

Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas

Departamento de Física

Lucas Bello Gonçalves

**Indução de ordem nas Fases Isotrópicas de Cristais Líquidos
Liotrópicos: uma investigação experimental**

Orientador: Pr. Dr. Ervin Kaminski Lenzi

Co-orientador: Pr. Dr. Paulo Ricardo Garcia Fernandes

Maringá

2012

Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas

Departamento de Física

Lucas Bello Gonçalves

**Indução de ordem nas Fases Isotrópicas de Cristais Líquidos
Liotrópicos: uma investigação experimental**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Pr. Dr. Ervin Kaminski Lenzi

Co-orientador: Pr. Dr. Paulo Ricardo Garcia Fernandes

Maringá

2012

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

G635i Gonçalves, Lucas Bello
 Indução de ordem nas fases isotrópicas de
 cristais líquidos liotrópicos : uma investigação
 experimental / Lucas Bello Gonçalves. -- Maringá,
 2012.
 75 f. : il. col., figs., tabs.

 Orientador: Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi.
 Co-orientador: Prof. Dr. Paulo Ricardo Garcia
 Fernandes.

 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
 Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de
 Física, 2012.

 1. Cristal líquido liotrópico. 2. Cristal líquido
 liotrópico - Transmitância óptica. 3. Cristal
 líquido liotrópico - Fases isotrópicas (Física). 4.
 Cristal líquido liotrópico - Indução de ordem. 5.
 Cristal líquido liotrópico - Birrefringência
 induzida. I. Lenzi, Ervin Kaminski, orient. II.
 Fernandes, Paulo Ricardo Garcia, co-orient. III.
 Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências
 Exatas. Departamento de Física. IV. Título.

CDD 21.ed. 530.429

GVS-001309

Dedico esse trabalho ao meu amigo Israel.

"The world is my country, all mankind are my brethren and to do good is my religion."

Thomas Paine

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Paulo Ricardo Fernandes Garcia pela oportunidade a que me foi dada, além de paciência, incentivo, ensinamentos e dedicação que tornaram esse trabalho possível de ser feito.

Ao Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi pelo acompanhamento, supervisão e principalmente pela paciência dada à realização do trabalho.

Aos alunos de mestrado, que mais se parecem com alunos de doutorado, Renato Ribeiro Guimarães e Thiago Petrucci pela amizade, compartilhamentos de conhecimentos teóricos e de traquejos laboratoriais.

Aos companheiros de laboratório Oscar, Vladimir e especialmente o Danilo por sua contribuição aos desenhos altamente elaborados.

Ao Dr. Breno Ferraz de Oliveira pela amizade e contribuição.

À química Keyla por sua ajuda no laboratório e humor inabalável.

À CAPES pelo suporte financeiro e ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá pela oportunidade que me foi dada.

À senhora Salete pela compreensão nos momentos difíceis, Bruno e Gustavo pelas críticas ao trabalho.

À minha família pelas mais diversas formas de apoio. Em especial meu pai, Benedito, minha mãe, Laile, minha tia, Maria de Lourdes, minha irmã, Gabriela, e meu irmão, Miguel, também à Renata, minha namorada. Pessoas que por muitas vezes tiveram que exercitar seus princípios de paciência e tolerância.

Sumário

Resumo	iv
Abstract	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	x
Introdução	1
Referências Bibliográficas - Introdução.....	3
Capítulo 1 - Cristais Líquidos: Uma Breve Discussão	4
1.1 Sólidos e Líquidos.....	5
1.2 As Origens dos Cristais Líquidos.....	7
1.3 Cristais Líquidos Termotrópicos.....	11
1.4 Cristais Líquidos Liotrópicos.....	15
Referências Bibliográficas - Capítulo 1.....	20
Capítulo 2 - Parte Teórica	22
2.1 Parâmetro de Ordem.....	22
2.2 Birrefringência.....	25
2.3 Birrefringência Induzida por Fluxo.....	30
Referências Bibliográficas - Capítulo 2.....	33
Capítulo 3 - Parte Experimental	35

3.1	Preparação de Amostras.....	35
3.1.1	Confeção sistema KL/DeOH/H ₂ O.....	36
3.1.2	Confeção sistema SDS/Na ₂ SO ₄ /H ₂ O.....	38
3.2	Microscopia Óptica de Luz Polarizada.....	40
3.3	Texturas das Fases.....	43
3.3.1	Textura da Fase Isotrópica.....	44
3.3.2	Textura das Fases L ₁ e L ₂	45
3.3.3	Textura da Fase Nemática.....	45
3.3.4	Textura da Fase Cristalina + água.....	46
3.4	Montagem Experimental.....	47
3.4.1	Aparato experimental de geometria cilíndrica.....	49
3.4.2	Transmitância de Luz em função da frequência.....	51
	Referências Bibliográficas - Capítulo 3.....	53
	Capítulo 4 - Resultados e Discussões	54
4.1	Transmitância óptica por frequência em geometria retangular.....	54
4.1.1	Sistema KL/DeOH/H ₂ O.....	54
4.1.2	Sistema SDS/Na ₂ SO ₄ /H ₂ O.....	63
4.2	Transmitância óptica por frequência em geometria cilíndrica.....	69
4.2.1	Sistema KL/DeOH/H ₂ O.....	69
4.3	Discussões.....	71
	Referências Bibliográficas - Capítulo 4.....	73

Capítulo 5 - Conclusões

Resumo

Neste trabalho é apresentado uma investigação experimental sobre a medida de transmitância óptica decorrente da indução de ordem em cristais líquidos liotrópicos por meio de perturbações com frequências definidas na fase desordenada. Ou seja, foram feitas medidas da intensidade de luz transmitidas em função da frequência. Além disso as medidas foram efetuadas em dois compostos líquido cristalino diferentes. Induziu-se ordem nas fases isotrópicas dos cristais líquidos compostos de laurato de potássio, 1-decanol e água (KL/DeOH/H₂O) e no de dodecil sulfato de sódio, sulfato de sódio e água (SDS/Na₂SO₄/H₂O). Foram feitas medidas com 7 amostras em geometria retangular e uma em, cilíndrica. Com base nos resultados das medidas pode-se constatar que esses independem da geometria e da mistura, visto que todas as amostras exibiram o efeito mecano-óptico na fase isotrópica. Em geral as amostras em geometria retangular apresentaram frequências fundamentais em torno de 2,6Hz, 4,2Hz e 12,2Hz e as sensibilidades das amostras de KL/DeOH/H₂O foram maiores próximas da temperatura da fase ordenada. Também constatou-se que a sensibilidade das amostras na fase isotrópica superior (Iso₂) foi sempre maior que na fase isotrópica inferior (Iso₁ fase reentrante).

Palavras chave: Cristais líquidos liotrópicos, indução de ordem, fases isotrópicas, birrefringência induzida, transmitância óptica.

Abstract

This paper presents an experimental investigation on the measurement of optical transmittance due to the induction of order in lyotropic liquid crystals by means of defined frequency perturbation in disordered phase. In other words, we use light transmittance as a function of frequencies. Furthermore measures were taken in two different liquid crystal compound. Order was induced in isotropic phases of an liquid crystal consisting of potassium laurate, 1-decanol and water (KL/DeOH/H₂O) and also in sodium dodecyl sulfate, sodium sulfate and water (SDS/Na₂SO₄/H₂O). Seven measures were made in rectangular geometry and one in cylindrical structure. Based on the measurement results we can conclude that regardless the geometry all samples exhibited the optic transmittance effect in the isotropic phase. Rectangular samples in general shows natural frequencies around 2,6Hz, 4,2Hz and 12,2Hz and the sensibilities of KL/DeOH/H₂O were large in temperatures far close to ordered phase. Besides that it was found that the samples sensibilities in superior isotropic phase (Iso₂) was higher than the lower isotropic (Iso₁ reentrance phase).

Keywords: Lyotropic liquid crystals, order induced, isotropic phases, induced birefringence, optic transmittance.

Lista de Figuras

- Fig.1.1 - Figura ilustrativa da relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação superficial típicos de um fluído newtoniano e não newtoniano.....5
- Fig. 1.2 - Da esquerda para a direita: diamante (sólido covalente)^[9]; estrutura cristalina do sal de cozinha (sólido iônico)^[10]; barra de ouro (sólido metálico)^[11]; iodo sólido (sólido molecular)^[12].....7
- Fig.1.3 - Estrutura amorfa do vidro de dióxido de silício em duas dimensões^[13].....7
- Fig.1.4 - Fotografias dos grandes cientistas que contribuíram para o estabelecimento da ciência dos cristais líquidos. Na fileira de cima da esquerda para direita: Richard Reinitzer^[14]; Otto Lehmann^[15]; Gustav Tammann^[16]; Van der Waals^[17]. Na fileira de baixo da esquerda para direita: Nernst^[18]; Daniel Vorländer^[19]; Max Born^[20]10
- Fig.1.5 - Ilustração da localização da fase líquido cristalina em relação às fases usuais da matéria.....11
- Fig.1.6 - Da esquerda para direita representação 3D em forma de bastão das moléculas do cristal líquido MBBA, PAA (moléculas de forma alongada) e trifenileno (molécula de formato discótica).....12
- Fig.1.7 - Ilustração das fases nemáticas: (a) nemática calamítica; (b) nemática discótica; (c) nemática biaxial; (d) nemática colestérica^[6].....13
- Fig.1.8 - Ilustração do posicionamento das moléculas da fase (a) esmética A e (b) esmética C^[6].....14
- Fig.1.9 - Ilustração do posicionamento das moléculas da fase colunar^[6].....14
- Fig.1.10 - Estrutura representativa da fase azul^[6].....15
- Fig.1.11 - Representação da fase isotrópica^[7].....15
- Fig.1.12 - Representação em forma de bastão dos componentes da mistura ternária KL/DeOH/H₂O, da esquerda para direita: laurato de potássio; 1-decanol; água.....16

Fig.1.13 - Representação da fase lamelar ^[6]	17
Fig.1.14 - Ilustração de que o empilhamento de tubos origina uma estrutura de empacotamento hexagonal.....	17
Fig.1.15 - Fase cúbica pode ser representada por uma estrutura ccc, os vértices do cubo representam a micela do cristal líquido, as arestas são somente ilustrativas ^[21]	18
Fig.2.1 - Figura ilustrativa de moléculas cilíndricas alinhadas de forma que o diretor coincide com o eixo z em uma fase nemática ^[1]	23
Fig.2.2 - Gráfico da dependência de θ da função densidade de probabilidade ^[2]	23
Fig.2.3 - Ilustração de como a velocidade de propagação da luz não é a mesma ao longo dos eixos perpendiculares de uma micela ou molécula.....	26
Fig.3.1 - Diagrama de fases ^[1] adaptado por Paulo R.G. Fernandes.....	36
Fig.3.2 - Diagrama de fases adaptado ^[2] de uma mistura composta de SDS e água.....	38
Fig. 3.3 - Microscópio de luz polarizada com a câmera digital.....	41
Fig.3.4 - Foto ilustrativa do <i>Hotstage</i> que permite o controle da temperatura da amostra, as letras A e B indicam a conexão do aparato com o banho térmico para que assim seja possível o controle da temperatura.....	42
Fig.3.5 - Textura típica da fase isotrópica, foto tirada na temperatura de 23°C da amostra 2 da tabela 3.1, foto foi ampliada 50X.....	44
Fig.3.6 - (a) textura da fase L1 em T=8,2°C; (b) textura da fase L2 em T=53°C. Ambas imagens referem-se à amostra 2 da tabela 3.1, fotos foram ampliadas em 50X e observada em capilar de 200µm.....	45
Fig.3.7 - Textura da fase nemática uniaxial discótica - não orientada - em T=23°C da amostra 4 da tabela 3.1, ampliada 50X e observada em capilar de 200µm.....	46
Fig.3.8 - Textura da fase Cristalina + água da amostra 7 da tabela 3.1 na temperatura de 10,8°C, ampliada 50X e observada em capilar de 200µm.....	47

Fig.3.9 - (a) e (b) são representações simplificadas do aparato experimental utilizado para se medir a transmitância óptica em geometria retangular e cilíndrica, respectivamente.....	48
Fig.3.10 - Ilustração do porta cubeta utilizado para dar suporte ao recipiente que contém a amostra de cristal líquido a ser analisada.....	49
Fig.3.11 - Ilustração do porta amostra cilíndrico de quartzo com 21,5mm de diâmetro e 10mm de caminho óptico. Esse recipiente possui uma tampa de teflon que não foi ilustrada.....	50
Fig.3.12 - Ilustração do aparato experimental que comporta o porto amostra de geometria cilíndrica. Em (a) é representado o suporte completo que constitui da conexão por meio de parafusos das partes 1 e 2, em (b) é mostrado a parte 2 em perfil.....	51
Fig.4.1 - Gráfico da intensidade de luz transmitida (mV) por frequência (Hz) da amostra 1 em geometria retangular.....	55
Fig.4.2 - Diagrama de fases da amostra de KL/DeOH/H ₂ O que indica a posição da amostra 1 (linha vermelha) e as temperaturas em que foram realizadas as medidas de transmitância óptica (círculos pretos).....	55
Fig.4.3 - Gráfico da intensidade de luz transmitida (mV) por frequência (Hz) em três temperaturas diferentes da amostra 2 da tabela 3.1.....	57
Fig.4.4 - Diagrama de fases que indica a posição da amostra 2 (linha vermelha) e as temperaturas em que foram efetuadas as medidas (círculos pretos).....	57
Fig.4.5 - Gráfico da intensidade por frequência medida em 5 diferentes temperaturas na amostra 3.....	59
Fig.4.6 - Aumento da parte inferior da figura 4.3 a qual não ilustra com detalhes as respostas da amostra em temperatura diferente de 46,9°C.....	59
Fig. 4.7 - Gráfico que ilustra a posição no diagrama de fases da amostra 3 (linha vermelha) e as temperaturas em que foram feitas as medidas (círculos pretos).....	60
Fig.4.8 - Ilustração do gráfico de intensidade por frequência da amostra 4 da tabela 3.1 que possui um domínio nemático entre dois isotrópicos Iso ₁ e o Iso ₂ . A transmitância óptica indicada no gráfico foi medida na fase Iso ₁	61

- Fig.4.9 - Gráfico ilustrativo da posição da amostra 4 (linha vermelha) no diagrama de fases da mistura que contém laurato de potássio e as temperaturas em que foram efetuadas as medidas (círculos pretos). É mostrado somente um círculo preto devido à proximidade das temperaturas medidas.....62
- Fig.4.10 - Gráfico da intensidade de luz transmitida em função da frequência em três temperaturas distintas referentes à amostra 5.....63
- Fig.4.11 - Figura ilustrativa da posição da amostra 5 no diagrama de fases (linha vermelha) e das temperaturas em que foram feitas as medidas (círculos pretos).....64
- Fig.4.12 - Gráfico das medidas de transmitância óptica por frequência da amostra 6 da tabela 3.1.....65
- Fig.4.13 - Ilustração da posição da amostra 6 no diagrama de fases (linha vermelha) e das temperaturas em que foram feitas as medidas experimentais.....65
- Fig.4.14 - Gráfico da transmitância óptica em função da temperatura da terceira amostra de SDS medida.....67
- Fig.4.15 - Gráfico da intensidade de transmitância óptica da amostra 7 em altas frequências 50Hz-80Hz.....67
- Fig.4.16 - Figura ilustrativa da posição da amostra 7 no diagrama de fases (linha vermelha) e das temperaturas em que foram feitas as medidas experimentais.....68
- Fig.4.17 - Gráfico da intensidade por frequência em duas temperaturas distintas da oitava amostra.....69
- Fig.4.18 - Gráfico que ilustra a posição da amostra 8 no diagrama de fases (linha vermelha) e as temperaturas em que foram efetuadas as medidas (círculos pretos).....70

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Amostras utilizadas nos experimentos - o símbolo "wt%" indica porcentagem em massa.....	40
Tabela 4.1 - Tabela indicativa das frequências que exibiram pico e suas respectivas intensidades para cada uma das temperaturas analisadas.....	56
Tabela 4.2 - Tabela indicativa, referente à amostra 2, das frequências que exibiram picos de transmissão de luz em suas respectivas temperaturas.....	58
Tabela 4.3 - Tabela indicativa das frequências que exibiram picos de transmitância na fase Iso ₁ - isotrópico reentrante.....	60
Tabela 4.4 - Tabela indicativa das frequências que exibiram picos de intensidade na fase isotrópica superior - Iso ₂	61
Tabela 4.5 - Tabela das frequências e suas respectivas intensidades referentes à amostra número 4.....	62
Tabela 4.6 - Tabela das frequências que exibiram picos de transmitância luminosa da primeira amostra de SDS.....	64
Tabela 4.7 - Tabela das ressonâncias referente a amostra 6.....	66
Tabela 4.8 - Tabela das frequências ressonantes referente a amostra 7.....	68
Tabela 4.9 - Tabela indicativa das frequências que exibiram picos de transmitância óptica nas duas temperaturas analisadas da amostra 8.....	70

Introdução

As fases líquidas cristalinas tem sido objeto de estudo desde o final do século XIX. Desde então veem atraindo a atenção de diversos cientistas, pois a dinâmica desses compostos é singular e possui grande potencial de aplicabilidade nas áreas biológicas^[1] e de tecnologia^[2]. Como consequência desse aumento dos estudos desenvolvidos muitos ramos da ciência dos cristais líquidos começaram a aparecer. Entre as diversas possibilidades de pesquisa o presente trabalho é focado no estudo experimental de transmitância óptica induzida por fluxo na fase isotrópica de cristais líquidos liotrópicos.

Os cristais líquidos liotrópicos são caracterizados por serem formados por uma mistura de moléculas anfifílicas com um solvente. As interações químicas dessas moléculas com extremidades hidrofílicas e hidrofóbicas com um solvente polar, como a água, resultam, em certas condições, em agregados micelares ou macromoléculas^[3]. A dinâmica desses agregados por serem anisométricos são ditas complexas por possuírem movimentos acoplados^[4]. Uma consequência do movimento acoplado e da anisometria micelar é a possibilidade de se induzir por fluxo a birrefringência, efeito o qual já foi bastante estudado^[5,6,7].

Neste trabalho o fluxo foi induzido por vibrações mecânicas ao porta amostra que contém o cristal líquido o qual localiza-se entre polarizadores cruzados. O fluxo induzido pela vibração induz o aparecimento de ordem momentânea na amostra^[4] que está na fase isotrópica, dessa forma a birrefringência surge como consequência desse ordenamento e a amostra comporta-se como um terceiro polarizador intermediário posto entre os dois cruzados. Portanto o que se mediu foi a intensidade de luz transmitida através dos polarizadores cruzados e da amostra em função da frequência de vibração em algumas temperaturas distintas.

A motivação inicial para esse estudo de indução de ordem era de se comparar o efeito da geometria do porta amostra nessa transmissão de luz. Ou seja, estando a amostra contida em um recipiente, o objetivo inicial era de se observar as diferenças de transmitância entre um recipiente com geometria retangular com outro

de geometria cilíndrica. No entanto, foi possível realizar somente uma medida nessa última geometria o que torna o resultado oriundo dessa, somente um indicativo.

Visto isso, o trabalho além de mostrar esse indicativo da influência da geometria cilíndrica também compara as transmitâncias ópticas entre dois tipos de cristais líquidos em geometria retangular, quais sejam, o cristal líquido composto de laurato de potássio, 1-decanol e água e o outro composto de dodecil sulfato de sódio, sulfato de sódio e água.

A fim de se fazer entender esse trabalho foi dividido em cinco capítulos. O primeiro capítulo trata dos conceitos preliminares e mais abrangentes sobre os cristais líquidos. Primeiramente é citado os aspectos gerais sobre sólidos e líquidos e onde se situa a fase líquida cristalina. Logo depois é descrita de forma breve o começo da história dos cristais líquidos e em seguida é descrita as principais fases dos cristais líquidos termotrópicos e liotrópicos.

O segundo capítulo aborda os conceitos básicos sobre os cristais líquidos relevantes à esse trabalho. A primeira seção desenvolve os argumentos que levam à definição de parâmetro de ordem. Na sequência há a abordagem da birrefringência que ocorre nesses compostos e por fim há uma discussão da história dos estudos sobre indução de ordem em cristais líquidos.

No terceiro capítulo é descrito a parte experimental do trabalho. A qual abrange a confecção das amostras, a técnica experimental para verificação das fases líquido cristalinas e a montagem experimental.

Os resultados das medidas de transmitância óptica das diversas amostras são mostrados no quarto capítulo juntamente com tabelas que indicam em quais frequências houve picos de transmitância óptica. As conclusões sobre esses resultados e demais comentários são deixados para o quinto capítulo.

Referências Bibliográficas

Introdução

Artigos

[1] G. H. Brown e J. J. Wolken, *Liquid Crystals and Biological Structures*, Academic Press, New York 1979.

[2] F. B. Rosevear. J. Soc. Cosmetic Chem. 19, 581 1968.

[3] Y. Galerne e J. P. Marcerou, *Temperature Behavior of the Order-Parameter Invariants in the Uniaxial and Biaxial Nematic Phases of a Lyotropic Liquid Crystal*, Physical Review Letters, Vol.51 , N23 1983.

[4] P. R. G. Fernandes e A. M. Figueiredo Neto, *Flow-induced birefringence in a lyotropic liquid crystal in the isotropic phase: An order diffusion approach*, Physical Review E, Vol.56, N5 1997.

[5] W. Philippoff, *Flow Birefringence and Stress*, Journal of Applied Physics, Vol.27, N9 1956.

[6] P. Pieranski e E. Guyon, *Two Shear-Flow Regimes in Nematic p-n Hexyloxybenzylidene-p'-aminobenzonitrile*, Physical Review Letters, Vol.32, N17 1974.

[7] E. Guyon e P. Pieranski, *Poiseuille Flow in Stabilities in Nematics*, Journal de Physique, Vol.36, supplement N3, 1975.

Capítulo 1

Cristais Líquidos: Breve Discussão

Dentre as quatro forças fundamentais da natureza somente a força gravitacional e eletromagnética são notadas no cotidiano humano. No entanto sabe-se que a força gravitacional é muito mais intensa à nível macroscópico – regendo a dinâmica de planetas e galáxias – enquanto que a outra predomina no nível microscópico (molecular). A existência da força eletromagnética acarreta a simples consequência de que as moléculas se atraem e repelem. É a partir desse fato que há as inúmeras formas de matéria – rios, gelo, ar, metais, cristais líquidos, etc^[1].

Como agregados moleculares ou atômicos podem ser encontrados em diversas fases na natureza há a necessidade de reconhecê-los, os mais genéricos são os estados sólido, líquido e gasoso. Além desses há várias outras formas da matéria se compor macroscopicamente, somente à parte que cabe à física da matéria condensada estão as fases superfluida, condensado de Bose-Einstein, líquido-cristalina, supercondutora, ferromagnética e antiferromagnética.

O estado da matéria mais simples é o gás. Com boa aproximação os gases reais podem ser tratados como ideais – sem interações entre seus constituintes – governados pela total desordem, ou seja, maximização da entropia. Pode-se entender muito de suas propriedades sabendo de poucas variáveis – como pressão e temperatura. Portanto, qual a razão que torna o estado gasoso o mais simples? A simplicidade é oriunda da baixa, muitas vezes desprezível, interação intermolecular. As interações intermoleculares tornam a dinâmica dos agregados condensados mais complexa de se entender, pois há uma relação complicada entre as atrações e repulsões intermoleculares. No entanto todas elas são de origem eletromagnética, as quais algumas são: forças entre dipolos permanentes; dipolo permanente e um dipolo induzido, entre dois dipolos instantaneamente induzidos e ligações hidrogênio^[1].

1.1 Sólidos e Líquidos^[1,2,3,4]

A diferença entre sólidos e líquidos é intuitiva e a maioria das pessoas não erraria em distingui-los ao vê-los. No entanto é necessária uma abordagem mais formal desses dois estados da matéria do ponto de vista da engenharia e da física.

Um corpo rígido – sólido – é caracterizado por ocupar um volume e possuir uma forma bem definida, que só se alteram devido à aplicação de forças externas. Por outro lado, o líquido tem volume bem definido mas não possui uma forma fixa, pois ela se ajusta às superfícies de contato.

A compreensão da diferença fundamental entre líquido e sólido é justamente o entendimento dessa resposta em relação a forças externas. Conseqüentemente se torna necessário a compreensão dos tipos de forças que atuam no meio material. Esses tipos de forças é em relação a sua direção, ao elemento de volume analisado e não quanto à natureza das ligações intermoleculares^[2].

Há dois tipos de forças a se considerar agindo sobre um elemento de volume do líquido – a força tangencial e a normal – porém ao se tratar líquidos é comum analisar as tensões, ou seja, força pela área. Do ponto de vista da engenharia e mecânica dos fluídos^[3] o líquido (essa explicação é ainda mais geral e abrange os também os gases) é um fluído que se deforma continuamente sobre a aplicação de qualquer intensidade de tensão de cisalhamento, não importa quão pequena ela seja – os líquidos que não apresentam essa proporcionalidade são chamados de líquidos não newtonianos, como o coloide de água com maisena, piche, etc.



Fig.1.1 - Figura ilustrativa da relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação superficial típicos de um fluído newtoniano e não newtoniano.

A configuração das moléculas em um líquido assemelha-se mais a uma mistura randômica as quais possuem ordem de curto alcance. A energia cinética das moléculas é suficiente para vencer a estaticidade que as forças intermoleculares provocariam e, apesar disso, não possuem energia suficiente para se separarem a fim de tornarem-se livres como as moléculas de um gás.

Existem algumas propriedades^[4] que são independentes da forma do condensado (líquido ou sólido), são elas:

- 1- As vibrações das ligações atômicas estão entre 10^{13} e 10^{14} Hz;
- 2- Distância típica entre os átomos são da ordem de 1Å ;
- 3- Os volumes molares são da mesma ordem de magnitude;
- 4- As energias de interação que estabilizam a ordem local está entre $0,1\text{eV}$ – 10eV por constituinte;
- 5- A ordem de magnitude para fusão é tipicamente de 1eV .

As estruturas sólidas são formadas quando as vibrações moleculares do líquido não são suficientes para ganharem das forças intermoleculares, assim dessa forma essas atrações mantêm juntos os átomos, íons ou moléculas em um arranjo que tende para a estabilidade. As propriedades macroscópicas dos sólidos – como dureza, cor, brilho e maleabilidade – são decorrentes da natureza das ligações intermoleculares, do formato molecular e da forma como esses constituintes se agregam. Portanto para se entender a estrutura sólida e suas propriedades é necessária uma abordagem a nível molecular e atômica dos constituintes.

Técnicas de difração (raios-X, nêutrons, elétrons, etc.) têm sido utilizadas para se determinar a configuração atômica da matéria, que por meio de medidas da função distribuição radial determina-se a densidade de matéria ao redor do átomo.

Existem basicamente dois tipos de sólidos, o sólido cristalino e o amorfo. Um sólido cristalino compõe-se de constituintes arranjados de forma ordenada por todo o cristal, ou seja, possuem ordem de longo alcance e escolhida uma pequena parte do cristal – célula unitária – é possível desenhar todo o sólido.

Há quatro tipos de sólidos cristalinos^[1]:

Sólido covalente – formado por átomos que se ligam por ligações covalentes por todo o cristal;

Sólido iônico – constituído por cátions e ânions;

Sólido metálico – formado por cátions envoltos por um mar de elétrons;

Sólido molecular – formado por moléculas discretas mantidas por forças intermoleculares.



Fig. 1.2 - Da esquerda para a direita: diamante (sólido covalente)^[9]; estrutura cristalina do sal de cozinha (sólido iônico)^[10]; barra de ouro (sólido metálico)^[11]; iodo sólido (sólido molecular)^[12].

Por outro lado o sólido amorfo não apresenta nenhum tipo de ordem de longo alcance e sua configuração é semelhante à de um líquido congelado no tempo, na figura 1.3 está a representação do arranjo em duas dimensões de uma estrutura sólida amorfa do vidro SiO_2 :

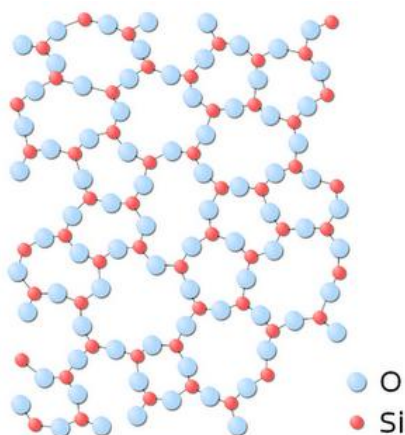


Fig.1.3 - Estrutura amorfa do vidro de dióxido de silício em duas dimensões^[13].

1.2 As Origens dos Cristais Líquidos^[5]

Os sistemas constituídos por moléculas anisotrópicas podem apresentar a combinação de dois tipos de ordenamento: o translacional e orientacional. A ordem translacional consiste basicamente em um arranjo bem definido dos centros de massa de cada molécula, enquanto que a ordem orientacional é quando os eixos dos

entes apresentam uma direção preferencial na matéria. Esses compostos tendem a apresentar, em uma determinada faixa de temperatura ou concentração de seus constituintes, mesofases – fases intermediárias entre sólido cristalinos e líquido isotrópicos – por exemplo, o plástico cristalino apresenta uma ordem posicional enquanto que os cristais líquidos além desse tipo de ordem também podem apresentar ordem orientacional, ou seja, suas micelas ou moléculas possuem, na média, seus eixos maiores paralelos à uma certa direção no espaço.

Apesar dessa mesofase entre o sólido e o líquido ser uma propriedade básica dessas substâncias anisotrópicas a sua observação somente ocorreu em 1850, pelo químico Heintz, ao observar que a gordura natural, estearina, não apresentava uma transição usual sólido-líquido. Relevantes contribuições começaram a aparecer em 1888 quando o botânico Friedrich Richard Reinitzer analisou o composto de éster-ácido benzóico do colesterol ou benzoato de colesterilo. O cientista notou que entre as fases sólida e líquida o composto apresentou-se transparente e opaco com uma transição não usual de sólido pra líquido: em 145,5°C houve a fusão, no entanto até 178,5°C o composto apresentou-se turvo e transparente em determinada faixa de temperatura.

Reinitzer considerado bioquímico por alguns historiadores não conseguiu atacar o problema sob as luz da física, conseqüentemente procurou ajuda do doutor Otto Lehmann, cristalógrafo na Escola Politécnica de Aachen. As trocas de informações entre os dois cientistas se deram por correspondências que duraram por aproximadamente 4 meses, entre dezembro de 1887 e abril de 1888. Restando ainda muito a esclarecer sobre essa nova fase da matéria o botânico tinha o suficiente para uma primeira publicação. Portanto apresentou seus resultados em 3 de maio de 1888 num encontro da Sociedade de Química de Viena com o devido reconhecimento das contribuições de Lehmann. Em seguida publicou o artigo intitulado “Contribuições para o Estudo do Colesterol” (Beiträge zur Kenntnis des Cholesterius) na revista científica de química de Viena chamada Monatshefte für Chemie em 1888.

Nas correspondências com Reinitzer, Lehmann já havia citado a observação de cristalitos na fase turva do colesterol analisado, e logo depois observou o fenômeno da birrefringência. Observações que intrigariam qualquer cientista, até dos dias de hoje, então a fim de sintetizar de uma forma máxima os conhecimentos ad-

quiridos até ali Lehmann em 1900 resolveu chamá-la de cristais líquidos (flüssige kristalle).

O clima intelectual da época em que se descobria o cristal líquido era incapaz de aceitar a idéia e, mesmo os dados, de que uma substância possui mais que um ponto de fusão e, além disso, mantêm características de sólidos e líquidos simultaneamente. De 1890 até 1905 os químico-físicos Gustav Tammann (1861-1938) e Quincke mostraram que era mais simples (e ortodoxa) a explicação que os fenômenos observados por Lehmann era causado por impurezas na amostra. Isso explicaria o fenômeno de fusão múltipla, já a birrefringência veio da concepção de que na verdade os chamados cristais líquidos eram na verdade colóides. Pois o colóide é constituído de componentes sólidos que ocasionariam a birrefringência.

Outra possível explicação que em vez de ser um cristal líquido ou um colóide o sistema era na verdade uma emulsão – uma suspensão de gotículas de um líquido em outro. Essa idéia era defendida por Tammann e nada menos que Walther Nernst (1864-1941) o qual viria a ganhar o prêmio Nobel em 1916 pela elaboração da terceira lei da termodinâmica.

Em razão dessas interpretações e ataques científicos, Lehmann e mais notadamente o químico-físico Rudolf Schenck (1870-1965) realizaram experiências mais delicadas as quais vieram por demonstrar que os cristais líquidos utilizados eram materiais com alto grau de pureza e, além disso, as características da fluidez e da birrefringência eram diferentes das apresentadas por colóides.

É importante citar que Tammann foi um atroz debatedor das conclusões de Lehmann sobre os cristais líquidos. Os cientistas trocaram amargas correspondências nas páginas do Annalen der Physik e também houve uma discussão calorosa após o seminário de Lehmann no encontro da Sociedade Alemã de Química (Bun-sengesellschaft) em 3 de junho de 1905. Evento que acabou por acabar com as idéias contrárias a existência dos cristais líquidos.

A partir de então começaram mesmo que lentamente aparecer grupos de pesquisas pelo mundo a fim de investigarem os cristais líquidos. No final do século XIX e começo do XX era na Alemanha que se concentrava as pesquisas das origens microscópicas da fase líquido cristalina. Nesse período Daniel Vorländer (1867-

1941) desempenhou o papel de químico sintetizador de dezenas de substâncias líquido cristalinas na Universidade de Halle (Alemanha) publicou artigos de peso, como o intitulado “Das Substâncias Fluido-Cristalinas” publicado na revista alemã de maior prospecto “Notícias da Sociedade Alemã de Química” (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft), em 1906, e também um ótimo livro “Substâncias cristalinas líquidas” (Kristallinisch-flüssige Substanzen) em 1908.

Até então a abordagem teórica dos cristais líquidos ainda não tinha sido atacada de maneira vigorosa ou não mostrava sinais de estar sendo, até que Emil Bose (1871-1911) a abordou de 1907 a 1909. Seus estudos levaram a publicação de 3 artigos. Em seu último artigo Bose faz convergir as duas teorias estatísticas existentes até então que poderiam ser aplicadas aos cristais líquidos, as quais são a teoria de transição de fases proposta por Van der Waals e a teoria do ferromagnetismo de Curie-Weiss. No entanto, a junção das duas teorias aos cristais líquidos não se mostrou vindoura.

Um avanço considerável somente ocorreu quando o físico Max Born (1882-1970), professor catedrático de física teórica em Göttingen deu atenção ao problema. Born modificou a teoria de Weiss do magnetismo para os sistemas de cristais líquidos.



Fig.1.4 - Fotografias dos grandes cientistas que contribuíram para o estabelecimento da ciência dos cristais líquidos. Na fileira de cima da esquerda para direita: Richard Reinitzer^[14]; Otto Lehmann^[15]; Gustav Tammann^[16]; Van der Waals^[17]. Na fileira de baixo da esquerda para direita: Nernst^[18]; Daniel Vorländer^[19]; Max Born^[20].

Nas décadas posteriores mais estudos foram desenvolvidos, no entanto foi somente em 1964 que houve uma aplicação tecnológica aos cristais líquidos. Neste ano o engenheiro elétrico americano George H. Heilmeyer descobriu uma série de efeitos eletro-ópticos que essas mesofases exibem, o que levou à criação dos mostradores de cristais líquidos.

Atualmente, os cristais líquidos são divididos em três classes: termotrópicos; liotrópicos; barotrópicos. No presente capítulo será descrito as principais propriedades e fases dos termotrópicos e liotrópicos. Apesar das separações em classes todo cristal líquido esta situado entre a fase sólida e líquida da matéria como pode ser observado na figura 1.5.

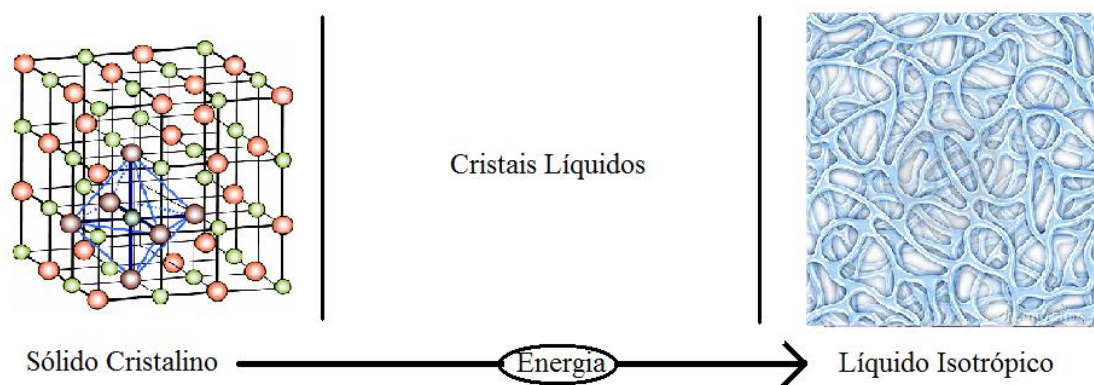


Fig.1.5 - Ilustração da localização da fase líquido cristalina em relação às fases usuais da matéria.

Portanto, de uma forma simples, o cristal líquido apresenta a característica de se deformar seja qual for a intensidade da tensão de cisalhamento aplicada sobre ele (característica dos fluídos) e apresenta algum tipo de ordenamento, seja posicional ou orientacional de suas moléculas (característica de sólidos cristalinos).

1.3 Cristais Líquidos Termotrópicos

Na literatura científica, em se tratando de cristais líquidos, predominam-se trabalhos que investigam as propriedades e aplicações dos cristais líquidos termotrópicos (CLT). Essas substâncias são, geralmente, constituídas de um único componente sendo este uma molécula orgânica grande (geralmente com mais de 17

carbonos) e anisotrópica, ou seja, esses cristais líquidos formam uma solução pura. Além disso, são caracterizados por só a temperatura ser a responsável pela transição entre uma fase e outra.

As moléculas que constituem o CLT podem ser de várias formas como, por exemplo: cilíndrica, discótica, banana, etc. Na figura 1.6 mostramos algumas moléculas típicas desse cristal líquido

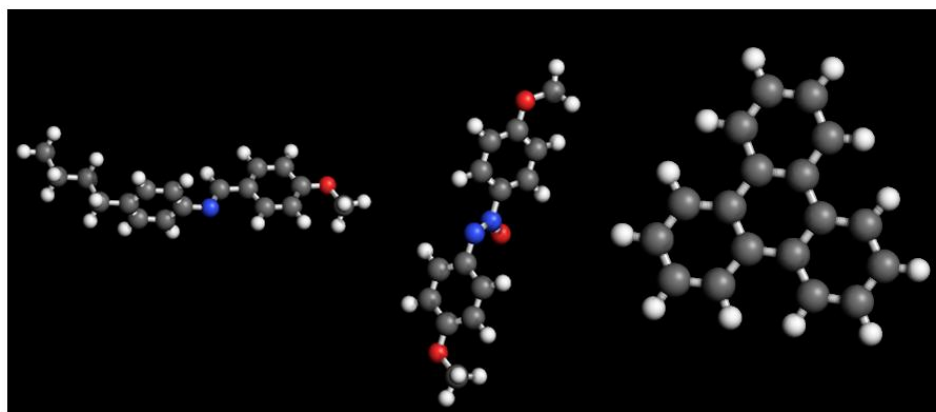


Fig.1.6 - Da esquerda para direita representação 3D em forma de bastão das moléculas do cristal líquido MBBA, PAA (moléculas de forma alongada) e trifenileno (molécula de formato discótica).

Essas moléculas podem se orientar e possuir certa simetria ou correlação translacional que define as fases do CLT. Existem basicamente quatro mesofases em que esses cristais líquidos podem ser encontrados, são elas a nemática, esméctica, colunar, fases azuis e isotrópica.

Nemática – As três principais mesofases nemáticas são: uniaxial, biaxial e quiral.

A fase nemática uniaxial, conhecida pela designação **N**, é caracterizada por possuir um único eixo óptico, ou seja, uma única direção privilegiada. Nessa fase as moléculas não apresentam ordem de longo alcance e, além disso, possuem a disposição dos centros de massa e a fluidez semelhante a um líquido. Se as moléculas constituintes do cristal líquido forem alongadas elas constituem a fase nemática calamítica e, o alinhamento médio dessas moléculas define um vetor **n** o qual aponta

na direção do eixo óptico e, assim é chamado de *diretor*. Por outro lado no caso das moléculas em formato de disco o alinhamento médio dos vetores perpendiculares ao plano dos discos define o *diretor* \mathbf{n} dessa forma tem-se a fase nemática discótica. Uma consequência trivial das definições quanto ao diretor é que a orientação \mathbf{n} é equivalente a $-\mathbf{n}$ ^[4].

A fase nemática biaxial é caracterizada por possuir duas direções preferenciais, um direção paralela ao diretor e outra perpendicular a essa. Essa fase biaxial é conhecida como N_B e é rara de ser encontrada nos cristais líquidos, ela foi observada somente em 2004 nos CLTs.

Por fim, a fase nemática quiral ou colestérica – N^* – é constituída de moléculas que possuem um carbono quiral. Esse carbono induz uma orientação média do diretor em planos da amostra do cristal líquido de forma que em planos consecutivos o diretor vai discretamente mudando de direção, o que faz essa fase apresentar um *twist* – uma torção.

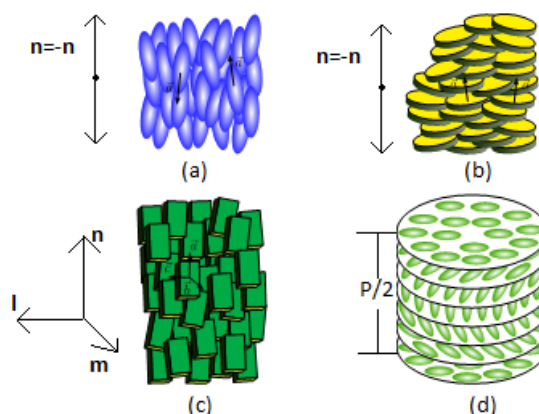


Fig.1.7 - Ilustração das fases nemáticas: (a) nemática calamítica; (b) nemática discótica; (c) nemática biaxial; (d) nemática colestérica^[6].

Fase Esmética – A fase esmética é caracterizada por suas moléculas serem arranjadas em camadas, as quais são separadas por uma distância bem definida. Em comparação com a fase nemática a, esmética possui um maior ordenamento e para um dado cristal líquido essa fase costuma aparecer em uma temperatura inferior à fase nemática.

Há inúmeras fases esméticas por essa razão aqui será tratado somente as três principais e de modo superficial.

Esmética A – Possui uma configuração estrutural que apresenta um único eixo óptico, o qual é perpendicular às camadas. Essa fase também é caracterizada por possuir uma distância entre camadas que varia entre uma e duas vezes o tamanho de uma molécula, além disso, os centros de massa em cada camada não possuem um ordenamento de longo alcance, ou seja, é como se aí houvesse um líquido bidimensional.

Esmética C – Essa fase também apresenta a característica de um líquido bidimensional, no entanto, as moléculas estão inclinadas em relação à normal das camadas o que acarreta uma anisotropia dos tensores dielétricos e magnéticos e como consequência tem-se que essa apresenta biaxialidade.

*Esmética C** - Assim como as outras fases essa também exibe a característica de um líquido bidimensional para cada camada, além de ser uniaxial como a esmética A. A diferença, que também, é o que caracteriza essa fase, em relação às outras duas é que ela é constituída por moléculas quirais.

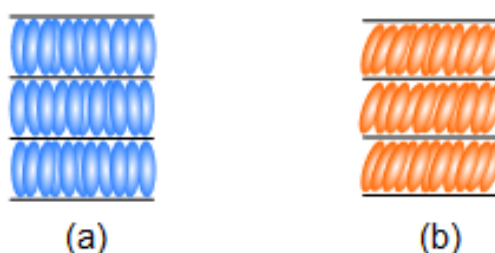


Fig.1.8 - Ilustração do posicionamento das moléculas da fase (a) esmética A e (b) esmética C^[6].

Fase Colunar – As fases colunares exibem ordem de longo alcance em 2D e simetrias translacionais. Nessas fases as moléculas costumam ficar empilhadas umas sobre as outras, no entanto, sem uma distância fixa entre elas, ou seja, possuem uma desordem ao longo de um eixo, como pode ser percebido pela figura 1.9.



Fig.1.9 - Ilustração do posicionamento das moléculas da fase colunar^[6].

Fase Azul – Trata-se de uma fase tridimensional composta por moléculas quirais que se arranjam de uma forma não homogênea. Essas moléculas tendem a girar em torno de um eixo, o eixo diretor, o que minimiza a energia e ocasiona a rotação de moléculas que formam outros dois cilindros, como pode ser observado na figura 1.10.



Fig.1.10 - Estrutura representativa da fase azul^[6].

Isotrópica – Essa fase é caracterizada pela desordem total, ou seja, nenhuma ordem orientacional ou translacional existe, a figura 1.11 ilustra esse fato:



Fig.1.11 - Representação da fase isotrópica^[7].

1.4 Cristais Líquidos Liotrópicos

Os cristais líquidos liotrópicos – CLLs – se distinguem dos CLTs por serem constituído por uma mistura, ou seja, não são uma solução pura e por não depender somente da temperatura para transitar de fase. Os constituintes básicos de um CLL são um solvente, que geralmente é a água, um soluto e um surfactante. As mudanças de fase podem ocorrer devido a variações de concentrações de seus constituintes, mudanças de pressão e temperatura^[8].

O soluto é constituído de moléculas anfifílicas, ou seja, que possuem uma parte polar e outra apolar. Um exemplo de uma molécula típica com essa natureza

de dupla afinidade é a do sal laurato de potássio o qual será o soluto dos cristais líquidos usados nesse trabalho. A figura 1.12 ilustra as estruturas dos três componentes que misturados adequadamente constituem o cristal líquido de laurato de potássio (238,41g/mol), 1-decanol (158,28g/mol) e água (18,01g/mol) - simplificada-mente escrito como: KL/DeOH/H₂O.

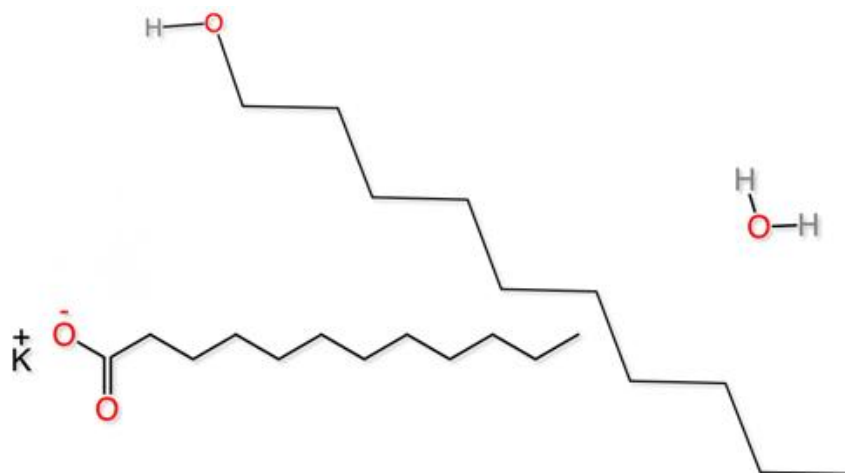


Fig.1.12 - Representação em forma de bastão dos componentes da mistura ternária KL/DeOH/H₂O, da esquerda para direita: laurato de potássio; 1-decanol; água.

Misturados apropriadamente esses compostos anfifílicos com o solvente (água) e um surfactante essas moléculas tendem a formar aglomerados ou micelas a partir de uma concentração crítica. Essas micelas formam-se a fim de tornar a solução estável uma vez que as partes hidrofóbicas das moléculas de soluto não se estabilizam com a água, desse modo a forma da molécula formada isola as partes hidrofóbicas do contato com o solvente polar.

Da mesma forma que uma molécula do CLT é a sua unidade básica nos CLLs; é a micela. Nesses cristais líquidos em geral a forma micelar acaba por definir a fase em que se encontra o CLL: nemática, lamelar, hexagonal, cúbica ou isotrópica.

Nemática – A diferença entre as fases nemáticas dos CLLs em relação aos CLTs é sua unidade básica que naquele são as micelas como já foi mencionado. Caso essas micelas tenham formato cilíndrico, a solução encontrar-se-á na fase nemática calamítica, por outro lado, se elas tiverem o formato de disco a solução estará no

fase nemática discótica. Além disso há a fase nemática biaxial que é formada por moléculas com formas de paralelepípedo e a nemática colestérica que constitui-se da mistura de moléculas quirais à solução do CLL.

Lamelar – Nessa fase as moléculas do soluto do CLL não se arranjam formando uma micela mas sim, formando camadas e, de tal forma que em cada camada as partes hidrofóbicas não ficam em contato direto com a água e sim as partes hidrofílicas, como pode ser observado pela figura 1.13:

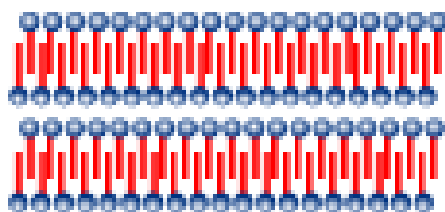


Fig.1.13 - Representação da fase lamelar^[6].

Hexagonal – Essa fase constitui-se de moléculas que se aglomeram em longos cilindros que se configuram como canos empilhados, como pode ser observado pela figura 1.14 onde também se observa que a distribuição do empacotamento forma uma rede hexagonal.

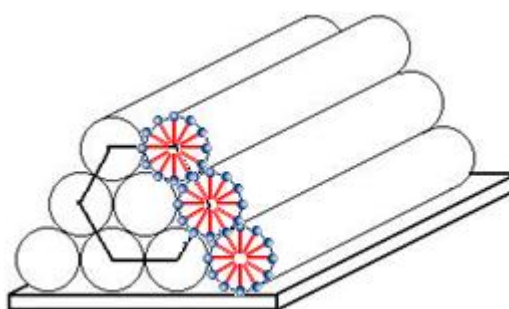


Fig.1.14 - Ilustração de que o empilhamento de tubos origina uma estrutura de empacotamento hexagonal.

Cúbica – Essa fase é caracterizada por se constituir de micelas esféricas que se arranjam formando uma unidade cúbica de corpo centrado (ccc) que possuem ordem de curto alcance.

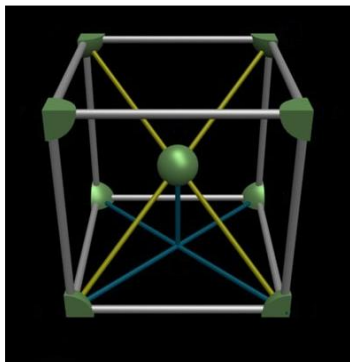


Fig.1.15 - Fase cúbica pode ser representada por uma estrutura ccc, os vértices do cubo representam a micela do cristal líquido, as arestas são somente ilustrativas^[21].

Isotrópica – As micelas que constituem o CLL não exibem nenhum tipo de ordem, nessa fase o composto exibe entropia máxima.

Apesar da existência de um grande número de fases líquido cristalinas muitas das quais possuem estruturas complexas de se visualizar (fases azuis) e outras difíceis de serem observadas no laboratório, nossa atenção se focará na fase Isotrópica dos CLLs. Em especial na indução de ordem nessa fase totalmente desordenada por vibração mecânica.

A ordem gerada no meio isotrópico do CLL é detectada por meios ópticos. Ao se colocar uma amostra desse cristal líquido na fase desordenada entre polarizadores cruzados e ao submetê-la a vibrações mecânicas é observada a transmissão de luz através desses polarizadores. Tal fenômeno é possível pela característica birrefringente das fases ordenadas dos cristais líquidos, ou seja, a amostra do cristal líquido entre os polarizadores comporta-se como um terceiro polarizador inclinado com um ângulo intermediário entre os outros dois.

No próximo capítulo é apresentado os fundamentos teóricos básicos sobre parâmetro de ordem, birrefringência de forma geral e em seguida, mais especificamente, sua abordagem para os cristais líquidos. Nessa última parte há uma discussão sobre alguns dos primeiros trabalhos envolvendo a birrefringência assim como os trabalhos mais recentes relevantes à presente pesquisa.

No terceiro capítulo, há a descrição do procedimento experimental do preparo de amostras e técnicas experimentais utilizadas para obter as intensidades da luz transmitida em função da geometria e temperatura de cinco amostras. Os dados ob-

tidos através desse método experimental são então mostrados juntamente com as discussões no quarto capítulo. Por fim, o quinto capítulo aborda as conclusões sobre o trabalho.

Referências Bibliográficas

Capítulo 1

Livros

[1] Atkins, Peter, *Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente*, 3ªed., Bookman, Porto Alegre, 2006 - cap.5.

[2] Nussenzveig, *Curso de Física básica*, vol.2, 4ªed, Edgard Blucher -São Paulo, 2002 - cap1.

[3] Fox, Robert W., *Introdução à Mecânica dos Fluídos*, 6ªed, LTC - Rio de Janeiro, 2006 - cap.2.

[4] Kleman, Maurice, *Soft matter physics: an introduction*, Springer, Verlag New York, 2003 - cap.1 e cap.2.

[5] Sluckin, Tim, *Fluídos Fora da Lei - A história dos cristais líquidos: de curiosidade a tecnologia*, IST PRESS, Lisboa, 2006 - cap.2.

Dissertações e Teses

[6] B.F. de Oliveira, *Estudos numéricos da formação e dinâmica de defeitos topológicos em cristais líquidos nemáticos*, Tese de Doutorado, UFPB, João Pessoa, 2012.

[7] E.L. Duarte, *Estudo de Fases Termotrópicas por Microscopia Óptica, Medidas de Densidade, Entálpicas e Espalhamento de Raios X*, Dissertação de Mestrado, I-FUSP/USP, São Paulo, 2000.

[8] P.A. Santoro, *Medidas de Índice de Refração em uma Fase Nemática Calamítica*, Dissertação de Mestrado, DFI/UEM, Maringá, 2002.

Páginas da internet

[9] Explicatorium. Os sólidos covalentes. Disponível em: http://www.explicatorium.com/quimica/Estrutura_solidos_covalentes.php. Acesso em 21/05/2012.

[10] University of Minnesota. Characterization Facility. Disponível em: http://www.charfac.umn.edu/gallery/nacl_1.html. Acesso em 5/05/2012.

- [11] Costa, Diego. Blog Processos Químicos. Disponível em: http://blog.uniararas.br/processos_quimicos/?p=34. Acesso em 21/05/2012.
- [12] Santiago, Emerson. Infoescola: Iodo. Disponível em: <http://www.infoescola.com/elementos-quimicos/iodo/>. Acesso em 21/05/2012.
- [13] Comunidade de Madrid. Tecnologia Industrial: problemas e questões. Disponível em: <http://tecnologiasselectividad.blogspot.com.br/2009/08/estado-solido-solido-amorfo-y-solido.html>. Acesso em 12/05/2012.
- [14] Wikipedia, a enciclopédia livre. Richard Reinitzer. Disponível em: http://en.wikipedia.org/wiki/Friedrich_Reinitzer. Acesso em 09/05/2012.
- [15] Karlsruher Institut für Technologie. Otto Lehmann. <http://www.etit.kit.edu/1072.php>. Acesso em 11/06/2012.
- [16] Wikipedia, a enciclopédia livre. Gustav Tammann. Disponível em: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Voit_221_Gustav_Tammann.jpg. Acesso em 11/06/2012.
- [17] The John Benneth Journal. 2010 turning point for homeopathy. Disponível em: <http://johnbenneth.wordpress.com/tag/pulsatilla/>. Acesso em 11/06/2012.
- [18] Wikipedia, a enciclopédia livre. Walther Nernst. Disponível em: http://en.wikipedia.org/wiki/Walther_Nernst. Acesso em 11/06/2012.
- [19] Studenten für Halle e.V. Disponível em: <http://www.projekt2020.uni-halle.de/index.php?id=37>. Acesso em 11/06/2012.
- [20] QOTD.ORG. Max Born, 1882-1970. Disponível em: <http://www.qotd.org/search/search.html?aid=4827>. Acesso em 11/06/2012.
- [21] Baptista, Manoel. Empacotamento cúbico de corpo centrado. Disponível em: <http://www.quimica3d.com/animations/bcc/br.php>. Acesso em 01/05/2012.

Capítulo 2

Parte Teórica

Este capítulo trata de forma breve de dois fundamentos básicos dos cristais líquidos, qual seja, o parâmetros de ordem e a birrefringência e por fim serão citados alguns trabalhos relevantes à pesquisa aqui desenvolvida.

A seção 2.1 ilustra as linhas de raciocínio que levam à representação quantitativa do parâmetro de ordem dos cristais líquidos uniaxiais além de uma pequena discussão sobre os parâmetros de ordem biaxial e a representação geral de um parâmetro de ordem. A seção 2.2 desenvolve os conceitos sobre birrefringência.

2.1 Parâmetro de Ordem

A fase isotrópica do cristal líquido é caracterizada por possuir nenhum tipo de ordenamento, dessa forma, diz-se que essa fase possui o mais alto grau de simetria. Por outro lado a fase nemática possui um tipo de ordenamento, sendo assim, ela possui menos simetria que a fase desordenada. Levando em consideração somente essas duas fases do cristal líquido já sabemos que qualquer que seja o parâmetro de ordem ele deverá ser nulo para a fase isotrópica e não nulo para as fases ordenadas.

Para simplificar os raciocínios vamos chegar a uma expressão para o parâmetro de ordem saindo de um sistema nemático uniaxial composto de moléculas perfeitamente cilíndricas. Então, considere um sistema líquido cristalino na fase nemática composto por micelas cilíndricas que possuem orientação espacial definida pelo vetor \vec{a} . Por simplicidade consideraremos o vetor \vec{n} , o diretor da fase nemática, paralelo ao eixo z das coordenadas cartesianas do referencial do laboratório. Esse esquema pode ser observado na figura 2.1.

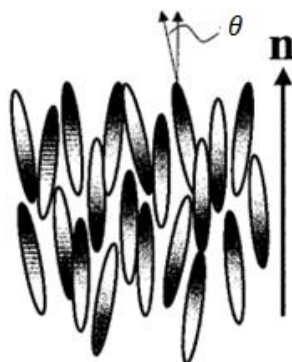


Fig.2.1 - Figura ilustrativa de moléculas cilíndricas alinhadas de forma que o diretor coincide com o eixo z em uma fase nemática^[1].

Portanto a média das orientações das moléculas devem estar paralela ou também antiparalela ao vetor diretor. Então deve existir uma função densidade de probabilidade $f(\theta, \varphi)$ (θ representa o ângulo polar e φ o ângulo azimutal, ambos referentes às coordenadas esféricas) que multiplicada pelo diferencial de ângulo sólido $d\Omega$, dá a probabilidade de se encontrar a molécula com seu vetor \vec{a} compreendido nesse ângulo sólido.

A função densidade de probabilidade não depende do ângulo φ , pois a função deve ter simetria cilíndrica ao redor do diretor, ou seja, o eixo z. Dessa forma a função tem somente dependência em relação a θ , e, satisfaz a propriedade de $f(\theta) = f(\theta + \pi)$. Além disso a função deve apresentar um mínimo de probabilidade para uma orientação molecular de $\theta = \pi/2$. Ou seja, graficamente a função deve exibir a forma apresentada na figura 2.2.

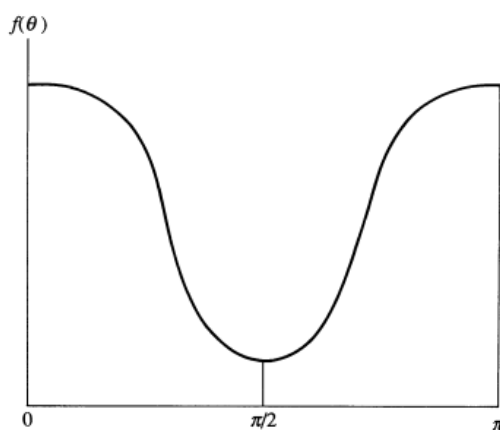


Fig.2.2 - Gráfico da dependência de θ da função densidade de probabilidade^[2].

No entanto é interessante ter-se um valor numérico para qualquer parâmetro de ordem e não uma função, dessa forma somos levados à ideia de média. Ao se testar a média de $P_1(\vec{a} \cdot \vec{n}) = \langle \vec{a} \cdot \vec{n} \rangle$ chega-se ao resultado nulo, ou seja, um dipolo não exhibe média. O primeiro polinômio de Legendre a não exibir resultado trivial é o polinômio de grau 2, dessa forma temos que:

$$S = \langle P_2(\vec{a} \cdot \vec{n}) \rangle = \int f(\theta) \frac{1}{2} (3\cos^2(\theta) - 1) d\Omega = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2(\theta) - 1 \rangle \quad (1)$$

Resultado que satisfaz as considerações levantadas anteriormente Para $\theta = \pi$ ou $\theta = 0$ o parâmetro de ordem numérico S é igual a 1. O valor de $S = 0$, que representa a fase isotrópica, vem do resultado da média espacial sobre o $\cos^2\theta$ da expressão (1), pois nessa fase não há nenhum ângulo preferencial de orientação. Agora para $\theta = \pi/2$ temos $S = -1/2$, representa uma configuração planar.

Essa expressão para o parâmetro de ordem serve para sistemas uniaxiais, já para sistemas biaxiais usa-se outra expressão. Como dito anteriormente os cristais líquidos biaxiais possuem dois eixos preferenciais o diretor e outro chamado de co-diretor - sempre perpendicular ao primeiro - agora, assumamos que o diretor (\vec{n}) esteja paralelo ao eixo z e o co-diretor (\vec{l}) ao eixo y, dessa forma o parâmetro de ordem biaxial é dado pela expressão:

$$P = \langle P_2(\vec{a} \cdot \vec{l}) \rangle - \langle P_2(\vec{a} \cdot \vec{m}) \rangle = \frac{3}{2} \langle \sin^2(\theta) \cos(2\varphi) \rangle \quad (2)$$

Além do explicitado existe uma expressão tensorial para o parâmetro de ordem que abrange os dois casos anteriores. Para leitores mais interessados recomenda-se ler outras fontes sobre o assunto^[1,2].

No começo da secção foi dito que a fase isotrópica apresenta mais simetria que a fase nemática, esta simetria esta relacionada com a dependência espacial de parâmetros físicos. Ou seja, no caso da fase isotrópica, por exemplo, a luz possui uma mesma velocidade de propagação em todas as direções por outro lado, na fase nemática, há uma direção - paralela ao diretor - na qual a oscilação do campo elétrico da luz oscila com maior facilidade.

2.2 Birrefringência^[3,4]

O interessante fenômeno da birrefringência é um efeito de polarização na qual a luz ao atravessar um meio anisotrópico possui velocidades diferentes em direções diferentes. Ou seja, o índice de refração para uma luz polarizada linearmente em uma direção é diferente da luz polarizada na outra direção.

Os cristais líquidos que são compostos de moléculas ou micelas anisométricas exibem tal fenômeno. Agora vamos supor um cristal líquido termotrópico na fase nemática calamítica, ou seja, um; que possui como constituintes moléculas e as quais são cilíndricas. Essa estrutura molecular exhibe, geralmente, o eixo mais longo como o mais fácil para os elétrons vibrarem e o eixo perpendicular a esse o elétron vibra com menos facilidade^[3]. Conseqüentemente espera-se uma diferente resposta de polarização no eixo maior da molécula do que no outro perpendicular a este.

O eixo maior da molécula ou eventualmente micela é geralmente chamado de eixo óptico. Além dos cristais líquidos há outras matérias que também apresentam eixo óptico, ou seja, apresentam birrefringência. Placas de onda, minério da calcita, papel celofane, materiais acrílicos como os que compõem uma régua, alguns plásticos quando submetidos a um determinado estresse são alguns materiais que também apresentam a birrefringência.

Agora é o momento de analisarmos a propagação da luz em um meio birrefringente de uma maneira quantitativa. Substâncias líquidas cristalinas uniaxiais exibem dois índices de refração, um chamado de ordinário ($n_o = \sqrt{\epsilon_{\perp}}$, perpendicular ao eixo óptico) e outro; de extraordinário ($n_e = \sqrt{\epsilon_{\parallel}}$ paralelo ao eixo óptico). Os índices geométricos das constantes dielétricas indicam que o índice de refração é perpendicular ou paralelo ao eixo diretor do cristal líquido.

A medida da birrefringência é dada pela diferença entre os dois índices de refração citados acima, $\Delta n = n_e - n_o$. Caso um cristal líquido exhiba essa diferença como sendo um número negativo, diz-se que se trata de um material uniaxial negativo e caso contrário tratar-se-á de um; positivo. Os cristais líquidos liotrópicos exibem essa diferença da ordem de 0,002 enquanto que nos termotrópicos essa diferença é cerca de cem vezes maior.

Para uma análise correta e simples das duas ondas linearmente polarizada no cristal líquido uniaxial é necessário algumas considerações. Primeiro considerou-se um material do tipo uniaxial negativo, a segunda consideração é que o eixo óptico do material está alinhado com o eixo x do plano cartesiano. A terceira consideração é que usaremos o princípio de Huygens ao analisar uma fonte de luz pontual no centro do sistema de coordenadas que coincide com o centro da micela ou molécula do cristal líquido. Essas considerações levam à figura 2.3:

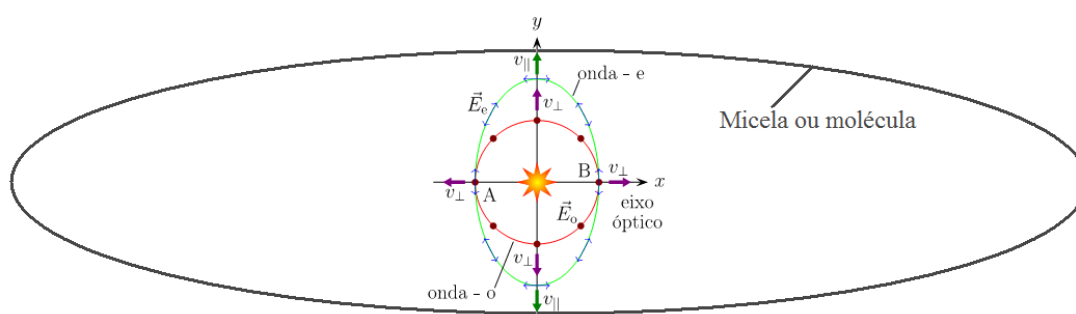


Fig.2.3 - Ilustração de como a velocidade de propagação da luz não é a mesma ao longo dos eixos perpendiculares de uma micela ou molécula.

Ao se visualizar a figura acima fica mais fácil notar que há basicamente duas frentes de ondas, uma que se propaga com uma única velocidade em todas as direções e outra que sua velocidade muda conforme a direção. A frente de onda circular – chamada de onda ordinária – se propaga com uma velocidade dada por $v_o = \frac{c}{n_o}$ com seu campo elétrico oscilando perpendicularmente ao eixo x, ou seja, esse campo é governado pela constante dielétrica ϵ_{\perp} . A outra onda, que possui uma forma elíptica é chamada de onda extraordinária porque possui um campo elétrico influenciado pela constante dielétrica ϵ_{\parallel} e também ϵ_{\perp} , como ficará claro nas análises a seguir.

A onda extraordinária pode possuir várias velocidades dependendo das possíveis direções de oscilação do campo elétrico. Uma possibilidade é o campo elétrico oscilar na direção do eixo óptico – o eixo x – nesse caso a onda só é influenciada pela constante dielétrica ϵ_{\parallel} dessa forma a sua velocidade é dada por $v_e = \frac{c}{n_e}$. Outra forma é o campo elétrico oscilando na direção do eixo y o que faz com que a onda se propague com velocidade v_o , ou seja, mesma velocidade da onda ordinária. A

última possibilidade é o campo elétrico ser a soma vetorial de uma componente oriunda do eixo x e outra do, y, assim a velocidade resultante será a combinação das duas velocidades v_e e v_o .

Agora analisaremos quantitativamente como se comporta um feixe de luz ao atravessar uma amostra de cristal líquido. Essa análise explica como funciona a técnica experimental chamada Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP) e também o método experimental utilizado para determinar as intensidades máximas de transmissão de luz através do cristal líquido.

A técnica MOLP consiste em fazer um feixe de luz branca atravessar um polarizador para então passar pela amostra a ser analisada. Passada pela amostra o feixe de luz torna a atravessar um segundo polarizador cruzado em relação ao primeiro para então ser captado por algum sensor fotossensível. Essa técnica é sensível a ponto de possibilitar a diferenciação das intensidades do feixe em cada ponto da amostra.

O método experimental utilizado nesse trabalho será descrito com mais detalhes no próximo capítulo mas a ideia é basicamente a mesma da MOLP. O cristal líquido é posto entre polarizadores cruzados e então induziremos ordem no mesmo para que capturemos por um fotodiodo a intensidade da luz atravessada pelo sistema.

Vamos supor que na MOLP a luz se propague na direção do eixo z dessa forma ao atravessar o primeiro polarizador a onda eletromagnética possui intensidade $I_o = A^2$, onde A é a amplitude da onda linearmente polarizada. Uma vez dentro da amostra este feixe será dividido em outros dois os quais são os ordinários e o extraordinário que possuem seus planos de oscilações elétricas perpendiculares entre si – tal fato foi demonstrado por Fresnel e Arago em 1811. A onda linearmente polarizada que incide na amostra possui um plano de vibração elétrica que faz um ângulo β com o diretor da amostra de cristal líquido, então chega-se que a intensidade dos feixes dentro da amostra são $A\sin(\beta)$ e $A\cos(\beta)$ para a onda ordinária e extraordinária respectivamente.

Lembre-se que o objetivo da análise é encontrar a intensidade da onda eletromagnética que atravessa o segundo polarizador. Quando os dois feixes de velocidades diferentes atravessarem a amostra essa diferença na velocidade resultará

numa diferença de fase entre os dois feixes e quando eles passarem pelo segundo polarizador essas ondas defasadas serão projetadas sobre o plano de oscilação do último polarizador, assim nos depararemos com duas ondas defasadas que se combinaram para dar a intensidade buscada. Então o primeiro passo é escrever as expressões para a amplitude das ondas logo após atravessar o porta amostra: amplitude da onda ordinária - $A\text{sen}(\beta)\cos(\omega[t - t_o])$; amplitude da onda extraordinária - $A\cos(\beta)\cos(\omega[t - t_e])$.

O tempo t_o e t_e correspondem ao tempo do feixe ordinário e extraordinário atravessarem a amostra, respectivamente. Dessa forma

$$t_o = \frac{d}{v_o} = \frac{c}{v_o} \frac{d}{c} = \frac{2\pi}{\omega\lambda_o} n_o d \quad (3)$$

$$t_e = \frac{d}{v_e} = \frac{c}{v_e} \frac{d}{c} = \frac{2\pi}{\omega\lambda_o} N(\theta)d, \quad (4)$$

onde d representa a espessura da amostra, ω e λ_o a frequência e o comprimento da onda de luz no vácuo e por fim $N(\theta)$ é o índice de refração da onda extraordinária que depende do ângulo que o vetor de onda \vec{k} faz com o eixo óptico. Assim, substituindo os valores de t_o e t_e nas amplitudes das ondas logo após passarem pelo porta amostra teremos: amplitude da onda ordinária - $A\text{sen}(\beta)\cos\left(\omega\left(t - \frac{2\pi}{\omega\lambda_o} n_o d\right)\right)$; amplitude da onda extraordinária - $A\cos(\beta)\cos\left(\omega\left(t - \frac{2\pi}{\omega\lambda_o} N(\theta)d\right)\right)$.

Agora a projeção dessas duas ondas no eixo do segundo polarizador fica da seguinte forma:

projeção da onda ordinária

$$A\text{sen}(\beta)\text{sen}\left(\beta + \frac{\pi}{2}\right)\cos\left(\omega\left(t - \frac{2\pi}{\omega\lambda_o} n_o d\right)\right) = A\text{sen}(\beta)\cos(\beta)\cos\left(\omega\left(t - \frac{2\pi}{\omega\lambda_o} n_o d\right)\right) \quad (5)$$

projeção da onda extraordinária

$$A\text{sen}(\beta)\text{sen}\left(\beta + \frac{\pi}{2}\right)\cos\left(\omega\left(t - \frac{2\pi}{\omega\lambda_o} N(\theta)d\right)\right) \quad (6)$$

$$-A \sin(\beta) \cos(\beta) \cos\left(\omega\left(t - \frac{2\pi}{\omega\lambda_0} N(\theta)d\right)\right) \quad (7)$$

Agora precisamos combinar essas duas ondas que se deslocam na mesma direção e sentido, porém com fases diferentes. A expressão que representa a combinação da superposição de uma onda dada por $A \cos(\omega t - \alpha)$ e outra $B \cos(\omega t - \beta)$ é dada por: $R^2 = A^2 + B^2 + 2AB \cos(\alpha - \beta)$.

Ao substituir as expressões encontradas para as projeções na equação acima chega-se que a intensidade resultante é:

$$I = \frac{I_0}{2} \sin^2(2\beta) \sin^2\left(\frac{\pi d}{\lambda_0} \left(\frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e^2 \cos^2(\theta) + n_o^2 \cos^2(\theta)}} - n_o\right)\right) \quad (8)$$

O valor de $N(\theta)$ é conhecido e corresponde a $\frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e^2 \cos^2(\theta) + n_o^2 \cos^2(\theta)}}$, que já foi substituído na expressão (8).

Nota-se portanto que a birrefringência observada nos cristais líquidos é decorrente de uma diferença de fase entre os feixes que atravessam a amostra. A expressão da intensidade resultante foi obtida levando-se em consideração que o feixe é de luz branca, ou seja, nesse caso haverá comprimentos de onda da luz que irão possuir as mais diversas intensidades.

A maioria dos cristais líquidos apresentam um comportamento diferenciado de algumas de suas grandezas físicas quando próximo da transição da fase desordenada para uma fase ordenada. Por exemplo, alguns desses efeitos são a birrefringência magnética e a birrefringência induzida por fluxo.

De Gennes elaborou a teoria que demonstra que a existência de um fluxo nas fases desordenadas origina uma birrefringência nos materiais. Em seu livro "The Physical of Liquid Crystals"^[5] o cientista desenvolve todo o raciocínio que leva a uma expressão semelhante à: $\Delta n = f(t) \nabla \cdot \vec{v}$; onde $f(t)$ é uma constante com dependência temporal que depende das temperaturas de transição do material e \vec{v} representa a o vetor velocidade. Ou seja que a diferença entre os índices de refração é diretamente proporcional ao fluxo de matéria. Essa expressão deduzida por de

Gennes abrange outros materiais além dos cristais líquidos e apesar de ter aparecido na literatura nos finais do anos sessenta, os estudos de birrefringência induzida em cristais líquidos começaram a ser feitos trinta anos antes, como veremos na próxima seção.

2.3 Birrefringência induzida por fluxo

O fenômeno da birrefringência é conhecido desde meados do século XVII, no entanto, foi somente no século XX que começou a haver estudos teóricos e experimentais aprofundados sobre a birrefringência em cristais líquidos. Os primeiros trabalhos relacionados com indução de ordem por fluxo começaram a aparecer na literatura entre os anos 30 e 40.

Peterlin e Stuart^[6,7] (1938-1939) utilizaram modelos de elipsoides rígidos e os irmãos Kuhn^[8] (1943), de moléculas helicoidais para mostrarem que a descrição da birrefringência induzida por fluxo aparece de equações semelhantes à utilizada para o cálculo da viscosidade da solução.

Esses quatro cientistas embasaram-se em soluções infinitamente diluídas as quais apresentam suas propriedades macroscópicas como soma das propriedades de cada molécula. No entanto os parâmetros físicos de tais soluções são muito difíceis de serem medidos devido à sua baixa intensidade, decorrente do nível de diluição da solução. Schmidli mostrou, em sua tese de 1952, que a utilização de soluções mais concentradas possuem efeitos mais pronunciados, em seu trabalho o cientista mediu a birrefringência induzida no poliestireno e na nitro-celulose.

W. Philipoff^[9] publicou em 1956 um estudo no qual foi medido o fluxo induzido por birrefringência, fluxo induzido por um gradiente de força e o estresses normais em uma solução concentrada de 15% de solução de poliisobutileno em decalina. Segundo o autor por meio de seus dados experimentais conclui-se que é possível um tratamento mais geral para as propriedades mecânicas das soluções poliméricas utilizando-se teorias mechano-continuas e moleculares.

As pesquisas e resultados referentes a cristais líquidos termotrópicos e liotrópicos começaram a aparecer na década de 60. No entanto a quantidade de traba-

lhos que envolvem cristais líquidos termotrópicos sempre foi maior que as de liotrópico. Por exemplo, tem-se a pesquisa publicada em 1969 pelo Grupo de Cristais Líquidos de Orsay^[10] o qual utilizou-se o cristal líquido termotrópico para-azoxianisole (PAA). Esse trabalho mostrou a existência e o caráter dissipativo das flutuações termicamente excitadas do parâmetro de ordem.

A partir da década de 80 os estudos envolvendo cristais líquidos liotrópicos começaram a ganhar espaço frente aos mais estudados termotrópicos. Um importante trabalho desse período foi o publicado por Galerne e Marcerou^[11] em 1983 no qual os cientistas utilizaram um cristal líquido liotrópico composto por laurato de potássio, 1-decanol e água (KL/DeOH/H₂O) pesada para encontrarem experimentalmente os valores dos parâmetros de ordem tensorial da fase discótica uniaxial, biaxial e cilíndrica uniaxial.

Nos anos 90, também utilizando o composto utilizado por Galerne, os físicos P.R.G. Fernandes e A.M.F. Neto^[12] realizaram estudos experimentais e teóricos envolvendo indução de ordem por fluxo na fase isotrópica. O primeiro trabalho de 1995 é referente à parte experimental na qual utilizou-se um método experimental semelhante ao apresentado no presente trabalho - indução de ordem na fase isotrópica em cristal líquido liotrópico posto entre polarizadores cruzados. Posteriormente, no segundo trabalho, os dois cientistas desenvolveram um estudo teórico no qual mostraram que o parâmetro de ordem escalar obedece a uma equação de difusão.

Outros dois estudos^[13,14] com fortes vieses teórico utilizaram aplicações de equações diferenciais à descrição da dinâmica de indução de ordem na fase isotrópica de CLL seguidas de comparação com os resultados experimentais. O método experimental utilizado nos dois trabalhos foram de indução de ordem em KL/DeOH/H₂O posto entre polarizadores cruzados, os quais eram atravessado por um feixe de laser de He-Ne. No entanto, as formas dessa foram feitas de forma diferente.

No estudo publicado em 2001^[13] o experimento baseou-se na queda de uma pequena placa contida dentro da amostra, a queda foi feita sobre diferentes inclinações do porta amostra, dessa forma mediu-se a dependência do índice de refração com a inclinação de queda da placa. No segundo estudo^[14] o indução de ordem foi

feita de duas formas distintas, uma das formas foi por meio da utilização de um feixe de laser pulsado de 2W e a outra foi por um campo magnético pulsado.

Ainda nos anos 90 houve por parte de P. R. G Fernandes um interesse na análise da transmitância óptica em função da frequência de perturbação imposta à amostra de CLL. Em sua tese^[15] há a evidência de frequências ressonantes no sistema. Posteriormente houve a continuação desses estudos com D. de Oliveira^[16,18] e depois com N. M. Kimura e J. N. Maki^[17,19]. Em ambos os estudos utilizou-se amostras de KL/DeOH/H₂O as quais foram inseridas em porta amostras de geometria retangular para que então fossem perturbadas em suas fases isotrópicas.

É nesse contexto que o atual trabalho está inserido. Ou seja, esse representa o esforço de se continuar os estudos experimentais com cristais líquidos liotrópicos. Utilizando-os para medida de transmitância óptica em função da frequência em diferentes temperaturas em suas fases isotrópicas. Os experimentos foram feitos com os CLLs de KL/DeOH/H₂O e SDS/Na₂SO₄/H₂O em geometria retangular e, por razões técnicas foi possível realizar somente uma medida em geometria circular. A descrição de todo o experimento realizado em laboratório da confecção das amostras até a medição da transmitância óptica é o objetivo do próximo capítulo.

A contribuição do presente trabalho reside no fato de comparar as frequências de pico entre amostras analisadas em duas geometrias distintas, retangular e cilíndrica, além de se medir a transmitância óptica por frequência de uma amostra de SDS/Na₂SO₄/H₂O, fatos esses que até o momento não foi encontrado na literatura científica.

Referências Bibliográficas

Capítulo 2

Livros

- [1] Dierking, I., *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003 - cap.1.
- [2] de Gennes, P.G., *The Physics of Liquid Crystals*, 2ªed., Clarendon, Oxford, 1993.
- [3] Feynman, R.P., *The Feynman Lectures on Physics*, 1ªed., Addison-Wesley, Massachusetts, 1965 - cap.33.
- [4] Hecht, E. e Ganesan, A. R., *Optics*, 4ªed, Person, India, 2008 - cap. 8.

Artigos

- [5] P. G. De Gennes, *Short range order effects in isotropic phase of nematics and cholesterics*, Molecular Crystals and Liquid Crystals, vol. 12, pp 192-214 (1971).
- [6] A. Peterlin, Z. Physik 111, 232 (1938).
- [7] A. Peterlin and H. A. Stuart, Z. Physik 112, 128 (1939).
- [8] W. Kuhn and H. Kuhn, Helv. Chim. Acta 26, 1394 (1943).
- [9] W. Philippoff, *Flow Birefringence and Stress*, Journal of Applied Physics, Vol.27, N9 (1956).
- [10] Orsay Liquid Crystal Groups, *Quasielastic Rayleigh Scattering in Nematic Liquid Crystals*, Physical Review Letters, Vol. 22, N25 (1969).
- [11] Y. Galerne e J. P. Marcerou, *Temperature Behavior of the Order-Parameter Invariants in the Uniaxial and Biaxial Nematic Phases of a Lyotropic Liquid Crystal*, Physical Review Letters, Vol.51 , N23 (1983).
- [12] P. R. G. Fernandes e A. M. Figueiredo Neto, *Flow-induced birefringence in a lyotropic liquid crystal in the isotropic phase: An order diffusion approach*, Physical Review E, Vol.56, N5 (1997).

[13] M. Simões, P. R. Fernandes, A. J. Palangana e S. M. Domiciano, *Induction of orientational order in the isotropic phase of a nematic liquid crystal*, Physical Review E, Vol.64 (2001).

[14] H. Mukai, S.M. Shibli, P.R.G. Fernandes, *Orientalional order studies by magneto-optical and light-effects in lyotropic liquid crystal*, Journal of Molecular Liquids, Vol.135 pp. 53–56 (2007).

[16] D.A. de Oliveira e P.R.G. Fernandes, *Resonance Effect in Isotropic Phase of Lyotropic Liquid Crystal*, Brazilian Journal of Physics, Vol. 32, N2b (2002).

[17] P.R. G. Fernandes, N.M. Kimura, e J.N. Maki, *Mechano-optical Effect in Isotropic Phase of a Lyotropic Liquid Crystal*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 421, pp. 243–252 (2004).

Dissertações

[15] P.R.G. Fernandes, *Birrefringência induzida por movimento de matéria em mesofases liotrópicas na fase isotrópica*, Dissertação de Mestrado, IFUSP/USP, 1990.

[18] D.A. de Oliveira, *Ressonância na Fase Isotrópica de Cristais Líquidos*, Dissertação de Mestrado, DFI/UEM, 2001.

[19] N.M. Kimura, *Investigação Experimental da Fase Isotrópica Reentrante de um Cristal Líquido Liotrópico*, Dissertação de Mestrado, DFI/UEM, 2003.

Capítulo 3

Parte Experimental

Nesse capítulo descrevemos, detalhadamente, os procedimentos realizados no Laboratório de Fluidos Complexos da UEM. Essa descrição aborda a preparação das amostras dos CLLs, a análise das texturas ópticas das amostras por meio da técnica experimental MOLP e a descrição do arranjo experimental utilizado para o estudo do efeito mecano-óptico em misturas liotrópicas.

3.1 Preparação de Amostras

Foram utilizados dois tipos de cristais líquidos liotrópico, um foi composto pelos componentes laurato de potássio ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}^- \text{K}^+$ sintetizado no laboratório da UEM), 1-Decanol ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ - Sigma, pureza maior que 99%, usado como recebido) e água (destilada pelo destilador modelo 180M22 da Quimis) abreviadamente designado por KL/DeOH/ H_2O ; e o outro foi composto por dodecil sulfato de sódio ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$ - Invitrogen, pureza maior que 99,5%, utilizado como recebido), sulfato de sódio (Na_2SO_4 - Panreac (PAP) PAI, pureza maior que 99,5%, usado como utilizado) e água (destilada - idem composto de laurato) - designado por SDS/ Na_2SO_4 / H_2O . A mistura adequada dos três componentes nas suas respectivas concentrações relativas bem como sua correta homogeneização origina uma mistura viscosa que possui a fase líquido cristalina, no entanto, os CLLs podem estar em várias fases como foi mostrado no primeiro capítulo. A fim de preparar amostras na fase de interesse utilizou-se como parâmetro o diagrama de fases indicado na fig.3.1 para a mistura que contem laurato. Já para a mistura de SDS/ Na_2SO_4 / H_2O não foi encontrado nenhum diagrama de fase na literatura que indicasse os domínios de fases, no entanto, usou-se um diagrama de SDS/ H_2O como guia.

3.1.1 Confeção sistema KL/DeOH/H₂O

O diagrama da figura 3.1 indica os domínios das fases liquido cristalinas em função da temperatura e da concentração em porcentagem de massa de laurato de potássio (KL) com a porcentagem de decanol fixa em 6,24% em massa. Dessa forma se tem um guia sobre as massas dos componentes da mistura ternária que devem ser pesadas.

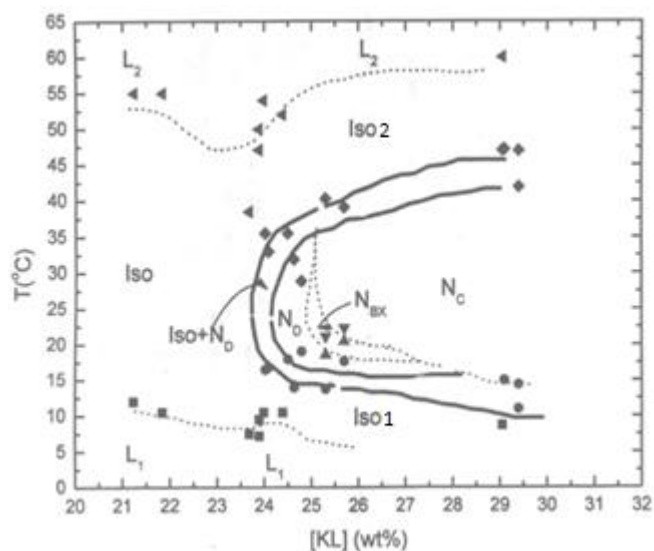


Fig.3.1 - Diagrama de fases^[1] adaptado por Paulo R.G. Fernandes.

A mistura dos componentes foi feita em um tubo de ensaio (pyrex) com rosca na extremidade para que fosse obtida uma boa vedação. Com o intuito de minimizar os erros de medidas de massas com impurezas os tubos de ensaio foram lavados com detergente e na sequência usou-se um pisquete de 500mL de água destilada para limpar e enxaguar o tubo várias vezes. Em seguida os tubos de ensaio foram mantidos em uma estufa (modelo EL, 1.3, Odontobrás) em temperatura de aprox. 130°C por cerca de uma hora e meia. As tampas dos tubos também foram lavadas com detergente e com enxágue de água destilada na sequência foram deixadas em um ambiente fechado para secarem por evaporação em temperatura ambiente, geralmente esperou-se 16-20 horas pela secagem. De forma geral, o tempo total necessário para a secagem ficou entre 16h e 20h.

O laurato de potássio já sintetizado foi colocado numa câmara de vácuo por cerca de meia hora para que ocorra evaporação de possíveis resíduos de água em sua superfície.

Além desses materiais também foram utilizadas duas seringas para cada preparo de amostra, uma espátula de aço inox - previamente lavada com água destilada e secada na estufa a 130°C por cerca de uma hora - parafilme, tesoura, pinça (modelo Mettler), suporte de tubo de ensaio, balança (modelo AT201 da Mettler Toledo com aferição de 0.001g), agitador de tubos (modelo 251 da FANEM), centrífuga (modelo Q-222T28 da Quimis) e ultrassom (modelo USC1400 da UltraSonic Cleaner).

A pesagem dos componentes ocorreu na balança e na sequência: primeiramente com a espátula colocou-se o laurato de potássio dentro do tubo de ensaio apoiado no suporte sobre a balança; em seguida foi adicionado o 1-decanol por meio de uma seringa previamente preenchida com o decanol; por último injetou-se a água destilada com a outra seringa no tubo de ensaio. Feito a pesagem dos componentes o tubo de ensaio foi fechado com a sua respectiva tampa e selado adequadamente com parafilme.

Esse procedimento descrito o qual abrangeu desde o início da pesagem até fechamento da tampa, foi realizado em média em 25 minutos ocorrendo assim uma mínima variação das massas dos componentes no tubo de ensaio enquanto feita a aferição de massa.

Na sequência, o tubo de ensaio foi agitado para que os três componentes tornassem-se uma mistura homogênea. As agitações foram feitas em três equipamentos; centrífuga, agitador e ultrassom. Primeiramente utilizou-se o agitador por cerca de 20 minutos e em seguida a centrífuga, essa etapa foi repetida cerca de 6 vezes até se trocar o agitador pelo ultrassom. Por último utilizou-se a amostra imersa no ultrassom (a tampa do tubo ensaio ficou emersa) por cerca de 60 minutos e, novamente, ela voltou para a centrífuga, tal procedimento foi repetido até que houvesse o mínimo de bolhas no interior da amostra no tubo de ensaio.

Depois disso o tubo com a amostra sempre mostrou-se homogêneo e transparente com exceção de algumas bolhas de ar. Então deixou-se a amostra por cerca

de um dia e meio de repouso antes de se efetuar qualquer medida para que as bolhas fossem absorvidas pela mistura.

3.1.2 Confeção sistema SDS/Na₂SO₄/H₂O

Os procedimentos de confeção das amostras de SDS/Na₂SO₄/H₂O não foram muitos distintos dos empregados às de KL/DeOH/H₂O. Os equipamentos utilizados foram os mesmos. No entanto, houve algumas diferenças sutis que devem ser explicitadas.

O diagrama de fases que serviu como guia para confeção das amostras esta representado na figura 3.2. Esse diagrama representa os domínios de fases do cristal líquido binário composto de SDS e água.

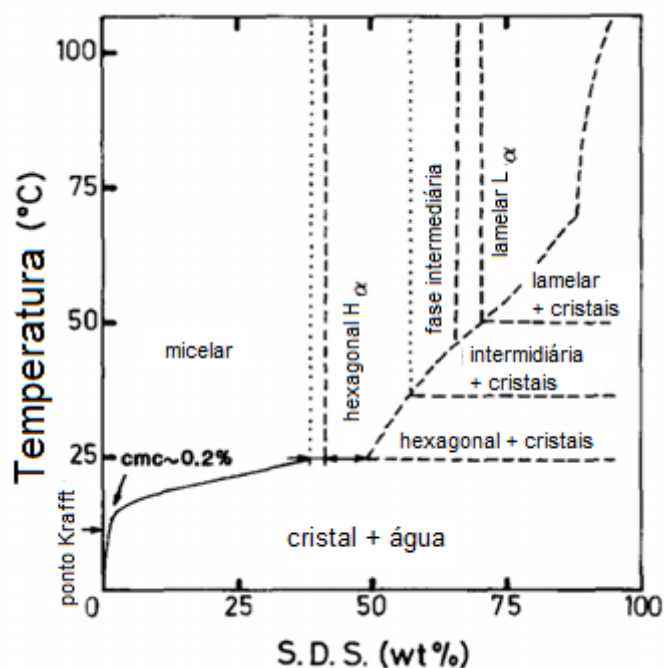


Fig.3.2 - Diagrama de fases adaptado^[2] de uma mistura composta de SDS e água.

A pesagem dos componentes na balança foi iniciada por aproximadamente metade da massa de água destilada. Ou seja, por meio de uma seringa colocou-se cerca de 50% da massa de água no tubo de ensaio sobre a balança. Em seguida, com uma das pontas da espátula, colocou-se a massa de dodecil sulfato de sódio e depois, com a outra extremidade da espátula, depositou-se o sulfato de sódio. Feito

isso o restante da água foi posto então no tubo de ensaio, também por meio da seringa. Posteriormente fechou-se o tubo de ensaio com sua tampa e foi feito o vedamento com parafilme.

A homogeneização dessa amostra também foi feita de forma similar à da amostra de laurato. A diferença básica entre os dois processos foi que no da amostra de SDS houve a necessidade de se procurar manter a temperatura da amostra acima de 20°C, pois a mistura poder-se-ia cristalizar-se. Dessa forma juntamente com a centrifuga, ultrasom e agitador foi utilizado a estufa para manutenção periódica da temperatura.

Uma vez homogeneizada com alguns resquícios de bolhas o repouso da amostra de um dia para o outro mostrou-se inviável, pois na maioria das vezes a temperatura ambiente fazia com que a amostra transitasse para a fase cristalina. O método empregado foi de então aquecê-la a fim de que volta-se à fase líquido cristalina para que então passa-se por novamente homogeneização utilizando somente centrifuga e ultrasom. Uma vez que, depois de passada à fase viscosa a amostra mostrou-se sem bolhas mas no entanto apresentava-se não homogênea, pois a checagem da amostra através de polarizadores cruzados indicava que ela possuía domínios nemáticos. Ou seja, a homogeneização por ultrasom e centrifuga mostrou-se suficiente.

Os procedimentos experimentais que envolvem as confecções de amostras de cristais líquidos liotrópicos são extremamente peculiares de forma que cada experimentalista desenvolve seu próprio modo. Assim as informações contida nessa, seção 3.1, foram as que julgamos principais.

A tabela 3.1 indica as amostras utilizadas para o experimento com suas respectivas concentrações percentuais em massa. Na coluna do lado direito esta indicado as temperaturas de transição de cada amostra juntamente com suas respectivas fases antes e depois da transição.

Tabela 3.1 - Amostras utilizadas nos experimentos com suas respectivas concentrações em massa e domínios de fase.

Amostra	wt%*	wt%	Água(wt%)	Transições de fases
1	KL: 27,79	DeOH: 6,93	65,53	L ₁ -8,8°C-Iso-47°C-L ₂
2	KL: 27,09	DeOH: 6,69	66,51	L ₁ -12°C-Iso-51°C-L ₂
3	KL: 26,66	DeOH: 6,07	67,27	Iso ₁ -22,8°C-N-44,6°C-Iso ₂
4	KL: 24,94	DeOH: 5,97	66,07	Iso ₁ -16,5°C-N-43°C-Iso ₂
5	SDS: 27,24	Na ₂ SO ₄ : 3,34	69,41	Cristal+H ₂ O-13,2°C-Iso
6	SDS: 29,23	Na ₂ SO ₄ : 3,45	67,30	Cristal+H ₂ O-14,0°C-Iso
7	SDS: 26,42	Na ₂ SO ₄ : 3,57	69,99	Cristal+H ₂ O-11,3°C-Iso
8	KL: 27,68	DeOH: 6,63	65,68	Iso ₁ -15,8°C-N-46,2°C-Iso ₂

*wt = *weight*, do inglês "peso" mas que significa "massa"!

3.2 Microscopia Óptica de Luz Polarizada

Na sequência utilizou-se a técnica chamada Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP), tal procedimento é clássico nas análises de compostos líquidos cristalinos^[5,6]. Essa técnica permite a visualização da textura do cristal líquido, agora, o reconhecimento dessa textura como uma fase específica do cristal líquido é o tema da próxima seção.

A técnica MOLP consiste no emprego de um microscópio (no laboratório da UEM esse microscópio é um do modelo DM LP da Leica) que utiliza luz polarizada como fonte de luz. A amostra, colocada em capilar devidamente vedado a ser analisada, ficou apoiada sobre uma placa de platina giratória ficando esse conjunto - placa e amostra - entre polarizadores cruzados. No topo do microscópio foi adicionado há uma câmera digital da Leica para captura de imagens. O aparato MOLP pode ser visualizado na figura 3.3.

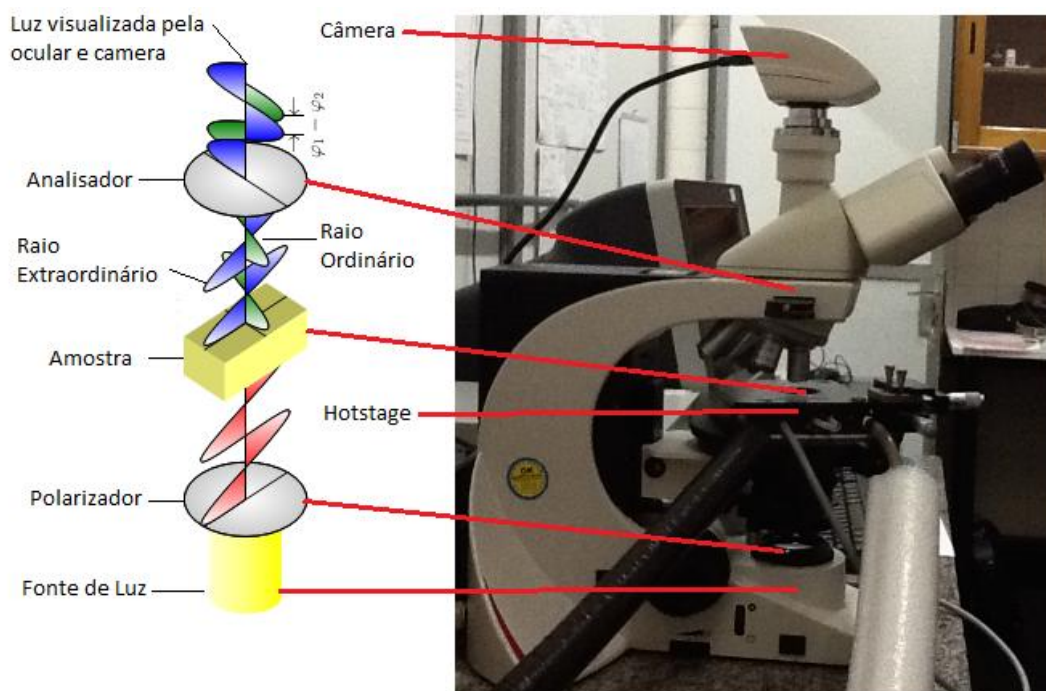


Fig. 3.3 - Microscópio de luz polarizada com a câmera digital.

O analisador conforme pode ser visualizado na figura 3.3 nada mais é que o segundo polarizador que o feixe de luz proveniente da fonte atravessa. Já o "Hotstage" (HCS302 da INSTEC) é um sistema que permite o controle da temperatura da amostra via banho térmico (modelo DT da Heto com precisão de $0,01^{\circ}\text{C}$), para que a temperatura seja controlada - além dessa forma de controle permitida pelo dispositivo esse também permite o controle de temperatura por corrente elétrica. É importante salientar que a transição de fase do cristal líquido no microscópio é feita por variação de temperatura e não por mudanças de concentrações ou aplicação de campos magnéticos. A figura 3.4 indica os componentes do *Hotstage*.

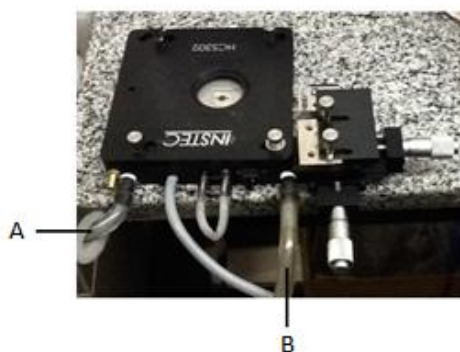


Fig.3.4 - Foto ilustrativa do *Hotstage* que permite o controle da temperatura da amostra, as letras A e B indicam a conexão do aparato com o banho térmico para que assim seja possível o controle da temperatura.

Para se verificar as transições de fases por meio da técnica MOLP foi necessário observar o que ocorre no cristal líquido quando a luz polarizada o atravessa, por essa razão a amostra é introduzida em pequenas lâminas de vidro, os chamados filmes finos, para se maximizar a resolução das imagens (no laboratório utilizou-se capilares de 200 μ m de espessura da Vitro Dynamics). A imagem que aparece no microscópico é chamada de textura do cristal líquido.

Começamos essa secção com as amostras de cristais líquidos prontas para serem visualizadas no microscópico de luz polarizada. No entanto, o procedimento para realização dessa procedimento (retirada de uma pequena quantidade de cristal líquido do tubo de ensaio e sua colocação no capilar) não foi explicado, agora, uma vez conhecido como funciona a técnica MOLP a explicação será dada.

Para realização desse procedimento foi necessário uso de tesoura, parafilme, capilares de 200 μ m, seringa sem agulha, tubo de plástico e esmalte. Primeiramente conectou-se o tubo de plástico à seringa sem agulha e na extremidade livre do tubo passou-se uma fina camada de parafilme em seguida fez-se o capilar atravessar essa camada de tal forma que ele ficasse metade para dentro do tubo e metade para fora. Então abriu-se o tubo de ensaio e por meio da inserção do capilar no cristal líquido o seu preenchimento ocorreu por capilarização em menos de 20 segundos (considerando o capilar com comprimento de \sim 3cm) logo após esse tempo o tubo de ensaio foi fechado rapidamente, ou seja, efeito de variação de massa da amostra por evaporação no tubo de ensaio foi desprezível.

O capilar preenchido necessita ter suas duas extremidades vedadas de forma rápida e eficiente. Esse vedamento foi efetivado com o uso do parafilme e posteriormente esmalte (essa etapa exige um manuseio extremamente delicado e cauteloso do capilar e do parafilme, pois uma tração errada ao se forçar o parafilme, para a fixação, o capilar quebra-se). Por último espera-se o esmalte secar completamente para que, então, o capilar seja transferido para o porta amostra do microscópio de luz polarizada.

As transições de fases das amostras contidas nos capilares foram efetuadas por variação de temperatura. Dessa forma houve a varredura de temperatura a fim de se observar essas transições. Inicialmente as amostras foram passadas da temperatura ambiente para temperaturas mais baixas, ou seja, buscou-se a transição a baixas temperaturas para que em seguida houvesse o aquecimento e busca de eventuais transições em altas temperaturas. Na próxima seção é descrito as fases observadas por meio da técnica MOLP.

3.3 Texturas das Fases

A imagem observada, por meio da ocular do microscópio de luz polarizada, da amostra de cristal líquido é chamada textura. Cada fase do cristal líquido possui um tipo de textura particular e o que foi feito nesse procedimento foi visualizar as texturas no microscópio para compará-las com as texturas catalogadas na literatura.

As texturas são formadas pela interferência dos raios luminosos que atravessam a amostra birrefringente. Ou seja, a configuração dos diretores na amostra irá determinar a intensidade da luz que atravessa a amostra, por exemplo, com os diretores aleatoriamente orientados o que se observa é uma imagem escura, pois não há birrefringência na fase isotrópica.

A seguir daremos uma breve explicação das fases líquido cristalinas importantes para esse trabalho, as quais são: Isotrópica; Lamelar 1 (L1); Lamelar 2 (L2); Nematíca uniaxial disco; cristalina + água.

3.3.1 Textura da Fase Isotrópica

A fase isotrópica é caracterizada por não possuir nenhum tipo de ordem, ou seja, as propriedades físicas são iguais em todas as direções consequentemente a luz ao atravessa-la terá uma velocidade igual em todas as direções não ocorrendo, assim, o efeito de birrefringência. Portanto a imagem observada nessa fase é de um escuro homogêneo característico de ausência de luz transmitida.

A visualização típica dessa fase através da ocular do microscópio é mostrada na figura 3.5.



Fig.3.5 - Textura típica da fase isotrópica, foto tirada na temperatura de 23°C da amostra 2 da tabela 3.1, foto foi ampliada 50X.

A diferença entre as texturas das fases chamadas Isotrópicas 1 (Iso₁) e Isotrópica 2 (Iso₂) é bem sutil. Além dessa, há a diferença de que o Iso₁ acontece em temperaturas típicas de aprox. 12°C e a Iso₂ em, 45°C.

3.3.2 Textura das Fases L₁ e L₂

A fase lamelar do cristal líquido possui ordem de longo alcance. Como explicado no capítulo 1 nessa fase as micelas configuram-se em camadas. Por essa razão espera-se encontrar claridade ao visualizá-las por meio do microscópio.

A chamada Lamelar 1 (L_1) acontece em temperaturas de aprox. 10°C , enquanto que a Lamelar 2 (L_2) é encontrada em, 50°C . Além dessa diferença em relação à temperatura é notável que a textura da L_1 apresenta uma intensidade de pontos claros maior que a L_2 . As texturas típicas dessas duas fases bem como as diferenças entre elas podem ser observadas por meio da figura 3.6.

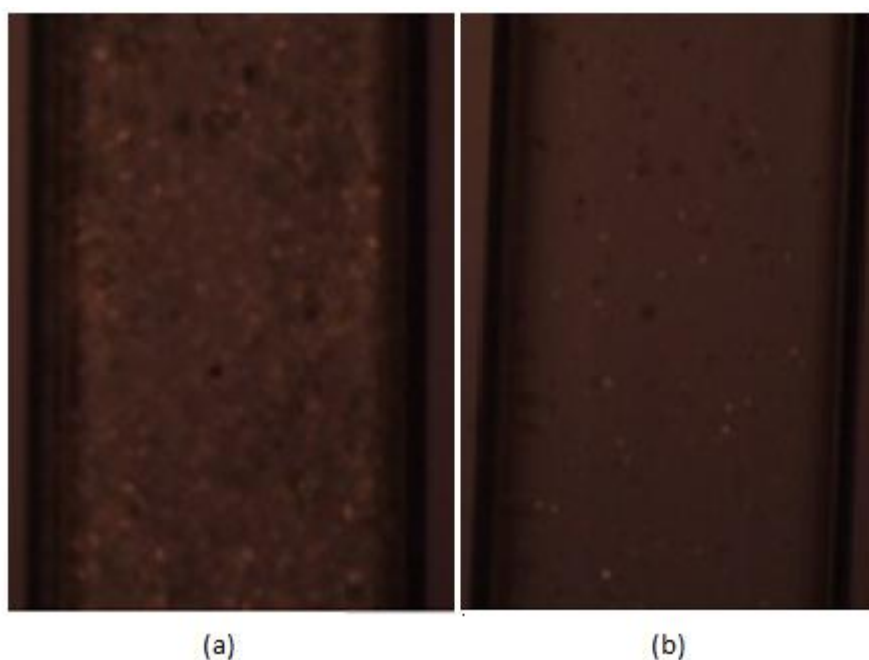


Fig.3.6 - (a) textura da fase L_1 em $T=8,2^\circ\text{C}$; (b) textura da fase L_2 em $T=53^\circ\text{C}$. Ambas imagens referem-se à amostra 2 da tabela 3.1, fotos foram ampliadas em 50X e observada em capilar de $200\mu\text{m}$.

3.3.3 Textura da Fase Nemática

As fases nemáticas possuem uma ordem maior que as lamelares. Como explicado no Cap.1 existem mais de um tipo de fase nemática, nesse trabalho a fase nemática observada foi a nemática uniaxial discótica que possui a textura usual mostrada na imagem 3.7 - que assim como as outras imagens de texturas mostradas nesse capítulo foi tirada pela câmera digital acoplada ao microscópio.



Fig.3.7 - Textura da fase nemática uniaxial discótica - não orientada - em $T=23^{\circ}\text{C}$ da amostra 4 da tabela 3.1, ampliada 50X e observada em capilar de $200\mu\text{m}$.

Cada fase do cristal líquido tem uma textura específica apesar de algumas serem parecidas há métodos para as diferenciarem, no entanto tal assunto está fora do escopo desse trabalho. Para os leitores mais interessados sobre as texturas de fases é recomendado buscar outras referências^[3,4].

A verificação das fases através do microscópio é um parâmetro adicional para realização do experimento, pois o experimento será realizado sobre as fases isotrópicas. Reconhecida as amostras é efetuar o experimento de medida de transmitância óptica.

3.3.4 Textura da fase Cristalina + água

A textura dessa fase líquida cristalina foi somente observada nos compostos que possuíam SDS. Por meio do microscópio foi possível visualizar a formação de cristais na amostra, a textura típica dessa fase é mostrada na figura 3.8.

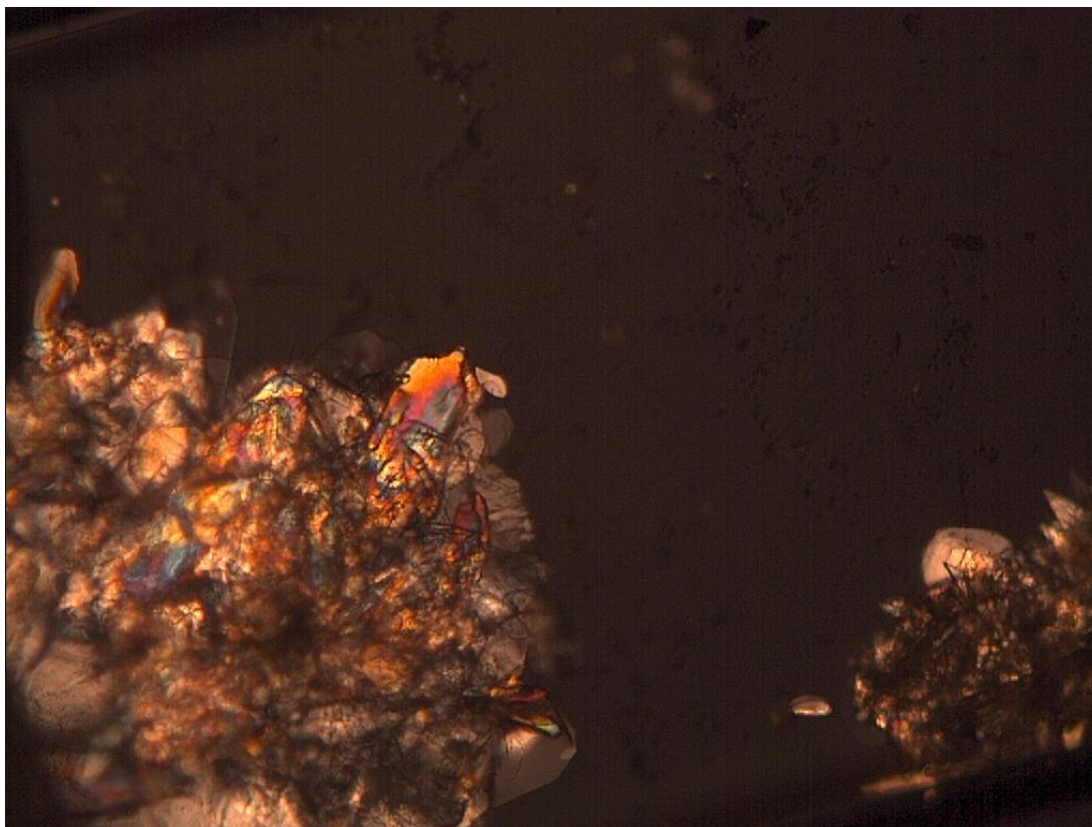


Fig.3.8 - Textura da fase Cristalina + água da amostra 7 da tabela 3.1 na temperatura de 10,8°C, ampliada 50X e observada em capilar de 200µm.

3.4 Montagem Experimental

Depois de efetuado a verificação das fases no microscópio e, principalmente em que intervalo de temperatura a(s) fase(s) isotrópica(s) estão situadas, a amostra de cristal líquido foi levada ao aparato experimental. Do tubo de ensaio ela foi passada para o porta amostra retangular (cubeta) ou cilíndrico. As amostras de número 1 a 7 foram postas no porta amostra retangular enquanto que a 8 foi, no cilíndrico.

A seguir será descrito o procedimento de colocar a amostra no porta amostra retangular, o processo de colocação no recipiente cilíndrico é semelhante. Então, a amostra contida no tubo de ensaio foi despejada em um porta amostra retangular de quartzo de dimensões internas: $(10,00 \pm 0,01)$ mm (caminho óptico), largura $(9,52 \pm 0,01)$ mm e altura $(43,10 \pm 0,01)$ mm da Hellma com tampa de teflon. Em seguida fechou-se o porta amostra com a tampa de teflon a qual foi fixada com parafilme.

Foram feitas um grama das amostras enumeradas de um a quatro da tabela 3.1, no entanto ao se despejar a amostra do tubo de ensaio no porta amostra havia menos de 1 grama devido à quantidade utilizada para o preenchimento do capilar e à que permanece na parede do tubo de ensaio. Como em todas as amostras o procedimento realizado foi o mesmo, a quantidade de amostra no porta amostra pode ser considerado igual nas quatro primeiras amostras. No entanto, para a quinta amostra foi feito 2 gramas da amostra.

O aparato experimental utilizado para se induzir ordem na amostra e a captação dos dados está representado, de forma simplificada, na figura 3.9. A montagem dos componentes ilustrados nessa figura foram feitos sobre uma mesa óptica pneumática (Newport RS2000) para se minimizar os efeitos de vibrações externas. De acordo com a figura do aparato tem-se que: "L" representa o laser (He-Ne, 10mW e $\lambda=628\text{nm}$, modelo 79300 da Oriel Corporation); "P" e "A", os polarizadores (modelos 481, serie A da Newport) que ficam cruzados entre si; "PD", fotodiodo (modelo 1621 da New Focus); "M", osciloscópio (modelo TDS5032B da Tektronix); "S" e "S'", porta amostra retangular e cilíndrico, respectivamente.

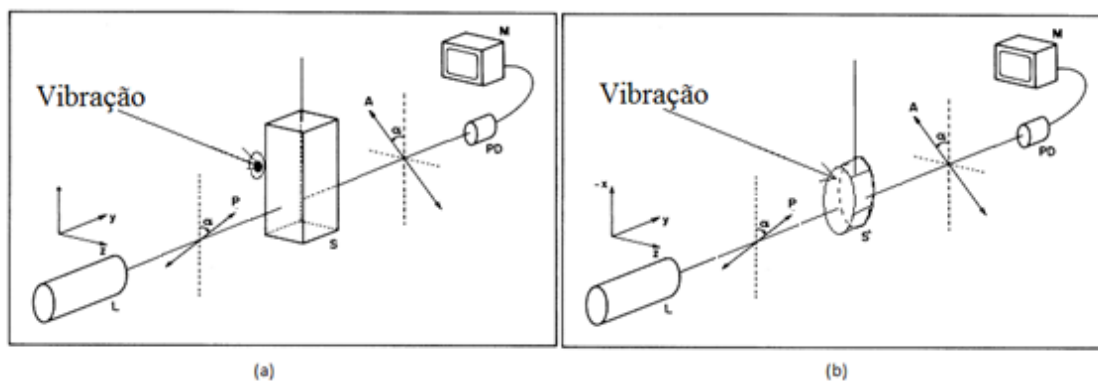


Fig.3.9 - (a) e (b) são representações simplificadas do aparato experimental utilizado para se medir a transmitância óptica em geometria retangular e cilíndrica, respectivamente.

Além desses componentes que aparecem na ilustração há ainda o banho térmico (modelo MQBTC99-20 da Microquímica Equipamentos LTDA), um PT-100 (mostrador digital com precisão de $0,1^{\circ}\text{C}$), alto-falante (modelo EG 102 300W da ETM) o qual possui colado à sua membrana uma haste de alumínio de cerca de 8cm de comprimento e $(1,60 \pm 0,01)\text{mm}$ de diâmetro e além disso possui na sua extremidade livre uma ponta de teflon de $(13,34 \pm 0,01)\text{mm}$ de comprimento e

($3,00 \pm 0,01$)mm de diâmetro, porta cubeta e por último um gerador de frequência (modelo D5335 da Stanford Research Systems de precisão de μHz).

O recipiente contendo a amostra foi levado ao porta cubeta mostrado na figura 3.10, onde ele foi encaixada na posição dada pela letra "E" e, de acordo com a figura, a luz entra no aparato em "F" atravessa-o e sai em "G", a vibração ocorre pelo orifício "D" e a medição de temperatura pelo orifício "C" onde se conecta o PT-100. Os canos do banho térmico são conectados em "A" e "B".

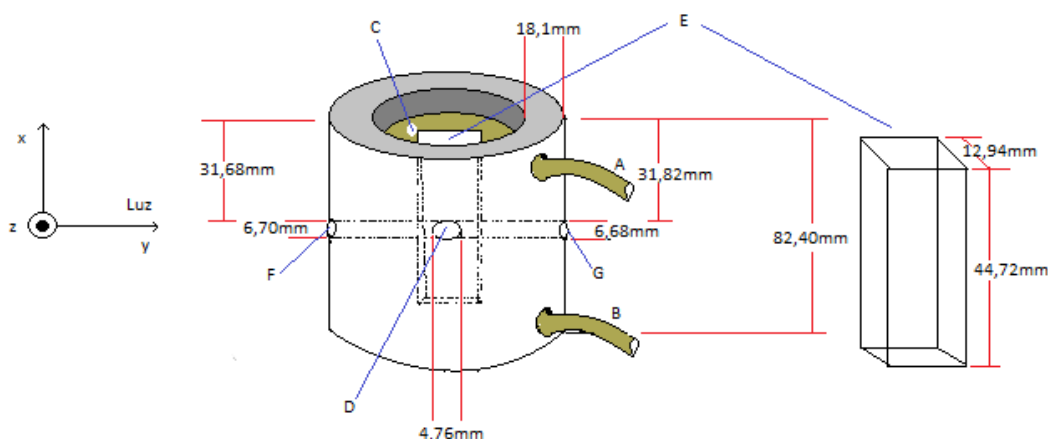


Fig.3.10 - Ilustração do porta cubeta utilizado para dar suporte ao recipiente que contém a amostra de cristal líquido a ser analisada.

3.4.1 Aparato experimental de geometria cilíndrica

O procedimento experimental foi o mesmo para se medir a transmitância óptica em geometria cilíndrica e retangular. Dessa maneira nesta seção será, então, dito somente as especificações métricas do recipiente cilíndrico assim como o do seu suporte.

O porta amostra cilíndrico utilizado foi de quartzo da Hellma e é ilustrado na figura 3.11 com suas respectivas medidas. A medida de comprimento 12,56mm é a medida externa do porta amostra, internamente possui 10mm, ou seja, o feixe de luz percorre 10mm de amostra de cristal líquido, mesma distância que a luz percorre no recipiente retangular.

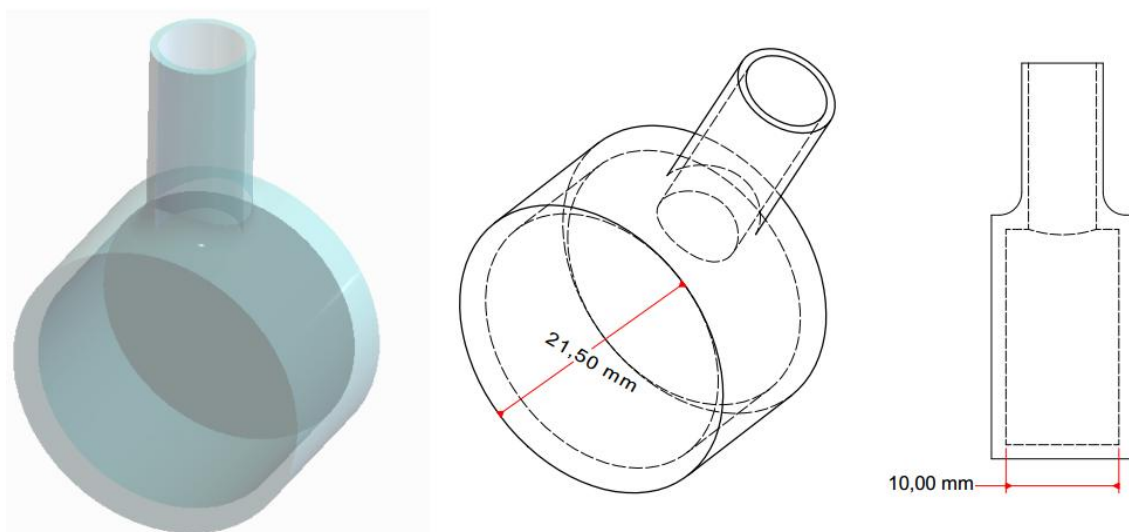


Fig.3.11 - Ilustração do porta amostra cilíndrico de quartzo com 21,5mm de diâmetro e 10mm de caminho óptico. Esse recipiente possui uma tampa de teflon que não foi ilustrada.

O suporte para o porta amostra de geometria cilíndrica consiste em uma peça inteiramente construída de latão. Essa peça possui formato cilíndrico e é composta da junção por meio de parafusos de duas peças menores que de acordo com a figura 3.12 estão designadas pelo número 1 e 2. Ao se separar as peças é possível encaixar o porta amostra cilíndrico. De acordo com a figura 3.10 tem-se que: "A" e "B" representam a conexão do sistema com o banho térmico; "C" orifício para se medir a temperatura via PT-100; "D" orifício pelo qual se entra a haste; "E" abertura pela qual sai a tampa do porta amostra cilíndrico; "F" orifício de entrada de luz; "G" aberturas de entrada de parafusos que possuem um diâmetro por volta de 3,92mm.

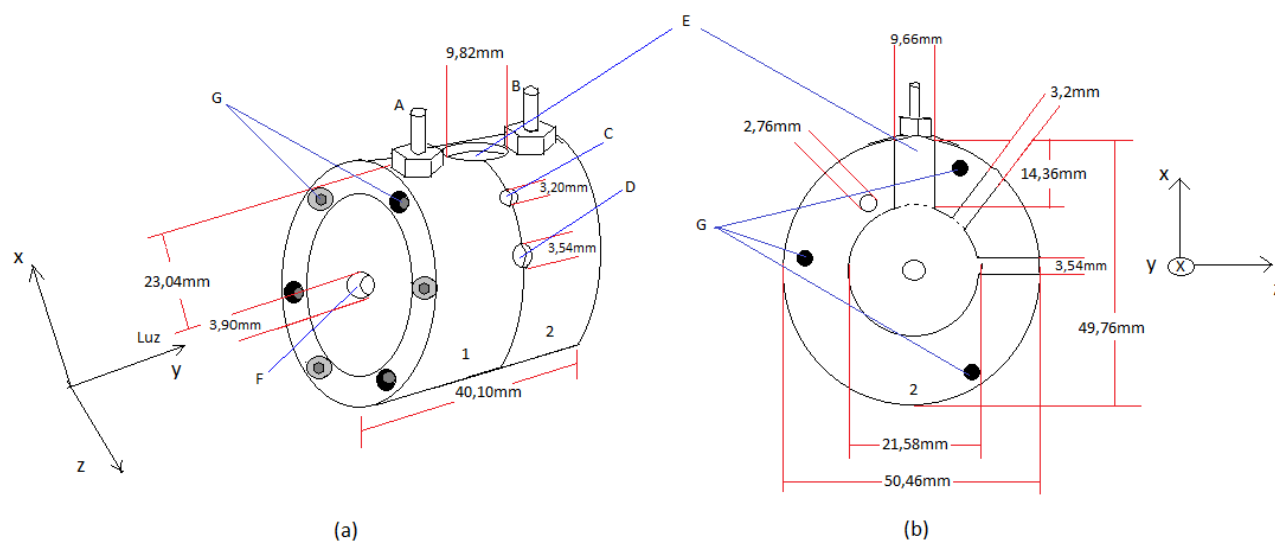


Fig.3.12 - Ilustração do aparato experimental que comporta o porto amostra de geometria cilíndrica. Em (a) é representado o suporte completo que constitui da conexão por meio de parafusos das partes 1 e 2, em (b) é mostrado a parte 2 em perfil.

3.4.2 Transmitância de luz em função da frequência

Com a montagem experimental feita, controla-se a temperatura da amostra e efetua-se a sua leitura com o banho térmico e PT-100, respectivamente. A amostra é deixada na fase isotrópica para que então seja perturbada por uma vibração. A vibração é gerada pelo gerador de frequência em uma determinada frequência e em forma de onda quadrada de amplitude 1,6Vpp a qual é transmitida ao alto-falante. A vibração é transmitida à haste metálica que penetra em "D" (veja figura 3.10 ou 3.12) que então colide com o recipiente que contém a amostra de cristal líquido que consequentemente perturba a amostra.

Ao se vibrar a amostra na fase desordenada aparece um fluxo de velocidade e consequentemente induz-se ordem e dessa forma a amostra comporta-se como um terceiro polarizador interposto entre dois cruzados e assim há transmitância de luz.

Dessa forma o experimento constituiu-se em captar a transmitância da amostra na fase isotrópica a uma temperatura fixa e variando-se a frequência de vibração. Ou seja, mediu-se intensidade de luz que atravessa o aparato experimental em fun-

ção da frequência de perturbação. Os resultados experimentais desse experimento assim como discussões estão no próximo capítulo.

Referências Bibliográficas

Capítulo 3

Artigos científicos

- [1] A. M. Figueiredo Neto, L. Libert, Y. Galerne, *J. Phys. Chem.* 89, 3737 (1985).
- [2] P. Kékicheff, C. Grabielle-Madelmont, e M. Ollivon, *Phase Diagram of Sodium Dodecyl Sulfate-Water System 1. A Calorimetric Study*, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 131, No. 1, Agosto 1989.

Livros

- [3] Demus, D. and Richter, L., *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim, N. Y., 1978.
- [4] Gray, G.W. and Winsor, P.A., *Liquid Crystals & Plastic Crystals*, V.1, N. Y., 1974.

Dissertações

- [5] D.A. de Oliveira, *Ressonância na Fase Isotrópica de Cristais Líquidos*, Dissertação de Mestrado, DFI/UEM, 2001 - cap.3.
- [6] N.M. Kimura, *Investigação Experimental da Fase Isotrópica Reentrante de um Cristal Líquido Liotrópico*, Dissertação de Mestrado, DFI/UEM, 2003 - cap.4.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo será mostrado os gráficos das intensidades de luz transmitida por frequência, em algumas temperaturas, referentes às oito amostras listadas na tabela 3.1. Além disso, há discussões sobre os resultados apresentados por esses gráficos. As conclusões sobre os resultados das medidas, perspectivas e comentários adicionais são mostrados no capítulo seguinte.

4.1 Transmitância óptica por frequência em geometria retangular

Nesta seção é mostrado os dados experimentais obtidos das amostras de cristal líquido de número 1 à 7, nessa ordem, da tabela 3.1 do capítulo 3. Primeiramente são apresentados os gráficos das intensidades por frequência do sistema KL/DeOH/H₂O e em seguida o de SDS/Na₂SO₄/H₂O.

4.1.1 Sistema KL/DeOH/H₂O

Mediu-se a intensidade por frequência da amostra 1 nas seguintes temperaturas: 14,3°C, 14,7°C e 43,4°C. A figura 4.1 ilustra os gráficos de intensidade de luz transmitida por frequência obtidos das medidas experimentais para o porta amostra retangular. Por meio da figura 4.2 é possível observar a posição da amostra em relação ao diagrama de fases (linha vertical vermelha) e as temperaturas em que foram feitas as medidas experimentais (círculos pretos).

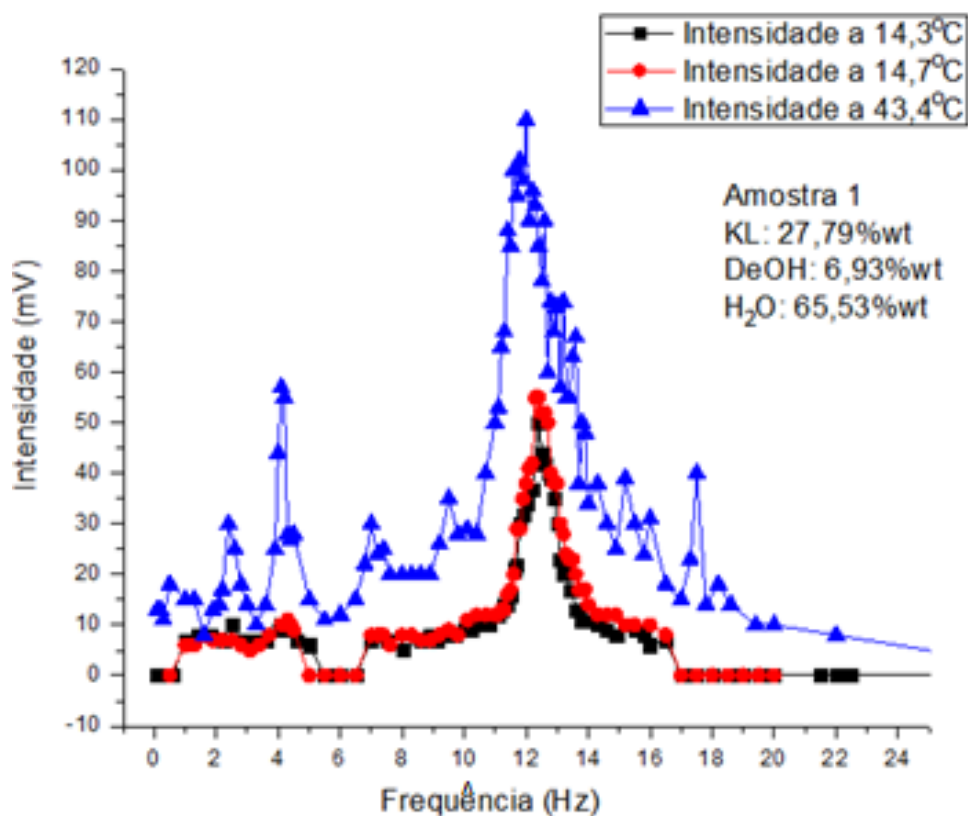


Fig.4.1 - Gráfico da intensidade de luz transmitida (mV) por frequência (Hz) da amostra 1 em geometria retangular.

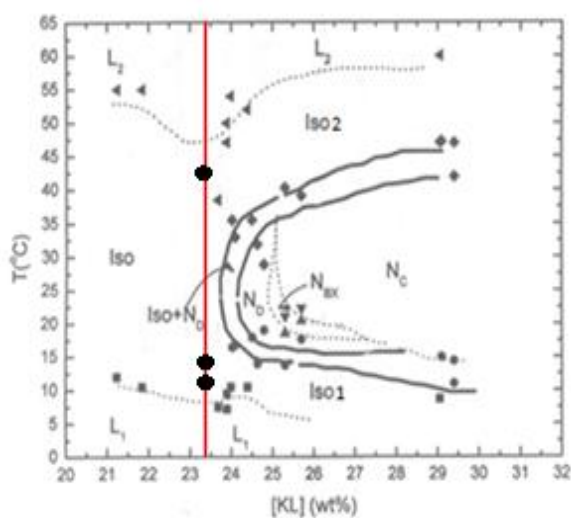


Fig.4.2 - Diagrama de fases da amostra de KL/DeOH/H₂O que indica a posição da amostra 1 (linha vermelha) e as temperaturas em que foram realizadas as medidas de transmitância óptica (círculos pretos).

O gráfico da fig.4.1 indica picos de intensidade máxima de luz transmitida em algumas frequências. Essas frequências que exibiram pico e suas respectivas intensidades para cada uma das temperaturas é indicada na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Tabela indicativa das frequências que exibiram pico e suas respectivas intensidades para cada uma das temperaturas analisadas.

Temperatura de 14,3°C		Temperatura de 14,7°C		Temperatura de 43,4°C	
Frequência (Hz)	Intensidade máxima (mV)	Frequência (Hz)	Intensidade máxima (mV)	Frequência (Hz)	Intensidade máxima (mV)
2,5	10	-	-	2,4	30
4,2	10	4,3	11	4,1	57
7,0	7	7,2	8	7,0	30
-	-	-	-	9,5	35
12,4	50	12,4	55	12,0	110
-	-	-	-	15,2	39
-	-	-	-	17,5	40

A amostra 2 exibiu o comportamento indicado na figura 4.3. A partir dessa figura é possível notar grande semelhança com o gráfico da amostra 1. Além dessa semelhança notada nos gráficos essas duas amostras estão situadas no lado esquerdo do diagrama de fases mostrado na figura 3.1, ou seja, ambas possuem um domínio isotrópico compreendido entre fases lamelares, como pode ser observado pela figura 4.4.

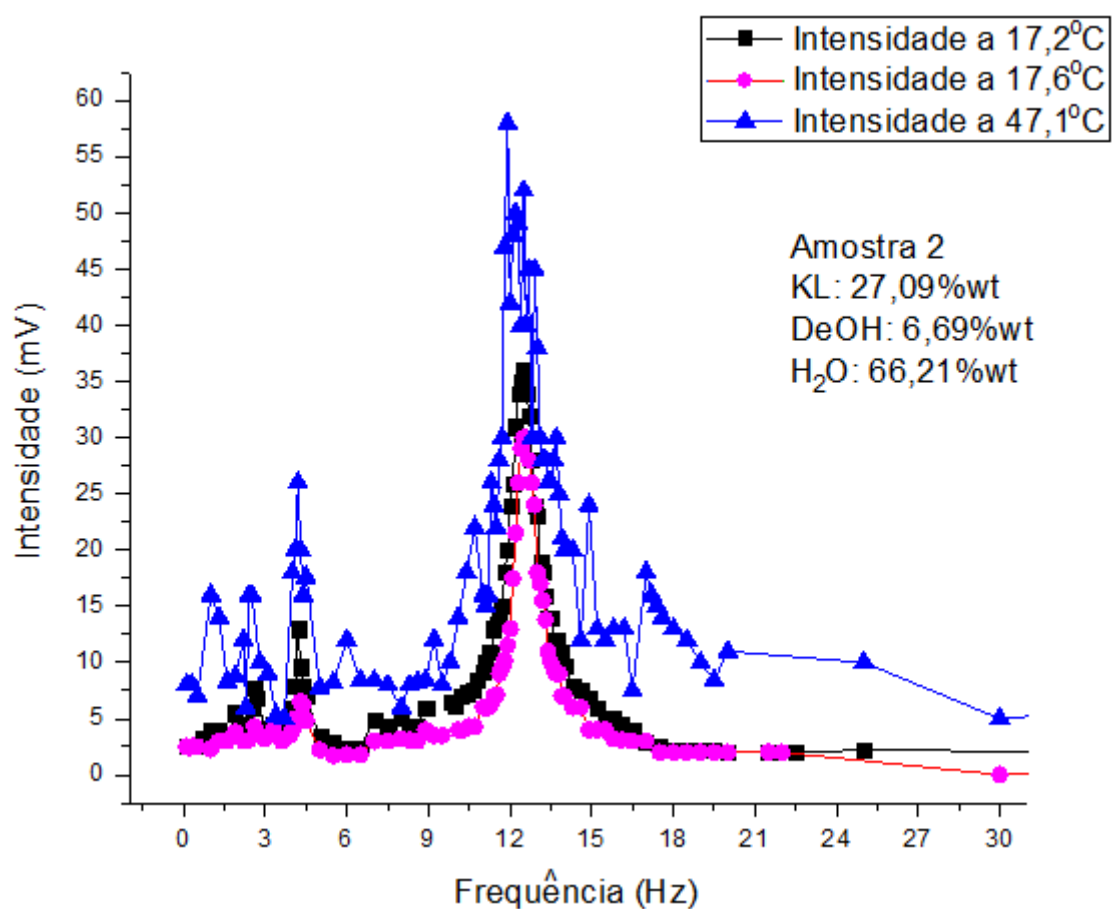


Fig.4.3 - Gráfico da intensidade de luz transmitida (mV) por frequência (Hz) em três temperaturas diferentes da amostra 2 da tabela 3.1.

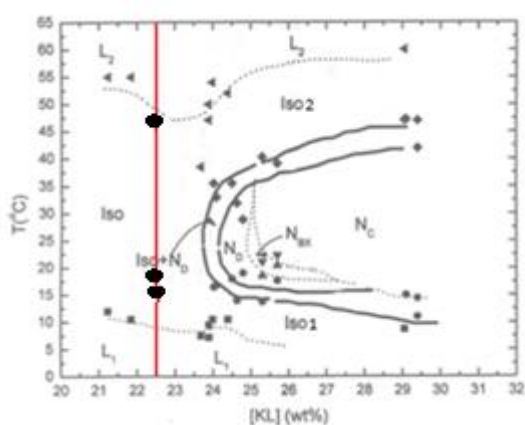


Fig.4.4 - Diagrama de fases que indica a posição da amostra 2 (linha vermelha) e as temperaturas em que foram efetuadas as medidas (círculos pretos).

Assim como a tabela 4.1, a tabela 4.2 indica as os dados referentes à amostra 2. Por meio dessa tabela, é possível observar similaridades entre os dois gráficos.

Tabela 4.2 - Tabela indicativa, referente à amostra 2, das frequências que exibiram picos de transmissão de luz em suas respectivas temperaturas.

Temperatura de 17,2°C		Temperatura de 17,6°C		Temperatura de 47,1°C	
Frequência (Hz)	Intensidade máxima (mV)	Frequência (Hz)	Intensidade máxima (mV)	Frequência (Hz)	Intensidade máxima (mV)
2,6	7,8	-	-	1,0	16
4,2	13	4,3	6,5	2,5	16
7,0	4,9	7,0	3,0	4,2	26
-	-	-	-	6,0	12
12,5	36	12,5	30,0	11,9	58
-	-	-	-	17,0	18

As amostras 3 e 4 possuem a fase nemática entre fases isotrópicas, os gráficos e tabelas indicativas das frequências que exibiram picos e amplitudes dessas amostras estão indicados a seguir.

Os dados da amostra 3 estão indicados nas figuras 4.5 e 4.6. A figura 4.6 ilustra em maiores detalhes a intensidade por frequência das temperaturas de 18°C, 21°C, 21,5°C e 48,5°C que exibiram uma transmitância óptica de intensidade inferior em relação à temperatura de 46,6°C. A figura 4.7 ilustra a posição da amostra 3 no diagrama de fases assim como as temperaturas em que foi efetuada as medidas.

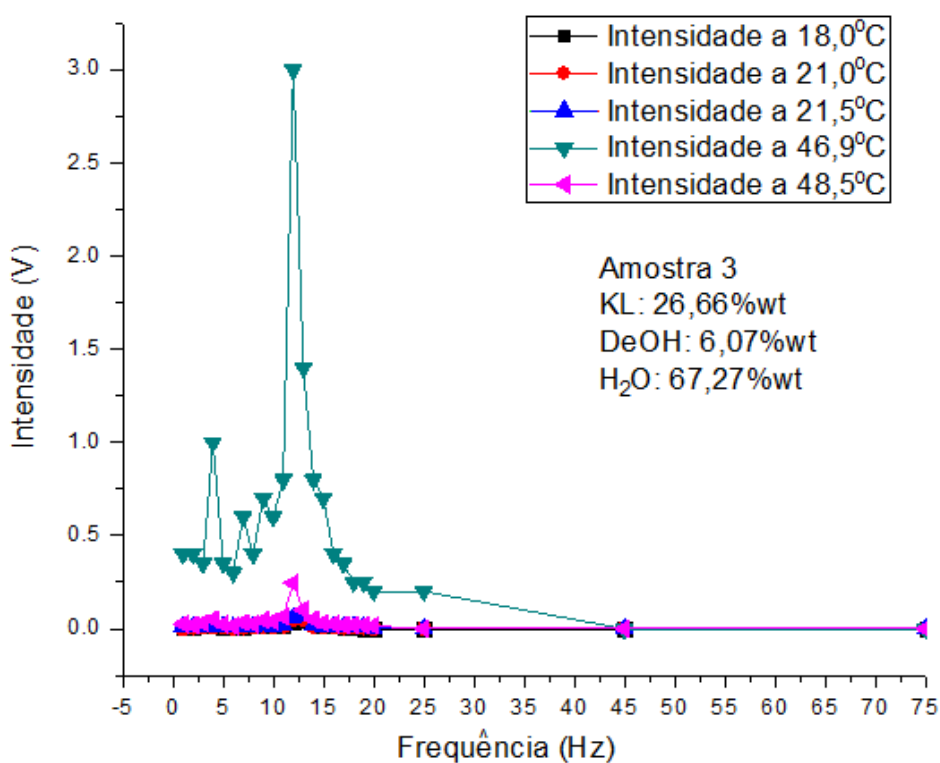


Fig.4.5 - Gráfico da intensidade por frequência medida em 5 diferentes temperaturas na amostra 3.

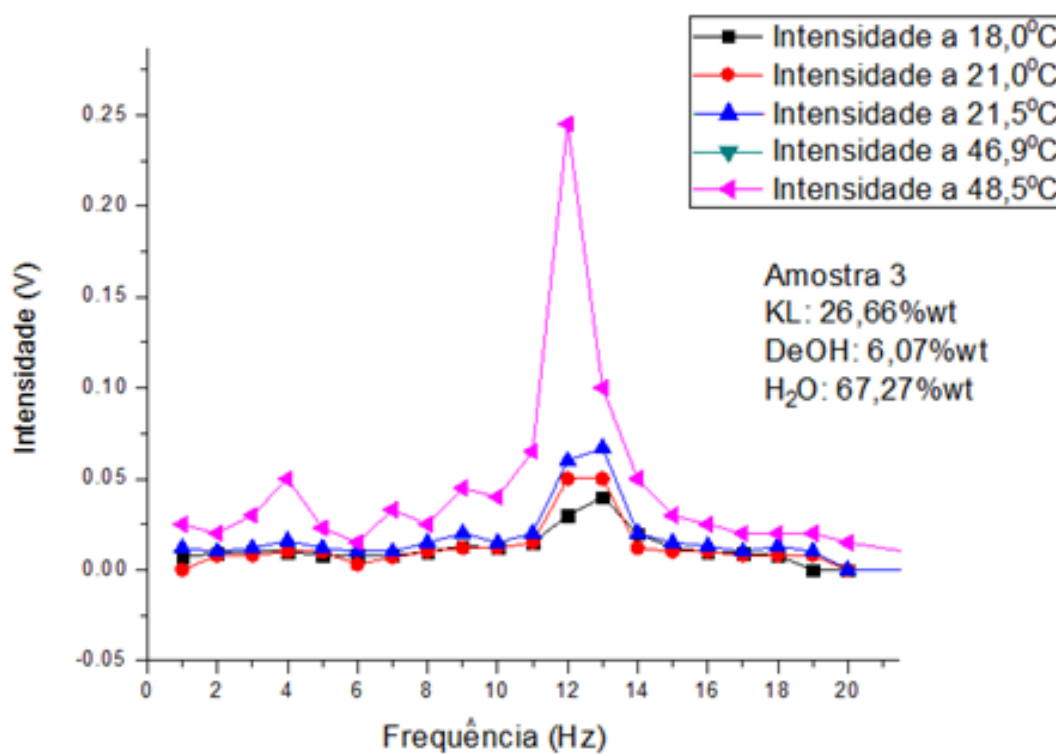


Fig.4.6 - Aumento da parte inferior da figura 4.3 a qual não ilustra com detalhes as respostas da amostra em temperatura diferente de 46,9°C.

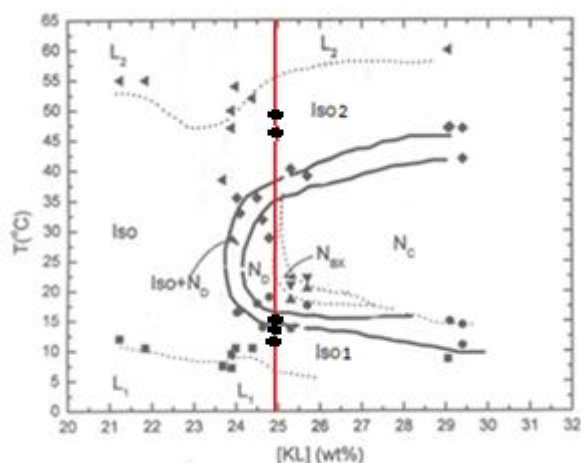


Fig. 4.7 - Gráfico que ilustra a posição no diagrama de fases da amostra 3 (linha vermelha) e as temperaturas em que foram feitas as medidas (círculos pretos).

As informações sobre as frequências que exibiram picos de transmitância óptica estão indicadas na tabela 4.3 e 4.4.

Tabela 4.3 - Tabela indicativa das frequências que exibiram picos de transmitância na fase Iso₁ - isotrópico reentrante.

Temperatura de 18,0°C		Temperatura de 21,0°C		Temperatura de 21,5°C	
Frequência (Hz)	Intensidade máxima (mV)	Frequência (Hz)	Intensidade máxima (mV)	Frequência (Hz)	Intensidade máxima (mV)
-	-	-	-	4,0	16
9,0	13	9,0	12	9,0	20
-	-	-	-	18,0	13

Tabela 4.4 - Tabela indicativa das frequências que exibiram picos de intensidade na fase isotrópica superior - Iso₂.

Temperatura de 46,9°C		Temperatura de 48,5°C	
Frequência (Hz)	Intensidade máxima (V)	Frequência (Hz)	Intensidade máxima (V)
4,0	1	4,0	0,05
7,0	0,6	7,0	0,033
9,0	0,7	9,0	0,045
12,0	3	12,0	0,245

A amostra de número 4 foi a última amostra de KL/DeOH/Água analisada em geometria retangular. O comportamento exibido por essa amostra é indicado na figura 4.8 e a figura 4.9 indica a sua posição no diagrama de fases.

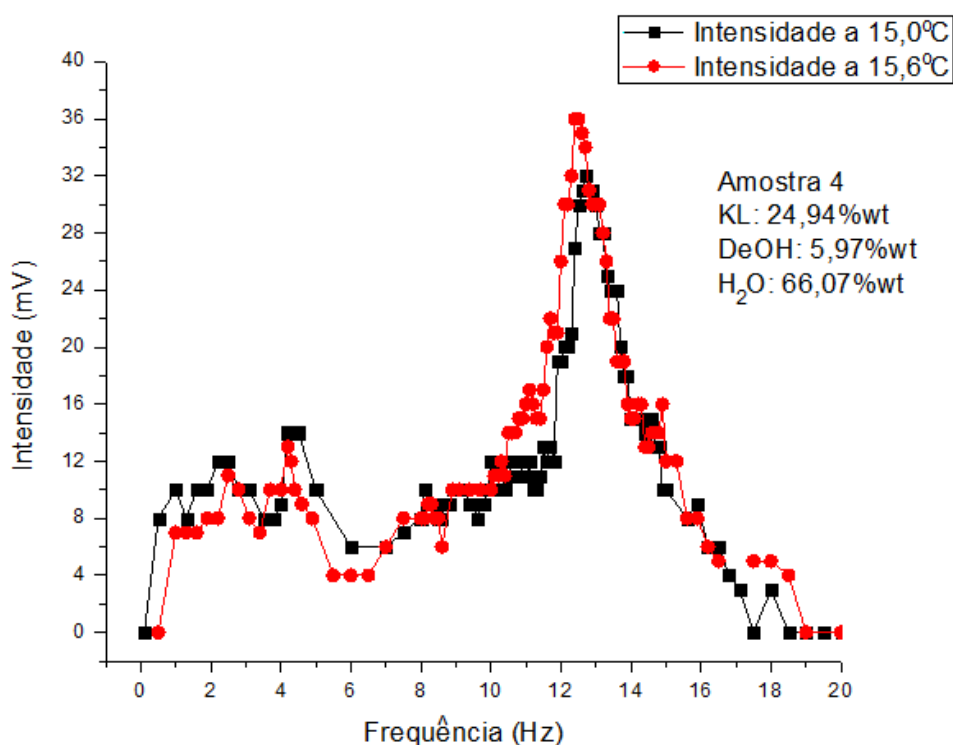


Fig.4.8 - Ilustração do gráfico de intensidade por frequência da amostra 4 da tabela 3.1 que possui um domínio nemático entre dois isotrópicos Iso₁ e o Iso₂. A transmissão óptica indicada no gráfico foi medida na fase Iso₁.

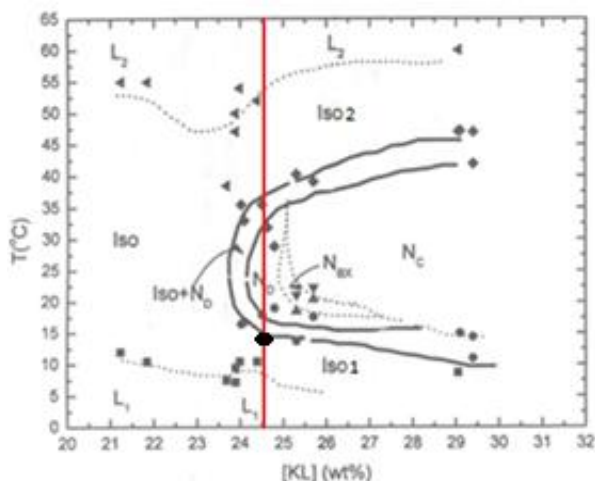


Fig.4.9 - Gráfico ilustrativo da posição da amostra 4 (linha vermelha) no diagrama de fases da mistura que contém Laurato de potássio e as temperaturas em que foram efetuadas as medidas (círculos pretos). É mostrado somente um círculo preto devido à proximidade das temperaturas medidas.

As informações sobre as frequências que exibiram picos de transmissão de luz da amostra 4 está contida na tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Tabela das frequências e suas respectivas intensidades referentes à amostra número 4.

Temperatura de 15,0°C		Temperatura de 15,6°C	
Frequência (Hz)	Intensidade máxima (mV)	Frequência (Hz)	Intensidade máxima (mV)
2,5	11	2,5	12
4,2	13	4,2	14
8,3	9	8,1	10
8,9	10	-	-
12,4	36	12,7	32

As amostras de KL/DeOH/H₂O analisadas em geometria retangular acabaram, na próxima seção é mostrado as medidas referentes à amostra 5, 6 e 7 que correspondem ao sistema de SDS/Na₂SO₄/H₂O.

4.1.2 Sistema SDS/Na₂SO₄/H₂O

A resposta do sistema SDS/Na₂SO₄/H₂O foi semelhante ao composto de KL/DeOH/H₂O em relação às frequências de ressonâncias. Como é evidente ao se observar os gráficos e tabelas dessa seção. O gráfico da figura 4.10, 4.11 e a tabela 4.6 são referentes à amostra 5 da tabela 3.1.

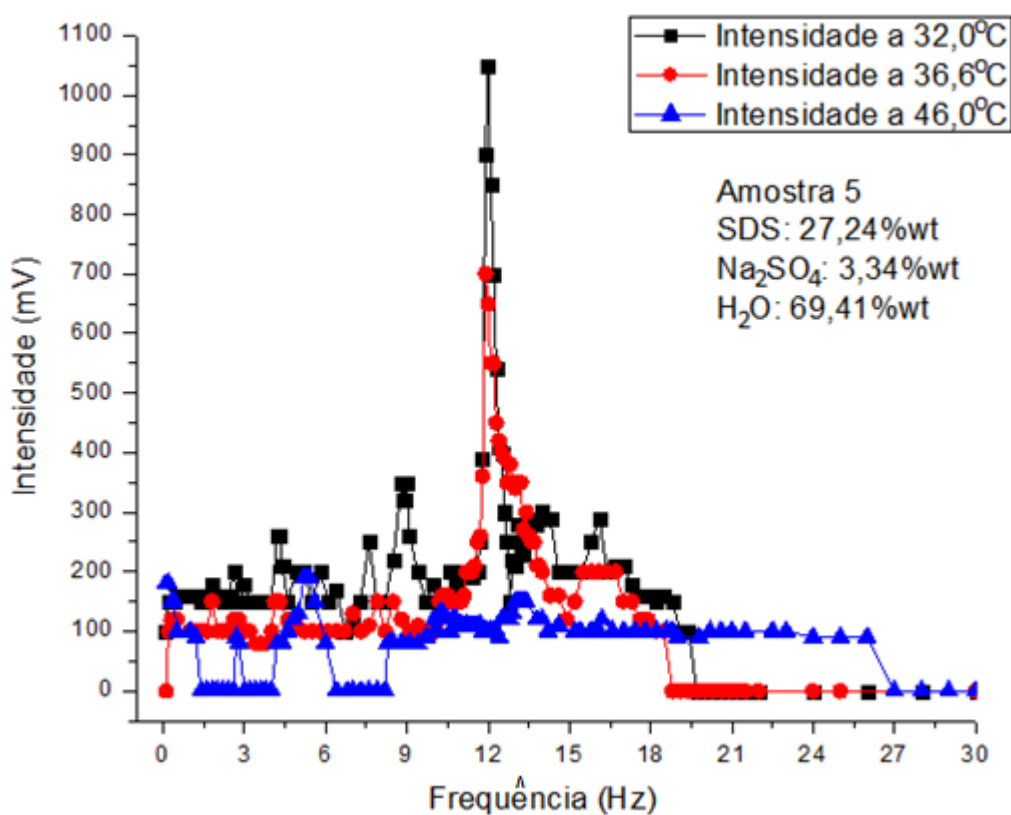


Fig.4.10 - Gráfico da intensidade de luz transmitida em função da frequência em três temperaturas distintas referentes à amostra 5.

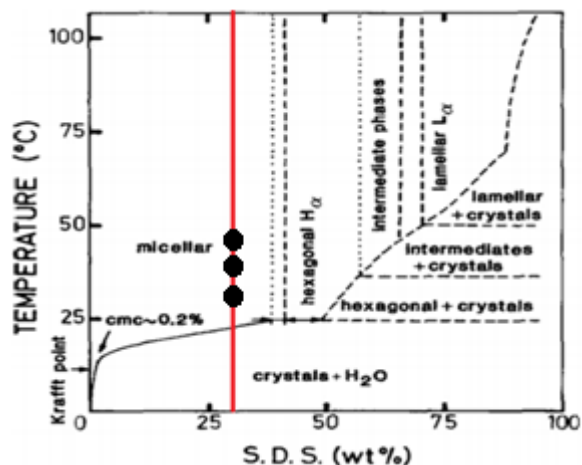


Fig.4.11 - Figura ilustrativa da posição da amostra 5 no diagrama de fases (linha vermelha) e das temperaturas em que foram feitas as medidas (círculos pretos).

Tabela 4.6 - Tabela das frequências que exibiram picos de transmitância luminosa da primeira amostra de SDS.

Temperatura de 32,0°C		Temperatura de 36,6°C		Temperatura de 46,0°C	
Frequência (Hz)	Intensidade máxima (mV)	Frequência (Hz)	Intensidade máxima (mV)	Frequência (Hz)	Intensidade máxima (mV)
1,8	180	-	-	-	-
2,4	160	2,8	120	2,7	90
4,3	260	4,2	150	5,4	190
7,6	250	-	-	-	-
8,8	350	-	-	10,3	130
12,0	1050	11,9	700	13,3	150
16,1	290	16,1	200	-	-

A visualização da tabela 4.6 já mostra indícios de que independentemente do tipo de amostra as frequências de ressonâncias estão sendo reproduzidas, em especial nas frequências próximas de 2Hz, 4Hz e 12Hz. A segunda amostra analisada de SDS, amostra 6, manteve esse padrão de comportamento além de não ter exibido respostas em altas frequências.

A resposta da amostra 6 está representada na figura 4.12 e na tabela 4.7. A figura 4.13 indica a posição dessa amostra no diagrama de fases assim como as temperaturas em que foram feitas as medidas experimentais. Nessa amostra foi buscado fazer as varreduras de frequência em temperaturas próximas às feitas na amostra 5.

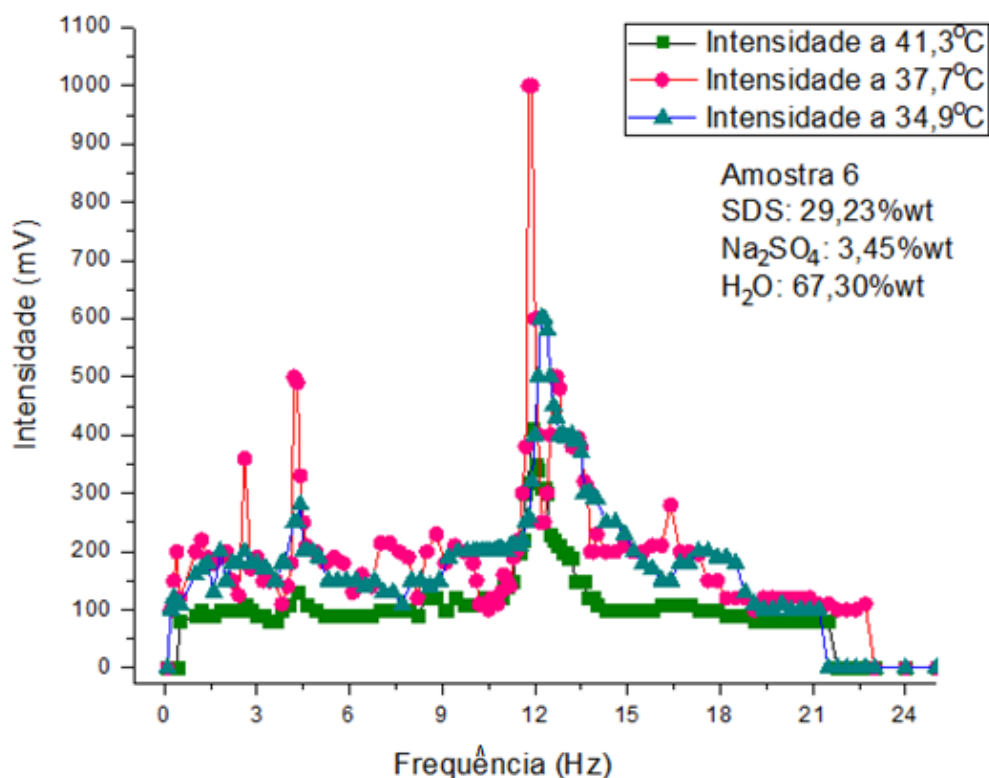


Fig.4.12 - Gráfico das medidas de transmitância óptica por frequência da amostra 6 da tabela 3.1.

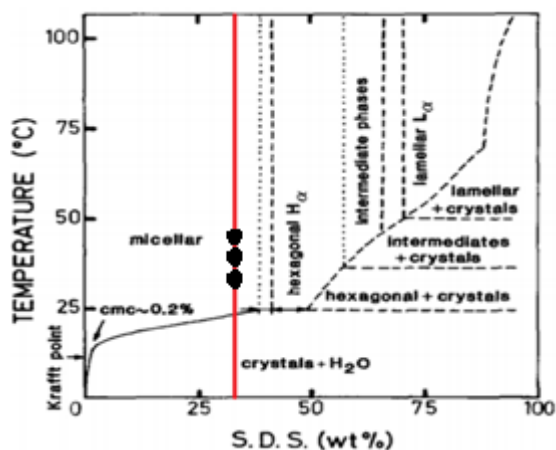


Fig.4.13 - Ilustração da posição da amostra 6 no diagrama de fases (linha vermelha) e das temperaturas em que foram feitas as medidas experimentais.

Tabela 4.7 - Tabela das ressonâncias referente a amostra 6.

Temperatura de 34,9°C		Temperatura de 37,7°C		Temperatura de 41,3°C	
Frequência (Hz)	Intensidade máxima (mV)	Frequência (Hz)	Intensidade máxima (mV)	Frequência (Hz)	Intensidade máxima (mV)
2,6	200	2,6	360	2,6	110
4,4	280	4,2	500	4,3	130
12,2	600	11,9	1000	11,9	410
-	-	12,6	500	-	-
17,3	200	16,4	280	-	-

Por fim a última amostra analisada em geometria retangular foi a de número 7 da tabela 3.1. Essa foi a única amostra a exibir um comportamento a altas frequências - em torno de 60Hz - mesmo assim nota-se que a transmitância foi baixa. Os gráficos das intensidades transmitidas estão indicados nas figuras 4.14 e 4.15, a posição da amostra no diagrama de fases com as temperaturas medidas é mostrado na figura 4.16 e as frequências que exibiram picos de transmitância óptica com suas respectivas intensidades de luz transmitida são mostradas na tabela 4.8.

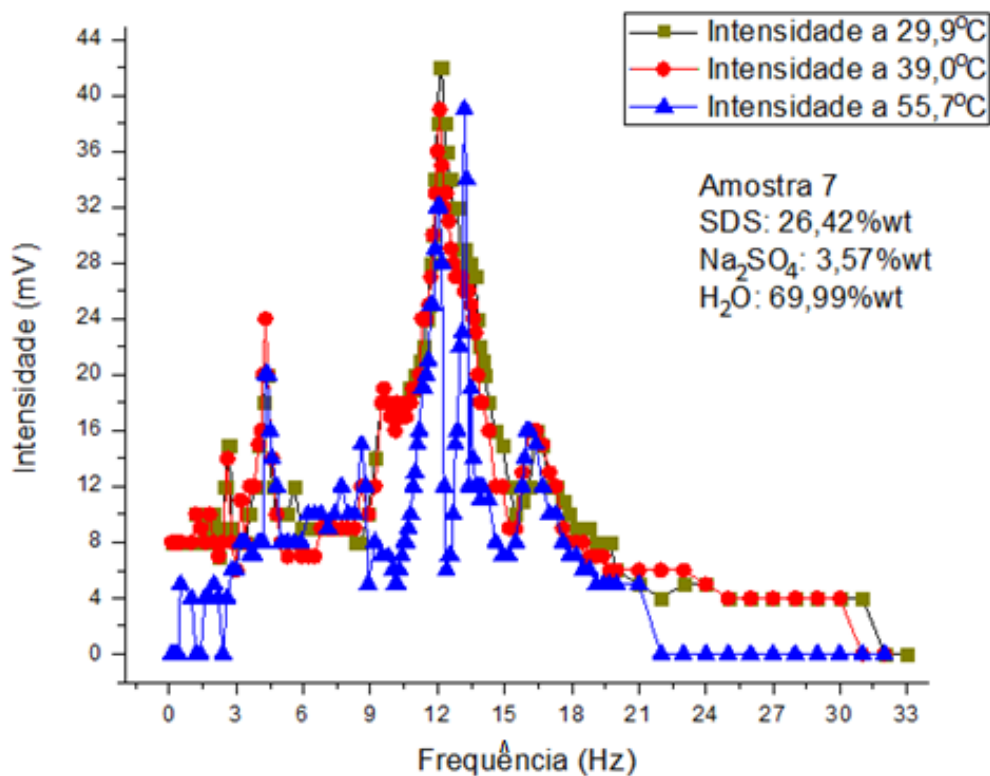


Fig.4.14 - Gráfico da transmitância óptica em função da temperatura da terceira amostra de SDS medida.

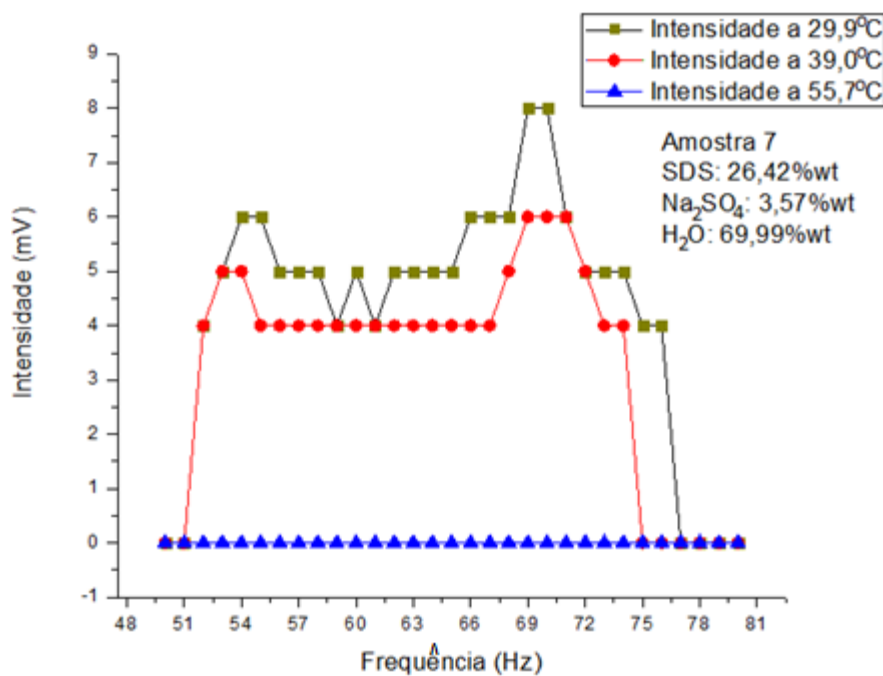


Fig.4.15 - Gráfico da intensidade de transmitância óptica da amostra 7 em altas frequências 50Hz-80Hz.

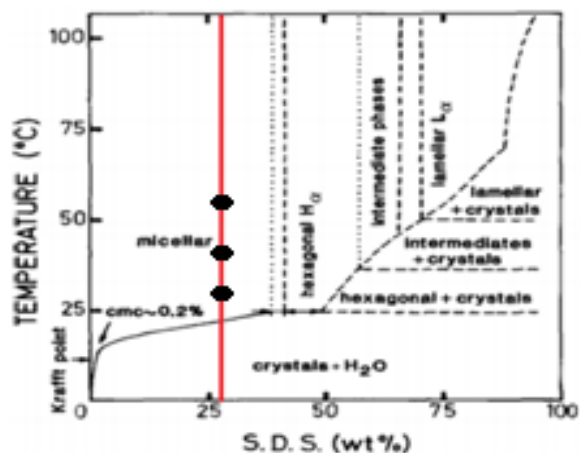


Fig.4.16 - Figura ilustrativa da posição da amostra 7 no diagrama de fases (linha vermelha) e das temperaturas em que foram feitas as medidas experimentais.

Tabela 4.8 - Tabela das frequências ressonantes referente a amostra 7.

Temperatura de 29,9°C		Temperatura de 39,0°C		Temperatura de 41,3°C	
Frequência (Hz)	Intensidade máxima (mV)	Frequência (Hz)	Intensidade máxima (mV)	Frequência (Hz)	Intensidade máxima (mV)
2,6	15	2,6	14	-	-
4,4	20	4,3	24	4,4	20
-	-	9,6	19	8,6	15
12,1	42	12,1	39	12,0	32
-	-	-	-	13,2	39
16,4	16	16,1	16	16,0	16
54,0	6	54,0	5	-	-
70,0	8	70,0	6	-	-

4.2 Transmitância óptica por frequência em geometria cilíndrica

4.2.1 Sistema KL/DeOH/H₂O

A medida da intensidade por frequência da oitava amostra foi realizada no porta amostra de geometria cilíndrica que foi ilustrado na figura 3.9. Devido a problemas técnicos só foi possível realizar medida em duas temperaturas e em uma única amostra.

O gráfico apresentado na figura 4.17 apresenta as medidas obtidas com a oitava amostra e o gráfico da figura 4.18 ilustra a posição dessa amostra em seu diagrama de fases assim como as temperaturas em que foram efetuadas as medidas experimentais. Em seguida é mostrada a tabela 4.9 a qual fornece as frequências que exibiram pico de transmitância óptica com suas respectivas intensidades e temperaturas.

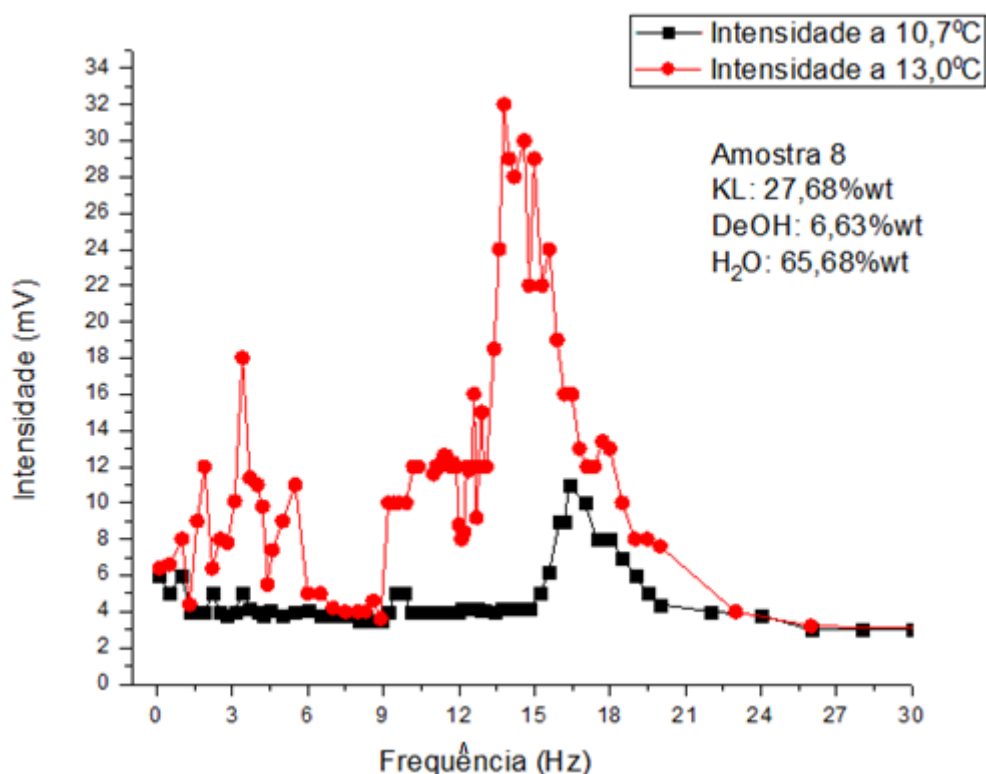


Fig.4.17 - Gráfico da intensidade por frequência em duas temperaturas distintas da oitava amostra.

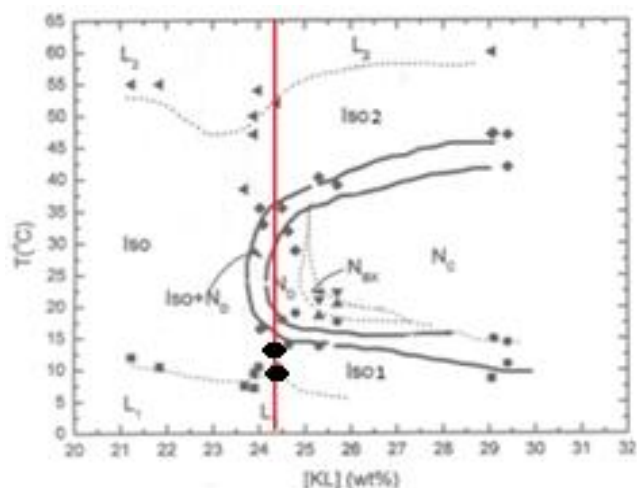


Fig.4.18 - Gráfico que ilustra a posição da amostra 8 no diagrama de fases (linha vermelha) e as temperaturas em que foram efetuadas as medidas (círculos pretos).

Por meio desse gráfico é possível notar diferenças em relação aos anteriores referentes à geometria retangular. Apesar de ter sido efetuada uma única medida ela serve como indicativo de como deve ser o comportamento do CLL de KL/DeOH/H₂O.

Tabela 4.9 - Tabela indicativa das frequências que exibiram picos de transmitância óptica nas duas temperaturas analisadas da amostra 8.

Temperatura de 10,7°C		Temperatura de 13,0°C	
Frequência (Hz)	Intensidade máxima (mV)	Frequência (Hz)	Intensidade máxima (mV)
2,2	5	1,9	12
3,4	5	3,4	18
9,5	5	5,5	11
16,4	11	11,4	12,6
-	-	13,8	32
-	-	17,7	13,4

4.3 Discussões

A reprodutibilidade de amostras de CLLs são bastantes complicadas, pois há inúmeras fontes de erros que vão podem ir desde instabilidades elétricas na rede do laboratório que influem na medida do mostrador da balança até a contaminação da amostra quando ela é passada para o capilar e vedada com parafilme e esmalte - essas fontes de erros foram mínimas na realização dos experimentos desse trabalho. Recomenda-se^[1] que na balança as amostras devem ser preparadas com um erro menor do que 0,2%wt, ou seja, caso a amostra seja de 1g essa massa corresponde à aproximadamente 3 gotas de água de uma seringa. Então, requer-se para a reprodução das amostras utilizadas nesse trabalho que os cuidados acima sejam tomados.

As amostras de CLLs formadas pela mistura ternária KL/DeOH/H₂O mostraram-se mais instáveis em comparação à mistura SDS/Na₂SO₄/H₂O. Entre as misturas contendo laurato, as mais instáveis foram aquelas que possuíam o domínio nemático entre duas fases isotrópicas. Isso foi notado especialmente quando houve o aquecimento dessas amostras. Em várias outras misturas com esse domínio nemático era recorrente a amostra não transitar para o ISO₂ em altas temperaturas. Notou-se que as chances das amostras ficarem instáveis eram diretamente proporcionais ao tempo decorrido do experimento e ao aumento de temperatura. Portanto, ao se efetuar as medidas foi necessário escolher entre se fazer uma variação de frequência pequena (por exemplo de 0,2Hz em 0,2Hz) em poucas temperaturas ou se fazer em uma variação de frequência maior (de 1Hz em 1Hz) em mais temperaturas.

Uma vez perturbado o porta amostra (preenchido com cristal líquido) pela haste do alto-falante a transmitância óptica observada pelo osciloscópio apresentou um comportamento periódico - caso em que a amostra estivesse estável. Por outro lado caso a amostra apresenta-se instabilidades essa periodicidade era perdida e a intensidade de luz transmitida oscilava de forma desordenada.

As leituras de transmitância óptica efetuadas no osciloscópio que deram origem aos gráficos apresentados nesse capítulo foram feitas anotando-se a amplitude máxima da intensidade exibida em cada uma das frequências analisadas. Em geral

as amostras agitadas em geometria retangular apresentaram frequências de ressonância em torno de 2Hz, 4Hz e 12Hz, enquanto que a de geometria circular, em comparação, não exibiu a frequência equivalente à 4Hz.

É importante citar que somente as amostras 2 e 7 exibiram comportamento em altas frequências as quais foram de baixa intensidade. Em relação aos trabalhos publicados anteriormente^[2,3] esperava-se que essa resposta fosse de maior intensidade e notadamente que exibisse picos entre 20Hz, 60Hz e 120Hz, além disso que não fosse exibida uma resposta tão pronunciada em baixas frequências - 0Hz a 20Hz. Essa diferença de comportamento acreditava-se primeiramente ser decorrente da quantidade de álcool presente nas amostras, dessa forma foi buscado usar um outro tipo de CLL que não possuísse álcool. No entanto, os resultados apresentados entre os dois tipos de CLLs foram semelhantes.

Referências Bibliográficas

Capítulo 4

Livros

[1] Neto, A.M.F e Salinas, S.R.A, *The Physics of Lyotropic Liquid Crystal: Phase Transitions and Structural Properties*, Oxford Univesity Press Inc., New York, 2005 - cap1-p.18.

Dissertações

[2] D.A. de Oliveira, *Ressonância na Fase Isotrópica de Cristais Líquidos*, Dissertação de Mestrado, DFI/UEM, 2001.

[3] N.M. Kimura, *Investigação Experimental da Fase Isotrópica Reentrante de um Cristal Líquido Liotrópico*, Dissertação de Mestrado, DFI/UEM, 2003.

Capítulo 5

Conclusões

O efeito de transmitância óptica induzida por vibração mecânica na fase isotrópica de CLL foi observado em todas as amostras, em outras palavras esse efeito aconteceu independentemente da geometria do porta amostra e do tipo da mistura líquido cristalina.

As amostras analisadas em geometria retangular mostraram alguns padrões em relação às frequências de picos. Todas as amostras analisadas nessa geometria exibiram as frequências fundamentais de $(4,2 \pm 0,2)$ Hz e $(12,2 \pm 0,3)$ Hz - com essa última exibindo a maior intensidade de luz transmitida. E seis das sete amostras mostram também a frequência fundamental de $(2,6 \pm 0,2)$ Hz. A única amostra que não exibiu essa frequência foi a número 3, acredita-se que tal fato tenha ocorrido devido à varredura de frequência ter sido feita de 1Hz em 1Hz, ou seja, um provável pico presente entre $(2,6 \pm 0,2)$ Hz não foi possível de ser detectado.

Foi observado nas amostras de KL/DeOH/H₂O que a transmitância óptica sempre foi mais intensa quanto mais próxima a temperatura estava da fase mais ordenada (nemática) e em geral, nessa proximidades, os números de frequências de pico foram maiores. Notadamente as intensidades foram maiores na indução de ordem na fase ISO₂ do que na ISO₁. Seguindo essa mesma linha de raciocínio as amostras de SDS/Na₂SO₄/H₂O deveriam seguir tal padrão, ao se usar o diagrama de fases da figura 3.2 para localizar as amostras nota-se que a amostra 7, com menor porcentagem em peso de SDS, portanto mais afastada da fase ordenada, apresenta menor intensidade de luz transmitida. No entanto, a amostra 5 com maior porcentagem em peso de SDS em comparação com 6 não possui uma transmitância maior que esta, esse fato ainda não é compreendido - mas um possível caminho de resposta é que essa aparente contradição pode ser causada pela ainda desconhecida influência do Na₂SO₄ na mistura.

Em relação à intensidade de luz transmitida observa-se, por meio dos gráficos do capítulo 4, que em geral as amostras de SDS exibiram maior intensidade de luz transmitida do que as compostas por laurato de potássio.

O único resultado obtido da medida de transmitância óptica em geometria cilíndrica serve como indicativo de que a frequência de pico máximo é dependente da temperatura - mais especificamente essa frequência tende a diminuir conforme a temperatura é mais próxima da fase mais ordenada.