

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Introdução ao Estudo de Transições de Fases em Cristais Líquidos

ALLAN GONÇALVES DA SILVA

ORIENTADORA: PROFA. DRA. HATSUMI MUKAI
CO-ORIENTADOR: PROF. DR. PAULO RICARDO GARCIA FERNANDES

Maringá
2011

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Introdução ao Estudo de Transições de Fases em Cristais Líquidos

ALLAN GONÇALVES DA SILVA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO APRESENTADO AO DEPARTAMENTO DE FÍSICA DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ, COMO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE BACHAREL EM FÍSICA.

ORIENTADORA: PROFA. DRA. HATSUMI MUKAI
CO-ORIENTADOR: PROF. DR. PAULO RICARDO GARCIA FERNANDES

Maringá
2011

IN THE FLINTY LIGHT, IT'S MIDNIGHT,
AND STARS COLLIDE.
SHADOWS RUN, IN FULL FLIGHT,
TO RUN, SEEK AND HIDE.
I'M STILL NOT SURE WHAT PART I PLAY,
IN THIS SHADOW PLAY, THIS SHADOW PLAY.
Rory Gallagher

RESUMO

Neste trabalho, apresentamos duas técnicas de caracterização que serão utilizadas para a investigação de transições de fase (em função da temperatura) em Cristais Líquidos. As técnicas são a Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP) e a Calorimetria Diferencial de Varredura (CDV, ou DSC do inglês). Analisamos dois tipos de cristais líquidos: o liotrópico (CLL) composto por uma mistura ternária (Laurato de Potássio, Decanol e água) e o termotrópico (CLT) uma mistura eutética mais comumente conhecida pelo nome comercial de E7 (*Merck*). Como resultados experimentais obtivemos via técnica de MOLP, a que temperatura houve mudança de textura, para ambos os cristais líquidos. E, através da técnica de DSC, além da temperatura em que ocorrem as transições, temos ainda a informação de qual tipo de transição ocorre. Para o CLL conseguimos observar uma transição de primeira ordem, e no caso da medida de DSC referente ao CLT utilizamos os resultados de M.T. Viciosa e coautores, no trabalho “Thermal Analysis of the nematic mixture E7” [36], onde além de observarmos nos resultados transições de primeira ordem, analisando cuidadosamente vemos que aparecem, mas pouco acentuadas, as transições de segunda ordem. **Palavras-chave:**

Cristais Líquidos; Transições de Fase; Calorimetria Diferencial de Varredura; Microscopia Óptica de Luz Polarizada.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço muitíssimo à professora Hatsumi Mukai, pela enorme paciência, e inestimável contribuição, com a sua orientação, para o desenvolvimento deste trabalho, e para meu desenvolvimento profissional e pessoal.

Ao Professor Paulo Ricardo Garcia Fernandes, pelas inúmeras dúvidas tiradas, e pela constante ajuda no decorrer deste trabalho.

A Renato Ribeiro Guimarães, pela grande ajuda prestada no decorrer desse trabalho, desde as primeiras lições sobre cristais líquidos, até às correções e sugestões dadas à versão preliminar desse trabalho, passando por incontáveis seminários assistidos, no intuito de me preparar.

Ao professor Antônio Medina Neto e ao químico Antonio Ernesto Frimmel, pelas lições e medidas de DSC.

Agradeço a meus pais e minhas irmãs, por todo apoio e incentivo que sempre, com muito amor, me deram.

Ao professor Marcos Cesar Danhoni Neves, pelos anos de orientação e ensinamentos acerca da ciência, da arte e da vida.

Aos meus amigos de república, Custela, Shuá e Júlio, pelo companheirismo e boa convivência.

Aos amigos que fiz na graduação e no PET, Jackes, Aline, Mateus, Jefferson e Débora, por, justamente, terem sido meus amigos. Em especial, agradeço ao Mano (Thomas), por esses quatro anos de longas conversas a cerca de tudo, e pela sua grande ajuda nesse período, sem a qual, dificilmente eu concluiria o curso, e esse trabalho.

Agradeço também à ALATTE: Thalisson, Guapo, Marcelo (Padawan) e Angel (Mestre), cujas discussões sobre ciência, filosofia, história e tudo o mais, foram valiosíssimas para este trabalho, para minha graduação, e para o resto da minha vida.

E a todos, que direta, ou indiretamente, contribuíram para este trabalho.

SUMÁRIO

Sumário	iv
Introdução	1
1 Cristais Líquidos	3
1.1 Breve Histórico	3
1.2 Definição e Classificação dos Cristais Líquidos	4
1.2.1 Cristais Líquidos Termotrópicos (CLT's)	4
1.2.2 Cristais Líquidos Liotrópicos (CLL's)	5
1.3 Propriedades Estruturais e Ordem Molecular	6
1.3.1 "Vetor" Diretor e Parâmetro de Ordem	7
1.3.2 Birrefringência	9
1.4 Mesofases Líquido-Cristalinas	10
1.4.1 Fase Isotrópica	10
1.4.2 Fases Nemáticas	10
1.4.3 Fases Esméticas	11
1.4.4 Fase Lamelar	11
1.4.5 Fase Colestérica	12
1.5 Algumas Aplicações	12
1.6 Síntese de Cristais Líquidos	13
1.6.1 Termotrópicos	13
1.6.2 Liotrópicos	15
2 Transições de fase	18
2.1 Estabilidade de Uma Fase	19
2.2 Transições de Primeira Ordem	19
2.3 Transições de Fase de Segunda Ordem	21
2.4 Transições de Fase em Cristais Líquidos	22
2.5 Diagramas de Fases	24
3 Microscopia Óptica de Luz Polarizada	27
3.1 Conceitos teóricos	27
3.1.1 Equações de Maxwell	27
3.1.2 Equação de Fresnel	30
3.1.3 Meios birrefringentes uniaxiais	32
3.1.4 Técnica Experimental	34
3.2 Experimento e Resultados	37

3.2.1	Experimento	37
3.2.2	Resultados Experimentais	38
4	Calorimetria Diferencial de Varredura	41
4.1	Conceitos de Termodinâmica	41
4.2	Princípios da Técnica de DSC	43
4.3	Procedimento Experimental	45
4.4	Resultados e Discussões	45
5	Análise de Resultados	50
6	Conclusão	52
A	Termodinâmica axiomática	54
A.1	Postulados e a Equação Fundamental	54
B	Potenciais Termodinâmicos	56
B.1	Transformação de Legendre	56
B.2	Energia Livre de Helmholtz	57
B.3	Energia livre de Gibbs	58
B.4	Entalpia	59
B.5	Quadrado Termodinâmico	59
C	Ondas planas e Polarização	61
C.1	Ondas Planas	61
C.2	Polarização	62
D	Critérios de Estabilidade	64
E	gnuplot	66
	Referências Bibliográficas	70

INTRODUÇÃO

Em nossa vida diária, nos deparamos com várias substâncias que se apresentam de diferentes maneiras, como a água e suas formas líquida, sólida e gasosa. A essas formas damos o nome de estados ou mais especificamente, de fases da matéria. Em geral podemos dizer que a matéria se apresenta em estado sólido à altas pressões e baixas temperaturas, em estado líquido em pressões e temperaturas medianas e em estado gasoso à altas temperaturas e baixas pressões[1]. Quando uma substância passa de uma fase para outra dizemos que ela transitou, ou que ocorreu uma transição de fase.

Em geral, estado ou fase da matéria pode ser definido como a situação em que a matéria apresenta homogeneidade com respeito às suas propriedades físicas e químicas [1]. Isso significa dizer, que uma substância em determinada fase possuirá a mesma composição química e as variáveis termodinâmicas (energia interna, temperatura, pressão, número de moles, etc.) possuirão os mesmos valores em qualquer lugar dessa substância.

Comumente, temos substâncias que transitam do estado sólido para o líquido, líquido para o gasoso e vice-versa. Mas não tão raro na natureza, é a existência de substâncias que, entre as fases sólida, líquida e gasosa, possuem outras fases. Em especial, quando essas fases intermediárias ocorrem entre um sólido cristalino e um líquido isotrópico e preservam características de ambas fases, como a birrefringência da primeira e a fluidez da segunda, são denominadas cristais líquidos [2][3], ou mesofases¹ líquido-cristalinas. Existem diversos cristais líquidos, os quais possuem diversas fases. Para identificar as transições de fases neles, faz-se uso de muitas técnicas, como por exemplo: Difração de Raios - X, Espalhamento de Nêutrons, Densimetria, Z-Scan, dentre as quais chamamos a atenção para a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC²)[4] e a Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)[4][5].

A DSC³ é uma técnica calorimétrica, onde mede-se a diferença de temperatura entre uma amostra e uma amostra de referência em função da temperatura em que se encontram e, desta forma, pode-se obter as temperaturas de transição de fase, assim como a variação do calor específico e a variação da entalpia no processo. Por outro lado, a MOLP permite obter as texturas dos cristais líquidos em cada fase, utilizando-se da propriedade de birrefringência existente em algumas fases. Esta técnica quando utilizada em função da temperatura, nos permite obter as temperaturas em que as fases transitam, conforme ocorre mudança nos tipos de textura.

Neste trabalho, fizemos um estudo sobre as técnicas de MOLP e DSC, como uma linha investigativa de como estas duas técnicas fornecem informações para um estudo de transição de fases em sistemas líquidos cristalinos. As informações aqui utilizadas já são conhecidas em

¹Do latim, meso = meio. Portanto, mesofase = fase intermediária;

²Do inglês, Differential Scanning Calorimetry;

³Utilizaremos ao longo do trabalho o termo DSC do original em inglês por ser a forma pela qual é mais utilizada.

pesquisas, e consideramos importantes para a formação acadêmica. Assim esta monografia está exposta da seguinte forma:

Primeiramente apresentaremos os cristais líquidos e algumas de suas fases que julgamos de maior importância. No segundo capítulo, encontra-se alguns aspectos da teoria das transições de fase, fundamentais para o entendimento posterior do trabalho. No terceiro capítulo, encontra-se a técnica de Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP); Os conceitos teóricos necessários para a compreensão da técnica, seguidos da explanação do aparato, do procedimento experimental. e os resultados obtidos. No capítulo seguinte, a técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) é descrita. A teoria necessária é desenvolvida e após, a parte experimental é apresentada. Conclui-se o capítulo apresentando os resultados experimentais. O quinto capítulo dedicamos para a Análise dos Resultados obtidos em ambas as técnicas, e por fim apresenta-se a conclusão do trabalho. Temos ainda os apêndices: **A**, a formulação axiomática da termodinâmica é apresentada, onde o conceito de entropia, equação de estado são desenvolvidos, e o problema fundamental da termodinâmica é estabelecido. **B**, são apresentados os potenciais termodinâmicos, e para isso a transformação de Legendre é introduzida. **C**, traz algumas propriedades de ondas planas, e sua definição. **D**, os critérios de estabilidade para uma fase termodinâmica são encontrados. No final, são apresentadas as referências utilizadas no presente trabalho.

CRISTAIS LÍQUIDOS

Neste capítulo será feita uma breve introdução aos cristais líquidos, evidenciando os principais tipos e suas principais características, assim como algumas aplicações.

1.1 Breve Histórico

O primeiro registro científico da observação de cristais líquidos foi feito pelo médico alemão Rudolph Virchow (Figura 1.1 (a)) em 1854, em um artigo em que ele descreve uma mistura que atualmente é conhecida como um cristal líquido liotrópico, este era formado por mielina (uma substância presente nos neurônios) dissolvida em água [6].

Mais tarde, em 1877, o físico alemão Otto Lehmann (Figura 1.1 (b)) realizou estudos com várias substâncias, enviadas pelo botânico austríaco Friedrich Richard Kornelius Reinitzer (Figura 1.1 (c)), utilizando um microscópio de luz polarizada e observou que algumas substâncias se tornavam um líquido turvo antes de se tornarem um líquido transparente na transição sólido-líquido. A despeito dessas observações, a descoberta dos cristais líquidos é atribuída à Reinitzer, pois ele foi o primeiro a sugerir que esses fluidos turvos fossem uma nova fase da matéria, em 1888[7]. Reinitzer à época, trabalhava na Universidade de Praga e estudava o composto orgânico benzoato de colesterila em plantas, que a temperatura ambiente encontram-se na fase sólida (pequenos grãos). Estudando a transição sólido-líquido, ele, assim como Lehmann, observou que antes de se tornar um líquido transparente (a 178, 5°C), o benzoato se tornava um líquido turvo, a uma temperatura bem definida (145, 5°C). Reinitzer sugeriu que o benzoato de colesterila estava em uma nova fase da matéria entre 145, 5°C e 178, 5°C, e comunicou seus resultados à Lehmann que batizou essa fase de cristal líquido. Dessa forma havia-se descoberto os cristais líquidos.



(a) Rudolph Virchow. [8]



(b) Otto Lehmann.[10]



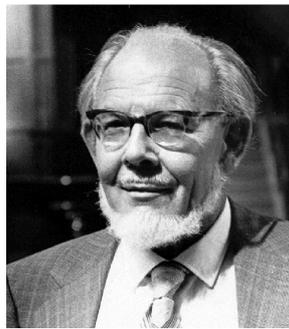
(c) Friedrich Reinitzer.[9]

Figura 1.1: Cientistas pioneiros no estudo de cristais líquidos.

O primeiro cristal líquido sintético apareceu em 1890 e foram Gatterman e Ritschke que o sintetizaram[7].

Estes dois últimos atualmente encontram-se na classe dos chamados Cristais Líquidos Termotrópicos. No começo do século XX, o cristalógrafo francês George Friedel explicou os efeitos de orientação dos CL's devido à presença de campo elétrico e o surgimento de defeitos topológicos[3]. Friedel também propôs uma classificação dos cristais líquidos com base nos seus ordenamentos.

A base matemática da teoria dos cristais líquidos surgiu em 1933 com Oseen e Zöcher, e foi aprimorada em 1958 por Frank (Figura 1.2 (a)), com a sua Teoria Elástica do Contínuo. As primeiras aplicações de cristais líquidos apareceram na forma de displays na década de 1960, fabricados pela *Radio Corporation of America* (RCA). Também nos anos de 1960, o francês Pierre-Gilles De Gennes (Figura 1.2 (b)), generalizou a teoria das transições de fase de Landau de forma que ela descrevesse cristais líquidos, polímeros e outras formas complexas da matéria. Essa generalização lhe rendeu o prêmio Nobel em 1991.



(a) Frederick C. Frank.[11]



(b) Pierre-Gilles De Gennes.[12]

Figura 1.2: Fundadores da teoria dos cristais líquidos.

1.2 Definição e Classificação dos Cristais Líquidos

Os cristais líquidos podem ser definidos como fases intermediárias entre sólidos cristalinos e líquidos isotrópicos. Mas não apenas isso, eles também devem preservar características de ambas as fases, como a fluidez dos líquidos e a birrefringência¹, característica dos sólidos. Os cristais líquidos herdam portanto o ordenamento orientacional de longo alcance dos sólidos. Isso porque suas moléculas são anisométricas e, assim, permitem que em determinadas temperaturas o cristal líquido possua uma orientação média. Essa anisometria [13] é a geradora da anisotropia das propriedades físicas, tais como a susceptibilidade diamagnética e a birrefringência.

Existem três classes de cristais líquidos [2]: os Termotrópicos, os Liotrópicos e os Poliméricos. Apresentaremos os dois primeiros por serem os de interesse neste trabalho.

1.2.1 Cristais Líquidos Termotrópicos (CLT's)

Estes são formados por moléculas orgânicas rígidas anisométricas, cujos formatos básicos são: elipsóides prolatos ou discos. Os primeiros são conhecidos como calamíticos (Fig. 1.3 (a)), enquanto os segundos de discóticos (Fig. 1.3 (b)). As transições de fase em termotrópicos ocorrem devido principalmente à variação da temperatura e da pressão.

¹Será definido na seção 1.3.2.

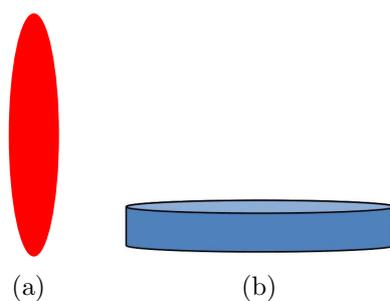


Figura 1.3: ; a) Representação da forma de elipsóide e, (b), da forma disco das moléculas de um Cristal líquido Termotrópico

Na Figura 1.4 apresentamos uma molécula típica de um CLT, o 5CB (4-Ciano-4-pentilbifenil). Este é alongado e possui um comprimento de 20Å e largura de 5Å .

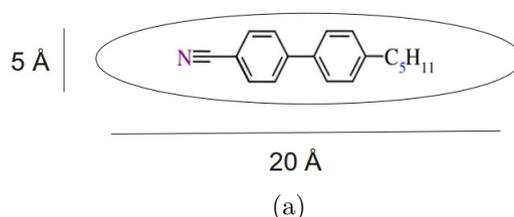


Figura 1.4: a) Molécula típica de um cristal líquido Termotrópico.[14];

1.2.2 Cristais Líquidos Liotrópicos (CLL's)

Os cristais líquidos liotrópicos (CLL's), diferentemente dos termotrópicos, não são formados por moléculas orgânicas rígidas mas sim por aglomerados de moléculas chamados micelas[15]. Quando moléculas apolares e polares são misturadas em um solvente (polar ou apolar), elas tendem a formar aglomerados (a partir de uma concentração crítica de moléculas), cuja a parte polar/apolar fica em contato com o solvente polar/apolar. Essas moléculas também são chamadas de *anfifílicas* (Por exemplo Figura 1.5), pois quando o solvente é a água (polar) a parte polar é dita hidrofílica (afinidade com água) e a parte apolar hidrofóbica (fobia à água) (Fig. 1.6 a), e quando o solvente for por exemplo um óleo (apolar) temos a formação da micela reversa (Fig. 1.6 b). Portanto quando esses agregados moleculares são de pequena anisotropia de forma e dimensões da ordem da dezena de nanômetros ($1nm = 10^{-9}m$) são denominados micelas.

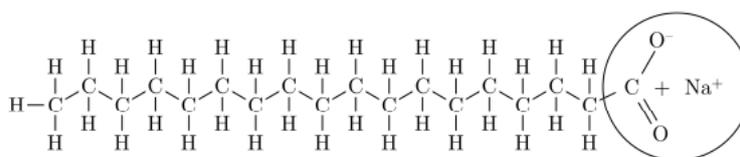


Figura 1.5: Molécula anfifílica típica (sabão).[13]

Uma micela esférica tem raio da ordem do comprimento da molécula, tipicamente 25Å .

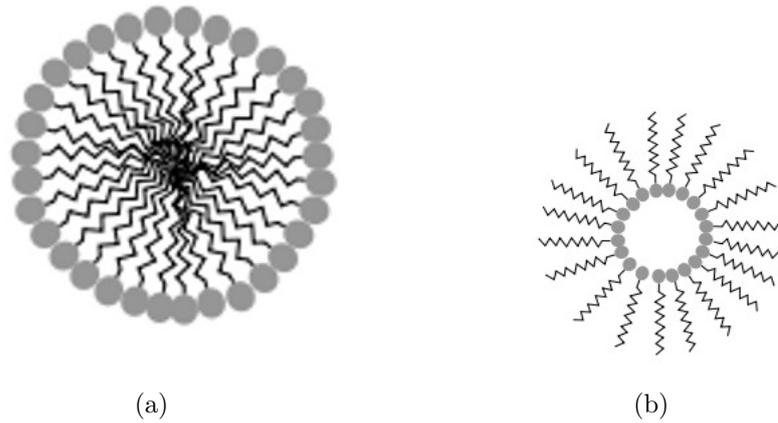


Figura 1.6: (a) Micela em solvente polar; (b) Micela em solvente apolar.

As micelas, assim como as moléculas dos CLT's, podem adquirir as formas calamíticas (conhecidas como cilíndricas) ou discóticas.

A forma da micela é um elipsóide de revolução, algo na forma alongada e delgada como um grão de arroz com um tamanho típico de 50\AA [16](figura 1.7).

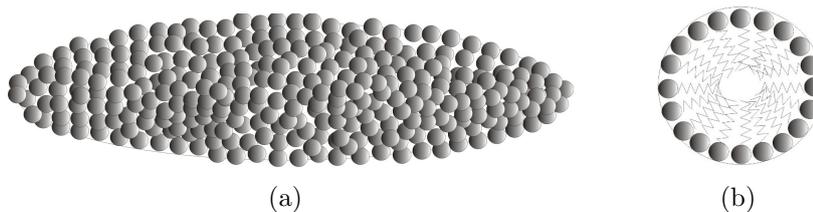


Figura 1.7: (a) A micela formada pelos monômeros anfifílicos é a configuração de menor energia para surfactantes dissolvidos em água, e (b) corte transversal da micela mostra a blindagem iônica formada, isolando a parte hidrofóbica do contato com o solvente.[17]

Os CLL's transitam de fase principalmente pela variação da concentração de seus componentes, embora também ocorra transição por variação de temperatura e pressão.

1.3 Propriedades Estruturais e Ordem Molecular

As propriedades dos cristais líquidos estão intimamente ligadas com as simetrias que eles apresentam, e consequentemente com a ordem de suas moléculas/micelas. Para podermos explorá-las, devemos primeiramente entender o conceito de ordenamento [5]. Os tipos de ordenamentos são definidos pela distribuição relativa dos constituintes básicos da fase com relação à posição, rotação e orientação destes. Existem três tipos de ordenamentos:

Ordenamento translacional, ou de posição: As moléculas ou micelas possuem a posição relativa fixa em toda a fase.

Ordenamento rotacional: Os componentes rotacionam, em média, em torno de uma direção.

Ordenamento orientacional: Em média, os constituintes estão orientados em uma direção, chamada direção preferencial.

Com base nesses ordenamentos, classificamos a fase sólida cristalina por possuir os três ordenamentos, enquanto a líquida isotrópica e a gasosa não possuem ordenamento algum, diferindo entre si pela agitação térmica. As mesofases líquido-cristalinas possuem um ou mais ordenamentos, dependendo, naturalmente, de qual mesofase se trata. Uma comparação entre o sólido cristalino, líquido isotrópico e o cristal líquido é ilustrada na figura 1.8.

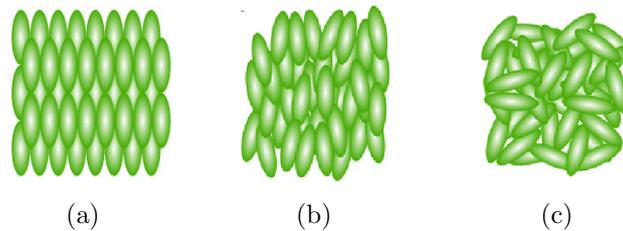


Figura 1.8: (a) Sólido Cristalino; (b) Cristal Líquido; (c) Líquido isotrópico[13].

1.3.1 “Vetor” Diretor e Parâmetro de Ordem

O ordenamento orientacional é o mais presente nos cristais líquidos e sua importância é vital, visto que toda a teoria é construída com base nele. Assim vamos apresentar o “vetor” diretor[3], \vec{n} , que é a quantidade que representa a orientação média das moléculas/micelas, e o parâmetro de ordem \mathcal{S} , que é a quantidade que mede a variação de cada molécula em relação ao diretor.

\vec{n} é um “vetor” que dá a direção preferencial na qual as moléculas ou micelas estão alinhadas, em média. Uma característica importante do diretor é que ele não é propriamente um vetor (por isso o uso das aspas), pois seus sentidos representam estados equivalentes, $\vec{n} = -\vec{n}$. Uma ilustração do diretor é apresentada na figura 1.9.

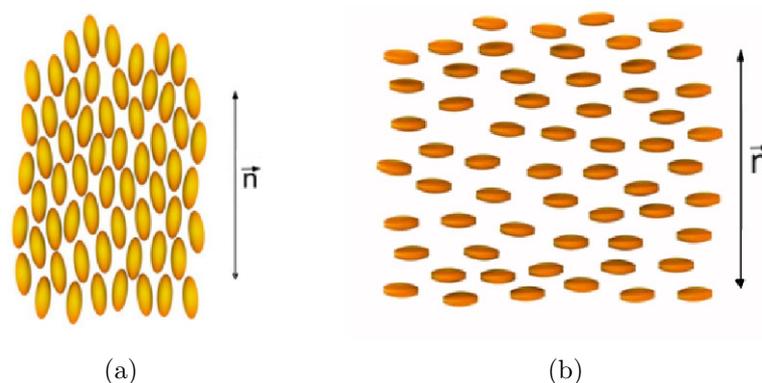


Figura 1.9: \vec{n} é o vetor diretor: (a) Orientação de uma fase Nemática Calamítica; (b) Orientação de uma fase Nemática Discótica[18].

O parâmetro de ordem é definido como[3]:

$$\mathcal{S} = \langle P_2(\vec{a} \cdot \vec{n}) \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (1.1)$$

Em que \vec{a} é o vetor que dá a direção de cada molécula, \vec{n} o diretor e θ o ângulo entre \vec{a} e \vec{n} e $P_2(x)$ denota o segundo polinômio de Legendre. Esse parâmetro mede o quanto uma molécula está alinhada com \vec{n} , mede assim o grau de ordenamento das moléculas (Fig.1.10).

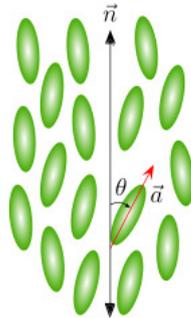


Figura 1.10: Alinhamento das moléculas em relação ao diretor \vec{n} . [13]

Historicamente, \mathcal{S} foi introduzido por V.Tsvetkov em analogia à teoria de Landau para ferromagnetos [19], onde escolhe-se como parâmetro de ordem a magnetização das moléculas, que é proporcional ao primeiro polinômio de Legendre ($P_1 = \cos\theta$). No caso dos cristais líquidos, era necessário preservar que $\vec{n} = -\vec{n}$, e o parâmetro de ordem deveria ter simetria azimutal, assim foi escolhido o segundo polinômio de Legendre.

Demonstração: Podemos obter esta expressão para o parâmetro de ordem, considerando uma função de distribuição $f(\theta, \phi)d\Omega$ que descreva o grau de alinhamento das moléculas/micelas, bem como a simetria azimutal (independente de ϕ) e a equivalência entre os sentidos do diretor, $\vec{n} = -\vec{n}$, o que leva a $f(\theta) = f(\pi - \theta)$. Assim temos, que $f(\theta) \sin(\theta)$ é a fração de moléculas que possuem seus eixos em ângulos entre θ e $\theta + d\theta$ em relação ao diretor. Desenvolvendo $f(\theta)$ em termos dos polinômios de Legendre, temos

$$f(\theta) = \sum_{L=0}^{\infty} \frac{1}{2} (2L+1) S_L P_L \quad (1.2)$$

em que S_L são os coeficientes da série e P_L são os polinômios de Legendre. A equivalência das direções do diretor leva a $\cos(\pi - \theta) = -(\cos\theta)$. E, dessa forma, sobram apenas os termos pares da série

$$f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{2} [4l+1] S_{2l} P_{2l}(\cos\theta) \quad (1.3)$$

Utilizando a ortogonalidade dos polinômios de Legendre e tomando uma média sobre θ , obtemos

$$\mathcal{S}_{2l} = \langle P_{2l}(\cos\theta) \rangle = \int_{-1}^1 P_{2l}(\cos\theta) f(\theta) d(\cos\theta) \quad (1.4)$$

O primeiro termo para o qual a integral não se anula é o termo de quadrupólo, ou seja $l = 1$, portanto

$$\mathcal{S}_2 \equiv \langle P_2(\cos\theta) \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2\theta - 1 \rangle \quad (1.5)$$

O parâmetro de ordem igual a unidade, $\mathcal{S} = 1$, indica uma ordem perfeita, por outro lado, $\mathcal{S} = 0$, representa uma fase totalmente desordenada. Em geral, o valor de \mathcal{S} , varia entre 0,3 e 0,9 [20].

A seguir, apresentaremos uma das propriedades ópticas que os cristais líquidos possuem: a birrefringência.

1.3.2 Birrefringência

Os ordenamentos presentes nos cristais líquidos, fazem com que surjam duas outras simetrias, que levam a características macroscópicas marcantes, como a birrefringência. Essas simetrias são de caráter uniaxial e biaxial. A simetria uniaxial surge do fato de que o eixo definido pelo diretor \vec{n} possui simetria infinita, no sentido que suas propriedades físico-químicas são as mesmas ao longo dos planos perpendiculares a esse eixo. Desse modo, as fases uniaxiais possuem dois índices de refração, um ao longo da direção do diretor, e outro ao longo da direção perpendicular a ele. O primeiro é chamado de índice de refração ordinário e o outro de extraordinário. A uniaxialidade aparece, em geral, quando os constituintes da fase possuem forma de bastão. Podemos chamar o eixo de simetria infinita de eixo de rotação, pois as propriedades perpendiculares a ele são as mesmas, então, ele é invariante à rotação. Desse modo, as fases uniaxiais possuem um eixo de rotação, como ilustrado na figura 1.11.

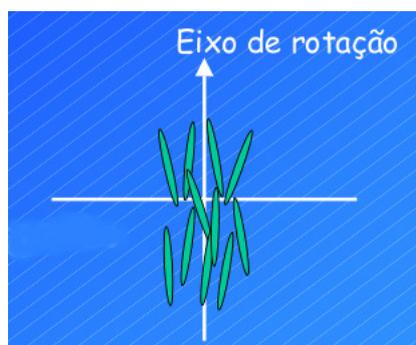


Figura 1.11: Representação de uma fase nemática uniaxial.[21].

Algumas fases possuem três eixos de rotação e desse modo, cada direção, perpendicular duas-a-duas, possui um índice de refração diferente. Essas fases são ditas biaxiais² (Figura 1.12).

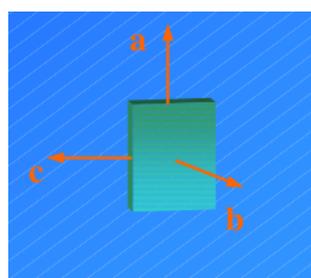


Figura 1.12: Constituintes com forma ortorrômbica possuem 3 eixos de rotação.[21]

A medida de birrefringência é dada por:

$$\Delta n = |n_e - n_o|, \quad (1.6)$$

em que n_e é o índice de refração extraordinário e n_o o ordinário. Desse modo, a fase isotrópica possui $n_e = n_o$ e não apresenta birrefringência. No caso da biaxial, considera-se o maior dos dois índices extraordinários para calcular o Δn .

Vejam os a seguir, algumas mesofases líquido-cristalinas.

²A forma ortorrômbica é a aproximadamente a de uma "caixa de fósforos". Embora a simetria ortorrômbica das moléculas forneça uma explicação para a biaxialidade dos CL's, é apenas uma das possíveis explicações.

1.4 Mesofases Líquido-Cristalinas

Os cristais líquidos possuem diversas mesofases, das mais simples às mais exóticas. Nesta seção, apresentaremos as que utilizaremos para este trabalho e algumas outras de grande aplicação.

1.4.1 Fase Isotrópica

A mesofase isotrópica se difere de um líquido isotrópico apenas pela forma de seus constituintes[15]: no primeiro eles possuem forma anisométrica, enquanto no segundo a forma é isotrópica (possui simetria esférica). Em termos de ordenamento, a fase isotrópica não possui ordenamento algum, isto é, $\mathcal{S} = 0$ (Figura 1.13).

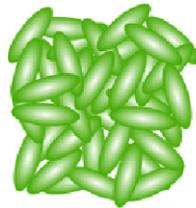


Figura 1.13: Representação de um cristal líquido em fase isotrópica.[13]

A fase isotrópica está presente tanto em termotrópicos como em liotrópicos. Um fato interessante é observar que, em CLL's formados por misturas binárias com uma concentração não tão próxima à fase nemática, a fase isotrópica não é gerada por micelas anisométricas totalmente desorientadas, e sim, por micelas esféricas [15].

1.4.2 Fases Nemáticas

A fase nemática possui ordenamento orientacional de longo alcance e pode ser formada tanto por moléculas calamíticas quanto por discóticas [3](Figura 1.14). Devido ao ordenamento médio de suas moléculas essa fase é opticamente anisotrópica, podendo ter dois (nemática uniaxial) ou três (nemática biaxial) índices de refração. A fase nemática também está presente tanto em liotrópicos quanto em termotrópicos.

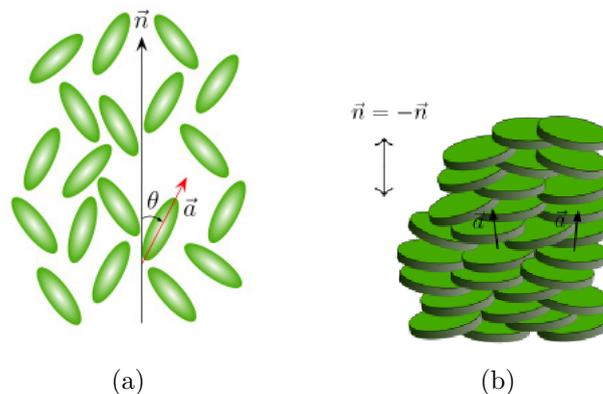


Figura 1.14: (a) Nemática uniaxial calamítica: \vec{n} representa o vetor diretor; \vec{a} a direção da molécula; e θ o ângulo entre \vec{n} e \vec{a} ; (b) Nemática uniaxial disco [13].

1.4.3 Fases Esméticas

Nas ditas fases esméticas, as moléculas estão organizadas em camadas [18]. Na direção perpendicular a estas camadas, a fase possui ordenamento translacional de longo alcance e, nas camadas as moléculas possuem ordenamento orientacional. Existem muitas fases esméticas, e é a forma com que as moléculas estão orientadas em relação à normal ao plano das camadas, quem define qual é a fase esmética: A,C, etc. A Figura 1.15 ilustra as fases esméticas A e C

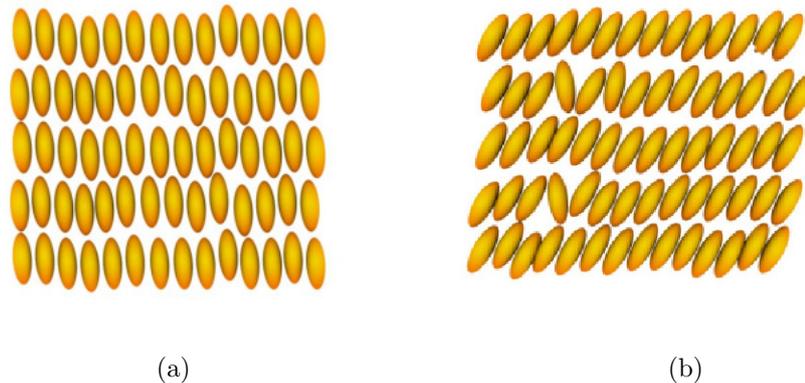


Figura 1.15: (a) Fase esmética A; Fase esmética C[18].

As fases esméticas estão presentes apenas nos cristais líquidos termotrópicos, mas os liotrópicos possuem uma fase, equivalente à esmética, chamada fase lamelar, a qual vamos descrever agora.

1.4.4 Fase Lamelar

Como já dissemos, a fase lamelar é o equivalente liotrópico da fase esmética em termotrópicos[18]. Temos assim, que as micelas formam camadas que possuem ordenamento translacional de longo alcance na direção perpendicular. Por sua vez, as micelas possuem ordenamento orientacional nas camadas (Figura 1.16). A fase lamelar está presente em muitos sistemas biológicos, como as bicamadas lipídicas[18].

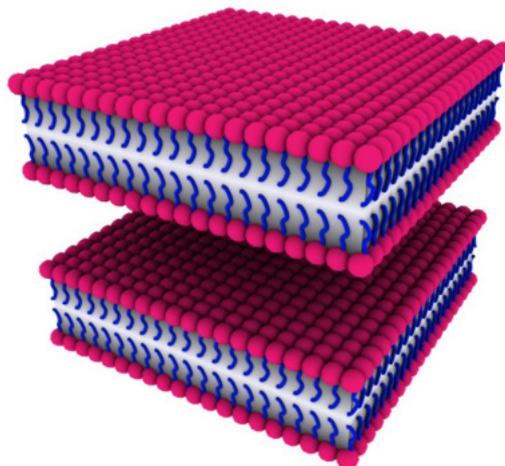


Figura 1.16: Fase lamelar: as micelas formam camadas.[18]

1.4.5 Fase Colestérica

A fase colestérica possui estrutura planar, isto é, as moléculas se organizam em planos que possuem ordenamento de posição na direção perpendicular, enquanto as moléculas possuem ordenamento orientacional nos planos[18]. Outra característica da fase colestérica é que os planos estão girados uns em relação aos outros possuindo, assim, um passo (p), como ilustrado na figura 1.17. Esse passo determina o comprimento de onda da luz que passa através do cristal líquido e, o tamanho do passo é determinado pela temperatura.

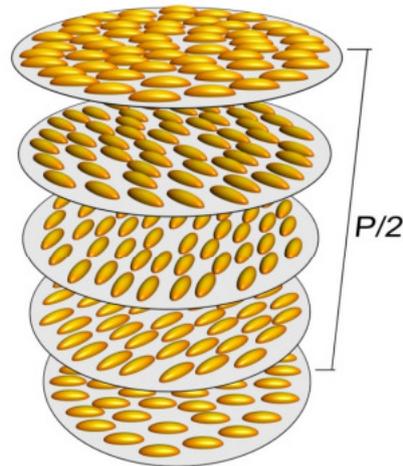


Figura 1.17: Fase colestérica[18].

1.5 Algumas Aplicações

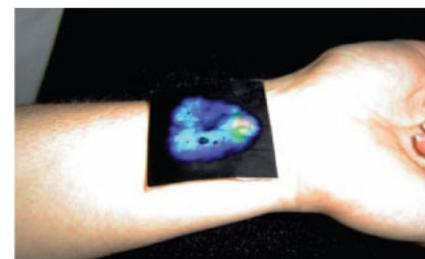
A principal aplicação dos cristais líquidos é na produção de mostradores digitais (*displays*). A birrefringência e a alta resposta à variação de temperatura dos termotrópicos, os colocam como um material ideal no meio tecnológico[22]. Na figura 1.18 (a) e (b), vemos algumas de suas aplicações na indústria de mostradores digitais, e na Figura 1.18 (c) uma aplicação dos colestéricos como termômetros, quando colocado no pulso mostra várias cores.



(a)



(b)



(c)

Figura 1.18: (a) Telefone celular com display de cristal líquido; (b) Moderno televisor com tela de cristal líquido;(c) Termômetro confeccionado com cristal líquido colestérico [23].

Quanto a aplicação em Cristais Líquidos Liotrópicos podem ser utilizados para se fazer sensores de vibrações mecânicas[25](Figura 1.19a). Estes sensores podem ser utilizados como estetoscópios, o que seria de grande ajuda aos médicos e veterinários com deficiência auditiva. Outro ponto de interesse nos liotrópicos é a sua presença em sistemas biológicos (Figura 1.19b).

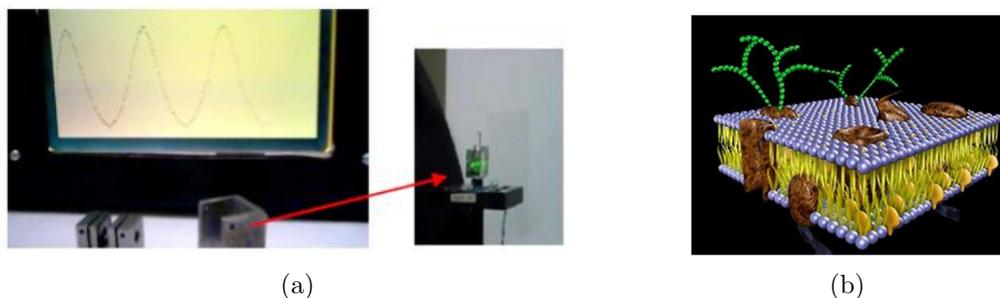


Figura 1.19: (a) Foto do sensor de vibrações mecânicas[25]; (b) Membrana celular: analogia com a fase lamelar[18];

Uma das linhas investigativas no laboratório de Fluidos Complexos do Departamento de Física da UEM é utilizar texturas obtidas via MOLP para o estudo de defeitos topológicos em cristais líquidos liotrópicos [3][26].

A despeito das aplicações o interesse acadêmico nos cristais líquidos é muito grande pois possuem características singulares e intrigantes, fazendo com que existam questões, ainda hoje, em aberto, principalmente sobre os cristais líquidos liotrópicos.

1.6 Síntese de Cristais Líquidos

Faremos nesta seção, uma breve descrição de como são sintetizados os cristais líquidos, tanto termotrópicos como liotrópicos.

1.6.1 Termotrópicos

Como já dissemos na seção 1.2.1, os cristais líquidos termotrópicos são formados por moléculas orgânicas rígidas. Geralmente são obtidos por fusão de um sólido cristalino. A Figura 1.20 ilustra a fusão de um material que apresenta mesofases líquido-cristalinas, desde a fase sólido cristalino até a líquido isotrópico.

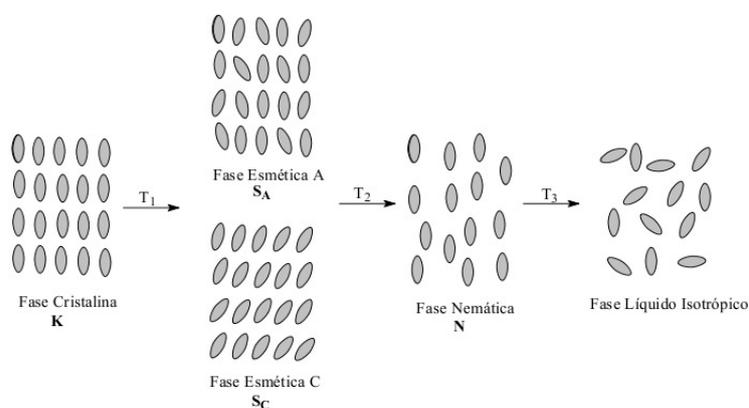


Figura 1.20: Representação esquemática genérica do arranjo molecular desde o sólido cristalino até o líquido isotrópico, passando pelas mesofases líquido-cristalinas[27].

Como sabemos da experiência diária, não são todos os sólidos cristalinos que possuem fases líquido-cristalinas. Para que isso ocorra, as moléculas devem ser estruturalmente anisotrópicas, possuírem dipolos permanentes e polarização anisotrópica. Portanto, apenas alguns sólidos cristalinos geram essas mesofases.

Os termotrópicos são sintetizados, “construindo-se” as moléculas com cadeias orgânicas. Na Figura 1.21 apresentamos a forma genérica de moléculas de CLTs formados por moléculas do tipo bastão (calamíticas).

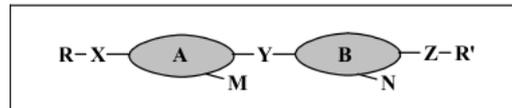


Figura 1.21: Estrutura genérica de uma moléculas tipo bastão[27].

Nesta figura (1.21), **A** e **B** são os grupos rígidos da molécula. Estes são formados por anéis carbônicos ligados linearmente (possuem apenas carbonos primários e secundários³, esses anéis são, em sua maioria, aromáticos), bem como por sistemas alicíclicos⁴. Esses grupos são os responsáveis pela anisotropia da molécula.

Os grupos representados por **Y** são grupos de ligação que mantém a linearidade e a polarizabilidade do núcleo. Os mais comuns são CO_2 , $\text{C} \equiv \text{C}$, CHCH , $\text{N}=\text{CH}$, $\text{N}=\text{N}$. Os grupos **M** e **N** são grupos substituintes laterais, os mais comuns são NO_2 , F , H . Por fim, os grupos **R** e **R'** são substituintes terminais, que podem ser cadeias alquílicas⁵ ou grupos polares(CN , NO_2).

A variação destes grupos levam a diferentes cristais líquidos, com diferentes propriedades. Como exemplo, a mistura eutética conhecida como E7. Ele é um cristal líquido formado por quatro outros, $5CB$, $7CB$, $5CT$ e $8OCB$ (Figura 1.22), na proporção colocada na tabela 1.1.⁶[14]

Tabela 1.1: Tabela de concentrações do E7 comercial - Merck

$5CB$	51%
$7CB$	25%
$5CT$	8%
$8OCB$	16%

Como veremos no capítulo três, a mudança nessas proporções leva a variações significantes no E7, visto que neste trabalho apresentaremos resultados obtidos com um equivalente ao E7 da Merck.

³Carbonos primários são aqueles que estão ligados a no máximo um outro carbono. Os secundários são aqueles ligados a dois outros carbonos. Assim a cadeia possui apenas um eixo, não existem ramificações.

⁴Cadeias que não apresentam o benzeno (C_6H_6) como o Ciclohexano, ciclohexeno, dentre outros.

⁵São cadeias de radicais orgânicos do tipo $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, obtidas pela remoção de um hidrogênio de um hidrocarboneto saturado.

⁶Essas são as proporções para o E7 comercial fabricado pela Merck

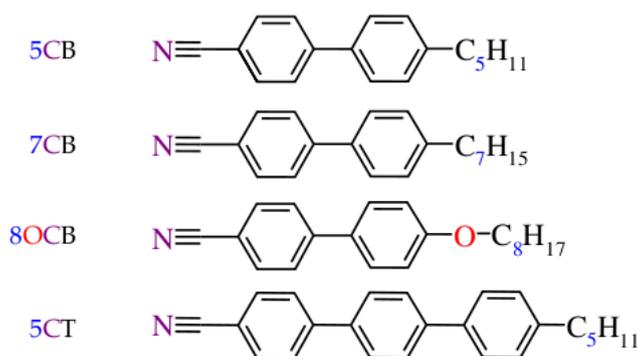


Figura 1.22: Estrutura molecular dos constituintes do CLT E7[14].

Vejamos agora quanto a síntese dos CLLs.

1.6.2 Liotrópicos

No caso dos CLLs, a síntese que necessita ser realizada é para obtenção do Laurato de Potássio, $CH_3(CH_2)_{10}COO^-K^+$ que utilizamos para preparar a amostra. Esta síntese é realizada no próprio laboratório de CL's pela Química Me. Keila Aparecida da Silva, bolsista do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Fluidos Complexos/CNPq. A quem tiver curiosidade nesta síntese esta pode ser encontrada na referência [5].

O que iremos apresentar aqui, será então como preparamos a amostra utilizada neste trabalho, que é a mistura ternária composta de KL (Laurato de Potássio), DeOH (Decanol - $C_{10}H_{21}OH$) e água.

Vimos na subseção 1.2.2, os CLL's são formados por micelas, que são aglomerados de moléculas anfifílicas. Do ponto de vista do preparo da amostra, o que é feito é dissolver um determinado surfactante (ou tensoativo) em um solvente. Esse surfactante irá formar monômeros, e a partir de uma certa concentração, chamada Concentração Molecular Crítica (CMC), as micelas serão formadas (Figura 1.23). Isso acontece devido as afinidades dos constituintes do surfactante com o solvente. A partir da CMC, a organização energética que compensa ao sistema, são as estruturas hidrofóbicas isoladas do solvente, enquanto que as hidrofílicas ficam em contato com ele. A CMC, depende do tamanho da cadeia de hidrocarbonetos e do tamanho da cabeça polar, isto é, do surfactante em questão.

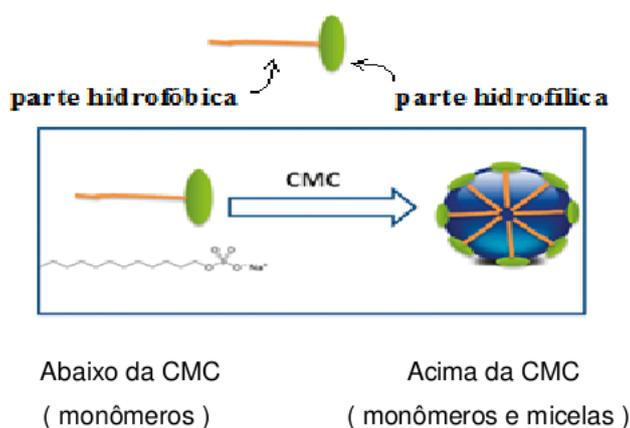


Figura 1.23: Ilustração de um monômero e uma micela [28].

Nesse caso, o tensoativo é formado pelo Laurato de Potássio, que forma a cabeça polar, e o Decanol é o álcool que forma a cauda de hidrocarbonetos. O solvente é a Água, que

é polar, dessa forma as micelas formadas terão a cabeça polar em contato com o solvente. Uma ilustração desse tipo de micela é apresentada na Figura 1.24.

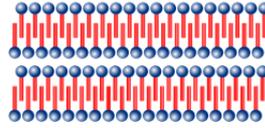


Figura 1.24: Micelas formada por tensoativos de cabeça polar em solvente polar formando a fase lamelar[13].

A primeira parte do procedimento consiste em preparar os instrumentos utilizados na preparação da amostra em si.

Portanto, de início, é feita a esterelização do tubo de ensaio; Para isso, em geral lava-se com detergente e o enxague é feito por volta de 30 vezes com água destilada e de 3 a 4 vezes com acetona ou etanol. Depois o tubo é colocado para secagem em uma estufa e após, é colocado junto com a tampa em um local de baixa contaminação.

Tendo o tubo de ensaio pronto, passamos a aferição das massas dos componentes da amostra. Nesta etapa, deve-se ligar a balança analítica (Mettler Toledo, modelo AT201) de precisão de $10^{-5}g$ e deixá-la estabilizar por 30 minutos aproximadamente, sempre conferir se ela está nivelada. Com a balança nivelada e estabilizada, inicia-se a aferição das massas, a melhor ordem de execução é colocar primeiramente o Laurato de Potássio, depois o Decanol e, por último, a água. Essa ordem evita a perda por evaporação, de Decanol e água. Como exemplo, uma das amostras utilizadas nesse trabalho, a amostra 1, teve as proporções em porcentagem de massa da tabela 1.2.

Tabela 1.2: Concentração dos componentes da amostra 1

<i>DeOH</i>	5,91%
<i>KL</i>	26,57%
<i>H₂O</i>	67,51%

Por fim, fecha-se o tubo de ensaio com a tampa e lacra-se com parafilme, e em seguida é feita a homogeneização da mistura. Para isso é utilizada uma centrífuga e um agitador mecânico. É importante que todo o surfactante seja dissolvido, para que a mistura atinja a CMC. Nessa amostra 1, centrifugamos e agitamos de forma alternada por volta de oito vezes, e deixamos a amostra em repouso de um dia para o outro. O aspecto, a olho nú, da amostra homogênea é similar ao da água, um líquido translúcido (Figura 1.25), mas sua viscosidade é maior. Se, no próximo dia, ela ainda não estivesse homogênea, o processo de homogeneização deve ser repetido. Todo o processo, desde a aferição da massa até a homogeneização, dura cerca de três dias.

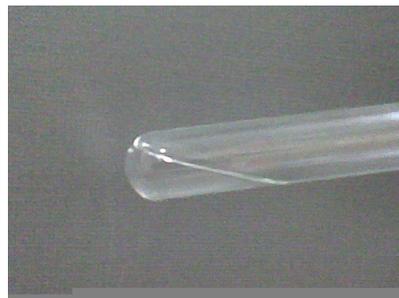
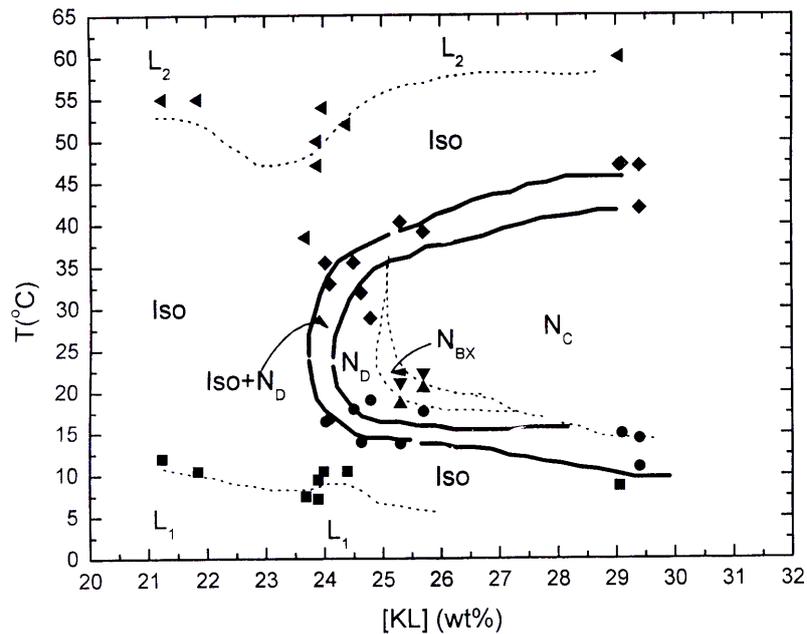


Figura 1.25: Foto do CLL *KL - DeOH - H₂O*, obtida no laboratório de Fluidos Complexos - DFI/UEM.

A proporção da massa de cada constituinte do cristal líquido é feita com o auxílio do seu diagrama de fase (Figura 1.26)⁷.



Com base no diagrama, a amostra está nemática à temperatura ambiente (20°C), e possui as transições: $I - N_d$, $N_d - N_c$, $N_c - I$, $I - L$.

No próximo capítulo apresentaremos um estudo sobre as transições de fase, para compreensão do que ocorre no caso dos Cristais Líquidos.

⁷Diagramas de fase serão discutidos na seção 2.4

TRANSIÇÕES DE FASE

No capítulo anterior, vimos que a matéria se apresenta em fases, e que a mesofase líquido-cristalina é uma fase particular da matéria que preserva características de duas outras, a sólida cristalina e a líquida isotrópica. Agora, o nosso interesse é estudar a passagem de uma fase para outra, como por exemplo, a transição de uma fase isotrópica para uma nemática, ou para a lamelar (no caso do CLL). O interesse está mais especificamente em encontrar a temperatura em que ocorre essa transição, o calor latente envolvido nela e o tipo de transição (quanto a ordem/desordem). Vimos que, quando um sistema está em determinada fase, ele possui, ou não, algum tipo de ordenamento. De fato, de forma mais geral,¹ podemos dizer que a fase de um sistema é determinada por um conjunto de simetrias que ela possui, quando há quebra de uma dessas simetrias ou o sistema passa a ter uma nova simetria, ele muda de fase. Então, podemos dizer que, em sistemas cujas diferentes fases apresentam diferentes simetrias, transições da fase são rigorosamente transições de simetria. O sistema pode, ainda, ser heterogêneo, isto é, possuir duas fases no equilíbrio, dizemos nesse caso que há coexistência de fases.

Essa mudança de simetria pode se dar de duas maneiras, na primeira, as variáveis do sistema sofrem um salto (variam descontinuamente) assim como a simetria, provocando uma reestruturação súbita do sistema [29]. Nesse tipo de transição há liberação ou absorção de calor e também existe coexistência de fases. Transições desse tipo são ditas de primeira ordem. A outra forma com que o sistema pode passar de uma fase à outra é através de uma variação contínua de suas propriedades, embora a simetria varie descontinuamente. Transições assim são chamadas transições de segunda ordem e não há liberação de calor, nem coexistência de fases.

Nos cristais líquidos, podem ocorrer os dois tipos de transição. Por exemplo, uma transição nemático-isotrópico de um CL é de primeira ordem ², enquanto que a transição nemático uniaxial para biaxial é de segunda ordem. Portanto é possível o uso de técnicas calorimétricas, como a DSC, para detecção das transições nemático-isotrópico. Transições de segunda ordem envolvem um fluxo de calor muito pequeno, de modo que as medidas de DSC seus pontos aparecem pouco acentuados, assim para se comprovar utilizam-se outras técnicas auxiliares como o Raios-X, Conoscopia, espalhamento por neutrons, etc...

¹Essa é a forma mais rigorosa e geral de se definir a fase.

²Na verdade é "fracamente" de primeira ordem, a reestruturação do sistema não é tão súbita.

2.1 Estabilidade de Uma Fase

Do ponto de vista termodinâmico, uma transição de fase ocorre quando o sistema perde estabilidade. Os critérios para a estabilidade de um sistema³ requerem que o potencial de Gibbs⁴ seja um mínimo, isto é, a energia livre⁵ de Gibbs (G) deve ser a menor possível para que o sistema seja estável. Nesses termos, seja uma fase I à temperatura $T \leq T_c$, com T_c a temperatura de transição, e uma fase II com $T \geq T_c$, então

$$G(II) \geq G(I),$$

quando $T \leq T_c$, pois a fase I é mais estável termodinamicamente. E

$$G(II) \leq G(I),$$

se $T \geq T_c$, pois nesse caso a fase mais estável é a II .

Um exemplo canônico é a água. Quando $T \leq 0$ a fase mais estável é a gelo e, portanto, a energia de Gibbs diminui conforme a água, em estado líquidos, se transforma em para o estado sólido. Por sua vez, para $T \geq 0$, a fase termodinamicamente estável é a líquida e, portanto, o potencial de Gibbs ficará menor, conforme o gelo se funde.

Por fim, quando a energia livre de Gibbs é a mesma nas duas fases, ou seja $\Delta G = 0$, temos o equilíbrio entre as fases.

Outro potencial importante é a energia livre de Helmholtz⁶. Ela é uma medida do quanto de energia o sistema tem disponível, devido às energias térmica e interna do sistema. Pelos critérios de estabilidade⁷, ela também deve ser um mínimo, e isso será particularmente importante na análise da transição dos cristais líquidos. Vejamos assim na próxima seção (2.2) a transição de primeira ordem de uma forma genérica.

2.2 Transições de Primeira Ordem

Uma transição de primeira ordem é aquela em que a primeira derivada dos potenciais são descontínuas. Continuando com nossa análise via potencial de Gibbs, agora na forma molar, temos

$$dg = -sdT + vdp \quad (2.1)$$

em que g , s , v são os potencial de Gibbs, entropia e volume, por número de moles, respectivamente, e dados por:

$$g = \frac{G}{N}, \quad s = \frac{S}{N}, \quad v = \frac{V}{N}.$$

Considerando que:

$$dg = \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right) dp,$$

³Apêndice D

⁴Apêndice B

⁵O termo livre é devido a informação de quanto de energia há disponível no sistema para ser utilizado nos processos.

⁶Apêndice B

⁷Apêndice D

obtemos

$$s = - \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right) , \quad V = \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right) . \quad (2.2)$$

Dessa forma, uma descontinuidade nas primeiras derivadas de g , leva a uma mudança abrupta na entropia (s) e no volume(v). Fisicamente o que ocorre é um salto nos valores da entropia e do volume quando considerados em relação a temperatura e a pressão respectivamente. Como a primeira derivada é descontínua, espera-se que a segunda também o seja. Portanto, a capacidade calorífica a pressão constante também varia descontinuamente, pois

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right) \quad (2.3)$$

Isso ocorre pois, como dissemos há um salto no valor da entropia para uma determinada temperatura T_c e, para que isso ocorra é necessário que o sistema absorva/ceda uma maior quantidade de calor, sem que a temperatura mude. Dessa forma, na transição de fase, existe o calor latente $L = T_c \Delta S$, e a capacidade calorífica C_p , que antes e depois da transição são diferentes.

Para entender um pouco melhor o que se passa no sistema em relação à sua energia, vamos usar um modelo mecânico [30][31] que consiste em um tubo curvado, que possui um pistão móvel, e está sobre um suporte térmico que pode fornecer calor ao sistema. Coloque-se uma bola metálica em cada extremidade do tubo, chamemos de bola **A** e bola **B**(Figura 2.1), de modo que o coeficiente de dilatação da bola **B** seja maior que o da **A**.

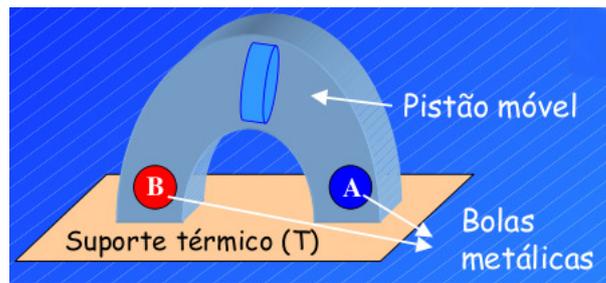


Figura 2.1: Ilustração do tubo com pistão e duas bolas sobre um suporte térmico.[31][30]

Na temperatura de transição, o pistão estará no topo, pois estará em equilíbrio e sua distância (r) às duas bolas será a mesma. Agora, quando $T > T_c$ a bola **B** vai ser mais volumosa que a **A**, e o equilíbrio será um deslocamento (Figura 2.2) em direção a **A**, de modo que o sistema fique em um mínimo da energia potencial. Esse estado do sistema representa o equilíbrio de uma fase, que podemos chamar de fase **A**

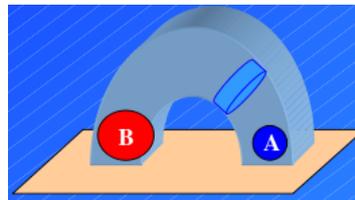
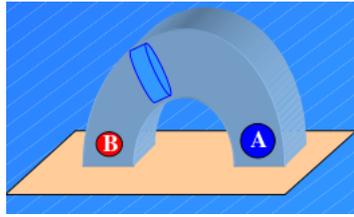


Figura 2.2: $T > T_c$ [31][30]

Por outro lado, quando $T > T_c$, a bola **B** se contrai mais que **A** e, portanto, haverá um deslocamento do pistão na direção de **B**(Figura 2.3) pois, agora, esse será o mínimo da energia potencial. Esse estado representa outro equilíbrio de fase diferente do primeiro, digamos a fase **B**.

Figura 2.3: $T < T_c$ [31][30]

Assim, do ponto de vista da energia, a transição de fase de primeira ordem é a mudança de um mínimo local para outro.

Em resumo, em transições de fase de primeira ordem, a energia e os potenciais passam de um mínimo para outro, a entropia e o calor específico variam descontinuamente, sendo que na temperatura de transição, o sistema necessita de calor adicional para atingir a nova fase, e esse é o calor latente $L = T\Delta S$.

Vejamos então as transições de fase de segunda ordem.

2.3 Transições de Fase de Segunda Ordem

As transições de fase de segunda ordem são aquelas em que as primeiras derivadas dos potenciais são contínuas na transição, mas as segundas derivadas não o são. Isso leva a descontinuidades infinitas no calor específico (Figura 2.4), embora isso não aconteça com a entropia nem o volume.

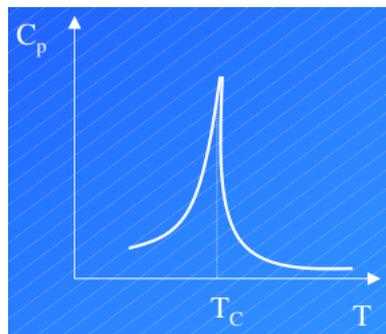
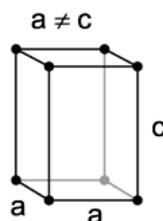


Figura 2.4: Segundas derivadas dos potenciais são descontínuas em transições de segunda ordem.[31]

Para entender como isso é possível, vamos recorrer a um “*Gedanken experiment*”⁸[29]. Imagine um sólido cristalino que, em uma determinada temperatura, esteja em uma fase com simetria tetragonal (figura 2.5), tendo, desse modo, as arestas de altura, c , diferentes das arestas da base, a .

Figura 2.5: Simetria tetragonal, $a \neq c$ [43]

⁸Experimento imaginário.

Agora, imagine que c seja apenas ligeiramente maior do que a , e que esta última se dilate mais rápido que as primeiras (Figura 2.6). Se aumentarmos a temperatura desse sólido, as arestas irão dilatar de modo que, a uma certa temperatura T_c , elas serão iguais, e se, a partir dessa temperatura, o coeficiente de dilatação delas se tornarem iguais, então, teremos o sistema em outra fase, agora com simetria cúbica.

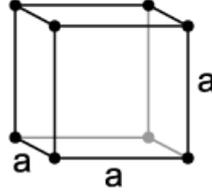


Figura 2.6: Simetria cúbica, $a = c$ [43]

Portanto, houve uma transição de simetria (e portanto de fase) descontínua, mas como os átomos que formam o sólido variaram continuamente, o volume (V), energia interna (U) e a entropia (S) também variaram continuamente.

Por fim, a energia ainda deve ser um mínimo em cada umas das fases, pois isso não depende de como uma fase muda para outra. Dessa maneira, para analisar como a energia passa de um mínimo a outro, vamos continuar com nossa analogia mecânica mas, dessa vez, teremos os coeficientes de dilatação das bolas, **A** e **B**, iguais. Novamente, em T_c , o pistão estará no topo. Agora, quando $T > T_c$, o pistão permanecerá no topo, pois os dois pistões crescerão igualmente. Por sua vez, para $T < T_c$, o sistema terá dois mínimos igualmente prováveis, e portanto o que houve em $T = T_c$, será uma bifurcação(Figura 2.7).

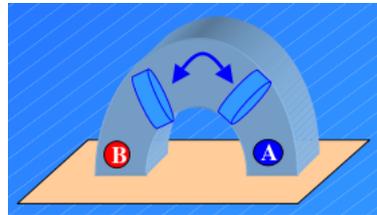


Figura 2.7: $T < T_c$ [31][30]

2.4 Transições de Fase em Cristais Líquidos

Como já adiantamos, os cristais líquidos possuem tanto transições de primeira ordem, quanto de segunda. Nos sistemas líquidos-cristalinos, as transições estão relacionadas com o parâmetro de ordem (PO) através da energia livre de Helmholtz:

$$F(T, V, N, \mathcal{S}) = U - TS_{Ent}. \quad (2.4)$$

em que U é o potencial de interação molecular, responsável pelo alinhamento das moléculas, \mathcal{S} é o parâmetro de ordem, S_{Ent} a entropia do sistema e T, V, N são temperatura, volume e número de moles, respectivamente. O potencial de interação U , foi introduzido primeiramente por Maier - Saupe, e possui a forma[34]:

$$U = -J_{i,j}P_2(\vec{n}_i \cdot \vec{n}_j) \quad (2.5)$$

em que $J_{i,j}$ é uma constante de acoplamento, \vec{n}_i e \vec{n}_j são os diretores das moléculas i e j , respectivamente. Ainda, P_2 é o segundo polinômio de Legendre. O mais importante nesse

potencial, do nosso ponto de vista, é que em $P_2(\vec{n}_i \cdot \vec{n}_j)$, está implícito uma dependência com S . Considerando que F deva ser um mínimo para o estado mais estável, temos uma disputa entre a energia térmica $TS_{Ent.}$ tentando desalinhar o sistema e a energia de interação U tentando deixá-lo alinhado. Ocorre que, quando S se torna suficientemente pequeno, o mínimo do sistema passa a ser aquele no qual o parâmetro de ordem é nulo, embora nem todas as moléculas estejam alinhadas. Desse modo, há uma variação descontínua no parâmetro de ordem, como mostra a Figura 2.8, e a transição é de primeira ordem.

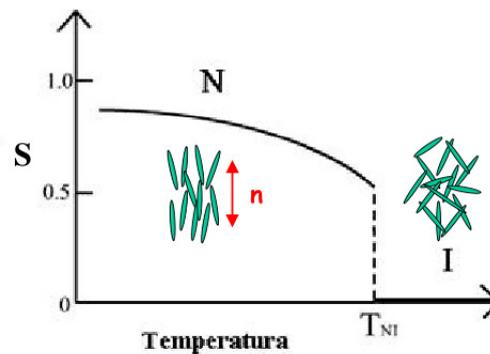


Figura 2.8: Figura esquemática da variação do parâmetro de ordem (S) em função da temperatura (T), mostrando uma transição de primeira ordem [33].

Na temperatura de uma transição Nemático (moléculas ordenadas) - Isotrópico (moléculas desordenadas), ainda acontece $S \neq 0$ e, assim, certas regiões ainda estão na fase nemática. Podemos então estabelecer uma temperatura T_c^\dagger , como a temperatura no limite da estabilidade da fase nemática ($S = 0$ na amostra inteira), assim temos o seguinte resultado para a variação de S e C_p (figura 2.9):

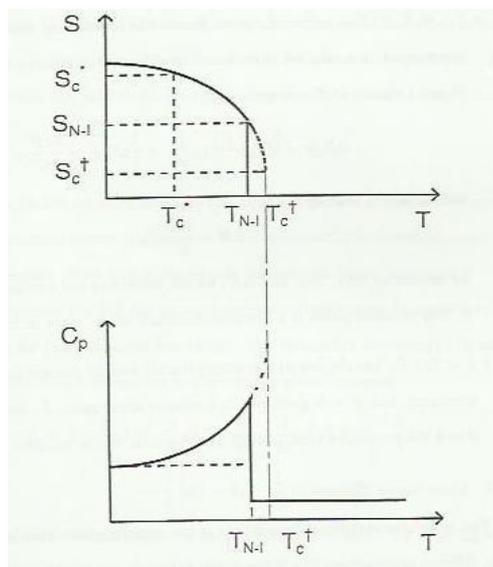


Figura 2.9: Figura esquemática mostrando o comportamento entre a variação do Parâmetro de ordem S e C_p na transição Nemático - Isotrópico em função da temperatura [34].

Vemos, portanto, que a transição Nemática - Isotrópica, é de primeira ordem.

Transições de segunda ordem são caracterizadas pela continuidade do parâmetro de ordem [33].

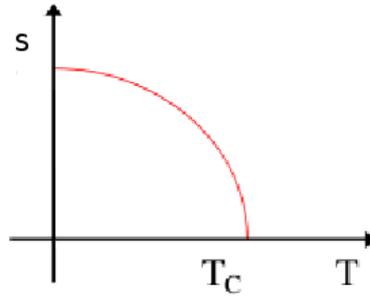


Figura 2.10: Figura esquemática da Variação do parâmetro de ordem em função da temperatura em uma transição de de segunda ordem [33].

As transições das fases Nemática Uniaxial para Nemática Biaxial, são exemplos de transições de segunda ordem nos cristais líquidos.

Apresentaremos na próxima seção (2.5) alguns diagramas de fases que temos na literatura.

2.5 Diagramas de Fases

Como vimos, um sistema muda de fase por variação de uma ou mais variáveis, por exemplo, a temperatura e a pressão. Quando conhecemos as fases do sistema para cada um desses parâmetros podemos construir um mapa (ou gráfico) dessas fases e de como elas mudam com a variação dos parâmetros. Esses mapas são chamados de diagramas de fase. Como exemplo as Figuras 2.11 (a) e (b) ilustram o diagrama $p - T$ da água.

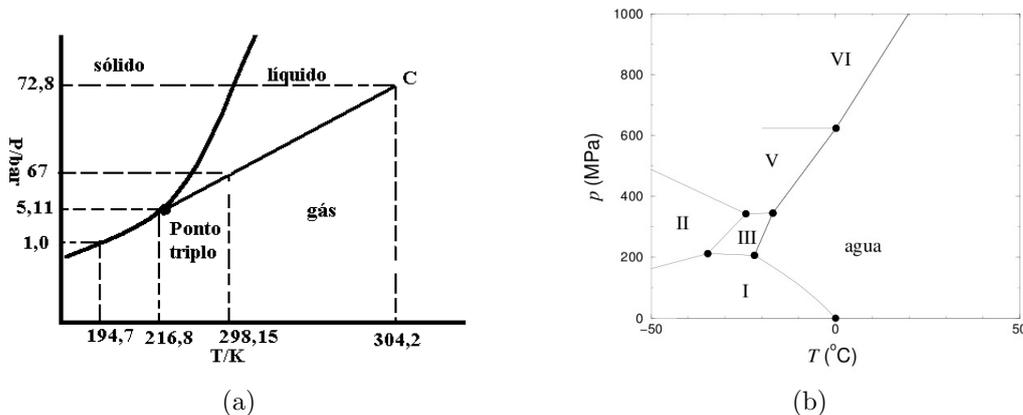


Figura 2.11: (a) Diagrama de fase da água[32]; (b) Diagrama evidenciando as diversas fases do gelo do estado sólido[32].

Quando a concentração dos componentes da substância também gera transição de fases, que é o caso dos CLL's, o diagrama seria $p - T - V$ -(concentração de cada componente). No caso de uma mistura binária, teríamos 5 parâmetros variando e no caso de mistura ternária, seriam 6. Como os gráficos com mais de três dimensões são difíceis de se construir, normalmente reduz-se os parâmetros do sistema.

Mostraremos, aqui, o procedimento de redução de parâmetros para uma mistura ternária, visto que a binária só é necessário reduzir uma componente.

Primeiramente, consideramos um processo isobárico ⁹ e isovolumétrico ¹⁰, assim reduzimos para 4 parâmetros, no caso de uma mistura ternária. O próximo passo é deixar duas componentes da mistura em função de apenas uma. Isso é conseguido através do diagrama das isotérmias parciais (Figura 2.12):

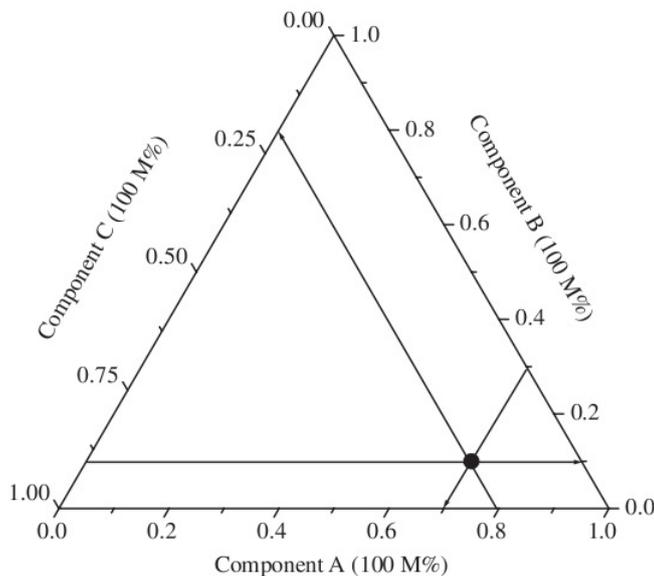


Figura 2.12: Diagrama das Isotermias parciais.[15]

Da Figura 2.12, fixando a componente B, traçamos uma reta $\bar{B}A$ até a componente A e, impondo que toda reta que saia de C intercepte $\bar{B}A$ em A, deixamos todas as componentes em função de uma, a B. Para exemplificar, consideremos que fixamos a concentração de B em 6%, agora traçamos uma reta até qualquer concentração de A, por exemplo, 27%, a concentração de C já está determinada: 67%. Portanto, fixando a concentração de B, utilizando o diagrama de isotermias parciais e considerando o processo isobárico e isovolumétrico, podemos reduzir o diagrama de fases de uma mistura ternária a dois parâmetros apenas: T-(concentração de A).

Como exemplo, apresentamos na Figura 2.13, o diagrama de fases do cristal líquido liotrópico formado pela mistura ternária, $Kl - DeOH - D_2O$, Laurato de potássio, Decanol e Água pesada, respectivamente, em que o Decanol é mantido fixo. O diagrama está em função da temperatura e concentração de Laurato de Potássio.

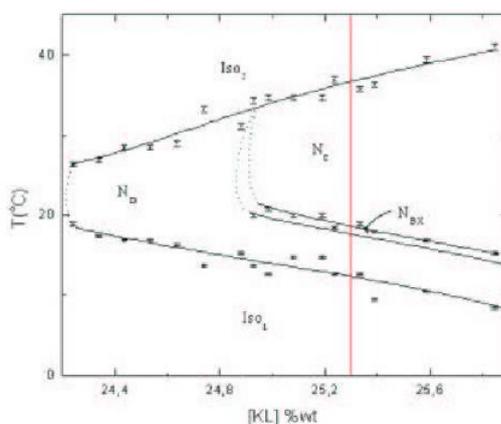


Figura 2.13: Diagrama do CLL ($KL - DeOH - D_2O$)[3]

⁹Pressão constante.

¹⁰Volume constante.

Esses diagramas são muito importantes em nossas atividades de pesquisa. Pois através delas preparamos as amostras nas fases que desejamos utilizar nas pesquisas. Lógico que pesquisadores dedicaram muito tempo para construir tais diagramas. Mas mesmo utilizando o diagrama é sempre necessário conferir se a fase está correta. Ainda mais quando trabalhamos com os liotrópicos que são muito sensíveis a variação da concentração de seus constituintes.

Assim, nos próximos capítulos, apresentaremos as técnicas de DSC e MOLP, que juntas auxiliam na detecção experimental das transições de fases em cristais líquidos. Primeiramente, será apresentada a MOLP, que nos fornece as texturas de cada fase, e como elas variam com a temperatura.

MICROSCOPIA ÓPTICA DE LUZ POLARIZADA

Neste capítulo será apresentada a Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP). Essencialmente, a MOLP explora os fenômenos ópticos advindos da interação da luz com meios anisotrópicos. Quando a luz se propaga através de um meio material, ela interage com essa matéria, e essa interação produz efeitos macroscópicos que dependem do material em questão e, assim, analisando a propagação da luz em um meio, podemos obter informações a cerca do material.

Tendo isso em vista, vamos fazer uma breve introdução à propagação da luz no vácuo e em meios dielétricos isotrópicos, e depois obteremos a equação que descreve seu comportamento em meios anisotrópicos, conhecida como equação de Fresnel.

3.1 Conceitos teóricos

A luz é uma onda eletromagnética, isto é, é uma onda formada pelas oscilações de campos elétricos e magnéticos. Isso surge do fato que, ao desacoplarmos as equações de Maxwell, nós obtemos equações de onda para os campos elétricos e magnéticos, cuja a velocidade de propagação é a da luz, e quando estudamos a propagação destas ondas no vácuo, ou na matéria, conseguimos explicar os fenômenos ópticos. Levando isso em conta, iniciaremos pelas as equações de Maxwell.

3.1.1 Equações de Maxwell

As equações de Maxwell no vácuo ¹ são:

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \tag{3.1}$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \tag{3.2}$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \tag{3.3}$$

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \tag{3.4}$$

¹Desse modo não temos correntes nem cargas no sistema

em que \vec{E} e \vec{B} são os campos elétrico e magnético, respectivamente, ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo e μ_0 a permeabilidade do vácuo.

Como vemos, são quatro equações diferenciais de primeira ordem acopladas, isto é, para encontrar \vec{E} é preciso saber quem é \vec{B} e vice-versa. É possível desacoplar essas equações simultaneamente, da seguinte forma:

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{E}) = \nabla (\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E} = \nabla \times \left(-\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \right) \quad (3.5)$$

Considerando que para uma função vetorial arbitrária, \vec{A} , temos:

$$\nabla (\nabla \cdot \vec{A}) = 0, \quad (3.6)$$

e

$$\nabla \times \left(-\frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right) = -\frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{A}), \quad (3.7)$$

e utilizando (3.4) obtemos

$$-\nabla^2 \vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{B}) = -\mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (3.8)$$

$$\nabla^2 \vec{E} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}. \quad (3.9)$$

O mesmo procedimento pode ser feito para \vec{B} :

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{B}) = \nabla (\nabla \cdot \vec{B}) - \nabla^2 \vec{B} = \nabla \times \left(\mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right) \quad (3.10)$$

Utilizando as propriedades (3.6) e (3.7) junto com a equação (3.3), obtemos:

$$-\nabla^2 \vec{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{E}) = -\mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} \quad (3.11)$$

$$\nabla^2 \vec{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2}. \quad (3.12)$$

Lembrando que a equação da onda é da forma

$$\nabla^2 f = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2}, \quad (3.13)$$

em que f é uma função escalar qualquer, vemos que cada componente dos campos elétrico e magnético satisfazem simultaneamente à equação de onda, com uma velocidade

$$v = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}},$$

que é justamente a velocidade da luz. Portanto, como já havíamos antecipado, a luz é uma onda formada pelos campos elétrico e magnético.

Vamos, agora, considerar as equações de Maxwell em meios dielétricos [38], isto é, meios onde pode haver a presença de cargas e correntes (como é o caso dos cristais líquidos). Para

isso, devemos achar a densidade de carga ρ e de corrente j . Quando a polarização do meio varia, a densidade de carga polarizada [39] é dada por:

$$\rho_{pol} = -\nabla \cdot \vec{P}. \quad (3.14)$$

Quando \vec{P} varia com o tempo, existem cargas em movimento e surge uma corrente de polarização. Cada carga oscilante contribui com uma corrente de carga q_e , multiplicada pela velocidade v . Considerando N cargas, temos uma densidade de corrente

$$\vec{j} = Nq_e\vec{v}, \quad (3.15)$$

lembrando que

$$\vec{v} = \frac{d\vec{r}}{dt}$$

então

$$\vec{j}_{pol} = Nq_e \left(\frac{d\vec{r}}{dt} \right) = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t}. \quad (3.16)$$

Levando em conta essas densidades, temos a densidade de cargas total

$$\rho = \rho_{pol} + \rho_{outra}, \quad (3.17)$$

em que ρ_{outra} é a densidade devido a outras fontes. Dessa forma, temos

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho_{pol} + \rho_{outra}}{\epsilon_0}. \quad (3.18)$$

Substituindo a equação (3.14) nesta última, obtemos

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho_{outra}}{\epsilon_0} - \frac{1}{\epsilon_0} \nabla \cdot \vec{P} \quad (3.19)$$

ou

$$\nabla \cdot (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) = \rho_{outra}. \quad (3.20)$$

Definindo o vetor deslocamento elétrico \vec{D} , como

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (3.21)$$

a equação de Maxwell (3.20) se torna

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_{outra}. \quad (3.22)$$

Calculemos agora o rotacional de \vec{B} levando em consideração a corrente de polarização. Similar à densidade de cargas total, podemos definir a densidade de correntes total como

$$\vec{j} = \vec{j}_{pol} + \vec{j}_{outra} \quad (3.23)$$

e a equação de Maxwell se torna

$$c^2 \nabla \times \vec{B} = \frac{\vec{j}_{outra}}{\epsilon_0} + \frac{\vec{j}_{pol}}{\epsilon_0} + \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}. \quad (3.24)$$

Utilizando a equação (3.16), obtemos

$$\epsilon_0 c^2 \nabla \times \vec{B} = \vec{j}_{outra} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (3.25)$$

como queríamos. Ainda há de se comentar, que quando os campos variam sinusoidalmente, é possível escrever a equação (3.25) como

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J}_{outra} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (3.26)$$

em que \vec{H} é definido da seguinte forma

$$\vec{B} = \mu \vec{H}$$

onde μ é a permeabilidade magnética do meio.

As outras duas equações de Maxwell (3.2) e (3.3) não se modificam

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t};$$

e

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0.$$

Passemos agora a obtenção da equação de Fresnel.

3.1.2 Equação de Fresnel

Quando a radiação eletromagnética se propaga em um meio, a consequência macroscópica da interação dos campos com as moléculas é a mudança na velocidade de propagação. Como vimos, no vácuo, a velocidade de propagação da luz é c , em um meio qualquer ela será

$$v = \frac{c}{n}, \quad (3.27)$$

onde n é o índice de refração do meio. Lembrando que

$$v = \frac{1}{\sqrt{\mu\epsilon}}, \quad (3.28)$$

obtemos

$$n = c\sqrt{\mu\epsilon} \quad (3.29)$$

em que μ e ϵ são a permeabilidade magnética e permissividade elétrica do meio.

Esse é o índice de refração em um meio isotrópico opticamente, isto é, em um meio cujas direções são equivalentes e, portanto, possui um único índice de refração. Para materiais que possuem diferentes índices de refração, a equação que descreve a propagação das ondas é a equação de Fresnel, que deduziremos a seguir.

Da seção anterior temos que as equações de Maxwell para meios dielétricos (equações (3.2), (3.3), (3.22) e (3.26)) na ausência de cargas externas ($\rho_{outras} = 0$) é escrita como:

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t},$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t},$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0,$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = 0.$$

Vamos considerar primeiramente um meio homogêneo e não magnético, e como raio luminoso uma onda plana monocromática ², descrita pelo seguinte conjunto de equações

$$\begin{aligned}\vec{E}(\vec{r}, t) &= \vec{E}_0 \exp \left[i \left(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} \right) \right], \\ \vec{D}(\vec{r}, t) &= \vec{D}_0 \exp \left[i \left(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} \right) \right], \\ \vec{B}(\vec{r}, t) &= \vec{B}_0 \exp \left[i \left(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} \right) \right], \\ \vec{H}(\vec{r}, t) &= \vec{H}_0 \exp \left[i \left(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} \right) \right],\end{aligned}\tag{3.30}$$

em que \vec{k} é o vetor de onda de módulo $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{v}$ (o famoso número de onda), \vec{r} é o vetor a partir da fonte da onda até o ponto de observação e ω é a frequência da onda. Substituindo nas equações de Maxwell, obtemos

$$\begin{aligned}\vec{k} \times \vec{E} &= \omega \vec{B} = \omega \mu_0 \vec{H}, \\ \vec{k} \times \vec{H} &= -\omega \vec{D}, \\ \vec{k} \cdot \vec{H} &= 0, \\ \vec{k} \cdot \vec{D} &= 0.\end{aligned}\tag{3.31}$$

Para eliminar \vec{H} e obter uma relação entre o vetor deslocamento elétrico e o campo elétrico, combinamos as duas primeiras equações de (3.31), e dessa forma, temos

$$\vec{k} \times \frac{1}{\omega \mu_0} \left(\vec{k} \times \vec{E} \right),\tag{3.32}$$

e utilizando a identidade $\vec{A} \times \left(\vec{B} \times \vec{C} \right) = \vec{B} \cdot \left(\vec{A} \cdot \vec{C} \right) - \vec{C} \cdot \left(\vec{A} \cdot \vec{B} \right)$, chegamos a

$$\vec{k}^2 \vec{E} - \vec{k} \left(\vec{k} \cdot \vec{E} \right) = \omega^2 \mu_0 \vec{D}.\tag{3.33}$$

Lembrando da equação (3.21)

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$$

podemos escrever \vec{D} em termos do tensor permissividade elétrica relativa

$$D_i = \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_{ij},\tag{3.34}$$

em que ϵ_{ij} é um tensor anti-simétrico que, quando diagonalizado, se torna

$$\epsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \epsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{bmatrix}.\tag{3.35}$$

Os componentes desse tensor representam a constante dielétrica em cada uma das direções, x , y e z . Substituindo (3.34) em (3.33), obtemos

$$k^2 E_i - (k_j E_j) k_i - \omega^2 \mu_0 \epsilon_0 \epsilon_i E_i = 0,\tag{3.36}$$

$$\left(\frac{k^2}{\omega^2 \mu_0 \epsilon_0} \right) E_i - \left(\frac{k_j}{\omega \sqrt{\mu_0 \epsilon_0}} \right) E_j \left(\frac{k_i}{\omega \sqrt{\mu_0 \epsilon_0}} \right) - \epsilon_i E_i = 0\tag{3.37}$$

²Apêndice D

e, aqui, podemos introduzir uma quantidade chamada “vetor índice de refração”, cujas componentes são dadas por:

$$N_j = \frac{k_j}{\omega\sqrt{\mu_0\epsilon_0}}, \quad (3.38)$$

e possui módulo

$$N = \frac{c}{v}.$$

Pode-se ainda escrever a equação (3.38) em forma matricial:

$$\begin{bmatrix} N^2 - N_x N_x - \epsilon_x & -N_x N_y & -N_x N_z \\ -N_y N_x & N^2 - N_y N_y - \epsilon_y & -N_y N_z \\ -N_z N_x & -N_z N_y & N^2 - N_z N_z - \epsilon_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (3.39)$$

E como vemos através da forma matricial, encontrar a solução da equação (3.38) é impor que o determinante seja nulo para a matriz (3.41). Dessa forma, calculando o determinante e reagrupando os termos semelhantes, obtemos a equação de Fresnel:

$$N^2 (\epsilon_x N_x^2 + \epsilon_y N_y^2 + \epsilon_z N_z^2) - \epsilon_x N_x^2 (\epsilon_y + \epsilon_z) - \epsilon_y N_y^2 (\epsilon_x + \epsilon_z) - \epsilon_z N_z^2 (\epsilon_x + \epsilon_y) + \epsilon_x \epsilon_y \epsilon_z = 0. \quad (3.40)$$

3.1.3 Meios birrefringentes uniaxiais

Como já dissemos, o cristal líquido é um material birrefringente³, isso significa que, quando um feixe passa pela molécula/micela de um CL, ele é dividido em dois linearmente polarizados. Quando o material é birrefringente, *uniaxial*, ele possui dois índices de refração, o ordinário $n_o = \sqrt{\epsilon_\perp}$, que é perpendicular ao eixo óptico do material, e o extraordinário $n_e = \sqrt{\epsilon_\parallel}$ que é paralelo ao eixo óptico do material. Nos cristais líquidos, este último coincide com o vetor diretor \vec{n} . No caso de $n_e > n_o$ o material é dito uniaxial positivo e, caso contrário, $n_e < n_o$, é dito negativo. A medida de birrefringência é dada por

$$\Delta n = n_e - n_o$$

Nos cristais líquidos termotrópicos, a birrefringência Δn é em torno de 0.2 [40] e, em liotrópicos, 0.002 [41].

Agora, com essas informações sobre um meio birrefringente, vamos resolver a equação de Fresnel para obter como uma onda se propaga nesse meio. Para isso vamos considerar um material birrefringente uniaxial negativo com eixo óptico ao longo do eixo x .

Como existem apenas dois índices de refração, a matriz (3.41) possui dois autovalores degenerados, pois as direções y e z possuem as mesmas constantes dielétricas. Usando esse fato, a equação de Fresnel (3.42) se reduz a

$$(N^2 - \epsilon_\perp) [\epsilon_\parallel N_x^2 + \epsilon_\perp (N_y^2 + N_z^2) - \epsilon_\parallel \epsilon_\perp] = 0, \quad (3.41)$$

e possui duas raízes

$$N^2 = \epsilon_\perp \quad (3.42)$$

e

$$\epsilon_\parallel N_x^2 + \epsilon_\perp (N_y^2 + N_z^2) - \epsilon_\parallel \epsilon_\perp = 0 \rightarrow \frac{N_x^2}{\epsilon_\perp} + \frac{N_y^2}{\epsilon_\parallel} + \frac{N_z^2}{\epsilon_\parallel} = 1. \quad (3.43)$$

³Ver subseção 1.3.2

Vemos, então, que existem duas superfícies de índice de refração num meio birrefringente. Uma esférica, equação (3.44) e outra elíptica, equação (3.45). Como o campo elétrico da onda ordinária oscila perpendicular à x , ele "sente" apenas um índice de refração, o da superfície esférica. Dessa forma para a frente de onda ordinária o meio se comporta como se fosse isotrópico.

A frente de onda extraordinária por sua vez, está sob o efeito da superfície de refração elíptica, e "sente" os dois índices de refração do meio. Assim, o índice de refração depende da direção de propagação da onda extraordinária.

Considerando que o vetor de onda \vec{k} forme um ângulo ϕ com o eixo óptico, temos

$$\begin{aligned} N_x^2 &= N^2 \cos(\phi), \\ N_y^2 + N_z^2 &= N^2 \sin(\phi). \end{aligned} \quad (3.44)$$

substituindo (3.46) em (3.43), obtemos o índice de refração efetivo para a onda extraordinária, em função do ângulo ϕ

$$\begin{aligned} \frac{1}{N^2(\phi)} &= \frac{\cos^2(\phi)}{\epsilon_{\perp}} + \frac{\sin^2(\phi)}{\epsilon_{\parallel}}, \\ N(\phi) &= \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_e^2 \cos^2(\phi) + n_o^2 \sin^2(\phi)}}, \end{aligned} \quad (3.45)$$

na qual levamos em conta o fato de que $n_o^2 = \epsilon_{\perp}$ e $n_e^2 = \epsilon_{\parallel}$.

Em resumo, temos que, em um meio birrefringente uniaxial negativo, a luz incidente passa a possuir duas frentes de ondas, uma esférica, que se comporta como se estivesse em um meio isotrópico, pois sente apenas o efeito de uma constante dielétrica, e a outra frente de onda percebe o efeito dos dois índices de refração e possui a forma de um elipsóide, tendo um índice de refração efetivo (3.48) que varia com o ângulo feito entre a onda incidente e o eixo óptico. A figura 3.1, ilustra o caso.

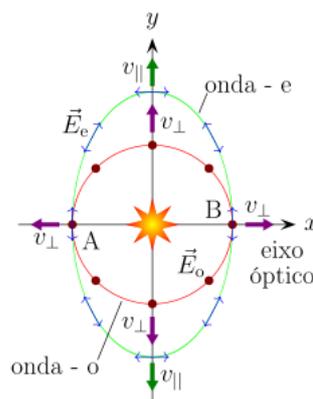


Figura 3.1: Frente de onda ordinária e extraordinária em uma material birrefringente negativo. Os pontos A e B são os pontos de intersecção das duas e o eixo que conecta os dois pontos é definido como eixo óptico [13].

Uma última análise a se fazer antes de podermos descrever sobre a técnica experimental MOLP, é sobre os três possíveis tipos de oscilação do campo elétrico da onda extraordinária:

i) O campo elétrico oscila ao longo de x . Nesse caso a onda só sentirá o efeito de ϵ_{\parallel} e portanto possuirá velocidade v_{\parallel} ;

ii) O campo elétrico oscila ao longo de y . Nesse caso a onda extraordinária irá se propagar com velocidade v_{\perp} , pois o único índice de refração que a influenciará será o ϵ_{\perp} ;

iii) O campo elétrico oscila na direção $x - y$. Nesse caso as duas constantes dielétricas influenciarão na velocidade da onda e ela se propagará com uma combinação de v_{\perp} e v_{\parallel} .

Agora que temos essas informações, podemos descrever quantitativamente o que ocorre na técnica de MOLP.

3.1.4 Técnica Experimental

Essa técnica consiste em fazer uma luz branca não polarizada através da platina do microscópio, através de um polarizador linear (um prisma de quartzo Nicol). Após isso ela passa pela amostra de cristal líquido e depois por um analisador ⁴ este é um segundo prisma localizado perto da ocular dentro do tubo do microscópio. O analisador é girado tal que fique perpendicular ao polarizador, e devido a propriedade de birrefringência do CL é possível observar as texturas. A intensidade de luz que passa por esse sistema é, então, captada por uma câmera *CCD*⁵. Dessa forma, a observação experimental que se realiza é da parcela de intensidade da luz incidente no sistema.

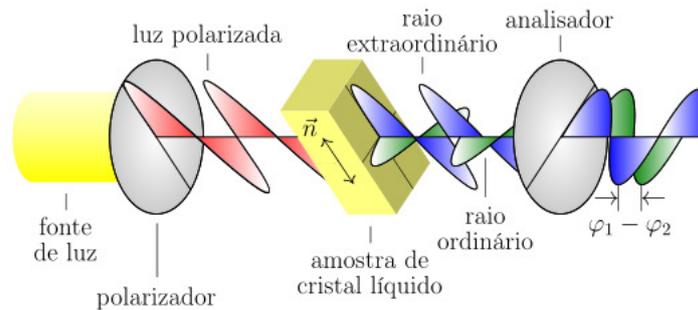


Figura 3.2: Esquema do sistema pelo qual a luz branca passa por dois polarizadores cruzados e uma amostra de cristal líquido de espessura d [13].

Vamos considerar que a nossa amostra de cristal líquido possui uma espessura d e que o diretor pode estar orientado em qualquer direção. Sendo A a amplitude da luz incidente, após passar pelo primeiro polarizador, ela irá apresentar uma intensidade

$$I_0 = A^2$$

Ao passar pela amostra, a onda se dividirá em dois feixes ⁶, o ordinário e o extraordinário, com polarizações mutuamente perpendiculares. Esses feixes irão possuir intensidades

$$\begin{aligned} A \sin(\beta) \\ A \cos(\beta) \end{aligned} \quad (3.46)$$

respectivamente, em que β é o ângulo formado entre a projeção do vetor diretor no plano do polarizador e a direção de polarização do feixe incidente.

⁴Constituído por um segundo polarizador.

⁵*Charge-Coupled Device*, é uma camera digital para captação das imagens.

⁶Na realidade, a onda não chega a ser dividida em dois feixes como nos sólidos birrefringentes, mas sim uma diferença de fase é criada devido aos dois índices de refração. Vamos imaginar que o feixe é dividido apenas pelo aspecto didático.

Como os índices de refração que influenciam os dois feixes são diferentes, eles levarão diferentes tempos, t_o e t_e , para atravessar a amostra ⁷. Assim, as velocidades de propagação para os feixes ordinário e extraordinário serão

$$\begin{aligned} t_o &= \frac{d}{v_o} = \frac{c}{v_o} \frac{d}{c} = \frac{2\pi}{\omega\lambda_0} n_o d, \\ t_e &= \frac{d}{v_e} = \frac{c}{v_e} \frac{d}{c} = \frac{2\pi}{\omega\lambda_0} N(\phi) d, \end{aligned} \quad (3.47)$$

respectivamente, em que utilizamos o fato de que

$$n_i = \frac{c}{v_i} \quad , \quad c = \frac{\omega\lambda_0}{2\pi}$$

e, como vimos na subseção 3.1.2, n_o e $N(\phi)$ são os índices de refração ordinário e o extraordinário, sendo que o último depende do ângulo ϕ entre o vetor de onda \vec{k} e eixo óptico. Dessa forma, a oscilação do campo elétrico da onda, após esta passar pela amostra, será

$$\begin{aligned} a &= A \sin(\beta) \cos[\omega(t - t_o)] = A \sin(\beta) \cos\left[\omega t - \frac{2\pi}{\lambda_0} n_o d\right], \\ b &= A \cos(\beta) \cos[\omega(t - t_e)] = A \cos(\beta) \cos\left[\omega t - \frac{2\pi}{\lambda_0} N(\phi) d\right]. \end{aligned} \quad (3.48)$$

Agora, a luz passará pelo analisador (lembrando que ele é orientado perpendicular ao polarizador, isto é, de um ângulo $\frac{\pi}{2}$), assim as amplitudes do campo devem se tornar

$$\begin{aligned} a' &= A \sin(\beta) \sin\left(\beta + \frac{\pi}{2}\right) \cos\left[\omega t - \frac{2\pi}{\lambda_0} n_o d\right] = A \sin(\beta) \cos(\beta) \cos\left[\omega t - \frac{2\pi}{\lambda_0} n_o d\right], \\ b' &= A \cos(\beta) \cos\left(\beta + \frac{\pi}{2}\right) \cos\left[\omega t - \frac{2\pi}{\lambda_0} N(\phi) d\right] = -A \sin(\beta) \cos(\beta) \cos\left[\omega t - \frac{2\pi}{\lambda_0} N(\phi) d\right]. \end{aligned} \quad (3.49)$$

Renomeando

$$A_1 = A \sin(\beta) \cos(\beta) \quad , \quad \varphi_1 = -\frac{2\pi}{\lambda_0} n_o d,$$

e

$$A_2 = -A \sin(\beta) \cos(\beta) \quad , \quad \varphi_2 = -\frac{2\pi}{\lambda_0} N(\phi) d.$$

como podemos ver na figura 3.2, a onda resultante oscilará na direção do analisador, e terá uma amplitude \tilde{A} combinada de A_1 e A_2 . Para calcular a intensidade dessa onda (que é o nosso objetivo desde o início), lembrando que duas ondas do tipo

$$\begin{aligned} &A_1 \cos(\omega t + \varphi_1), \\ &A_2 \cos(\omega t + \varphi_2), \end{aligned} \quad (3.50)$$

se combinam de maneira a formar uma onda com amplitude da seguinte forma

$$\tilde{A}^2 = A_1^2 + A_2^2 + 2A_1 A_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) \quad (3.51)$$

Dessa maneira, encontramos a intensidade de luz ao passar por uma amostra de cristal líquido entre polarizadores cruzados:

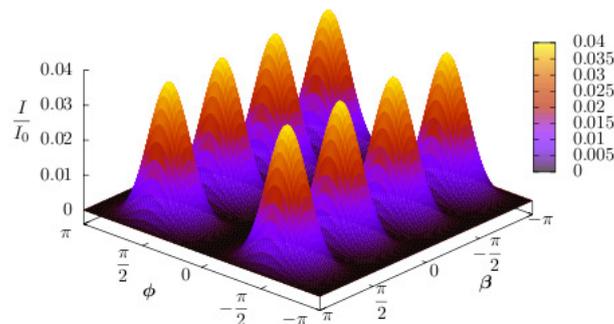
$$I = I_0 \sin^2(2\beta) \sin^2 \left[\frac{\pi d}{\lambda_0} (N(\phi) - n_o) \right], \quad (3.52)$$

⁷Disso decorre a diferença de fase.

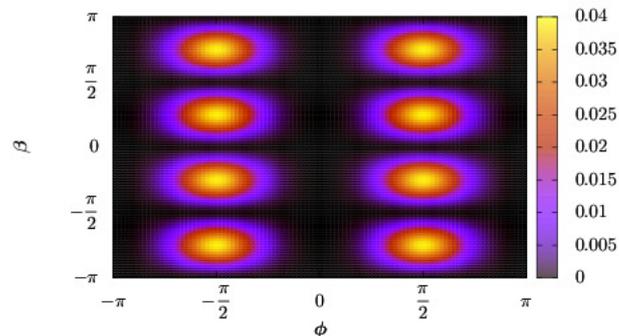
substituindo a expressão para $N(\phi)$ encontrada na seção 3.1.3, temos

$$I = I_0 \sin^2(2\beta) \sin^2 \left[\frac{\pi d}{\lambda_0} \left(\frac{n_o n_e}{\sqrt{n_e^2 \cos^2(\phi) + n_o^2 \sin^2(\phi)}} - n_o \right) \right]. \quad (3.53)$$

Vamos, agora, analisar essa expressão (Equação 3.53), vamos, para isso, observar os gráficos da Figura 3.3⁸, que consistem da variação de $\frac{I}{I_0}$, em relação aos ângulos ϕ e β . Primeiramente vemos que há uma dependência com o comprimento de onda, isso significa que, de acordo com a luz incidente, a imagem captada pela CCD será colorida. Outro ponto a se notar é o fato de que, quando $\phi = 0$, temos $I = 0$, isto é, temos uma região escura na imagem. Esse caso ocorre quando o diretor está paralelo ao eixo z . Isso ocorre também, quando o diretor está paralelo ou perpendicular ao eixo de polarização do polarizador pois, nesses casos, temos $\beta = 0$ e $\beta = \frac{\pi}{2}$, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 3.3: (a) Gráfico de $\frac{I}{I_0}$ versus ϕ e β ; (b) Representação 2D do mesmo gráfico.

Portanto, as fases nemáticas possuem regiões claras e outras escuras, dependendo de como os polarizadores cruzados estão com relação à amostra. A fase isotrópica, por sua vez, possui uma textura totalmente escura devido a não apresentar birrefringência ($n_o = n_e$). Na Figura 3.4 apresentamos uma textura denominada *Schlieren* captada por uma camera CCD na técnica de MOLP, onde a amostra é um cristal líquido liotrópico.

⁸Consultar Apêndice E.

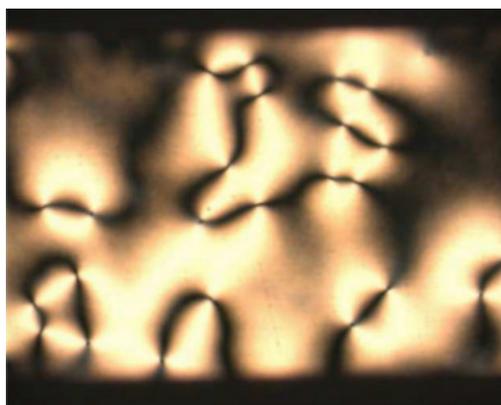


Figura 3.4: Textura *Schlieren* do cristal líquido liotrópico ($Kl - DeOH - D_2O$) em uma fase nemática.[13].

3.2 Experimento e Resultados

Apresentaremos nesta seção detalhadamente como foi realizado o experimento via MOLP e os resultados obtidos utilizando para uma amostra de CLL, a mistura ternária do sal KL, Laurato de Potássio, o álcool DeOH, Decanol, e água, bem como para o CLT análogo ao E7 comercial da *Merck*.

3.2.1 Experimento

O experimento consiste em analisar uma amostra através de um microscópio óptico (Leica DM 2500P) com polarizadores cruzados, registrar as fotos com uma camera digital CCD (Leica HCS302) e armazenar em um computador. Com a ajuda de um *hotstage* (INSTECH modelo HS1-i)⁹, é possível variar a temperatura na amostra e obter as texturas de acordo com a temperatura.

Como o diretor varia com as fases, é possível identificar as diversas fases do cristal líquido. Um esquema da montagem experimental é dada na figura (3.5):

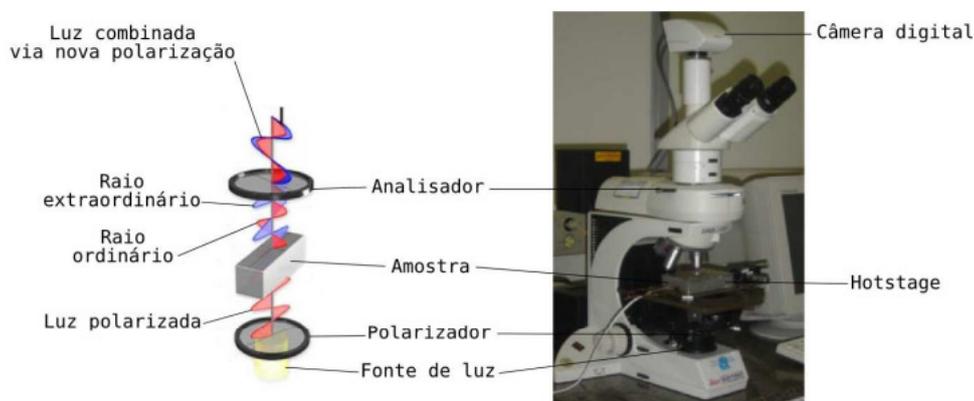


Figura 3.5: Montagem experimental da MOLP[6]

Para a análise, a amostra é colocada em um capilar cuja espessura varia geralmente entre $50\mu m$ a $400\mu m$, (Figura 3.6 (a)) e vedada com parafilme e por cima colocada uma camada

⁹Dispositivo que permite aquecer a amostra de forma controlada, com precisão de $0,1^\circ C$

de esmalte de unha (Figura 3.6 (b)), de modo a não haver perda de água por evaporação. A variação de temperatura pode ser feita de grau em grau (ou de meio em meio grau), com a espera de alguns minutos em cada mudança para que o sistema entre em equilíbrio térmico.

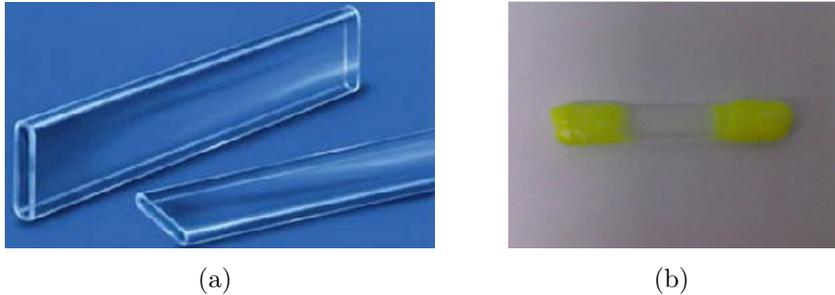


Figura 3.6: (a) Capilar de $400\mu m$; (b) Capilar de $400\mu m$ preenchido com E7 e vedado com parafilme e uma camada de esmalte.

É sempre interessante realizar o registro das imagens tanto na subida da temperatura, quanto ao oposto, para confirmar os pontos de transição em relação a temperatura.

Vejamos então os resultados obtidos.

3.2.2 Resultados Experimentais

Para os nossas medidas, utilizamos um Cristal Líquido Liotrópico¹⁰, formado por Laurato de Potássio (*KL*), Decanol (*DeOH*) e água (*H₂O*), a amostra 1, cuja concentração dos componentes, estão na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Concentração em massa dos componentes da amostra 1

<i>DeOH</i>	5,91%
<i>KL</i>	26,57%
<i>H₂O</i>	67,51%

A amostra foi colocada em um capilar de $200\mu m$ e vedada com *parafilme* e esmalte. Em seguida, colocamos no microscópio e, com banho térmico, a temperatura foi abaixada até $4^{\circ}C$ e depois, com o *hotstage*, ela foi sendo aumentada de grau a grau. Em cada grau, esperávamos, em média, 5 minutos, para que o sistema entrasse em equilíbrio térmico.

Os resultados obtidos para a amostra 1, são mostrados nas figuras 3.7 e 3.8.

¹⁰Consultar subseção 1.6.2

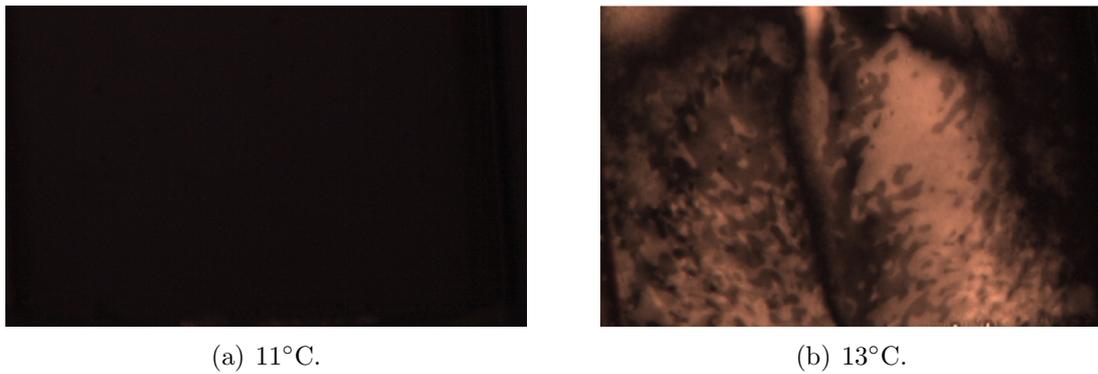


Figura 3.7: Amostra 1 em capilar de $200\mu m$, com aumento de 50x

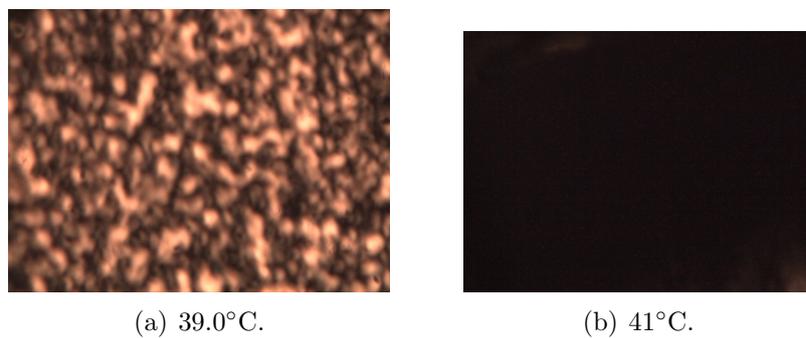


Figura 3.8: Amostra 1 em capilar de $200\mu m$, com aumento de 50x

Podemos observar que, por volta de $13^\circ C$, houve mudança na textura da amostra, passando de totalmente escura (Fig. 3.7a) para obter regiões claras (Fig. 3.7b). A textura muda novamente, em torno de 40° , dessa vez passando de regiões claras (Fig. 3.8a) para o escuro total (Fig. 3.8b).

Como amostra 2, utilizamos o cristal líquido termotrópico análogo ao E7 comercial¹¹, com as concentrações da tabela 3.2.

Tabela 3.2: Concentração em massa dos componentes da amostra 2

5CB	51%
7CB	25%
5CT	8%
8OCB	16%

A amostra foi colocada em um capilar de $400\mu m$, e vedada com parafilme e uma camada de esmalte. Em seguida foi colocada no microscópio e ajustou-se o *hotstage* para que a temperatura variasse a $1^\circ C/min$, desde a temperatura ambiente, em torno de 29° , até $80^\circ C$. Com o auxílio de um termopar a temperatura foi aferida na amostra, de modo a ter mais precisão na medida, e evitar o tempo de espera para que o sistema amostra+*hotstage* entre em equilíbrio.

E os resultados obtidos estão apresentados nas figuras 3.9 (a) e (b) e 3.10 (a) e (b) na sequência das transições .

¹¹Ver subseção 1.6.1

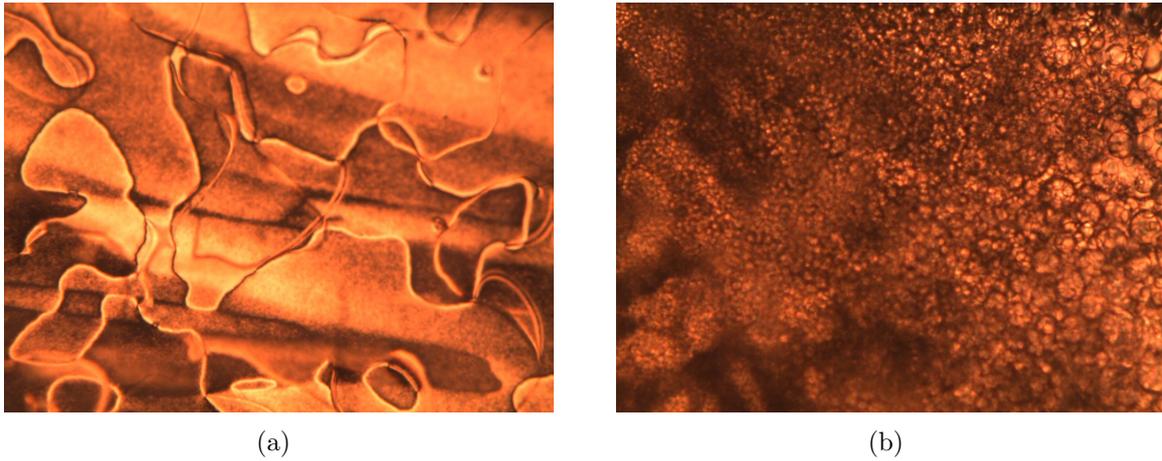


Figura 3.9: (a) Desde 29°C até $55,0^{\circ}\text{C}$; (b) $56,2^{\circ}\text{C}$.

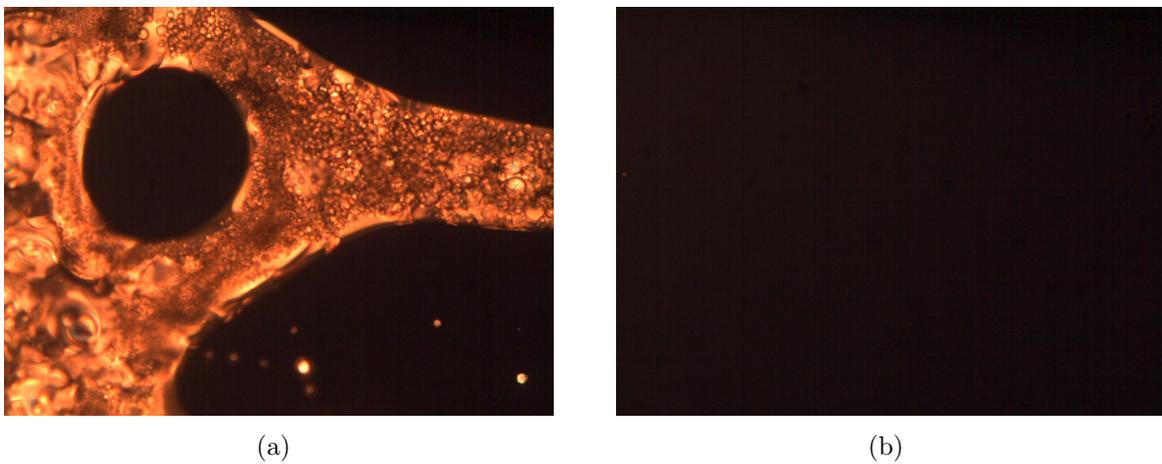


Figura 3.10: (a) $56,9^{\circ}\text{C}$; (b) $57,5^{\circ}\text{C}$.

De 29°C até $56,0^{\circ}$ a amostra apresentou a textura mostrada na Figura 3.9 (a). Em torno de $56,2^{\circ}$ a textura começou a mudar, como podemos perceber pela Figura 3.9 (b). A textura continuou variando, de forma que regiões escuras apareceram e se tornaram maiores (Fig.3.10 (a)) até que em $57,5^{\circ}\text{C}$, ficou totalmente escura, como vemos na Figura 3.10 (b).

Assim, no próximo capítulo vamos apresentar a técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura, e os resultados obtidos para as mesmas amostras referente as transições de fase.

CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

A Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) ¹ é uma técnica calorimétrica, onde mede-se a energia liberada ou absorvida por um material durante a transição de fase. A DSC permite obter a temperatura de transição de fase da amostra, o calor envolvido e o tipo da transição, o calor específico em função da temperatura, entre outras informações que podem ser obtidas a partir dessas. Neste capítulo serão desenvolvidos os conceitos teóricos necessários para o entendimento da técnica, assim como sua descrição experimental e análise de resultados, para as mesmas amostras utilizadas na MOLP.

4.1 Conceitos de Termodinâmica

O que queremos nessa seção é encontrar quantidades termodinâmicas que sejam características de cada material, e que dependam do fluxo de calor e da temperatura. De início, encontremos a expressão para o fluxo de calor. Ela vem da primeira lei da termodinâmica:

Todo sistema termodinâmico em um estado de equilíbrio, possui uma variável de estado chamada energia interna U , cuja variação dU é dada por:

$$dU = dQ - dW, \quad (4.1)$$

em que dQ é a variação do calor absorvido ou fornecido pelo sistema e dW é a variação do trabalho realizado pelo, ou sobre, o sistema. No caso de uma variação finita temos:

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W. \quad (4.2)$$

O fato de a energia interna ser uma variável de estado significa dizer que, se evoluirmos um sistema de um estado inicial de equilíbrio ϵ_i a um estado final de equilíbrio ϵ_f , obteremos uma determinada variação de energia interna, ΔU . Agora, se fizermos o sistema evoluir de outra forma de ϵ_i a ϵ_f , a ΔU será a mesma, isto é, a energia interna depende apenas dos estados iniciais e finais do sistema.

A primeira lei nos permite definir o fluxo de calor:

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W. \quad (4.3)$$

¹Sigla do inglês, Differential Scanning Calorimetry

Aqui, devemos tomar cuidado porque a energia interna é função de estado, mas o trabalho e o calor não são, pois essas quantidades estão intrinsicamente ligados ao processo ao qual o sistema evolui de um estado ao outro. Tendo a primeira lei em mãos, já podemos definir um coeficiente extremamente importante, a capacidade calorífica do sistema. A capacidade calorífica do sistema, é a razão com que o calor é absorvido pelo sistema em função de sua temperatura:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} \quad (4.4)$$

A absorção de calor por um sistema depende de como ele é composto, tipo de molécula, arranjos dessas, etc., dessa forma cada sistema absorve calor de uma maneira específica e assim podemos caracterizar um material pela sua capacidade calorífica. Veremos adiante que a capacidade calorífica será de muita utilidade para nós. Como o calor envolvido no sistema depende do processo, a capacidade calorífica também depende do processo, podendo ser à pressão constante, C_p , ou à volume constante, C_v .

Vamos, agora, analisar um processo a pressão constante e ver como o fluxo de calor, a energia interna e o trabalho se comportam. Como a pressão é constante, temos que o trabalho desde um volume inicial V_i até uma volume final V_f é

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = p(V_f - V_i) = p\Delta V, \quad (4.5)$$

portanto, se o trabalho realizado for infinitesimal, teremos $\delta W = p\delta V$, e o fluxo de calor será dado por

$$\delta Q_p = dU + p\delta V = dU + d(pV) = d(U + pV). \quad (4.6)$$

Definindo a quantidade

$$H = U + pV$$

como a entalpia (H) da sistema², temos

$$\delta Q_p = dH. \quad (4.7)$$

Portanto,

$$Q_p = \Delta H = H_f - H_i \quad (4.8)$$

assim, podemos escrever a capacidade calorífica à pressão constante em termo da entalpia (H):

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta H}{\Delta T} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (4.9)$$

Logo, de posse da capacidade calorífica em função da temperatura, podemos obter a variação da entalpia

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p(T) dT. \quad (4.10)$$

Quando essa variação é positiva, o processo é dito endotérmico, ou seja, houve absorção de calor pelo sistema durante o processo. Quando a variação é negativa, o processo é exotérmico, implicando que o sistema liberou calor para o meio.

Até agora, utilizamos apenas a primeira lei da termodinâmica e vimos que, quando um sistema absorve ou perde calor, há um trabalho feito pelo, ou sobre, o sistema, e uma variação na energia interna dele.

²Apêndice B

Contudo, não é apenas isso que ocorre. Parte do calor absorvido/cedido é gasto para desordenar/ordenar o sistema. Se lembrarmos que os sistemas dos quais estamos falando referem-se a matéria (gases, fluidos ou sólidos), devemos levar em conta que eles são compostos por moléculas arranjadas de alguma forma e, quando fazemos ele evoluir de um estado para outro, essas moléculas ficam em um arranjo diferente mais ou menos organizado que o anterior, e a medida de ordem é dada pela entropia $S(U, V, N)$ do sistema.

Quando introduzimos a entropia no sistema, entra a segunda lei da termodinâmica ³:

“A Entropia total de um sistema isolado tende a aumentar até atingir seu valor máximo no equilíbrio”

A entropia também é uma função de estado e, portanto, não depende do processo intermediários que ocorrem nos sistemas, apenas de seus estados inicial e final.

Em um processo reversível, transição de fase por exemplo, onde o sistema passa do estado ϵ_i para um estado ϵ_f , a expressão para a entropia é:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (4.11)$$

ou

$$S_{\epsilon_f} - S_{\epsilon_i} = \Delta S = \int_{\epsilon_i}^{\epsilon_f} \frac{dQ}{T}. \quad (4.12)$$

Lembremos nesse momento da energia livre de Gibbs

$$G = U + PV - TS \rightarrow G = H - TS$$

e sua variação

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.13)$$

na transição,⁴

$$\Delta G = 0 \rightarrow \Delta H = T_c\Delta S. \quad (4.14)$$

Portanto, quando o sistema libera calor na transição, temos uma variação negativa da entropia, o que significa que o sistema ficou mais ordenado. No processo contrário, o endotérmico, a variação da entalpia e, consequentemente da entropia, é positiva, e temos um estado final mais desordenado que o inicial.

4.2 Princípios da Técnica de DSC

A DSC mede o calor envolvido em uma transição, através do fluxo de calor entre a amostra em função da temperatura em que elas se encontram. Para um melhor entendimento da técnica, vamos descrever o calorímetro utilizado. O calorímetro consiste de um porta amostra contendo uma amostra de referência da qual conhece-se as propriedades (no nosso caso será o próprio porta-amostra vazio, ou seja, o ar) e outra com o material em análise, que será chamada apenas de amostra. Os porta-amostras são, em geral, de alumínio e suportam altas temperaturas. Em cada porta-amostra existe uma resistência que gera calor e um sensor de temperatura, como ilustrado na Figura 4.1. Aplicam-se correntes nos dois porta-amostras de modo que a temperatura deles aumentem com uma certa taxa (rampa de aquecimento).

³Historicamente foi o contrário, primeiro a segunda lei foi postulada em termos de trabalho de máquinas térmicas e só depois é que o conceito de entropia foi criado

⁴Seção 2.1

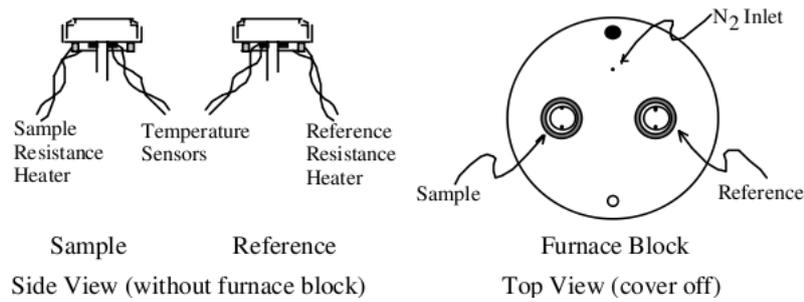


Figura 4.1: Visão superior e lateral dos porta-amostras do DSC, o último dentro do forno.[35]

Dessa maneira, a diferença entre as temperaturas da amostra (T_a) e da amostra de referência (T_R), $\Delta T = T_A - T_R$, se mantém constante, exceto na transição de fase.

Na transição, a temperatura da amostra não varia, enquanto que a temperatura da referência continua aumentando. Assim a diferença entre as temperaturas varia, e o DSC registra essa variação sobre uma linha de base que depende do material que está sendo analisado.

Quando a transição de fase acaba, o fluxo de calor entre amostra e referência estabelece o equilíbrio novamente e ΔT volta a ser constante.

O valor do pico da temperatura é convertido, através de calibração, em uma diferença de potência ΔP . O gráfico fornecido pela DSC, é de ΔP versus velocidade de aquecimento $\frac{\Delta T}{t}$ (Figura 4.2).

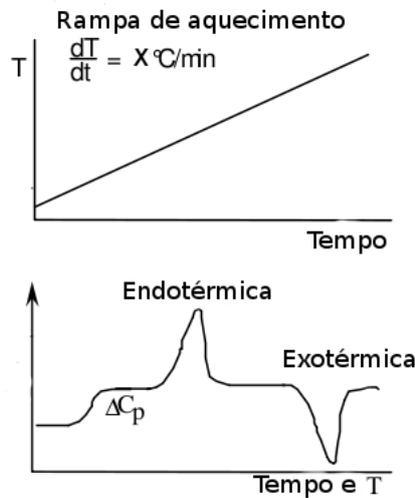


Figura 4.2: Esboço de uma curva fornecida pela DSC, com rampa de aquecimento explicitada [35].

Recordando que a variação de calor por tempo é a variação da potência

$$\Delta P = \frac{\Delta Q}{\Delta t}, \quad (4.15)$$

e se multiplicarmos pelo inverso da velocidade de aquecimento, definida por $v_a = \frac{\Delta T}{\Delta t}$, temos

$$\Delta P \cdot \frac{1}{v_a} = \frac{\Delta Q}{\Delta t} \cdot \frac{\Delta t}{\Delta T}.$$

Utilizando (4.4), obtemos

$$C_p = \frac{\Delta P}{v_a} \quad (4.16)$$

e, por fim, fazendo uso de (4.10), obtemos

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\Delta P}{v_a} dT \quad (4.17)$$

em que T_i e T_f são as temperaturas de início de término da transição, respectivamente.

4.3 Procedimento Experimental

Inicialmente, coloca-se de 8 a 20 miligramas de amostra no porta-amostra, e eleva-se a temperatura até um valor onde espera-se que todas as transições tenham ocorrido. Neste trabalho fomos até a fase isotrópica, a $T \simeq 60^\circ\text{C}$. Quando necessário, é possível diminuir a temperatura com o auxílio de nitrogênio líquido.

O calorímetro utilizado foi um DSC - 50, da Shimadzu Corporation, (Figura 4.3 (a)) pertencente ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá. Em destaque o porta amostras colocado dentro do forno (Figura 4.3 (b)). As medidas foram feitas em colaboração com o químico Antonio Ernesto Frimmel.

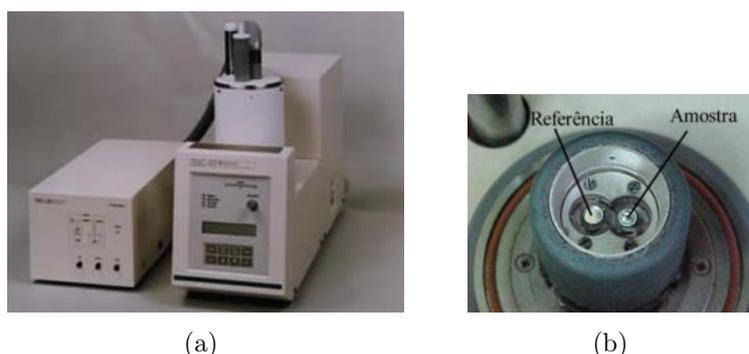


Figura 4.3: (a) Foto do equipamento de DSC do laboratório de Pesquisas do DQI/UEM; (b) Foto do forno com o porta amostras no seu interior

O DSC-50 permite trabalhar na faixa de -150°C a 300°C . A rampa de aquecimento pode ser ajustada de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ até $50^\circ\text{C}/\text{min}$. O material referência é o alumínio, do qual são feitos os porta-amostras.

4.4 Resultados e Discussões

Nesta seção analisamos via DSC-50 somente a amostra 1 referente ao cristal líquido líquido isotrópico. A amostra 2 não foi analisada por ter sido adquirida recentemente, e foi possível somente realizar a MOLP que é uma técnica que temos disponível em nosso próprio laboratório. A técnica de DSC depende de outros fatores como reserva do equipamento, acompanhamento do técnico para realizar as medidas. Embora tenhamos outro equipamento na Universidade que fica na Concap⁵, necessitamos de porta-amostra adequado para tal medida, e este DSC não disponibiliza de um porta amostra em que não haja perda de massa,

⁵Central de Apoio À Pesquisa.

o que no nosso caso por ser líquido altera totalmente os resultados. Mas, contornamos esta situação utilizando os resultados apresentados por *Viciosa e co-autores*[36], do mesmo CLT da qual realizamos a MOLP.

Os resultados por eles apresentados vêm enriquecer este trabalho, visto que é bem detalhado para misturas nemáticas obtidas por variação nas concentrações dos componentes do cristal líquido e comparados com o E7 comercial da *Merck*.

Assim, primeiramente, vamos apresentar o DSC da amostra de CLL apresentada na seção 1.6.2, que chamamos de amostra 1. As concentrações utilizadas estão na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Concentrações dos componentes da amostra 1

<i>DeOH</i>	5,91%
<i>KL</i>	26,57%
<i>H₂O</i>	67,51%

e o resultado obtido foi o gráfico apresentado na Figura 4.4.

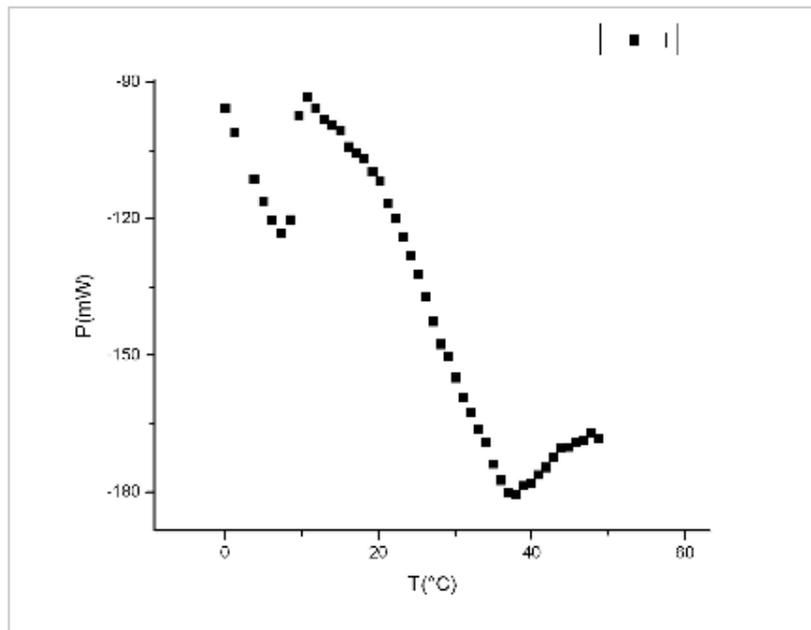


Figura 4.4: Curva do DSC obtida para a amostra 1 - CLL.

Podemos observar os picos em torno de 13°C e 39°C, indicando transições de primeira ordem. Nessa curva, o pico para cima representa o processo exotérmico, isto é, a liberação de calor, e o para baixo o processo endotérmico. Temos então, que, no primeiro pico de transição a variação da entalpia é negativa e, portanto, utilizando 4.14, temos:

$$\Delta H < 0 \longrightarrow \Delta S < 0 .$$

A primeira transição é de uma fase mais desordenada para uma mais ordenada (entropia menor). Por sua vez, na a segunda transição a variação da entalpia é positiva e temos:

$$\Delta H > 0 \longrightarrow \Delta S > 0$$

isto é, o sistema transitou de uma fase ordenada para uma mais desordenada.

Agora, vamos apresentar os resultados obtidos por *Viciosa et al.* O que eles fizeram foram variar as concentrações dos quatro cristais líquidos que formam o CLT conhecido pelo nome comercial de E7⁶, e compararam suas medidas de DSC com o do E7 comercial fabricado pela *Merck*. A tabela 4.2 mostra as proporções em massa das três misturas que eles fizeram, bem como a mistura comercial (E7).

Tabela 4.2: Tabela das concentrações das misturas nemáticas e do E7 [36].

	Mistura 1	Mistura 2	Mistura 3	E7 comercial
5CB	54 %	23%	25%	51%
7 CB	23%	24%	52%	25%
5CT	8%	27%	8%	8%
8OCB	15%	28%	15%	16%

A Figura 4.4 mostra os resultados do DSC de cada componente do E7.

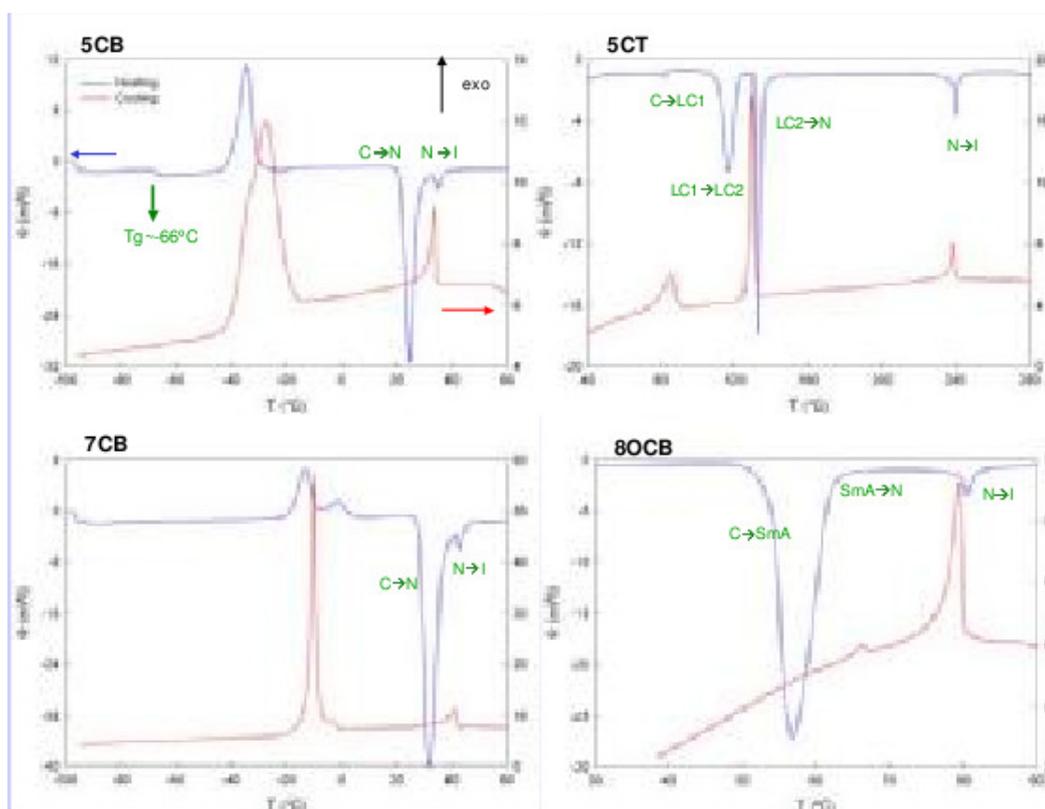


Figura 4.5: O DSC de cada componente do CLT E7[36].

A velocidade de aquecimento foi de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, e a temperatura foi variada desde -100°C a 100°C e eles utilizaram 20mg de amostra.

As curvas mostram as transições N - Iso de todos os componentes, além da transição da fase esméctica para a nemática no 8OCB. Também aparecem duas fases novas, LC1 e LC2, no 5CT. É possível ainda, detectar a temperatura de transição vítrea, $T_g = -66^{\circ}\text{C}$, do 5CB, esta sendo uma transição de segunda ordem. Portanto, como já adiantamos, todos os componentes do E7 apresentam propriedades de mesofases líquido-cristalinas, dentro de um intervalo de temperatura. As temperaturas das transições N - Iso e vítrea, para cada uma das componentes estão reunidas na tabela 4.3.

⁶Ver subseção 1.6.1

Tabela 4.3: Temperaturas de Transição dos componentes do E7 [36]

Amostra	$T_g^{\circ}C$	$T_{N-Iso}^{\circ}C$
5CB	-66,0	34,8
7CB	-	42,0
5CT	-	238,7
8OCB	-	80,4

Vamos analisar agora os resultados para as diferentes misturas nemáticas e para o E7. As temperaturas obtidas para a transição vítrea e N - Iso, estão na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Temperaturas de Transição das misturas e do E7 comercial [36]

Amostra	$T_g^{\circ}C$	$T_{N \rightarrow Iso}^{\circ}C$
Mistura 1	-63,4	56,2
Mistura 2	-60,0	36,8
Mistura 3	-63,1	57,9
E7	-62,9	57,7

Assim, na Figura 4.5 apresentamos os resultados dos termogramas obtidos por Viciosa e Co-autores[36] para os dados da tabela 4.4.

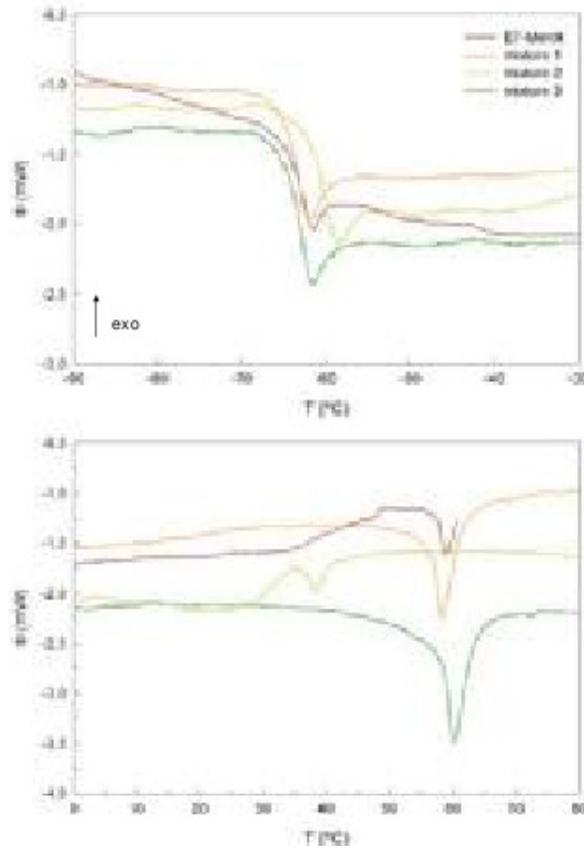


Figura 4.6: Termogramas das três misturas e do E7 comercial.

Observamos, portanto, que as temperaturas da transição N - Iso, das misturas 1 e 3 não diferem muito das do E7. Por outro lado, a mistura 2 apresenta uma temperatura de

transição significativamente diferente. Isso mostra que ,quando a concentração dos componentes 8OCB e 5CT juntas, não ultrapassam 25% da concentração total da mistura, a temperatura de transição N - Iso sofre variações negligenciáveis. Por outro lado, quando a variação é maior que isso, que é o caso da mistura 2, as diferenças em $T_{N \rightarrow Iso}$, são significativas. Isso demonstra que, quando o 5CB e o 7CB, perfazem 75% da mistura, a temperatura da transição Nemático - Isotrópico, é determinada por esses componentes.

ANÁLISE DE RESULTADOS

Nos capítulos 3 e 4, obtemos medidas acerca das transições de fase em duas amostras, um cristal líquido liotrópico, amostra 1, e um cristal líquido termotrópico, amostra 2. Primeiramente obtemos as texturas dessas duas amostras com a variação da temperatura, através da MOLP. Depois obtemos as temperaturas de transições de fase com a DSC e a informação de que tipo de transição ocorreu, se de primeira ou segunda ordem.

Para a amostra 1, obtemos uma mudança de textura, de um meio isotrópico opticamente para um birrefringente próximo a 13°C, e um pico exotérmico por volta dessa temperatura também, indicando uma transição desordem-ordem. Depois houve uma segunda variação de textura por volta de 40°C, dessa vez de um meio birrefringente para um isotrópico. E, novamente, no DSC, obtemos um pico, desta vez endotérmico, em torno da mesma temperatura, indicando uma transição ordem-desordem. A Figura 5.1 mostra uma comparação entre as duas técnicas.

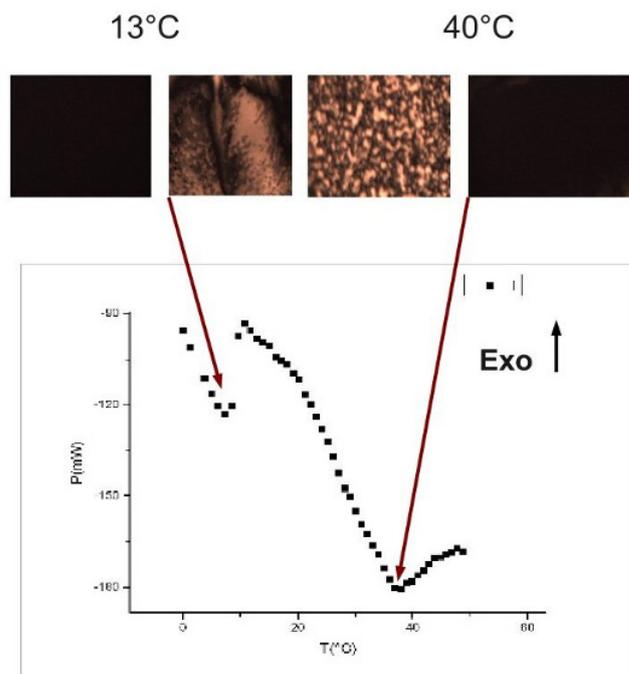


Figura 5.1: Comparação entre os resultados do DSC e do MOLP para a amostra 1 - uma mistura ternária formada por: KL, DeOH, e água.

Com o auxílio do diagrama de fases para o cristal líquido liotrópico da amostra 1 (Fig. 5.2), vemos que as duas transições detectadas são as Iso-N e N-Iso, respectivamente.

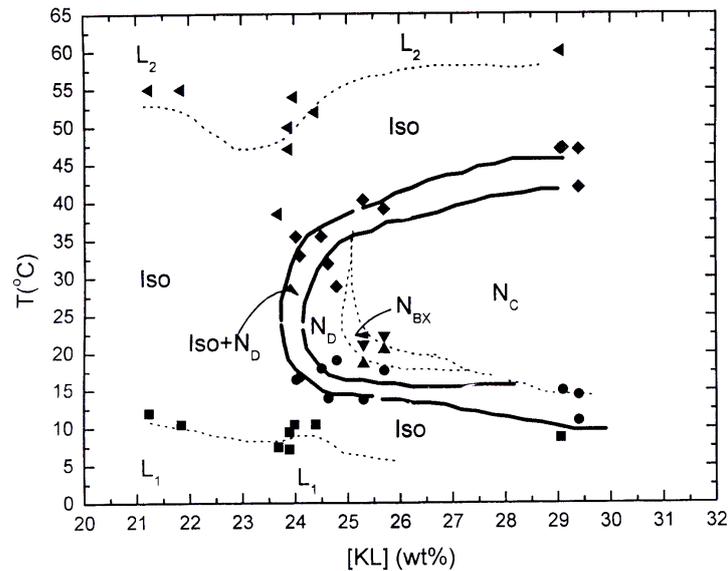


Figura 5.2: Diagrama de fase do Cristal Líquido Liotrópico $KL - DeOH - H_2O$.

Para a Amostra 2 tínhamos a temperatura de transição N-Iso, obtidos por *Viciosa et al*[36], que foi $57,7^\circ\text{C}$. Fazendo o MOLP, da amostra, obtemos uma variação da textura, de um meio birrefringente para um isotrópico opticamente, entre $56,2^\circ$ e $57,5^\circ$. Temos, então, uma boa concordância entre os resultados. A Figura 5.3 mostra uma comparação entre as duas técnicas.

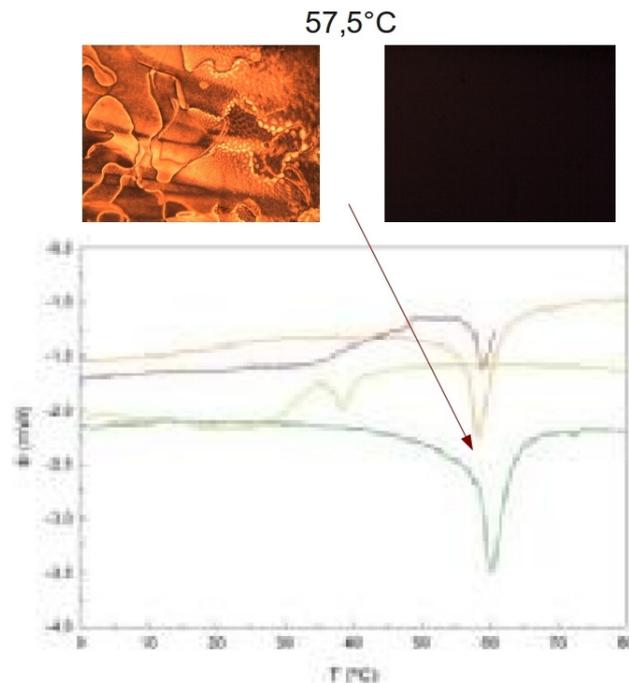


Figura 5.3: Comparação entre os resultados da DSC e da MOLP, para a amostra 2.

CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram apresentadas duas técnicas experimentais utilizadas para a detecção de transição de fases em cristais líquidos, a Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP) e a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Obtivemos via MOLP as temperaturas de transição das fases de uma amostra de Cristal Líquido Liotrópico, formada por uma mistura ternária de KL, DeOH, e água (amostra 1). No caso do termotrópico utilizamos uma amostra de um equivalente ao E7 comercial da *Merck* (amostra 2).

As temperaturas de transição para a amostra 1 foi em 13°C e 40°C, onde abaixo de 13°C e acima de 40°C a textura era totalmente escura mostrando-se assim uma fase totalmente desordenada (isotrópica)(Figura 3.8). Entre estas duas temperaturas, registrou-se texturas que indicavam passagem de luz, assim caracterizamos como a fase nemática. O que está de acordo com o diagrama de fases utilizado(Figura 5.2). O resultado para essa amostra via DSC, mostrou que as transições ocorridas foram de primeira ordem em ambas as temperaturas(Figura 4.4).

No caso da amostra 2, a transição ocorreu entre 56,2°C e 57,5°C, sendo que após esta temperatura, a fase apresentada também foi a isotrópica, e antes a textura era características da fase nemática(Figura 3.9). Isto pode ser explicado devido a componente do CLT de maior quantidade ser o 5CB, que tem uma cadeia muito grande, tendo a forma de um elipsóide, o que nos leva a intuir na fase nemática calamítica. Quando observadas no resultado via DSC medidas por Viciosa et al, vemos que tais transições também são de primeira ordem.

Além disso, Viciosa e co-autores apresentam transições que se referem a de segunda ordem, que ocorrem a temperaturas muito baixas, -60°C, que é uma fase vítrea. Mostrando que é possível obter também as transições de segunda ordem via DSC. Portanto, a MOLP nos fornece as texturas das amostras. E, se realizadas em função da temperatura, nos informa as temperaturas de transição, que podem ser obtidas observando a mudança nas texturas apresentadas. Mas caso queiramos mais informações em relação a essas transições a técnica de DSC mostrou-se bem eficiente em fornecer que tipo de transição ocorreu se de primeira ou segunda ordem, além de fornecer a temperatura de transição. Mas estas técnicas não nos informa quanto a estrutura dos constituintes das amostras.

Assim, vemos a importância em aprender várias técnicas de caracterização, principalmente no caso de construção de um diagrama de fases. Neste trabalho somente apresentamos duas, que vimos não ser suficientes. Por outro lado, aprendemos como utilizar um diagrama de fases já pronto. Como obter e analisar resultados via MOLP e DSC, que tipos de resultados podemos ter com cada técnica, e principalmente, que elas são complementares.

Ter um diagrama de fases e saber utilizá-lo é muito importante, pois dependendo da finalidade da pesquisa a ser realizada.

Durante o desenvolvimento deste trabalho muitas dificuldades surgiram, como o preparo de uma amostra de CLL, mostrou-se bastante delicado, pois esta é muito sensível à concentração de seus constituintes. Principalmente pelo uso da água destilada e deionizada, e o não do uso da água deuterada. Um outro fator com que deparamos foi o tipo de porta amostra a ser utilizada na DSC, estes devem ser próprias para líquidos e lacradas para evitar perda de massa, pois a amostra evapora devido a temperatura a qual é submetida, no caso dos liotrópicos por terem compostos voláteis como o álcool é ainda mais sensível. Outra dificuldade com relação ao DSC, é calibrar a linha de base caso esta não esteja calibrada. É necessário fazer uma calorimetria com a referência apenas, e depois repetir utilizando a amostra, mas as condições das duas calorimetrias devem ser estritamente as mesmas, e é nisso que reside a dificuldade.

TERMODINÂMICA AXIOMÁTICA

Podemos estudar a termodinâmica de um sistema através de postulados e axiomas [30], essa é a chamada termodinâmica axiomática ou de Caratheódory ¹. O estudo moderno da termodinâmica se faz com base nessa formulação, assim como a construção da teoria de transições de fases.

A.1 Postulados e a Equação Fundamental

Como a teoria é axiomática, comecemos nossa abordagem pelos postulados [30] :

I) Existem estados particulares (chamados de *estados de equilíbrio*) que, macroscopicamente, são caracterizados completamente pela especificação da energia interna, o volume e o número de moles.

O primeiro postulado estabelece a existência de estados de equilíbrio e, também, diz que, conhecendo-se a energia interna U , o volume V , e o número de moles N , temos todas as informações sobre o sistema. Isto é, o sistema é completamente descrito por uma função

$$f(U, V, N). \tag{A.1}$$

II) Existe uma função (chamada entropia) dos parâmetros extensivos, definida para todos os estados de equilíbrio e que possui as seguintes propriedades: Os valores assumidos pelos parâmetros extensivos ² na ausência de vínculos são tais que maximizam a entropia.

Este postulado define a entropia S , e vemos que ela é a função $f(U, V, N)$ do primeiro postulado, que caracteriza o sistema por completo. O postulado ainda estabelece um critério para o equilíbrio do sistema: será o estado onde U, V, N tornam a entropia máxima.

III) A entropia é uma função contínua, diferenciável e monotônica crescente na energia, e homogênea de primeira ordem em todos seus parâmetros extensivos.

¹Constantin Caratheódory, matemático alemão que deu início ao estudo da termodinâmica axiomática em 1909, com seu célebre artigo “Investigation on the Foundations of Thermodynamics”, publicado no jornal alemão de Matemática “Mathematische Annalen”.

²Parâmetros extensivos são parâmetros que dependem da geometria do sistema, por exemplo e volume varia de acordo com o tamanho do sistema.

IV) A entropia de um sistema se anula para o estado em que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = 0. \quad (\text{A.2})$$

Os terceiro e quarto postulados, definem as propriedades da entropia e estabelecem como ela se comporta no zero absoluto.

Com os postulados em mão, podemos encontrar nossa primeira relação termodinâmica, a *equação fundamental da termodinâmica*. Calculando a diferencial total da entropia $S(U,V,N)$, temos:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} dN \quad (\text{A.3})$$

e identificamos as seguintes grandezas intensivas ³:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}, \quad (\text{A.4})$$

em que T é a temperatura do sistema.

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N}, \quad (\text{A.5})$$

p é a pressão do sistema. E

$$\frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}, \quad (\text{A.6})$$

μ é o potencial eletroquímico do sistema.

Essas três equações são chamadas equações de estado. E a partir delas podemos encontrar a equação fundamental e conhecer tudo sobre o sistema. Em termos das equações A.5-A.6, a equação fundamental fica da seguinte forma:

$$TdS = dU + pdV - \mu dN. \quad (\text{A.7})$$

Se escrevermos a equação fundamental para a energia interna como

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (\text{A.8})$$

e identificarmos

$$TdS = dQ \quad \text{e} \quad dW = pdV - \mu dN,$$

em que o termo μdN é o trabalho químico, chegamos à

$$dU = dQ - dW, \quad (\text{A.9})$$

que é a Primeira Lei da Termodinâmica. Vimos, então, a equivalência dessa formulação com as leis da termodinâmica.

Conhecendo essas equações, o problema fundamental da termodinâmica, que reside em saber como estão as variáveis de um sistema em equilíbrio após a remoção de alguns vínculos, está completamente resolvido. Portanto, nessa formulação, estudar sistemas termodinâmicos é encontrar e analisar a solução dessas equações.

³Grandezas que não dependem da geometria do sistema.

POTENCIAIS TERMODINÂMICOS

Como vimos no Apêndice A, um sistema está completamente especificado pela função entropia $S(U, V, N)$ ou energia interna $U(S, V, N)$. Mas, às vezes, é interessante e conveniente tratar o sistema através de outras variáveis, tais como a temperatura, pressão ou potencial químico. Dessa forma, deve haver um método pelo qual seja possível transformar a descrição do sistema de uma função $U(S, V, N)$ para, por exemplo, uma função $F(T, V, N)$. O método existente chama-se Transformação de Legendre, e as funções obtidas através dessa transformação são ditas potenciais termodinâmicos e, também, descrevem completamente o sistema.

B.1 Transformação de Legendre

Consideremos uma curva descrita por uma função

$$y = f(x). \tag{B.1}$$

Por exemplo, a função $y = x^2$, ilustrada na Figura B.1

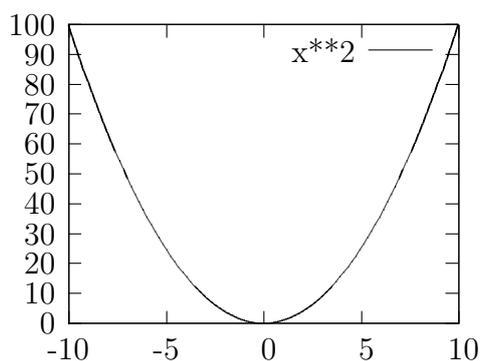


Figura B.1: Função quadrática

pode ser interpretada geometricamente como o conjunto dos pontos (x, x^2) com $x \in [-10, 10]$. Na verdade podemos sempre representar uma função (B.1) através de um conjunto de pontos $(f(x), x)$. Agora, se essa função possuir primeira derivada

$$P = \frac{\partial f}{\partial x} \tag{B.2}$$

podemos representá-la de outra forma, fazendo uso de P . Vamos considerar as retas tangentes, de inclinação P , em todos os pontos do domínio da função e, então, traçar uma reta que passe pelos pontos P 's e interceptem o eixo y . Chamemos de ψ o ponto de interseção. A figura B.2 ilustra o procedimento feito.

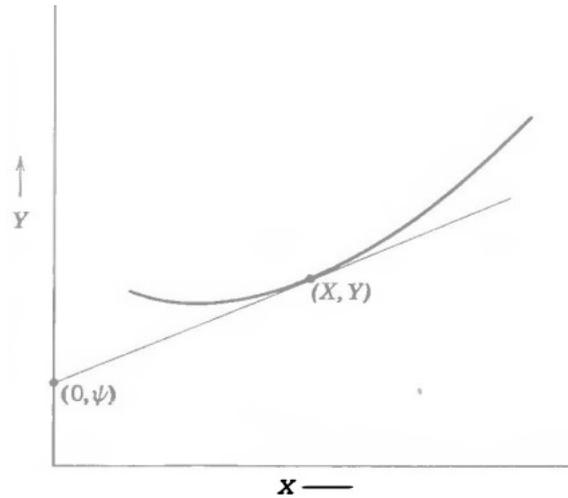


Figura B.2: Interseção da reta tangente à curva no ponto (X, Y) e o eixo y

Dessa forma, podemos representar essa função pelo conjunto de pontos $(P, \psi(P))$, ou através da função

$$\psi = \psi(P). \quad (\text{B.3})$$

Para determinar essa função, vamos utilizar a equação da reta tangente

$$P = \frac{Y - \psi}{X - 0},$$

o que nos leva a

$$\psi = y - Px. \quad (\text{B.4})$$

Portanto, dada uma função $y = f(x)$, com $P = \frac{\partial f}{\partial x}$, a função $\psi = y - Px$ é sua transformação de Legendre.

Agora, vamos aplicar essa transformação à termodinâmica.

B.2 Energia Livre de Helmholtz

A Energia Livre de Helmholtz, $F(T, V, N)$, é uma transformação de Legendre de $U(S, V, N)$ onde substituímos a entropia pela temperatura. Temos, nesse caso

$$P = T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N}, \quad (\text{B.5})$$

e portanto

$$T = \frac{U - F}{S - 0} \rightarrow F(T, V, N) = U - TS. \quad (\text{B.6})$$

A equação fundamental, na representação da energia livre de Helmholtz, se torna

$$dF = dU - TdS - SdT.$$

e recordando que $dU = TdS - pdV + \mu dN$, obtemos

$$dF = -ST - pdV + \mu dN. \quad (\text{B.7})$$

A equações de estado se tornam

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad (\text{B.8})$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}, \quad (\text{B.9})$$

e

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V}. \quad (\text{B.10})$$

Veja que basta usarmos a transformada de Legendre em $F(T, V, N)$, utilizando $P = S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N}$, que obtemos $U(S, V, N)$ novamente.

B.3 Energia livre de Gibbs

Outro potencial de grande importância é a Energia Livre de Gibbs. Ele é obtido pela transformação de Legendre de $U(S, V, N)$, trocando as variáveis S e V , por T e p , respectivamente. Como a transformação de Legendre de U da entropia leva à energia livre de Helmholtz, essa transformação é equivalente à transformar $F(T, V, N)$ no volume. Isto é, $y = F(T, V, N)$, $P = p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N}$ e $\psi = G(T, p, N)$. Dessa maneira, temos

$$-p = \frac{F - G}{V - 0},$$

e obtemos o potencial de Gibbs

$$G(T, p, N) = F + pV = U - TS + pV. \quad (\text{B.11})$$

A equação fundamental na representação da energia livre de Gibbs se torna

$$dG = dF + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

e, utilizando (B.9), temos

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN. \quad (\text{B.12})$$

A grande vantagem de se estudar um sistema via potencial de Gibbs, é que as variáveis são fáceis de ser medidas. Outra, é que sua forma molar é justamente o potencial químico do sistema. Para vermos isso, consideremos um sistema de um único componente:

$$U = TS - pV + \mu N \quad (\text{B.13})$$

e

$$G = U - TS + pV, \quad (\text{B.14})$$

substituindo $U = TS - pV + \mu N$, encontramos

$$G = \mu N \rightarrow \frac{G}{N} = g = \mu. \quad (\text{B.15})$$

B.4 Entalpia

Outro potencial importante é a Entalpia H . Ela é a transformada de Legendre de $U(S, V, N)$, cujas variáveis envolvidas são V e p . Como nos outros casos, temos

$$P = p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N}$$

e

$$-p = \frac{U - H}{V - 0}$$

ou seja,

$$H = U + PV \quad (\text{B.16})$$

A equação fundamental se torna

$$dH = TdS + VdP + \mu dN. \quad (\text{B.17})$$

Uma propriedade fundamental da Entalpia é o fato de que ela é o calor envolvido em processos a volume constante (isovolumétricos). Pela primeira lei, temos, em um sistema isolado na ausência de trabalho externo,

$$dU = dQ - dW, \quad (\text{B.18})$$

em que $dW = pdV + VdP$. Temos, então

$$dU = dQ - pdV - Vdp$$

e, considerando o processo isovolumétrico, $pdV = 0$, portanto

$$dU = dQ - VdP \longrightarrow dU + VdP = dQ.$$

e, finalmente

$$dH = dQ \quad (\text{B.19})$$

B.5 Quadrado Termodinâmico

Uma maneira fácil para determinar as relações entre as funções de estado e os potenciais termodinâmicos, é fazendo uso de um diagrama mnemônico, conhecido como quadrado termodinâmico (Figura B3).

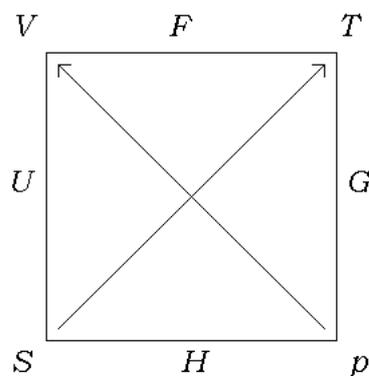


Figura B.3: Quadrado Termodinâmico.

Ele funciona da seguinte maneira, cada função de estado possui suas variáveis naturais a seu lado, uma de cada lado. A derivada em relação a um argumento, mantendo o outro fixo, é encontrada fazendo a diagonal do quadrado. Se o sentido for contrário ao da flecha, coloca-se um sinal de menos na derivada. Como exemplo, vamos encontrar a derivada de H em relação a p . Como dissemos, tomando a diagonal do quadrado encontramos V , e como o sentido que traçamos a diagonal é o da flecha, temos

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$$

Para se lembrar de construir o quadrado, utiliza-se uma regra mnemônica: “ **V**alid **F**acts and **T**heoretical **U**nderstanding **G**enerated **S**olutions to **H**ard **P**roblems ”¹. Em que a letra inicial é colocada da esquerda para direita, começando pela extrema esquerda. Essa regra mnemônica, foi proposta por Born em 1929, e o diagrama também é conhecido como “Quadrado de Born”.

¹Fatos válidos e compreensão teórica gerando soluções para problemas difíceis.

ONDAS PLANAS E POLARIZAÇÃO

C.1 Ondas Planas

Ao procurar por soluções da equação de onda, chega-se a um conjunto muito amplo de funções[42], conhecido como soluções de D’Alambert, que são funções do tipo

$$f(z, t) = g(x - vt) + h(x + vt). \quad (\text{C.1})$$

para vermos isso, basta substituírmos na equação da onda. Usando $u = x - vt$ e $w = x + vt$, temos

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{dg}{du} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{dh}{dw} \frac{\partial w}{\partial x} = \frac{dg}{du} + \frac{dh}{dw}, \quad \frac{\partial f}{\partial t} = \frac{dg}{du} \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{dh}{dw} \frac{\partial w}{\partial t} = -v \frac{dg}{du} + v \frac{dh}{dw}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{dg}{du} + \frac{dh}{dw} \right) = \frac{d^2g}{du^2} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{d^2h}{dw^2} \frac{\partial w}{\partial x} = \frac{d^2g}{du^2} + \frac{d^2h}{dw^2}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial t} \left(-v \frac{dg}{du} + v \frac{dh}{dw} \right) = v^2 \frac{d^2g}{du^2} + v^2 \frac{d^2h}{dw^2}$$

e portanto

$$\frac{d^2g}{du^2} + \frac{d^2h}{dw^2} = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \quad Q.E.D$$

Um tipo especial dessas soluções são aquelas que possuem, como frentes de onda (superfícies com fase constante), planos de amplitudes normais ao vetor velocidade. São chamadas de Ondas Planas.

Um tipo especial de ondas planas são as ondas sinusoidais

$$f(x, t) = A \cos [k(z - xt) + \delta], \quad (\text{C.2})$$

em que A é a amplitude da onda, o argumento do cosseno é chamado de fase e δ é a constante de fase, por último, k é o número de onda

$$k = \frac{2\pi}{\lambda},$$

em que λ é o comprimento de onda.

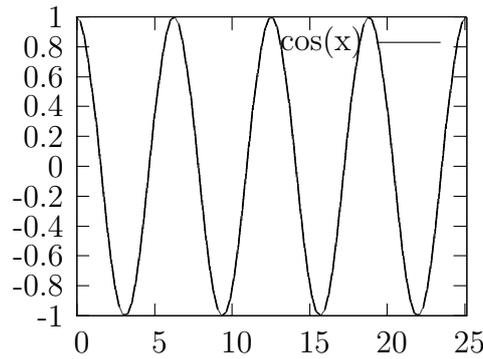


Figura C.1: Representação da função cosseno

Devido a relação de Euler,

$$e^{i\theta} = \cos(\theta) + i \sin(\theta), \quad (\text{C.3})$$

podemos escrever $f(x, t)$ em termos de uma exponencial complexa

$$f(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t + \delta)} \quad (\text{C.4})$$

e a quantidade física é dada por

$$\tilde{f} = \text{Re}(f) = \text{Re}(Ae^{i(kx - \omega t + \delta)})$$

quando a função é um cosseno, ou

$$\tilde{f} = \text{Im}(f) = \text{Im}(Ae^{i(kx - \omega t + \delta)})$$

no caso de f ser um seno.

C.2 Polarização

Polarização é uma propriedade que as ondas eletromagnéticas possuem, de se propagarem em uma determinada direção. Assim onda unidimensional pode oscilar de duas formas: verticalmente (para cima e para baixo) e horizontalmente (para a esquerda e para a direita). Essas duas formas de propagação são chamadas de estados de polarização. Uma onda polarizada verticalmente, propaga-se apenas na direção vertical. Estendendo o conceito para três dimensões, a polarização da onda define uma direção de vibração dela, e o vetor de polarização \vec{p} define o plano de vibração. Se \vec{r} for o vetor de onda, temos

$$\vec{p} \cdot \vec{r} = 0 \quad (\text{C.5})$$

Essa equação descreve o caso em que o deslocamento da onda é perpendicular ao vetor de polarização, e a polarização é uma combinação linear dos dois estados de polarização vertical e horizontal, que possuem a mesma fase. Caso haja uma diferença na fase entre eles, podemos obter outras polarizações, como a circular e a elíptica.

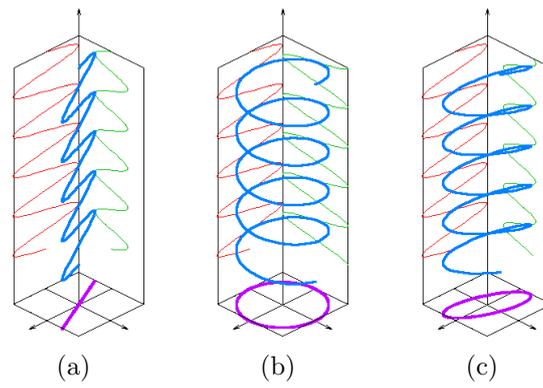


Figura C.2: (a) Polarização linear; (b) Polarização circular; (c) Polarização elíptica. Diferentes tipos de polarização de uma onda. As linhas vermelho e verde são os estados de polarização vertical e horizontal e a linha azul a polarização da onda, projetada no plano pela linha roxa[43].

A figura C.3 ilustra a polarização linear de um raio de luz.

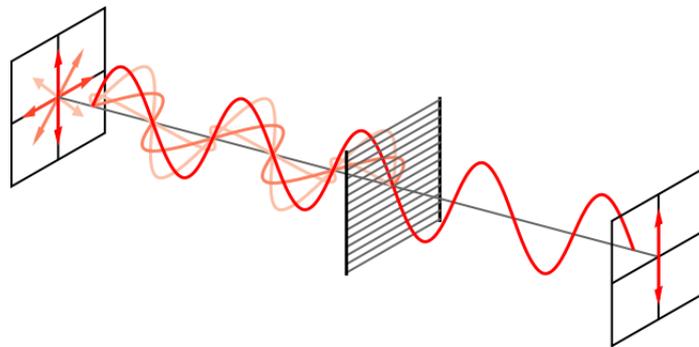


Figura C.3: Polarização da luz.

CRITÉRIOS DE ESTABILIDADE

Do ponto de vista termodinâmico, uma transição de fase ocorre quando um estado perde sua estabilidade. O segundo postulad¹ define qual a condição sobre a entropia, S , para que o sistema esteja em equilíbrio com um outro, ou seus subsistemas estejam em equilíbrio entre si, mas nada diz sobre a estabilidade desse equilíbrio. É isso que vamos encontrar aqui e ,também vamos procurar pelas condições de estabilidade sobre os potenciais². Para isso, vamos imaginar dois subsistemas separados por uma parede totalmente restritiva, cuja equação fundamental de cada um seja $S(U, V, N)$, portanto a entropia total será $2S(U, V, N)$. Se retirarmos uma quantidade ΔU de um deles e adicionarmos a mesma quantidade ao outro (figura D.1), a entropia total do sistema será

$$S = S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N)$$

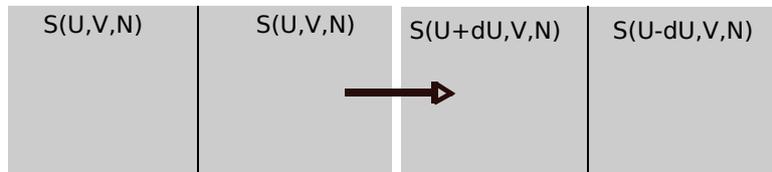


Figura D.1: Parede restritiva - Dois estados do sistema.

Agora, se substituirmos a parede restritiva por uma diatérmica(Figura D.2), devemos ter a entropia inicial, $2S(U, V, N)$ novamente, mas se o sistema inicial é estável, então sua entropia deve ser máxima e temos, portanto, o critério para a estabilidade do sistema

$$2S(U, V, N) \geq S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N). \quad (D.1)$$

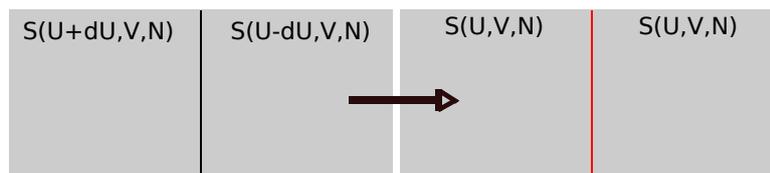


Figura D.2: Parede diatérmica - É permitida a troca de energia entre os subsistemas.

¹Apêndice A

²Apêndice B

Essa condição indica justamente que a entropia é côncava com relação à energia. Em outras palavras, a energia assume valores nos quais a entropia é um máximo. Como obtemos a energia invertendo a entropia, então esse valor da energia para o qual o sistema é estável é o valor mínimo. Matematicamente, temos

$$d^2S < 0 \quad , \quad d^2U > 0 \quad (\text{D.2})$$

Uma propriedade da transformação de Legendre é que a transformação de uma função côncava (na variável envolvida) é uma função convexa e vice-versa. Como os potenciais são transformações de Legendre da energia temos, então, os seguintes critérios de estabilidade para os potenciais

$$d^2G > 0 \quad , \quad d^2F > 0. \quad (\text{D.3})$$

Isto é, tanto a energia livre de Gibbs quanto a de Helmholtz devem ser um mínimo, para que a fase seja estável. Na verdade, o critério de estabilidade requer que os potenciais termodinâmicos sejam funções convexas das variáveis extensivas (U, S, \dots), e côncava nas variáveis intensivas (T, p, \dots).

APÊNDICE E

GNUPLOT

O gnuplot surgiu em 1986 com o intuito de ajudar cientistas e estudantes a visualizar dados e funções interativamente. Ele é um programa livre, embora o código fonte possua direitos autorais. Com este programa, é possível fazer gráficos em duas e três dimensões, usando os mais variados tipos de estilos (tais como linhas, pontos, campos vetoriais, ...) e possui a facilidade, entre muitas outras, da exportação para os mais diversos formatos, tais como .png, .eps e .tex. Possui versões para *linux*, *Microsoft Windows*, *OSX* e muitas outras plataformas.

No presente caso, o intuito era plotar a seguinte função:

$$I = I_0 \sin^2(2\beta) \sin^2 \left[\frac{\pi d}{\lambda_0} \left(\frac{n_o n_e}{\sqrt{n_e^2 \cos^2(\phi) + n_o^2 \sin^2(\phi)}} - n_o \right) \right], \quad (\text{E.1})$$

em função de β e ϕ .

Inicialmente, foi feito um rearranjo na equação anterior, deixando-a na forma:

$$I = I_0 \sin^2(2\beta) \sin^2 \left[\frac{\pi d n_0}{\lambda_0} \left\{ \left(\cos^2(\phi) + \frac{n_0^2}{n_e^2} \sin^2(\phi) \right)^{-1/2} - 1 \right\} \right];$$

precisa-se agora escolher, convenientemente, alguns valores numéricos para as constantes contidas na expressão anterior; fez-se:

$$\frac{\pi d n_0}{\lambda_0} = 1 \quad \text{e} \quad \frac{n_0}{n_e} = 1.2,$$

pois, para cristais líquidos termotrópicos, $\Delta n \approx 0.2$, e fixou-se $n_e = 1$. Assim, a expressão a ser analisada tem a forma:

$$\frac{I}{I_0} = \sin^2(2\beta) \sin^2 \left[\left(\cos^2(\phi) + 1.44 \sin^2(\phi) \right)^{-1/2} - 1 \right]. \quad (\text{E.2})$$

Como o sistema operacional usado para confeccionar o gráfico foi um *linux*, abriu-se o *terminal*, equivalente ao *prompt* de comandos do *Microsoft Windows*, e digitou-se:

```
gnuplot
```

Fazendo isso, o programa foi inicializado dentro do próprio *terminal*. Por seguinte, escreveu-se:

```
splot
```

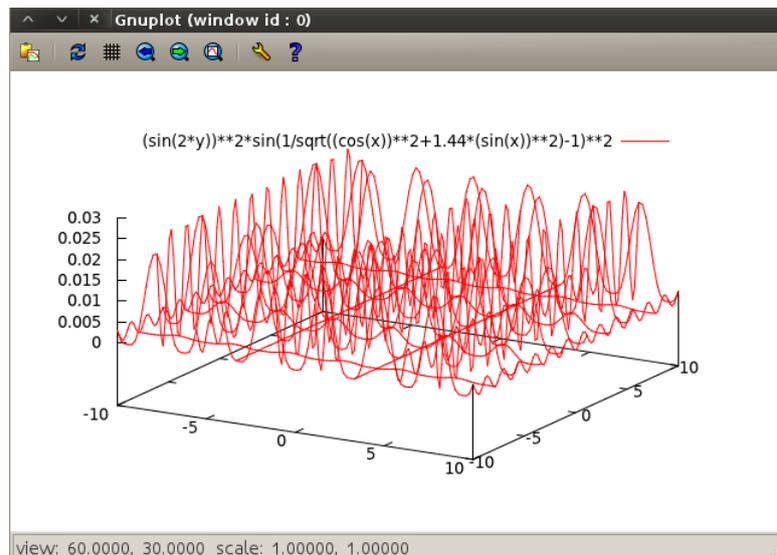


Figura E.1: Gráfico resultante da simulação da expressão (E.2), ainda sem nenhum tratamento.

que é o comando que permite fazer gráficos em três dimensões; então, na mesma linha, apresentou-se a função, na linguagem usada pelo programa:

$$(\sin(2*y))^{**2}*\sin(1/\sqrt{(\cos(x))^{**2}+1.44*(\sin(x))^{**2}}-1)^{**2}$$

em que $x \equiv \phi$ e $y \equiv \beta$; ao fazer o programa rodar, processo iniciado ao teclar a tecla **enter**, o programa retorna a imagem apresentada na figura E.1. Todas as configurações de intervalo de dados, cores, legenda e escala foi determinada automaticamente pelo programa.

Para deixar o gráfico de uma forma compreensível para o leitor e esteticamente bonita, foram alteradas algumas configurações do programa, como apresentado abaixo:

```
set xtics ("$\pi$" -pi, "$\frac{\pi}{2}$" -pi/2, "0" 0,
           "$\frac{\pi}{2}$" pi/2, "$\pi$" pi)
set ytics ("$\pi$" -pi, "$\frac{\pi}{2}$" -pi/2, "0" 0,
           "$\frac{\pi}{2}$" pi/2, "$\pi$" pi)

set xrange [-pi:pi]
set yrange [-pi:pi]
set xlabel "$\phi$"
set ylabel "$\beta$"
set zlabel "$\frac{I}{I_0}$"
set ticslevel 0.1
set pm3d
set isosample 100
set hidden3d
replot
```

em que, os primeiros três pares de linhas se referem as divisões dos eixos x e y , ao intervalo de interesse da função e a nomenclatura de cada eixo, respectivamente; o comando `ticslevel` muda o posicionamento da superfície $z = 0$ em relação ao eixo z (neste caso, a superfície ficou 0.1 unidades de distância acima do plano em que o plano xy se encontra), `pm3d` possibilita o uso de cores no gráfico, `isosample` define a resolução, o `mesh`, da imagem e `hidden3d` desativa as linhas de grade presentes na imagem; por fim, o comando `replot` é utilizado para gerar o arquivo final. Agora, faz-se o programa rodar, novamente, e a imagem de saída

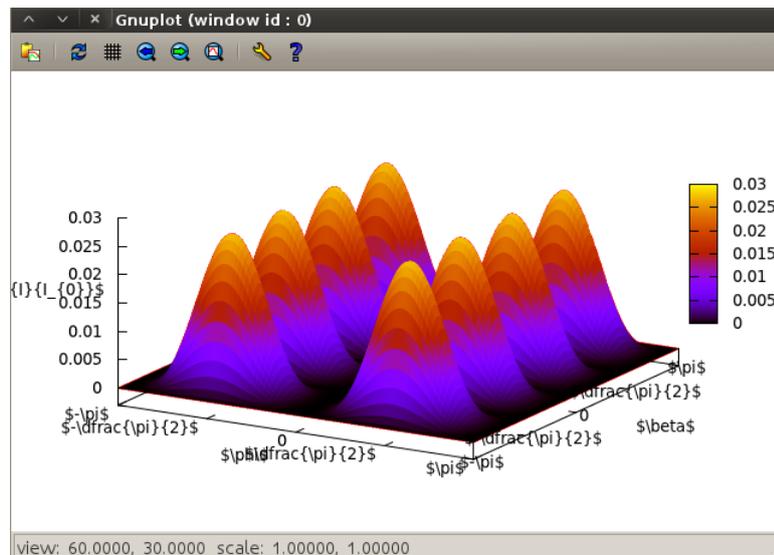


Figura E.2: Gráfico resultante da simulação da expressão (E.2), na sua versão melhorada.

é apresentada na figura E.2. Caso se tivesse a intenção de mudar uma configuração por vez e observar qual é seu efeito na simulação, seria necessário digitar `replot` após cada mudança.

Note que foram usados comandos na linguagem do \LaTeX ; essa maneira de escrever é justificada pelo fato que ao usar a configuração do terminal para *epslatex*, o arquivo de saída, definido na penúltima linha, terá uma parte no formato `.eps` e outra no formato `.tex`; desta forma, é possível adiciona-la ao \LaTeX através do ambiente `figure` e a fonte usada na figura será a mesma usada no texto; Portanto escreve-se

```
set terminal epslatex color
set output "nomedoarquivodesaida.tex"
replot
```

Escreve-se ainda:

```
set xtics offset 0,-0.8
set ytics offset 1.3,-0.4
set xlabel offset -0.5,-0.1
set ylabel offset 0.5,-0.1
replot
```

para distanciar a escala dos marcadores nos eixos dos eixos e a localização do nome do eixo dos marcadores, respectivamente. Assim, o arquivo final é a figura E.3.

Por último, deseja-se apresentar uma vista superior da simulação; faz-se então:

```
set xtics nooffset
set ytics nooffset
set pm3d map
replot
```

Os primeiros dois comandos desativam as configurações modificadas anteriormente na distância entre o eixo e os marcadores do mesmo; o comando `pm3d map` faz com que a vista superior seja ativada. O resultado dessas linhas de comando estão expostas na figura E.4.

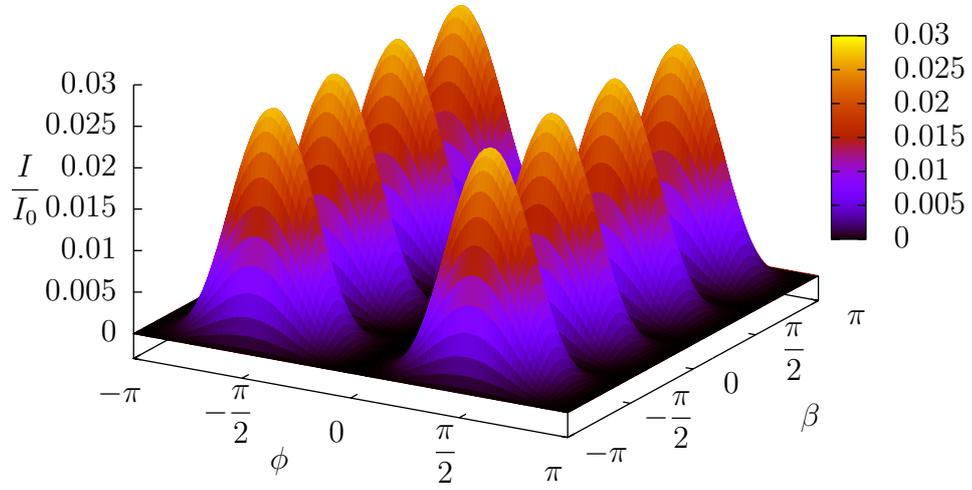


Figura E.3: Gráfico resultante da simulação da expressão (E.2), na sua versão final.

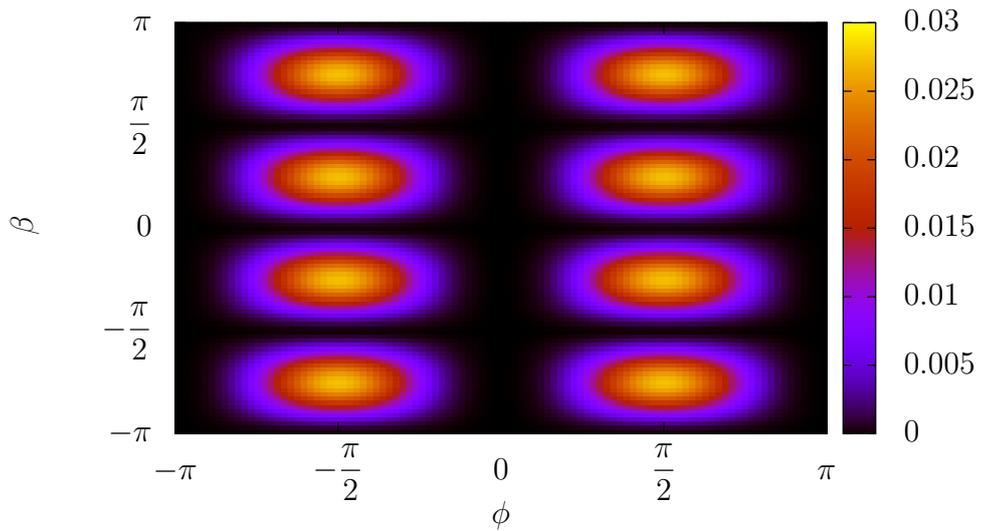


Figura E.4: Visão superior da figura (E.3).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. W. Atkins. Físico-Química. LTC, Rio de Janeiro, 6^a edição, (1999).
- [2] P. G. de Gennes, *Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 2nd ed., 1993.
- [3] B. F. de Oliveira, Dissertação de mestrado, *Estudos em meio líquido cristalino como um laboratório para análise cosmológica*, DFI/UEM, Mai./2006.
- [4] E. L. Duarte, Tese de doutorado, *Estudo de Fases Termotrópicas por Microscopia Óptica, Medidas de Densidade, Entálpicas e Espalhamento de Raios X*, Laboratório de Cristalografia/IF-USP, 2000.
- [5] P. A. Santoro, Dissertação de Mestrado, *Medidas de Índice de Refração em uma Fase Nemática Calamítica*, DFI/UEM, Abril/2002.
- [6] F. J. Antonio, Dissertação de mestrado, *Estudos de defeitos topológicos do ponto de vista cosmológico*, DFI/UEM, Fev./2009.
- [7] T. Sluckin – *Fluidos Fora da Lei* – IST Press – p.56 (2007).
- [8] E. Ashworth Underwood, M.D. Rudolph Virchow. Encyclopædia Britannica. Disponível em: < <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/629797/Rudolf-Virchow> >. Acessado em 17/04/2011.
- [9] A Chirality Timeline. Disponível em <<http://www.physics.upenn.edu/kamien/chiralweb/timeline/index.html>>. Acessado em 17/09/2011.
- [10] Hystory. Disponível em <<http://ottolehmann.com/en/history/>>. Acessado em 17/09/2011.
- [11] The Sir Frederick Charles Frank. Disponível em < <http://www.phy.bris.ac.uk/pgadmissions/Frank.html> >. Acessado em 17/04/2011.
- [12] L'innovation... autrement ! Disponível em <http://www.foundation-pgg.org/index_uk.php>. Acessado em 17/04/2011.
- [13] B. F. de Oliveira, Tese de doutorado, *Estudos Numéricos da Formação e da Dinâmica de Defeitos em Cristais Líquidos*, DF/UFPB, 2011.
- [14] V. M. Lenart, Dissertação de Mestrado, *Estudo das propriedades ópticas não lineares de cristais líquidos luminescentes através da técnica de Z-scan*, Programa de Pós-graduação em Ciências UEPG, 2010.

- [15] A.M. Figueiredo Neto and S.R.A. Salinas, *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals, Phase Transitions and Structural Properties*, (Monographs on Physics and Chemistry of Materials 62, Oxford Science Publications), Oxford University Press (2005).
- [16] Y. Hendriks, J. Charvolin, M. Rawiso, L. Liebert, M. C. Holmes, *J. Phys. Chem* 87, 3991 (1983).
- [17] B.S.L. Honda, Dissertação de Mestrado, *Utilização da Técnica de Efeito Miragem Colinear para o Estudo de Transições de Fase em Cristais Líquidos Liotrópicos*, IFUSP, 2004.
- [18] A. M. Figueiredo Neto, *Os Cristais Líquidos*, publicação online(fep.if.usp.br/gfcxhp/os_cristais_liquidos.pdf)
- [19] V.Tsvetkov, *Acta Physico and Kin*, (USSR), 16, 132 (1942)
- [20] Introduction to Liquid Crystals. Disponível em <<http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/lc/in>> Acessado em 27/11/2011.
- [21] I.H. Bechtold, *Cristais Líquidos: Sistemas Complexos, Aula 2*, apresentação SBPC, 19/07/2006.
- [22] R.R. Guimarães, Trabalho de Conclusão de Curso, *Defeitos em Cristais Líquidos na Fase Nemática.*, DFI/UEM, 2009.
- [23] F. Ely, M. H. M. O. Hamanaka, and A. P. Mammana, “*Cristais líquidos colestéricos: a quiralidade revela as suas cores*” *Química Nova* [online], vol. 30, no. 7, pp. 1776–1779, 2007.
- [24] Guia de Tecnologia: TV de LCD. Disponível em <<http://blog.jaguara.com.br/guia-de-tecnologia-tv-de-lcd/>>. Acessado em 12/05/2011.
- [25] P. R. G. Fernandes, Patente Brasileira: Sensor de Vibrações Mecânicas Utilizando Cristais Líquidos, PI9805500-3/UEM (1998).
- [26] H.Mukai, P.R.G. Fernandes, B.F. de Oliveira, G.S. Dias, *PRE* 75 (2007) 061704.
- [27] O.M.S. Ritter, Tese de Doutorado, *Síntese e Caracterização de Novos Materiais Líquido-Cristalinos Derivados de Bifenilcarboxilatos e 3,5-Isorazolinas*, IQ/UFRGS, 2005.
- [28] D.A. Oliveira, Tese de doutorado, *Microscopia Óptica e parâmetros de ordem em fases nemáticas.*, DFI/UEM, 2011.
- [29] Supercondutividade: Teoria Clássica. Henrique Fleming. Disponível em <<http://www.fma.if.usp.br/fleming/super/index.html>>, 2001. Acessado em 23/09/2011.
- [30] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, John Wiley and Sons, USA, 2nd ed., 1985.
- [31] I.H. Bechtold, *Cristais Líquidos: Sistemas Complexos, Aula 3*, apresentação SBPC, 20/07/2006.
- [32] M. J. de Oliveira, *Termodinâmica das Transições de Fase*, Curso de Verão - IF-USP, Fevereiro/2006.

- [33] N.M. Kimura, Dissertação de Mestrado, *Investigação Experimental da Fase Isotrópica Reentrante de um Cristal Líquido Liotrópico.*, DFI/UEM, 2003.
- [34] S.T. Shin, Tese de Doutorado, *Calorimetric and X-ray Diffraction Studies of Phase Transitions in Lyotropic Liquid Crystals*, Kent State University Graduate College, 1994.
- [35] Differential Scanning Calorimetry: First and Second Order Transitions in Polymers. Disponível em <www.colby.edu/chemistry/PChem/lab/DiffScanningCal.pdf>. Acessado em 15/07/2011.
- [36] M.T. Viciosa, C.M. Rodrigues, M.S. Dionísio, *Thermal Analysis of the Nematic Mixture E7*, REQUIMTE/CQFB.
- [37] Transição de Primeira Ordem. Disponível em <http://ferroeletricos.com/transicao_de_primeira_ordem.html>. Acessado em 20/09/2011.
- [38] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands, *The Feynman Lectures On Physics: The Definitive and Extended Edition, 2nd Edition* Vol. II, Pearson Education, Inc., 2006.
- [39] D. J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics, Third Edition*, Prentice-Hall, Inc, 1999.
- [40] D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill, *Physical Properties of Liquid Crystals*. Wiley-VCH, 1st ed., 1999.
- [41] N. M. Kimura, P. A. Santoro, P. R. G. Fernandes, R. C. Viscovini, S. L. Gómez, and A. J. Palangana, *Nonlinear refractive index measurements of discotic and calamitic nematic lyotropic phases*, Phys. Rev. E, vol. 74, p. 062701, Dec 2006.
- [42] E. Butkov, *Física Matemática*, Editora LTC, 1988.
- [43] Estrutura cristalina. Disponível em <<http://commons.wikimedia.org/wiki/Commons:Bem-vindo>>. Acessado em 07/10/2011.