

Universidade Estadual de Maringá Centro de Ciências Exatas Departamento de Física

Trabalho de Conclusão de Curso

MÉTODO COMPUTACIONAL PARA DETERMINAR O PASSO DA FASE LÍQUIDO CRISTALINA COLESTÉRICA

Acadêmico: Gustavo Meneghetti Arcolezi

Orientador: Prof. Dr. Newller Marcelo Kimura

Maringá, 06 de Novembro de 2018



Universidade Estadual de Maringá Centro de Ciências Exatas Departamento de Física

Trabalho de Conclusão de Curso

MÉTODO COMPUTACIONAL PARA DETERMINAR O PASSO DA FASE LÍQUIDO CRISTALINA COLESTÉRICA

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, sob a orientação do professor Dr. Newller Marcelo Kimura, como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Física.

Acadêmico: Gustavo Meneghetti Arcolezi

Orientador: Prof. Dr. Newller Marcelo Kimura

Maringá, 06 de Novembro de 2018

Sumário

A	grade	ecimen	tos	II								
\mathbf{R}_{0}	esum	10		\mathbf{V}								
\mathbf{A}	Abstract											
In	trod	ução		1								
1	Cristais Líquidos											
	1.1	Introd	lução Histórica	3								
	1.2	Fases	termotrópicas	4								
		1.2.1	Fases nemáticas	5								
		1.2.2	Fases esméticas	6								
		1.2.3	Fase colestérica	7								
	1.3	Fases	liotrópicas	7								
		1.3.1	Fases nemáticas uniaxiais	7								
		1.3.2	Fase nemática biaxial	8								
		1.3.3	Fases nemáticas colestéricas	8								
		1.3.4	Fase lamelar	9								
2	Métodos											
	2.1	2.1 Preparo de amostras colestéricas										
	2.2	Obten	ção das imagens	12								
	2.3	Comp	rimento do passo	14								
		2.3.1	Método convencional de obtenção do passo	15								
	2.4	Novo	método computacional	16								
		2.4.1	Determinação do comprimento do passo	16								
3	Res	ultado	${f s}$	24								
Co	onclu	ısões		28								
$\mathbf{R}_{\mathbf{c}}$	eferê	ncias I	Bibliográficas	30								

Agradecimentos

Agradeço ao Prof. Dr. Newller Marcelo Kimura pela orientação neste trabalho e em outros projetos que tive o prazer de participar. Muito ativo e preocupado em proporcionar uma boa experiência, além de sempre ter incentivado e mostrado que a pesquisa é o caminho que quero trilhar.

Agradeço também aos colegas de laboratório Prof. Dr. Oscar Rodrigues dos Santos, Prof. Dr. Anderson Reginaldo Sampaio, Prof. Dr. Danilo Degan Luders, Elaine, Rafaela e principalmente ao Prof. Dr. Wladimir Sergio Braga, que se tornaram amigos ao longo do curso e sempre me ajudaram a superar as barreiras que surgiram durante esse período. Também ao Prof. Dr. Rafael Soares Zola e Me. Renan Lafayete Biagio que de última hora gentilmete cederam algumas imagens e dados utilizados neste trabalho.

Agradeço à Capes, ao CNPq, à Fundação Araucária e ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia – Fluidos Complexos (INCT-FCx) pelo suporte financeiro nesses anos de graduação.

Agradeço a todos os professores que de alguma forma contribuíram para que fosse possível chegar até aqui, seja dentro ou fora de sala de aula, com conselhos e conversas.

Agradeço aos amigos que fiz nessa jornada, principalmente ao Daniel Fedel Cabral, ao Eduardo Victor Bergmann, à Mariana Sversut Gibin e ao Vinicius Santana da Silva, que sempre estiveram lá para apoiar nos momentos mais difíceis, proporcionar bons momentos de alegria dentro e fora da UEM, além das discussões filosóficas muitas vezes infundadas, mas sempre engraçadas.

Agradeço à minha namorada Isabela Moreira Frigeri que me apoia incondicionalmente, que nunca me deixou vacilar nos momentos ruins e que esteve comigo para compartilhar os momentos bons. Agradeço por me fazer melhorar como pessoa a cada momento.

E por último mas não menos importante, gostaria de agradecer aos meus pais, Sirlene Meneghetti Arcolezi e Izaias Arcolezi, por apoiarem minhas decisões, aconselharem

e puxarem minha orelha quando preciso e por terem lutado muito para me dar a oportunidade de dedicação exclusiva ao curso. São para mim os exemplos de honestidade e de batalhadores. Agradeço aos demais familiares que me apoiaram e torceram por mim.

Dos nossos males

A nós bastem nossos próprios ais, Que a ninguém sua cruz é pequenina. Por pior que seja a situação da China, Os nossos calos doem muito mais...

Mario Quintana

Resumo

Com o passar do tempo os cristais líquidos assumiram uma posição importante na ciência e na indústria. Dessa forma muitos estudos vêm sendo realizados e muitas fases foram identificadas e estabelecidas na literatura líquido cristalina. Neste trabalho estudamos a periodicidade da fase nemática colestérica, assumindo a importância do parâmetro conhecido como comprimento do passo. Em alguns casos identificamos a dificuldade e inviabilidade da determinação experimental desse parâmetro por meio das técnicas já existentes e apresentamos uma nova técnica que torna simples, rápida e precisa a medida do comprimento de passo de uma fase nemática colestérica de um cristal líquido. O desenvolvimento dessa nova técnica incluiu a construção de uma rotina computacional que realiza a medida automaticamente a partir de uma imagem obtida por microscopia óptica de luz polarizada. Os resultados alcançados utilizando esse novo método se alinharam satisfatóriamente aos resultados obtidos por meio de outras técnicas disponíveis na literatura.

Palavras chave: cristais líquidos colestéricos, comprimento de passo, método computacional.

Abstract

Liquid crystals have taken an important role in science and industry over time. In this sense many studies have been done and many phases have been identified and stablished in the liquid crystals literature. In this work we studied the nematic cholesteric phase periodicity, assuming the importance of the parameter known as pitch length. In some cases we have identified the difficult and inviability of experimental determination of pitch length using existing techniques and we present a new technique that allows clean and fast measurements of chiral liquid crystal pitch length. The development of this new technique included the process of constructing a computer program that automatically obtains the pitch length from an image acquired by polarized light optical microscopy. The results obtained using this new method were satisfactorily aligned to the results obtained by other techniques available in the literature.

Keywords: cholesteric liquid crystals, pitch length, computational method.

Introdução

Os cristais líquidos têm sido uma área da física em evidência até mesmo fora do meio acadêmico por conta do seu grande potencial de aplicação industrial. Por esse motivo é também uma área com grande quantidade de pesquisas. Esses materiais apresentam variadas estruturas e propriedades que definem diferentes fases, mas uma fase em específico nos chama a atenção e desperta a curiosidade por seu comportamento peculiar. Essa fase é a fase colestérica.

Os cristais líquidos colestéricos ou cristais líquidos quirais são compostos por moléculas nemáticas mesogênicas organizadas em uma estrutura helicoidal, em que um vetor diretor é definido na direção de orientação preferencial das moléculas, onde a orientação local do diretor (\vec{n}) muda no espaço. O diretor é orientado perpendicularmente ao eixo da hélice e sua orientação varia linearmente com a posição ao longo do eixo da hélice, como na Fig.(1). Esta estrutura peculiar pode refletir circularmente a luz polarizada e é amplamente utilizada em lasers sem espelhos e ajustáveis [1, 2]. Os cristais líquidos colestéricos também são usados em algumas aplicações ópticas tais como mostradores e células controladoras de intensidade de luz [3]. A mesma estutura mencionada pode ser formada se nós tivermos micelas nemáticas ao invés de moléculas nemáticas, mas agora teremos os cristais líquidos colestéricos liotrópicos.

Fases colestéricas liotrópicas podem ser obtidas pela adição de um composto quiral nas fases liotrópicas nemáticas clássicas [4,5]. Três diferentes fases liotrópicas colestéricas têm sido observadas: duas uniaxiais (colestérica calamítica e colestérica discótica) e uma colestérica biaxial. Cada uma tem sido clasificado em acordo com a fase nemática da qual ela resulta.

Independente do tipo da fase colestérica, um importante parâmetro que essas fases possuem em comum é o passo da hélice. O comprimento do passo é definido por uma volta completa do diretor (\vec{n}) . Esta medida da distância de uma rotação completa do diretor depende de quatro fatores: a concentração do dopante quiral, a espessura da amostra, o campo magnético aplicado e a temperatura [6]. Vários métodos têm sido aplicados para determinação desse parâmetro [7–10].

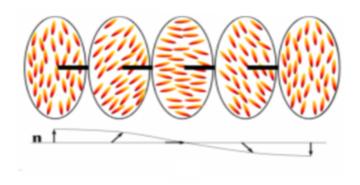


Figura 1: Estrutura helicoidal

Apesar de numerosos métodos disponíveis para a determinação do comprimento de passo, nós percebemos que eram inviáveis em certas situações, por exemplo quando precisávamos obter a medida de passo para mais de 200 temperaturas, tornando enfadonha a tarefa de medir o passo de uma amostra líquido cristalina colestérica.

Partindo dessa problemática, nós propomos no presente trabalho um novo método simples, rápido e preciso para determinar o comprimento do passo. O algoritmo leva em conta a intensidade dos píxels das texturas colestéricas obtidas via microscopia óptica de luz polarizada. Dessa maneira, o trabalho apresenta a seguinte estrutura: no Capítulo 1 está exposta uma breve introdução histórica dos cristais líquidos e também as principais fases líquido cristalinas. Já no Capítulo 2 estão dispostas a metodologia mais utilizada na obtenção do passo e a metodologia adotada por nós ao propor essa nova técnica. Por fim, no Capítulo 3 apresentamos os resultados obtidos por meio da nossa nova técnica e a comparação com os resultados disponíveis na literatura.

Capítulo 1

Cristais Líquidos

1.1 Introdução Histórica

Certas substâncias orgânicas se encontram num estado da matéria que está entre a fase sólida cristalina e o estado líquido isotrópico. Um material que transita entre esses estados, pode mostrar algumas propriedades de cristais e de líquidos, por exemplo as propriedades ópticas e organizacionais de um sólido e a fluidez de um líquido. Dependendo da estrutura organizacional são classificados em novas fases. Aos materiais que apresentam essas características é atribuído o termo "cristais líquidos". Na literatura, refere-se a essas novas fases utilizando o termo "mesofases", que vem de "fases mesomórficas", termo esse que seria mais apropriado segundo De Gennes e Prost [11].

A história dessa nova fase da matéria começa com o químico e botânico austríaco Friedrich Reinitzer. Trabalhando no Instituto de Fisiologia Vegetal da Universidade de Praga, República Tcheca, ele observou um fenômeno curioso e sem precedentes. Conduzindo estudos sobre a substância benzoato de colesterila, Reinitzer tentava atestar a pureza de seu material. Uma forma de fazê-lo era encontrar o ponto de fusão da amostra. O que Reinitzer percebeu é que sua amostra apresentava dois pontos de transição curiosos. Em 145,5°C o benzoato passava de sólido para um líquido turvo, e em 178,5°C o líquido tornava-se transparente. A princípio ele pensou que o fenômeno era um indício de que havia impurezas no seu material, mas mesmo depois de serem aplicados métodos de purificação esse comportamento se manteve.

Intrigado com a descoberta, o qúimico clamou pela ajuda do físico alemão Otto Lehmann, que era um especialista em óptica de cristais. Lehmann ficou convencido de que o líquido turvo apresentava um ordenamento enquanto o líquido transparente era característicamente um líquido isotrópico e então concluiu que o líquido turvo era um novo estado da matéria e batizou-o de cristal líquido, ilustrando que isso acontecia entre uma fase líquida e sólida e que compartilhava importantes propriedades de ambos.

Essa nova ideia desafiou a comunidade científica e enfrentou certa resistência até que

entre os anos 1910 e 1930 experimentos definitivos levaram à aceitação da descoberta e do termo usado para classificá-la. Desde então teorias vêm sendo desenvolvidas para descrever os fênomenos e comportamentos desse novo estado da matéria que hoje em dia são de grande interesse principalmente para a indústria de mostradores [12].

Atualmente os cristais líquidos são classificados como termotrópicos, liotrópicos ou ainda poliméricos [13].

Moléculas com anisometria são os componentes dos cristais líquidos termotrópicos. Essas moléculas não se agregam. Geralmente o formato dessas moléculas é de bastões, discos, arcos (banana), entre outros. São varias as simetrias em que se pode sintetizar moléculas que resultam em fases líquido cristalinas. Nos termotrópicos a maior influência no ordenamento individual das moléculas (ordenamento local) é a temperatura, mas a pressão também influencia. As fases do cristal líquido são classificadas conforme o ordenamento molecular carcaterística de uma faixa de temperatura. Sendo assim, as transições de fase geralmente se dão por variação de temperatura.

Os cristais líquidos liotrópicos são obtidos por meio de misturas de solventes e moléculas anfifílicas que em certas condições de concentração dos constituintes (temperatura e pressão) exibem agregados moleculares que organizam-se no espaço. Um dos solventes mais utilizados é a água. Nas moléculas anfifílicas há uma região polar e outra apolar do ponto de vista elétrico. Quando o solvente (polar) entra em contato com as moléculas (anfifílicas), estas se aglomeram de forma que interações do tipo hidrofóbica e hidrofílica regem esse movimento. Dessa maneira, os agregados moleculares ficam organizados de forma que minimize o contato das partes hidrofílicas com o solvente, ou seja, a parte polar fica em contato com a água enquanto a região apolar fica protegida desse contato. Se esses agregados são da ordem de nanômetros são chamados micelas. As transições de fase nesse tipo de cristal líquido são dadas por variações na concentração relativa dos componentes e/ou variações na temperatura.

Finalmente, os cristais líquidos poliméricos podem ser liotrópicos, obtidos dissolvendo um polímero em um solvente ou termotrópicos, aquecendo um polímero acima do seu ponto de fusão [14]. Os cristais líquidos poliméricos podem apresentar a forma líquida ou sólida [15].

Cristais líquidos de qualquer tipo apresentam variadas fases. As fases estão relacionadas ao ordenamento local e à estrutura das moléculas ou micelas (ou aglomerados). A seguir serão apresentadas as principais fases líquido cristalinas conforme o tipo (termotrópicas ou liotrópicas).

1.2 Fases termotrópicas

Quando um sólido convencional é liquefeito, as moléculas que antes estavam fortemente organizadas tornam-se desorganizadas num líquido onde elas transladam, tombam, e ro-

tacionam livremente. No ponto de fusão isso acontece subitamente. Entretanto, quando há um comportamento líquido cristalino na fusão, esse processo ocorre gradualmente, em etapas. Essas etapas vão evoluindo com a mudança da temperatura, produzindo assim uma variedade de estados intermediários termodinamicamente estáveis, entre o sólido e o líquido. Essa variedade de fases basicamente constitui o que chamamos de estado mesomórfico líquido cristalino termotrópico, ou cristal líquido termotrópico [16].

1.2.1 Fases nemáticas

As moléculas que constituem os cristais líquidos com fase nemática geralmente são anisométricas com forma de discos ou bastões. Assim, as fases nemáticas unixiais são as que apresentam o mais simples ordenamento. Os centros de massa das moléculas não têm ordem posicional de longo alcance, porém há um ordenamento orientacional de longo alcance. Em outras palavras, não há uma posição preferencial para os centros de massa dos contituintes, mas há uma direção orientacional preferencial. O vetor diretor \vec{n} é definido na direção dessa orientação preferencial. A uniaxialidade dessas fases é devido ao fato de que o eixo definido pelo vetor \vec{n} (Fig.1.1) é um eixo de simetria infinita. Ou seja, todas as propriedades físicas e químicas são conservadas ao longo de qualquer direção perpendicular a \vec{n} . Essas propriedades são diferentes na direção paralela a \vec{n} incluindo um índice de refração diferente, logo essa fase é birrefringente.

Se as moléculas têm a forma de bastões essa fase é chamada de **nemática calamítica** (N_C) . A Fig.(1.1) mostra um esquema ilustrativo da organização dessa fase.

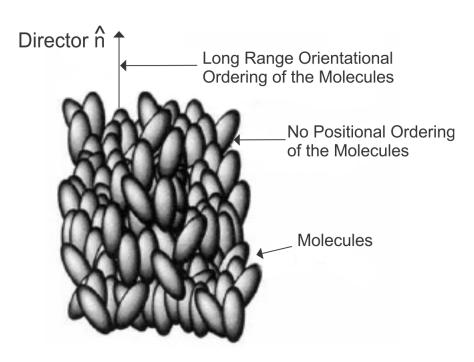


Figura 1.1: Fase nemática uniaxial calamítica (N_C) . Figura retirada do livro "Handbook of Liquid Crystals - Fundamentals".

Já se as moléculas têm forma de discos a mesofase é denominada **nemática discótica** (N_D) . A Fig.(1.2) mostra um esquema ilustrativo da organização dessa fase.



Figura 1.2: Fase nemática uniaxial discótica (N_D) . Figura retirada do livro "Handbook of Liquid Crystals - Fundamentals".

1.2.2 Fases esméticas

A fase esmética apresenta um arranjo no qual os constituintes se organizam em camadas. Em cada camada os centros de massa se encontram numa ordem do tipo líquida isotrópica. Porém há um ordenamento posicional de longo alcance dos centros de massa dos constituintes ao longo da direção perpendicular às camadas, ou seja, os eixos maiores ficam perpendiculares às camadas.

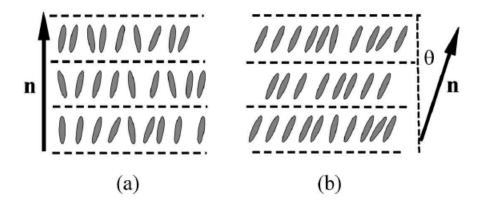


Figura 1.3: Esquema ilustrativo da mesofase esmética. a) Esmética A. b) Esmética C. Imagem retirada do artigo "Cristais líquidos: Um sistema complexo de simples aplicação". Ver referência.

Há variadas estruturas que representam fases esméticas, as mais comuns são as esméticas A e C. Na mesofase esmética C além dos constituintes se organizarem em camadas (como na esmética A), seus eixos maiores estão organizados paralelamente a um vetor inclinado de um ângulo θ em relação à normal das camadas, como mostra a Fig.(1.3) [17].

1.2.3 Fase colestérica

A estrutura característica dessa mesofase está representada na Fig.(1). Esse arranjo pode ser entendido como uma superposição contínua de planos nemáticos, com os constituintes orientados numa determinada direção preferencial. Essa direção é modificada de um plano nemático para outro continuamente, formando uma estrutura helicoidal com um passo de hélice (P) característico. Uma das interessantes propriedades ópticas dos materiais que apresentam essa mesofase é a reflexão seletiva da luz. Esse fenômeno ocorre quando a luz incidente tem componente circularmente polarizada e o comprimento de onda da luz incidente é da mesma magnitude do comprimento de passo. Há uma relação matemática entre o passo da hélice e o comprimento de onda da luz refletida por essa estrutura:

$$\lambda_0 = 2dn\cos\phi\tag{1.1}$$

Onde λ_0 é comprimento de onda refletido, d é a metade do comprimento do passo, n é o índice de refração e ϕ é o ângulo de incidência da luz [18].

Há uma vasta gama de mesofases termotrópicas com propriedades e aplicações importantes como as *bluephases* ou as fases "banana" por exemplo. É uma área que ainda deve ser muito explorada, já que os químicos orgânicos conseguem sintetizar e manipular moléculas cada vez mais complexas. O objetivo é sempre conseguir propriedades eletro-ópitcas altamente refinadas em temperaturas o mais próximo possível à temperatura ambiente.

1.3 Fases liotrópicas

Assim como os cristais líquidos termotrópicos, os cristais líquidos liotrópicos apresentam grande variedade de estruturas. Das fases descritas nos termotrópicos, as nemáticas e colestéricas têm seus análogos nos liotrópicos. Há também as fases exclusivas dos liotrópicos, como veremos a seguir.

1.3.1 Fases nemáticas uniaxiais

As fases nemáticas uniaxiais nos liotrópicos remetem às nemáticas dos termotrópicos. Aqui as micelas têm uma ordem orientacional de longo alcance similar às moléculas dos termotrópicos. Essas fases pode ser orientadas com campo magnético e podem ser identificadas por meio de microscopia óptica de luz polarizadas já que apresentam texturas característica denominadas schlieren textures.

Duas formas micelares podem ser observadas, as cilíndricas ou calamíticas (N_C) e as discóticas (N_D) , como ilustra a Fig.(1.4).

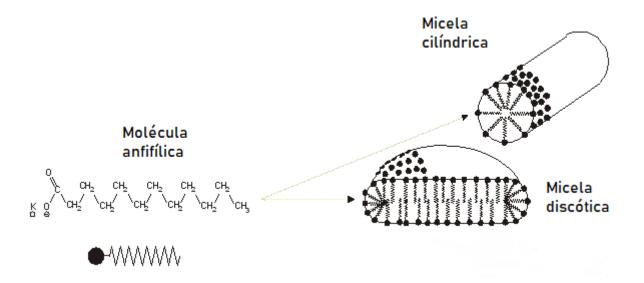


Figura 1.4: Modelo representativo das fases nemáticas uniaxiais. À esquerda uma molécula anfifílica e à direita as micelas que formam as fases nemáticas calamítica (N_C) e discótica (N_D) . Imagem retirada da dissertação Investigação Experimental da Fase Isotrópica Reentrante de um Cristal Líquido Liotrópico. do Prof. Dr. Newller Marcelo Kimura.

1.3.2 Fase nemática biaxial

A fase nemática biaxial liotrópica (N_B) foi reportada primeiramente por L.J. Yu e A. Saupe em 1980 [19] com um diagrama marcante da literatura líquido cristalina liotrópica. Nessa fase a orientação sofre flutuações em torno dos três eixos de simetria, mas essas flutuações não são suficientes para degenerar nenhum dos eixo de simetria de maneira que forme um eixo de simetria infinita. Esses materiais existem na natureza e possuem três índices de refração, conforme a direção. É o único exemplo na natureza de um líquido que possui tal propriedade. É importante ressaltar que a natureza da forma da micela da fase nematica biaxial é ainda uma questão aberta na literatura [20].

1.3.3 Fases nemáticas colestéricas

As fases nemáticas colestéricas nos cristais líquidos liotrópicos são fases nemáticas onde um agente quiral induz uma estrutura "torcida" espontaneamente por meio de uma interação assimétrica. Nessas fases, diferentemente dos colestéricos termotrópicos, a interação que induz ao comportamento colestérico pode acontecer por dois mecanismos. O primeiro envolve interações de par de longo alcance entre moléculas quirais de micelas vizinhas. O segundo mecanismo envolve interações de curto alcance entre molécula quiral e a micela. Por causa da assimetria nessas interações as micelas se torcem num formato quiral [21]. A estrutura formada é similar à colestérica termotrópica mas no lugar das moleculas encontramos micelas. A fase colestérica é denominada de acordo com a fase nemática presente antes da dopagem com o agente quiral. Temos então as fases colestéricas

discótica (Ch_D) , biaxial (Ch_B) e calamítica (Ch_C) . Essas fases podem ser identificadas por meio de microscopia óptica de luz polarizada com aplicação de campo magnético, onde uma textura característica pode ser observada na figura abaixo¹.



Figura 1.5: Padrão de textura periódica de um cristal líquido liotrópico colestérico, denominado fingerprint.

Entre as faixas mais claras do fingerprint há regiões escuras. Na fase Ch_D essas regiões se aproximam da cor preta e na fase Ch_B essas regiões ficam mais claras. A fase nemática colestérica nos liotrópicos compartilham das propriedades das fases colestéricas termotrópicas.

1.3.4 Fase lamelar

As moléculas anfifilicas na presença de solventes, a partir de uma concentração crítica, se organizam em agregados moleculares (micelas). Essas, por sua vez, se organizam em outras superestruturas secundárias. Nos liotrópicos ocorre uma mesofase equivalente à esmética A, chamada de mesofase lamelar.

As moléculas anfifílicas se organizam em camadas que dificultam o contato da água com a região, que fica localizada entre as lamelas, observe na Fig.(1.6).

 $^{^{1}}$ No caso da fase colestérica calamítica (Ch_{C}) não há evidências da formação dessa textura.

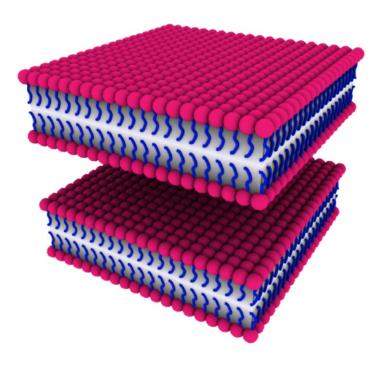


Figura 1.6: Fase lamelar. Imagem retirada de http://portal.if.usp.br/gfcx/sites/portal.if.usp.br.ifusp/files/os_cristais_liquidos.pdf. Acesso em 20/06/2018 às 14:00h.

Esse arranjo é muito semelhante à uma estrutura encontrada nas células animais, a membrana celular.

A mesofase ripple é semelhante à lamelar, porém apresenta ondulação na lamela.

As superestruturas podem apresentar ainda muitas outras geometrias, portanto há outras fases liotrópicas não exploradas nesse trabalho [11], que possibilitam, assim como as termotrópicas, tanto um compreendimento elementar da estrutura da matéria do ponto de vista de ciência pura, como também aplicações cada vez mais engenhosas que rumam otimizar o desempenho das tecnologias e reduzir o consumo de energia. É uma área de pesquisa que foi e é ainda muito explorada, mas que certamente continuará sendo consolidada com novas descobertas.

Capítulo 2

Métodos

2.1 Preparo de amostras colestéricas

Ao medirmos o passo de cristais líquidos colestéricos, utilizamos amostras sintetizadas no próprio laboratório. Os compostos utilizados foram laurato de potássio (KL), decanol (DeOH), óxido de deutério (D_2O) e sulfato de brucina (BS) que é o agente quiral. O decanol, o óxido de deutério e o sulfato de brucina foram adquirdos das marcas Aldrich-Sigma e o laurato foi sintetizado pelo grupo por meio de um processo de recristalização. Para determinar as proporções dos componentes na mistura, utilizamos um diagrama de fases da literatura representado na Fig.(2.1) [22]:

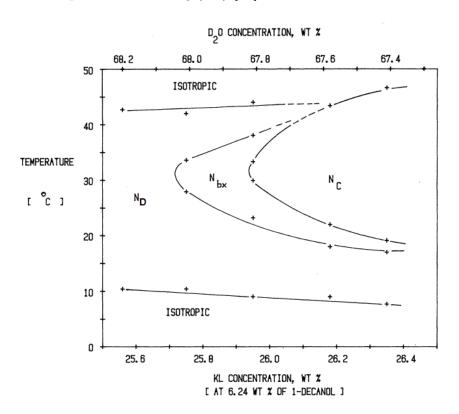


Figura 2.1: Diagrama de fases da mistura ternária $KL/DeOH/D_2O$.

Os compostos foram pesados em uma balança METTLER TOLEDO AT201 com precisão de 10^{-5} gramas. Foram realizadas amostras com diversas concentrações presentes no diagrama citado. Após a pesagem e mistura dos componentes, a amostra foi armazenada em um tubo de ensaio e passou por um processo de homogenização, com sucessivas etapas de agitação e centrifugação. Após as amostras serem homogenizadas obtivemos as fases líquido cristalinas colestéricas.

2.2 Obtenção das imagens

A amostra é preparada então para caracterização por microscopia óptica de luz polarizada. Normalmente é utilizado como porta-amostra uma célula montada com duas lamínulas de vidro e um espaçador, numa configuração tal que a amostra fica confinada entre as duas lamínulas. Essas lamínulas tem dimensão de 18 x 18 mm com espessura de 0,13-0,16 mm especificados pelo fabricante, e ficam espaçadas de uma distância na faixa de 50 a $100~\mu m$. Esse espaçamento é controlável e as laterais dessa estrutura é selada com parafilm. Alternativamente, são utilizados também capilares de variadas espessuras.

Depois de preparado, o porta-amostra é conduzido ao microscópio onde podem ser realizadas varreduras com variação de temperatura controlada por banho térmico por exemplo.

Na Fig.(2.2) está representada a montagem experimental utilizada no uso do microscópio óptico de luz polarizada. O porta-amostra fica posicionado entre polarizadores cruzados (polarizador e analisador) e as imagens são obtidas por meio de uma câmera CCD acoplada ao microscópio. A Fig.(2.3) mostra o microscópio óptico utilizado no laboratório.

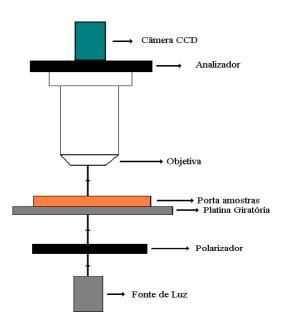


Figura 2.2: Figura esquemática do microscópio óptico de luz polarizada. Imagem retirada da dissertação de mestrado "Transição de Fase Nemática Calamítica - Isotrópica Reentrante: Um Estudo de Parâmetros Ópticos e Elásticos" do Prof. Dr. Wladimir Sérgio Braga.



Figura 2.3: Foto do microscópio óptico de luz polarizada utilizado no laboratório.

A Fig.(2.4) mostra uma imagem projetada na ocular do microscópio na presença de campo magnético aplicado na direção y. Esse tipo de textura é característico de fases

liotrópicas colestéricas.

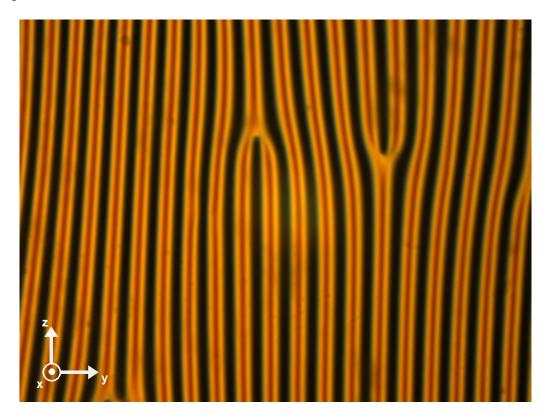


Figura 2.4: Padrão de textura periódica de um cristal líquido liotrópico colestérico. Na parte inferior esquerda da imagem está representado o sistema de coordenadas adotado no laboratório.

Os eixos na Fig.(2.4) retratam o sistema de coordenadas adotado no laborátorio onde o nosso porta-amostra foi posicionado sobre a platina giratória do microscópio, no plano yz. Nessa configuração, a estrutura helicoidal da fase colestérica se encontra ao longo da direção y, com o vetor diretor (\vec{n}) contido no plano xz. Dessa forma, conforme "caminharmos" ao longo de y, o vetor (\vec{n}) estará rotacionando perpendicularmente do eixo y. A Fig.(1) ilustra esse movimento.

Assim, temos que na Fig.(2.4) as regiões escuras correspondem à situação onde o vetor diretor (\vec{n}) está na direção x. Já as regiões claras correspondem ao vetor diretor orientado na direção z. A intensidade de luz nas regiões intermediárias varia conforme o vetor diretor fica orientado entre as direções x e z.

2.3 Comprimento do passo

Adicionando um agente quiral numa amostra de cristal líquido liotrópico nemático, sulfato de brucina por exemplo, fases coléstericas são obtidas. Nessa fase, em cada plano nemático os centros de massa dos agregados micelares têm uma ordem orientacional de longo alcance e não têm ordem posicional. Esses planos nemáticos sofrem uma rotação

sequencial em torno de um eixo. Em outras palavras, o vetor diretor (\vec{n}) de cada plano sofre uma pequena rotação em relação ao do plano anterior. A rotação do vetor diretor forma uma estrutura helicoidal. A distância necessária para o vetor diretor completar uma rotação completa (360 graus) é chamado de comprimento do passo da hélice, ou simplesmente passo.

2.3.1 Método convencional de obtenção do passo

O passo é uma propriedade importante nos estudos dos cristais líquidos colestéricos e há variadas técnicas utilizadas para se obter esse parâmetro. Uma delas utiliza uma célula (porta-amostra) em forma de cunha e com o ângulo de inclinação conhecido. Esse procedimento é conhecido como "Grandjean-Cano wedge method". A Fig.(2.5) mostra um esquema ilustrativo.

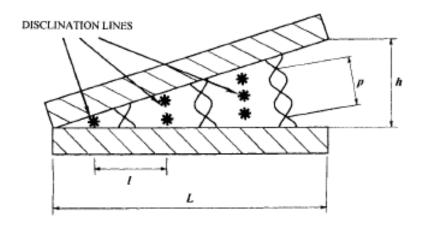


Figura 2.5: Porta-amostra utilizado no método *Grandjean-Cano wedge* para obtenção do valor do passo. Imagem retirada do livro "Handbook of Liquid Crystals - Low Molecular Weight Crystals I".

Nesse porta-amostra com ângulo $\alpha = \frac{h}{L}$ conhecido, o alinhamento planar produz a textura clássica Grandjean-Cano, mostrado na Fig.(2.6), com linhas separadas por uma distância l, ver Fig.(2.5). Essas linhas são denominadas disclination lines.

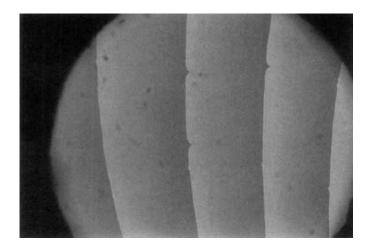


Figura 2.6: Textura característica obtida na aplicação do método, onde é possível observar as disclination lines. Imagem retirada do livro "Handbook of Liquid Crystals - Low Molecular Weight Crystals I".

O passo é dado então pela seguinte equação:

$$p = 2l\alpha = \frac{2lh}{L} \tag{2.1}$$

Onde l é a distância entre duas disclination lines e α é o ângulo previamente determinado do porta-amostra. Usando essa técnica é possível medir comprimentos de passo que variam entre 0,8 e 20 micrômetros. Entretanto, para passos maiores que 20 micrômetros o erro pode ser grande devido a dificuldades em controlar esse ângulo, e então há diversas variações dessa técnica [23, 24] bem como métodos alternativos [7–10] que ainda assim são bem trabalhosos, principalmente se o objetivo for investigar a relação entre passo e temperatura.

É nesse contexto que propomos no presente trabalho um programa computacional capaz de analisar uma imagem ou mais, obtidas por meio de microscopia óptica de luz polarizada em amostras de cristal líquido colestérico, retornando o valor do passo com uma alta precisão.

2.4 Novo método computacional

Nesta seção serão descritos os procedimentos realizados para o novo método proposto de obtenção do comprimento de passo.

2.4.1 Determinação do comprimento do passo

Após a captura da imagem descrita na seção 2.2, o próximo passo é realizar uma análise sobre essa textura colestérica. Nesse processo realizado pelo programa computacional que desenvolvemos, é atribuído um tom de cor que varia de 0 a 255 para cada píxel (a cor pode

ser vermelho, verde ou azul já que o programa trabalha com o padrão RGB de cores). As imagens obtidas são do tipo 24 bits truecolor, ou seja, para cada componente RGB um píxel contém 8 bits de informação, resultando em 256 possíveis tons de vermelho, verde e azul para cada píxel. Nesse caso, podemos escolher a cor mais conveniente em cada situação. A Fig.(2.7) mostra a tela inicial do programa onde estão marcados os principais botões com os números em vermelho:

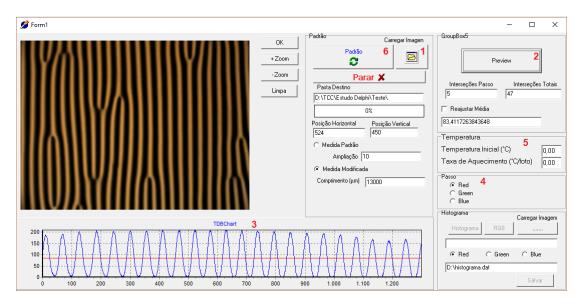


Figura 2.7: Captura da tela inicial do programa desenvolvido.

O botão marcado com o número 1 abre a pasta destino onde é possível escolher as imagens a serem analisadas. o botão de número 2 realiza uma medida prévia sobre a imagem e mostra o comportamento da intensidade em função do comprimento no gráfico marcado como 3. É possível então escolher a componente que melhor se ajuste utilizando os botões marcados como 4. No botão número 5 é possível inserir a temperatura inicial e taxa de variação da temperatura, no caso de uma sequência de imagens em que na obtenção das texturas foi controlada a temperatura. Finalmente, o botão 6 é responsável por executar toda a rotina de cálculos gerando o arquivo de saída com as informações obtidas.

No fluxograma da Fig.(2.8) ainda é possível observar com mais detalhes as etapas do algoritmo desenvolvido:

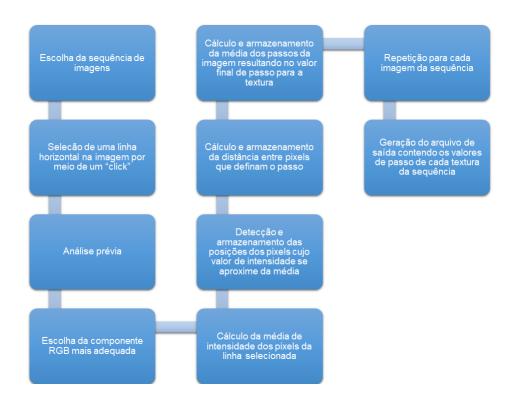


Figura 2.8: Fluxograma que representa as etapas do algoritmo.

As Fig.(2.9) e Fig.(2.10) mostram a imagem capturada com as componentes RGB (vermelho, verde e azul) combinadas e a separação das componentes realizada pelo programa:

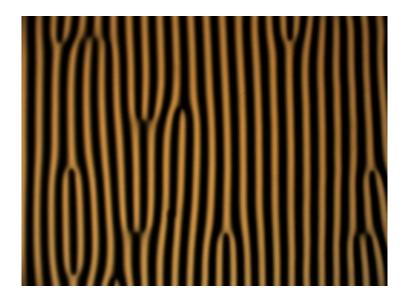


Figura 2.9: Imagem com as 3 componentes combinadas.

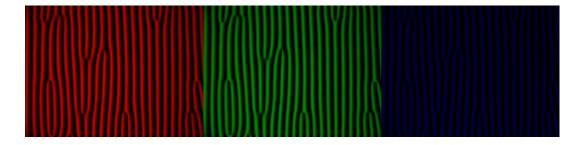


Figura 2.10: Componentes RGB separadas.

Dessa maneira, para cada píxel num ponto arbitrário P(x,y) na imagem, o programa associa um tom de vermelho, verde ou azul que varia de 0 a 255. A função b(x,y) representa a distribuição de intensidade (brilho) da imagem [25,26].

Partindo da função b(x,y), a intensidade média do tom de cor da imagem é dada por

$$M_0 = \frac{1}{l_x l_y} \sum_{x=0}^{l_x} \sum_{y=0}^{l_y} b(x, y), \tag{2.2}$$

onde l_x e l_y são as dimensões da imagem.

Dessa forma, o programa faz essa análise automaticamente, retornado um valor de média de intensidade de cada imagem. Para conseguir uma melhor precisão, é selecionada apenas uma linha horizontal da imagem onde será realizada essa análise e obtida a intensidade dos pixels, como na Fig.(2.11).

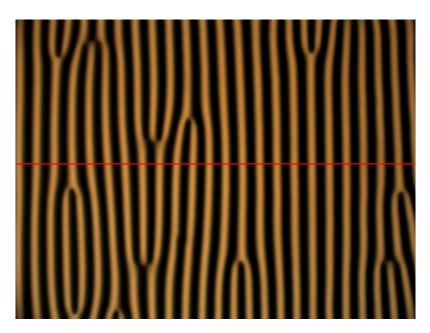


Figura 2.11: Padrão de textura colestérico com a linha posicionada arbitrariamente.

Os valores obtidos são plotados em função das posições dos pixels em um gráfico como o da Fig.(2.12).

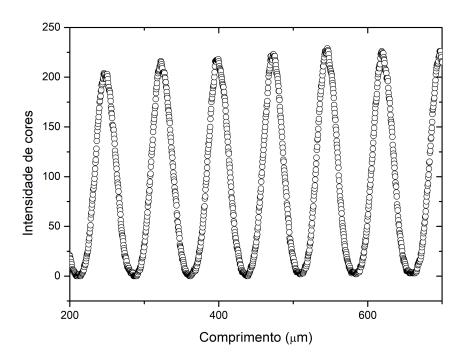


Figura 2.12: Padrão de intensidade de cores da linha selecionada em função do comprimento da imagem.

Após isso é calculada a média de intensidade de todos os pixels da linha, somando os valores de intensidade de cada píxel e dividino pelo número de pixels. Essa média é mostrada (linha em vermelho na Fig.(2.13)) juntamente com o padrão da intensidade de cores:

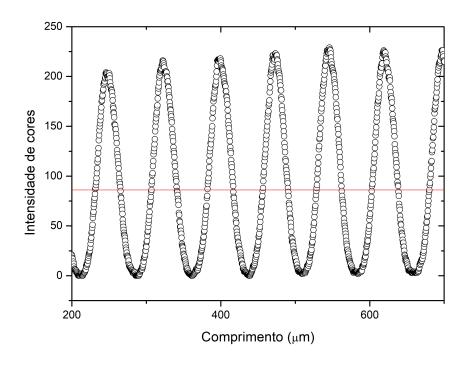


Figura 2.13: Padrão de intensidade de cores da linha selecionada com média da intensidade.

A partir daí, precisamos definir graficamente o comprimento do passo. Como vimos anteriormente, o passo é definido como uma rotação completa do vetor diretor (\vec{n}) ao longo da estrutura helicoidal formada na fase colestérica de um cristal líquido. Graficamente, o passo é definido segundo a Fig.(2.14):

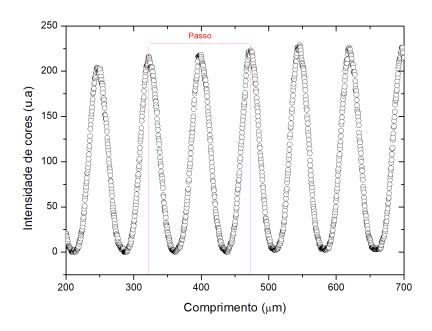


Figura 2.14: Definição gráfica do comprimento do passo.

É fácil perceber um comportamento semelhante ao de uma senóide no padrão de cores. Isso é reflexo da variação do vetor diretor na hélice. Podemos então definir o passo de outra forma, ver Fig.(2.15), pegando um ponto defasado em relação ao da Fig.(2.14).

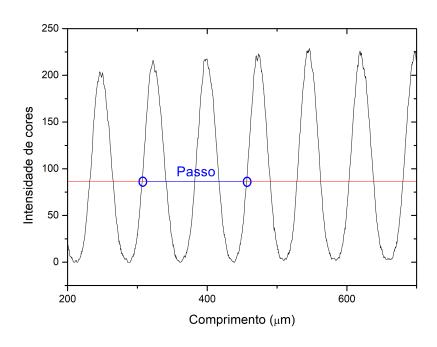


Figura 2.15: Nova definição gráfica do comprimento do passo.

Essa nova definição é mais geral em relação as mesofases geradoras da fase colestérica¹.

Dessa forma o programa calcula o passo a partir da intersecção dos pontos do padrão de cores com a média. O valor final de passo é obtido por meio de uma média entre os vários valores de passo obtido em cada imagem, como mostra a Fig.(2.16):

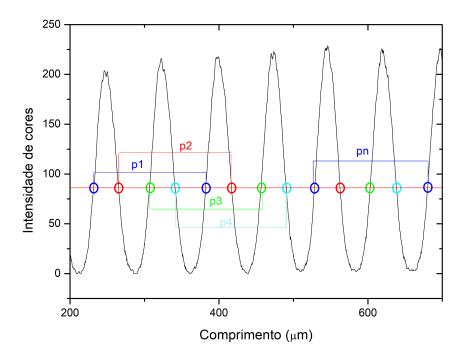


Figura 2.16: O valor final de passo é definido como p = (p1 + p2 + p3 + p4 + ... + pn)/n

Quando é analisada uma sequência de imagens o processo se repete automaticamente para cada imagem, gerando uma tabela com os valores de temperatura e passo de cada textura:

Passo - Bloco de notas							_	×	
Arquivo	Editar	Formatar	Exibir	Ajuda					
Foto	Temp	Passo)						\wedge
000	10,00	119,26	3						
001	12,50	120,0	5						
002	15,00	120,12	2						
003	17,50	119,32	2						
004	20,00	119,3	5						
005	22,50	119,3	5						
									٧
<								>	.::

Figura 2.17: Tabela gerada automaticamente com os valores obtidos pelo programa.

 $^{^{-1}}$ A fase colestérica biaxial (Ch_B) apresenta um padrão em que a definição gráfica de passo apresentada na Fig.(2.14) não é aplicável.

Por fim, podemos importar essa tabela por meio de um software de edição de gráficos, e analisar a dependência do passo com a temperatura, por exemplo.

Capítulo 3

Resultados

Neste capítulo estão dispostos os resultados obtidos utilizando o programa desenvolvido. A fim de ter alguma referência para comparação do valor de comprimento de passo obtido, optamos por utilizar imagens disponibilizadas em artigos da literatura. As imagens utilizadas podem ser observadas a seguir nas Fig.(3.1) [27] e Fig.(3.2) [28]:

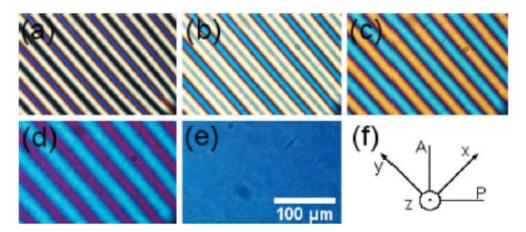


Figura 3.1: Texturas colestéricas de um cristal líquido liotrópico: (a) Ch_D a 35,0°C; (b) Ch_B a 30,5°C; (c) Ch_B a 28,0°C; (d) Transição Ch_B para Ch_C a 27,0°C; (e) Ch_C a 26,8°C e (f) é o referencial do laboratório. Imagem retirada do artigo "Study of the Cholesteric-to-Cholesteric Phase Transitions on the Lyotropic Mixture of $KL/K_2SO_4/1$ -Undecanol/Water/Brucine Presenting the Cholesteric Biaxial Phase". Ver referências.

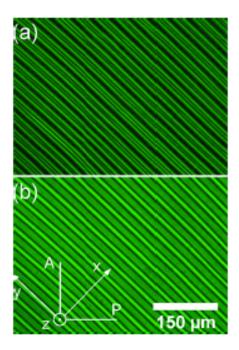


Figura 3.2: Texturas colestéricas de um cristal líquido liotrópico: (a) Ch_D a 20,0°C; (b) Ch_B a 12,5°C. Imagem retirada do artigo "Effect of Alkyl Chain Lenght of Alcohols on Cholesteric Uniaxial to Cholesteric Biaxial Phase Transitions in a Potassium Laurate/Alcohol/Potassium Sulfate/Water/Brucine Lyotropic Mixture: Evidence of a First-Order Phase Transition". Ver referências.

Utilizando a barra de escala presente nas figuras acima, foi possível calcular as dimensões das imagens e dessa forma o programa pôde obter o valor do comprimento do passo. A Tabela(3.1) mostra os resultados obtidos.

Tabela 3.1: Comparação dos valores obtidos.

	Fig.(3.1a)	Fig.(3.2a)
Passo obtido pelo programa (μm)	79,47	63,54
Passo obtido pelos autores (μm)	78,5	62,2

A precisão do nosso programa é demonstrada pela comparação dos valores obtidos. Para a primeira imagem o desvio foi de 1,24% e na segunda imagem de 2,15%, mas tendo em vista que no artigo da Fig.(3.2) os autores obtiveram a medida com uma incerteza de $\pm 2\mu$ m, nosso valor se encontra dentro da incerteza experimental descrita no artigo. No artigo da Fig.(3.1) os autores não disponibilizaram a incerteza da medida.

Além das medidas em artigos da literatura, realizamos diversas análises em que foram obtidas as texturas colestéricas em função da temperatura. A Fig.(3.3) mostra um gráfico do Passo em função da temperatura:

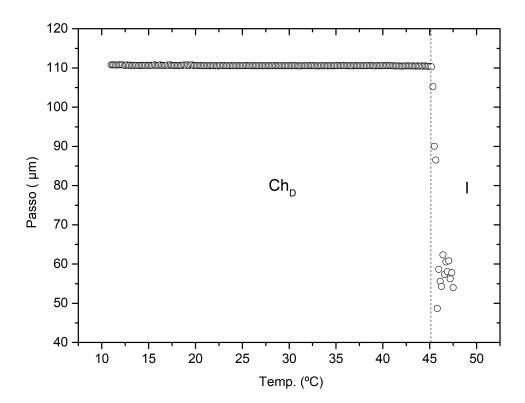


Figura 3.3: Gráfico do comprimento do passo em função da temperatura de uma amostra colestérica.

Um gráfico como o apresentado acima, demoraria várias dias para ser confeccionado por métodos usuais. Utilizando o novo método proposto após a obtenção das texturas, a medida e o gráfico foram realizados em cerca de 50 minutos.

Também pudemos realizar medidas de passo sobre texturas colestéricas de um cristal líquido termotrópico. A textura utilizada na medida pode ser observada na Fig.(3.4):

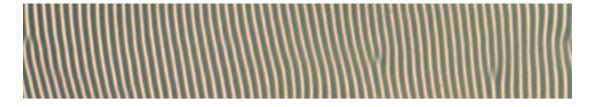


Figura 3.4: Imagem de uma textura colestérica "fingerprint" de um cristal líquido termotrópico.

A partir dessa textura, utilizando nosso método computacional obtivemos um comprimento de passo de 18,21 μm . Por meio de grade de difração, a estimativa do passo foi um valor entre 14 e 20 μm^1 , dessa forma o resultado obtido foi satisfatório.

 $^{^1\}mathrm{A}$ textura e a estimativa foram gentilmente cedidas pelos colegas Prof. Dr. Rafael Soares Zola e Me. Renan Lafayete Biagio

É importante ressaltar que encontramos dificuldade em aplicar o método computacional em artigos da literatura devido ao fato de que os autores não informam o tamanho da imagem ou uma barra de escala. Dessa forma os artigos apresentados nessa seção são exceções.

Conclusões

Neste trabalho abordamos sobre a história da descoberta dessa nova fase da matéria denominada "cristal líquido", apresentamos as principais fases líquido cristalinas termotrópicas e liotrópicas e suas características, em especial a fase colestérica. Estudamos os métodos mais usuais na literatura para obtenção do parâmetro passo e percebemos que há situações não contempladas por essas técnicas, fato esse que nos direcionou ao objetivo principal deste trabalho, que foi desenvolver uma técnica computacional de simples, rápida e precisa aplicação. Por fim, certificamos a funcionalidade do método desenvolvido aferindo o comprimento do passo de texturas disponíveis na literatura.

O estudo das principais fases líquido cristalinas e suas carcterísticas propiciou um melhor entendimento da organização das moléculas e micelas em cada fase e como é definido o vetor diretor de cada uma delas. Na fase colestérica em especial, o vetor diretor sofre uma rotação ao redor de uma estrutura helicoidal. A distância na qual o vetor diretor realiza uma rotação completa é denominada passo. Esse parâmetro é de grande importância devido à sua relação com fenômenos ópticos como reflexão seletiva de luz.

Ao estudar a literatura em busca dos métodos convencionais de medida do passo, notamos que a principal técnica utilizada é denominada *Grandjean-Cano wedge method* e que ela falha em abranger certas situações de interesse para nós.

Em relação a estrutura colestérica, a fase de maior foco no nosso trabalho, o vetor diretor assume extrema importância dado que sua rotação está relacionada aos padrões de texturas observados por microscopia óptica denominados *fingerprints*. A partir desses padrões é que pudemos partir para uma abordagem de análise digital de imagem para determinação do passo. O programa computacional foi desenvolvido numa linguagem dedicada a objeto e analisa a textura píxel a píxel separando as cores nas componentes RGB. A partir da média de intensidade da cor de cada píxel foi possível obter o passo (as etapas do cálculo em detalhes constam no Capítulo 2).

Com a introdução desse novo método computacional atingimos nossos objetivos satisfatoriamente dado a precisão alcançada e o tempo necessário para realizar uma medida por meio dessa nova técnica que foi reduzido drasticamente comparado às técnicas usuais, salientando ainda que o programa permitiu medidas que por outros meios não seriam triviais. A aplicação da técnica em texturas disponíveis em artigos da literatura nos con-

firmou a precisão e praticidade do método. Reiteramos que não foi possível apresentar uma maior gama de resultados obtidos por meio do novo método pela grande dificuldade de encontrar artigos na literatura cujo autor menciona a dimensão da imagem ou disponibiliza uma barra de escala.

Entre as perspectivas de trabalhos futuros, pretendemos aperfeiçoar e implementar novas funcionalidades ao programa, bem como continuar a desenvolver nossas habilidades na área de processamento digital de imagens que tem se mostrado uma excelente ferramenta para o estudo dos cristais líquidos.

Referências Bibliográficas

- [1] P. Palffy-Muhoray, W. Cao, M. Moreira, B. Taheri, and A. Munoz, "Photonics and lasing in liquid crystal materials," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 364, no. 1847, pp. 2747–2761, 2006.
- [2] J. Schmidtke, S. Kniesel, and H. Finkelmann, "Probing the photonic properties of a cholesteric elastomer under biaxial stress," *Macromolecules*, vol. 38, no. 4, pp. 1357– 1363, 2005.
- [3] P. Yeh and C. Gu, Optics of liquid crystal displays, vol. 67. John Wiley & Sons, 2010.
- [4] K. Radley and A. Saupe, "Cholesteric states of micellar solutions," *Molecular Physics*, vol. 35, no. 5, pp. 1405–1412, 1978.
- [5] L. Yu and A. Saupe, "Liquid crystalline phases of the sodium decylsul-fate/decanol/water system, nematic-nematic and cholesteric-cholesteric phase transitions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 102, no. 15, pp. 4879–4883, 1980.
- [6] E. Akpinar, D. Reis, and A. M. Figueiredo Neto, "Study of the cholesteric-to-cholesteric phase transitions on the lyotropic mixture of kl/k2so4/1-undecanol/water/brucine presenting the cholesteric biaxial phase," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 576, no. 1, pp. 98–105, 2013.
- [7] I. Dierking, F. Gießelmann, and P. Zugenmaier, "An optical method for the determination of the cholesteric pitch in liquid crystals," *Zeitschrift für Naturforschung A*, vol. 50, no. 6, pp. 589–594, 1995.
- [8] S.-W. Suh, K. Joseph, G. Cohen, J. Patel, and S.-D. Lee, "Precise determination of the cholesteric pitch of a chiral liquid crystal in a circularly aligned configuration," *Applied physics letters*, vol. 70, no. 19, pp. 2547–2549, 1997.
- [9] F. J. Kahn, "Electric-field-induced color changes and pitch dilation in cholesteric liquid crystals," *Physical Review Letters*, vol. 24, no. 5, p. 209, 1970.

- [10] H. Baessler and M. Labes, "Determination of the pitch of a cholesteric liquid crystal by infrared transmission measurements," *Molecular Crystals*, vol. 6, no. 3-4, pp. 419– 422, 1969.
- [11] P. Gilles Gennes de and J. Prost, The Physics of Liquid Crystal, vol. 2. 01 1993.
- [12] Nobelprize.org, *Liquid Crystals*, 2013 (acesso em 30 de Julho de 2018). http://www.nobelprize.org/educational/physics/liquid_crystals/history/.
- [13] T. Kroin, "Cristais líquidos," Caderno Brasileiro de Ensino de Física, vol. 2, no. 1, pp. 25–30, 1985.
- [14] V. P. Shibaev and L. Lam, *Liquid crystalline and mesomorphic polymers*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [15] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction (7th Ed.)*. John Wiley & Sons, Inc, 2007.
- [16] D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, and V. Vill, Handbook of Liquid Crystals, Volume 2A: Low Molecular Weight Liquid Crystals I: Calamitic Liquid Crystals. John Wiley & Sons, 2011.
- [17] I. H. Bechtold, "Cristais líquidos: um sistema complexo de simples aplicação," Revista Brasileira de Ensino de Física, vol. 27, pp. 333 342, 09 2005.
- [18] M. Moreira, Desenvolvimento e caracterização de um sistema laser de cristal líquido colestérico acoplado à fibra óptica. 2004. 140 f. PhD thesis, Tese (Doutorado em Física)-Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.
- [19] L. J. Yu and A. Saupe, "Observation of a biaxial nematic phase in potassium laurate-1-decanol-water mixtures," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, pp. 1000–1003, Sep 1980.
- [20] W. Braga, O. Santos, D. Luders, N. Kimura, A. Sampaio, M. Simões, and A. Palangana, "Refractive index measurements in uniaxial and biaxial lyotropic nematic phases," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 213, pp. 186 190, 2016.
- [21] A. S. Tracey and K. Radley, "Amphiphilic cholesteric lyotropic liquid crystals prepared from potassium n-dodecanoyl-l-threoninate," *Langmuir*, vol. 6, no. 7, pp. 1221–1224, 1990.
- [22] L. J. Yu and A. Saupe, "Observation of a biaxial nematic phase in potassium laurate-1-decanol-water mixtures," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, pp. 1000–1003, Sep 1980.

- [23] T.-T. Tang, H. Wu, C.-J. Lin, and R.-P. Pan, "A simple method of determining the pitch of a chiral nematic liquid crystal," vol. 478, pp. 143/[899]–150/[906], 12 2007.
- [24] D. Podolskyy, O. Banji, and P. Rudquist, "Simple method for accurate measurements of the cholesteric pitch using a "stripe—wedge" grandjean—cano cell," vol. 35, pp. 789—791, 07 2008.
- [25] A. R. Sampaio, A. J. Palangana, and R. C. Viscovini, "Investigation of uniaxial and biaxial lyotropic nematic phase transitions by means of digital image processing," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 408, no. 1, pp. 45–51, 2004.
- [26] B. Montrucchio, A. Sparavigna, and A. Strigazzi, "A new image processing method for enhancing the detection sensitivity of smooth transitions in liquid crystals," *Liquid Crystals*, vol. 24, no. 6, pp. 841–852, 1998.
- [27] E. Akpinar, D. Reis, and A. M. Figueiredo Neto, "Study of the cholesteric-to-cholesteric phase transitions on the lyotropic mixture of $kl/k_2so_4/1$ -undecanol/water/brucine presenting the cholesteric biaxial phase," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 576, no. 1, pp. 98–105, 2013.
- [28] D. Reis, E. Akpinar, and A. M. Figueiredo Neto, "Effect of alkyl chain length of alcohols on cholesteric uniaxial to cholesteric biaxial phase transitions in a potassium laurate/alcohol/potassium sulfate/water/brucine lyotropic mixture: evidence of a first-order phase transition," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 117, no. 3, pp. 942–948, 2013.