cores ou [255 255 255]. Desta maneira temos a possibilidade de exibição de até 256^3 tipos de cores diferentes, figuras 3.2 e 3.3.

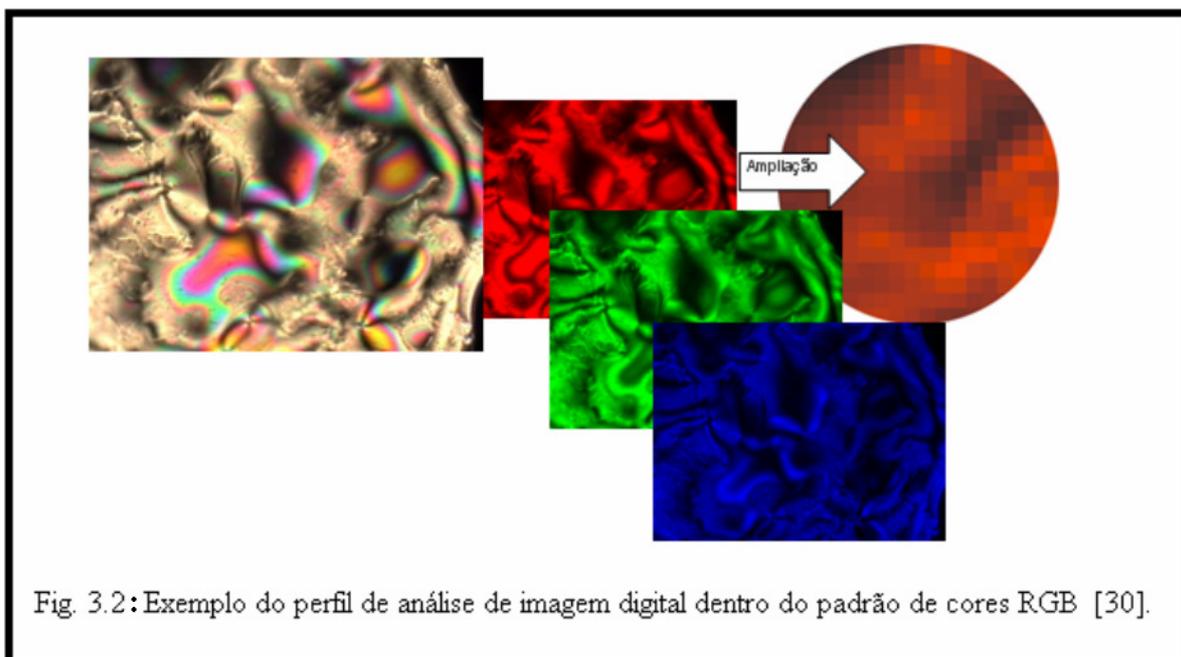
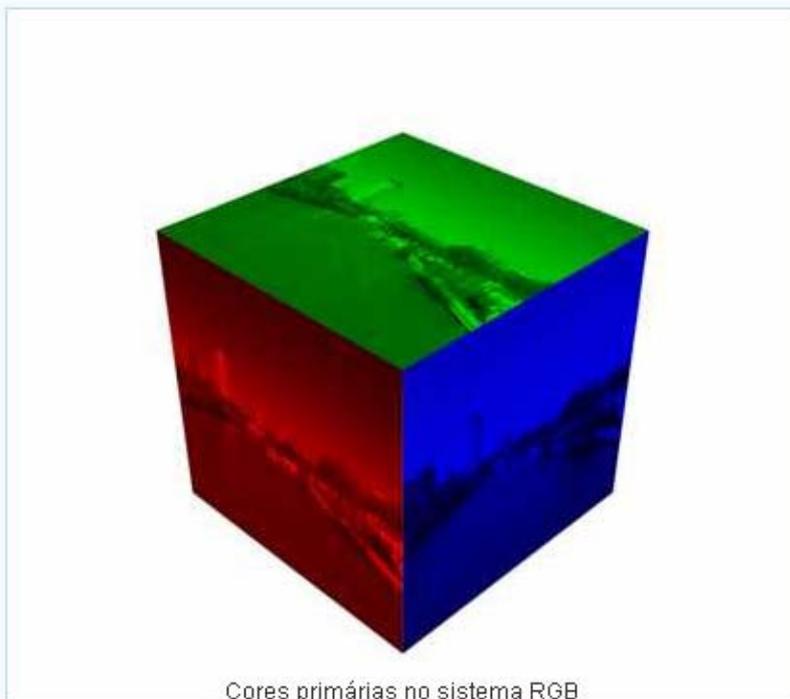


Fig. 3.2: Exemplo do perfil de análise de imagem digital dentro do padrão de cores RGB [30].



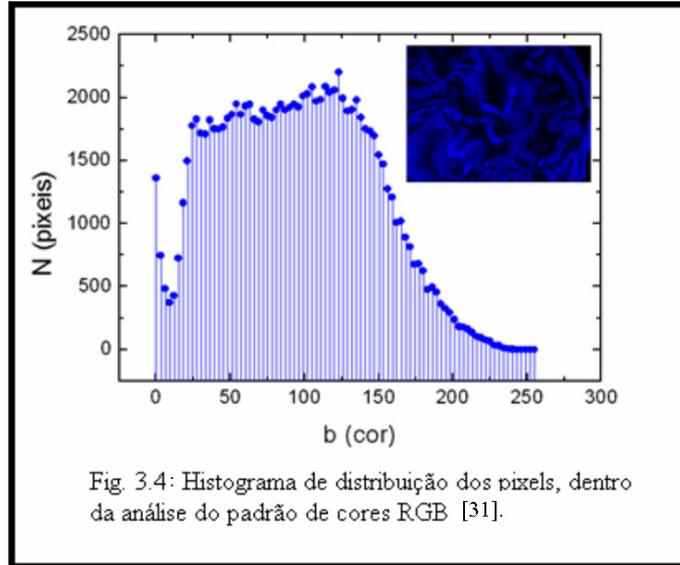
Cores primárias no sistema RGB



As três cores primárias são captadas pelos cones e combinam-se formando uma imagem colorida

Fig. 3.3: As cores primárias no padrão RGB quando combinadas formam a imagem colorida [31].

Utilizando um “software”, desenvolvido por membros do grupo de Fluidos Complexos da UEM, que processa as imagens armazenadas de modo a resultar nas matrizes de RGB, [32], faz-se uma média da distribuição das cores de forma a obter os valores médios e os desvios, figura 3.4.



Essas alterações dos padrões de cores RGB são detectadas pelos chamados momentos estatísticos, que fornecem o valor da tonalidade média (M_0) de uma determinada cor presente na imagem. Considerando uma matriz de uma determinada tonalidade de cor monocromática, de uma imagem contínua no padrão RGB, sendo representada por $\mathbf{b}(x,y)$ na posição (x,y) , plana e retangular, pode-se calcular o valor da tonalidade média (M_0) dessa cor através de:

$$M_0 = \frac{1}{l_x l_y} \int_0^{l_x} \int_0^{l_y} b(x, y) dx dy \quad (3.1.1)$$

Sendo l_x e l_y as dimensões retangulares da imagem.

O cálculo dos momentos estatísticos de ordem k (M_k) de uma imagem contínua pode ser feito a partir das mesmas considerações feitas no parágrafo anterior de acordo com a expressão:

$$M_k^{cor} = \frac{1}{l_x l_y} \int_0^{l_x} \int_0^{l_y} [b(x, y) - M_0^{cor}]^k dx dy \quad (3.1.2)$$

Onde obtemos para $k=0$ uma função normalizada, ou seja, $M_0=1$, para $k=1$ uma função de contagem, ou seja, $M_1=0$ e ainda para $k=2$ temos o conhecido cálculo

da variância das tonalidades, e sua raiz quadrada é conhecida como desvio padrão, σ :

$$M_2 = \frac{1}{l_x l_y} \int_0^{l_x} \int_0^{l_y} [b(x, y) - M_0]^2 \therefore \sigma = (M_2)^{1/2} \quad (3.1.3)$$

Nas medidas realizadas nesse trabalho, utilizou-se o microscópio óptico de luz polarizada, modelo *Leica DMLP*, acoplado a uma câmera CCD juntamente com um sistema de aquecimento "hot stage" (KM200) e a um banho térmico modelo Heto. O "hot stage" (KM200) é programado para realizar uma rampa de temperatura, que varia, para o equipamento em questão, em minutos, sendo a precisão deste aparelho de 10^{-3} °C, e o banho térmico utilizado apenas para auxiliar a queda de temperatura da rampa, mantendo-a constante, pois no caso do COC, as transições ocorrem próximas a temperatura ambiente, o que de certa forma impede o decréscimo constante da temperatura por parte do "hot stage".

O "hot stage" (KM200) é composto por um programa de computador conectado a um sistema de resistências, o que o torna eficiente para aquecimento. O mesmo funciona com uma taxa de tempo constante, o equipamento varia a temperatura por minuto, sendo que a taxa de variação da temperatura pode ser menor que 10^{-3} °C por minuto, mas a precisão da temperatura medida pelo aparelho é da ordem de 10^{-3} °C. Para as rampas de temperatura com ciclos de resfriamento, utiliza-se junto ao sistema um banho térmico estabilizado a baixa temperatura.

Assim o "hot stage" (KM200) é programado para realizar rampas de temperatura, que no nosso trabalho foram de $6,9 \cdot 10^{-4}$ °C/min e $3,3 \cdot 10^{-2}$ °C/min para o composto COC e $6,9 \cdot 10^{-3}$ °C/min e $4 \cdot 10^{-3}$ °C/min para o composto hexanoato de colesterila. Programamos uma rampa de temperatura no "hot stage" (KM200) para um determinado intervalo de tempo na aquisição de imagens e fornecemos ao programa o número de imagens a serem adquiridas e armazenadas. As imagens armazenadas são processadas de forma a convertê-las em matrizes de RGB, e em seguida obtém-se os gráficos dos desvios, que serão apresentados e discutidos no capítulo de resultados.

O intervalo de tempo para a aquisição das imagens depende do número de fotos que se pretende obter em um determinado intervalo de temperatura. Neste trabalho utilizou-se um intervalo de tempo de 3 minutos para a captura de cada imagem, pois dessa forma obtém-se respectivamente, de acordo com as rampas citadas no parágrafo anterior, as seguintes taxas de medida: $2 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}$ e $10^{-1} \text{ }^\circ\text{C}$ para cada imagem adquirida no composto COC, e $1,2 \cdot 10^{-1} \text{ }^\circ\text{C}$ para o composto hexanoato de colesterila.

3.2 Densimetria

O procedimento experimental para medir a densidade da amostra de cristal líquido termotrópico foi realizado utilizando-se um densímetro Anton Paar DMA – 602 HT com uma unidade auxiliar DMA -60, com precisão para medida de densidade de $5 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$ (figura 3.3). Os valores medidos na unidade DMA-60 são os períodos de oscilação da amostra em função da temperatura, a qual foi controlada por meio de um banho termostático Heto de precisão $10^{-2} \text{ }^\circ\text{C}$.



Figura 3.3 : Equipamento utilizado para realizar medidas de densidade

O densímetro Anton Paar DMA – 602 HT consiste em um porta amostra de tubo de vidro em forma de U, com uma extremidade livre (parte curva do tubo), na

qual está fixado um ímã permanente que vibra quando há passagem de corrente elétrica em uma bobina.

Um sensor conectado à unidade do DMA – 602 HT detecta a oscilação do porta amostra e fornece o valor do período de oscilação do mesmo. O princípio de funcionamento desse densímetro está na troca da frequência natural de um oscilador oco quando o mesmo é preenchido por diferentes líquidos ou gases. É necessário aproximadamente 1ml de amostra para preencher completamente o porta amostra.

A amostra estudada foi o composto Carbonato de Oleyl de Colesterila, que não se apresenta no estado líquido à temperatura ambiente. Para inseri-la no tubo capilar do densímetro a amostra foi primeiramente aquecida e então, no estado líquido, inserida no tubo capilar por meio de uma seringa.

O densímetro é deixado na horizontal durante a inserção da amostra, depois deixamos o equipamento na vertical de forma que se existirem bolhas de ar as mesmas sobem para extremidade aberta do porta amostra. Só depois desse procedimento é que se inicia o processo de obtenção das medidas do período de oscilação da amostra em função da temperatura. A figura 3.4 mostra a amostra no tubo em U do densímetro com uma tonalidade azulada que é apresentada na região de temperatura da “blue phase”.



Figura 3.4: Foto do tubo capilar do densímetro com a amostra de COC na região de temperatura da “blue phase”.

Para compreender como se obtém a densidade de amostra nesse densímetro, considera-se um sistema equivalente constituído por um corpo oco de massa, m , e volume, V , suspenso por uma mola de constante elástica C , preenchido com uma amostra de densidade ρ , logo a frequência natural de oscilação (f) do sistema é dada por:

$$f = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{C}{m + \rho V} \right]^{1/2} \quad (3.2.1)$$

A partir da equação (3.2.1) podemos deduzir que o quadrado do período de oscilação (Γ), que é dado por:

$$\Gamma^2 = \left(\frac{4\pi^2 m}{C} \right) + \left(\frac{4\pi^2 V}{C} \rho \right) \quad (3.2.2)$$

Especificando as constantes da equação (3.2.2) por A e B:

$$A = \frac{4\pi^2 V}{C} \quad (3.2.3a)$$

$$B = \frac{4\pi^2 m}{C} \quad (3.2.3b)$$

Desta forma podemos reescrever (3.2.2) como:

$$\Gamma^2 = A\rho + B \quad (3.2.4)$$

onde A e B são constantes do aparelho. Fazendo a diferença entre a densidade de duas amostras distintas nas mesmas condições, a partir de (3.2.4) obtemos:

$$\rho_1 - \rho_2 = k (\Gamma_1^2 - \Gamma_2^2) \quad (3.2.5)$$

com $K = A^{-1}$.

A calibração do equipamento consiste em determinar o valor da constante K, para tanto mede-se o período de oscilação de dois fluidos cujas densidades sejam conhecidas. Nesse caso utilizou-se água desgaseificada e ar como fluido padrão, logo o valor para a constante K é dado por:

$$k = \frac{\rho_{H_2O} - \rho_{Ar}}{\Gamma_{H_2O}^2 - \Gamma_{Ar}^2} \quad (3.2.6)$$

onde

$\Gamma_{H_2O}^2$ → Período de oscilação medido da água em segundos

Γ_{Ar}^2 → Período de oscilação medido do ar em segundos

ρ_{H_2O} → Densidade calculada da água á temperatura T em g/cm³

ρ_{ar} → Densidade calculada do ar á temperatura T em g/cm³

Efetuuou-se a calibração do sistema (KxT) através de medidas dos períodos de oscilação da água e do ar. A água foi desgaseificada em uma câmara de vácuo (dessecador) para evitar o aparecimento de bolhas durante a medida do período da água em função da temperatura. A densidade do ar foi calculada para cada temperatura T, conforme o manual do densímetro, pela equação:

$$\rho_{Ar} = \left[\frac{0,001293}{1 + 0,00367T} \right] \left(\frac{p}{760} \right) \quad (3.2.7)$$

onde p é a pressão atmosférica em mm de Hg. Consideramos p = 760 mm Hg. Finalmente, a densidade da amostra de cristal líquido estudada pode ser determinada, usando-se a equação (3.2.5), tendo como segunda amostra a água:

$$\rho_{CL} = k \left(\Gamma_{CL}^2 - \Gamma_{H_2O}^2 \right) + \rho_{H_2O} \quad (3.2.8)$$

onde Γ_{CL} é o período de oscilação da amostra de cristal líquido.

A aquisição dos dados ($\Gamma_{CL} \times T$) foi realizada num ciclo de resfriamento da amostra, variando a temperatura de 37°C até 35°C, ou seja, a partir da fase isotrópica para chegar na fase colestérica. Entre essas duas mesofases líquido cristalinas deveríamos observar a região das “blue phases”.

Para controle de temperatura utilizou-se o banho termostático da Heto, como as medidas nesse caso precisavam de um total controle de temperatura foram realizadas variando-se a mesma em $5 \cdot 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C}$ a cada 10 minutos. As medidas e a variação de temperatura são realizadas manualmente para que se obtenha o tempo de estabilização da amostra desejado. A leitura do período de vibração (Γ_{CL}), para cada ajuste de temperatura, era efetuada somente depois que o sistema atingia o equilíbrio térmico. Consideramos o sistema em equilíbrio térmico quando no medidor de temperatura, “lake shore” ou o termopar, não apresentava variação da temperatura até a obtenção de três períodos com mesmo valor pelo densímetro.

3.3 Refratometria

Para realizar as medidas do índice de refração da amostra de cristal líquido utilizou-se um refratômetro de Abbe, com precisão de $2 \cdot 10^{-4}$, acoplado a um banho térmico da Heto, o mesmo banho utilizado para a aquisição das medidas de densidade.

O refratômetro de Abbe (figura 3.5) mede o índice de refração de amostras sólidas ou líquidas, podendo ser utilizado também para medidas de brix. Se a amostra a ser medida estiver sólida, ou precisar ser inserida em uma cubeta, porta amostra, coloca-se a parte plana da amostra, ou da cubeta, sobre a face do prisma principal e utiliza-se um acoplador ótico entre a amostra e as superfícies do refratômetro.

Se a amostra a ser estudada estiver líquida coloca-se a amostra entre os dois prismas, o principal e um auxiliar ou secundário, de forma que a própria amostra age como um acoplador ótico. No caso dos cristais líquidos termotrópicos utiliza-se o procedimento citado acima para amostras líquidas, no entanto quando trata-se de um cristal líquido liotrópico, o mesmo é inserido numa cubeta e o procedimento é o mesmo citado no parágrafo anterior para amostras sólidas.



Figura 3.5: Refratômetro de Abbe modelo 3T

O princípio de funcionamento do refratômetro de Abbe baseia-se no ângulo limite da reflexão total, sendo que é possível realizar as medidas por dois métodos

sendo um por transmissão, onde a luz incide rasante, e o outro por reflexão, através da reflexão total. Os principais componentes do refratômetro de Abbe são o prisma de medição, a objetiva de focalização, e o círculo graduado de cristal com microscópio de leitura (figura 3.6).

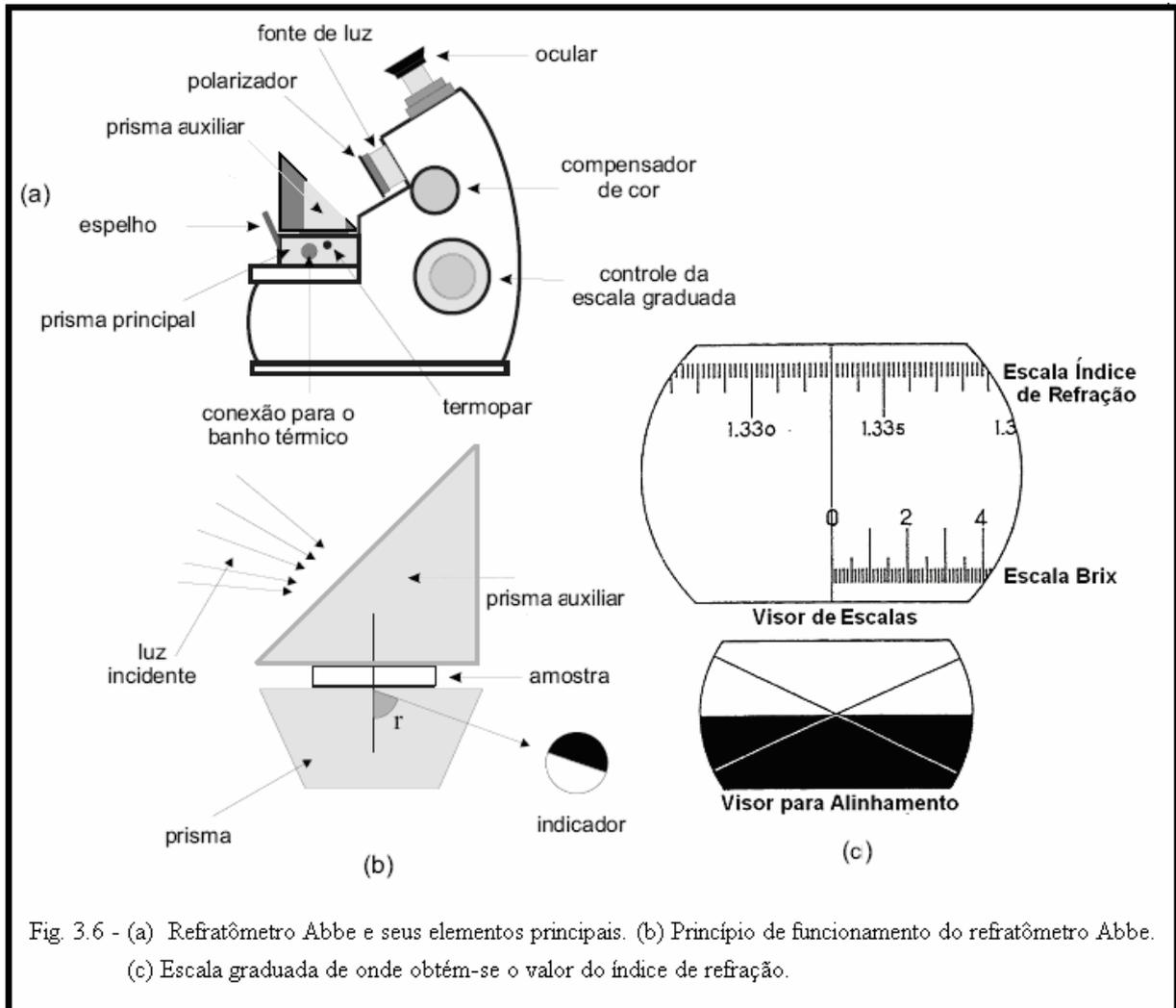


Fig. 3.6 - (a) Refratômetro Abbe e seus elementos principais. (b) Princípio de funcionamento do refratômetro Abbe. (c) Escala graduada de onde obtém-se o valor do índice de refração.

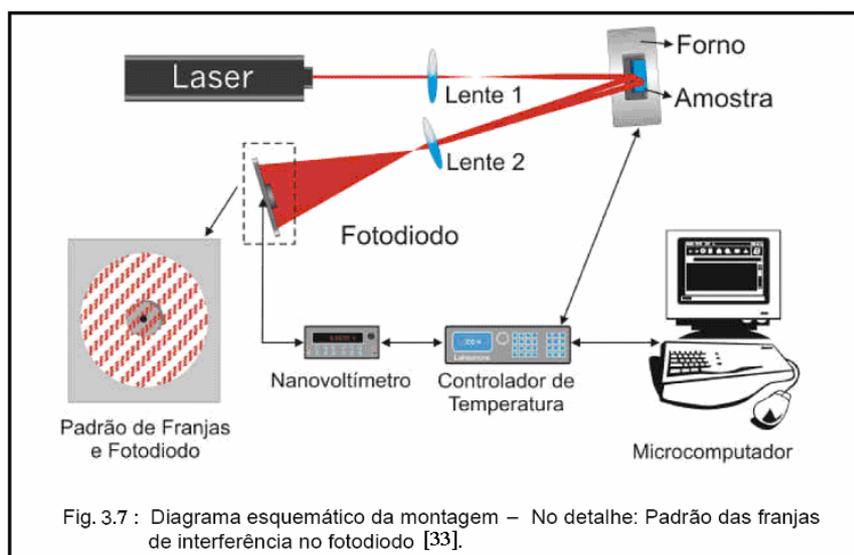
Para realizar as medidas, o índice de refração da amostra deve ser menor que o índice do prisma principal. Incide-se, a seguir, luz sobre a amostra transparente. Os raios de luz incidentes, ao passarem de um meio de índice de refração menor (amostra) para um de índice maior (prisma) serão refratados, isto é, serão desviados em direção à normal à face do prisma. Somente irão passar através do prisma os raios incidentes que tiverem um ângulo de refração menor que o ângulo de refração r . Este ângulo limite (r) define uma fronteira claro/escuro bem nítida, cuja posição

pode ser localizada com um dispositivo apropriado (indicador) permitindo, assim, a leitura direta do índice de refração desconhecido em uma escala.

As medidas de índice de refração foram realizadas na amostra de COC, no intervalo de temperatura das transições N*-BPII-BPI-I. Os dados foram obtidos a partir de medidas manuais, uma vez que o refratômetro não é digital, sendo feitas medidas com variação de temperatura de 10^{-1} °C e depois de $5 \cdot 10^{-2}$ °C, com um intervalo de tempo para estabilizar o sistema entre uma medida e outra de 10 minutos. Os resultados obtidos serão apresentados e discutidos no capítulo de resultados.

3.4 Interferometria

As medidas de interferometria foram realizadas em colaboração com o grupo da Fototérmica da UEM, fornecemos a eles a amostra de COC e obtivemos os dados da medida. O arranjo experimental que foi utilizado é mostrado na figura 3.7, e consiste num laser de He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm), não polarizado, como fonte de luz, um conjunto de lentes combinado com a amostra que se encontra num forno resistivo, para controle de temperatura, que tem por sua vez um Lake Shore, dispositivo controlador de temperatura que possui precisão de 10^{-3} °C [33].



Na figura 3.7 o feixe do laser é expandido por uma lente convergente e incide na amostra que se encontra no interior de um forno resistivo, desta forma o feixe incide aproximadamente perpendicular à amostra de modo que a reflexão da primeira superfície da amostra interfere com a reflexão da segunda superfície, essas reflexões são expandidas por uma lente convergente, de forma a tornar o espaçamento das franjas no fotodiodo suficientemente grande, em torno de 5 mm, para que as intensidades de máximos e mínimos sejam bem definidas ao atingirem o fotodiodo. Na montagem utilizada a amostra realiza o papel do interferômetro. No caso desse trabalho como a amostra era analisada no estado líquido-cristalino, pois o objetivo era investigar as transições de N*-BP11-BP1-I, a mesma foi inserida em uma cubeta e então colocada dentro do forno onde se iniciava o procedimento descrito acima.

As medidas de interferometria foram realizadas para dois compostos o COC, que possui as transições I-BP1-BP11-N* e o K15, que possui apenas a transição nemática - isotrópica, os resultados obtidos serão apresentados e discutidos no próximo capítulo.

3.5 Técnica de Varredura-Z

Os fenômenos provocados por modificações nas propriedades ópticas de um determinado material a partir da incidência de luz no mesmo são de estudo da óptica não linear. Estas alterações só ocorrem quando a radiação óptica presente em um meio é muito intensa, por exemplo, a luz de um laser. A descoberta dos efeitos da óptica não linear só ocorreu depois da invenção do laser, em 1960, e são geralmente de dois tipos, o eletro-óptico e o térmico, [28].

Um dos efeitos ópticos não lineares é conhecido como efeito eletro-óptico sendo o mesmo um efeito muito rápido, da ordem de ns, resultante da polarização molecular ou atômica. O outro efeito é denominado de efeito térmico uma vez que é de origem térmica, sendo mais lento que o efeito eletro-óptico, cerca de ms. Quando ocorrem os efeitos não lineares no material obtém-se a alteração das propriedades

ópticas do mesmo, e desta forma haverá uma alteração na propagação de luz no meio de forma não linear.

A curva de transmitância óptica normalizada, que é dada pela razão da transmitância óptica medida na amostra numa determinada posição z pela transmitância medida quando a amostra está distante do foco. Para medidas de Z-scan é expressa pela equação (3.5.1) [34].

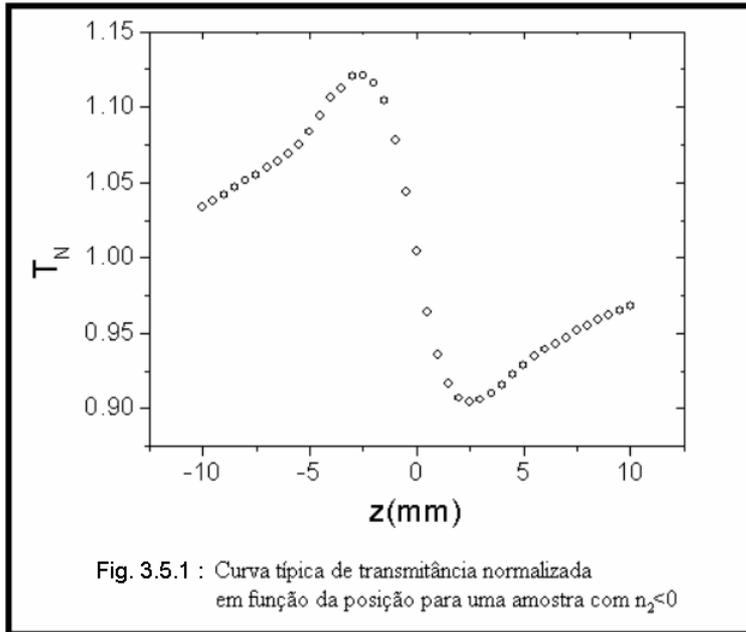
$$T_N^{TLM} \cong \left\{ 1 + \frac{\theta}{1 + (1 + x^2) \frac{t_{CO}}{2t}} \left(\frac{2x}{1 + x^2} \right) \right\}^{-1} \quad (3.5.1)$$

onde $x = \frac{z}{z_0}$ é o parâmetro confocal, t o tempo, θ é um parâmetro que representa a diferença de fase não-linear e $t_{CO} = \frac{\omega_0}{4D}$ é o tempo térmico característico, ω_0 é a largura do feixe no foco, e a difusividade térmica D é calculada pela equação (3.5.2).

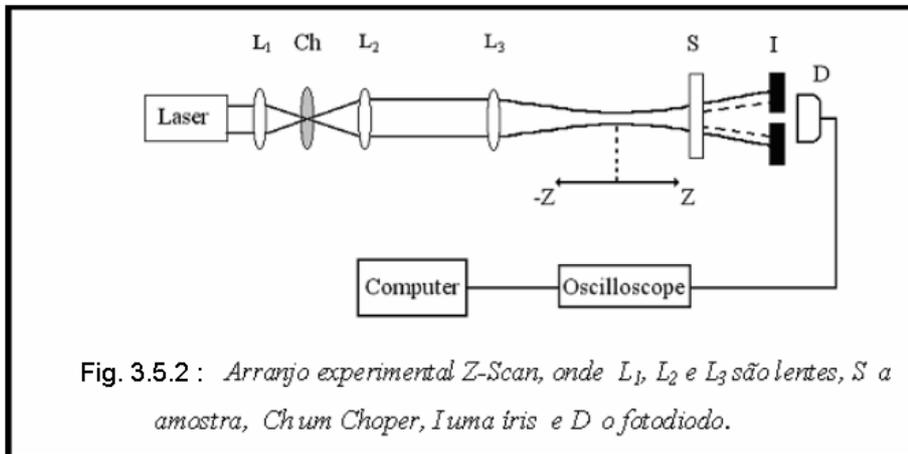
$$D = \frac{k}{\rho C_p} \quad (3.5.2)$$

onde C_p é o calor específico a pressão constante, k é a condutividade térmica e ρ é a densidade.

Calculando a transmitância pela equação (3.5.1) para todas as posições de interesse obtemos o comportamento da transmitância normalizada T_N em função da posição z , que é a curva característica de uma medida de Z-scan, para uma amostra que apresenta índice de refração não linear, figura 3.5.1.



A medida realizada por meio da técnica de varredura-Z tem por objetivo determinar o índice de refração não linear e a difusividade térmica nas proximidades das referidas transições, I-BPI-BPII. A figura 3.5.2 mostra a representação do arranjo experimental utilizado.



O arranjo experimental da mencionada técnica consiste num laser de diodo (Quantum Ventus MPC600), onde a potência incidente do laser foi ajustada para 47 mW, um “chopper” (Standford SR 540) que fornece pulsos de 30 ms incidentes na amostra e a largura do feixe no foco, ω_0 , é de $21,5\mu\text{m}$, figura 3.5.2. As aquisições com resolução temporal são feitas com o auxílio de um osciloscópio (modelo

TDS3012 da Tetronix) conectado a uma placa de aquisição de dados em um computador.

O arranjo apresentado na figura 3.5.2 corresponde à técnica de varredura com resolução temporal [35], onde utiliza-se uma lente para focalizar um feixe de luz pulsado a 18 Hz, com perfil espacial Gaussiano, sendo a posição da amostra deslocada ao longo do eixo de direção de propagação do feixe. Quando o feixe de luz laser incide sobre a amostra, a luz inicialmente transmitida é devido ao processo linear de refração. À medida que o feixe de laser pulsa sobre a amostra durante um determinado intervalo de tempo a amostra começa a absorver luz e essa luz converte-se em calor de forma a gerar uma mudança no índice de refração da amostra.

Após fazer as medidas de Z-Scan determinamos o índice de refração não linear a partir do modelo de Sheik-Bahae que expressa a relação entre o índice de refração não linear e θ pela equação (3.5.3) [37].

$$n_2 = \frac{\lambda \omega_0^2 c n_0}{80 \times 0,406 \pi d P} \theta \quad (3.5.3)$$

onde λ é o comprimento de onda do laser, c a velocidade da luz no vácuo, n_0 o índice de refração linear, d é a espessura da amostra e P a potência do laser.

Capítulo 4.

Resultados

4.1 Microscopia Óptica e Processamento de Imagem Digital

Nas medidas realizadas em microscopia observou-se mudanças no padrão das texturas obtidas pela câmera CCD ao variar a temperatura da amostra. Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nas medidas de microscopia óptica e no processamento de imagem digital.

As texturas das fases: sólida, colestérica, “blue phase” I, “blue phase” II e isotrópica, respectivamente estão ilustradas na figura 4.1.1. Observa-se que na transição BPII-N*, “blue phase” II – colestérica, a imagem da fase colestérica é apenas branca sem apresentar textura, esse fato ocorre em todas as capturas, pois para detectar a transição da BPI-BPII, é necessário uma alta intensidade luminosa.

O ajuste no microscópio para a lâmpada foi entre 8 ou 9 da escala graduada de intensidade da lâmpada, que tem escala de 0 a 10, e um tempo de exposição maior, cerca de 1,7 ms, ajustado no programa de captura de imagens da câmera CCD. Desta forma a câmera consegue diferenciar as texturas das BPI e BPII sendo que as mesmas são parecidas, mas com tonalidades diferentes.

No momento em que se pretende detectar as transições N*-Cristalino (colestérica – sólida-cristalina) utiliza-se uma intensidade luminosa menor, entre 4 e 5 na escala da intensidade luminosa da lâmpada do microscópio, e o tempo de exposição menor, 1 ms, de forma a obter uma textura nítida para a fase colestérica e para a sólida-cristalina.

Como as “blue phases” apresentam texturas semelhantes e um pequeno intervalo de ocorrência, aproximadamente 0,57°C, deve-se primeiramente preparar o programa de captura de imagens para detectar as primeiras transições, ajustando o mesmo para detectar a transição BPI-BPII, após capturar as imagens no intervalo

das transições I-BPI-BPII-N*, deve-se ajustar o programa para detectar a transição N*-Cristalina, pois as texturas das fases colestérica e sólida cristalina são bem claras enquanto que as texturas das “blue phases” são escuras, exigindo diferentes configurações de ajustes, tais como tempo de exposição, brilho, contraste.

A figura 4.1.1 mostra as texturas para o composto COC na região de temperatura das transições I-BPI-BPII-N*. Observa-se nas imagens obtidas que o padrão das texturas inicia numa cor escura, fase isotrópica, e transita para a cor azul escuro, “blue phase” I, então para uma outra tonalidade de azul, “blue phase” II, e enfim transita para uma imagem branca, colestérica.

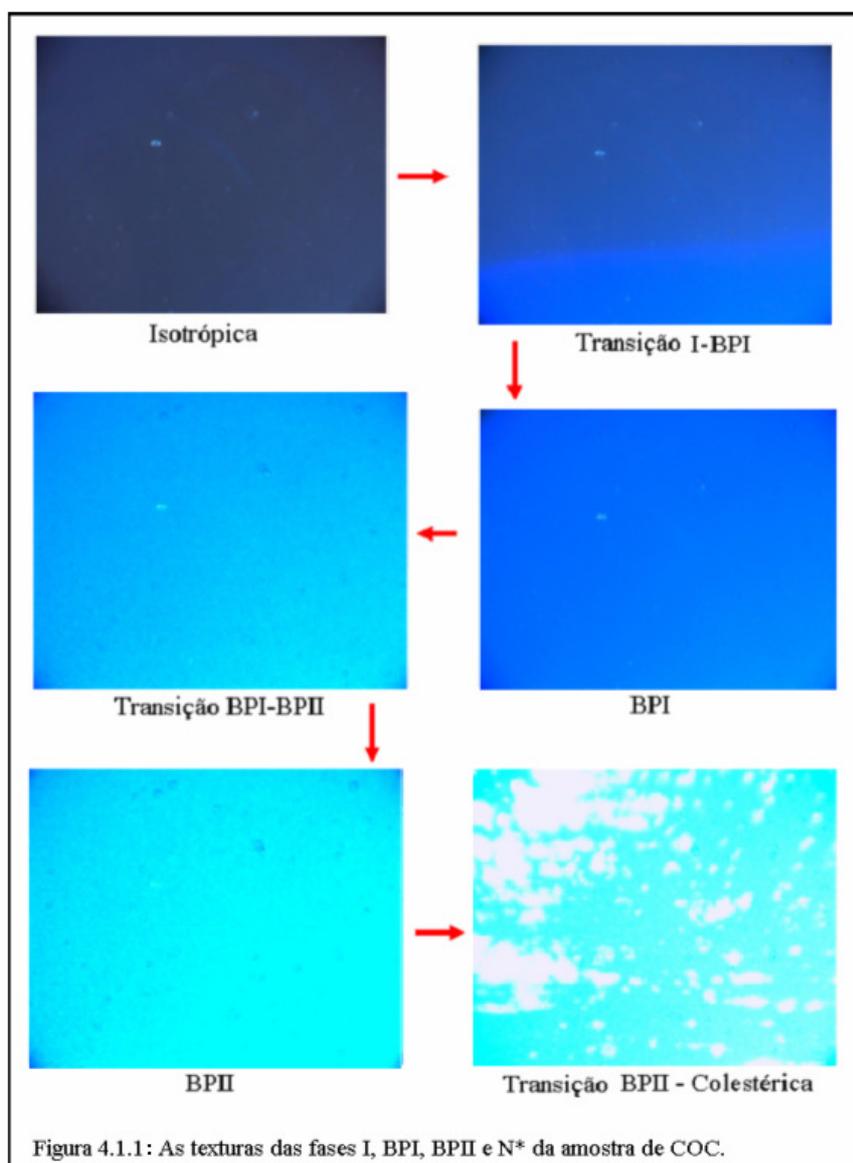


Figura 4.1.1: As texturas das fases I, BPI, BPII e N* da amostra de COC.

Após a captura das imagens é possível calcular o desvio padrão definido na equação (3.1.3) do desvio padrão σ , item 3.1 no capítulo 3 deste trabalho. Desta forma para a região de transição do N*-BPI-BPII-I, do composto COC, obtém-se o comportamento do desvio padrão das texturas da amostra de COC em função da temperatura, figura 4.1.2.

Estudando-se essas transições a partir das variações do desvio quadrático médio não direcional em função da temperatura, no ciclo de resfriamento da amostra de COC, figura 4.1.2, tem-se às transições N*-BPI-BPII-I. O primeiro pico, em 36,21°C, representa o desvio da textura para o azul, de acordo com o desvio das cores no padrão RGB, depois o segundo pico, em 35,65°C, representa o desvio para o verde e enfim o terceiro pico, em 32,97°C, que representa desvio para o vermelho.

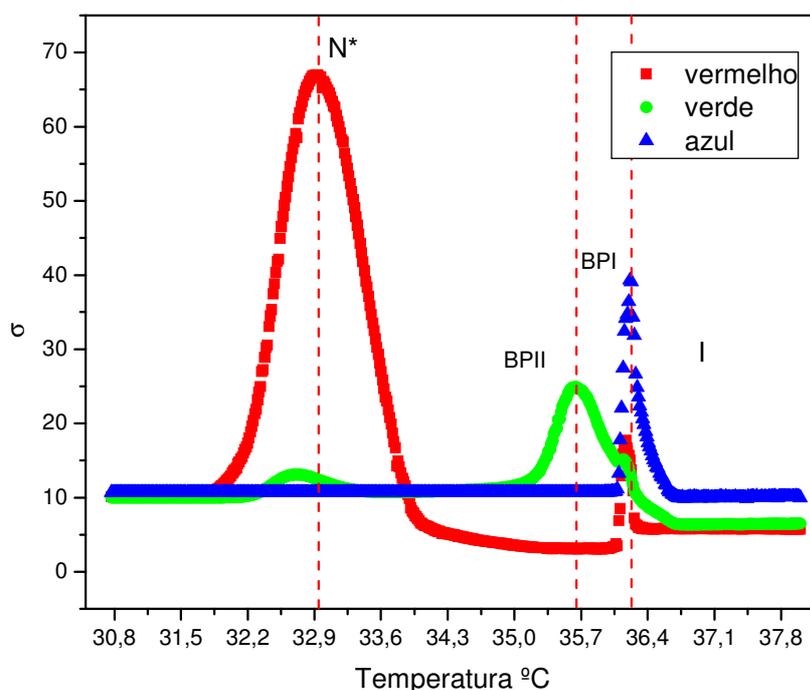


Figura 4.1.2 : Desvio padrão, σ , versus temperatura.

Na figura 4.1.4 tem-se apenas um pico, em 21,2°C, que caracteriza a transição colestérica-sólida-cristalina, N* - C, enquanto que na figura 4.1.2 têm-se três picos, pois a mesma apresenta três transições da amostra de COC, BPII-N*, BPII-BPI e I-BPI. As texturas obtidas na região da transição da figura 4.1.4 são apresentadas na figura 4.1.3.

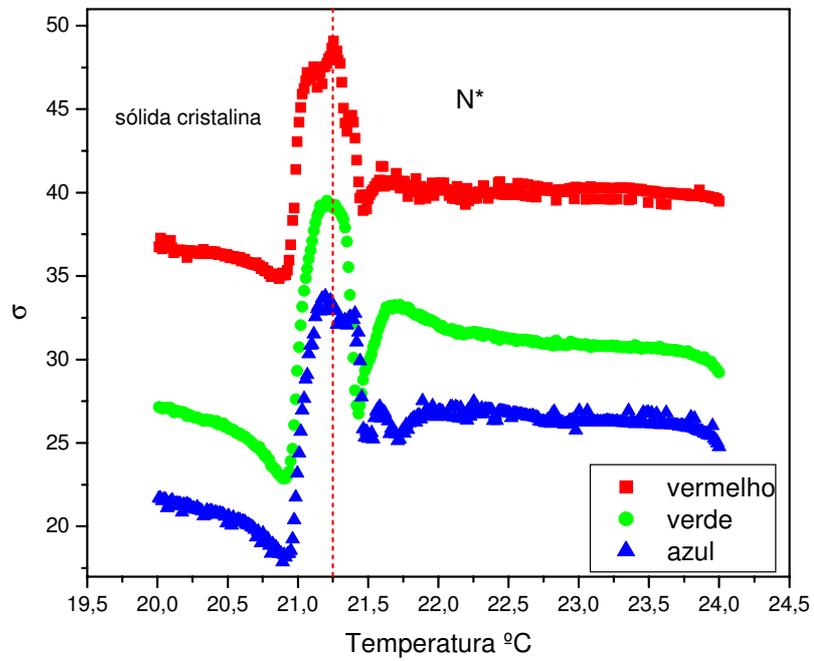
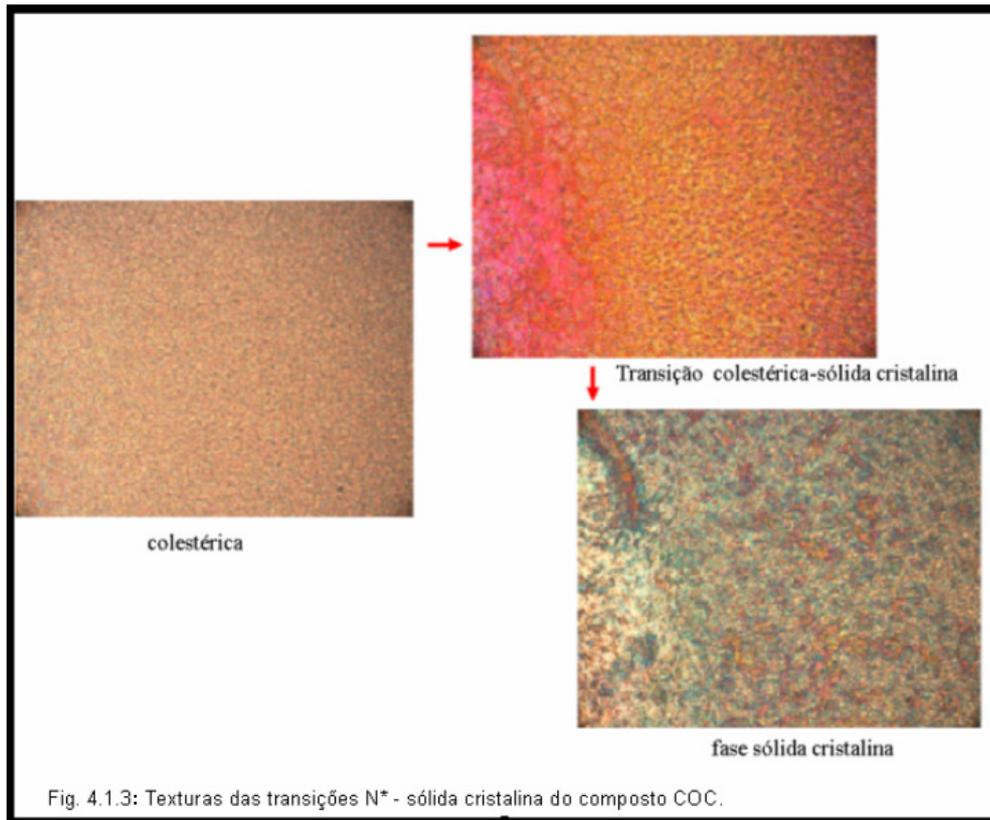


Figura 4.1.4 : Desvio padrão, σ , versus temperatura, amostra de COC.

Nas figuras 4.1.4 e 4.1.5 a análise para a obtenção dos gráficos é semelhante a anterior em termos da observação da variação do padrão das texturas dentro do padrão RGB. Além disso, também realizamos medidas das transições de fases: sólida cristalina - colestérica – isotrópica, e o resultado obtido é o apresentado na figura 4.1.5.

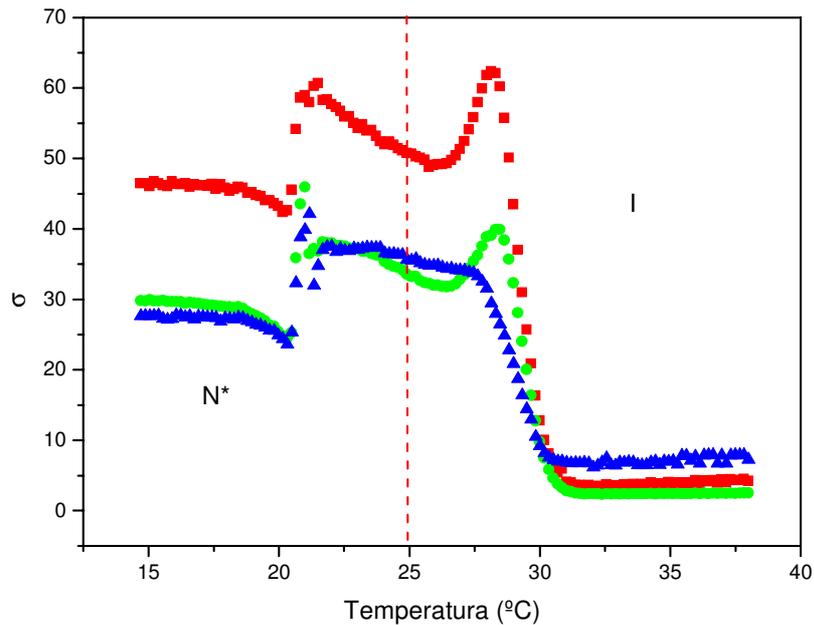
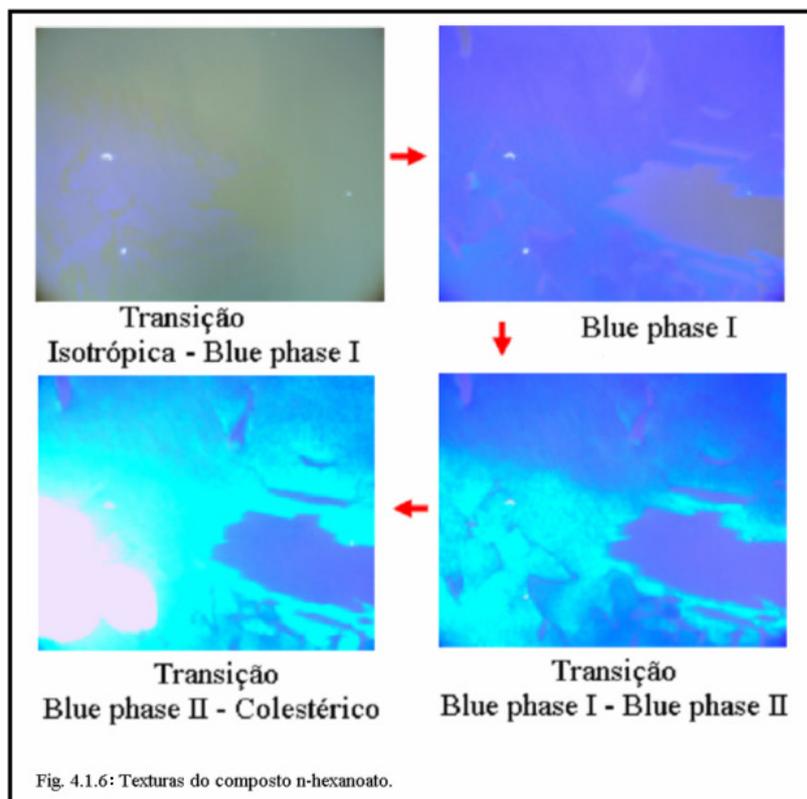


Fig. 4.1.5 : Desvio padrão, σ , versus temperatura, amostra de COC.

Na figura 4.1.5 temos na temperatura de 31°C a transição N*-I representada por um pico e a próxima transição ocorre em 21,5°C sendo esta referente à transição da fase sólida cristalina – N*.

As medidas de microscopia óptica foram realizadas no composto n-hexanoato, as imagens adquiridas da mesma forma anteriormente citada e observamos os mesmos padrões de texturas do composto de COC, como verificamos na figura 4.1.6.



As texturas obtidas na região de transição I-BPI-BPII foram analisadas pelo programa de análise de textura, e os resultados podem ser verificados na figura 4.1.7, onde podem ser observados os picos que representam a região das transições.

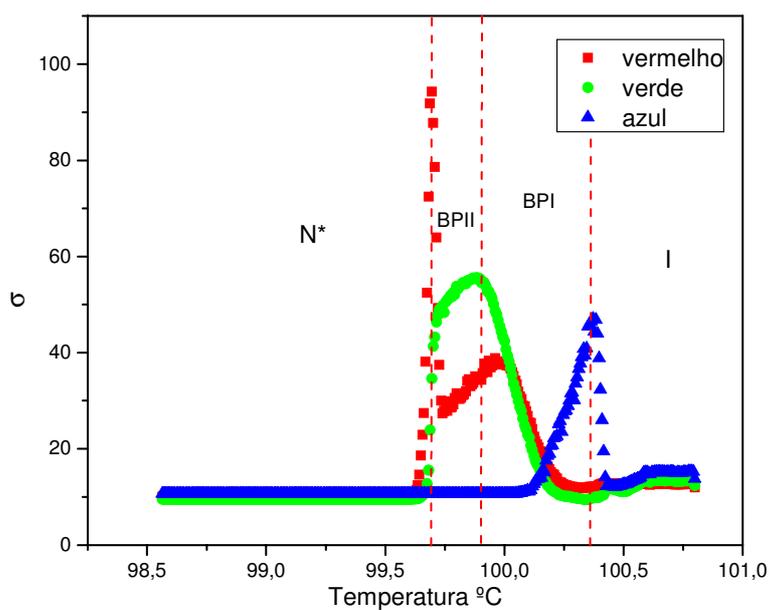


Fig. 4.1.7 : Desvio padrão versus temperatura, amostra de n-hexanoato.

Foram realizadas aquisições de imagens para o composto n-hexanoato na região da transição da fase colestérica para fase sólida-cristalina, as texturas observadas nessa região podem ser observadas na figura 4.1.8.

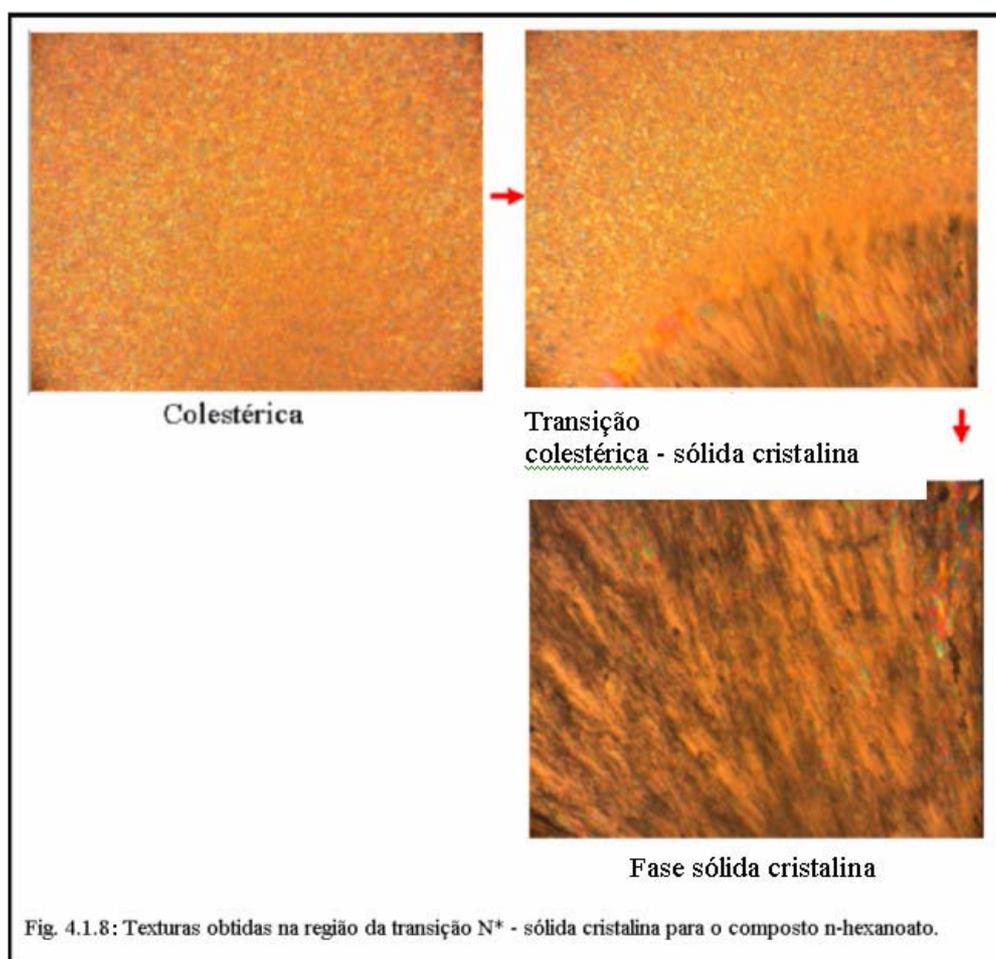


Fig. 4.1.8: Texturas obtidas na região da transição N* - sólida cristalina para o composto n-hexanoato.

Utilizando-se a técnica de processamento de imagens verificou-se a variação dos padrões das texturas durante o ciclo de resfriamento das amostras estudadas.

Na figura 4.1.2 estão representados os desvios quadráticos médios não direcionais em função da temperatura encontrados para as texturas obtidas na figura 4.1.1, e os pontos de máximos indicados na figura representam as regiões onde ocorrem as variações dos padrões das texturas, ou seja, de acordo com as transições de fases da amostra de COC no ciclo de resfriamento.

Na figura 4.1.3 temos a variação do padrão das texturas da fase colestérica para a fase sólida cristalina e da mesma forma apresentada no parágrafo anterior tem-se na figura 4.1.4 a representação dos desvios quadráticos médios não direcionais em função da temperatura para as texturas adquiridas na região da transição N*- sólida cristalina.

Comparando-se os padrões de texturas obtidas do composto COC, figura 4.1.1, com os obtidos para o composto n-hexanoato, figura 4.1.6, tem-se um padrão de variação das texturas semelhante, o que é esperado uma vez que ambos os compostos apresentam as mesmas transições, I-BPI-BPII-N*-sólida cristalina.

Ao comparar as figuras 4.1.2 com a 4.1.7, que apresentam os desvios médios quadráticos não direcionais dos respectivos compostos COC e hexanoato de colesterila, também se nota uma semelhança nos picos referentes à variação das texturas, que correspondem aos picos das transições das fases I-BPI, BPI-BPII e BPII-N*, para o ciclo de resfriamento. Desta forma verifica-se que em ambos os composto foi possível obter as transições de fase das “blue phases” e em ambos o padrão de textura dessa fase é o mesmo, apresentando uma tonalidade azul escura para a BPI e uma azul clara para a BPII.

4.2 Densimetria

As medidas de densidade foram realizadas em sua maior parte em ciclos de resfriamento da amostra. Os dados obtidos são os valores do período em função da temperatura, os quais são aplicados na equação de ajuste (3.8) por meio da qual calculam-se os valores da densidade da amostra em função da temperatura. Os resultados obtidos para a amostra de COC nas proximidades das transições I-BPI-BPII-N* estão apresentados abaixo:

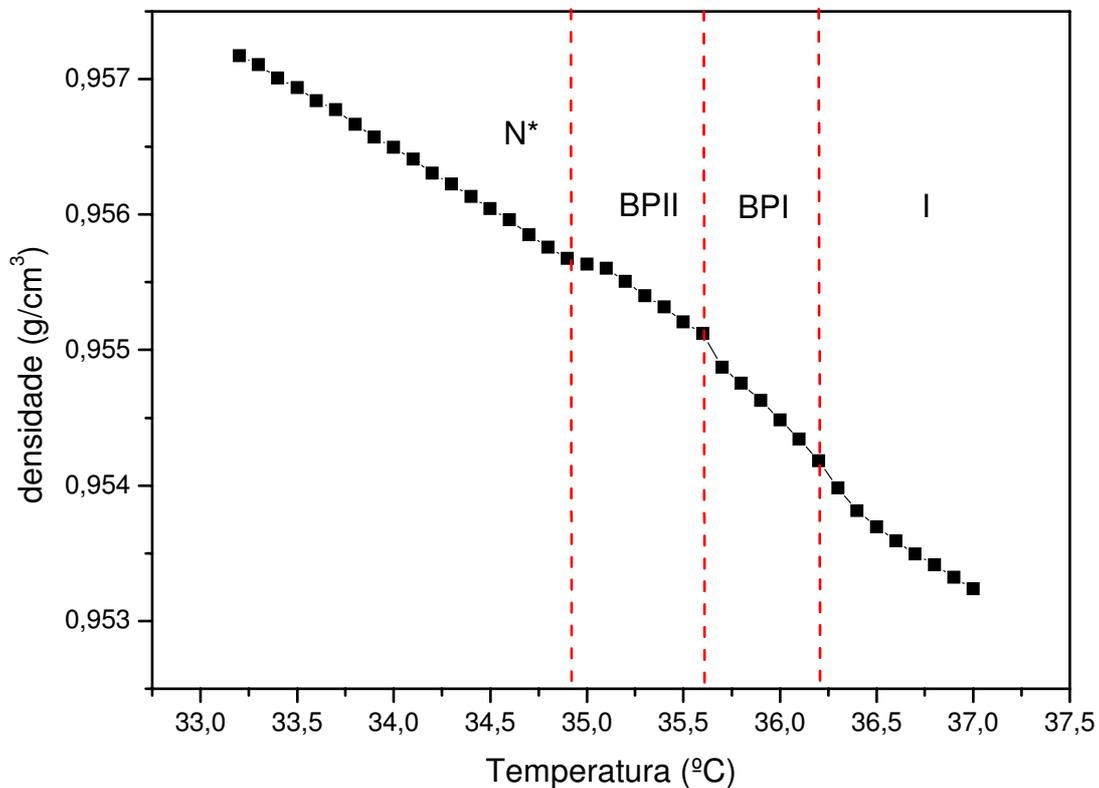


Figura 4.2.1 : Densidade em função da temperatura para a amostra de COC. Medidas realizadas no ciclo de resfriamento.

A figura 4.2.1 representa o ciclo de resfriamento a uma taxa de variação de $0,1^{\circ}\text{C}$ a cada 30 minutos e apresenta três possíveis transições sendo a primeira na região de temperatura de $36,1^{\circ}\text{C}$, a segunda em $35,7^{\circ}\text{C}$ e a terceira em $34,9^{\circ}\text{C}$.

Realizamos medidas em ciclo de resfriamento e aquecimento com o objetivo de observar a existência, ou não, de histerese, os dados obtidos são indicados na figura 4.2.2.

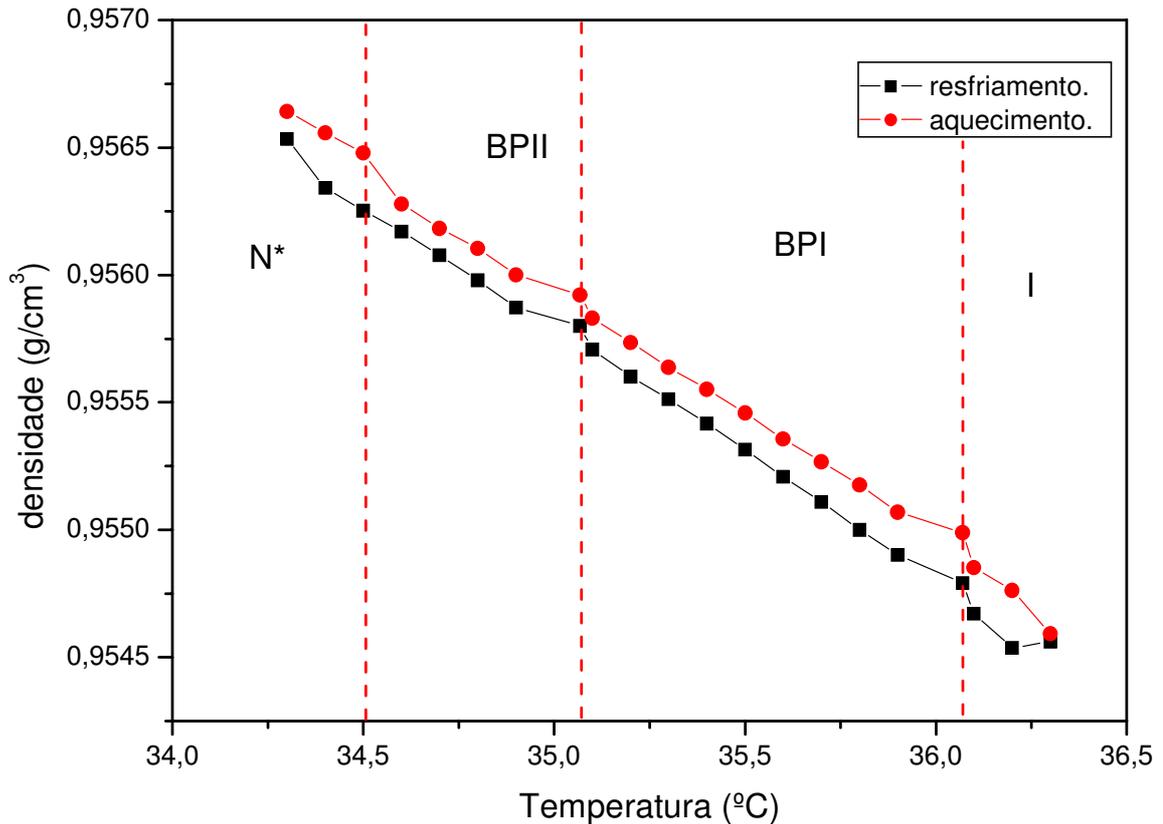


Figura 4.2.2 : Densidade em função da temperatura nos ciclos de resfriamento e aquecimento da amostra de COC.

Na figura 4.2.2 é possível observar certa histerese na medida, uma vez que a mesma foi realizada dentro de um ciclo de resfriamento seguido de aquecimento, logo observa-se a existência de regiões de descontinuidade da densidade, sendo a primeira em 34,7°C, a segunda em 35,2°C e a terceira em 35,8°C, que podem ser as regiões das transições de fase do composto estudado.

Além do comportamento da densidade em função da temperatura é possível obter a partir dos valores experimentais o comportamento do coeficiente de expansão térmica em função da temperatura, utilizando-se a equação (2.5).

Aplicando-se os dados experimentais de densidade, figura 4.2.2, na equação (2.5), obtivemos os dados da variação do coeficiente de expansão térmica, figura 4.2.3.

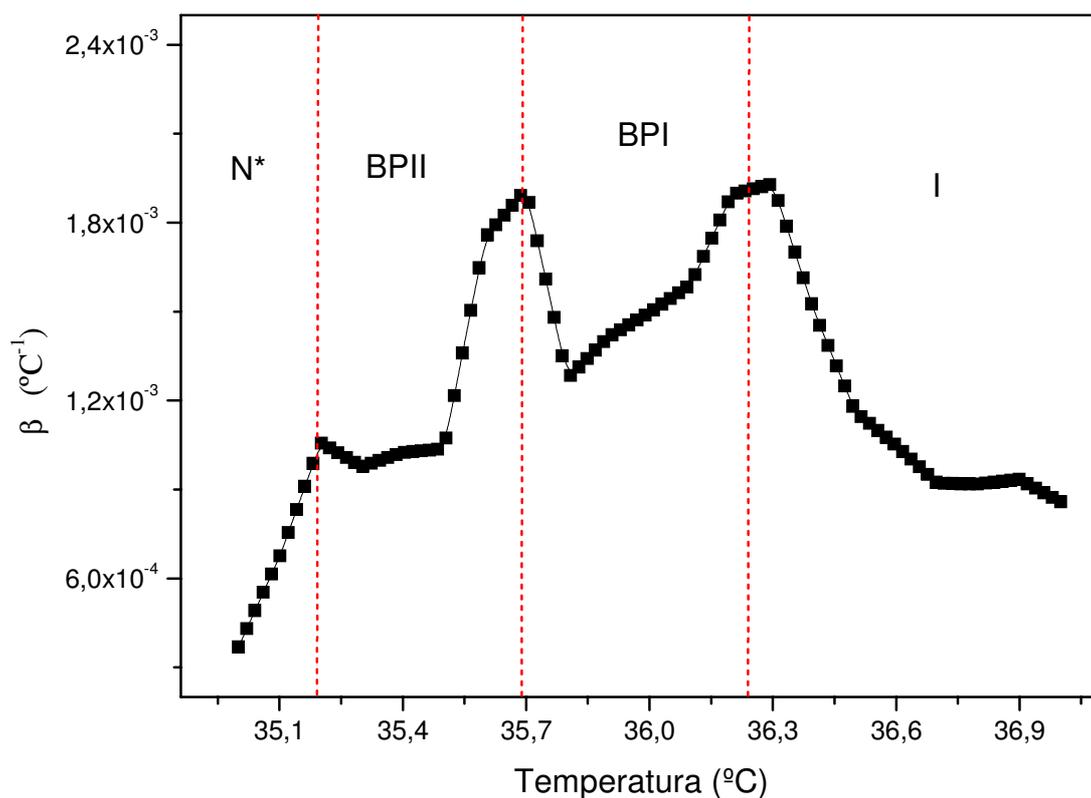


Figura 4.2.3 : Coeficiente de expansão térmica em função da temperatura para a amostra de COC.

Comparando as medidas de densidade das figuras 4.2.1 e 4.2.2 encontramos discontinuidades que fazem referência aos intervalos entre as transições de 0,31°C à 0,5°C para a transição do I-BPI à BPI-BPII, e de 0,22°C à 0,6°C para a transição da BPI-BPII à BPII-N*, onde a diferença nesses intervalos referem-se a precisão do equipamento utilizado, como foi discutido no capítulo 3. De acordo com os dados do coeficiente de expansão térmica, figura 4.2.3, observa-se que os picos referentes às

transições de fase indicam os intervalos de transições de 0,5°C para BPI-BPII e de 0,48°C para BPII-N*.

Ao compararmos os dados das medidas de densidade com os dados do coeficiente de expansão térmica, β , observa-se que há, em ambas, intervalos de temperaturas semelhantes para as transições BPI-BPII e BPII-N* o que nos leva a concluir que existem duas transições de fases entre a fase isotrópica e a fase colestérica, a “blue phase” I e a “blue phase” II.

4.3 Refratometria

A figura 4.3.1 mostra o comportamento do índice de refração em função da temperatura determinado via refratômetro de Abbe, discutido no capítulo 3, nas proximidades das transições I-BPI-BPII-N*, no ciclo de resfriamento da amostra.

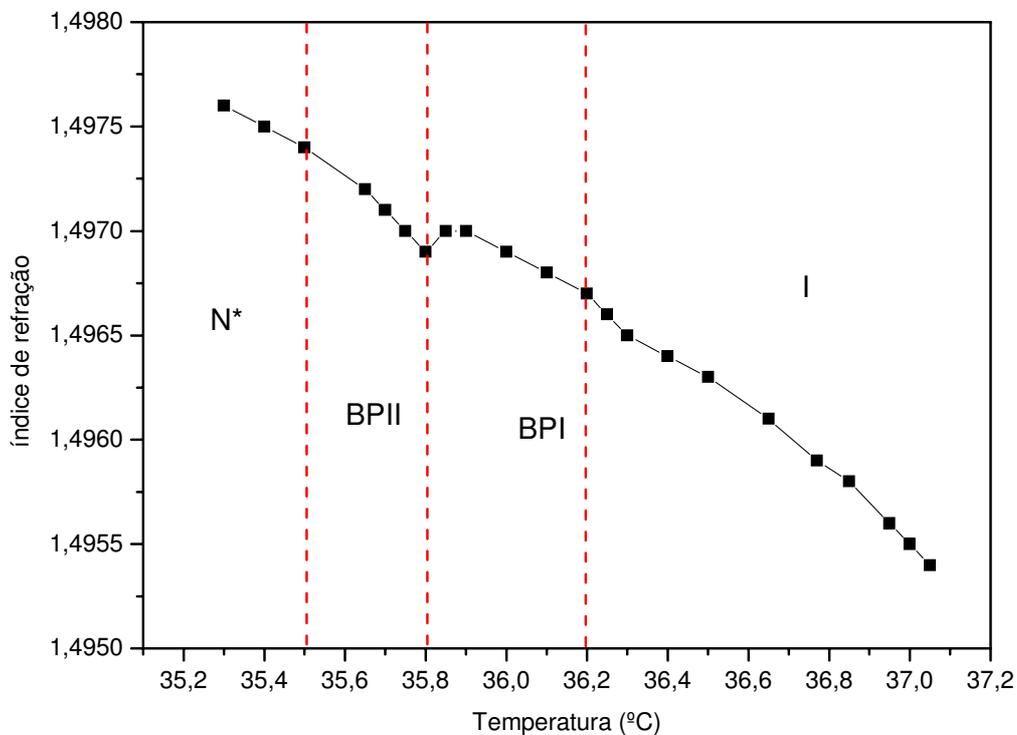


Figura 4.3.1 : Índice de refração em função da temperatura, amostra de COC.

Na figura 4.3.1 nota-se pequenas descontinuidades na medida do índice de refração em função da temperatura, a primeira descontinuidade ocorre em 35,5°C a segunda em 35,8°C, e a terceira em 36,2°C, que são as possíveis transições das “blue phases” da amostra de COC entre as fases colestérica e isotrópica.

Os valores do índice de refração obtidos em função da temperatura, no ciclo de resfriamento, foram aplicados na equação de Lorenz-Lorentz, equação (4.3.1), representada abaixo [30, 36]. A partir da equação (4.3.1) é possível determinar pequenas variações na densidade na amostra de COC nas regiões das transições N*-BP-II-BP-I, obtidos por meio da técnica de densimetria, com os valores medidos do índice de refração por meio da técnica de refratometria.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi}{3} N_L \alpha \quad (4.3.1)$$

Tem-se a partir dos dados coletados do índice de refração para a transição BP-I-BP-II:

$$4,9 \cdot 10^{-4} < \Delta\rho < 1,14 \cdot 10^{-4}$$

Enquanto que a medida experimental da variação de densidade para essa transição é de:

$$3,6 \cdot 10^{-4} < \Delta\rho < 1,3 \cdot 10^{-4}$$

Os valores de $\Delta\rho$ calculados a partir das medidas de índice de refração e os valores medidos utilizando-se a técnica de densimetria possuem um valor aproximadamente igual, e apresentam uma pequena descontinuidade, da ordem de grandeza de 10^{-4} , o que descreve uma transição fracamente de primeira ordem, que está de acordo com a literatura para transições de “blue phases”, [13].

Para a transição de I-BP-I de acordo com os valores experimentais de densidade foi observada nas medidas uma pequena variação:

$$2 \cdot 10^{-4} < \Delta\rho < 1 \cdot 10^{-4}$$

Enquanto que a partir dos dados de índice de refração aplicados na equação (4.1) tem-se:

$$1,1 \cdot 10^{-4} < \Delta\rho < 8 \cdot 10^{-5}$$

As medidas foram realizadas com o referido refratômetro Abbe, descrito no capítulo anterior. Observamos pequenas variações de densidade nas transições de fase na região das “blue phases”, no entanto para determinar a transição da “blue phase”, com precisão, utilizamos mais de uma técnica. Além da técnica de refratometria, utilizamos as técnicas de microscopia, densidade, Z-scan e interferometria.

No caso da transição BPII-N* observada a partir das medidas de densidades têm-se:

$$2. 10^{-4} < \Delta\rho < 9,4. 10^{-5}$$

A partir da equação de Lorentz-Lorenz obtivemos:

$$2. 10^{-4} < \Delta\rho < 1,84. 10^{-4}$$

A variação de densidade calculada através da equação (4.3.1) é aproximadamente da ordem de grandeza das medidas do índice de refração. Neste sentido, é indicado realizar novas medidas de índice de refração com maior precisão.

4.4 Interferometria

A figura 4.4.1 mostra os dados de $\frac{dn}{dT}$ obtidos nas proximidades das transições C-N*-BPII-BPI-I via interferometria. Ao todo foram realizados 9 ciclos de medidas, estando o primeiro ciclo representado na cor preta e o nono na cor azul, resfriando e aquecendo a amostra de COC num intervalo de temperatura de 32°C a 41°C a uma taxa de 0,1°C/min, figura 4.4.1.

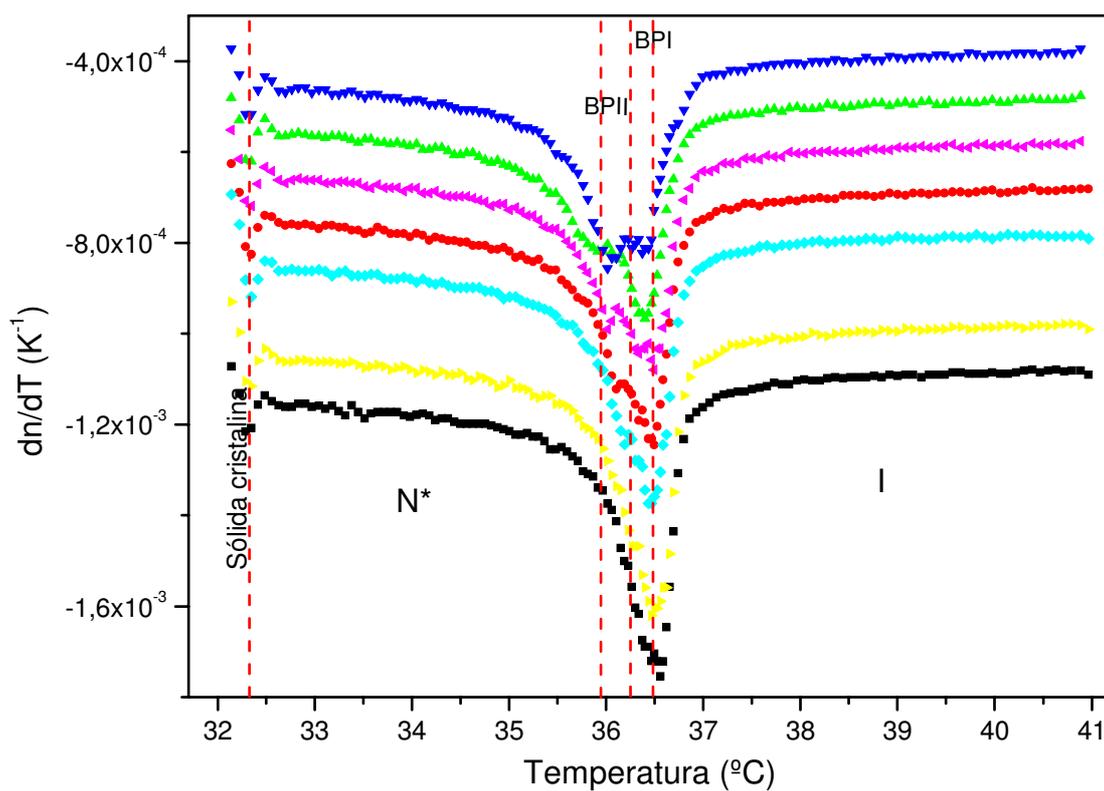


Figura 4.4.1 : Medidas de dn/dT em função da temperatura para a amostra de COC.

A figura 4.4.2 mostra a região ampliada das transições de fases.

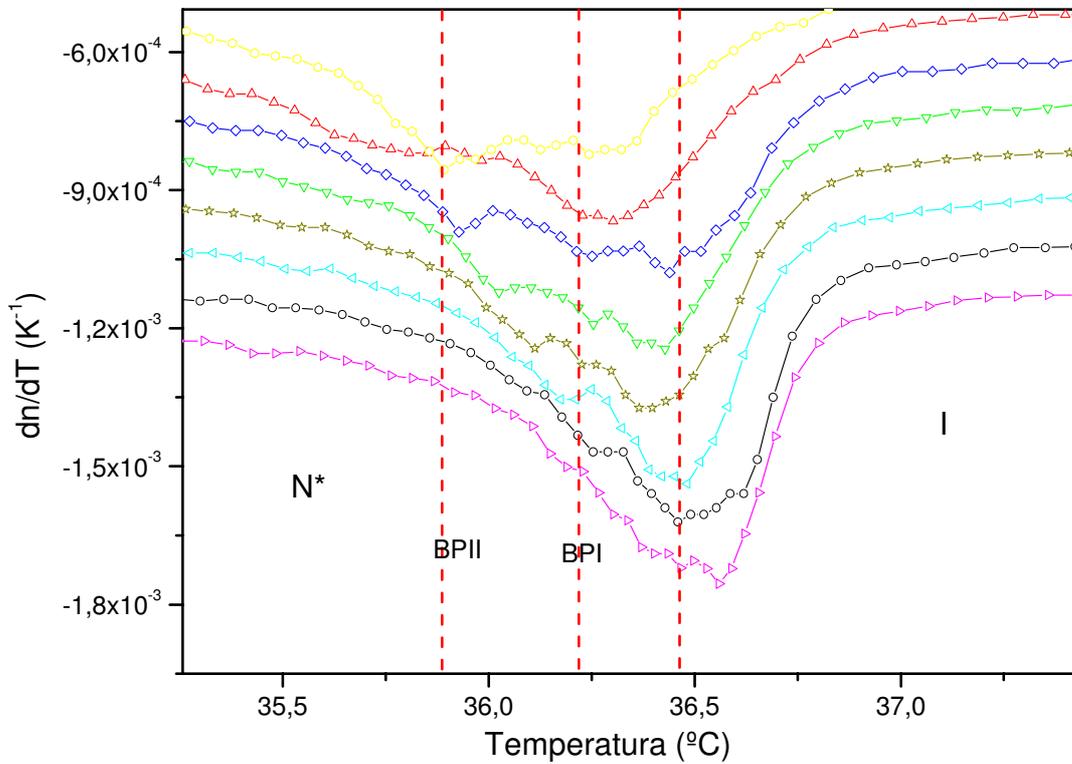


Figura 4.4.2 : Zoom na região das transições das "blue phases" da figura 4.4.1.

No comportamento do dn/dT em função da temperatura para o composto COC, figuras 4.4.1 e 4.4.2, observa-se no pico maior, aproximadamente em $36,4^{\circ}\text{C}$, as regiões de transição da amostra estudada, sendo o primeiro a transição do isotrópica para "blue phase" I e o segundo da "blue phase" I para "blue phase" II. Além disso na figura 4.4.1 nota-se que há um alargamento do pico da transição colestérica-isotrópica, e nesse pico observa-se os dois picos referentes às transições das "blue phases" I e II.

Ao compararmos os dados das figuras 4.4.1 e 4.4.2 com os dados anteriores de densidade e índice de refração confirmamos a existência das duas "blue phases" no composto COC, pois as medidas de densidade, índice de refração e interferometria, apresentam os mesmos intervalos para as transições, sendo de

aproximadamente $0,35^{\circ}\text{C}$ para a transição da BPI-BPII à transição BPII-N* e de aproximadamente $0,42^{\circ}\text{C}$ para a transição I-BPI à transição BPI-BPII.

Medimos por meio da técnica de interferometria a amostra K-15, a qual apresenta a transição nemática-isotrópica. O resultado obtido foi um pico de transição bem definido, ao contrário do pico encontrado no COC, onde se vê claramente um pico largo com dois picos pequenos no mesmo. O gráfico para a referida amostra nemática está indicado na figura 4.4.3.

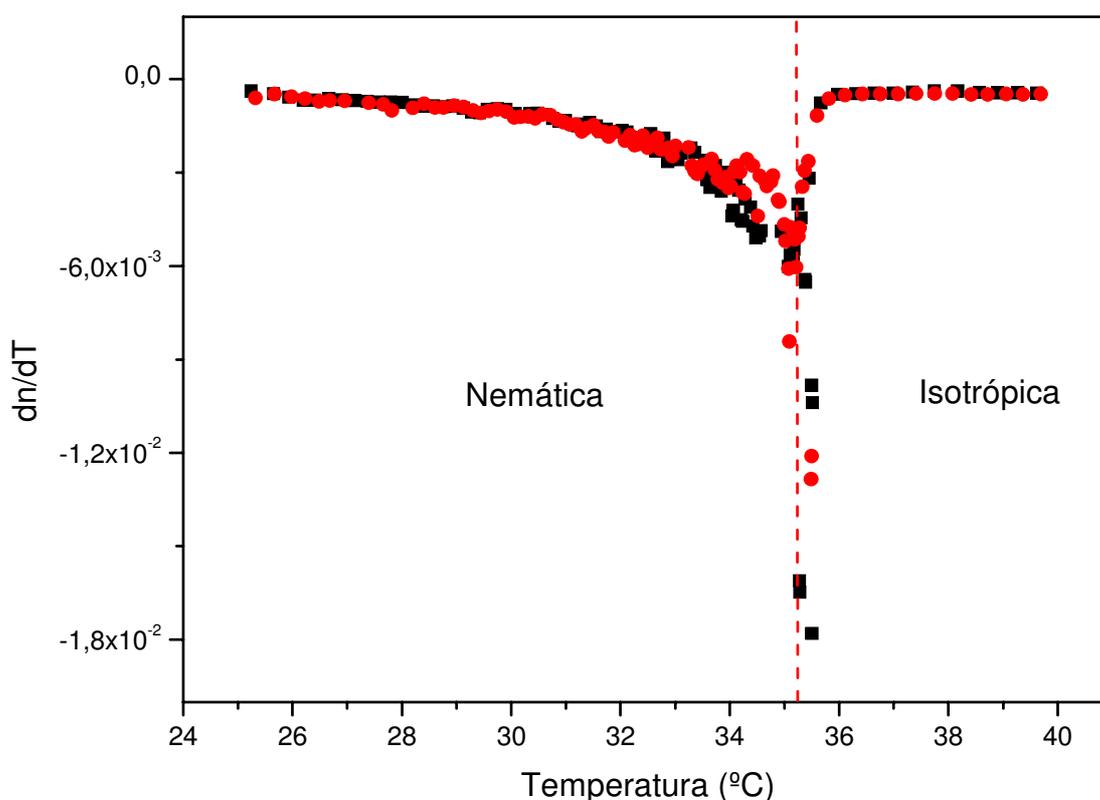


Figura 4.4.3 : Derivada do índice de refração versus temperatura para a amostra nemática K-15.

O comportamento do dn/dT em função da temperatura para a amostra nemática K-15 é apresentado na figura 4.4.3. Comparando a figura 4.4.3 com a figura 4.4.1 observa-se que o pico de transição da amostra colestérica que apresenta as “blue phases”, a amostra de COC, é mais largo e apresenta pequenos picos, que neste caso representam as transições N*-BPII, BPII-BPI, BPI-I, enquanto que na

amostra nemática, figura 4.4.3, tem-se um pico bem definido que apresenta apenas a transição nemática-isotrópica.

A técnica de interferometria mostrou-se eficiente, uma vez que a mesma caracteriza as transições de fase de forma bem definida. Essa técnica é capaz de detectar os picos de transição das “blue phases” do composto COC, de acordo com os resultados apresentados neste capítulo.

Através da técnica de interferometria é possível determinar os valores do coeficiente de polarizabilidade das fases. Neste caso os valores determinados a partir dos resultados apresentados no ciclo 9 da figura 4.4.1 aplicados na equação (2.25) estão representados na figura 4.4.4.

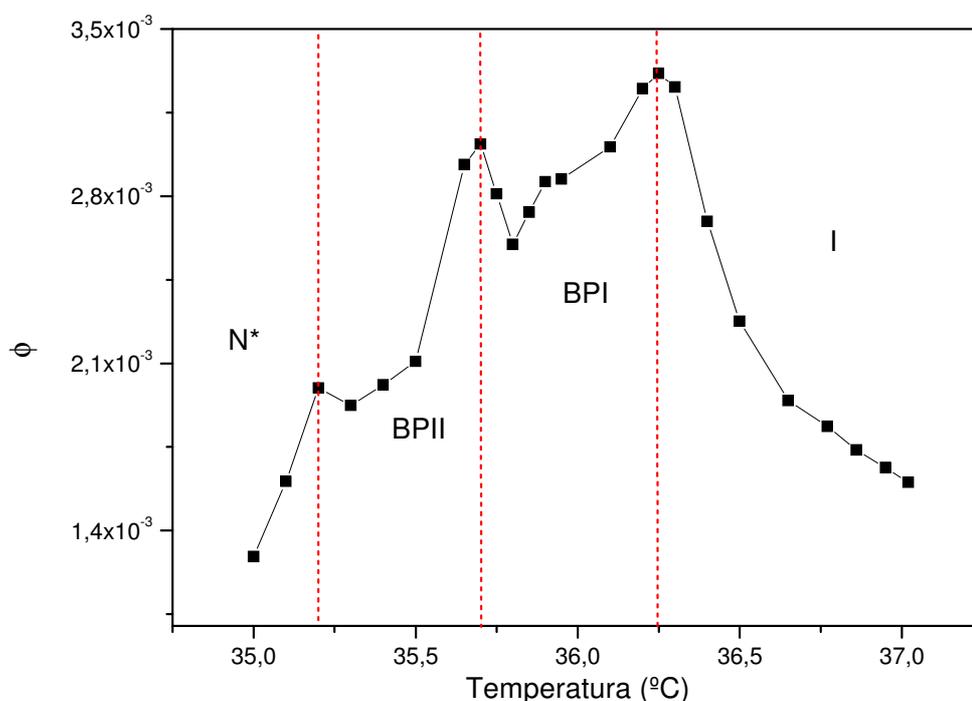


Figura 4.4.4 : Coeficiente de polarizabilidade versus temperatura para a amostra de COC.

A partir da figura 4.4.4 podemos verificar os valores do coeficiente de polarizabilidade, ϕ , para a fase isotrópica como sendo de aproximadamente $1,6 \cdot 10^{-3}$, para a “blue phase” I de $2,9 \cdot 10^{-3}$, para a “blue phase” II de $2 \cdot 10^{-3}$, e finalmente para a fase colestérica de $1,2 \cdot 10^{-3}$. Estes valores são encontrados a partir dos dados de índice de refração, densidade e interferometria para o composto COC,

sendo os dados aplicados na equação (2.25-a) e resultando na descrição do comportamento do coeficiente de polarizabilidade em função da temperatura apresentado na figura 4.4.4.

4.5 Técnica de Varredura-Z

Utilizando-se a técnica de varredura-Z determinamos o índice de refração não linear e a difusividade térmica e nas proximidades das transições coléstérica – “blue phases” - isotrópica. Nas figuras 4.5.1 e 4.5.2 temos as curvas típicas obtidas neste experimento.

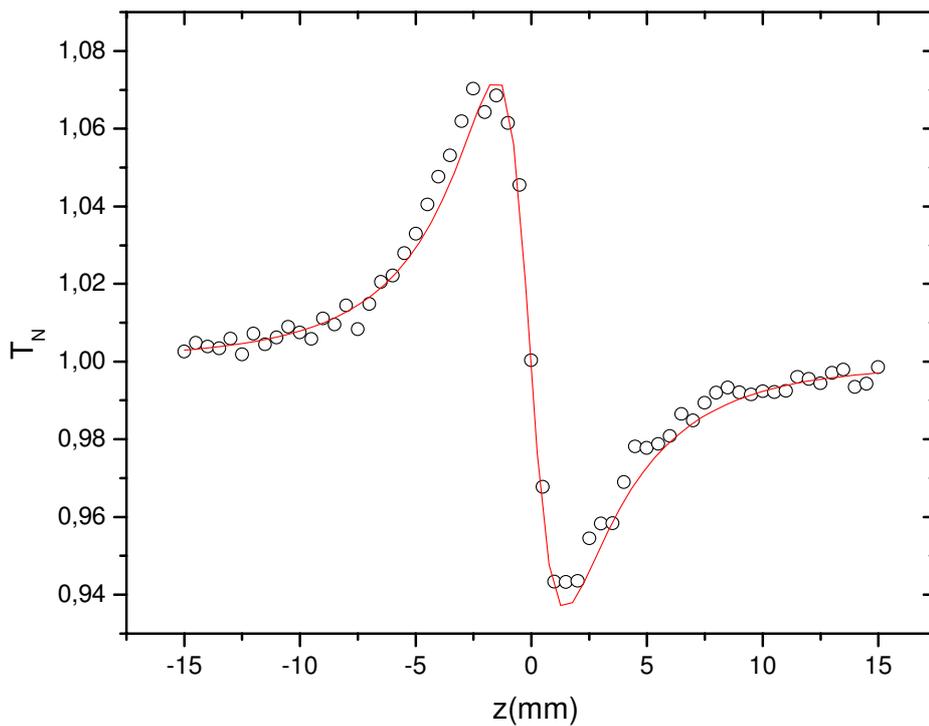


Figura 4.5.1 : Curva característica do Z-scan espacial.

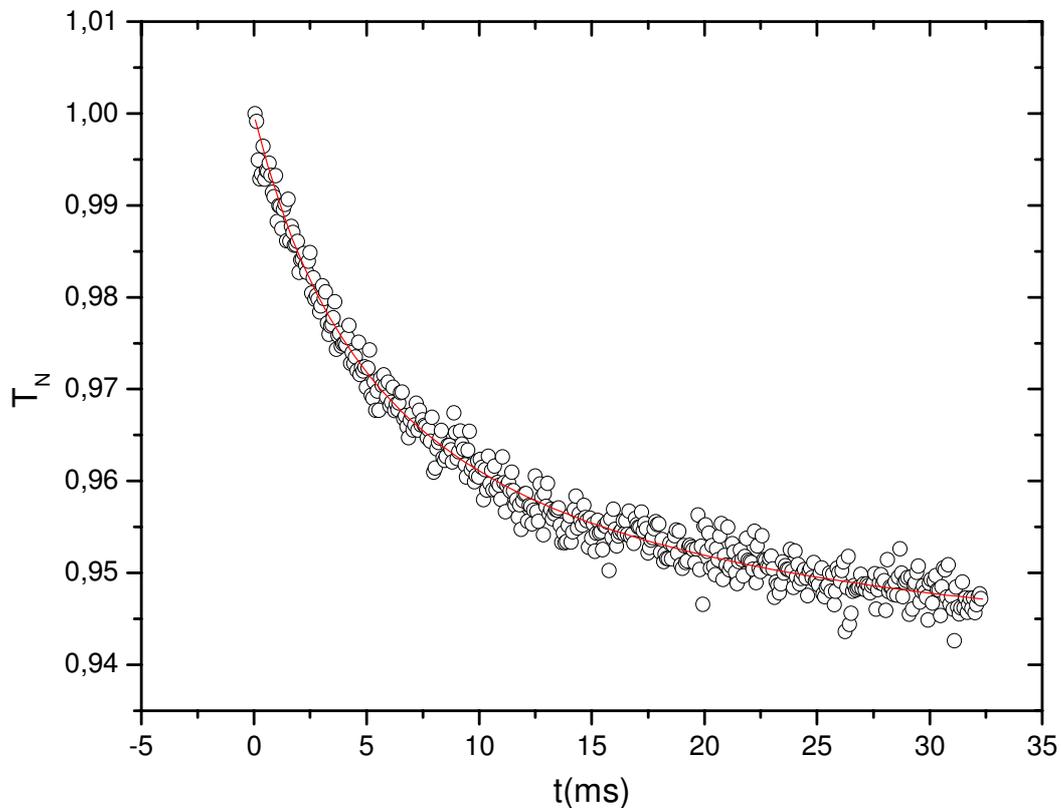


Figura 4.5.2 : Curva característica de Z-scan temporal.

As medidas de Z-scan foram realizadas de acordo com o arranjo experimental, figura 3.5.2, apresentado no item 3.5 do capítulo 3. Um feixe de laser incide na amostra que será deslocada entre $-Z$ e Z e os valores da transmitância em função da posição são detectados pelo fotodiodo, armazenados no computador e depois aplicados nas equações discutidas no item 3.5 do capítulo 3.

As figuras 4.5.1 e 4.5.2 representam os gráficos das curvas características de uma medida de Z-Scan, sendo o primeiro, figura 4.5.1, de uma curva de transmitância normalizada em função da posição z da amostra, ou seja uma curva característica do Z-scan espacial, e o segundo, figura 4.5.2, uma curva de transmitância normalizada em função do tempo, ou seja, uma curva característica de Z-scan temporal.

A figura 4.5.3 representa o gráfico da difusividade térmica em função da temperatura para o composto COC.

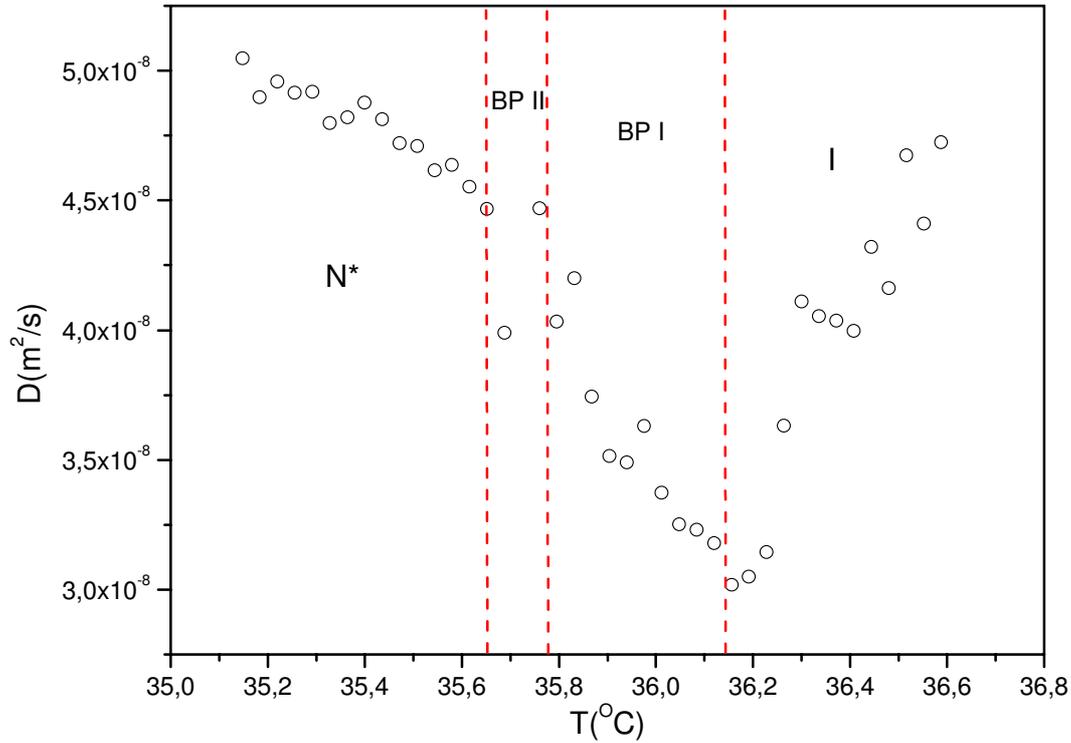


Figura 4.5.3 : Difusividade térmica em função da temperatura para a amostra de COC

Na figura 4.5.3, que representa o gráfico da difusividade térmica versus temperatura, observamos duas descontinuidades discretas nas regiões de temperatura de $36,1^{\circ}\text{C}$ e $35,83^{\circ}\text{C}$, na figura 4.5.4 têm-se a representação do gráfico do índice de refração não-linear versus temperatura, onde as descontinuidades citadas tornam-se mais visíveis, pois em $36,1^{\circ}\text{C}$ tem-se um ponto de mínimo bem definida e na região de $35,86^{\circ}\text{C}$ tem-se uma descontinuidade que pode representar uma segunda transição.

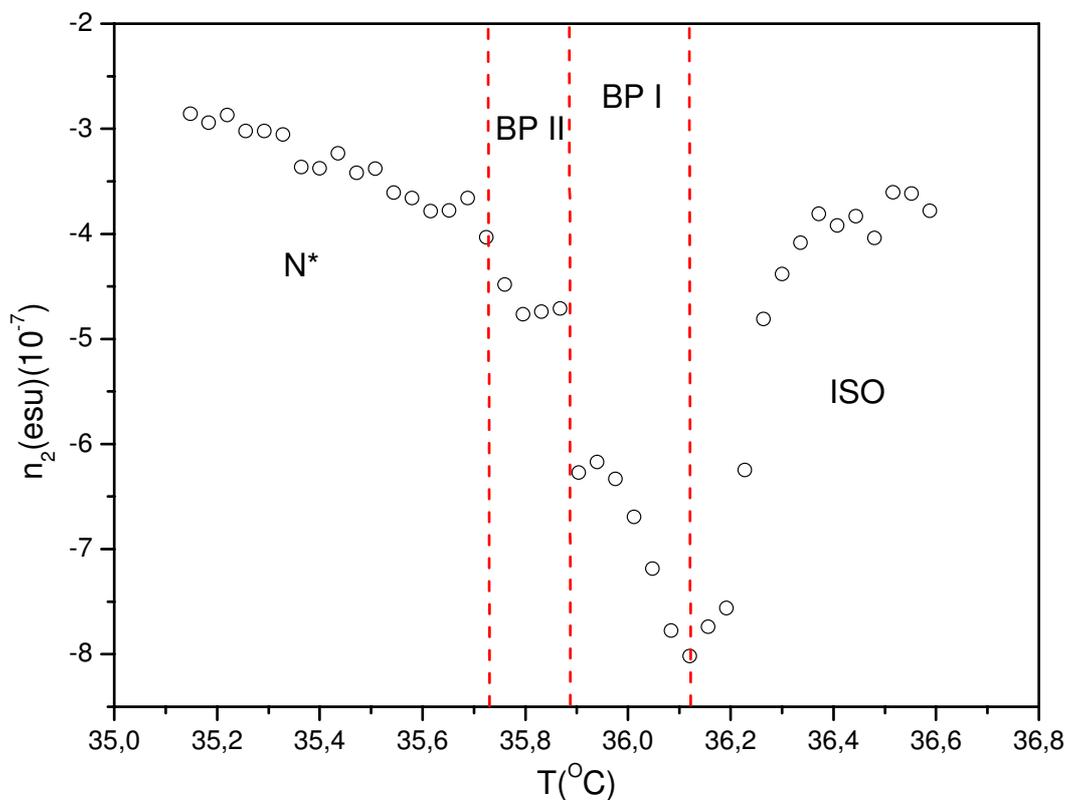


Figura 4.5.4 : Índice de refração não-linear versus temperatura, amostra de COC.

Os resultados acima quando comparados aos resultados das demais técnicas, aplicadas na amostra de COC, apresentam a possibilidade da descontinuidade nas figuras acima, 4.5.3 e 4.5.4, na temperatura de 35,86°C ser devida à transição BPI-BPII.

Além disso, os resultados obtidos com as medidas de Z-Scan possuem os mesmos intervalos de temperaturas nas regiões das proximidades das transições das “blue phases” citadas na literatura [39].

Capítulo 5.

Conclusões

Neste trabalho estudamos parâmetros ópticos e termodinâmicos das fases azuis I e II, inicialmente utilizamos a técnica de microscopia óptica, com o processamento de imagem digital.

Na técnica de microscopia óptica identificamos a existência das BPI e BPII, e obtivemos como resultados os intervalos de temperatura de $0,58^{\circ}\text{C}$ entre a BPI e a BPII para a amostra de COC e de $0,57^{\circ}\text{C}$ entre a BPI e a BPII para a amostra de n-hexanoato.

Uma vez verificada a existência das “blue phases” da amostra de COC, realizamos medidas de densidade a partir da técnica de densimetria. Os resultados obtidos permitiram verificar que as transições das “blue phases” ocorrem para a amostra de COC num intervalo de $0,5^{\circ}\text{C}$, para a transição I-BPI à BPI-BPII e de $0,22^{\circ}\text{C}$, para a transição BPI-BPII à BPII-N*.

As medidas dos índices refrativos lineares foram feitas a partir da técnica de refratometria. Os resultados obtidos por meio dessa técnica para a amostra de COC forneceram como intervalos para as transições das “blue phases” os valores de $0,35^{\circ}\text{C}$, para a transição I-BPI à BPI-BPII, e de $0,3^{\circ}\text{C}$, para a transição BPI-BPII à BPII-N*.

Como complementação a esta pesquisa realizamos, em colaboração com outros estudantes e grupos, medidas de varredura Z e interferometria, que nos forneceram bons resultados para as transições N*-BPII-BPI-I, uma vez que esses dados experimentais conferem com os dados divulgados na literatura para amostra de COC [39].

Analisando de forma qualitativa os resultados obtidos neste trabalho, as medidas de índice de refração não linear, difusividade térmica, índice de refração, densidade, dn/dT , e processamento de imagem digital, podemos deduzir os intervalos de temperaturas das transições BPII-BPI para as amostras de COC e n-hezanoato como sendo respectivamente de $0,4^{\circ}\text{C}$ e $0,48^{\circ}\text{C}$.

Ao relacionarmos os valores de densidade, de processamento de imagem digital e dn/dT com as medidas do Z-scan, verificou-se que as descontinuidades apresentadas na difusividade térmica versus temperatura e no índice de refração linear versus temperatura referem-se às transições das BPI e BPII.

Verificamos por meio da equação de Lorentz-Lorenz que nas regiões de das transições das fases N^* -BPII, BPII-BPI e BPI-I, obtemos um pequeno salto o valor da densidade da amostra, o que caracteriza essas transições como sendo fracamente de primeira ordem.

Como perspectivas complementares para este trabalho ficam a realização de novas medidas de índice de refração, com um refratômetro Abbe mais preciso e novas medidas de Z-scan na amostra de COC, com fins de reproduzir as descontinuidades apresentadas neste trabalho na difusividade térmica e no índice de refração não linear no ciclo de resfriamento.

Referências Bibliográficas

- [1] F. Reinitzer, *Mh. Chem.*; **9**, 421, (1888).
- [2] O. Z. Lehmann. *Phys.Chem.*; **4**, 462, (1889).
- [3] P.G. de Gennes and J . Prost. *The Physics of Liquid Crystals*. Clarendon Press, Oxford, 2nd edition, (1993).
- [4] G.W. Gray and P.A. Winson. *Liquid Crystals and Plastic Crystals*. **1**, Ellis Horwood Limited, New York, (1974).
- [5] P. Palffy-Muhoray. *Liquid Crystals Applications and Users*. **1** ed. B. Bahadur, (1990).
- [6] T. S. Chung. *Thermotropic Liquid Crystal Polymers: Thin-film Poly Chara Blends*. **1**, ed. CRC, (2001).
- [7] E. B. Priestley. *Introduction to Liquid Crystals*, Plenum Press. New York, (1979).
- [8] H. I. Bechtold. *RBEF*. **27**, 333, (2005).
- [9] A. Elliott; E. J. Ambrose; *Discuss. Faraday Soc.*, **9**, 246-251, (1950).
- [10] I.G. Chistyako. *Advances in Liquid Crystals*. ed. G. H. Brown, cad. Press, (1975).
- [11] C. Tanford. *J. of Polymer Science: Polymer Letters*. **233**, New York, (1980).
- [12] J. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. 2nd ed., Academic Press, University of California, (1991).

- [13] G. Friedel. *Ann. de Physique*. **18**, 273, (1922).
- [14] D.C. Wright and D.N. Mermin. *Rev. Mod. Phys.* **61**, nº2, New York, (1989).
- [15] O. Santin Filho. *Tese de Doutorado*. Universidade de São Paulo, (1996).
- [16] K. Radley. L. Reeves; A.S. Tracey; *J. Phys. Lett.*; **40**, 587, (1979).
- [17] D. K. Yang. P.P. Crooker; *Phys. Rev. A*; **35**, 4419, (1987).
- [18] J. Cohen. *The Blue Phase of Cholesteric Liquid Crystals*. Disponível em http://guava.physics.uiuc.edu/~nigel/courses/569/Essays_2002/files/cohen.pdf, Acessado em dezembro de 2007.
- [19] R. N. Kleiman, D. J. Bishop, R. Pindak, and P. Taborek. *Phys Rev. Lett.* **53**, 2137, (1984).
- [20] J. Thoen. *Phys. Rev. A*, **37**, 1754, (1988).
- [21] S. Meiboom, J.P. Sethna, P.W. Anderson and W.F. Brinkman. *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1216, (1981).
- [22] D. Armitage and F.P. Price. *J. Phys. Colloques*. **36**, 133, (1975).
- [23] R. Manohar, M. Gupta and J.P. Shukla. *J. Phys. Chem. Sol.* **61**, 1465, (2000).
- [24] P.A. Santoro, A.R. Sampaio, H.L.F. da Luz and A.J. Palangana. *Phy. Lett. A*. **353**, 512-515, (2006).

- [25] G. Vertogen and W. H. De Jeu. *Thermotropic Liquid Crystals, Fundamentals*, Springer series in chemical physics. **45**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, (1988).
- [26] H. Kubinyi. *QSAR: Hansch analysis and related approaches*. VCH: New York, (1993).
- [27] N. Miloslav and J. Jirat; B. Kosata; *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, Electronic version, ICT Prague, Czech Republic. Disponível em <<http://goldbook.iupac.org/A00543.html>> Acesso em dezembro de 2007.
- [28] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Elsevier Science, Orlando, (2003).
- [29] S. Chandrasekhar. *Liquid Crystals*. Cambridge University Press, Cambridge, 2nd edition, (1992).
- [30] P. A. Santoro. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Estadual de Maringá, (2002).
- [31] M. Colossus. *Cubo RGB con las capas de color*, 2005. Disponível em <http://pt.wikipedia.org/wiki/Imagem:Cubo_RGB_con_las_capas_de_color.png> Acesso em dezembro de 2007.
- [32] A. R. Sampaio. *Tese de Doutorado*. Universidade Estadual de Maringá, (2006).
- [33] A. Steimacher. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Estadual de Maringá, (2004).
- [34] S.L. Gómez, F.L.S. Cuppo and A.M. Figueiredo Neto; *Braz. J. Phys.* **33**, 813, São Paulo, (2003).
- [35] L.C. Oliveira and S.C. Zílio. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2121, (1994).

- [36] D. Demus, H. G. Hahn and F. Kuschel; *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **44**, 61, (1978).
- [37] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland, *IEEE J. Quantum Electron.* **26**, 760, (1990).
- [38] N. M. Kimura, P. A. Santoro, P. R. G. Fernandes, R. C. Viscovini; S. L. Gómez and A. J. Palangana. *Phys. Rev. E.* **74**, 062701, (2006).
- [39] P. Sebastian, Z. Malgorzata and S.J. Rzoska. *Z. Naturforsch.* **57 a**, 126, (2002).
- [40] S.Y. Lin, H.Y. Tseng and M.J. Li. *Appl. Phys. A*, **70**, 663, (2000).
- [41] C. R. Mendonça, L. Misoguti, F. F. Dall' Angol and S.C. Zílio; *RBEF*, **21**, 272, (1999).
- [42] S. Singh. *Phase Transitions in Liquid Crystals*, Department of Physics, Banaras Hindu University, Índia, (1999).
- [43] Curso de Física de Berkeley - Eletricidade e Magnetismo, **2**, Ed. Edgar Blucher.