



**UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE MARINGÁ**

**PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

---

**PAULO ROBERTO VILARIM**

***Distorções Periódicas Induzidas por Campos Magnéticos  
em Cristais Líquidos Liotrópicos.***

---

Maringá, 22 de Fevereiro de 2002.

Dedico este trabalho em especial á  
minha esposa Vanessa e a meus Pais.

## **AGRADECIMENTOS**

-Ao professor Antônio José Palangana por sua orientação, amizade e principalmente paciência;

-Aos professores que compõe a banca;

-Ao professor Manoel Simões por sua sede de saber e por colaborar com os cálculos da base deste projeto.

-À minha família, meus pais Vilarim e Célia que nunca deixaram de me incentivar, aos meus irmãos André, Mário e Geraldo pelo apoio e alegrias;

-À minha esposa Vanessa pela dedicação tão carinhosa e paciente durante toda a realização deste trabalho;

-Ao grande amigo Anderson pela ajuda desde o inicio desta jornada;

-Aos amigos Oscar e Ricardo por toda ajuda e tempo dispensado;

-Aos professores do departamento de física por terem me dado a possibilidade de ter feito um curso que me possibilitou crescer e por me receber no mestrado;

-Aos funcionários do departamento de física pela ajuda, atenção e amizade.

-A todos os colegas de turma e em especial aos colegas do laboratório de cristal líquido;

-A Universidade Estadual de Maringá.

-Por fim agradeço a Ele por ter me dado a chance de ter.

**Paulo Roberto Vilarim, Maringá 2002**

## RESUMO

No presente trabalho foram estudadas distorções periódicas de texturas da mesofase nemática calamítica provocadas por campo magnético em três amostras liotrópicas: laurato de potássio, decanol e água; laurato de potássio, cloreto de potássio e água, e N-decyl sulfonato de monosódio e água. Na presença de campos magnéticos, investigou-se o processo de formação e relaxação das distorções periódicas da textura nemáticas. Com base na teoria elástica contínua medidas da razão entre os comprimentos dos eixos da estrutura elíptica que se forma no processo de relaxação das texturas periódicas, permitiram obter a razão  $K_{33}/K_{11}$ , à temperatura ambiente, em que  $K_{33}$  é a constante elástica de "bend" e  $K_{11}$  a constante elástica de "splay". As medidas confirmam a tendência de comportamento determinada para os sistemas termotrópicos cuja razão  $K_{33}/K_{11} > 1$ .

Num segundo momento, utilizando a técnica "cone plate reometer", foram realizadas medidas de viscosidades em função da temperatura no domínio da fase nemática calamítica nas referidas amostras liotrópicas. Através deste estudo foi possível verificar que os tempos característicos, avaliados durante o processo de relaxação das texturas periódicas, são proporcionais à viscosidade.

## ABSTRACT

In the present work they were studied periodic distortions of textures of the mesophase nematic calamitic provoked by magnetic field in three samples lyotropic: potassium laurate, decanol and water; potassium laurate, potassium chloride and water and N-Decyl monosodium phosphate and water. In the presence of magnetic fields, it was investigated the formation process and relaxation of the periodic distortions of the texture nematic. With base in the theory continuous elastic measures of the reason among the lengths of the axes of the elliptic structure that she is formed in the process of relaxation of the periodic textures, they allowed to obtain the reason ( $K_{33}/K_{11}$ ), the room temperature, where  $K_{33}$  is the elastic constant of "bend" and  $K_{11}$  the elastic constant of "splay". The measures confirm the certain tendency of behavior for the systems thermotropic where the reason  $K_{33}/K_{11} > 1$ .

In a second moment, using the technique "cone plate reometer", measures of viscosity were accomplished in function of the temperature in the domain of the phase nematic calamitic in referred them samples lyotropic. Through this study it was possible to verify that the characteristic times, appraised during the process of relaxation of the periodic textures, they are proportional to the viscosity.

# ÍNDICE

## Capítulo 1

Introdução	01
1.1. Cristais Líquidos	01
1.2. Mesofases Termotrópicas	02
1.3. Mesofases Liotrópicas	02
1.4. Constantes Elásticas	06
1.5. Objetivos	07

## Capítulo 2

Fundamentos Teóricos	09
2.1. Parâmetro de Ordem do Cristal Líquido Nemático.	09
2.2. Teoria Elástica Continua.	12
2.3. Distorção Periódica em Textura Nemática.	15
2.4. Razão entre as Constantes Elásticas $K_{33}/K_{11}$	19
2.5. Ferrofluidos	25

## Capítulo 3

Procedimento Experimental.	28
3.1. Microscopia Ótica de Luz Polarizada.	28
3.2. Arranjo Experimental – Distorção Periódica do Diretor da Mesofase Nemática Calamítica.	29
3.3. Viscosidade.	31
3.4. Birrefringência Óptica.	34
3.5. Amostras Liotrópicas Estudadas	38

## Capítulo 4

Resultados Experimentais e Discussão	43
4.1. Distorções Periódicas Induzidas por Campo Magnético em Cristais Líquidos Liotrópicos.	43
4.2. Determinação de $K_{33}/K_{11}$	47

## Capítulo 5

Conclusão	57
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	60

## CAPITULO 1

### INTRODUÇÃO

#### 1.1. Cristais Líquidos.

Cristal líquido é um estado da matéria intermediário entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico. A denominação líquido vem de suas propriedades mecânicas semelhantes aos líquidos comuns. A palavra cristal refere-se às propriedades anisotrópicas apresentadas por seu comportamento óptico, elétrico e magnético, as quais são semelhantes às apresentadas por um sólido cristalino anisotrópico. Este estado intermediário entre o cristal e o líquido foi primeiramente denominado de cristal líquido por Lehmann<sup>[1]</sup>, em 1889 devido à anisotropia ótica. Em 1922, Friedel<sup>[2]</sup> propõe o termo mesomórfica (ou mesofase) para caracterizar essa nova fase que transita entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico.

As mesofases líquido cristalinas dividem-se em duas grandes categorias, de acordo com os parâmetros mais relevantes nas transições de fases: os termotrópicos e os liotrópicos.



## **1.2. Mesofases Termotrópicas**

Em geral, são constituídos de substâncias orgânicas ou amostras homogêneas<sup>[3, 4]</sup> compostas por moléculas anisotrópicas (moléculas alongadas ou em forma de disco). Os parâmetros relevantes nas transições de fase para os termotrópicos são basicamente a temperatura e a pressão. A importância dos termotrópicos não está apenas nos aspectos da pesquisa básica em física e química, mas também por suas aplicações tecnológicas<sup>[3]</sup>, como a fabricação de dispositivos eletro-ópticos e sensores de temperatura e pressão.

## **1.3. Mesofases Liotrópicas**

Os liotrópicos são constituídos através de condições apropriadas de temperatura e concentrações relativas dos seus componentes que participam da solução soluto/solvente<sup>[5, 6]</sup>. As amostras consistem em moléculas anfifílicas, que possuem uma cadeia parafínica não polar e uma região polar. Geralmente a água é utilizada como solvente. Na presença do solvente, as moléculas anfifílicas agregam-se de forma particular, recebendo a denominação de micelas. As micelas, ingredientes básicos de um cristal líquido liotrópico, são formadas pelos grupos polares do anfifílico e um núcleo hidrofóbico concentrado nas cadeias parafínicas.

A interação anfifílico/solvente dá origem a uma grande variedade de estruturas, formando diversas mesofases liotrópicas, tendo como parâmetro

fundamental à concentração e a temperatura. As mesofases nemáticas liotrópicas foram descobertas na década de 60<sup>[3, 4]</sup>, em uma amostra composta por surfactante, sal, álcool e água. As características apresentadas eram muito semelhantes às nemáticas termotrópicas, particularmente em termos de orientação (quando na presença de campo magnético) e textura (quando observada em microscópio óptico). Da semelhança, surgiu a denominação nemática liotrópica.

As mesofases liotrópicas mais estudadas têm sido as nemáticas, colestéricas, lamelar e hexagonal. As mesofases colestéricas liotrópicas, ao contrário da colestérica termotrópica, são obtidas das nemáticas ao introduzir no sistema liotrópico uma molécula quiral. No presente trabalho, foi investigada somente a mesofase nemática calamítica. J. Charvolin<sup>[7]</sup> e colaboradores utilizaram a técnica de difração de raios-X, identificando os agregados micelares como sendo elipsóides prolatos e elipsóides oblatos, classificando-as em nemática calamítica ( $N_C$ ) e nemática discótica ( $N_d$ ), respectivamente. Mais tarde, no início dos anos 80, foi elaborado um diagrama de fases com a presença de uma fase nemática biaxial entre as duas nemáticas uniaxiais (Pág. 40). Uma característica fundamental desses materiais é a natureza anisotrópica de suas propriedades físico-químicas. A anisotropia manifesta-se como resposta desses materiais à ação de campos externos (elétrico ou magnético) e podem revelar informações importantes sobre sua estrutura. Essas propriedades são essenciais não só para as aplicações tecnológicas, mas também nas investigações das propriedades físicas (ópticas e térmicas) e químicas desses sistemas.

Há uma classificação quanto à ordem muito semelhante aos termotrópicos - diferenciando apenas na formação, pois os termotrópicos são moléculas e os liotrópicos micelas - onde são denominadas de nemáticos, colestéricos (figura 1.3.2), lamelar (com analogia aos esméticos termotrópicos) e hexagonal (figura 1.3.3). G. Friedel<sup>[2]</sup>, observando a textura de mesofases em microscópio óptico, percebeu que certas mesofases apresentavam defeitos semelhantes a filetes e as denominou de mesofase nemática (nemática: palavra de origem grega que significa filamentos). Na fase nemática, as moléculas tendem a alinhar-se em uma direção preferencial, que é usualmente descrita por um vetor unitário chamado apropriadamente de diretor  $\vec{n}$  (figura 1.3.1).



Figura 1.3.1: Representação esquemática da ordem molecular na fase nemática e a orientação de seu diretor

Em muitas situações físicas de interesse, esse diretor permanece num plano, apresentando propriedades óticas ao longo do diretor e simetria rotacional em torno de  $\vec{n}$ . Os colestéricos são um tipo de nemático composto de moléculas oticamente ativas, adquirindo uma torção espontânea em torno de um eixo normal às direções moleculares<sup>[3, 4]</sup>.

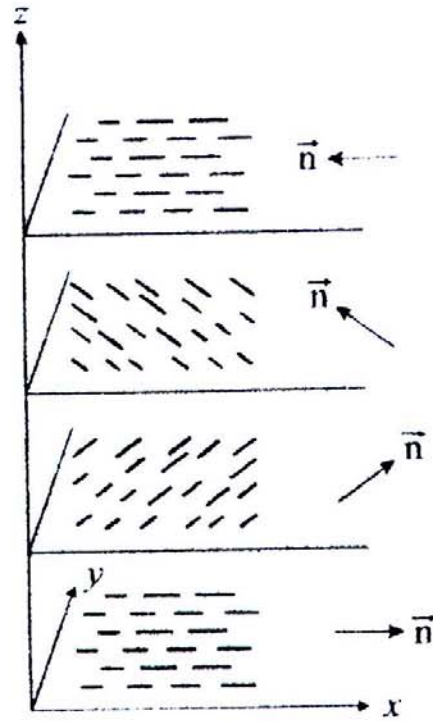


Figura 1.3.2: O arranjo de moléculas na mesofase colestérica.

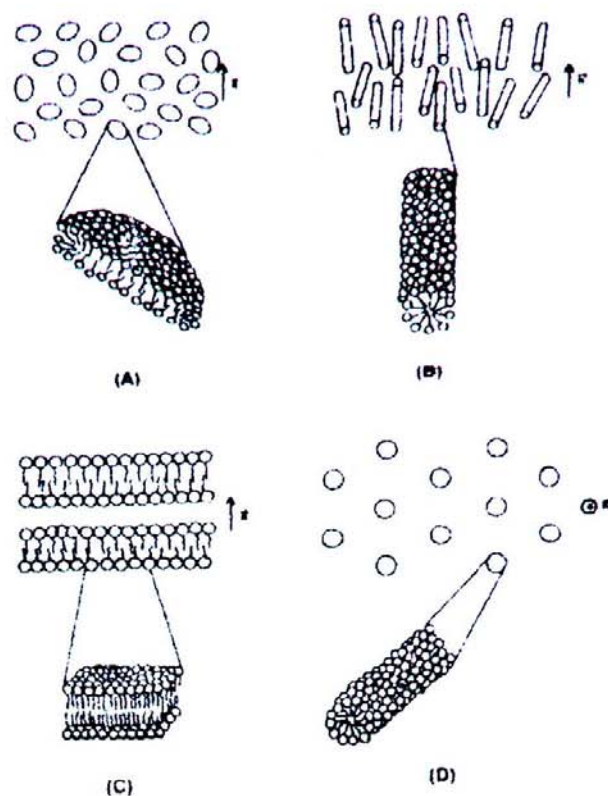


Figura 1.3.3: Representação de algumas mesofases liotrópicas: (A) nemática discótica; (B) nemática calamítica; (C) lamelar; (D) hexagonal.

#### 1.4. Constantes Elásticas

A configuração topológica do diretor está em geral associada ao processo de interação com as superfícies do porta - amostra e/ou campos externos (elétricos ou magnéticos). As propriedades elásticas desses materiais são determinadas pelas constantes elásticas de F.C.Frank<sup>[8]</sup>,  $K_{11}$  "splay",  $K_{22}$  "twist" e  $K_{33}$  "bend"; relacionadas aos respectivos tipos de deformações fundamentais características dos sistemas líquido-cristalinos. As referidas constantes elásticas

são positivas, dependentes da temperatura e apresentam ordem de grandeza de  $\sim 10^{-6}$  dinas.

Os valores experimentais desses parâmetros, divulgados na literatura, são predominantemente em sistemas termotrópicos. Em liotrópicos, são poucos ainda os dados existentes. Neste trabalho, investiga-se a razão entre as constantes elásticas de "bend" e "splay" em diferentes sistemas liotrópicos. Os resultados experimentais são discutidos e confrontados com outros dados obtidos para diferentes sistemas líquido-cristalinos.

### 1.5. Objetivos

A interação das mesofases líquido-cristalinas com campo magnético permite, em geral, investigar parâmetros elásticos desses materiais. Neste sentido, o presente trabalho tem o objetivo de estudar, com base na teoria elástica contínua, o processo de formação e relaxação de distorções periódicas do diretor da mesofase nemática  $N_C$ , produzidas por meio de campo magnético aplicado. Assim, pretende-se determinar a razão entre a constante elástica "bend" ( $K_{33}$ ) e a constante elástica "splay" ( $K_{11}$ ), no domínio da referida mesofase à temperatura ambiente.

No capítulo 2, é definido o parâmetro de ordem orientacional da mesofase nemática, assim como a relação entre os parâmetros macroscópico e microscópico da referida fase nemática. A teoria elástica contínua é discutida no contexto da interação magnética com a mesofase nemática. A partir deste estudo,

em uma geometria planar, é possível determinar a razão entre constantes elásticas de Frank.

No capítulo 3, é descrita a parte experimental utilizada no presente trabalho, assim como as amostras liotrópicas estudadas. No capítulo 4, são apresentados e discutidos os resultados experimentais e no capítulo 5, destacam-se as conclusões do trabalho e encaminhamentos de algumas questões relacionadas a perspectivas futuras.

## CAPITULO 2

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 2.1. Parâmetro de Ordem do Cristal Líquido Nemático.

Para caracterizar as diferentes fases que ocorrem nos cristais líquidos, utiliza-se um parâmetro de ordem (S) diretamente ligado a ordenação do sistema<sup>[9]</sup>. Para um cristal uniaxial, o eixo de simetria da unidade básica possui uma direção preferencial de orientação ao longo do diretor  $\vec{n}$ , e nesse caso um parâmetro de ordem tensorial  $Q_{\alpha\beta}$  é definido por<sup>[3]</sup>:

$$Q_{\alpha\beta} = S \left( n_{\alpha} n_{\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) \quad (2.1.1)$$

onde  $n_{\alpha}$  e  $n_{\beta}$  são as componentes de  $\vec{n}$  em relação a um sistema de coordenadas fixo no laboratório e  $\delta_{\alpha\beta}$  é a delta de Kronecker, que tem valores unitários para  $\alpha = \beta$  e zero para outros valores. S é o parâmetro de ordem escalar definido por<sup>[10]</sup>

$$S = \frac{1}{2} \langle \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \rangle \quad (2.1.2)$$



onde  $\theta$  é o ângulo que o diretor  $\vec{n}$  faz com o eixo de simetria de uma unidade básica e  $\langle \rangle$  representa uma média estatística sobre uma função de distribuição orientacional  $f(\langle \cos \theta \rangle)$ .

Para um alinhamento estatisticamente perfeito  $S = 1$  e  $S = 0$ , para uma distribuição completamente desordenada. Na fase nemática,  $S$  possui valores intermediários entre 0 e 1 e é dependente da temperatura. Por outro lado, a susceptibilidade diamagnética pode ser utilizada na definição do parâmetro de ordem.

Define-se o parâmetro de ordem tensorial  $Q_{\alpha\beta} = \frac{3}{2} \frac{\chi_{\alpha\beta}^{(a)}}{\chi_a^{\text{máx}}}$ , onde

$\chi_{\alpha\beta}^{(a)} = \chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \chi_{\gamma\gamma} \delta_{\alpha\beta}$  e  $\chi_{\alpha\beta}$  é a componente do tensor susceptibilidade magnética

$\vec{\chi}$ , é assim definido para um nemático uniaxial:

$$\vec{\chi} = \begin{bmatrix} \chi_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\perp} \end{bmatrix}$$

em que  $\chi_{\parallel}$  ( $\chi_{\perp}$ ) refere-se à susceptibilidade diamagnética paralela (perpendicular) ao eixo de simetria da fase e  $\chi_a^{\text{máx}}$  representa a máxima anisotropia de susceptibilidade diamagnética do cristal líquido nemático.

A partir do tensor susceptibilidade diamagnética molecular  $\left(\vec{\xi}\right)$ , pode-se relacionar  $\chi_a$ , o qual é uma grandeza macroscópica com o parâmetro de ordem microscópico  $S$  através da relação [3]:

$$\chi_a = \chi_a \text{máx.} S \quad (2.1.3)$$

A medida de  $\chi_a$  constitui-se num parâmetro importante para descrever o grau de ordem orientacional da mesofase nemática.

Por outro lado, a parte anisotrópica do tensor susceptibilidade óptica  $\overline{\varepsilon}_a$  também pode ser considerada como parâmetro de ordem, particularmente, para os sistemas liotrópicos nos quais a birrefringência é baixa. Isso se justifica uma vez que a interação mútua entre os dipolos elétricos induzidos é desprezível. Para um cristal líquido nemático liotrópico uniaxial com  $\chi_a > 0$ , os elementos da diagonal do tensor  $\overline{\varepsilon}_a$  relacionam-se com as birrefringência óptica através da expressão<sup>[11]</sup>:

$$\varepsilon_{a_x} = \frac{-4\bar{n}}{3} \left( \Delta n + \frac{\delta n}{2} \right) \quad (2.1.4)$$

$$\varepsilon_{a_y} = \frac{-2\bar{n}}{3} (\Delta n - \delta n)$$

$$\varepsilon_{a_z} = \frac{4\bar{n}}{3} \left( \frac{\Delta n}{2} + \delta n \right)$$

onde  $\bar{n}$  é o índice de refração médio da amostra líquido cristalina e as birrefringências são dadas por:  $\delta n = (n_z - n_y)$  e  $\Delta n = (n_y - n_x)$ , respectivamente (x, y e z são os eixos fixos do referencial de laboratório). Nas fases nemáticas uniaxiais, os elementos da diagonal do tensor são proporcionais ao parâmetro de

ordem orientacional  $S$ , de modo que através das medidas das birrefringências,  $S$  pode ser avaliado. Diversas técnicas experimentais têm sido utilizadas para determinar  $\Delta n$ , uma delas é a conosopia laser<sup>[11]</sup>, que permite o acesso à birrefringência das mesofases nemáticas uniaxiais e biaxiais com boa resolução.

Modelos teóricos fundamentados na teoria de campo médio têm descrito satisfatoriamente as transições de fase, especialmente nos liotrópicos com a teoria Landau-de Gennes<sup>[12]</sup>. Essa teoria proposta inicialmente por L. D. Landau<sup>[13]</sup> teve por finalidade estudar as transições de fase de segunda ordem, com a energia livre sendo expandida em função do parâmetro de ordem nas proximidades da transição. Mais tarde, P. G. de Gennes<sup>[12]</sup> estendeu-a para a transição de fase nemática-isotrópica dos cristais líquidos, associando os termos da expansão da energia livre com os invariantes rotacionais do parâmetro de ordem tensorial  $Q_{\alpha\beta}$ <sup>[3]</sup>. Com base nessa teoria, Y. Galerne e J. P. Marcerou<sup>[11]</sup> determinaram experimentalmente estes invariantes, através de medidas de  $\Delta n$ , em função da temperatura em sistemas liotrópicos com as três mesofases nemáticas, o que possibilitou caracterizar a natureza dessas transições de fase.

## 2.2. Teoria Elástica Contínua

Para um cristal líquido nemático as moléculas ou micelas estão orientadas, em média, ao longo de uma direção preferencial  $\vec{n}$ , onde  $\vec{n}$  é um vetor unitário chamado de diretor. Assim, o alinhamento uniforme do diretor, em torno desse eixo, representa um estado de equilíbrio ou mínima energia.

Quando a orientação da amostra de cristal líquido é provocada por campos externos (elétricos, magnéticos) ou por efeitos de superfície, há uma deformação no alinhamento do diretor, ou seja, o parâmetro de ordem  $Q_{eff}$  varia espacialmente. Em geral, as variações de  $Q_{eff}$  ocorrem em dimensões muito maiores que as dimensões moleculares, onde a energia de distorção por molécula é muito menor que a energia de interação molecular.

O cristal líquido nemático pode ser tratado como um meio contínuo e as deformações sofridas passam a ser descritas por um vetor  $\vec{n}(\vec{r})$ , sendo  $\vec{r}$  o vetor que define adequadamente a posição do elemento de volume. Baseados nessas condições, C. W. Ossen<sup>[14]</sup>, H. Zocher<sup>[15]</sup> e F. C. Frank<sup>[8]</sup> desenvolveram uma teoria de natureza fenomenológica para cristais líquidos nemáticos, a qual descreve o estado de equilíbrio quando a orientação é não uniforme. Assim, quando o estado de equilíbrio do cristal líquido nemático é perturbado, sua densidade de energia livre  $F_d$  será proporcional às derivadas espaciais do diretor  $\vec{n}$ ,  $\vec{\nabla} \cdot \vec{n}$  e  $\vec{\nabla} \times \vec{n}$ , as quais envolvem três tipos de deformações: "splay", "twist" e "bend" (figura 2.2.1)

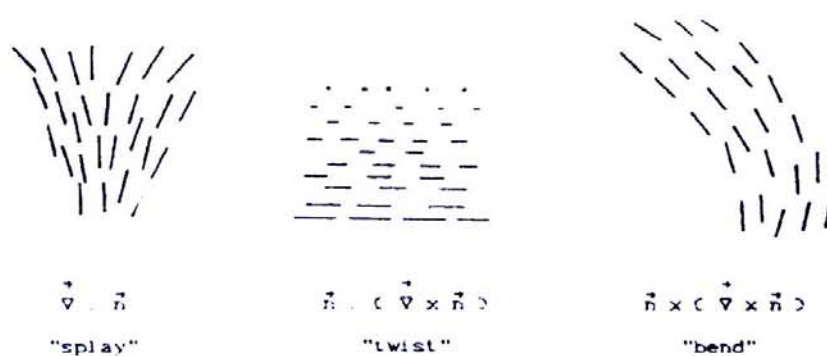


Figura 2.2.1: Tipos de deformações básicas em cristais líquidos.

A densidade de energia livre ( $F_d$ ) associada às distorções do diretor é dada por:<sup>[4]</sup>

$$F_d = \frac{1}{2} \left\{ K_{11} (\bar{\nabla} \cdot \bar{n})^2 + K_{22} (\bar{n} \cdot \bar{\nabla} \times \bar{n})^2 + K_{33} (\bar{n} \times \bar{\nabla} \times \bar{n})^2 \right\} \quad (2.2.1)$$

onde  $K_{11}$  é a constante elástica correspondente a deformação do tipo “splay”,  $K_{22}$  a deformação do tipo “twist” e  $K_{33}$  a deformação do tipo “bend”. A expressão (2.2.1) pode ser generalizada, de modo a contemplar o acoplamento do diretor com o campo magnético<sup>[3, 4]</sup>.

$$F = \frac{1}{2} \left\{ K_{11} (\bar{\nabla} \cdot \bar{n})^2 + K_{22} (\bar{n} \cdot \bar{\nabla} \times \bar{n})^2 + K_{33} (\bar{n} \times \bar{\nabla} \times \bar{n})^2 - \chi_a (\bar{n} \cdot \bar{H})^2 \right\} \quad (2.2.2)$$

onde  $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$  é a anisotropia de susceptibilidade diamagnética a responsável pela interação do diretor com o campo magnético aplicado, e  $\chi_{\parallel}$  ( $\chi_{\perp}$ ) é a susceptibilidade diamagnética paralela (perpendicular) ao diretor da mesofase. Para um estudo mais detalhado sobre o diamagnetismo em cristais líquidos, ver Refs. [16, 17].

O procedimento empregado no estudo das diferentes configurações topológicas do diretor consiste em, após se explicitar uma dependência funcional de  $\bar{n}$ , minimizar a densidade de energia livre (Eq. 2.2.2) via equações de Euler-Lagrange<sup>[18]</sup> em cada variável de interesse. As equações resultantes obtidas nem

sempre admitem soluções analíticas e o grau de dificuldades para resolvê-las é peculiar em cada configuração do diretor.

### 2.3. Distorção Periódica em Textura Nemática.

As constantes elásticas dos cristais líquidos podem ser determinadas a partir da interação do diretor com campos magnético e elétrico. A natureza da distorção provocada pela referida interação está associada à configuração topológica do diretor assim como à direção do campo aplicado. Para induzir distorções periódicas na textura<sup>[19]</sup> da mesofase nemática calamítica  $N_c$ , considera-se neste trabalho a configuração de geometria planar,  $\vec{n}$  paralelo ao eixo  $x$ , e o campo magnético aplicado ao longo do eixo  $y$  (figura 2.3.1). Do ponto de vista energético as duas possibilidades de orientação do diretor – paralelo/antiparalelo ao campo aplicado – são equivalentes e a região entre esses domínios recebe a denominação de parede.<sup>[4]</sup>

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) é responsável pela distorção do diretor em valores de campos magnéticos acima da transição de Fredericksz.<sup>[3,4]</sup>

Na amostra, o diretor está sujeito a um torque de restauração elástico, 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. As distorções periódicas que estão presentes, assim permanecem por um tempo muito maior que o tempo necessário<sup>[20, 21]</sup> para a obtenção das medidas.

Num primeiro momento, a deformação puramente torcional se propaga na amostra segundo um tempo característico ( $\tau$ ) dado por<sup>[21, 22]</sup>:

$$\tau = \frac{\gamma d^2}{n^2 k_2 \left( \left( \frac{H}{H_c} \right)^2 - 1 \right)} \Rightarrow (\text{para } H \gg H_c) \quad (2.3.1)$$

onde  $\gamma$  é a viscosidade rotacional da amostra. Em particular, no caso de cristais líquidos liotrópicos,  $\gamma \approx 10$  poise, e para uma espessura  $d = 0,2$  mm e campo magnético de 3kG, temos  $\tau \approx 10$  minutos. Esse é o tempo característico para se atingir uma deformação puramente de torção, sem o aparecimento das periodicidades<sup>[21]</sup>. O trabalho de F. Lonberg<sup>[23]</sup> e colaboradores mostra 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 efeito "back-flow"<sup>[24]</sup>. Devido ao efeito "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  $\gamma$ . A viscosidade transversal é a responsável

pela diminuição do tempo característico para a formação da textura periódica em comparação com o tempo de formação da textura puramente torcional (tipo "twist").

Por outro lado, em sistemas liotrópicos, na fase nemática calamítica ( $N_C$ ), trabalhos recentes de natureza teórico-experimental<sup>[25, 26]</sup> mostram a formação das paredes acima mencionadas numa região não prevista, segundo os trabalhos até então existentes na literatura.

Quando um cristal líquido é inserido dentro de um porta amostras, há uma orientação natural do diretor  $\vec{n}$  ao alinhamento das paredes (figura 1.3.1); 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 aplicado 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 têm-se, então, um alinhamento do tipo homeotrópico.

Se um campo magnético é aplicado, formando um ângulo  $\theta$  com o diretor, 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 (que ocorre na maioria da amostra), tendo dificuldades em regiões superficiais próximo às paredes de espessura  $\xi$  (comprimento de correlação magnética). Assim, deve haver uma transição de orientação quando  $\vec{H}$  é maior que o campo crítico ( $H_C$ ) de Fredericksz<sup>[27]</sup>, dado por:



$$H_{ci} = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K_{ii}}{\chi_a}} \quad (2.3.2)$$

onde o índice  $i(1,2,3)$  representa as constantes elásticas associadas 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. A equação 2.3.2 mostra a concorrência entre o torque elástico, que tende a alinhar o diretor ao longo do campo, e o torque magnético, que tende a manter a orientação uniforme do diretor<sup>[3, 4]</sup>.

Considerando que o diretor não cede de maneira homogênea ao campo externo, 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 (parede é a torção contínua do diretor). Uma estrutura periódica típica é exibida na figura 2.3.1<sup>[21]</sup>.

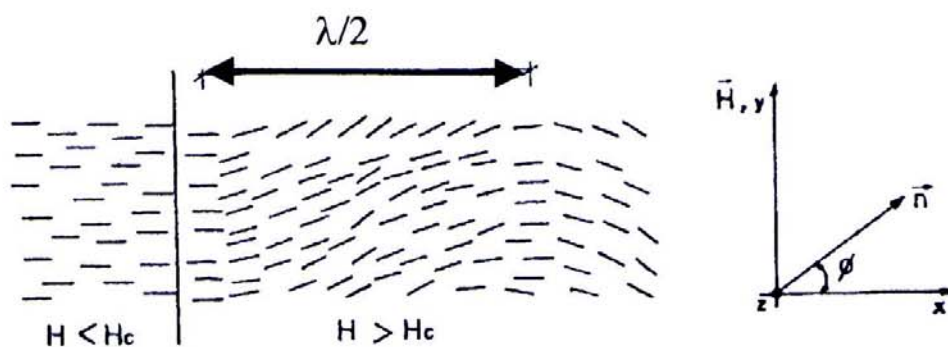


Figura 2.3.1: Deformação periódica provocada por campo magnético em um cristal líquido nemático.

#### 2.4. Razão entre as Constantes Elásticas $K_{33}/K_{11}$ <sup>[28]</sup>.

A partir da expressão geral para a densidade de energia livre de um cristal líquido nemático (eq. 2.2.1) e considerando que o diretor em toda amostra não tem componente na direção  $\vec{e}_z$  (ver figura 2.3.1), as componentes do diretor são escritas como:

$$n_x = \cos \phi$$

$$n_y = \sin \phi$$

$$n_z = 0$$

onde

$$\mathbf{n} = (\cos \phi \vec{e}_x, \sin \phi \vec{e}_y, 0) \quad (2.4.1)$$

$$\text{para } \phi = \phi(x, y, z)$$

considere que z está na direção da espessura do porta amostra.

Vamos expressar a equação (2.2.1) em termos das variáveis da equação (2.4.1).

$$\left(\vec{\nabla} \cdot \vec{n}\right)^2 = \sin^2 \phi (\partial_x \phi)^2 + \cos^2 \phi (\partial_y \phi)^2 - 2 \sin \phi \cos \phi (\partial_x \phi)(\partial_y \phi) \quad 2.4.2$$

$$\left(\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n})\right)^2 = (\partial_z \phi)^2 \quad 2.4.3$$

$$\left(\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})\right)^2 = \sin^2 \phi (\partial_x \phi)^2 + \cos^2 \phi (\partial_y \phi)^2 + 2 \sin \phi \cos \phi (\partial_x \phi)(\partial_y \phi) \quad 2.4.4$$

Substituindo as expressões (2.4.2), (2.4.3) e (2.4.4) na equação geral para a densidade de energia livre de um cristal líquido nemático (2.2.1), tem-se:

Utilizando a equação de Euler – Lagrange. <sup>[18]</sup>

$$\frac{\partial F}{\partial \phi} - \frac{d}{dx} \frac{\partial F}{\partial \left( \frac{d\phi}{dx} \right)} = 0$$

$$F = \frac{1}{2} \int \left\{ (K_{11} \sin^2 \phi - K_{33} \cos^2 \phi) (\partial_x \phi)^2 + (K_{33} \sin^2 \phi + K_{11} \cos^2 \phi) (\partial_y \phi)^2 + 2(K_{11} - K_{33}) \sin \phi \cos \phi (\partial_x \phi) (\partial_y \phi) + K_{22} (\partial_z \phi)^2 - \chi_a H^2 \sin^2 \phi \right\} dV \quad 2.4.5$$

Minimizando a expressão acima, e fazendo mudanças de escala e mudanças de coordenadas, considera-se o termo de auto interação da equação (2.4.5) dado por:

$$f = (K_{11} \sin^2 \phi - K_{33} \cos^2 \phi) (\partial_x \phi)^2 + (K_{33} \sin^2 \phi + K_{11} \cos^2 \phi) (\partial_y \phi)^2 + 2(K_{11} - K_{33}) \sin \phi \cos \phi (\partial_x \phi) (\partial_y \phi) + K_{22} (\partial_z \phi)^2 \quad 2.4.6$$

Utilizando uma mudança de variáveis  $x = x(u, v)$ ,  $y = y(u, v)$  e  $z = z$ , transformam as derivadas de  $x$  e  $y$  para derivadas de  $u$  e  $v$ . Assim tem-se que:

$$\partial_u \phi = \frac{\partial_x}{\partial_u} \partial_x \phi + \frac{\partial_y}{\partial_u} \partial_y \phi \quad 2.4.7$$

$$\partial_v \phi = \frac{\partial_x}{\partial_v} \partial_x \phi + \frac{\partial_y}{\partial_v} \partial_y \phi$$

Fazendo a mudança de variáveis tem-se:

$$f = K_{uu} (\partial_u \phi)^2 + K_{vv} (\partial_v \phi)^2 \quad 2.4.8$$

Substituindo a equação (2.4.7) na equação (2.4.8), obtem-se:

$$f = \left\{ \begin{aligned} & \left( K_{uu} \left( \frac{\partial x}{\partial u} \right)^2 + K_{vv} \left( \frac{\partial x}{\partial v} \right)^2 \right) (\partial_x \phi)^2 + \left( K_{uu} \left( \frac{\partial y}{\partial u} \right)^2 + K_{vv} \left( \frac{\partial y}{\partial v} \right)^2 \right) (\partial_y \phi)^2 \\ & + 2 \left( K_{uu} \frac{\partial x}{\partial u} \frac{\partial y}{\partial u} + K_{vv} \frac{\partial x}{\partial v} \frac{\partial y}{\partial v} \right) (\partial_x \phi) (\partial_y \phi) + K_{zz} (\partial_z \phi)^2 \end{aligned} \right\} \quad 2.4.9$$

onde

$$K_{uu} = K_{33}; \quad K_{vv} = K_{11} \quad 2.4.10$$

$$\frac{\partial x}{\partial u} = \cos \phi; \quad \frac{\partial y}{\partial u} = \sin \phi$$

$$\frac{\partial x}{\partial v} = -\sin \phi; \quad \frac{\partial y}{\partial v} = \cos \phi;$$

Igualando-se as expressões (2.4.7) e (2.4.10) e assim a equação (2.4.8) toma a forma de:

$$f = K_{33} (\partial_u \phi)^2 + K_{11} (\partial_v \phi)^2 + K_{22} (\partial_z \phi)^2 \quad 2.4.11$$

Partindo da definição do vetor posição.

$$\vec{r} = x\vec{e}_x + y\vec{e}_y \quad 2.4.12$$

e utiliza-se  $x = x(u, v)$  e  $y = y(u, v)$  para calcular os vetores de direção  $\vec{e}_u = \partial_u(\vec{r})$  e  $\vec{e}_v = \partial_v(\vec{r})$ , onde  $\vec{e}_u$  expressa a direção de crescimento da coordenada  $u$  e  $\vec{e}_v$ , expressa a direção de crescimento da coordenada  $v$ . Tem-se:

$$\vec{e}_u = \frac{\partial x}{\partial u}\vec{e}_x + \frac{\partial y}{\partial u}\vec{e}_y = \cos\phi\vec{e}_x + \sin\phi\vec{e}_y \quad 2.4.13$$

$$\vec{e}_v = \frac{\partial x}{\partial v}\vec{e}_x + \frac{\partial y}{\partial v}\vec{e}_y = -\sin\phi\vec{e}_x + \cos\phi\vec{e}_y$$

Observa-se que  $(\vec{e}_u, \vec{e}_v) = 0$ , demonstrando que estes termos são ortogonais.

Comparando-se a expressão (2.4.13) com a expressão (2.4.1), observa-se que  $\vec{e}_u = \vec{n}$ , isto é: a direção de crescimento da coordenada  $u$  é a direção do diretor e a direção do crescimento de  $v$  é a direção perpendicular a  $u$ . Portanto, a energia livre de Frank assume uma forma simples e quadrática num sistema de coordenadas na direção do diretor.

Verificando o termo de interação com o campo magnético externo da energia livre, inverte-se a expressão (2.4.13), assim encontra-se a expressão.

$$\vec{e}_x = \cos\phi\vec{e}_u - \sin\phi\vec{e}_v \quad 2.4.14$$

$$\vec{e}_y = \sin\phi \vec{e}_u + \cos\phi \vec{e}_v$$

Portanto,

$$\vec{H} \cdot \vec{n} = H(\vec{e}_y \cdot \vec{n}) = H(\sin\phi \vec{e}_u + \cos\phi \vec{e}_v) \cdot \vec{n} = H \sin\phi \quad 2.4.15$$

Então a equação da energia livre no novo sistema de coordenada fica:

$$F = \frac{I}{2} \int \left\{ K_{33} (\partial_u \phi)^2 + K_{11} (\partial_v \phi)^2 + K_{22} (\partial_z \phi)^2 - \chi_a H^2 \sin^2 \phi \right\} dV \quad 2.4.16$$

Considerando-se que a coordenada z do sistema não seja relevante, pois esta está na direção da espessura do porta amostra, importando apenas o termo

$$f = K_{33} (\partial_u \phi)^2 + K_{11} (\partial_v \phi)^2 \quad 2.4.17$$

faz-se uma mudança de escala (u,v) para (w,t) dada por:

$$u = \sqrt{K_{33}} \cdot w \quad 2.4.18$$

$$v = \sqrt{K_{11}} \cdot t$$

Portanto, neste sistema de coordenadas tem-se:

$$f = (\partial_w \phi)^2 + (\partial_t \phi)^2 \quad 2.4.19$$

Nota-se que não havendo as constantes elásticas, as soluções neste sistema de coordenadas não distinguirão as direções  $w$  e  $t$  – mostrando que as soluções mais simples neste sistema terão simetria esférica<sup>[29]</sup>.

Para melhor entender esta simetria esférica em termos do nosso sistema, deve-se desfazer as transformações que levaram à equação (2.4.18) para interpretar o resultado. Ao passar as coordenadas  $(w, t)$  para retornar às coordenadas  $(u, v)$  a relação (2.4.18) desdobra  $\sqrt{K_{33}}$  na direção  $w$  e  $\sqrt{K_{11}}$  na direção  $t$ . Com essas transformações, um círculo transforma-se numa elipse; e a partir da equação da elipse, é possível mostrar que:

$$\frac{u^2}{\sqrt{K_{33}}} + \frac{v^2}{\sqrt{K_{11}}} = 1$$

Tem-se então uma elipse, cuja razão entre os semi-eixos maior( $a$ ) e menor( $b$ ) será dada por:

$$\frac{a}{b} = \sqrt{\frac{K_{33}}{K_{11}}} \quad 2.4.20$$

Do ponto de vista experimental, a equação 2.4.20 possibilita determinar a razão  $K_{33}/K_{11}$ , uma vez medidos os parâmetros  $a$  e  $b$ .

## 2.5. Ferrofluidos.

Ferrofluido<sup>[30]</sup> ou fluido magnético é uma suspensão coloidal de grãos de monodomínios magnéticos, dispersos em um meio líquido (água, óleo, solvente orgânico). Para evitar a aglomeração dos grãos, os mesmos são revestidos com um agente dispersivo ou são dotados de cargas elétricas. Um ferrofluido possui a fluidez de uma solução homogênea e alta susceptibilidade magnética.

Os ferrofluidos foram inicialmente utilizados pela National Aeronautics and Space Administration (NASA) para controlar o fluxo de combustível sob condições de baixa gravidade no espaço. No início da década de 70, F. Brochard and P. G. de Gennes<sup>[31]</sup> discutiram a possibilidade de compor partículas magnéticas nos cristais líquidos nemáticos com a finalidade de diminuir o campo magnético necessário para o alinhamento do diretor  $\vec{n}$ , que geralmente é da ordem de 10 kG, estabelecendo a teoria da suspensão magnética dos grãos em cristal líquido nemático.

Basicamente, o efeito das partículas magnéticas no processo de alinhamento do cristal líquido não é a ação do campo criado por elas, e sim o acoplamento mecânico<sup>[31]</sup> em forma de aglomerados não esféricos. Para o caso de grãos na forma agulha, observa-se que a energia de distorção de um cristal líquido é mínima se o eixo longo do grão coincide com o diretor  $\vec{n}$  da fase e, para alterar esta orientação, necessita-se de uma energia muito maior que a energia térmica do sistema. Cada grão no ferrofluido comporta-se como um ímã permanente com um pólo norte e sul. Na ausência de um campo magnético



externo, os momentos magnéticos individuais são distribuídos aleatoriamente devido ao movimento Browniano. O fluido não possui magnetização total líquida e é opticamente isotrópico.

Quando um campo magnético é aplicado, os momentos sofrem torques e são alinhados na direção do campo, fazendo com que o fluido tome-se anisotrópico. O processo de alinhamento de um ferronemático em campos magnéticos de baixa intensidade ocorre quando inicialmente o campo aplicado orienta os grãos magnéticos e estes homogeneamente alinhados interagem via acoplamento mecânico com as micelas, provocando o alinhamento do diretor  $\vec{n}$  na fase. Para que ocorra o alinhamento em toda a amostra, é necessária uma concentração mínima de grãos magnéticos.

Em comum com outros fluidos complexos, a viscosidade do ferrofluido aumenta com a concentração volumétrica dos grãos e com a dimensão do surfactante. Em geral os ferrofluidos surfactados são obtidos com grãos de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) e  $\gamma$  -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (magnetita), e com solventes não aquosos (querosene, heptano). A viscosidade também depende da magnetização líquida do fluido. Como os grãos são monodomínios e suficientemente pequenos, eles são superparamagnéticos, e a magnetização também é fortemente dependente da temperatura.

Os aumentos da viscosidade na presença de um campo magnético são entendidos pelo alinhamento dos grãos, onde o campo introduz uma resistência de rotação, aumentando o acoplamento entre as camadas do fluido. Como a viscosidade de um líquido pode ser considerada resultante da fricção entre

camadas cilíndricas concêntricas e adjacentes, os grãos sofrem rotação por causa das diferenças de velocidade dessas camadas.

Observa-se que em alguns tipos de cristais líquidos, dependendo da viscosidade ou densidade do mesmo, não há uma boa interação do ferrofluido com a amostra, resultando em alguns dados imprecisos. Por este motivo, considera-se uma análise mais criteriosa para estes tipos de cristais líquidos.

## CAPITULO 3

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Microscopia Ótica de Luz Polarizada

A microscopia ótica de luz polarizada<sup>32</sup> é uma técnica fundamental para a observação de texturas, particularmente em cristais líquidos. A textura é a imagem de uma amostra líquido-cristalina, quando observada em microscópio ótico com polarizadores cruzados. A textura retrata a simetria macroscópica da fase, assim como as singularidades topológicas do diretor, em geral imposta pela superfície do porta amostra e/ou pela interação com campos externos (magnético, elétrico, etc)<sup>[3,4]</sup>.

As fotografias apresentadas neste trabalho foram tiradas no microscópio de luz polarizada, utilizando-se uma câmara fotográfica e/ou CCD acoplada ao microscópio ótico de luz polarizada, como mostra a figura 3.1.1, com objetivas de 5 vezes, 10 vezes e uma lente graduada.



Figura 3.1.1: Microscópio óptico de luz polarizada

### **3.2. Arranjo experimental – distorção periódica do diretor da mesofase Nemática Calamítica.**

A amostra de cristal líquido é encapsulada em “microslides” planos de secção retangular (dimensões: 2 cm de comprimento, 2,5 mm de largura e 0,2 mm de espessura), os quais são selados com parafilmes e/ou parafina e colocados entre os pólos de um eletroímã, que permite aplicar campos magnéticos de aproximadamente 14 kG no plano xy da amostra. Depois de desligado o campo e observado no microscópio de luz polarizada as condições da amostra (orientada ou não), está é encaminhada novamente ao campo para a possível formação da elipse, conforme indicado na figura 3.2.1.

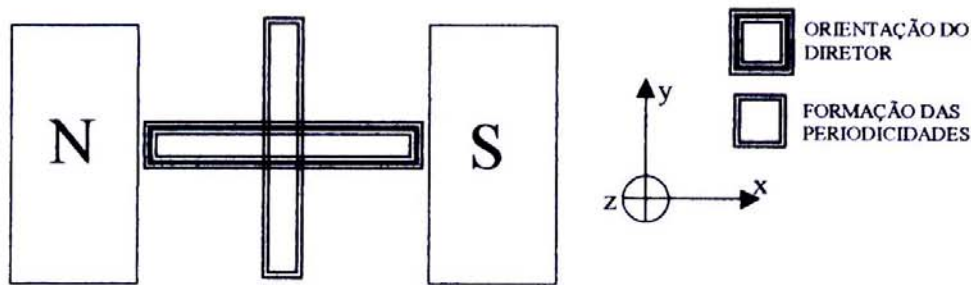


Figura 3.2.1: O sistema de laboratório define a direção do eixo x ao longo do "microslide". As observações microscópicas óticas das texturas são feitas ao longo do eixo z.

Num segundo momento, após a confirmação da orientação da amostra  $\vec{n} // \vec{H}$  (por uma análise de cor. Quando homogênea a cor caracteriza uma perfeita orientação) um campo magnético  $\vec{H}$  de intensidade controlada e acima do campo de Frederiksz, no intervalo de  $2 < H < 14$  kG, é aplicado ao longo do eixo y, perpendicular à configuração de orientação inicial do diretor. A textura observada em microscópio de luz polarizada apresenta distorções periódicas do diretor com as periodicidades formadas na direção do campo magnético aplicado (Figura 4.1.1). O intervalo de tempo necessário para formar essas estruturas periódicas é inversamente proporcional à magnitude do campo magnético. Uma vez formadas na presença do campo magnético, as estruturas periódicas relaxam com um tempo característico  $\tau \sim \eta$ , onde  $\eta$  é a viscosidade da referida mesofase. O processo de relaxação culmina com a formação de estruturas elípticas<sup>[29]</sup>, as quais foram observadas em microscópio óptico de luz polarizada. A razão entre o comprimento do eixo maior e menor da elipse é proporcional à razão entre as constantes elásticas de "bend" e "splay", respectivamente (ver seção 2.2). Para

amostras dopadas com ferrofluido, a geometria do experimento fica ainda mais simples, já que o campo magnético é obtido de pequenos ímãs permanentes com intensidades entre 100 e 1500G. Considerando a orientação da amostra no porta amostra no eixo x, aplica-se um campo magnético ao longo do eixo y (figura 3.2.2).

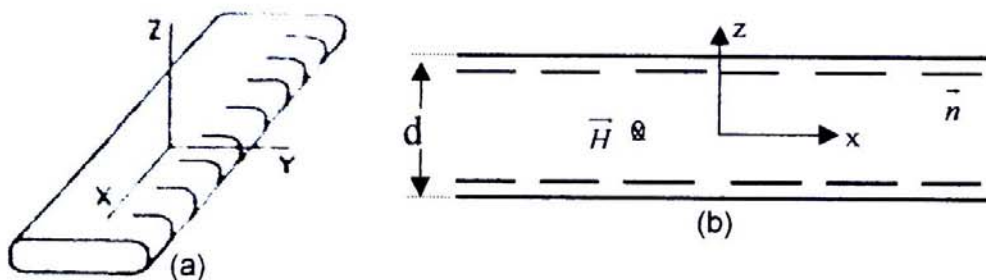


Figura 3.2.2: Geometria considerada para o estudo da transição de Fredericksz. (a) Posição do capilar em relação ao sistema de eixo perpendicular. (b) Indicação inicial do diretor, denominada aqui por  $\vec{n}$ .

### 3.3. Viscosidade.

Os fluidos em geral apresentam diferentes características reológicas que podem ser descritas através de medidas de viscosidades por meio de viscosímetros/reômetros, tendo em vista as peculiaridades dos sistemas de interesse. Existem duas categorias de fluidos: os *Newtonianos* e os *não Newtonianos*. Os Newtonianos apresentam a mesma viscosidade independente da taxa de cisalhamento (RPM) aplicada. Os não Newtonianos apresentam

diferentes viscosidades dependendo da taxa de cisalhamento (RPM) aplicada e podem ser classificados em *independentes do tempo* e os *dependentes do tempo*. A dependência temporal é o tempo necessário para que os fluidos alcancem um certo valor de viscosidade a uma determinada taxa de cisalhamento (RPM).

Os materiais que apresentam independência com o tempo são denominados pseudoplásticos e apresentam uma diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, e são conhecidos como "shear thinning". Os materiais dependentes do tempo são denominados tixotrópicos e apresentam uma diminuição da viscosidade sobre uma taxa de cisalhamento constante.

Neste trabalho foi determinada a viscosidade<sup>[33, 34]</sup> ( $\eta$ ) da mesofase nemática  $N_C$ , em três amostras liotrópicas. Para tal finalidade foi utilizado um reômetro "Cone/Plate Brookfield LVDV III" (figura 3.3.1.a), acoplado a um banho térmico Heto com um controle de temperatura de 0,01K e a um micro-computador. O princípio de operação do reômetro consiste em rotacionar o spindle (cone), que se encontra imerso no fluido de teste, através de uma mola calibrada. A resistência que o fluido exerce contra o spindle é medida por um transdutor rotatório através da deflexão da mola calibrada (figura 3.3.1.b).

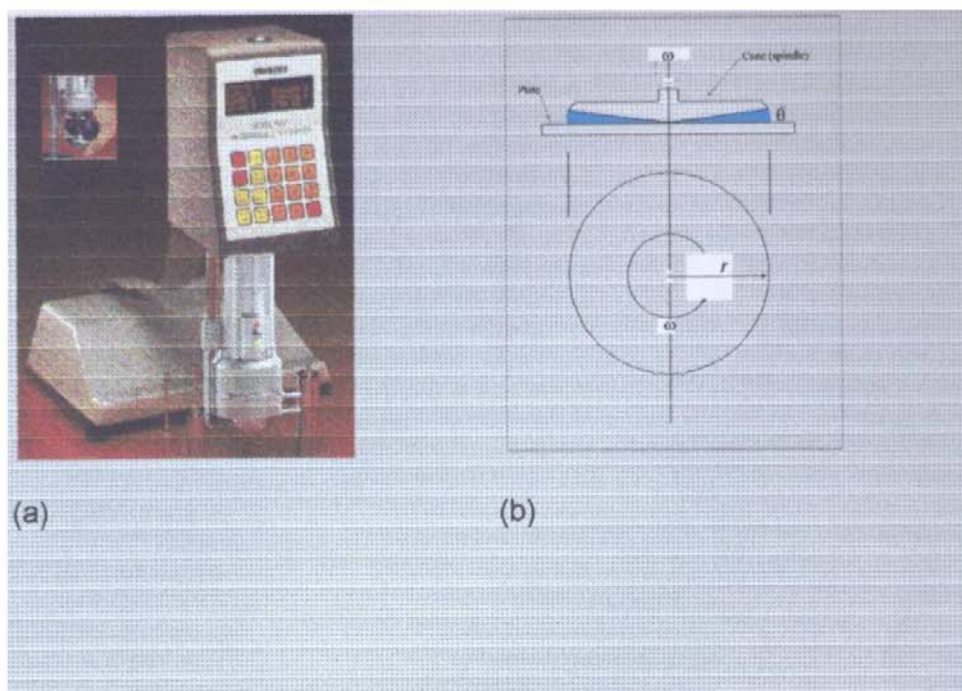


Figura 3.3.1: (a) Reômetro Brookfield LVDVIII; (b) Representação do princípio de funcionamento do equipamento.

Fatores que influenciam o domínio de viscosidade são determinados pela velocidade rotacional, pelo tamanho e formato do spindle, pelo recipiente em que se encontra o fluido e pelo fundo de escala do torque da mola calibrada. As medidas de viscosidade são determinadas através da utilização de um reômetro cone plate, modelo LVDVIII Brookfield (figura 3.3.1), cujo ângulo do cone é de  $0.8^\circ$  e o volume de amostra é de 0.5 ml.

A calibração do equipamento é realizada a partir da medida de viscosidade de um óleo comercial (Texaco) a uma temperatura constante, compatível com as especificações do produto e determinada pelo fabricante. Os dados obtidos durante o processo de calibração do reômetro mostram que o óleo apresenta uma



viscosidade de 18.44 cP a uma temperatura de 50 °C, mostrando assim que os valores de viscosidade fornecidos pelo reômetro são confiáveis.

### 3.4. Birrefringência óptica

O fenômeno da birrefringência é primeiramente observado por Erasmus Bartholinus<sup>[32]</sup>. O seu experimento consiste em fazer incidir um raio luminoso perpendicularmente a uma das faces de um romboedro de calcita; este após atravessá-lo divide-se em dois. Um destes feixes luminosos obedece à lei de Snell e o outro viola esta lei, pois seu ângulo de refração é diferente de zero. Daí, esses dois raios são conhecidos como raio ordinário e extraordinário, respectivamente.

Fresnell e Arago demonstram<sup>[32, 35, 36]</sup> que os raios ordinário e extraordinário na calcita estão polarizados cruzados. A luz que compõe o raio ordinário vibra formando um ângulo reto com o plano que contém a trajetória deste, e o eixo óptico e a luz que compõe o raio extraordinário vibram no plano. O desdobramento desses raios ou imagens indica que o índice de refração deve variar de acordo com a direção de vibração da luz no cristal em que os polarizadores estejam cruzados. A dupla refração faz com que apareçam figuras de interferência.

As áreas e curvas dessas figuras constituem as isógiras e as curvas isocromáticas, respectivamente. As isógiras são áreas escuras ou cinzentas que se deslocam ou não, quando a platina do microscópio é girada. As curvas isocromáticas são faixas ou áreas coloridas que se distribuem sistematicamente em relação as isógiras.

Através da análise destas figuras de interferência, pode-se determinar a orientação óptica dos cristais, além de fornecer uma estimativa da birrefringência, da espessura da lâmina estudada e do sinal óptico da amostra.

A equação de Fresnel para a propagação da luz nos cristais é um resultado importante da análise da passagem de uma onda plana monocromática através de um meio anisotrópico e, também, a possibilidade da existência de duas polarizações lineares e duas velocidades diferentes de propagação, em qualquer direção dada. As equações são representadas por:

$$\frac{1}{n^2} = \frac{S_x^2}{n^2 - \mu\epsilon_x} + \frac{S_y^2}{n^2 - \mu\epsilon_y} + \frac{S_z^2}{n^2 - \mu\epsilon_z} \quad 3.4.1$$

e

$$\frac{S_x^2}{v_p^2 - v_x^2} + \frac{S_y^2}{v_p^2 - v_y^2} + \frac{S_z^2}{v_p^2 - v_z^2} = 0 \quad 3.$$

onde as constantes dielétricas principais são denominadas por  $\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z$ .  $v_x, v_y$  e  $v_z$  representam as velocidades principais de propagação e  $v_p$  representa a velocidade de fase;  $n$  é o índice de refração e  $S$  é o vetor unitário perpendicular a superfície plana de fase constante da onda, cuja direção em meios anisotrópicos não coincide necessariamente com a direção de propagação da energia.

Em cristais líquidos liotrópicos a birrefringência é muito pequena, aproximadamente  $10^{-3}$ , sendo possível relacioná-la diretamente ao parâmetro de ordem  $Q_{\alpha\beta}$ . Desta forma, quando feita uma medida direta da birrefringência em função da temperatura, é possível obter a temperatura de transição de cada fase e

sua dependência, caracterizando o tipo de transição que ocorre entre as fases nemáticas.

A medida de birrefringência<sup>[35]</sup> para amostras de cristal líquido é realizada no microscópio óptico de luz polarizada, acoplado a este um compensador de Berek, que por sua vez fica localizado na fenda do tubo do microscópio, acima da objetiva (figura 3.4.1).

O compensador, por sua vez, tem como principal função introduzir uma diferença de caminho óptico, de modo que essa diferença de caminho óptico total resultante entre os raios ordinário e extraordinário ( $\delta_{total}$ ) seja  $\frac{\lambda}{2}$ . Produzindo então uma interferência destrutiva:

$$\delta_{total} = \delta_c + \delta_{cl} = \frac{\lambda}{2} \quad 3.4.3$$

Os termos  $\delta_c$  e  $\delta_{cl}$  indicam, respectivamente, a diferença de caminho óptico introduzida pelo compensador e a diferença de caminho óptico introduzida pelo cristal líquido.

Pode-se reescrever a equação 3.4.3 da seguinte forma:

$$e_c \cdot \Delta_{nc} + e_{cl} \cdot \Delta_{ncl} = \frac{\lambda}{2} \quad 3.4.4$$

Sendo  $\delta = e \cdot \Delta_n$ , onde  $e$  é a espessura do meio correspondente e  $\Delta_n = n_{//} - n_{\perp}$  é a diferença entre os índices de refração extraordinário e ordinário de cada meio.

Logo, a franja escura, ou seja, a interferência destrutiva, é obtida variando o ângulo de inclinação do compensador, que por sua vez modifica a espessura da placa por onde a luz passa.

Para a realização das medidas, a amostra deve estar bem orientada e usa-se luz monocromática. O capilar na platina giratória deve estar posicionado com um ângulo de  $45^{\circ}$ .

Assim, procura-se a condição de interferência destrutiva ou franja escura, que se dá através da inclinação do compensador. Variando a temperatura da amostra de  $0,5^{\circ}\text{C}$ , é medido o ângulo de inclinação e são obtidos os valores da birrefringência.

A partir dos valores da birrefringência é construído o gráfico da mesma em função da temperatura, sendo possível, através do comportamento de  $\Delta_n \times T$ , obter-se o tipo de transição que está ocorrendo, ou seja, determinar se as transições são de primeira ordem ou de segunda ordem, e também a temperatura onde está ocorrendo a transição.

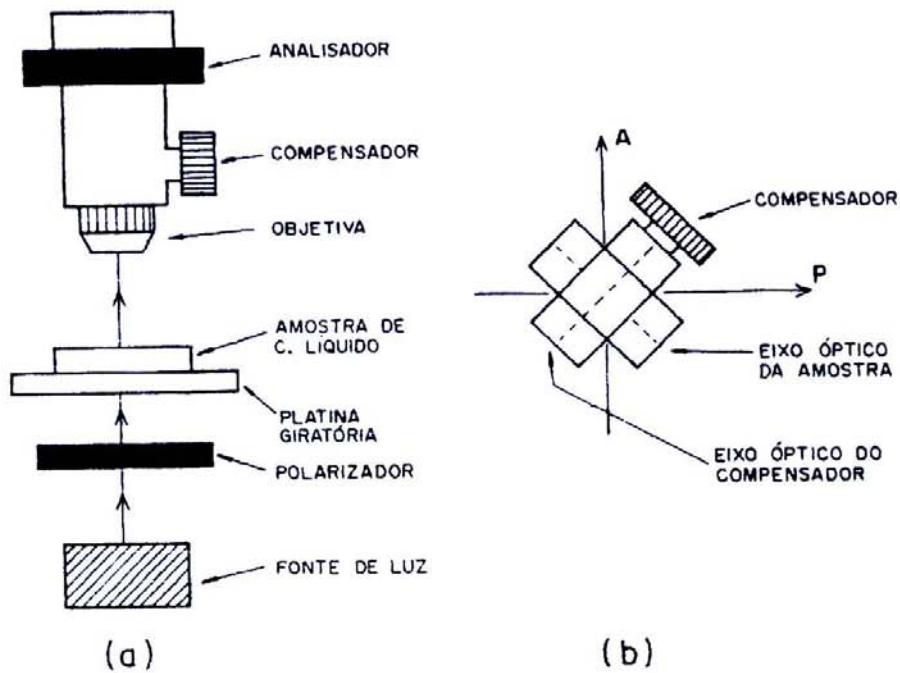


Figura 3.4.1. (a) Arranjo experimental para medição da birrefringência da amostra no microscópio óptico de luz polarizada. (b) Posição do compensador em relação ao eixo óptico da amostra.<sup>[35]</sup>

### 3.5. Amostras liotrópicas estudadas

As amostras liotrópicas foram preparadas em tubo de ensaio previamente limpo com água e acetona. Após a lavagem, os tubos de ensaio são levados à estufa para secagem. Para uma boa vedação, neste experimento, são utilizados tubos com tampas com roscas. Para a determinação das massas de cada componente, é utilizada uma balança analítica de alta precisão de  $10^{-5}$ g. A mistura dos componentes constituintes é feita primeiramente de forma manual e então a amostra é levada à centrifuga até a mistura tornar-se homogênea (somente a

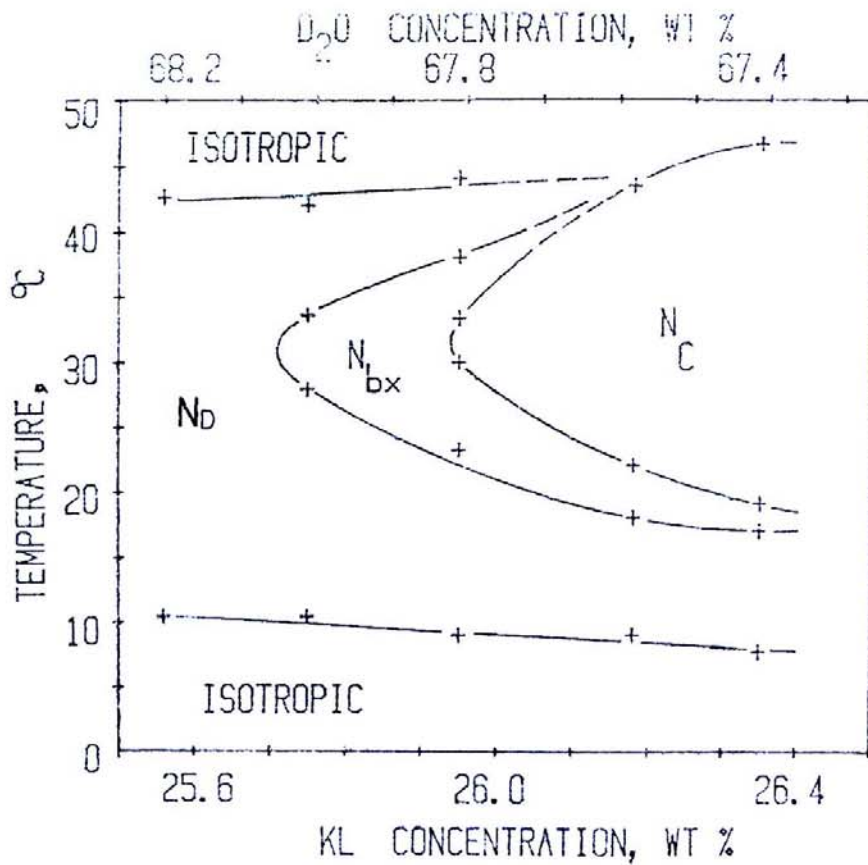
amostra n-Decil fosfato de monossódio foi submetida a uma rotação lenta na estufa (fazendo uma seqüência entre rotações na centrífuga e estufa) há um período de repouso de aproximadamente 48 horas. Só então é feita a determinação das temperaturas de transição com uso de um microscópio de luz polarizada.

Os compostos utilizados na preparação das amostras liotrópicos abrangem diferentes laboratórios de síntese. O laurato de potássio foi sintetizado nos laboratórios da instituição (UEM -física) pelo aluno de mestrado P. A. Santoro, de onde também se origina a água deionizada e bi-destilada, o cloreto de potássio e o decanol obtidos do laboratório Sigma. O n-Decil fosfato de monossódio foi sintetizado e purificado no laboratório de cristal líquido da Universidade Federal de Santa Catarina.

Neste trabalho, são investigadas as amostras liotrópicas de laurato de potássio ( $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_{10} \text{COOK}$ ), 1- decanol ( $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_8 \text{CH}_2\text{OH}$ ) e água (KL/DeOH/ $\text{H}_2\text{O}$ ) - amostra 1; laurato de potássio, cloreto de potássio (KCl) e água (KL/KCl/ $\text{H}_2\text{O}$ ) - amostra 2; e n-Decil fosfato de monossódio (DPNa) e água (DPNa/ $\text{H}_2\text{O}$ ) - amostra 3. As seqüências de fases são determinadas por meio de observações microscópicas. As porcentagens em peso dos componentes das amostras investigadas e as temperaturas das transições de fases são indicadas na tabela 3.5.1. As mesofases das amostras 1, 2 e 3, foram obtidas a partir dos respectivos diagramas de fases (Figs. 3.5.1, 3.5.2, 3.5.3). Na Tabela 3.5.1, são apresentadas as porcentagens em peso dos componentes das amostras e a temperatura de transição de cada amostra.

Tabela 3.5.1: Amostras liotrópicas e temperaturas de transições de fase.

	KL	DeOH	DPNa	KCl	H <sub>2</sub> O	T(°C)
Amostra 1	29,4%	6,6%			64,0%	15-N <sub>C</sub> -50
Amostra 2	34,5%			3,0%	62,5%	10-N <sub>C</sub> -40
Amostra 3			43%		57%	15-N <sub>C</sub> -50

Figura 3.5.1 : Diagrama de fase<sup>[37]</sup> - Laurato de potássio, decanol e água pesada.

N<sub>C</sub> nemática calamítica; N<sub>D</sub> – nemática discótica; N<sub>bx</sub> – nemática biaxial e I – isotrópica.

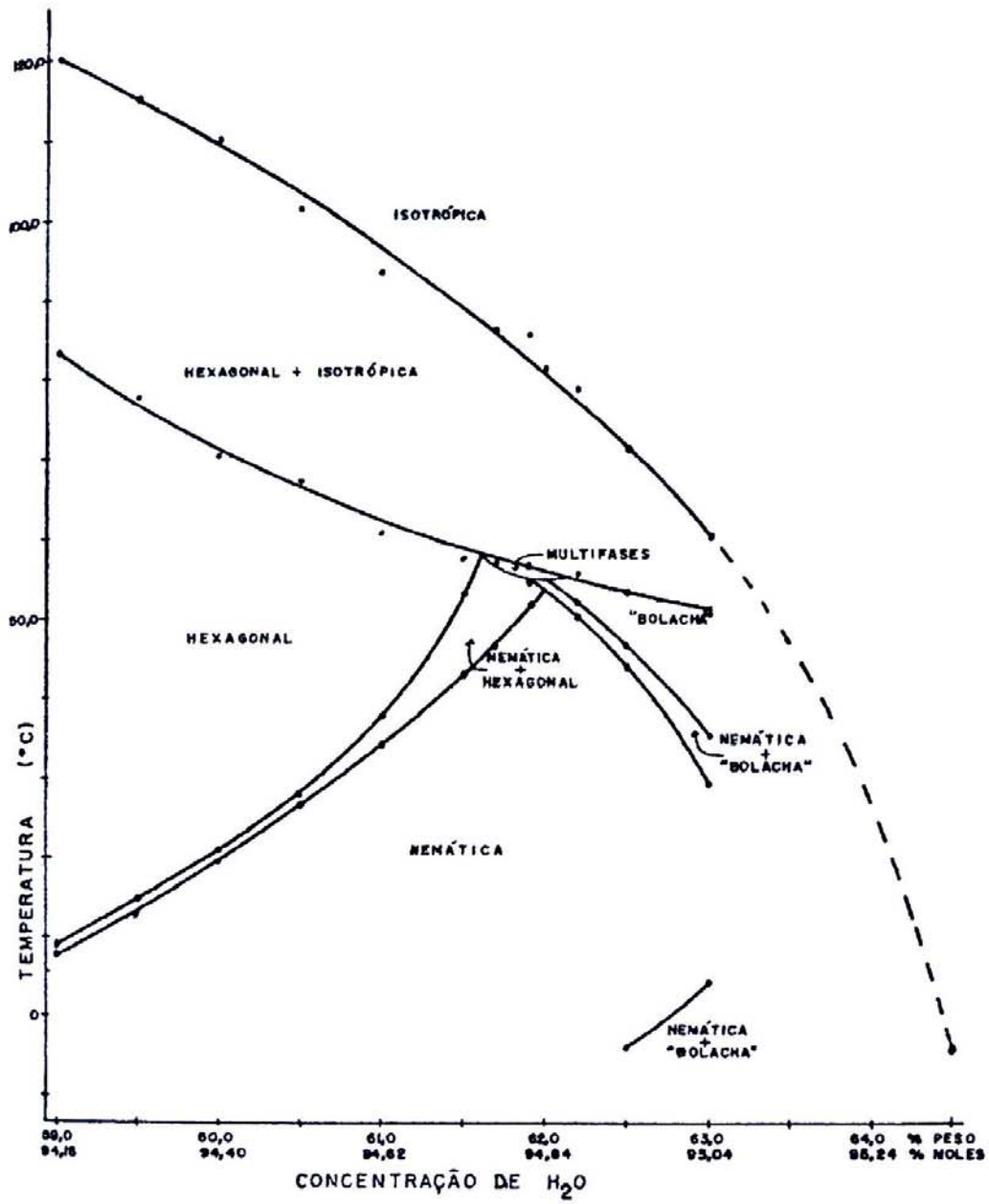


Figura 3.5.2: Diagrama de fases<sup>[16]</sup> do sistema ternário KL/KCl/H<sub>2</sub>O, com a razão KL/KCl=11.5 (em peso) e 3.60 (em moles).



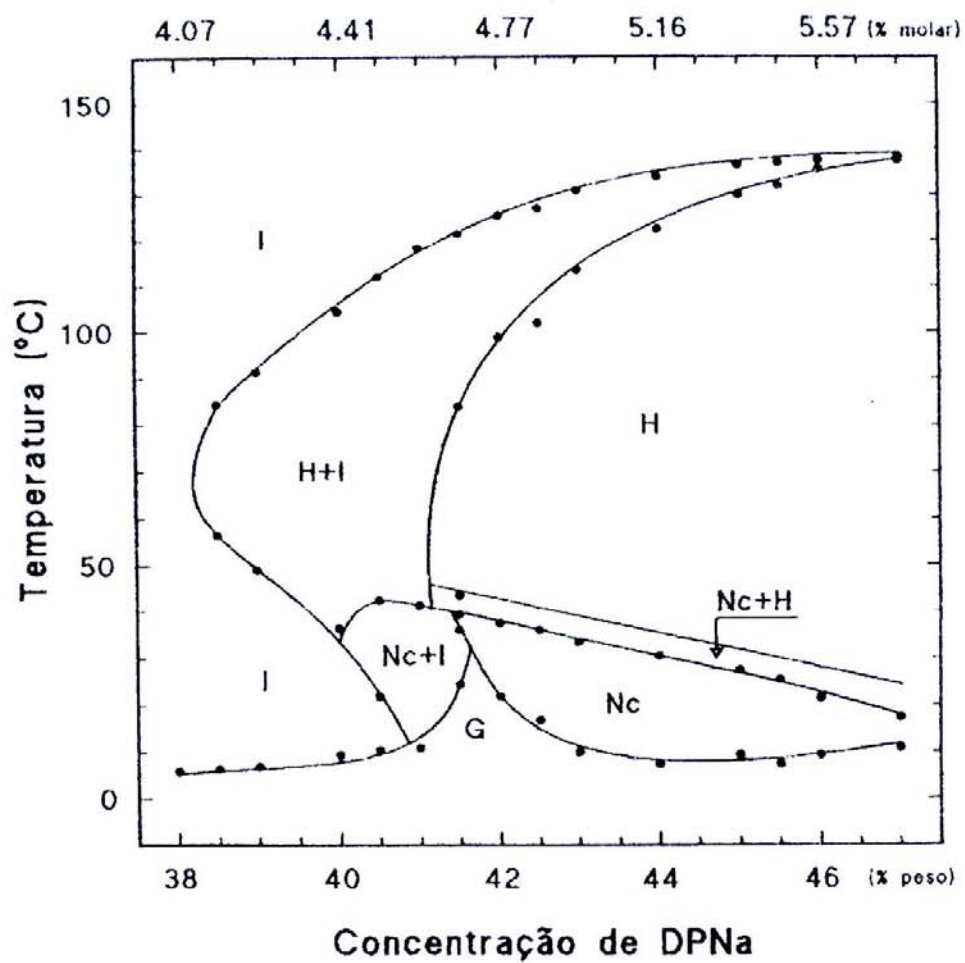


Figura 3.5.3 : Diagrama de fase<sup>[38]</sup> para o sistema binário DPNa/H<sub>2</sub>O).  
 (Nc) nemática cilíndrica, (H) hexagonal, (I) isotrópica e (G) gel.

## CAPITULO 4

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

No presente capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos a partir da interação da mesofase nemática calamítica  $N_C$  (amostras 1, 2 e 3) com o campo magnético  $\vec{H}$ . Medidas complementares de viscosidades e birrefringência óptica nas referidas amostras liotrópicas serão também apresentadas e discutidas.

#### 4.1. Distorções periódicas induzidas por campo magnético em cristais líquidos liotrópicos.

As medidas das distorções periódicas no diretor da mesofase  $N_C$  consiste na orientação da amostra, obtida inicialmente via aplicação de um campo magnético de intensidade  $H \sim 10,0$  kG (à temperatura ambiente), ao longo do eixo  $x$  da amostra (geometria planar  $\vec{n}$  paralelo a  $x$ , ver Fig.3.2.1), em que o tempo de exposição ao campo varia de amostra para amostra; na amostra 1, o tempo é de aproximadamente de 7 h; na amostra 2, o tempo foi de 12 h e na amostra 3, o tempo foi de 12 h em temperatura ambiente. Os tempos de exposição foram observados em relação a amostra utilizada e os campos magnéticos; observou-se

que quanto maior o campo magnético mais rápida será a orientação da amostra. A homogeneidade nas cores de interferência, observadas na textura da mesofase entre polarizadores cruzados, foi considerada como um critério de alinhamento do diretor  $\vec{n}$ .

Num segundo momento, um campo magnético  $\vec{H}$  de intensidade controlada, acima da transição de Fredericksz, no intervalo de  $2,0 < H < 14$  kG, foi aplicado ao longo do eixo  $y$ , perpendicular à configuração inicial do diretor. A textura observada em microscópio óptico de luz polarizada apresenta distorções periódicas do diretor com as "paredes" formadas na direção do campo magnético aplicado  $\vec{H}$ , conforme indicado na Fig. 4.1.1. O intervalo de tempo necessário para formar essas paredes periódicas aumenta na medida em que a intensidade de campo magnético aplicado diminui. Observou-se que o referido tempo, para uma mesma intensidade de campo magnético, está associado à magnitude da viscosidade da mesofase em cada amostra estudada. Uma vez formadas na presença do campo magnético, as paredes relaxam com um tempo característico, em geral muito superior ao seu tempo de formação e, conseqüentemente, ao tempo de medida.

Os resultados do comprimento de onda das distorções periódicas ( $\lambda$ ) em função da intensidade do campo magnético aplicado ( $H$ ), no domínio da mesofase nemática  $N_C$  (amostras 1, 2 e 3), são indicados na figura 4.1.2. Estes valores de  $\lambda$  representam a média de uma série de medidas realizadas em diferentes regiões da textura periódica. Os resultados experimentais mostram que  $\lambda$  decresce com o aumento da magnitude do campo magnético aplicado.

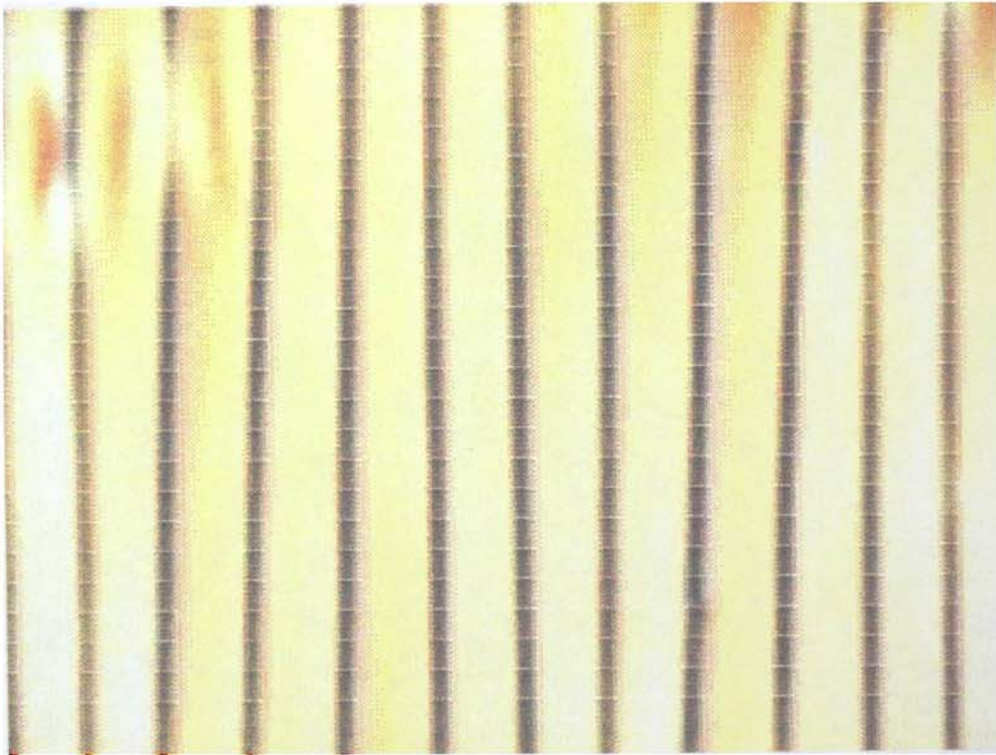
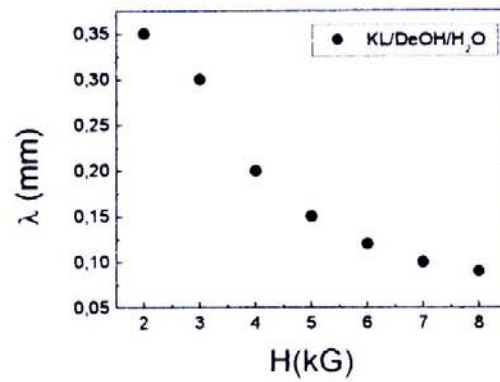
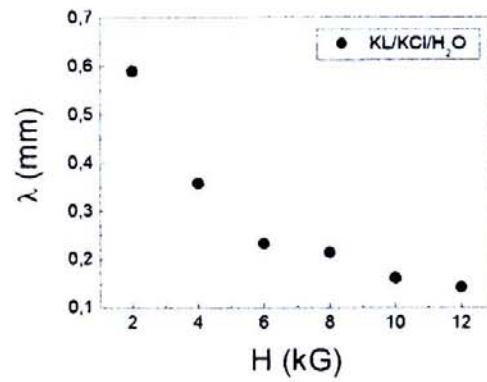


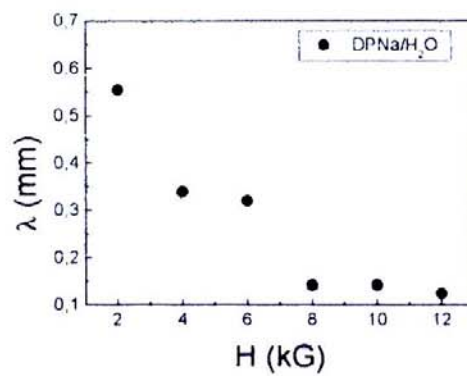
Figura 4.1.1: Textura periódica quando vista em microscópio óptico de luz polarizada. Amostra KL/KCl/H<sub>2</sub>O. H ~ 8kG.



(a)



(b)



(c)

Figuras 4.1.2.: Dependência do comprimento de onda das distorções periódicas( $\lambda$ ) versus campo magnético aplicado( $H$ ), (a) amostra 1, (b) amostra 2 e (c) amostra 3.

#### 4.2. Determinação de $K_{33}/K_{11}$ .

O processo de formação das estruturas elípticas<sup>[29]</sup> consiste num primeiro momento em provocar distorções periódicas no diretor da mesofase  $N_C$ , previamente orientada ao longo do eixo  $x$  (geometria planar  $\vec{n}$  paralelo a  $x$ ). Em seguida, a amostra é submetida a campo magnético de intensidade controlada e é aplicado ao longo do eixo  $y$ , perpendicular à configuração de orientação inicial do diretor. A textura periódica observada em microscópio de luz polarizada é formada na direção do campo magnético aplicado  $\vec{H}$ . Na presença do campo magnético, as referidas texturas periódicas relaxam formando estruturas elípticas. O conjunto de figuras (4.2.1) mostra, em escala temporal na presença do campo magnético, a evolução da textura periódica em direção ao processo de formação de estruturas elípticas da mesofase  $N_C$  (amostra 1- Laurato de potássio, decanol e água).

O conjunto de figuras (4.2.2.) exhibe a evolução do processo de formação e relaxação da textura periódica da referida mesofase  $N_C$  dopada com ferrofluido - ferronemática. Note que os resultados desse experimento são similares aos obtidos com a amostra pura. Vale ressaltar que no caso da amostra com ferrofluido o campo magnético aplicado é fortemente reduzido quando comparado ao efeito produzido pela interação magnética na amostra pura. Esse fato tem sido bem estabelecido na literatura, onde a interação ferrofluido / cristal líquido é predominantemente mecânico<sup>[31]</sup>.

As figuras de 4.2.3 e 4.2.4 exibem as elipses encontradas nas amostras 2 e 3. Observa-se que o eixo maior das amostras 2 e 3 são maiores em geral quando

comparada com a amostra 1, contudo apresentando uma razão maior de  $K_{33}/K_{11}$ . Ver tabela 4.2.1.

No capítulo 2 eq. (2.4.20), demonstra-se que a razão entre os comprimentos dos eixos da elipse é proporcional a razão entre as constantes elásticas de "bend" ( $K_{33}$ ) e "splay" ( $K_{11}$ ),  $a/b = (K_{33}/K_{11})^{1/2}$ , onde  $a(b)$  é o comprimento do eixo maior (menor) da elipse. Os valores da razão  $K_{33}/K_{11}$ , os tempos característicos de relaxação das referidas elipses, e a intensidade dos diferentes campos magnéticos aplicados, para as amostras estudadas na mesofase  $N_C$  à temperatura ambiente, são indicados na tabela 4.2.1.

Tabela 4.2.1: Valores experimentais da razão entre as constantes elásticas de "bend" e "splay" para a mesofase nemática  $N_C$ .

Amostras	$K_{33}/K_{11}$	H(kG)	t(dias)
01	2.3	6-12	1,2-0,4
02	4.8	8-14	7,0-2,5
03	5.7	8-14	6,5-2,3

Estes são os primeiros resultados experimentais da razão entre a constante elástica de "bend" e "splay" para essas amostras liotrópicas.

A. Saupe e colaboradores<sup>[39]</sup> determinam esses parâmetros para a amostra liotrópica obtida dos compostos (DACI-7,00/NH<sub>4</sub>Cl-2,60/H<sub>2</sub>O-90,40) – amostra 1; e (DACI-7,57/NH<sub>4</sub>Cl-2,73/H<sub>2</sub>O-89,70) – amostra 2, na fase nemática discótica  $N_d$ , com os resultados situados no intervalo  $1,59 \leq K_{33}/K_{11} \leq 5,25$  – amostra 1; e

$1,94 \leq K_{33}/K_{11} \leq 18,98$  – amostra 2. As concentrações das referidas amostras foram determinadas em mol% e os limites inferiores referem-se as temperaturas menores.

Os resultados, quando comparados com os nossos são mais consistentes em relação aos valores de  $K_{33}/K_{11}$  obtidos na região de intermediária em termos de domínio de temperatura para as amostras 2 e 3, respectivamente. Observe que a diferença é mais acentuada em relação à amostra 1. Nesta perspectiva, como discutiu-se anteriormente, uma análise mais elaborada sobre estas diferenças fica prejudicada, uma vez que os componentes e a fase em si são diferentes. Vale ressaltar, no entanto, que os nossos resultados experimentais confirmam a tendência de comportamento dos sistemas termotrópicos, no qual a razão  $K_{33}/K_{11} > 1$ .

Do ponto de vista teórico, os modelos existentes, com referência aos parâmetros elásticos dos sistemas líquido-cristalinos, têm focalizado mais os sistemas termotrópicos. Um destes estudos mostra<sup>[40]</sup> que a razão entre  $K_{33}/K_{11}$  varia segundo a relação  $K_{33}/K_{11} \cong L^2/D^2$ , onde  $L(D)$  é o comprimento (diâmetro) da molécula. Por outro lado, experiências bem estabelecidas com técnicas de difração<sup>[41]</sup> de raios-X e espalhamento de nêutrons<sup>[42]</sup> têm revelado um aumento significativo da anisotropia de forma<sup>[43]</sup> microscópica das micelas em sistemas que contêm álcool (DeOH) – amostra 1.

Neste sentido, é possível que a diferença entre os valores obtidos de  $K_{33}/K_{11}$ , particularmente nas amostras 1 e 2, seja em parte devido a este efeito.



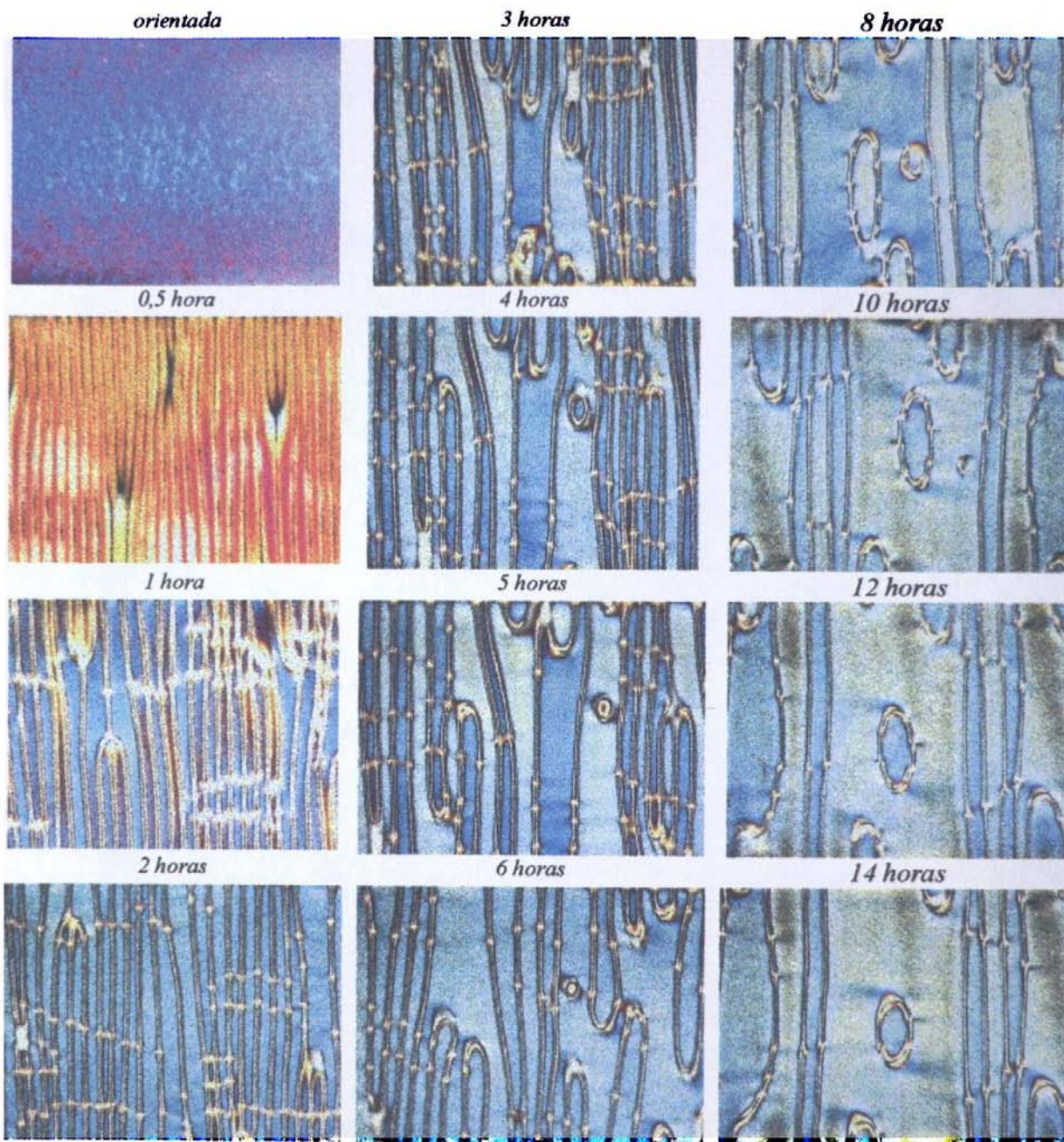


Figura 4.21: Evolução da amostra 1 em presença do campo magnético  $H = 6\text{kG}$  no tempo.

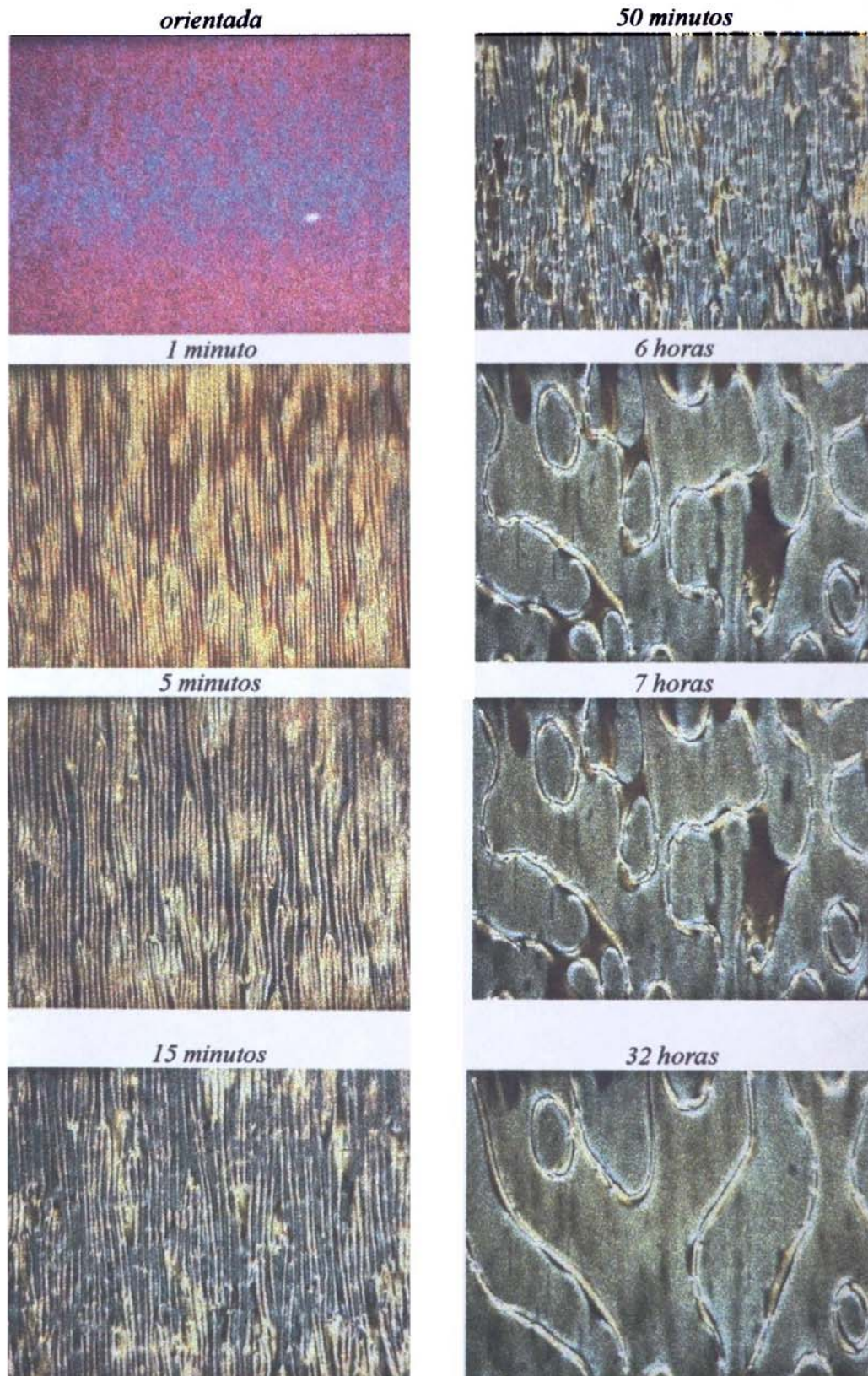


Figura 4.2.2. Evolução da amostra 1 dopada com ferrofluido (concentração de 1%) em presença de campo Magnético  $H = 0,8 \text{ kG}$  no tempo.

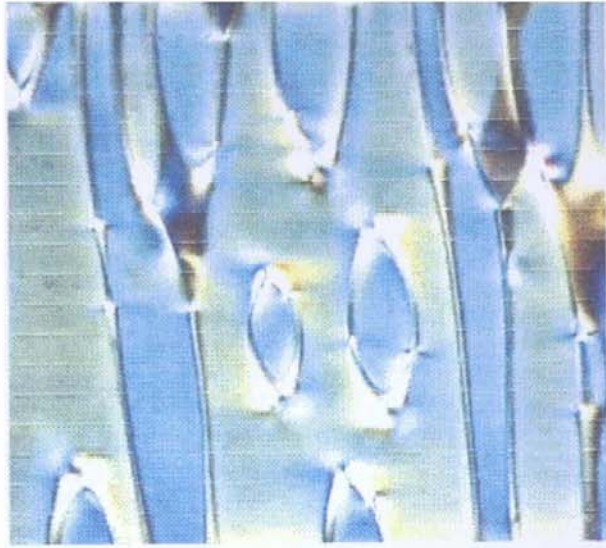


Figura 4.2.3. Processo de formação de elipses - amostra 2.

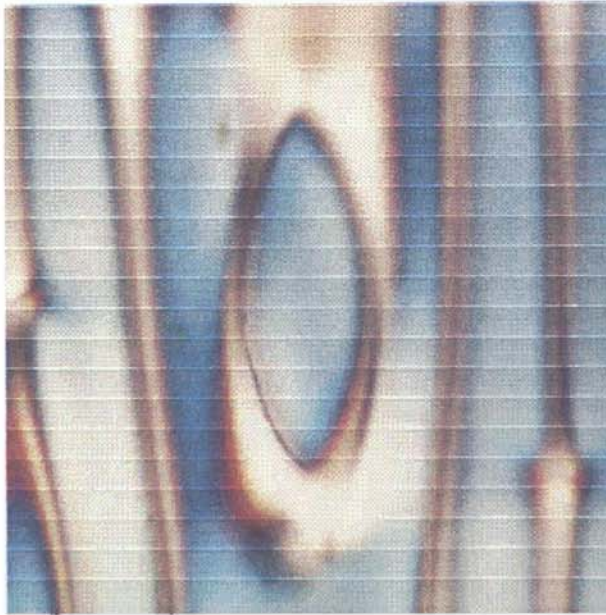


Figura 4.2.4. Processo de formação de elipses - amostra 3.

A birrefringência óptica ( $\Delta n$ ) e a viscosidade ( $\eta$ ) são parâmetros importantes no estudo dos sistemas líquido-cristalinos. A birrefringência óptica é um parâmetro de ordem macroscópico<sup>[3]</sup> e se relaciona com o parâmetro de ordem microscópico  $S$ , segundo discussão feita na secção 2.1. Num primeiro momento, medimos  $\Delta n$  para as referidas amostras. Nesta medida, as amostras nemáticas foram encapsuladas em “microslides” de espessura  $d = 100 \mu\text{m}$  e inicialmente orientadas via interação campo magnético com o diretor  $\vec{n}$  paralelo ao eixo  $x$  (ver fig. 3.2.2) à temperatura ambiente. Em seguida, na ausência do campo magnético, a birrefringência óptica da amostra  $\Delta n$  foi medida<sup>[35]</sup> por meio de um compensador óptico de Berek (discutido na secção 3.4).

A figura 4.2.5 mostra um comportamento típico de  $\Delta n$  para a fase nemática  $N_c$ , posicionada entre duas fases isotrópicas. Nas proximidades da temperatura ambiente  $T \sim 25,0^\circ\text{C}$ , a variação de  $\Delta n$  não é superior a  $0,2 \times 10^{-3}$ . Um comportamento similar foi observado na amostra 2, com valores de  $\Delta n$  situados entre  $2,85$  a  $2,90 \times 10^{-3}$ . Uma variação de  $\Delta n$  ( $2,6$  a  $2,7 \times 10^{-3}$ ) mais acentuada foi observada na amostra 3 (ver figura 4.2.6). Este fato pode ser atribuído à instabilidade térmica da referida mesofase  $N_c$ <sup>[38]</sup>.

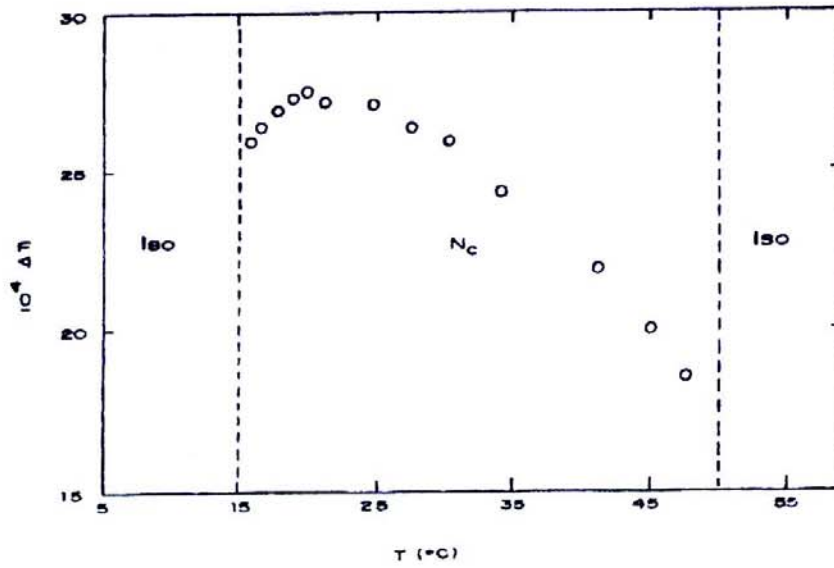


Figura 4.2.5: Birrefringência óptica (valor absoluto) em função da temperatura no domínio da fase  $N_C$  – amostra 1.

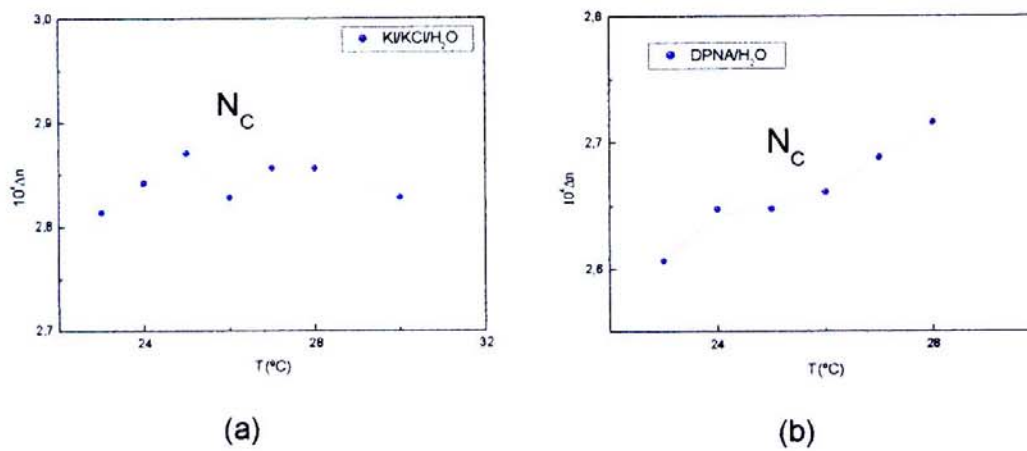
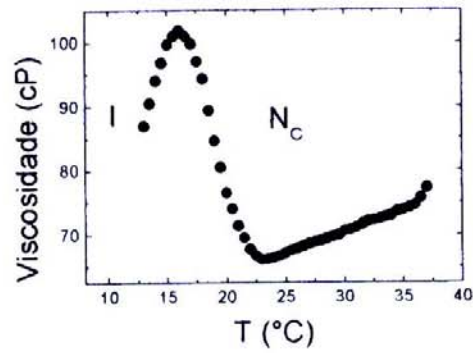


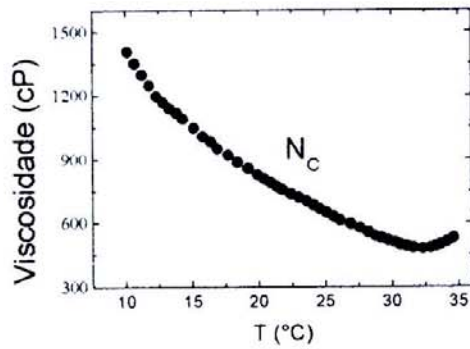
Figura 4.2.6: Birrefringência óptica em função da temperatura no domínio da fase  $N_C$  – (a) amostra 2 e (b) amostra 3.

O tempo de formação e de relaxação das estruturas periódicas investigadas neste trabalho, referente à fase  $N_C$ , é proporcional à viscosidade  $\eta$  do fluido líquido-cristalino<sup>[20, 21]</sup>. O procedimento experimental utilizado nas medidas de viscosidades<sup>[33, 34]</sup> para as três amostras liotrópicas, objeto de estudo nesse trabalho, é descrito na secção 3.4. As figuras de 4.2.7 mostram o comportamento da viscosidade ( $\eta$ ) em função da temperatura no domínio de interesse da mesofase  $N_C$  para as referidas amostras liotrópicas. É oportuno destacar que a viscosidade  $\eta$ , determinada neste trabalho, está associada aos coeficientes<sup>[18, 33]</sup> de viscosidades de Leslie ( $\alpha_i$ ). Tais coeficientes, em geral, podem mudar de sinal e de magnitude nas proximidades de transições de fases.

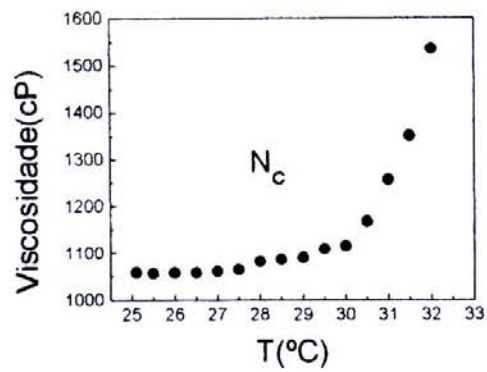
Nas proximidades da temperatura ambiente, os nossos resultados experimentais mostram valores similares de  $\eta$  para as amostras KL/KCl/H<sub>2</sub>O(2) e DPNa/H<sub>2</sub>O(3). Por outro lado, a viscosidade é relativamente baixa (menor por um fator de 10) para a amostra liotrópica KL/DeOH/H<sub>2</sub>O, quando comparada, nas mesmas condições experimentais, às amostras acima mencionadas. Uma discussão mais ampla sobre essas diferenças de viscosidades, particularmente para as amostras KL/DeOH/H<sub>2</sub>O e KL/KCl/H<sub>2</sub>O, é feita na ref. 34. Tendo em vista que, o tempo de formação e de relaxação das estruturas periódicas é proporcional à viscosidade  $\eta$ , os nossos dados experimentais apontam nesta direção (ver tabela 4.2.1).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.2.7: Comportamento da viscosidade em função da temperatura para: (a) KL/DeOH/H<sub>2</sub>O, (b) KL/KCl/H<sub>2</sub>O e (c) DPNa/H<sub>2</sub>O.

## CAPITULO 5

### CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi estudado, num primeiro momento, do ponto de vista teórico, distorções periódicas na textura da mesofase nemática calamítica  $N_C$  provocadas via interação magnética. Este estudo é fundamentado na teoria elástica contínua, onde numa geometria planar permitiu, através de um tratamento simples, relacionar a razão entre os comprimentos dos eixos da estrutura elíptica à razão entre as constantes elásticas de “bend” e “splay”, respectivamente.

Num segundo momento, considerou-se a interação do diretor da mesofase nemática  $N_C$  com diferentes campos magnéticos na geometria acima mencionada. Este estudo de natureza experimental, realizado à temperatura ambiente, possibilitou determinar o comprimento de onda das distorções periódicas ( $\lambda$ ) em função do campo magnético aplicado, acima do campo crítico de Frederiksz, para as seguintes amostras liotrópicas: KL/DeOH/H<sub>2</sub>O, KL/KCl/ H<sub>2</sub>O e DPNA/H<sub>2</sub>O na fase  $N_C$ . Em seguida, na presença dos referidos campos magnéticos, foi investigado o processo de relaxação das distorções periódicas do diretor. O referido processo, em geral lento, culmina com a formação de estruturas elípticas, onde a razão entre os comprimentos dos eixos da estrutura elíptica é proporcional a razão entre as constantes elásticas de “bend” e “splay”, respectivamente. Através deste estudo, obteve-se, segundo nosso conhecimento, os primeiros



valores da razão entre as referidas constantes  $K_{33}$  e  $K_{11}$ , para as amostras liotrópicas estudadas neste trabalho.

Foi também investigado o comportamento da viscosidade no domínio da fase  $N_C$  nas três amostras liotrópicas. Este estudo, utilizando a técnica de "cone plate reometer", possibilitou confrontar os referidos resultados com os tempos característicos, avaliados durante o processo de relaxação das texturas periódicas. A presença de ferrofluido em uma das amostras facilitou ainda mais o arranjo experimental, uma vez que permitiu em tempo real monitorar todo o processo – orientação→ formação das estruturas periódicas→ relaxação das texturas→ formação de estruturas elípticas. A possível influência ou não da concentração de ferrofluido sobre a razão entre as constantes elásticas  $K_{33}/K_{11}$  deverá ser investigada com mais critério, tendo em vista o aspecto dinâmico dos grãos de ferrofluido quanto à interação via campo magnético externo.

Nesta linha de atuação, como perspectivas de continuidade da presente pesquisa, pode ser interessante investigar, numa primeira etapa, o processo de formação das texturas periódicas no domínio da fase nemática biaxial  $N_{bx}$ . Esta fase pode ser obtida a partir de uma amostra liotrópica – laurato de potássio, decanol e água – na concentração de interesse. Em seguida, estudar o processo de relaxação das referidas texturas, na presença de campo magnético, no sentido de aprofundar conhecimentos sobre a natureza desta importante fase líquido cristalina. Desta forma, confrontar as características e a natureza das texturas periódicas, investigadas durante o processo de formação e relaxação das referidas estruturas, nas respectivas mesofases nemática calamítica e biaxial. Do

ponto de vista teórico, um modelo que descreva a configuração topológica do diretor nesta configuração via fase biaxial está ainda em aberto.

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] O. Lehmann, Z. Phys. Chem. **4**, 462 (1889)
- [2] G. Friedel, Annls, Phys. **18**, 273 (19922)
- [3] E. B. Priestley "Introduction to Liquid Crystals" ed. E. B. Priestley, P. I Wojtowicz and P. Shene, Plenum Press, N. Y. (1979).
- [4] P. G. de Gennes – "The Physics of Liquid Crystals" 2nd Ed. Clarendon Press Oxford (1993)
- [5] K. D. Lawson and T. J. Flautt, J. Amer. Chem. Soc., **89**, 21 (1967)
- [6] K. Radley, I. w. reeves and A. S, Tracey, J. Phys. Chem **80**, 174 (1976)
- [7] J. Charvolin, A. M. Levelut and E. T. Samulski, J. Physique Lett. **40**, L 587 (1979)
- [8] F. C. Frank, Discuss. Faraday Soc. **25**, 19 (1958)
- [9] W. H. de Jeu, "Physical Properties of Liquid Crystalline Materials", Gordon and Breach. 1 (1980)
- [10] V. Tsvetkov, Acta Physico and Kin, (USSR), **16**, 132 (1942)
- [11] Y. Galeme and J. P. Marcerou, Phys. Rev. Lett. **51**, 2109 (1983)
- [12] P. G. de Gennes, "Mol. Cryst. and liquid crystal" **12**, 193 (1972)
- [13] L.D. Landau and E. M. Lifshitz, Statistical Mechanics 2nd ed., Pergamon (1969).
- [14] C. W. Ossen, Trans. Faraday Soc. **29**, 883 (1933)
- [15] H. Zocher, Trans. Faraday Soc. **29**, 945 (1933)
- [16] A. V. A. Pinto, Tese de Doutorado, IFUSP, (1984).

- [17] A. J. Dekker, *Can. J. Phys.*, **65**, 1185, (1987).
- [18] S. Chandrasekhar, "Liquid Crystals", Cambridge Univ. Press, Cambridge (1980)
- [19] T. Kroin and A. M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. A* **36**, 2987 (1987)
- [20] P. A. Santoro, A. J. Palangana and M. Simões, *Phys. Lett. A* **243**, 71, (1998)
- [21] T. Kroin, Tese de Doutorado, IFUSP, (1990).
- [22] P. Boonbrahm and A. Saupe, *J. Chem. Phys.*, **81**, 2076, (1984).
- [23] F. Lonberg, S. Fraden, A. J. Hurd e R. B. Meyer, *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 21, (1984)
- [24] J. Charvolin and Y. Hendrikx, *J. Phys. (Paris), Lett.* **41**, 597, (1980).
- [25] M. Simões, A. J. Palangana, *Phys Rev E* **60**, 3421, (1999).
- [26] M. Simões, A. J. Palangana, A. A. Arroteia and P. R. Vilarim, *Phys Rev. E* **6304**, 1707 (2001).
- [27] V. Frederiksz and V. Zolina, *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 919, (1933)
- [28] M. Simões. Comunicação Privada.
- [29] L. Léger, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **24**, 33, (1973).
- [30] F. A. Tourinho, Tese de Doutorado, Univ. de Paris, (1988).
- [31] F. Brochard and P. G. de Gennes, *J. Physique* **31**, 691 (1970).
- [32] E. E. Wahlstrom, "Cristalografia óptica", Ao livro técnico S.A., EDUSP (1969).
- [33] M. Kazma, Y. W. Hui and M. M. Labes, *Mol. Cryst. and Liq. Cryst*, **172**, 211, (1989).
- [34] A. R. Sampaio, P. R. G. Fernandez, M. Simões and A. J. Palangana,

- Mol. Cryst. and Liq. Cryst., **359**, 589, (2001).
- [35] S. Fontanini, Tese de Doutorado, IFUSP (1998)
- [36] F. S. Crawford, Ondas e Oscilações. Curso de Física de Berkeley, v.3, ed. Edgard Blucher, SP (1973)
- [37] L. J. Yu and A. Saupe, Phys. Rev. Lett. **45**, 1000 (1980)
- [38] A. A. Barbosa, Tese de Doutorado, UFUSC, (1995).
- [39] E. Zhou, M. Stefanov and A. Saupe, J. Chem. Phys., **88**, 5137, (1988).
- [40] B. W. Van der Meer, F. Postma, A. J. Dekker and W. H. de Jeu, Mol. Phys., **45**, 1227, (1982).
- [41] M. C. Valente Lopes and A. M. Figueiredo Neto, Phys. Rev. A **38**, 1101, (1988).
- [42] Y. Hendrikx, J. Charvolin, M. Rawiso, L. Liébert and M. C. Holmes. J. Phys. Chem., **87**, 3991, (1983).
- [43] A. M. Figueiredo Neto, Tese de Livre Docente, IFUSP, (1989).