



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

OSCAR RODRIGUES DOS SANTOS

**Distorções Periódicas Induzidas por Campos
Magnéticos em uma Fase Nemática Liotrópica
Biaxial**

Dissertação apresentada à Universidade
Estadual de Maringá, para obtenção do
grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Palangana

Maringá
2003

*Que nossos esforços desafiem as impossibilidades,
lembrai-vos que as grandes proezas da história
foram conquistadas do que parecia impossível*

(Charlie Chaplin)

Agradecimentos

Em especial ao Prof. Dr. Antonio José Palangana, pela sua orientação, atenção durante a realização deste trabalho e principalmente pela sua compreensão.

Ao Prof. Dr. Manoel Simões da Universidade Estadual de Londrina, pelo seu interesse e dedicação, particularmente, na fundamentação teórica deste trabalho.

Ao meu irmão Renato um dos responsáveis por essa conquista.

Ao meu amigo Ricardo Peralta pela sua colaboração.

Ao grupo de cristal líquido da Universidade Estadual de Maringá.

A Capes e ao CNPq.

A Universidade Estadual de Maringá.

Ao Departamento de Física de Maringá,

E a todos aqueles que colaboraram para a realização deste trabalho, direta ou indiretamente.

*Dedico este trabalho à minha
namorada Célia e aos meus
pais, Gentilio e Luzia*

Índice

Resumo	3
Abstract	4

Capítulo 1	5
------------	---

Introdução	5
1.1 Cristais Líquidos	5
1.2 Mesofases Termotrópicas	6
1.3 Mesofases Liotrópicas	9
1.4 Fases Nemáticas	12
1.5 Distorção Periódica	14
1.9 Objetivo	18

Capítulo 2	19
------------	----

Fundamentos Teóricos	19
2.1 Parâmetro de Ordem	19
2.2 Teoria Elástica Contínua	23
2.3 Razão entre as Constantes Elásticas	27

Capítulo 3	35
------------	----

Técnicas e Arranjos Experimentais	35
3.1 Microscopia Óptica de Luz Polarizada	35
3.2 Birrefringência Óptica	37
3.3 Refratometria	41
3.4 Distorções Periódicas Induzidas por Campos Magnéticos	45
3.5 Amostra Liotrópica Estudada	48

Capítulo 4	52
------------	----

Resultados e Discussão	52
4.1 Medida da Birrefringência	53
4.2 Distorções Periódicas Induzidas por Campos Magnéticos	60
4.3 Formação de Elipses	61

Capítulo 5	63
Conclusões	63
Referências Bibliográficas	65
Anexo - Artigo	68

Resumo

No presente trabalho, inicialmente, foi caracterizada a mesofase nemática biaxial, obtida a partir da mistura: laurato de potássio, decanol e água pesada, através de medidas de birrefringência óptica e investigação de texturas por meio de uma análise estatística adequada. Para tal finalidade, as texturas foram obtidas através de um microscópio óptico de luz polarizada acoplado a uma câmera CCD com microscopia óptica de luz polarizada.

Num segundo momento, foram estudadas as distorções periódicas provocadas através da interação magnética em amostra nemática biaxial da mistura: laurato de potássio, decanol e água pesada. Em seguida, na presença do campo magnético, o processo de relaxação das estruturas periódicas é estudado. As estruturas periódicas evoluem e, após um determinado tempo característico de relaxação, formam elipses. Com base na teoria elástica contínua, medidas da razão entre os comprimentos do eixo maior e menor da estrutura elíptica permitiram obter a razão entre constantes elásticas da fase nemática biaxial $\{(K_{b1} + K_{b6} + K_{b7}) / (K_{b2} + K_{b5} + K_{b8})\}^{1/2}$. Além disso, foi possível correlacionar com as respectivas constantes elásticas da fase nemática uniaxial K_{33} / K_{11} , onde K_{33} é a constante elástica de "bend" e K_{11} a constante elástica de "twist". A extensão desse estudo de natureza teórico-experimental visando outros sistemas líquido-cristalinos de interesse é discutido neste trabalho.

Abstract

In the present work, initially, the biaxial nematic mesophase was characterized obtained starting from the mixture: potassium laurate, decanol and heavy water, through measures of optical birefringência and investigation of textures for half an appropriate statistical analysis. For such purpose, the textures were obtained through an optical microscope of polarized light coupled her/it a camera CCD with optical microscopia of polarized light.

In a second moment, they were studied periodic distort provoked through the magnetic interaction in sample nematic biaxial of the mixture: potassium laurate, decanol and heavy water. Soon after, in the presence of the magnetic field, the process of relaxation of the periodic structures is studied. The periodic structures develop and after a certain characteristic time of relaxation, they form ellipses. With base in the continuous elastic theory, measures of the reason among the lengths of the larger and smaller axis of the elliptic structure allowed to obtain the reason among constant elastic of the biaxial nematic phase $\{(K_{b1} + K_{b6} + K_{b7})/(K_{b2} + K_{b5} + K_{b8})\}^{1/2}$. Besides, it was possible to correlate with the respective ones constant elastic of the phase uniaxial nematic K_{33} / K_{11} , where K_{33} is the elastic constant of " bend " and K_{11} the elastic constant of " twist ". The extension of this study of theoretical-experimental nature seeking other liquid-crystalline systems of interest is discussed in this work.

Capítulo 1

Introdução

1.1 Cristais Líquidos

O termo *crystal líquido* significa um estado intermediário entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico. Uma substância nesse estado é fortemente anisotrópica, e ainda exibe um certo grau de fluidez, a qual, em alguns casos, pode ser comparada a um líquido ordinário. As primeiras observações de líquidos cristalinos foram feitas por F. Reinitzer¹ e O. Lehmann² em 1889. Diversas substâncias orgânicas são conhecidas atualmente como cristais líquidos³.

Em 1922, G. Friedel⁴, após concluir que se tratava de um novo estado da matéria, propôs o termo mesomórfica (ou mesofase) para caracterizar essa nova fase. É essencial que a molécula seja altamente anisotrópica, em forma geométrica, para a mesofase acontecer, como um cilindro ou um disco. Dependendo de detalhes da estrutura molecular, o sistema pode atravessar uma ou mais mesofases antes de se transformar em um líquido isotrópico. A transição para estes estados intermediários pode ser produzida por processos térmicos (*mesofase termotrópica*) ou por influências de solventes (*mesofase liotrópica*)³.

Desde as primeiras observações experimentais, até hoje, os cristais líquidos constituem-se sistemas extremamente interessantes, devido às possibilidades de aplicações tecnológicas e devido ao grande interesse na pesquisa básica em físico-química e áreas multidisciplinares.

1.2 Mesofases Termotrópicas

São, em geral, constituídas por moléculas anisotrópicas (alongadas ou em forma de disco), e formadas por substâncias orgânicas. Os parâmetros relevantes para as transições são temperatura e pressão. Essas substâncias são largamente utilizadas na confecção de dispositivos eletro-ópticos³. Seguindo a nomenclatura proposta por G. Friedel⁴, elas são classificadas em três tipos: *nemática*, *colestérica* e *esmética*.

Como podemos observar na Fig. 1.1, na fase nemática (N) as moléculas possuem uma ordem orientacional de longo alcance, mas não possuem ordem translacional de longo alcance. Enquanto os líquidos isotrópicos não apresentam nenhuma ordem, já os cristais apresentam ordem tanto orientacional quanto posicional.

Estas moléculas orientam-se espontaneamente com seu eixo maior de simetria aproximadamente paralela as moléculas, definindo uma direção média ou preferencial, à qual associamos o vetor unitário n , denominado diretor (fig. 1.2(a)). Existem, ainda, os *nemáticos discóticos* (fig. 1.2(b)), constituídos por moléculas em forma de disco, que foram preparados pela primeira vez em 1977. Estas moléculas discóticas também podem originar uma fase denominada colunar, muito semelhante à fase hexagonal dos sistemas liotrópicos³.

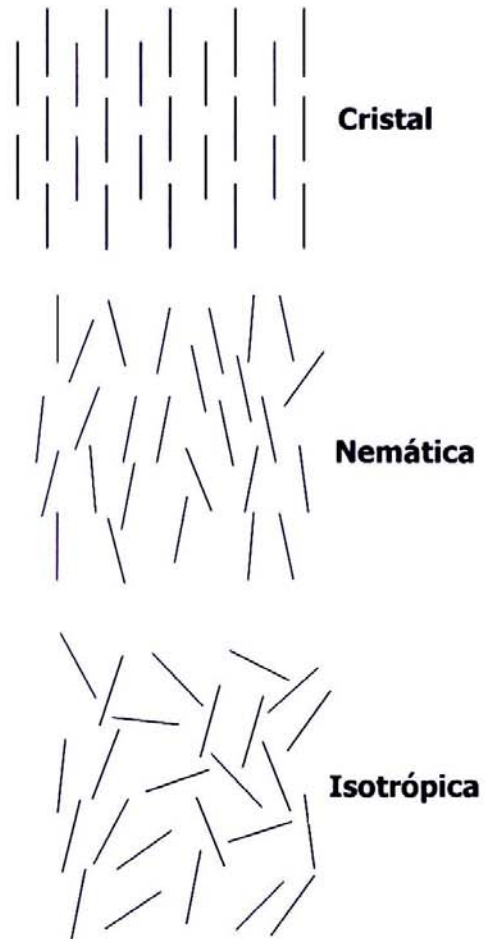


Figura 1.1: Representação esquemática de um cristal, e das fases nemática e isotrópica.

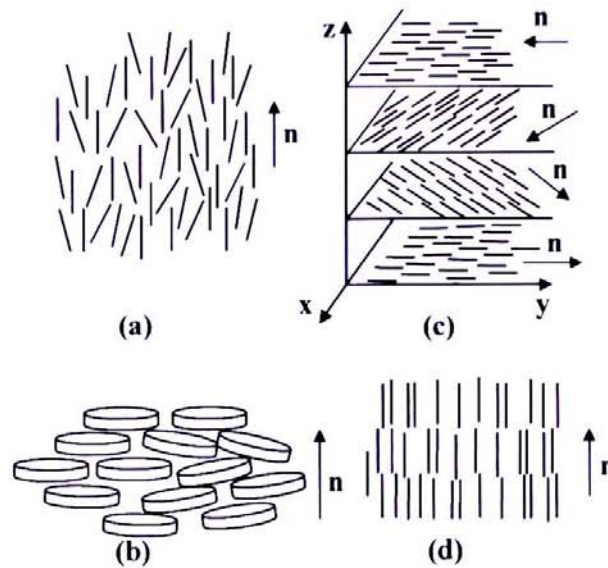


Figura 1.2: Representação esquemática do arranjo molecular em cristais líquidos. (a) Fase nemática composta por moléculas alongadas. (b) Fase nemática discótica. (c) Fase colestérica, na qual podemos ver a mudança na direção do diretor ao longo do eixo z . (d) Fase esméctica A. O vetor unitário n (diretor) indica a direção preferencial das moléculas.

As a *mesofase colestérica* (N^*) é também um tipo de cristal líquido nemático, exceto pelo fato de que ela é composta por moléculas opticamente ativas. Como consequência disso, a estrutura adquire uma rotação espontânea em torno de um eixo normal às direções preferenciais das moléculas (fig. 1.2(c)). Os *Cristais líquidos esméticos* têm sua estrutura estratificada, existindo, portanto, um certo grau de ordenamento translacional nessas mesofases (fig. 1.2(d))³.

1.3 Mesofases Liotrópicas

Os cristais líquidos liotrópicos são formados por dois ou mais componentes^{3, 5}. Geralmente, um dos componentes é uma molécula anfifílica (surfactante) contendo um grupo de cabeça polar, uma cadeia mais longa de hidrocarbonetos e um solvente (geralmente água). Um exemplo familiar de tal sistema é o sabão (dodecil sulfato de sódio) e água. Alterando a concentração dos componentes, várias mesofases são obtidas.

Entretanto, quando aumentamos a concentração do surfactante, agregados de moléculas começam a se formar. Esses aglomerados de moléculas são denominados de micelas e podem assumir várias formas e dimensões (Fig.1.3). O parâmetro, que pode ser variado, para se produzir uma transição de fase nos sistemas liotrópicos é a concentração relativa dos componentes, embora variações de temperatura e/ou pressão também possam provocar tais transições. As mesofases liotrópicas mais estudadas são: nemáticas, colestéricas, lamelar e etc.

Na *fase lamelar* (análogo à fase esmética A) é intercalada água entre cabeças polares de camadas adjacentes, enquanto as caudas de hidrocarboneto são desordenadas, como na configuração de um líquido que está num ambiente não polar (Fig. 1.4.)

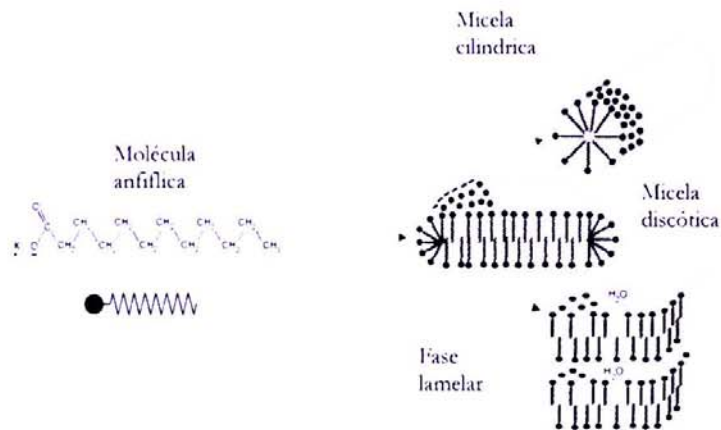


Figura 1.3: Representação, simplificada, da estrutura de algumas micelas. (a) Micela alongada em forma de cilindro, a qual pode dar origem à fase nemática cilíndrica ou a hexagonal. (b) Micela em forma de disco. (c) Fase lamelar. Em todas as formas, as cabeças hidrofílicas estão associadas umas às outras no lado externo dos agregados, enquanto que as caudas hidrofóbicas estão agrupadas no interior das micelas.

Existem diagramas de fase para um grande número de sistemas binários (formados por dois componentes). As transições podem ocorrer diretamente de mesofases para soluções isotrópicas em temperaturas apropriadas. Os sistemas ternários (formados por três componentes) exibem essencialmente os mesmos tipos de estruturas. Naturalmente, o diagrama de fases é mais complicado. Os cristais líquidos liotrópicos aparecem abundantemente na natureza, sendo presentes em sistemas vivos.

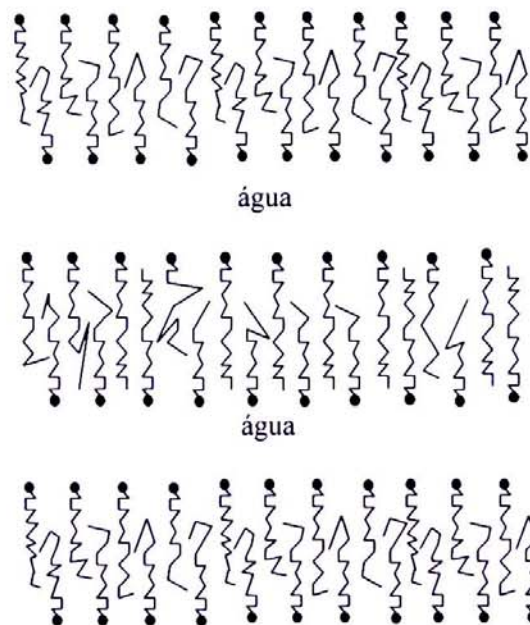


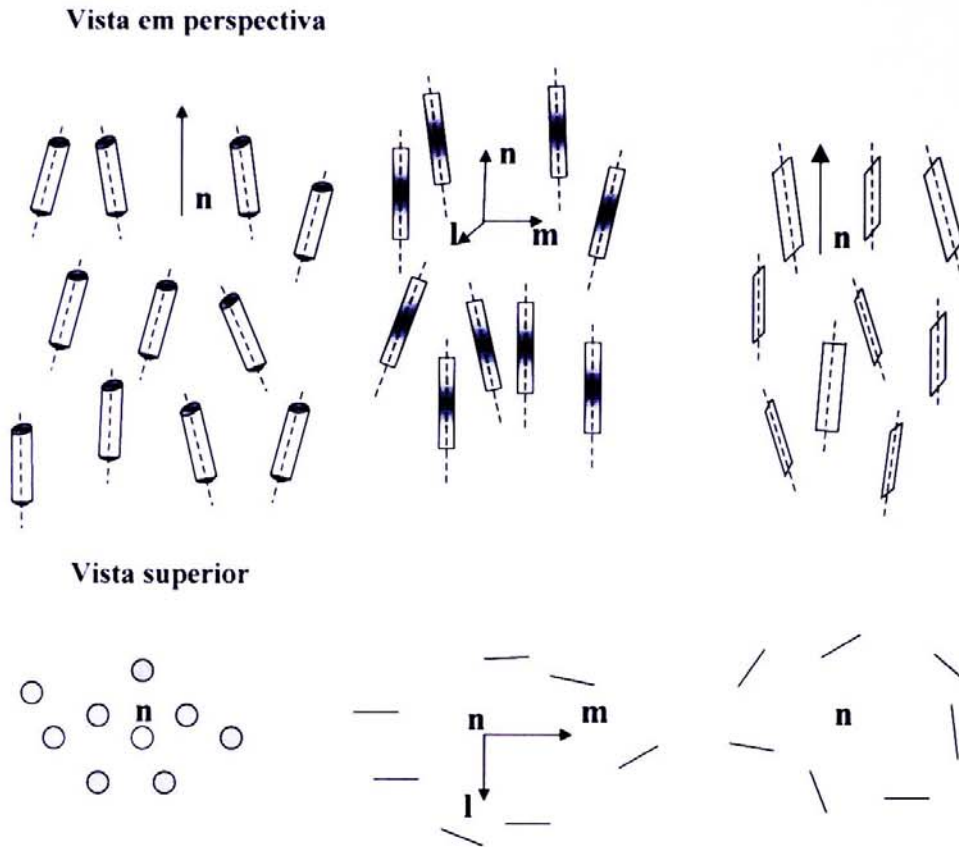
Figura 1. 4: Fase lamelar

1.4 Fases Nemáticas

Na fase nemática, as micelas, embora permaneçam desordenadas do ponto de vista do grau de liberdade "translacional" (ou posicional), preservam, no entanto ordenamento parcial do ponto de vista de outro grau de liberdade, chamado "orientacional". Este grau de liberdade suplementar advém da forma não esférica das micelas, que podem ser alongadas ou achatadas. A ordem orientacional dos nemáticos decorre de uma orientação, média que como já foi comentado, é representado pelo diretor n (Fig.1.6).

Se examinarmos mais de perto as estrutura das micelas constituintes das fases nemáticas, constataremos que raramente elas possuem simetria axial de um bastão ou de um disco. Retomando a imagem usada acima, elas se assemelhariam mais a palitos de picolé (achatados) do que àqueles da secção redonda. Por isso, dizemos, em linguagem técnica de simetria, que tais objetos são biaxiais. A fase nemática liotrópica biaxial (N_b) foi observada em 1980 por L. J. Yu e A. Saupe⁶, em uma mistura liotrópica de laurato de potássio, decanol e água pesada. A fase N_b pode ser definida como líquidos completamente anisotrópicos, exibindo desordem translacional como em líquidos ordinários, mas com objetos elementares estaticamente orientados ao longo de três direções do espaço.

A fase N_b apresenta três diretores, perpendiculares um ao outro, ao invés de um, na clássica nemática uniaxial. Entretanto, mais ordenada que a fase nemática uniaxial, que nesse sentido, parece ser generalizado. Desde que a fase N_b foi descoberta, o assunto tem tido progressos consistentes em ambas as áreas teóricas e experimentais.⁷



Figura(1.6): Ordens orientacionais possíveis com dois tipos de objetos⁷. Em (a), palitos com forma cilíndrica (portanto, com simetria de revolução) resultam em ordem uniaxial, o diretor \mathbf{n} indica a direção média de orientação dos objetos, e \mathbf{n} é equivalente a $-\mathbf{n}$. Nos outros casos, temos “palitos de picolé”, sem simetria de revolução. Em (b), estão arranjados em ordem biaxial, indicada pelos eixos \mathbf{n} , \mathbf{m} e \mathbf{l} ; em (c), a ordem é uniaxial, pois não há ordem no plano \mathbf{m} , \mathbf{l} .

1.5 Distorção Periódica

Para induzir distorções periódicas na textura, na mesofase nemática calamítica N_C , tem se considerado uma configuração de geometria planar \vec{n} paralelo ao eixo x, e o campo magnético aplicado ao longo do eixo y (Fig. 3.7). Nesse sentido, do ponto de vista energético, as duas possibilidades de orientação do diretor — paralelo/antiparalelo ao campo aplicado — são equivalentes onde a região entre estes domínios recebe a denominação de parede⁸.

A competição resultante entre a susceptibilidade magnética, que tende a alinhar o diretor ao longo do campo e a energia elástica que favorece a orientação do diretor, considerando a orientação na superfície, são responsáveis pela distorção do diretor em valores de campo magnéticos acima da transição de V. Fredericksz.⁹⁻¹²

Na amostra, o diretor está sujeito a um torque que procura girá-lo e, simultaneamente, experimenta um torque de restauração elástica, proveniente das camadas superficiais. As distorções periódicas das texturas, formadas por ação do campo magnético, são medidas com auxílio de uma ocular graduada acoplada ao microscópio.

A textura periódica que está presente, assim permanece por um tempo muito maior que o tempo necessário para a obtenção das medidas. Essa deformação puramente torcional se propaga na amostra, segundo um tempo característico (τ), dado por¹³

$$\tau = \frac{\gamma d^2}{n^2 k_2 \left(\left(\frac{H}{H_C} \right)^2 - 1 \right)} \Rightarrow (\text{para } H \gg H_C), \quad (1.5.1)$$

onde γ é a viscosidade rotacional, H o campo magnético aplicado, H_C o campo magnético de V. Fredericksz. Em particular, no caso de cristais líquidos liotrópicos, $\gamma \approx 10$ poise¹⁴, e para uma espessura $d = 0,2$ mm e

campo magnético de 3 kG, temos $\tau \approx 10$ minutos. Esse seria o tempo característico para se atingir uma deformação puramente de torção, sem o aparecimento da textura periódica.

Os resultados experimentais mostram a existência da textura periódica e o trabalho de F. Lonberg¹⁵. E colaboradores mostram os motivos pelos quais a mesma é favorecida perante a textura puramente torcional. Inicialmente, o campo magnético aplicado começa a girar o diretor \vec{n} para alinhá-lo paralelo a \vec{H} . As zonas de rotação do diretor geram um fluxo de matéria ao longo do campo \vec{H} aplicado, induzindo um fluxo de matéria em algumas regiões da amostra conhecido como "back-flow" (Fig. 1.7). Devido ao "back-flow", a viscosidade transversal passa a ser um parâmetro importante no tempo característico para a resposta do sistema à ação do campo aplicado, e não mais unicamente a viscosidade torcional γ , responsável pela diminuição do tempo característico, para a formação da textura periódica, em comparação com o tempo de formação da textura puramente torcional do tipo "twist" (Fig. 2.1).

Quando um cristal líquido é inserido em um porta-amostras, há uma orientação natural do diretor \vec{n} ao alinhamento das paredes (Fig. 3.7); posto este porta-amostras na presença de um campo magnético, as moléculas (micelas) tendem a orientar-se na direção do campo. Quanto maior o campo magnético proposto, mais rápida é a sua orientação. Quando o diretor \vec{n} orienta-se no plano da parede, o alinhamento das moléculas é dito planar. E quando as superfícies são tratadas quimicamente com surfactantes, é possível orientar o diretor perpendicular às paredes e tem-se um alinhamento do tipo homeotrópico¹⁶.

Se um campo magnético é aplicado, formando um ângulo θ entre o diretor e a direção do campo, o estado de equilíbrio (após um longo tempo com \vec{H} aplicado) deve corresponder a uma configuração na qual as moléculas estão alinhadas na direção do campo. Esse alinhamento é resultante da anisotropia magnética das moléculas, ocorrendo na maioria da

amostra, tendo dificuldades em duas regiões superficiais próximas às paredes de espessura ξ (comprimento de correlação magnética). Assim, deve haver uma transição de orientação quando \bar{H} é um pouco maior que o campo crítico de Fredericksz (H_c)¹¹, dado por

$$H_{ci} = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K_{ii}}{\chi_a}}, \quad (1.5.2),$$

onde o índice i (1,2,3) representa as constantes elásticas associada à distorção imposta pelo campo ("twist", "bend" ou "splay") e d é a espessura da amostra. A medida do campo crítico H_c permite a determinação das constantes elásticas envolvidas nas deformações do diretor.

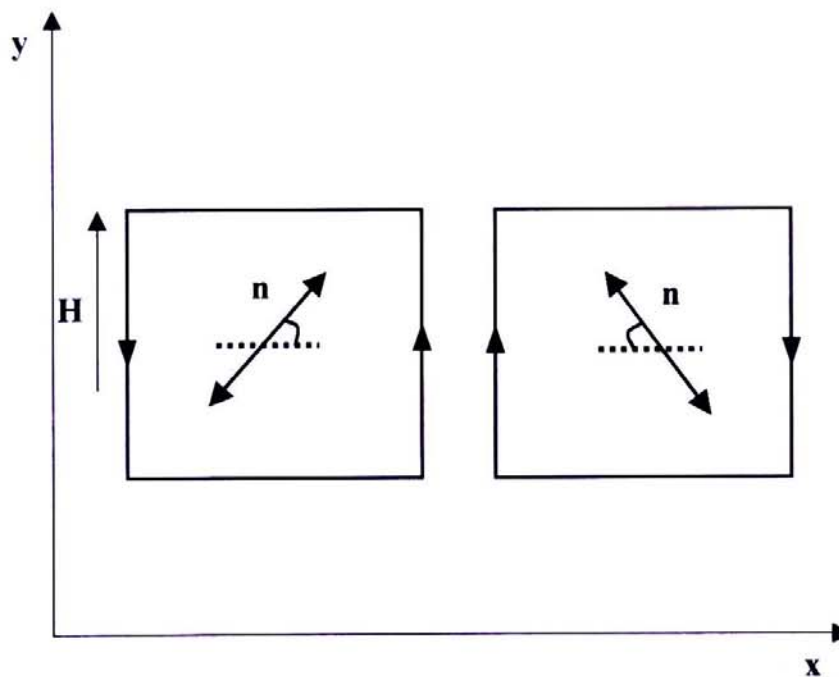


Figura 1.7: Fluxo gerado pela rotação em oposição do diretor

A equação 1.5.2 mostra a concorrência entre o torque elástico, que tende alinhar o diretor ao longo do campo e o torque magnético, que tende a manter a orientação uniforme do diretor.⁸

Quando observada através de polarizadores cruzados, a amostra exibe um conjunto de linhas unidimensionais e eqüidistantes, paralelas ao campo magnético externo. Essas linhas indicam a existência de paredes na amostra. Uma parede é a torção contínua do diretor, conectando estas duas configurações diferentes. Uma estrutura periódica típica é exibida na Fig. 1.8.¹²

Por outro lado, em sistemas liotrópicos, na fase nemática calamítica (N_C), trabalhos recentes^{17, 18} de natureza teórico-experimental mostram a formação das paredes, acima mencionadas, numa região não prevista, segundo os trabalhos até então existentes na literatura. Em uma fase nemática biaxial, segundo nosso conhecimento, não tem sido ainda estudada, do ponto de vista teórico experimental, distorções periódicas, induzidas por campos magnéticos na referida fase.

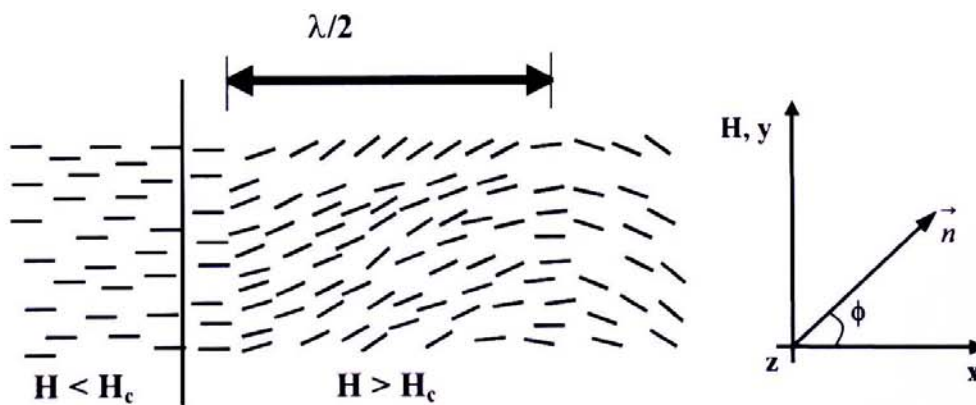


Figura 1.8: Deformação periódica, provocada por campo magnético em um cristal líquido nemático. Onde λ é o comprimento de onda das distorções periódicas.

1.9 Objetivo

Com a descoberta da fase nemática biaxial (mistura liotrópica constituída de surfactante, álcool e água), situada originalmente entre as duas nemáticas uniaxiais, experiências importantes, próximas à transição de fase, foram realizadas. Os resultados desses experimentos estabeleceram a natureza de segunda ordem para as transições de fase uniaxial-biaxial. No presente trabalho, objetivamos investigar, à luz da teoria elástica contínua, o processo de formação e relaxação de estruturas periódicas da mesofase nemática biaxial N_B , produzidas via interação magnética. Nesse sentido, pretende-se determinar a razão entre o comprimento maior e menor dos eixos da elipse, de modo a relacionar com a razão entre constantes elásticas. Temos ainda, por finalidade, avaliar o tempo característico de formação das estruturas elípticas, confrontar e discutir os resultados com o caso uniaxial.

No capítulo II, apresentamos toda a fundamentação teórica do nosso trabalho. Definimos, num primeiro momento, o parâmetro de ordem orientacional da mesofase nemática, bem como a relação entre os parâmetros macroscópico e microscópico da ordem nemática. Na sequência deste estudo apresentamos o caso biaxial. A teoria elástica contínua é discutida no contexto da interação magnética com as fases nemática uniaxial e biaxial. Uma revisão sobre a formulação da densidade de energia livre da fase nemática biaxial é feita no apêndice.

No capítulo III, é descrita a parte experimental (técnicas e arranjos) utilizada no presente trabalho, assim como as misturas liotrópicas estudadas. No capítulo IV, apresentamos e discutimos os resultados experimentais.

Finalmente, no capítulo V, destacamos as conclusões do trabalho e encaminhamos algumas questões relacionadas a perspectivas futuras. A maior parte dos resultados foi publicada e, está em anexo.