



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

RICARDO GOBATO

A INDICATRIZ LIOTRÓPICA

Londrina
2012

RICARDO GOBATO

A INDICATRIZ LIOTRÓPICA

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, no Curso de pós-graduação em Física, Doutorado em Física, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Manuel Simões Filho

Londrina
2012

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

G574i Gobato, Ricardo.

A indicatriz liotrópica / Ricardo Gobato. – Londrina, 2012.
114 f. : il.

Orientador: Manuel Simões Filho.

Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de
Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação
em Física, 2012.

Inclui bibliografia.

1. Cristais líquidos – Estrutura molecular – Teses. 2. Cristais
líquidos liotrópicos – Teses. 3. Física da matéria condensada – Teses.
4. Simetria (Física) – Teses. I. Simões Filho, Manuel. II.
Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas.
Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU 539.2

RICARDO GOBATO

A INDICATRIZ LIOTRÓPICA

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, no Curso de pós-graduação em Física, Doutorado em Física, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Manuel Simões Filho
UEL – Londrina

Prof. Dr. Antônio José Palangana
UEM – Maringá - PR

Prof. Dr. Edson Laureto
UEL – Londrina

Prof^a. Dra. Elisabeth Andreoli de Oliveira
USP – São Paulo - SP

Prof. Dr. Fernando da Silva Alves
UTFPR – Londrina - PR

Londrina, 30 de outubro de 2012.

Dedico este trabalho a minha esposa
Marcia e meus filhos Aleksander e
Desire.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Manuel Simões Filho não só pela constante orientação neste trabalho, mas, sobretudo pela sua amizade.

Aos professores do departamento de física que me auxiliaram todo este tempo.

Aos colegas do mestrado e doutorado que foram companheiros nesta caminhada.

A DEUS.

“Um Cristal Líquido é um Líquido que se organiza”.
Manuel Simões Filho

GOBATO, Ricardo. **A indicatriz liotrópica**. 2012. 114 f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

RESUMO

Para cristais líquidos termotrópicos a dependência do parâmetro de ordem orientacional com a temperatura descreve completamente as fases ordenadas do sistema. No entanto, para liotrópicos, a ordem orientacional observada macroscopicamente também depende da concentração que, alterando a geometria micelar, também altera a sua ordem de orientação. A ligação estreita entre estes dois fenômenos não é diretamente considerada pelo parâmetro de ordem orientacional habitual, e a compreensão de como a mudança da geometria micelar é ligada às anisotropias macroscopicamente observadas é uma questão desafiadora que tenha sido sujeito a um incessante debate, o qual é o tema deste trabalho. O objetivo deste trabalho é estudar a correlação entre o parâmetro de ordem orientacional e a representação geométrica das anisotropias observadas em liotrópicos. Vamos mostrar que o conceito do parâmetro de ordem e a generalização do conceito de indicatriz óptica, largamente utilizada em óptica de cristais anisotrópicos, podem ser unidos para dar uma nova representação geométrica para as anisotropias encontradas em liotrópicos. Nossa abordagem teórica será baseada nos índices de refração, obtidos de dados experimentais de uma mistura liotrópica de laurato de potássio, decanol e óxido de deutério.

Palavras-chave: Anisotropia. Cristais líquidos liotrópicos. Geometria micelar. Índice de refração. Parâmetro de ordem.

GOBATO, Ricardo. **The lyotropic indicatrix**. 2012. 114 p. Thesis (Doctorate in Physics) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

ABSTRACT

For thermotropic liquid crystals the dependence of the orientational order parameter on the temperature completely describes the ordered phases of the system. However, for lyotropics, the macroscopically observed orientational order is also dependent on the concentration that, changing the micellar geometry, also changes their orientational order. The close connection between these two phenomena is not directly taken into account by the usual orientational order parameter, and the comprehension of how the change of the micellar geometry is connected to the anisotropies macroscopically observed is a challenging question that has been subject to an old and incessant debate, this is the theme of this work. The aim of this thesis is study the correlation between the orientational order parameter and a geometrical representation of the anisotropies observed on lyotropic materials. We will show that the concept of order parameter and a generalization of the concept of optical indicatrix, largely used in optics anisotropic crystals, can be joined to give a new geometrical representation to the anisotropies found in these materials. Our theoretical approach will be illustrated using refractive indexes experimental data of a lyotropic mixture of potassium, decanol and deuterium oxide.

Keywords: Anisotropy. Lyotropic liquid crystals. Micellar geometry. Refractive index. Parameter order.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura molecular de um típico cristal líquido	17
Figura 2 – Fotos de Rudolf Ludwig Karl Virchow	19
Figura 3 – Ilustração da Bainha de Mielina.....	20
Figura 4 – Foto de Friedrich Richard Reinitzer.	21
Figura 5 – Estrutura molecular do éster-ácido benzoico do colesterol	22
Figura 6 – Foto do Físico alemão Otto Lehmann.....	22
Figura 7 – Foto do Mineralogista e Cristalógrafo francês Georges Friedel.....	23
Figura 8 – Foto do Físico francês Pierre-Gilles de Gennes	24
Figura 9 – Representação de transições de fase	28
Figura 10 – Estrutura molecular do pentil-ciano-bifenil (5CB).....	29
Figura 10.a – Representação do 5CB na forma calamítica	29
Figura 10.b – Estrutura molecular da molécula 5CB	30
Figura 11 – Representação da estrutura molecular do 7CB	30
Figura 11.a – Representação da estrutura molecular da molécula do 7CB	31
Figura 12 – Estrutura molecular de uma molécula na forma discótica.....	31
Figura 12.a – Estrutura de uma molécula na forma discótica	32
Figura 13 – Molécula na forma de bumerangue (banana)	32
Figura 14 – Algumas estruturas moléculas de CL Liotrópicos	34
Figura 15 – Estrutura molecular de vários CLs Liotrópicos.....	34
Figura 16 – Laurato de Potássio	35
Figura 17 – Fases isotrópica, Nemática, Esmético-A, Esmético-C, Cristal	37
Figura 18 – Fase Nemática Discótica, Hexagonal Colunar.....	37
Figura 19 – Fase Colestérica ou Quirial.....	40
Figura 20 – Organização estrutural de uma micela	40
Figura 21 – Fase lamelar	41
Figura 22 – CLs liotrópicos em bicamada lamelar	42
Figura 23 – Biomembrana celular	42
Figura 24 – Fotografia de uma micela de caseína	43
Figura 25 – CL Liotrópico organizadas em estruturas micelares esféricas	44
Figura 26 – CL Liotrópico organizadas em estruturas micelares calamíticas	44
Figura 27 – Micelas na fase isotrópica.....	45
Figura 28 – Estruturas micelares na forma calamítica	45

Figura 29 – Estruturas micelares na forma discótica	46
Figura 30 – Representação da superfície de onda de um mineral uniaxial negativo	48
Figura 31 – Representação da superfície de onda de mineral uniaxiais.....	49
Figura 32 – Representação de uma indicatriz isotrópica	50
Figura 33 – Representação de um cristal anisotrópico ao ser atravessado por um raio de luz	51
Figura 34 – Estrutura cristalina do mineral Silimanita	53
Figura 35 – Estrutura cristalina do mineral Faialita	54
Figura 36 – Representações da Indicatriz biaxial	54
Figura 37 – Polarização da luz em um cristal biaxial	55
Figura 38 – Superfícies de velocidade de raio	56
Figura 39 – Superfícies de velocidade de raio em três dimensões.....	56
Figura 40 – Indicatriz óptica para um cristal uniaxial	57
Figura 41 – Polarização da luz para um cristal uniaxial	58
Figura 42 – Indicatriz óptica para um cristal biaxial	59
Figura 43 – Esquema de um microscópio polarizador	60
Figura 44 – Foto de um cristal de calcita	63
Figura 45 – Foto de um cristal de calcita	63
Figura 46 – O campo elétrico da onda de luz	64
Figura 47 – Grupos moleculares em um mineral/cristal	65
Figura 48 – Gráfico da birrefringência pelo do índice de refração	66
Figura 49 – Representação de moléculas com simetria ortorrômbica	67
Figura 50 – Representação de micelas com simetria ortorrômbica, na fase Nemático Calamítica (NC), Nemático Discótica (ND) e Nemático Biaxial (NB).....	68
Figura 51 – Partículas de goethita	70
Figura 52 – Estrutura molecular da goethita	70
Figura 53 – Arranjos moleculares em fase nemática de diferentes simetrias	71
Figura 54 – Molécula com a forma de um bumerangue.....	72
Figura 55 – Diagrama de fases.....	72
Figura 56 – Representação da transição de fase Nemático-Isotrópica (TNI) com moléculas ortorrômbicas	74
Figura 57 – Sequência de foto de uma TNI	74

Figura 58 – Fenômeno da opalescência.....	75
Figura 59 – Representação de moléculas calamíticas na fase nemática	76
Figura 60 – Ordenamento de um meio isotrópico por um campo externo	80
Figura 61 – Ordenamento de um meio anisotrópico por um campo externo	80
Figura 62 – Representação de um elipsoide da matriz \tilde{A}_j^i	85
Figura 63 – Representação de um elipsoide, semieixos a, b, c.....	88
Figura 64 – Representação de um elipsoide, Rn, Rp	96
Figura 65 – Representação de um elipsoide, Rn, Rp, Rq	101
Figuras do estudo dos dados experimentais	102
Figura 66 – Índice de refração de mistura liotrópico de decanol, laurato de potássio e óxido de deutério como uma função da temperatura.....	103
Figura 67 – Evolução da temperatura com as dimensões do elipsoide associados com o índice de refração.....	104
Figura 68 – Sequência mostrando a dependência da temperatura da indicatriz liotrópico	104
Figura 69 – Índice de refração do mesmo composto, com uma fase biaxial entre duas diferentes fases uniaxial.....	105
Figura 70 – Evolução com a temperatura das dimensões do elipsoide associados com o índice de refração, com fase biaxial.....	106
Figura 71 – Sequência mostrando a dependência da temperatura da indicatriz liotrópico, fase biaxial.....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Índices de refração n_o e n_e , e birrefringência Δn de alguns minerais uniaxiais	61
Tabela 2 – Título da tabela Índices de refração n_α , n_β e n_γ de alguns minerais biaxiais	61

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	14
FUNDAMENTOS	
1 OS CRISTAIS LÍQUIDOS (CLS)	16
1.1 BREVE HISTÓRIA DOS CLS.....	18
1.1.1 História dos CLS Liotrópicos	25
1.2 CLS: DEFINIÇÃO	27
1.3 CLASSIFICAÇÃO DOS CLS	28
1.3.1 CLS Termotrópicos.....	28
1.3.1.1 Estrutura molecular de um CL termotrópico.....	29
1.3.2 CLS Liotrópicos	32
1.3.2.1 Estrutura molecular de um CL liotrópico	33
1.4 ORGANIZAÇÃO MOLECULAR DE UM CL TERMOTRÓPICO	36
1.4.1 Fase Nemática	36
1.4.2 Fase Esmética.....	38
1.4.3 Fase Colestérica ou Quirial	38
1.5 ORGANIZAÇÃO MOLECULAR DE UM CL LIOTRÓPICO.....	40
1.5.1 Biomembranas	41
1.5.2 Micelas	43
1.6 CLS COLOIDAIIS	47
1.7 A INDICATRIZ DOS MINERAIS/CRISTAIS	47
1.7.1 As Superfícies de Velocidade de Onda	47
1.7.2 A Indicatriz.....	49
1.7.3 Minerais Cristais Isotrópicos.....	50
1.7.4 Minerais Cristais Anisotrópicos.....	51
1.7.5 A Indicatriz Biaxial (elipsoide triaxial).....	52
1.7.6 A Indicatriz Uniaxial	56
1.7.7 A Indicatriz Óptica e Medidas dos Índices de Refração.....	58
1.8 BIRREFRINGÊNCIA.....	62
1.8.1 Birrefringência e a Estrutura Cristalina	63
1.9 SIMETRIAS UNIAXIAL E BIAXIAL.....	67
1.9.1 Nemáticos Biaxiais	69

1.10 TRANSIÇÃO DE FASE NEMÁTICO ISOTRÓPICA	73
1.11 PARÂMETRO DE ORDEM	75
INDICATRIZ LIOTRÓPICA	
2.1 INTRODUÇÃO	79
2.2 FUNDAMENTOS	79
2.3 GEOMETRIA MICELAR.....	83
2.4 A INDICATRIZ LIOTRÓPICA.....	86
2.5 ESTUDO DOS DADOS EXPERIMENTAIS	95
2.6 FASE NEMÁTICA UNIAXIAL	98
2.7 FASE NEMÁTICA BIAXIAL	100
2.8 FIGURAS DO ESTUDO DOS DADOS EXPERIMENTAIS.....	102
CONCLUSÃO	108
REFERÊNCIAS	109
APÊNDICE	113
APÊNDICE A (Aceito para publicação no “The Journal of Chemical Physics”).....	114

INTRODUÇÃO

Desde a descoberta da existência de uma fase nemática em materiais liotrópicos [1], há quase 50 anos, e a posterior descoberta de que esses materiais podem conduzir a uma fase nemática biaxial [2], a natureza da agregação molecular que dá origem às células micelares tem sido motivo de constante debate. Particularmente importante é entender como a forma micelar muda ao longo da fase nemática. O objetivo deste trabalho é propor uma maneira de acompanhar essa mudança de geometria.

Neste trabalho, através de um estudo do significado geométrico do parâmetro de ordem de cristais líquidos nemáticos, vamos introduzir uma teoria que correlaciona a ordem orientacional, usualmente expressa pelo parâmetro de ordem, com alguns aspectos macroscópicos da geometria micelar. Vamos mostrar que através de medidas do parâmetro de ordem é possível obter informações importantes sobre a geometria desses agregados moleculares. Para isso, vamos introduzir no estudo de liotrópicos o conceito de Indicatriz liotrópica, que resulta de uma generalização do conceito de Indicatriz óptica [3], usada no estudo de cristais birrefringentes.

Para cristais líquidos termotrópicos a dependência do parâmetro de ordem orientacional com a temperatura descreve completamente as fases ordenadas do sistema [1]. No entanto, para liotrópicos, a ordem orientacional observada macroscopicamente é também dependente da concentração que, alterando a geometria micelar, também a altera. A ligação estreita entre estes dois fenômenos não é diretamente considerado pelo parâmetro de ordem orientacional habitual, e a compreensão de como a mudança da geometria micelar está ligada às anisotropias macroscopicamente observadas é uma questão desafiadora que será abordada neste trabalho.

Neste contexto vamos estudar a correlação entre o parâmetro de ordem orientacional e a representação geométrica das anisotropias observadas em liotrópicos. Vamos mostrar que o conceito do parâmetro de ordem e a generalização do conceito de indicatriz óptica, largamente utilizada em óptica de cristais anisotrópicos, podem ser unidos para dar uma nova representação geométrica para as anisotropias encontradas em liotrópicos. Nossa abordagem teórica será baseada nos índices de refração, obtidos de dados experimentais de uma mistura liotrópica

de laurato de potássio, decanol e óxido de deutério.

No Capítulo Fundamentos abordamos os cristais líquidos (CLs) de modo geral, sua importância para o entendimento de sistemas complexos e a sua vasta utilização na tecnologia como na produção de imagens em displays, sendo apresentados alguns exemplos de estruturas de CLs termotrópicos e liotrópicos. A seguir fizemos uma pequena descrição histórica dos CLs, destacando a história dos CLs liotrópicos, foco principal de nosso trabalho. Na sequência apresentamos a definição e a classificação dos CLs, em termotrópicos e liotrópicos, destacando além de algumas estruturas moleculares dos mesmos, o laurato de potássio, além das principais estruturas de moléculas anfifílicas.

Nas seções 1.4 a 1.8 apresentamos a organização e estrutura molecular dos CLs, as fases nemática, esméctica, colestérica ou quirial, para os termotrópicos e as micelas e biomembranas para os liotrópicos. Na sequência abordamos os CLs coloidais, a Indicatriz dos minerais/cristais e a birrefringência, de grande importância neste trabalho, pois baseamos nosso trabalho em dados experimentais de índices de refração de uma mistura de CLs liotrópicos.

Nas seções 1.9 a 1.11 descrevemos as simetrias uniaxiais e biaxiais, alguns estudos dos nemáticos biaxiais, suas estruturas e organização. Descrevemos macroscopicamente a transição de fase nemática isotrópica (TNI), a opalescência, microscopicamente a TNI com moléculas com estruturas ortorrômbicas e a definição de parâmetro de ordem.

No Capítulo Indicatriz Liotrópica, introduzimos a maior contribuição deste trabalho. Construimos o conceito de parâmetro de ordem a partir de uma visão geométrica, o que permite aplicá-lo ao entendimento macroscópico de alguns aspectos da geometria micelar. Para isso, generalizamos o conceito de indicatriz óptica introduzindo o conceito de Indicatriz liotrópica. Por fim, utilizamos esses instrumentos na análise de dados experimentais.

FUNDAMENTOS

1 OS CRISTAIS LÍQUIDOS (CLS)

Os cristais líquidos (CLs) são belos e misteriosos [1], o conhecimento de sua existência remonta ao final do século XIX, sendo hoje uma área clássica da física de materiais. São estados intermediários da matéria ou mesofases, o meio termo entre um líquido isotrópico e um sólido cristalino. Na natureza, algumas substâncias, ou mesmo misturas de substâncias, apresentam esses estados mesomórficos. Em um sólido cristalino as unidades básicas exibem ordem translacional de longo alcance, com o centro de massa dos átomos ou moléculas localizadas em uma estrutura de cristal. Em alguns casos as unidades básicas também apresentam ordem orientacional.

Nos cristais líquidos, a fenomenologia relacionada à anisotropia de suas propriedades elásticas, de escoamento, de difusão, ópticas, elétricas e magnéticas, etc., está bem caracterizada e é amplamente utilizada em nossa tecnologia, onde se destacam as várias formas de produção de imagens em *displays*. Além disso, a organização dessas moléculas no espaço, através da formação de texturas, têm sido uma das portas de entrada para o entendimento de sistemas complexos como: Asas de insetos, Batom, Condensados de Bose-Einstein, Detergente doméstico, DNA, Fibras têxteis (Seda e Kevlar), Fosfolipídios (no milho, por exemplo), Células do cabelo no ouvido, Glóbulos de gordura, Glúten, Mantos das estrelas de nêutrons, Membrana celular, Muco de lesma, Óleo cru, Pastas minerais, Plásticos ultraduros, Transporte de gordura, etc. [4].

A Figura (1) mostra as estruturas básicas que comumente ocorrem nas moléculas de um cristal líquido. Eles são aromáticos, contêm anéis de benzeno. Em geral a molécula de um cristal líquido termotrópico, tal como mostrado na Figura (1), compreendem uma cadeia lateral R, dois ou mais anéis aromáticos A e A', ligados por ligação por grupos X e Y, e na outra extremidade conectada a um terminal grupo R' [5].

Figura 1 – Estrutura molecular de um típico cristal líquido termotrópico.



Fonte: [5]

CLs liotrópicos, também chamados de *lyomesophases*, são misturas de moléculas anfifílicas e solventes, em determinadas concentrações e temperatura. As propriedades mesomórficas variam com a temperatura, pressão e as concentrações relativas dos diferentes componentes da mistura. Uma característica importante dos CLs liotrópicos os distingue dos termotrópicos, é a automontagem das moléculas anfifílicas como estruturas supramoleculares, que são as unidades básicas destas mesofases. Embora não haja dispositivos eletrônicos com base em liotrópicos, suas propriedades físico-químicas têm uma interface interessante com a biologia, e a compreensão destas propriedades tem sido relevantes para melhorar alguns aspectos tecnológicos da cosmética, sabonetes, alimentos, petróleo bruto, recuperação e produção de detergentes, etc. [1].

É interessante observar que há uma família de fluidos complexos isotrópicos, chamados microemulsões [6], cujas características [7], em alguns aspectos, coincidem com as de liotrópicos. As microemulsões são misturas de óleo, água e moléculas anfifílicas que se comportam opticamente como uma fase isotrópica compondo uma solução líquida estável [8]. Estes sistemas diferem das emulsões, que são cineticamente estáveis. Em microemulsões, o tamanho típico, a base, ou seja, as unidades de automontagem de agregados moleculares é cerca de 10 nm, o que torna a mistura transparente à luz visível. Por outro lado, as emulsões ao difundirem a luz visível, exibem um aspecto leitoso ou turvo, o que indica que a sua base de unidades é tipicamente maior, da dimensão de micrometros. As fronteiras conceituais entre liotrópicos, em especial as fases isotrópicas e microemulsões às vezes não são nítidas, as fases isotrópicas da mesma mistura com petróleo como um dos componentes, são incluídos em lados diferentes da presente fronteira. A fim de diferenciá-las, destacamos que microemulsões são sistemas de duas fases e liotrópicos são sistemas de uma fase.

Antes de apresentar as propriedades físicas e ópticas dos CLs, e começar a olhar seus constituintes moleculares, vamos a uma breve história dos CLs.

1.1 BREVE HISTÓRIA DOS CLS

Cristal líquido é uma importante fase da matéria, é reconhecido como uma fase estável para muitos compostos, pondo-se em pé de igualdade com as fases sólida, líquida e gasosa. Este conceito é recente, e seu desenvolvimento deu-se nos últimos 50 anos. Vamos elucidar rapidamente a forma como o atual entendimento desta fase ocorreu.

A grosso modo, o que diferencia sólidos e líquidos é sua fluidez. Os líquidos tomam a forma do recipiente, enquanto que os sólidos tendem a manter a sua forma. As propriedades ópticas desses materiais também podem ser bastante diferentes. Por exemplo, alguns sólidos mudam a polarização da luz, enquanto os líquidos não. Assim, não é de estranhar que os primeiros investigadores que estudaram essas substâncias, como o benzoato de colesterol [9, 10], verificaram que elas não se enquadravam nessas categorias, ou seja, sólido ou líquido, e em suas observações começaram a questionar e fazer perguntas sobre suas descobertas.

Durante meados do século XIX, várias pessoas observando a cobertura de fibras nervosas sob um microscópio notaram que elas eram flexíveis e fluíam, e que não eram completamente cristalinas, nem isotrópicas. Uma vez que as impurezas em uma substância tendem a produzir uma faixa de temperatura em que ambas as fases líquido e sólido podem coexistem, não era claro se isso era um efeito devido a impurezas ou algo completamente diferente. Ainda mais interessante foi o fato de que eles produziram efeitos ópticos incomuns como a polarização da luz. Eles não foram capazes de explicar as propriedades apresentadas por estes materiais, que eram típicas de um líquido, como a fluidez, com propriedades ópticas de determinados sólidos. Nesta mesma época outras pessoas já observavam a cristalização de diferentes substâncias, e estavam a observar as propriedades de fusão incomum de algumas substâncias naturais. Observaram que, em alguns casos, o sólido fundido formava um líquido opaco e em temperatura mais elevada o fluido ficava transparente. Em um caso, os investigadores chegaram a se referir como se a mudança de temperatura mais elevada fosse um segundo ponto de fusão [9-

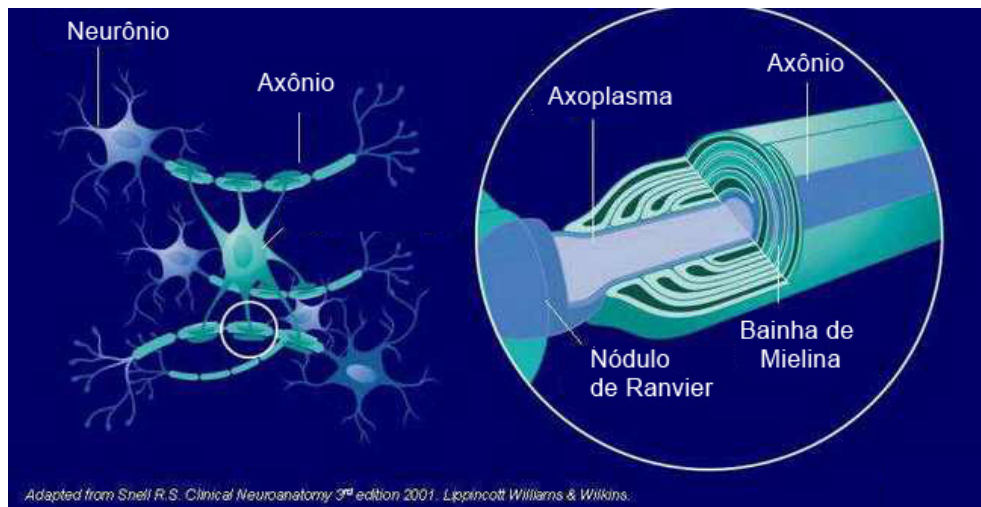
11]. Um dos pesquisadores que foi importante no desenvolvimento da história dos CLs no século XIX foi Rudolf Ludwig Karl Virchow, Figura (2), que é considerado o pai da Patologia moderna. Virchow observou em 1850 a Mielina, representada na Figura (3), substância lipídica, de cor verde reluzente e de caráter birrefringente, que em alta concentração, auto-organiza-se em camadas, como resultado de seu forte caráter anfifílico. A observação de Virchow foi das primeiras observações de CLs liotrópicos [9].

Figura 2 – Foto de Rudolf Ludwig Karl Virchow [9], considerado o pai da Patologia moderna. Médico alemão, observou em 1850 a Mielina, Figura (3), substância lipídica, de cor verde reluzente e de caráter birrefringente, que em alta concentração, auto-organiza-se em camadas, como resultado de seu forte caráter anfifílico. Sendo uma das primeiras observações de CLs liotrópicos.



Fonte: [9].

Figura 3 – Ilustração da Bainha de Mielina [11], membrana que recobre o axônio¹.



Fonte: Adaptado por Snell, R. S. Clinical Neuroanatomy, 3^o Ed., Lippincolty Willians & Williana (2001)

A descoberta dos CLs é usualmente atribuída ao botânico austríaco Friedrich Richard Reinitzer, Figura (4). Em 1888, em seus experimentos com o Benzoato de Colesterol, Figura (5), ele relata que este apresentava dois pontos de fusão, um a 145,5°C para o ponto de fusão de sólido para um líquido turvo, e a 178,5°C, este se tornando um líquido claro.

¹ O axônio é uma parte do neurônio responsável pela condução dos impulsos elétricos que partem do corpo celular, até outro local mais distante, como um músculo ou outro neurônio. Uma de suas características é estar envolto pelas células de *Schwann*, no sistema nervoso periférico, e pelos oligodendrócitos no sistema nervoso central. As superposições de camadas de oligodendrócitos e de células de Schwann originam a bainha mielínica. Alguns axônios de neurônios de um humano adulto podem chegar a mais de um metro de comprimento. Os axônios são revestidos por esfingolipídios. Cada neurônio possui um único axônio, que nasce do cerne de implantação, localizado ainda na região do pericário do neurônio; os axônios não se ramificam abundantemente, e, quando o fazem, dão origem aos chamados colaterais.

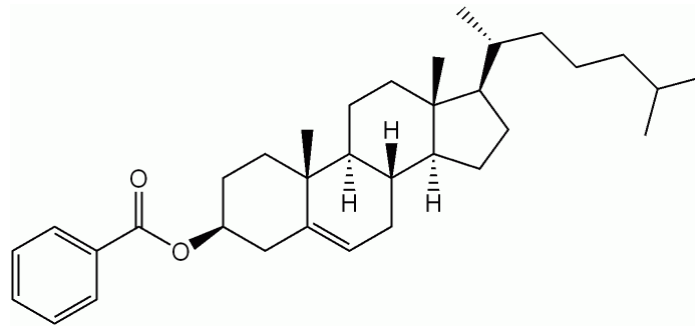
Figura 4 – Foto de Friedrich Richard Reinitzer [9], Químico e botânico austríaco. Em 1880, fez a primeira descrição de um cristal líquido. Segundo sua descrição, uma determinada molécula (o éster-ácido benzoico do colesterol – Benzoato de Colesterol) representado na Figura (5), apresentava uma aparência muito colorida durante sua fusão e solidificação. Ele também percebeu que esse composto se tornava líquido aos $145,5^{\circ}\text{C}$, e apesar de apresentar algumas características atípicas de um líquido, como aparência leitosa e turva se manterem até os $178,5^{\circ}\text{C}$, acima dessa temperatura, o líquido detinha uma aparência clara e "normal".



Fonte: [9-10].

Reinitzer envia amostras para Otto Lehmann, Figura (6) um professor de filosofia natural na Alemanha. Lehmann foi umas das pessoas a estudar as propriedades de cristalização de várias substâncias, e Reinitzer queria saber se o que ele observou estava relacionado ao que Lehmann relatava. Lehmann tinha construído um microscópio de luz polarizada, no qual ele poderia controlar com precisão a temperatura de suas amostras. Este instrumento permitiu-lhe observar a cristalização de sua amostra sob condições controladas. Lehmann observou as amostras de Reinitzer com seu microscópio e notou sua semelhança com algumas de suas próprias amostras. Ele primeiro se referiu a eles como cristais macios, mais tarde, ele usou o termo fluidos cristalinos [9].

Figura 5 – Estrutura molecular do éster-ácido benzoico do colesterol (Benzoato de Colesterol). Descrito por Friedrich Richard Reinitzer em 1880, o qual fez a primeira descrição de um cristal líquido



Fonte: [9].

Como ele ficou mais convencido de que a fase era uma fase uniforme e opaca para as propriedades da matéria de ambos os líquidos e sólidos, ele começou a chamá-los de CLs. Lehmann foi bastante influente na formação de um grupo de pesquisadores franceses interessados em CLs. O ponto culminante deste esforço foi o esquema de classificação introduzida por Georges Freidel em 1922, Figura (7).

Figura 6 – Foto do Físico alemão Otto Lehmann [9] em seu laboratório de pesquisa. Otto Lehmann é considerado o pai dos CLs. Em 1888, em seu estudo com o Benzoato de Colesterol, Figura (5), concluiu que havia encontrado uma nova fase da matéria e a chamou de Cristal Líquido. A partir de 1912 foi indicado 10(dez) vezes ao Prêmio Nobel.



Fonte: [9]

O esquema de classificação introduzido por Georges Friedel em 1922, consistia em três fases: nemática, esmética e colestérica, com a fase esmética tendo uma estrutura em camada. Houve algumas experiências em CLs durante as décadas de 30 e 40, principalmente quanto as suas propriedades elásticas, estudos de raios-X, e sob os efeitos da aplicação de campos elétricos e magnéticos. O primeiro uso do parâmetro da ordem S ocorreu durante esta época. Após a guerra, o trabalho em CLs reduziu significativamente, provavelmente porque não havia motivação, na medida em que ninguém percebeu uma aplicação para eles [9].

Figura 7 – Foto do Mineralogista e Cristalógrafo francês Georges Friedel [9]. Identificou em 1921 propriedades físicas especiais e muito curiosas (incluindo ópticas) que diferenciam as formas intermediárias de forma cristalina e amorfa em seu estudo através da rede de *Bravais*. Foi o primeiro a compreender a existência destes novos estados da matéria, separados dos estados líquido e sólido cristalino por transições de fase.



Fonte: [9].

Pouco antes de 1960, o interesse em CLs foi despertado nos Estados Unidos, Grã-Bretanha e União Soviética. Ressurgido, provavelmente devido à possibilidade de suas aplicações, mas havia também um sentimento de que essa nova fase traria mudanças significativas. Glenn Brown, químico americano, publicou um artigo de revisão em CLs e fundou o *Liquid Crystal Institute at Kent State University*. George Cray, um químico britânico, publicou um livro sobre CLs, e I. C. Chystyakov fundou um grupo de trabalho sobre os CLs em Moscou. Pesquisas em

CLs também se iniciaram na Alemanha e na França. O progresso foi rápido e substancial. Uma teoria base para as fases dos CLs fora criada. Sendo esta teoria uma base importante para a pesquisa, o primeiro *display* de cristal líquido foi criado dando a este um propósito prático. Também durante esse período foi descoberto o primeiro cristal líquido estável a temperatura ambiente [9-10].

As pesquisas em CLs foram alavancadas durante as décadas de 70 e 80. Tecnicamente, os CLs se tornaram uma parte do nosso cotidiano, primeiro aparecendo em relógios e calculadoras de bolso, e agora sendo usada para telas de todos os tipos de equipamentos, incluindo computadores portáteis e televisores. Sua vantagem é o baixo consumo de energia e pequeno tamanho, agora a tecnologia de *displays* de cristal líquido domina o mercado, com atrativos, como a facilidade de visualização, custo e durabilidade [5].

Figura 8 – Foto do Físico francês Pierre-Gilles de Gennes [9]. Observou a Fase Esmética A em 1989. Recebeu diversos prêmios, dentre eles o Nobel de Física em 1991.



Fonte: [1, 9].

A Figura (8) mostra Pierre-Gilles de Gennes, Prêmio Nobel de Física em 1991 por descobrir que os métodos desenvolvidos para estudar os fenômenos de ordenamento em sistemas simples podem ser generalizados a formas mais complexas de matéria, em particular aos CLs e polímeros.

1.1.1 História dos CLs Liotrópicos

Como nosso foco neste trabalho são os CLs Liotrópicos, vamos discutir brevemente sua história. Sabões estão entre as moléculas mais interessantes. A fabricação de sabão já era conhecida desde 2800 a.C. Um material como sabão foi encontrado em cilindros de barro, em escavações na antiga Babilônia. Inscrições sobre estes cilindros indicam que as gorduras foram fervidas com cinzas, que é um método básico de fazer sabão. A finalidade deste produto, no entanto, não foi claramente estabelecida por arqueólogos. No Papiro *Ebers* (1500 a.C.), os egípcios descrevem uma combinação de óleos animais e vegetais com sais alcalinos, a fim de formar um material como sabão, que foi então usado para a lavagem e procedimentos terapêuticos em doenças de pele. O uso de sabões para a lavagem está diretamente relacionado com alguns conceitos fundamentais, há nível de escalas de comprimento moleculares: automontagem e ordenação. Sabões pertencem à classe de moléculas anfifílicas. Um anfifílico, ou molécula surfactante, é uma molécula formada por uma parte hidrofílica, solúvel em água, e uma parte quimicamente delimitada por um hidrofóbico, solúvel em óleo. Misturas de moléculas anfifílicas e solventes, em condições adequadas de temperatura, pressão e concentrações relativas dos seus diferentes componentes, são conhecidas e apresentam uma série de mesofases liotrópicas. As unidades básicas destas mesofases são agregados moleculares, formados espontaneamente principalmente devido aos efeitos hidrofóbico-hidrofílico [12].

Sistemas liotrópicos são exemplos de polimorfismo e transições de fase, os quais dependem das mudanças de temperatura, pressão e outros parâmetros físico-químicos. A utilização de moléculas anfifílicas na vida cotidiana era originalmente conseguida através do estudo empírico de misturas destas moléculas com solventes polares e não polares. Nas últimas décadas, no entanto, houve um grande avanço nas técnicas experimentais, como a dispersão e difração da luz e de nêutrons e raios-X, ressonância magnética nuclear, microscopia eletrônica e

fluorescência, técnicas ópticas não lineares, que estão entre as mais poderosas ferramentas da física da matéria condensada. Estas técnicas conduzem a informações adicionais mais precisas, sobre a estrutura, ordenamento local, transições de fase, e informações dos diagramas de fase de misturas liotrópicas [12].

A teoria de Landau-Ginzburg das transições de fase, bem como técnicas de muitos corpos e grupos de renormalização, que foram importantes avanços da física estatística forneceu um grande número de modelos e conceitos a respeito das características experimentais dos diagramas de fase e comportamento crítico em sistemas liotrópicos. Hoje se tem uma visão unificadora de diferentes tipos de "autoagregados" (sistemas liotrópicos, microemulsões, polímeros, géis, membranas, filmes finos), que estão formando a nova área de "fluidos complexos" [12].

No início do século XX, com base nas investigações do comportamento de parâmetros físico-químicos (detergência, condutividade elétrica, e tensão interfacial) de uma mistura de anfifílico e água, McBain propôs a ideia de uma micela como um agregado de moléculas de surfactantes. Em 1949 Debye reconhecia a existência de uma concentração micelar crítica, e os grupos de Ekwall, Luzzati, e Winsor realizavam investigações de uma série de diagramas de fases básicas, e estabeleceram-se as principais características da estrutura das fases de liotrópicos. Estas investigações, resumidas numa revisão feita por Ekwall em 1975, levaram à aplicação prática de compostos anfifílicos na produção de produtos cosméticos, na indústria farmacêutica e do petróleo, e também como uma interface com membranas biológicas em células vivas. Conexões e analogias foram estabelecidas com microemulsões (mistura isotrópica de anfifílicos, água e óleo), camadas de surfactante (como filmes de Langmuir-Blodgett), membranas biológicas, copolímeros em bloco, suspensões coloidais, entre vários outros sistemas. A interface com a biologia estava profundamente enfatizada pela modelagem das membranas celulares como bicamadas anfifílicas. Com a descoberta de uma fase nemática numa mistura de liotrópico decilsulfato de sódio e água, por Lawson e Flautt em 1967, surge a oportunidade de utilizar conceitos semelhantes para a análise de diferentes tipos de sistemas líquidos cristalinos, termotrópicos, e liotrópicos [12].

A física de CLs termotrópicos é vastamente discutida na literatura, por exemplo, em *de Gennes* [1], assim como a física dos CLs liotrópicos, portanto, é

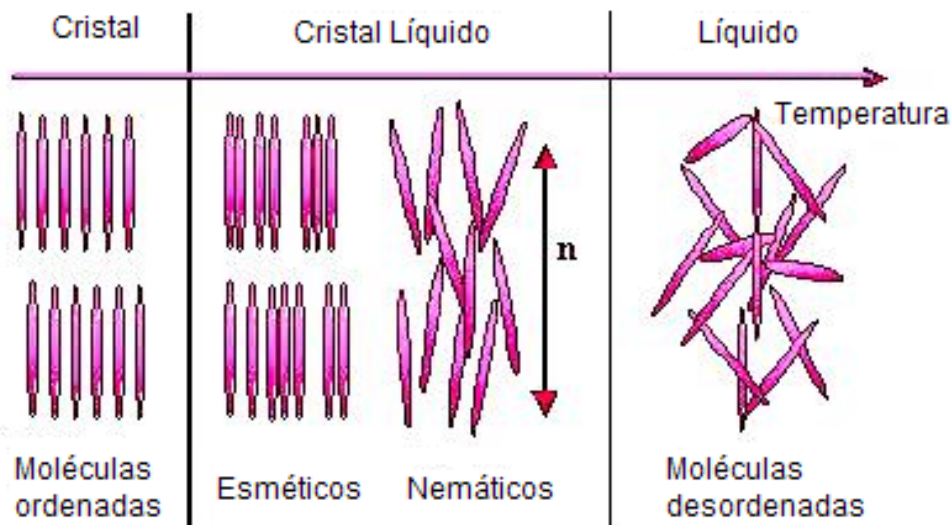
relevante abordar no texto as estruturas básicas e transições de fase em mesofases liotrópicas, e coletar informações a partir de diferentes técnicas experimentais, que foram fundamentais para a caracterização de estruturas moleculares autoagregadas [12-13].

1.2 CLS: DEFINIÇÃO

Em um líquido isotrópico as unidades básicas não apresentam ordem posicional e orientacional de longo alcance. De uma ordenação máxima – sólido cristalino, para um líquido isotrópico, podem existir muitas configurações diferentes. Em cristais plásticos, as unidades básicas (moléculas globulares, por exemplo) estão localizadas sobre uma rede, mas sem qualquer ordem orientacional. Em CLs, as unidades básicas exibem ordem orientacional e até mesmo a ordem posicional ao longo de algumas direções. Estes materiais fluem como um fluido isotrópico e têm propriedades ópticas características de sólidos cristalinos.

Na Figura (9) estão representadas as fases: sólido cristalino, cristal líquido e líquido isotrópico, caracterizadas conforme o seu grau de ordem orientacional e posicional. A representação das moléculas é feita com estruturas chamadas calamíticas. No estado sólido cristalino, tem-se moléculas que apresentam ordem orientacional e posicional. No estado de cristal líquido, as moléculas apresentam ordem orientacional e não posicional, no caso nemático, e ordem orientacional e certa ordem posicional no caso esmétrico. No estado líquido as moléculas não apresentam ordem orientacional e posicional [5, 12, 14].

Figura 9 – Representação de transições de fase representadas por moléculas na forma calamítica, para os estados sólido cristalino, cristal líquido e líquido isotrópico.



Fonte: [1, 5, 12, 14] Adaptado.

1.3 CLASSIFICAÇÃO DOS CLS

Os CLs se dividem basicamente em duas classes, os Termotrópicos e os Liotrópicos. Os CLs termotrópicos são materiais compostos por substâncias puras ou misturas de substâncias, moléculas [12], no qual a transição de fase líquido-cristalina ocorre mediante a variação de temperatura e pressão [12-14]. Os CLs liotrópicos são materiais compostos por misturas de substâncias, constituídas pela combinação de uma molécula anfifílica e um solvente, formando agregados micelares [12]. A seguir apresentamos algumas estruturas moleculares para os CLs Termotrópicos e Liotrópicos.

1.3.1 CLS Termotrópicos

Os CLs termotrópicos são formados por moléculas, ou mistura de moléculas, que apresentam anisotropia de forma (também conhecida por anisometria), neles não ocorre a formação de agregados moleculares, como micelas. Essas moléculas podem ter forma de bastão (calamíticas), discos (discóticas), e arcos (na forma de bumerangue, banana), dentre outras. Atualmente podem ser sintetizadas moléculas com variadas simetrias, que podem originar estados líquido

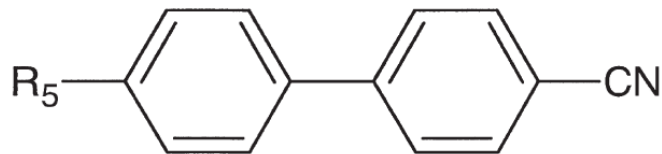
cristalinos. As diferentes estruturas e ordenamento local dessas moléculas individuais ocorrem em função da pressão, temperatura e do tipo de material, ou seja, o tipo de estrutura anisométrica e composição da molécula. Variações da temperatura (num experimento isobárico) podem acarretar em transições – ou transformações – de fase no material, sendo essa a razão dessa família de CLs ser denominada de termotrópica [1, 12, 13].

Para entender as propriedades físicas e ópticas dos materiais, apresentamos a seguir a estrutura molecular de alguns de seus constituintes.

1.3.1.1 Estrutura molecular de um CL termotrópico

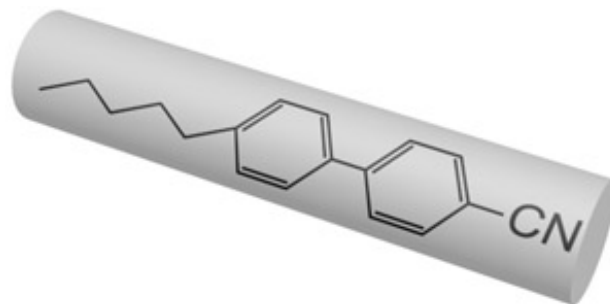
Nas Figuras (10) a (13) são mostradas estruturas moleculares de alguns CLs termotrópicos.

Figura 10 – Estrutura molecular do pentil-ciano-bifenil (5CB).



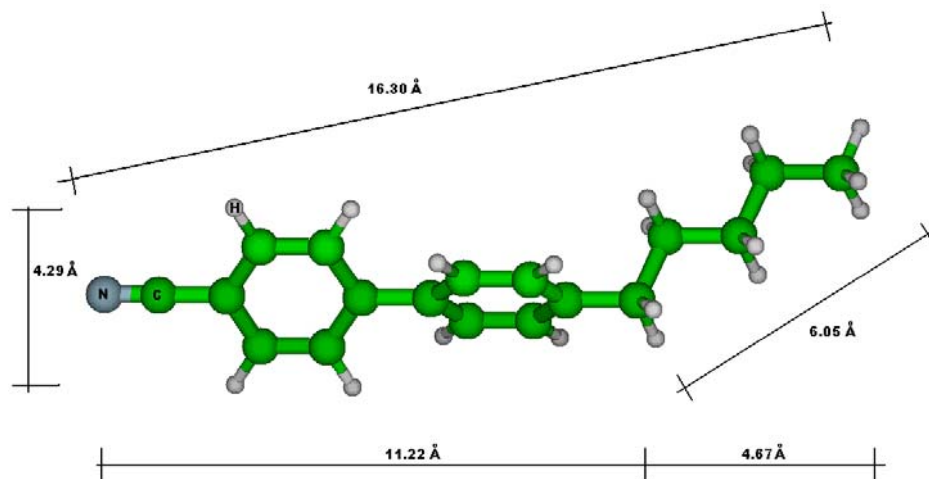
Fonte: [5].

Figura 10.a – Representação da molécula 5CB na forma calamítica, forma aproximada de “grãos de arroz”, ou também na forma aproximada de bastonetes, varas. Esta molécula é do grupo nCBs.



Fonte: [14].

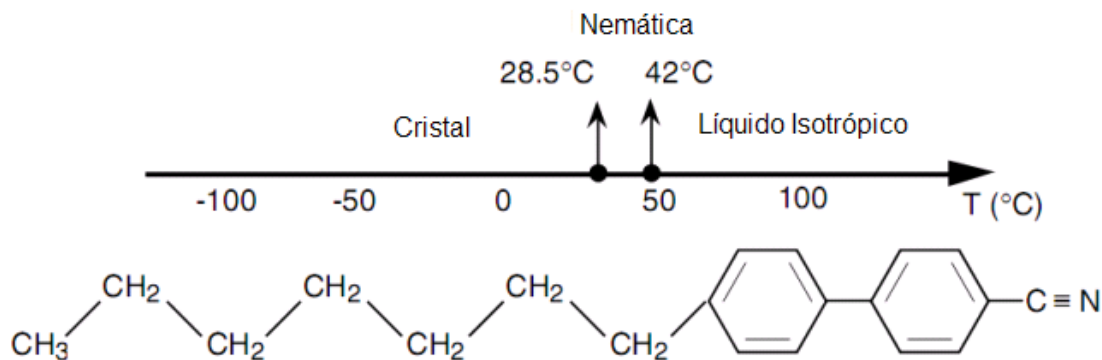
Figura 10.b – Representação da estrutura molecular da molécula 5CB, 4-pentil-4-cianobifenil, do grupo nCBs, obtida através de uma dinâmica molecular via mecânica quântica, pelo método do funcional densidade (DFT)² [15]. Na Figura (10.a) foi representada a molécula 5CB [14] por uma aproximação na forma calamítica.



F

onte: autor.

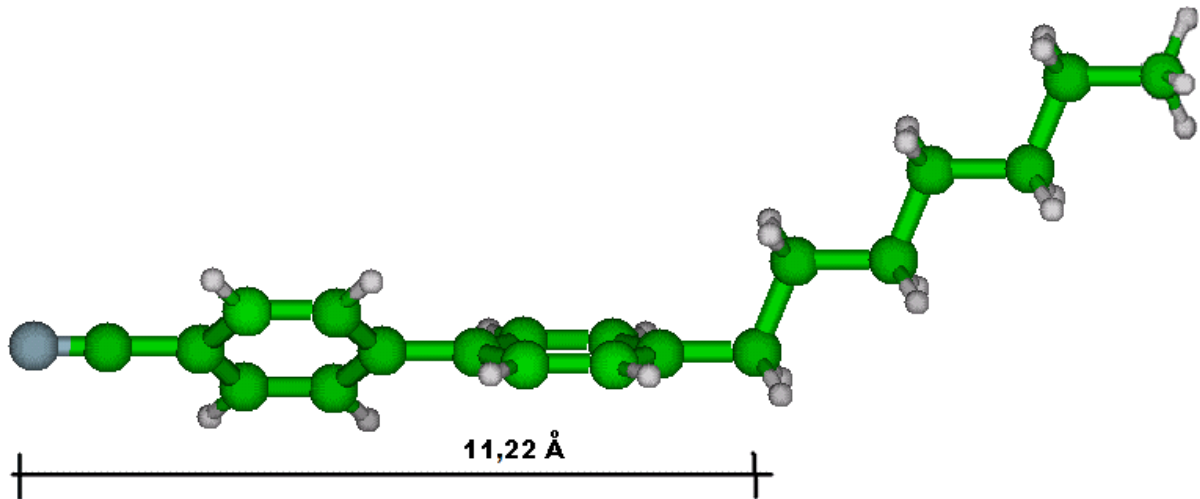
Figura 11 – Representação da estrutura molecular da molécula do grupo nCBs, 7CB. Tem-se representado um eixo de temperatura, do qual apresenta fase sólida cristalina abaixo de 28,5°C, fase nemática entre 28,5°C e 42°C, e a Líquido Isotrópico acima de 42°C.



Fonte: [14].

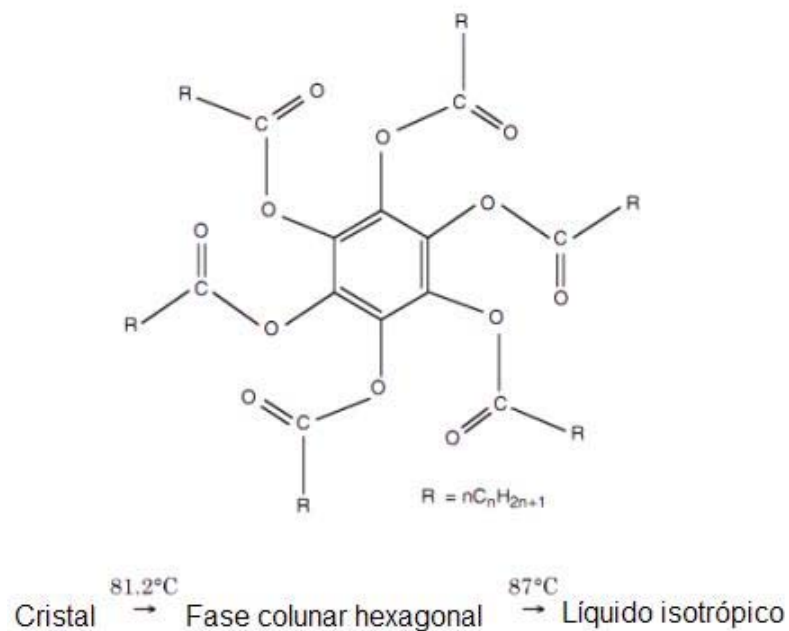
² **Teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*)** é uma teoria mecânico quântica usada em física e química para investigar a estrutura eletrônica (principalmente o estado fundamental) de sistemas de muitos corpos, em particular átomos, moléculas, e as fases condensadas. Com esta teoria, as propriedades de um sistema de muitos elétrons podem ser determinadas usando-se funcionais, funções de outra função, a qual neste caso é a espacialmente dependente densidade eletrônica. Por isso o nome teoria do funcional da densidade advém do uso de funcionais da densidade eletrônica. *DFT* está entre os mais populares e versáteis métodos disponíveis em física da matéria condensada, física computacional, e química computacional.

Figura 11.a – Representação da estrutura molecular da molécula do grupo nCBs, 7CB, 4-hepta-4-cianobifenil obtida através de uma dinâmica molecular via mecânica quântica, pelo método do funcional densidade (DFT) [15]. Na Figura (11) foi representado o 7CB por aproximação na forma calamítica.



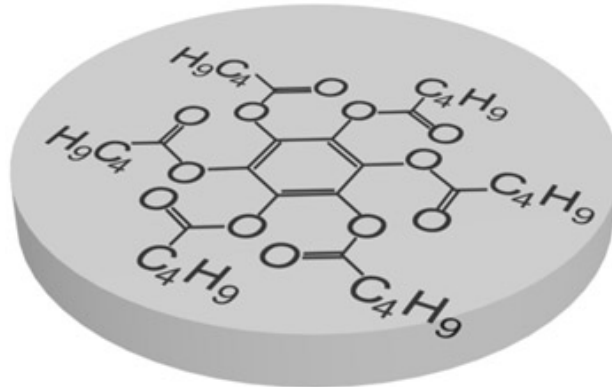
Fonte: autor.

Figura 12 – Representação da estrutura molecular de uma molécula aproximada na forma discótica, que apresenta a fase sólido cristalino abaixo de 81,2°C, fase colunar hexagonal entre 81,2°C e 87°C, e fase líquido isotrópico acima de 87°C. Na Figura (12.a) está representada esta molécula por aproximação na forma de disco, moeda, ou seja, discótica.



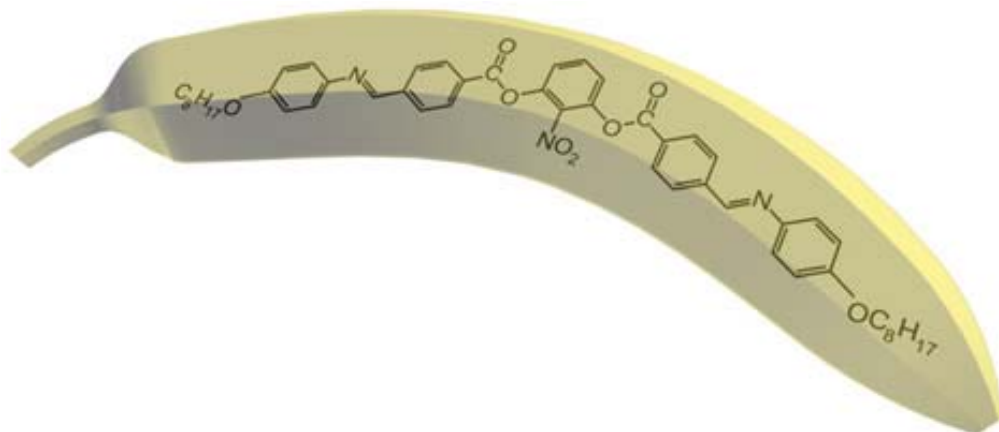
Fonte: [15-17].

Figura 12.a – Representação de uma molécula na forma discótica – “na forma aproximada de disco, moeda”.



Fonte: [14].

Figura 13 – Representação de uma molécula na forma de *boomerang* (bumerangue), banana.



Fonte: [14].

1.3.2 CLS Liotrópicos

Os CLs liotrópicos são misturas de moléculas anfifílicas³ e solventes que, em determinadas condições de pressão, temperatura e concentrações relativas dos diferentes componentes, apresentam a formação de superestruturas – agregado de moléculas – que se auto-organizam, apresentando algum grau de ordenamento.

³ O nome anfifílico vem do prefixo grego *amphi*, que significa tanto ou dupla, e *phile*, que significa como ou o amor. Esta palavra é aplicada há compostos que apresentam dupla "preferência", "amar ambos" do ponto de vista eletrostático. Ela é usada para nomear uma molécula solúvel em água com um grupo polar ligado a uma cadeia de hidrocarboneto insolúvel em água.

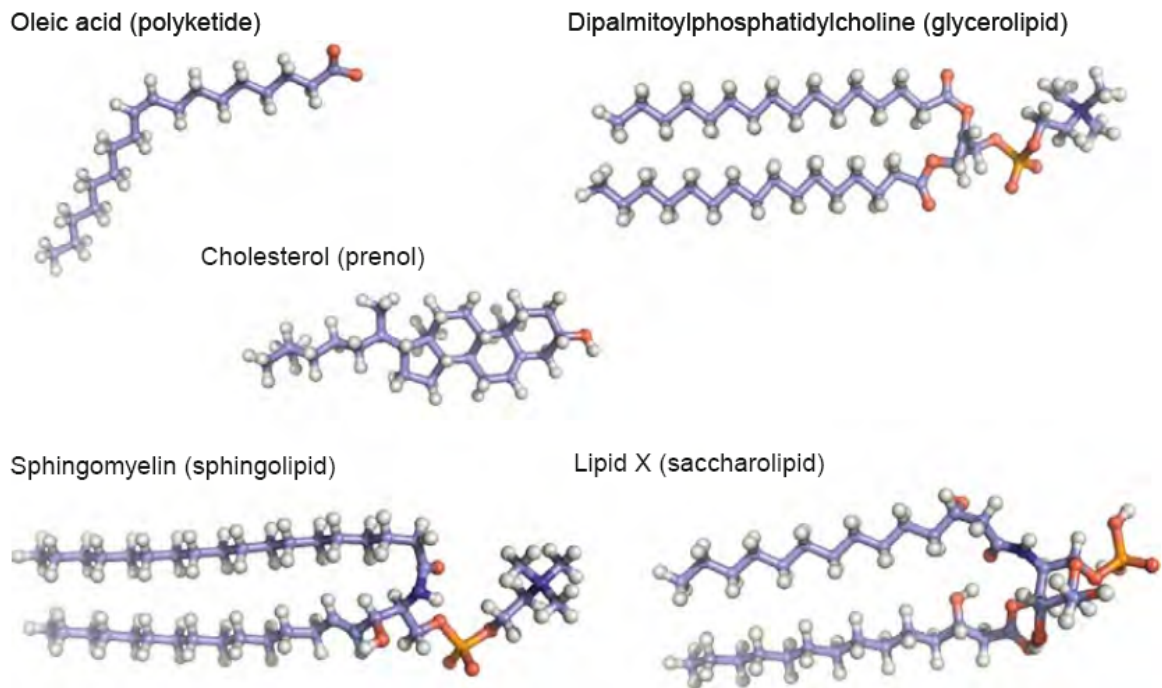
As moléculas anfifílicas são aquelas que, numa mesma estrutura, apresentam regiões que se comportam de forma muito diferente na presença de outras moléculas que possuam momento de dipolo elétrico ou não. Frequentemente, o solvente mais utilizado é a água. Em sua estrutura podem ocorrer o H₂O, D₂O ou T₂O, Hidróxido de Hidrogênio, Óxido de Deutério e Óxido de Trítio, respectivamente, entre outros. Essas moléculas permitem um fenômeno de auto-organização e agregação molecular na qual as interações são do tipo hidrofóbica (“aversão à água”) e hidrofílica (“atração pela água”). Em uma molécula anfifílica coexistem uma região altamente polar do ponto de vista elétrico e outra apolar. A formação de cristal líquido liotrópico ocorre quando as moléculas anfifílicas se auto-organizam, formando superestruturas para minimizar o contato entre a região apolar da molécula (parte hidrofóbica) e o solvente polar (no caso a água) [1, 12, 14].

A parte polar da molécula, que apresenta estrutura anfifílica, fica em contato com a água e a região apolar da molécula fica protegida do contato com a água. Quando esses agregados moleculares são de pequena anisotropia de forma e dimensões, da ordem de uma dezena de nanômetros (1 nm = 10⁻⁹ m), são denominados micelas. As transições entre as diferentes fases líquido-cristalino se dão por variações na temperatura e/ou concentrações relativas dos componentes da mistura (num experimento isobárico) [12, 14].

1.3.2.1 Estrutura molecular de um CL liotrópico

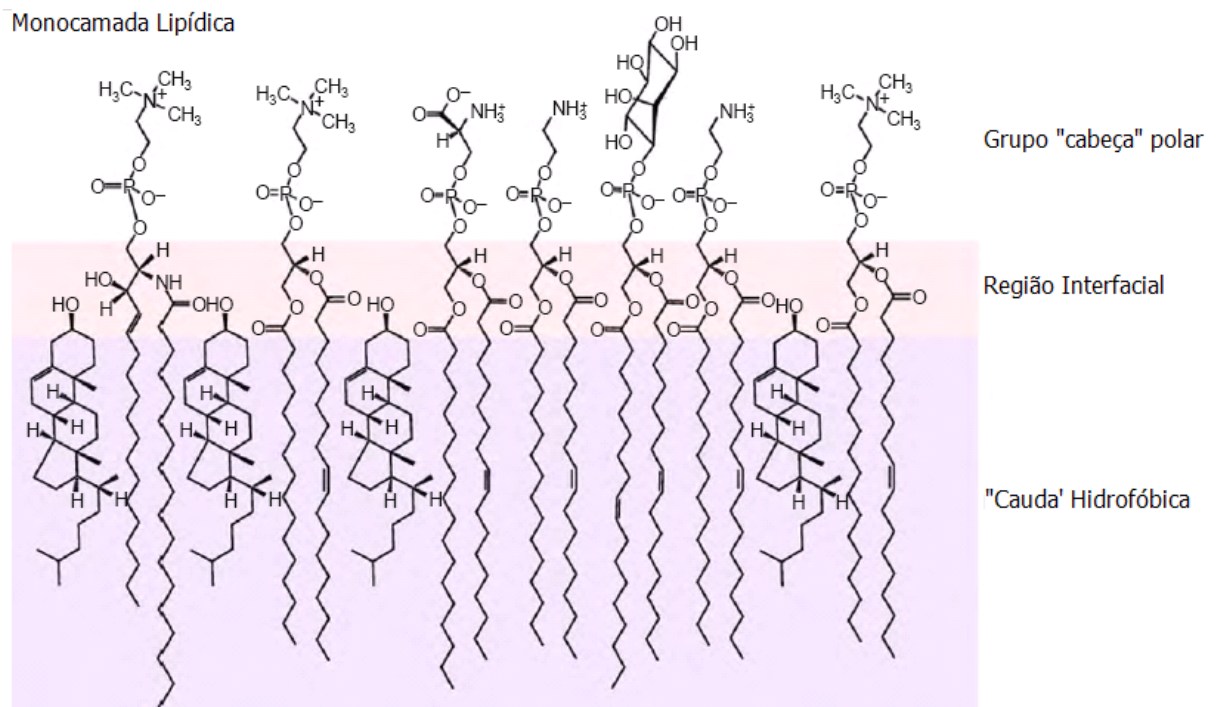
Na Figura (14) estão representadas moléculas anfifílicas que podem formar fases liotrópicas, como o ácido oleico, o dipalmitoilfosfatidicolina, o colesterol, a esfingomiélica e o sacarolipídico. Na Figura (16) é apresentada a estrutura molecular do Laurato de Potássio.

Figura 14 – Representação de algumas estruturas moléculas de CL liotrópicos, como o ácido oleico, Dipalmitoilfosfatidilcolina, colesterol, esfingomielina, sacarolípido, Nas cores: roxa, branca, vermelha, laranja, os elementos Carbono, Hidrogênio, Oxigênio e Fósforo, respectivamente.



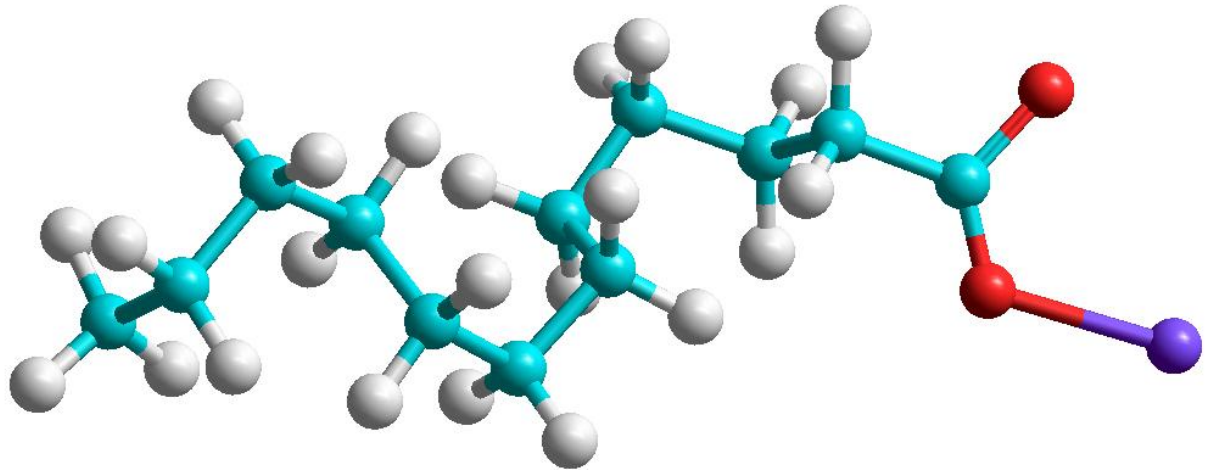
Fonte: [18].

Figura 15 – Representação da estrutura molecular de vários CLs liotrópicos, que são grupo de moléculas anfifílicas, ou seja, grupo polar e grupo apolar.



Fonte: [18] Adaptado.

Figura 16 – Estrutura molecular do Laurato de Potássio, obtida através de uma dinâmica molecular via mecânica molecular. Esta molécula é a fonte de nosso trabalho, cuja abordagem teórica foi baseada nos índices de refração, obtidos de dados experimentais de uma mistura liotrópica de laurato de potássio, decanol e óxido de deutério. Nas cores: roxa, vermelha, azul e branca, os elementos Potássio, Oxigênio, Carbono e Hidrogênio, respectivamente.



Fonte: o autor.

Moléculas como o decilsulfato de sódio, (NadS ou SdS), são surfactantes⁴, uma vez que podem modificar as propriedades de superfícies e as interfaces entre diferentes meios, como sólido-líquido ou de gás-líquido. Existem diferentes tipos de moléculas anfífilas naturais e de síntese química: anfífilos aniônicos (sabões de ácidos graxos; por exemplo, laurato de potássio), Figura (16), detergentes (por exemplo, decilsulfato de sódio); anfífilos catiônicos (por exemplo, brometo de hexadecil-trimetilamônio); anfífilos não iônicos (por exemplo, pentaetileneglicol e zwitteriônicos⁵ (que apresentam um dipolo elétrico na presença de água, como o éter dodecilo e a lisolectina). Outros tipos de moléculas surfactantes que dão origem a uma mesofase liotrópica são os anelídeos. Estas moléculas são capazes de selecionar alguns íons metálicos [19], que são então incorporadas na sua estrutura. Além destes anfífilos clássicos, existem moléculas

⁴ **Surfactante** é uma palavra derivada da contração da expressão “*surface active agent*”, termo que significa, literalmente, agente de atividade superficial. São moléculas que possuem atividade detergente. Outro termo em português que designa o mesmo tipo de substância é tensoativo.

⁵ **Zwitterion**, do alemão “*zwitter*” (híbrido), “sal interno” ou “íon dipolar” é um composto químico eletricamente neutro, mas que possui cargas opostas em diferentes átomos. O termo é mais utilizado em compostos que apresentam essas cargas em átomos não adjacentes. Podem se comportar como ácidos ou bases, portanto são anfóteros. **Anfótero** ou **anfotérico**, de acordo com a Teoria ácido-base de Bronsted-Lowry, é a substância que pode se comportar como um ácido ou como uma base, dependendo do outro reagente presente.

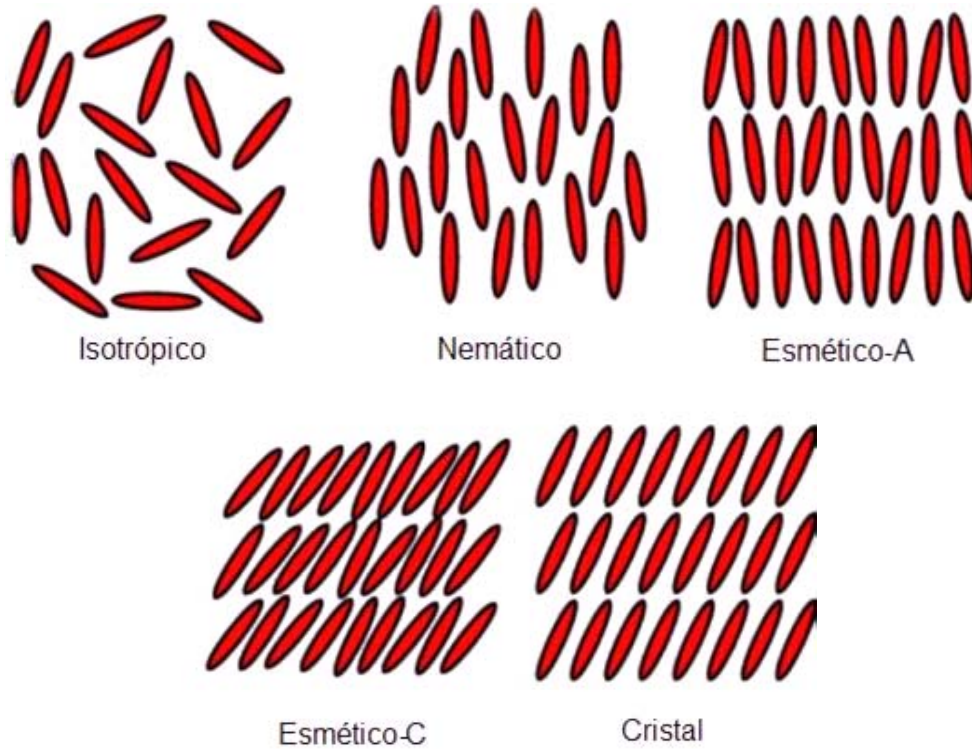
com uma estrutura mais complexa, com mais de um grupo polar, que também dão origem a mesofases liotrópicas. Por exemplo, podemos citar os surfactantes gemini, espiro-tensiles e fosfolipídios [20], com moléculas de grupo hidrófilo enxertado numa posição lateral, e com uma haste de núcleo rígido [21]. Os anfifílicos faciais [22] são moléculas de bloco em que duas cadeias alquilo são colocadas em ambos os lados de um núcleo calamítico e o grupo polar está ligado ao núcleo, perpendicular à molécula em forma de “vara”. Nos anfifílicos bola, existem duas cabeças polares em ambos os lados da molécula.

1.4 ORGANIZAÇÃO MOLECULAR DE UM CL TERMOTRÓPICO

1.4.1 Fase Nemática

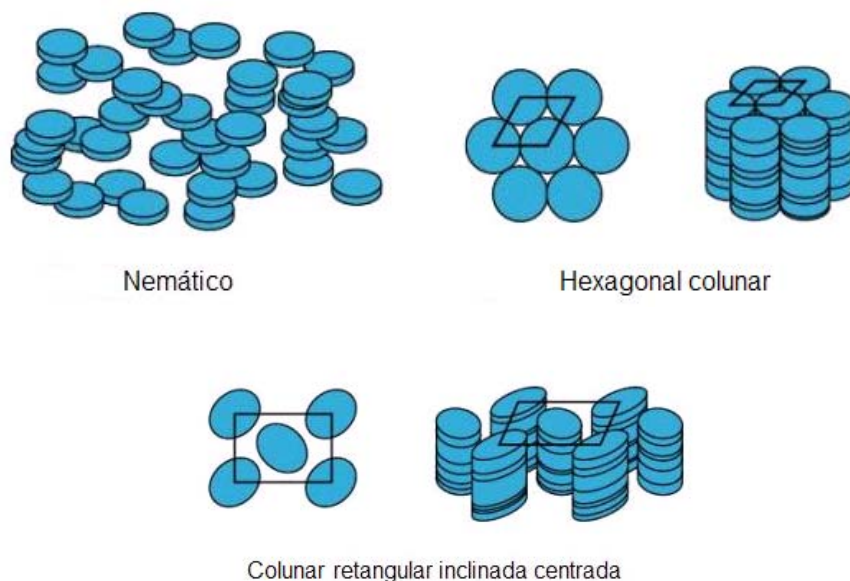
O mais simples ordenamento que pode de ser estabelecido com constituintes anisométricos é chamado de fase nemática. Este ordenamento pode ser representado por moléculas com estruturas aproximadas na forma de bastões, discos, ou agregados. Na fase nemática, os centros de massa dos constituintes básicos estão em uma ordem típica de líquido isotrópico, isto é, sem ordem posicional de longo alcance. Entretanto, ocorre certo ordenamento orientacional de longo alcance desses constituintes. Para o caso onde ocorrem moléculas com constituintes com a forma de bastão e com a forma de discos, representados nas Figuras (17) e (18), são denominadas de: nemática calamítica (NC) e nemática discótica (ND), respectivamente [14, 16, 17].

Figura 17 – Representação das fases isotrópica, Nemática, Esmético-A, Esmético-C, Cristal, com estrutura molecular aproximada em forma de “grãos de arroz”, elipsoidais, com uma estrutura também chamada de prolata ou calamítica.



Fonte: [14, 16, 17].

Figura 18 – Representação das fases Nemática, Hexagonal colunar, Colunar retangular inclinada centrada, com moléculas representadas por estruturas aproximadas de disco, moeda, também chamada de oblata.



Fonte: [14, 16, 17].

1.4.2 A Fase Esmética

Na fase esmética, os constituintes, moléculas, se organizam em camadas. A Figura (17) representa uma estrutura da fase Esmética A e uma da fase Esmética C, na qual os constituintes básicos do material, as moléculas, representadas por estruturas aproximadas na forma calamítica, estão organizadas em camadas. Em cada camada os centros de massa de cada molécula se encontram numa ordem típica de líquidos isotrópicos. No entanto ao longo da direção perpendicular às camadas, estas apresentam um ordenamento posicional de longo alcance dos centros de massa dos constituintes. Assim, podemos considerar esse ordenamento como “um sólido cristalino unidimensional coexistindo com um líquido isotrópico bidimensional”. Os constituintes básicos em cada camada, embora não tenham ordem posicional de longo alcance, apresentam ordem orientacional de longo alcance, tendo seus eixos maiores perpendiculares às camadas. Além dos constituintes básicos estarem organizados em camadas, como na fase Esmética A, os eixos de simetria dos constituintes elipsoidais estão arrançados, em média, paralelos a uma direção inclinada, em relação ao diretor n [5, 14, 17].

Existem outras estruturas mais complexas representando outras fases esméticas, sobre as quais não iremos nos aprofundar.

1.4.3 Fase Colestérica ou Quiral⁶

Na Figura (19) representamos o arranjo característico da fase colestérica. Essa estrutura pode ser compreendida como uma superposição contínua de planos de moléculas nos quais há uma ordem do tipo nemática, com os constituintes básicos orientados segundo uma determinada direção preferencial. Essa direção vai se alterando continuamente de um plano estrutural nemático para o seguinte, formando uma estrutura helicoidal característica com meio passo de hélice ($P/2$) como indicado na Figura (19) [12].

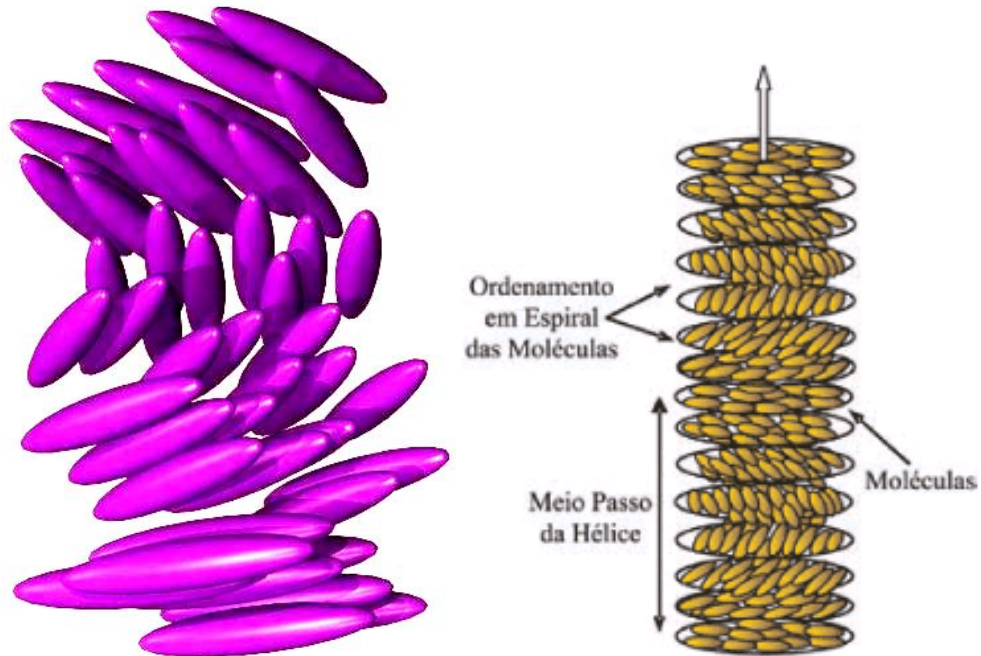
⁶ **Quiral**, que conduz ao termo **quiralidade**, é um termo usado em Química para definir objetos não sobreponíveis à sua própria imagem no espelho. Quiralidade (do grego, χειρ, kheir: "mão") é uma propriedade de assimetria importante em vários ramos da ciência.

Um objeto ou um sistema é quiral se não pode ser sobreposto à sua imagem especular. Um objeto quiral e a sua imagem especular são designados enantiomorfos (termo de origem grega significando formas opostas) ou, quando se referindo a moléculas, enantiômeros. Um objeto não-quiral é designado aquiral e pode ser sobreposto à sua imagem especular.

Já foram identificadas três fases colestéricas em CLs liotrópicos, originadas a partir das três fases Nemáticas Calamítica (NC), Nemática Discótica (ND) e Nemática Biaxial (NB) [12, 23-24]. A fase colestérica é aquela observada em 1888 por Friedrich Richard Reinitzer em seu microscópio óptico na substância benzoato de colesterila. Esta quiralidade dada pelo passo da hélice é bastante sensível à temperatura do material. Uma das propriedades ópticas desses materiais é a reflexão seletiva da luz, ou seja, há uma relação matemática entre o passo da hélice e o comprimento de onda da luz refletida pela estrutura quiral ou colestérica. Uma das aplicações mais interessantes e práticas dos CLs na fase colestérica, são os termômetros encapsulados em filmes finos. Quando em contato com uma superfície, entram em equilíbrio térmico com ela, de modo que o material líquido cristalino na fase colestérica sintoniza seu passo de hélice correspondente à temperatura do meio. Sob essas condições específicas apenas uma componente da luz branca incidente no termômetro será refletida [12, 14].

Tais sensores térmicos são muito utilizados em sessões para a avaliação da temperatura corporal em grandes superfícies do corpo humano com a finalidade de identificar tanto regiões frias (baixa circulação sanguínea) quanto quentes (na presença de alta vascularização como em tumores) [14], ou mesmo em pequenos anéis colocados nos dedos utilizados como forma lúdica de brincadeira para relacionar a cor do anel com a emoção.

Figura 19 – Representação da fase Colestérica ou Quirial, com estrutura molecular de moléculas calamíticas. A flecha acima na figura à direita indica a direção preferencial, ou seja, a direção do diretor \mathbf{n} . Observa-se nitidamente a separação em planos espaciais, que vão girando segundo o chamado passo de hélice.

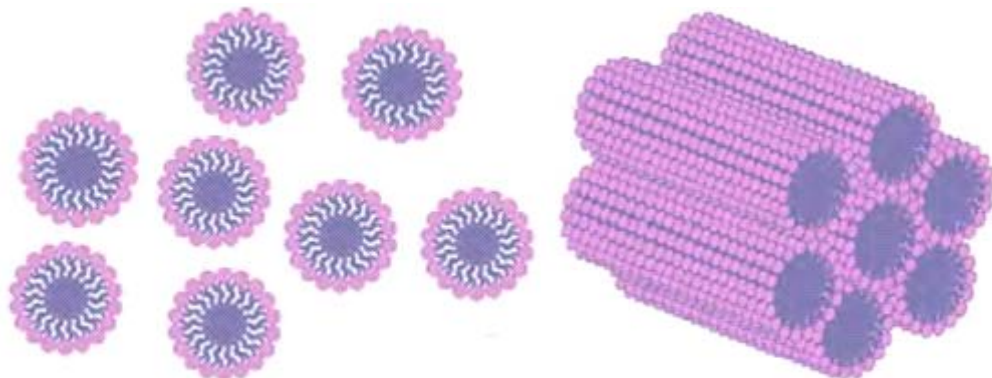


Fonte: [14, 16, 17] Adaptado.

1.5 ORGANIZAÇÃO MOLECULAR DE UM CL LIOTRÓPICO

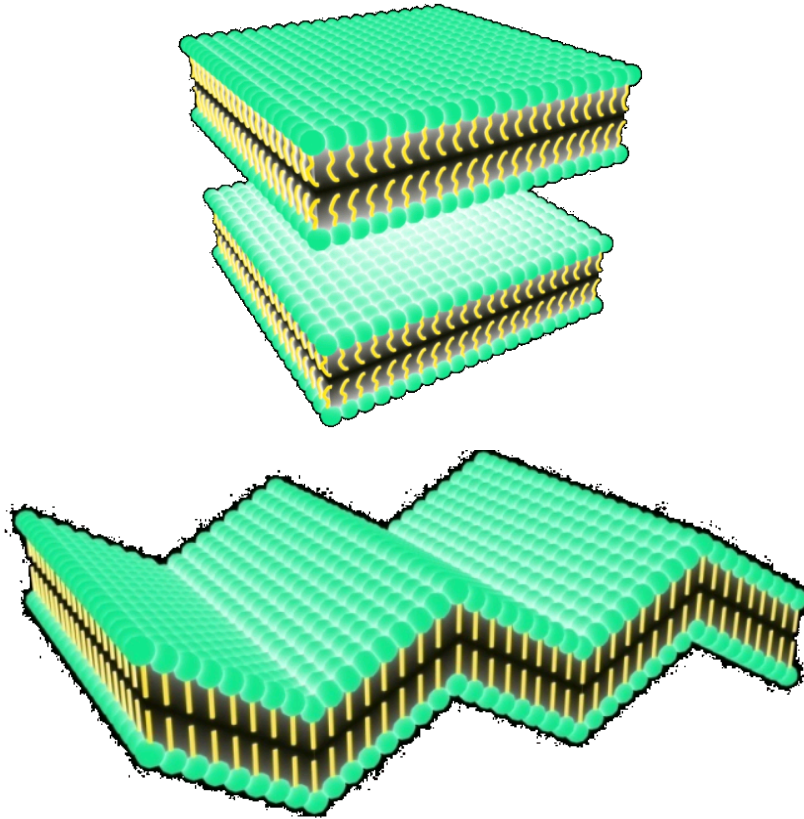
Nas Figuras (20) e (21) são mostradas algumas formas de organização estrutural de alguns CLs liotrópicos.

Figura 20 – Organização estrutural de uma micela à esquerda, e à direita uma estrutura micelar hexagonal tubular. As Fosfatidilcolinas são moléculas que podem se organizar nestas estruturas.



Fonte: [14, 18] Adaptado.

Figura 21 – Organização estrutural de um CL na fase lamelar, que são agregados de moléculas anfifílicas. Variações na temperatura e/ou concentrações relativas dos componentes da mistura liotrópica, podem levar a transições de fase. A fase denominada *ripple* (ondulação) é equivalente à lamelar, entretanto, apresenta uma ondulação da lamela. As Fosfatidilcolinas são moléculas que podem se organizar nestas estruturas.

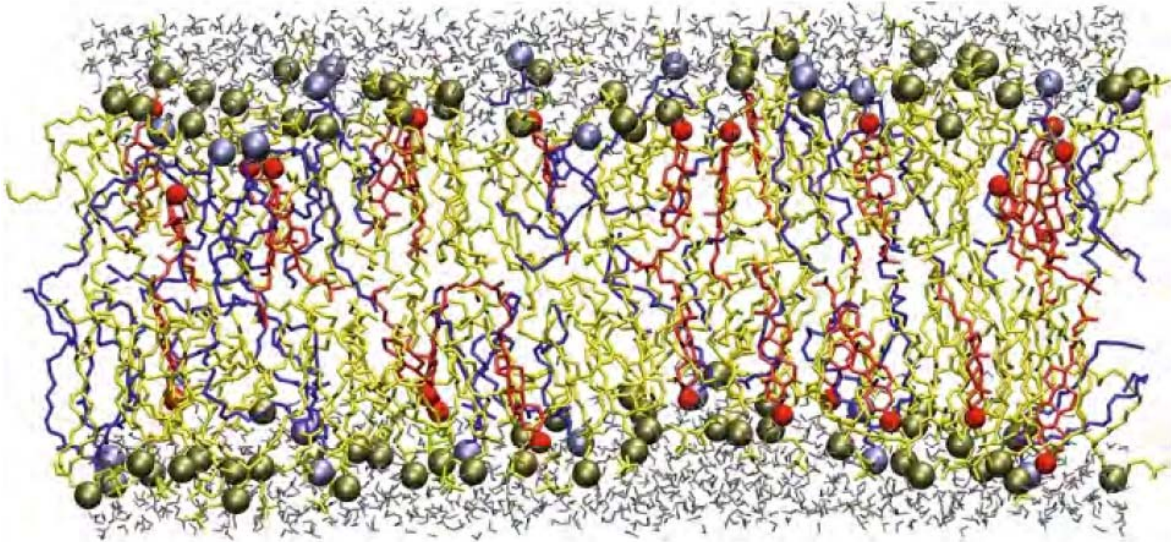


Fonte: [12, 13] Adaptado.

1.5.1 Biomembranas

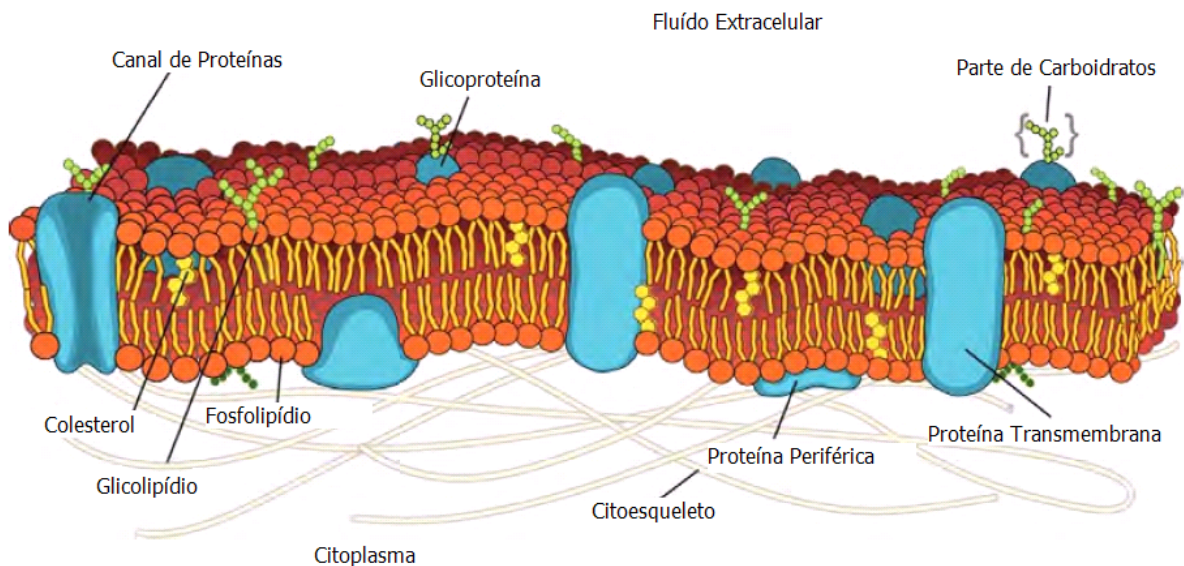
Nas Figuras (22) e (23) são mostradas estruturas moleculares de CLs liotrópicos organizados em bicamadas lipídicas, biomembranas.

Figura 22 – Representação obtida por dinâmica molecular via mecânica molecular para a organização estrutural de CLs liotrópicos em bicamada lamelar. As Fosfatidilcolinas são moléculas que podem se organizar em bicamadas lamelares.



Fonte: [18].

Figura 23 – Representação pictórica da estrutura molecular de uma biomembrana celular, bicamada lipídica, para o fosfolípido que é um CL liotrópico.

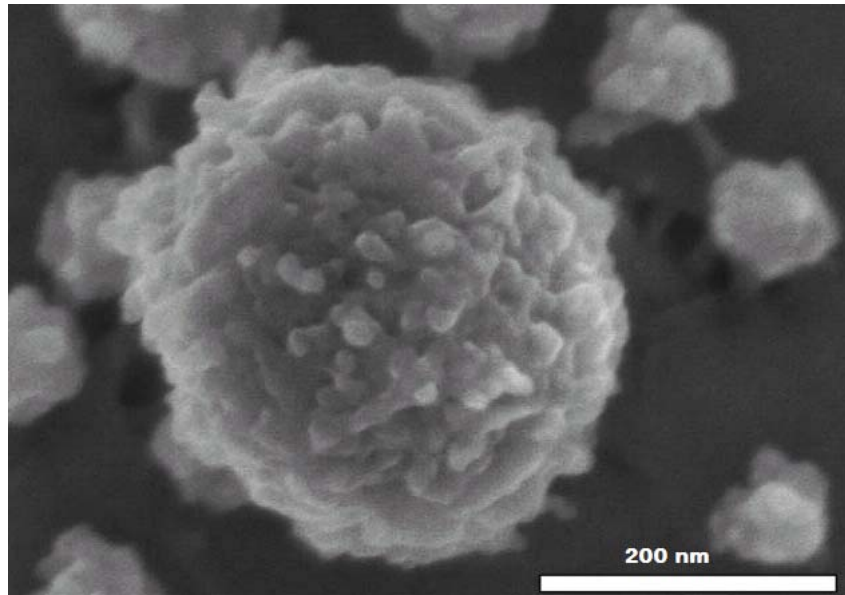


Fonte: [18] Adaptado.

1.5.2 Micelas

Na Figura (24) é mostrada a fotografia de uma micela da caseína⁷ [25].

Figura 24 – Fotografia de uma micela da caseína, obtida utilizando a técnica de *Field Emission Scanning Electron Microscopy*, microscopia eletrônica de “escaneamento” por emissão de campo. A escala de 200 nm por ser visualizada no canto inferior direito.

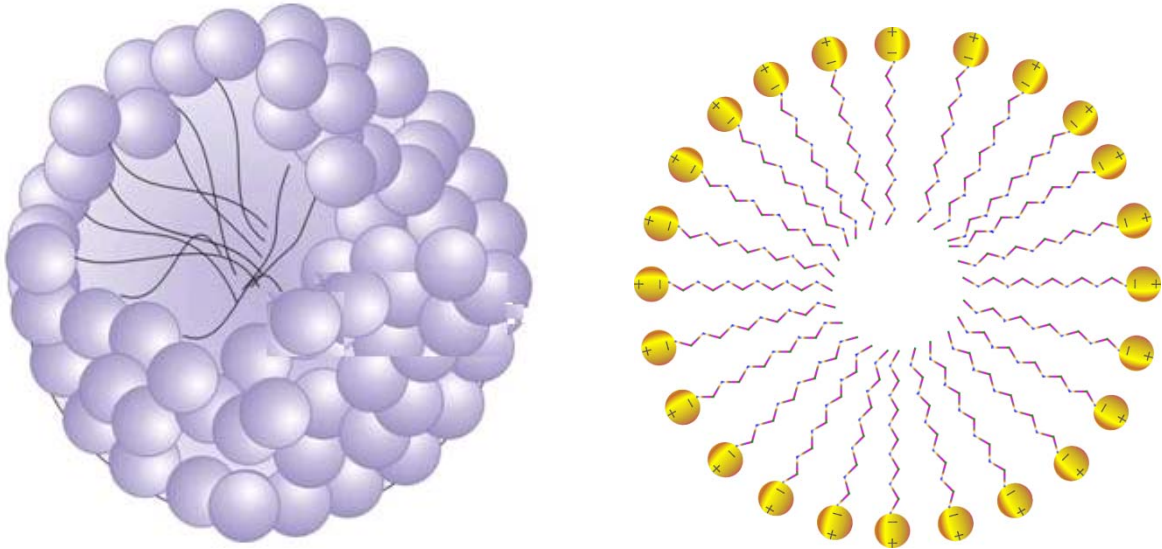


Fonte: [25].

Nas Figuras (25) a (29) são mostradas algumas representações de CLs liotrópicos organizados em micelas.

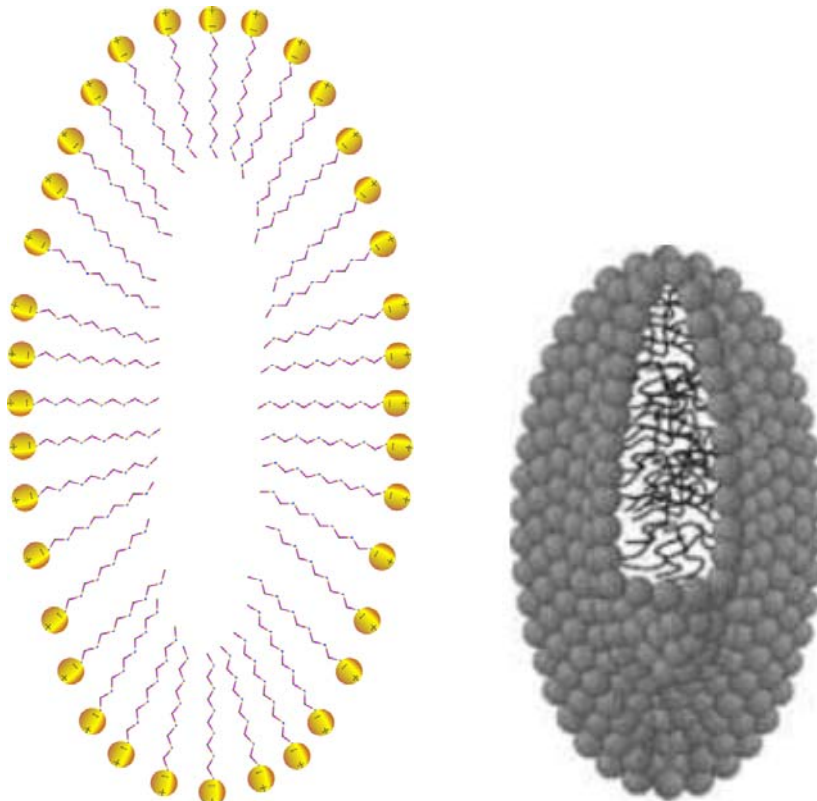
⁷ A **caseína** (do latim "*caseus*", queijo) é uma proteína do tipo fosfoproteína encontrada no leite fresco. Estas proteínas são encontradas com frequência em leite de mamíferos, sendo cerca de 80% da proteína encontrada no leite de vaca e entre 20% e 45% das proteínas no leite humano. As micelas das caseínas se prendem juntas por íons de cálcio e interações hidrofóbicas.

Figura 25 – Representação de moléculas de um CL Liotrópico organizadas em estruturas micelares. À esquerda uma representação tridimensional com vista interna, e à direita uma representação em corte da estrutura micelar.



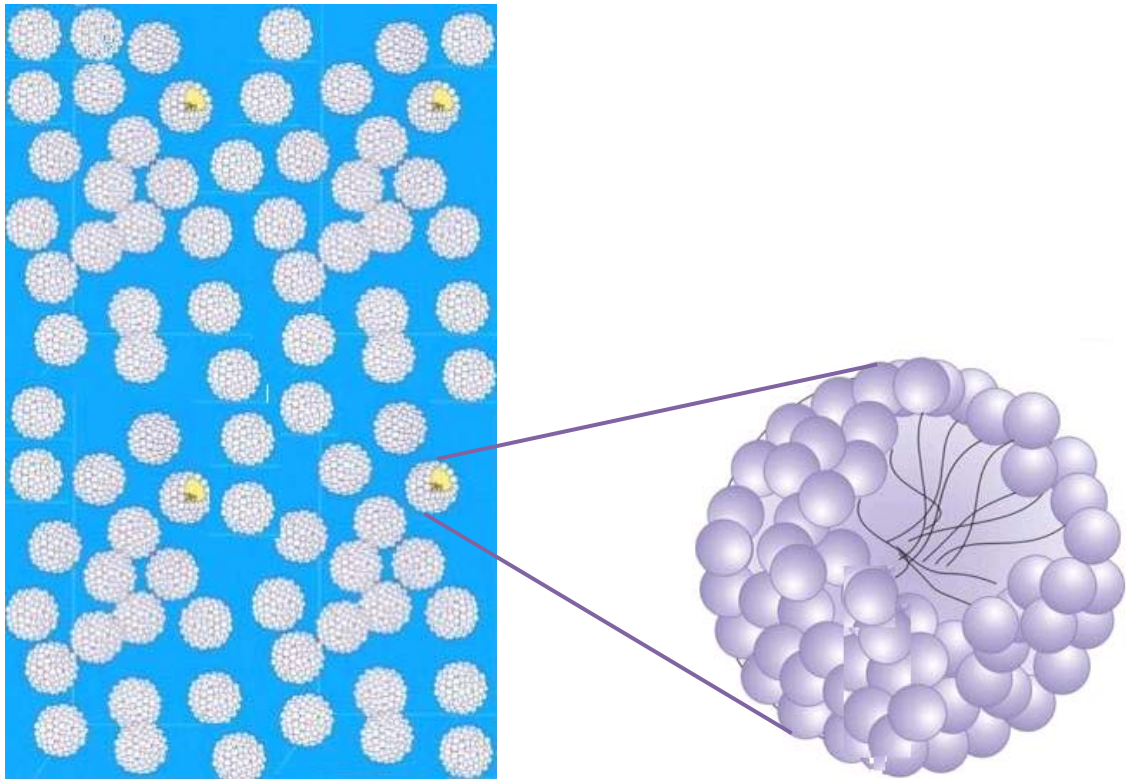
Fonte: [12, 14], o autor.

Figura 26 – Representação de moléculas de um CL Liotrópico organizadas em estruturas micelares na forma calamítica, de bastões. À esquerda uma representação em corte da estrutura micelar tridimensional, com vista interna à direita.



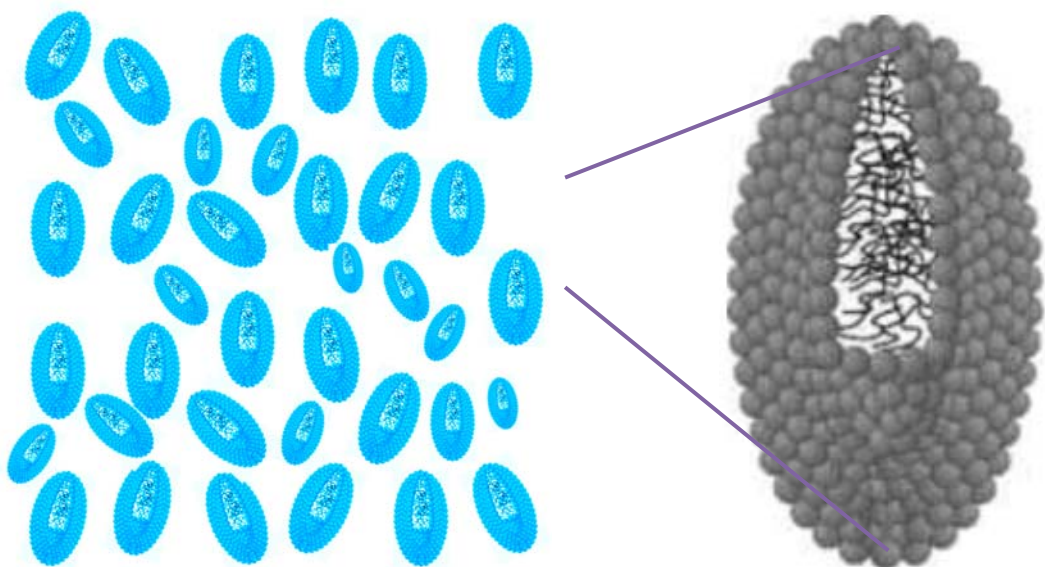
Fonte: [12, 14], o autor.

Figura 27 – Representação de moléculas de um CL Liotrópico organizadas em estruturas micelares. Tem-se uma representação tridimensional com vista interna. Esta representação de micelas está na fase isotrópica.



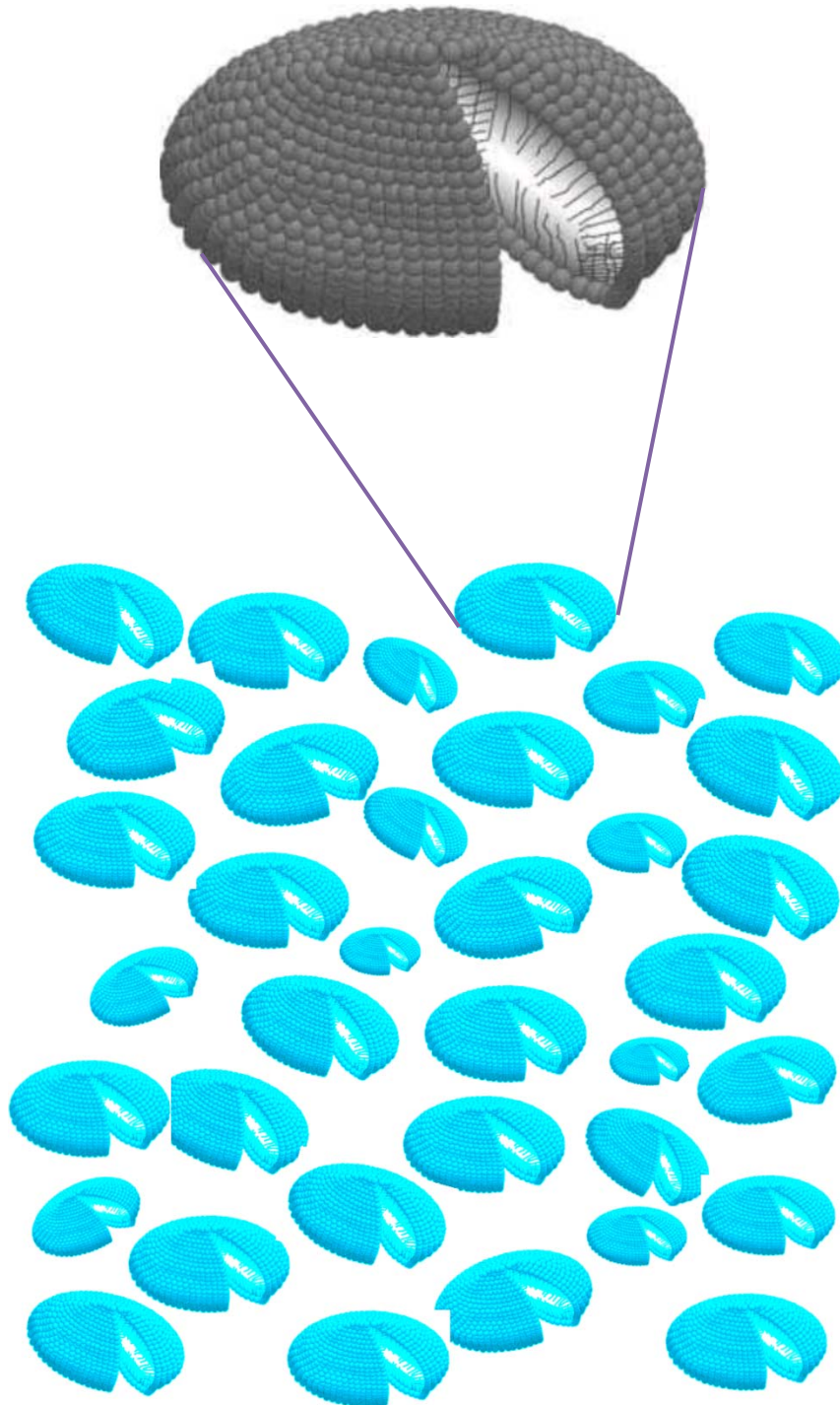
Fonte: [12, 14] Adaptado.

Figura 28 – Representação de moléculas de um CL Liotrópico organizadas em estruturas micelares na forma calamítica, de bastões. A representação em corte com vista para a estrutura interna tridimensional é apresentada. Esta representação de micelas calamíticas é de uma provável fase uniaxial.



Fonte: [12] Adaptado.

Figura 29 – Representação provável de moléculas de um CL Liotrópico organizadas em estruturas micelares na forma discótica, de discos. A representação em corte da estrutura micelar tridimensional com vista interna é apresentada. Esta representação de micelas discóticas apresenta-se em uma provável fase uniaxial.



Fonte: [12] o autor.

1.6 CLS COLOIDAIS

Além das moléculas de CLs estudados extensivamente, coloides⁸ anisométricos também podem formar fases líquidas cristalinas quando dispersos em um líquido. Eles são menos sensíveis às mudanças de temperatura e tem uma boa estabilidade térmica. Além disso, eles podem ser de baixo custo, porque alguns deles podem até mesmo serem encontrados em sua forma natural. Em tais sistemas uma perfeita ancoragem é geralmente difícil, o que torna difícil obter grandes domínios com uma determinada orientação. Para algumas partículas coloidais, as propriedades magnéticas podem ser usadas para superar este problema, já que um pequeno campo magnético pode alinhar os domínios ao longo da direção do campo [26, 27]. Com isto torna-se possível ter várias fases de cristal líquido dentro de uma amostra, como foi observado, por exemplo, em dispersões de gibbsita⁹ $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ e de goethita ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$) [26, 27], Figuras (35) e (36).

1.7 A INDICATRIZ DOS MINERAIS/CRISTAIS

1.7.1 As Superfícies de Velocidade de Onda

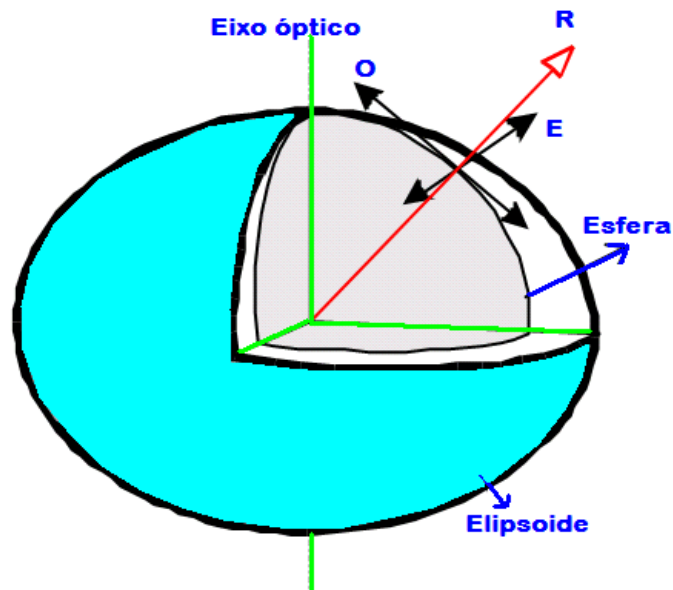
A luz que incide em um mineral anisotrópico uniaxial sofre o fenômeno da dupla refração causando o surgimento de outros dois raios, denominados extraordinário (E) e ordinário (O). A forma com que estes raios de luz se propagam no interior destes minerais pode ser representada através do conceito de superfície de onda (ou superfície de velocidade de onda, ou superfície de velocidade de raio), que representa uma superfície que une todos os raios vetores de luz que partem de um mesmo ponto no interior do mineral, e percorreram certa distância em um intervalo de tempo. De maneira geral, se comparada, a superfície de velocidade de onda é a representação inversa de uma indicatriz. Para estes minerais as superfícies de velocidade de onda dos raios “E” e “O” podem ser

⁸ Coloides (ou sistemas coloidais ou ainda dispersões coloidais) são sistemas nos quais um ou mais componentes apresentam pelo menos uma de suas dimensões dentro do intervalo de 1 nm a 1 μm .

⁹ Gibbsita, $\text{Al}(\text{OH})_3$, é uma das formas minerais do hidróxido de alumínio. É frequentemente descrita como $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ (mas algumas vezes como $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$). É também algumas vezes chamada de hidrargilita. É um importante minério de alumínio, pois é um dos três constituintes principais da bauxita. A Bauxita é frequentemente tratada como um mineral, mas na verdade é uma rocha composta de minerais hidróxidos e oxihidróxidos tais como a gibbsita, a boehmita ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$), e diáspora (mineral) ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$), assim como argilas, silte, e óxidos de ferro e hidróxidos.

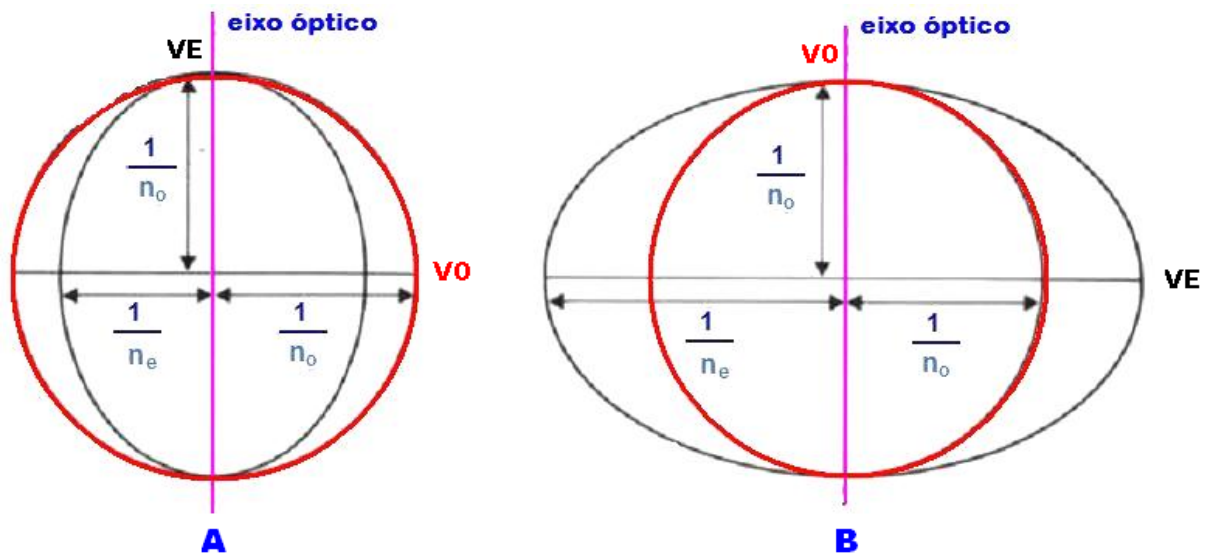
construídas a partir de um ponto qualquer, tomando-se segmentos de reta proporcionais às velocidades de propagação destes raios em todas as direções. Como o índice de refração do raio ordinário é constante, qualquer que seja a direção de propagação do raio, a sua superfície de onda será esférica em qualquer instante, e sua direção de vibração será tangente a esta superfície e perpendicular à seção principal. Porém, as superfícies de velocidade de onda dos raios extraordinários são elipsoides de revolução, pois suas velocidades de propagação não são iguais para todas as direções, sendo, portanto, função da direção de propagação de cada raio, conforme mostram as Figuras (30) e (31) [28].

Figura 30 – Representação da superfície de onda de um mineral uniaxial negativo, mostrando as superfícies de ondas dos raios ordinários (superfície esférica) e extraordinários (superfície elíptica). Para um raio “R” qualquer, as direções de vibração dos raios ordinários e extraordinários serão, respectivamente, tangentes às superfícies esféricas (O) e elípticas (E). O plano deste texto é uma seção principal.



Fonte: [28] Adaptado.

Figura 31 – Representação das superfícies de velocidade de onda de minerais uniaxiais positivos (A) e negativos (B). A figura mostra que os raios ordinários se propagam segundo uma circunferência, com velocidade igual à V_0 enquanto que os raios extraordinários, segundo uma elipse, com velocidades V_E , que variam segundo a direção considerada.



Fonte: [28-29] Adaptado.

1.7.2 A Indicatriz

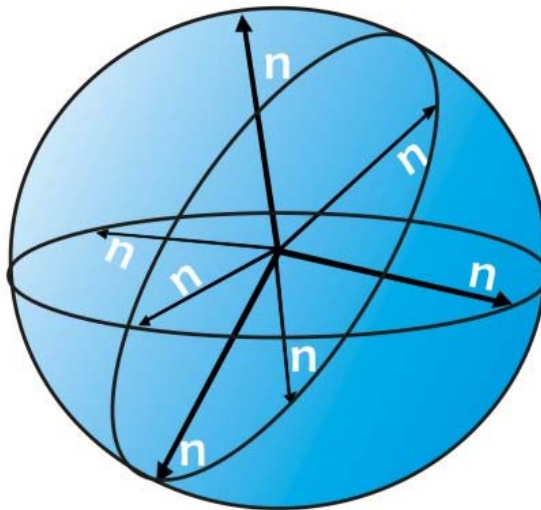
A Indicatriz é uma figura geométrica tridimensional que mostra a variação dos índices de refração nas diferentes direções no interior de um mineral/cristal. Assim, cada raio vetor da indicatriz representa uma direção de vibração cujo comprimento é proporcional ao índice de refração do cristal para as ondas de luz que vibram paralelamente a aquela direção. Observe que as indicatrizes dos minerais mostram as diferenças entre os índices de refração, enquanto as superfícies de velocidade de onda (ou de raio), a variação da velocidade. Assim estes dois tipos de representação geométrica serão iguais, mas representam grandezas inversamente proporcionais (pois $V \approx 1/n$) [28-29]. As indicatrizes dos minerais/cristais são figuras abstratas, não podem ser observadas ao microscópio. Por outro lado esta abstração nos permite localizar e determinar os índices de refração associados às diferentes faces ou seções de um mineral [28-29].

A velocidade da luz nos minerais/cristais é representada pela velocidade de superfície de raios [29].

1.7.3 Minerais/Cristais Isotrópicos

Em um mineral isotrópico, ou seja, um mineral opticamente homogêneo, o índice de refração é constante e independe da direção considerada. Portanto, cristais isotrópicos são atravessados pela luz com igual velocidade em todas as direções. Assim as indicatrizes destes minerais serão esferas cujos raios vetores são proporcionais aos seus índices de refração, conforme mostra a Figura (32). Dada a homogeneidade do mineral somente aqueles que se cristalizam em um sistema de maior simetria serão isotrópicos, ou seja, aqueles do sistema isométrico ou cúbico. No outro extremo, substâncias homogêneas que não possuem nenhum arranjo cristalino, também são isotrópicas. Em cristais isotrópicos a velocidade de superfície de raios é uma esfera [28-29].

Figura 32 – Representação de uma indicatriz isotrópica, que corresponde a uma esfera cujo raio n é proporcional ao índice de refração do mineral (n).



Fonte: [28-29] Adaptado.

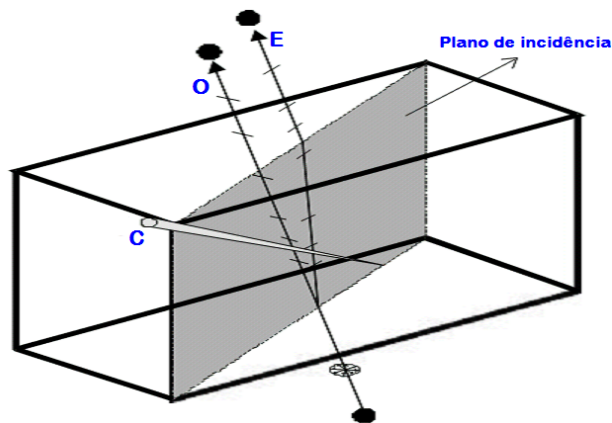
É simples de se avaliar a propagação de um raio de luz que atravessa um mineral isotrópico, pois eles não apresentam o fenômeno da dupla refração e assim, o raio de luz que parte do polarizador, atravessa o mineral sem mudar sua direção de vibração. Mesmo que o raio incidente não seja polarizado, ao atravessar o mineral ele continuará da mesma forma. Como a incidência deste raio incidente se faz com um ângulo de incidência igual a zero em relação à normal à

superfície do mineral, o mesmo irá atravessá-lo sem sofrer nenhum desvio ou polarização [28-29].

1.7.4 Minerais/Cristais Anisotrópicos

Os minerais anisotrópicos são aqueles que apresentam mais que um índice de refração nas diferentes direções de propagação da luz no seu interior, e assim, suas indicatrizes são representadas por elipsoides de revolução de dois ou três eixos, onde cada um deles (também chamados de raios vetores) representa um índice de refração. Toda vez que um raio de luz incide sobre a superfície de um mineral anisotrópico transparente este sofre o chamado “fenômeno da dupla refração”, ou seja, ao se refratar são produzidos dois raios de luz distintos, que vibram em planos perpendiculares entre si e se propagam no interior do mineral, Figura (33) [28].

Figura 33 – Representação de um cristal anisotrópico ao ser atravessado por um raio de luz [28]. A figura mostra o raio de luz não polarizado que incide num cristal de calcita e sofre o fenômeno da dupla refração. O raio ordinário (O) vibra perpendicularmente ao plano de incidência e é aquele que não sofre desvio ao atravessar o mineral, ao contrário do extraordinário (E), cuja direção de vibração é perpendicular a aquele plano.



Fonte: [28].

Os raios refratados produzidos por este fenômeno são chamados de ordinário “O” e extraordinário “E”, sendo que o ordinário segue a lei de Snell-Descartes para a refração (no caso o ângulo de refração $r = 0$), enquanto o extraordinário não (uma vez que $r \neq 0$). A direção de polarização (ou vibração) do

raio extraordinário está contida no plano de incidência (que também contém o eixo cristalográfico “c” do mineral) enquanto que a do raio ordinário é perpendicular a ele, Figura (33) [28].

Como cristais anisotrópicos são atravessados pela luz com velocidades diferentes em direções diferentes, e a velocidade de superfície do raio de tal cristal é um elipsoide, estes cristais podem ser de dois tipos geométricos principais: biaxial e uniaxial [28].

Cristais anisotrópicos uniaxiais apresentam dois índices de refração principais, e compreendem os minerais que se cristalizam nos sistemas trigonal, tetragonal ou hexagonal. Já os cristais anisotrópicos biaxiais, apresentam três índices de refração principais e compreendem os minerais que se cristalizam nos sistemas ortorrômbico, monoclinico ou triclinico [29].

1.7.5 A Indicatriz Biaxial (Elipsoide Triaxial)

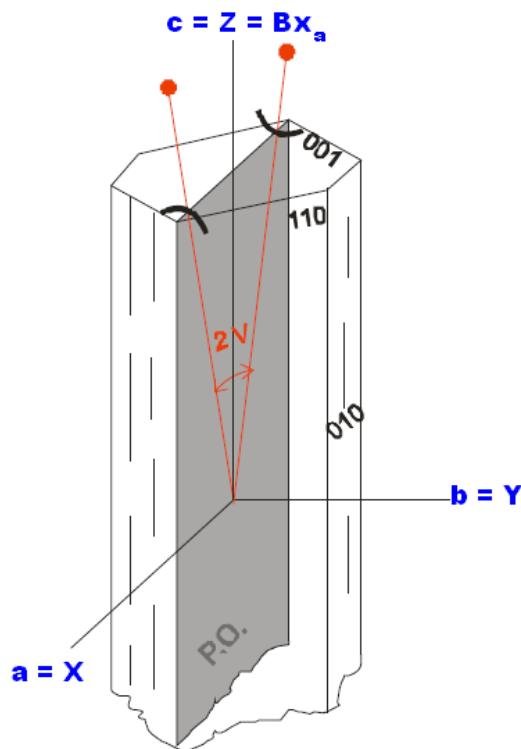
Cristais anisotrópicos que se cristalizam em sistemas ortorrômbico, monoclinico ou triclinico são biaxiais, e são caracterizados pela presença de três índices de refração e dois eixos ópticos. A relação entre os índices de refração pode ser mais bem representada pela indicatriz biaxial, que é um elipsoide triaxial que possui três planos de simetria, com os três índices de refração para os três principais semieixos do elipsoide. A estes três índices de refração são dados os símbolos n_α , n_β e n_γ , e em *todos* os cristais biaxiais n_γ é maior do que n_β o qual é maior que n_α . (isto é, $n_\gamma > n_\beta > n_\alpha$). Em cristais biaxiais positivos n_β está mais próximo em valor para n_α , como o mineral Silimanita¹⁰, Figura (34). Enquanto que em cristais biaxiais negativos n_β está mais próximo em valor para n_γ , como o mineral Faialita¹¹, Figura (35). Onde n_β apresenta valores exatamente intermediários entre o n_γ e n_α , é impossível determinar se o cristal é positivo ou negativo (desde que $2V$ seja exatamente 90°). Por meio de qualquer indicatriz biaxial duas seções transversais podem ser estabelecidas, que são verdadeiros círculos de raios n_γ e n_α , porque $n_\gamma >$

¹⁰ A Silimanita é um mineral de aluminossilicato, com fórmula química Al_2SiO_5 . É assim denominada em homenagem a Benjamin Silliman, e foi descrita pela primeira vez em 1824. É um dos polimorfos de aluminossilicato, juntamente com a cianite e a andalusite.

¹¹ A Faialita é um mineral nesossilicato com fórmula química (Fe_2SiO_4) . Tal como todos os minerais do grupo da olivina, a faialite cristaliza no sistema ortorrômbico. É constituinte relativamente comum de rochas ígneas ácidas e alcalinas como riólitos, traquitos e sienitos por exemplo. Ocorre também em sedimentos ricos em ferro sujeitos a metamorfismo de grau médio.

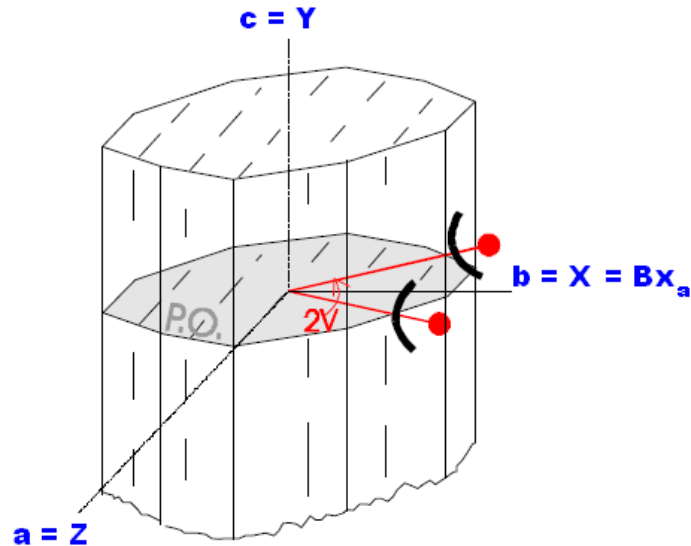
$n_\beta > n_\alpha$. A posição ocupada na indicatriz por estas duas seções circulares depende da relação de tamanho entre n_β e n_α , e entre n_β e n_γ , isto é, se n_β é mais próximo n_α ou n_γ em valor, Figura (36) [29].

Figura 34 – Representação da estrutura cristalina do mineral Silimanita. Índices de refração: $n_\alpha = 1,657$; $n_\beta = 1,658$ e $n_\gamma = 1,677$. Sistema ortorrômbico: $X//a$, $Y//b$, $Z//c$. O índice de refração n_β está mais próximo de n_α do que de n_γ ($n_\beta - n_\alpha = 0,001 < n_\gamma - n_\beta = 0,019$), portanto, o sinal óptico da silimanita é positivo. Legenda: Bx_a = bisetrix aguda; P.O.= plano óptico; a, b, c = eixos cristalográficos; X, Y e Z = direções óticas; $2V$ = ângulo entre dois eixos óticos (medidos no plano óptico).



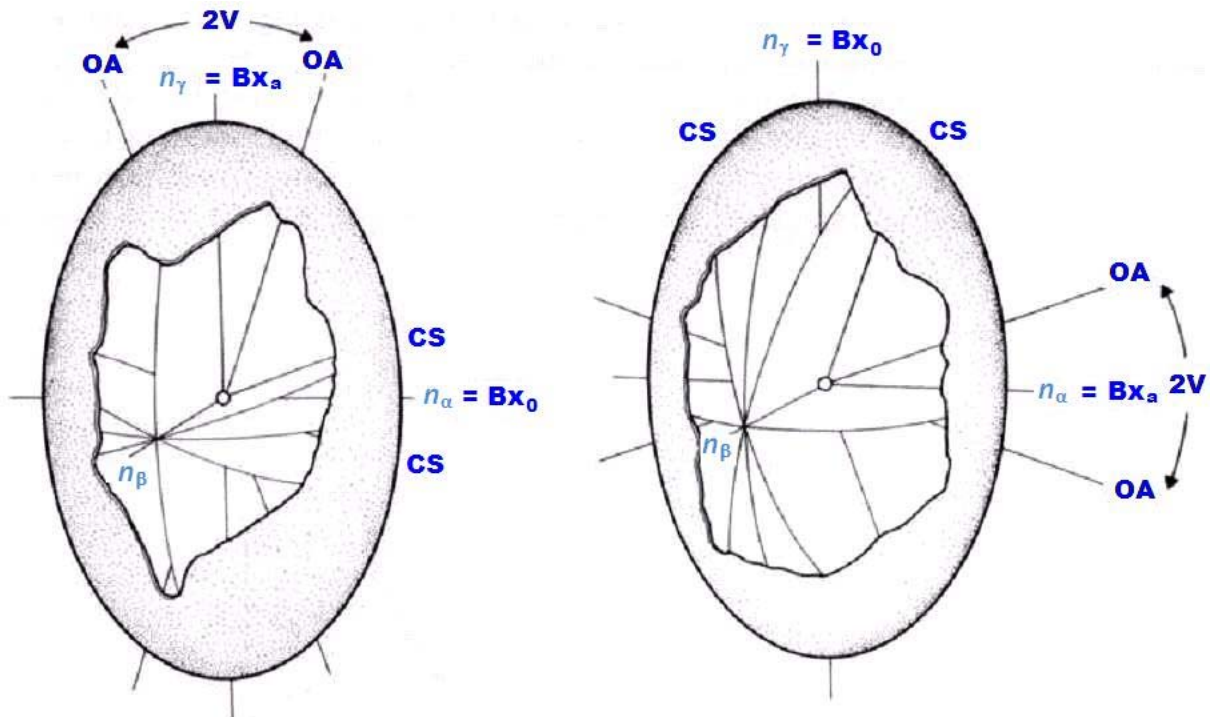
Fonte: [28-29].

Figura 35 – Representação da estrutura cristalina do mineral Faialita. Índices de refração: $n_\alpha = 1,8005$; $n_\beta = 1,838$ e $n_\gamma = 1,847$. Sistema ortorrômbico: $X//a$, $Y//b$, $Z//c$. O índice de refração n_β está mais próximo de n_γ do que de n_α ($n_\beta - n_\alpha = 0,033 > n_\gamma - n_\alpha = 0,009$), portanto, o sinal óptico da faialita é negativo. Legenda: Bx_a = bisetritz aguda; P.O.= plano óptico; a, b, c = eixos cristalográficos; X, Y e Z = direções óticas; $2V$ = ângulo entre dois eixos óticos (medidos no plano óptico).



Fonte: [28-29].

Figura 36 – Representação da Indicatriz biaxial positiva, à esquerda, e a Indicatriz biaxial negativa, à direita. Legenda: OA é o eixo ótico; CS, Sessão Circular; Bx_a , bisetritz aguda; Bx_b , bisetritz obtusa.



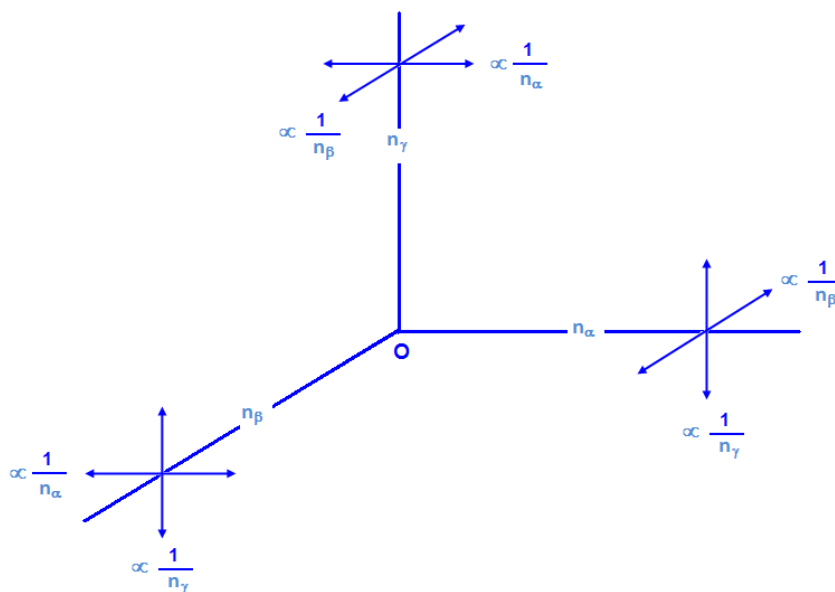
Fonte: [29].

A luz que viaja através de um cristal biaxial, numa direção que é perpendicular a uma seção circular irá comportar-se como se o cristal fosse isotrópico. Há duas seções circulares no elipsoide, portanto, deve haver duas perpendiculares ao longo do qual a luz pode viajar resultando em seções isotrópicas. Estas duas seções perpendiculares são circulares e chamadas de eixos ópticos (OA) de um cristal, e isso explica porque o cristal é dito biaxial. Se os eixos ópticos se encontram no plano do elipsoide contendo os semieixos n_α e n_γ , este plano é chamado de plano axial óptico (OAP) [29].

Os eixos ópticos podem ser dispostos de modo que n_α e n_γ cortam o menor dos dois ângulos entre eles. Este menor ângulo é chamado de ângulo axial óptico ou $2V$, e o semieixo que divide $2V$ ao meio é chamado de bissetriz aguda ou Bx_a . Na Figura x2, n_γ é Bx_a , uma vez que divide $2V$ ao meio. O outro semieixo é chamado de bissetriz obtusa ou Bx_o . Em um cristal positivo n_γ é Bx_a . Enquanto que em um cristal negativo, n_α é Bx_a . Ao entrar um cristal biaxial, a luz é polarizada em dois componentes, e estes componentes são mostrados (pela luz que entra em um cristal) ao longo de cada um dos três semieixos n_α , n_β e n_γ , Figura (37) [29].

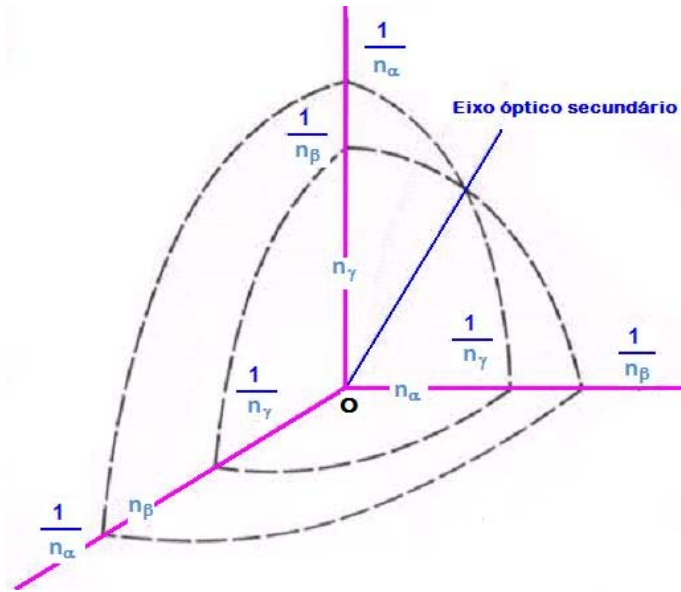
A velocidade superficial de raios pode ser construída, e representa a distância destes componentes que irão viajar em um dado momento, como mostrado nas Figuras (37) à (39).

Figura 37 – Polarização da luz em um cristal biaxial.



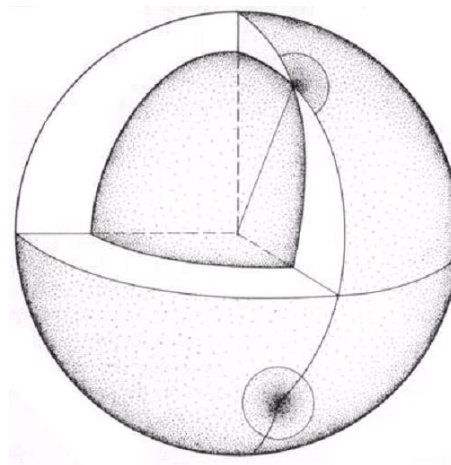
Fonte: [29].

Figura 38 – Superfícies de velocidade de raio.



Fonte: [45].

Figura 39 – Superfícies de velocidade de raio em três dimensões.



Fonte: [29].

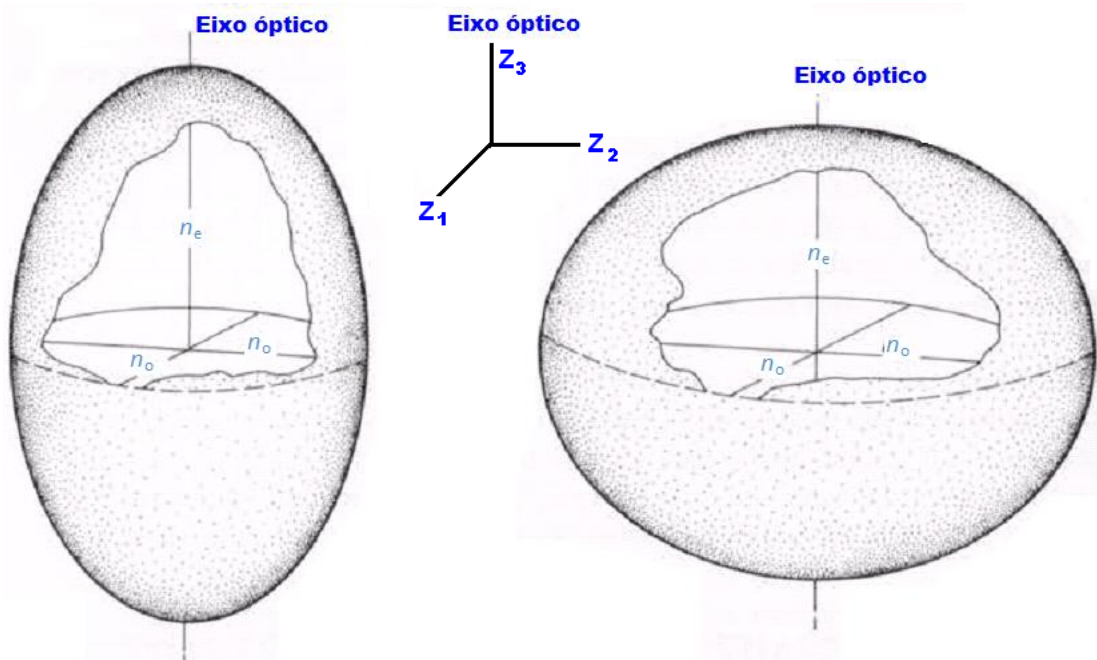
1.7.6 A Indicatriz Uniaxial

Cristais anisotrópicos que se cristalizam no sistema tetragonal, trigonal ou hexagonal são uniaxiais. Numa indicatriz uniaxial, que também é um elipsoide, os dois semieixos horizontais (representados por n_α e n_β na indicatriz biaxial) são iguais (isto é, $n_\alpha = n_\beta$) e o elipsoide tem uma seção transversal circular. Isto pode ser considerado como um caso limite da indicatriz biaxial. Cristais uniaxiais

são, portanto, representados por um elipsoide com semieixo vertical n_e , e uma seção transversal circular de raio n_o . Assim n_e e n_o representam os dois principais índices de refração de um cristal uniaxial. Existem duas possibilidades: ou n_e é maior do que n_o (denominado positivo), ou n_e é menor do que n_o (denominado negativo), Figura (40). A luz ao viajar através de cristal uniaxial ao longo da direção n_e (no eixo vertical, perpendicular à seção circular) irá se comportar como um cristal isotrópico. Em um cristal uniaxial n_e sempre coincidente com o eixo cristalográfico c , e, portanto, um corte de seção do cristal em ângulos retos em relação ao eixo cristalográfico c (a seção base) é isotrópico [29].

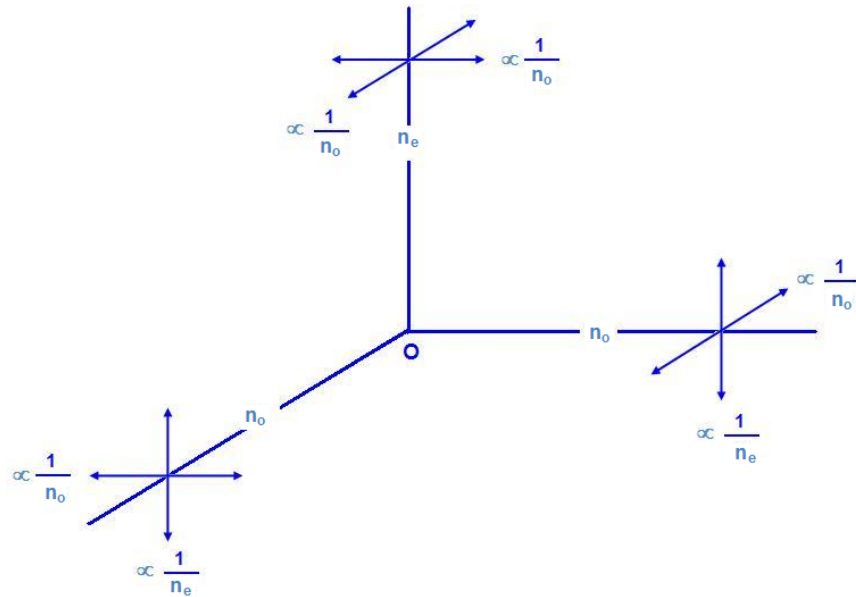
Em todas as outras direções o cristal é anisotrópico. A luz que entra no cristal ao longo de um raio horizontal n_o é polarizada em duas componentes que vibram em planos com ângulos retos entre si, com velocidades proporcionais a $1/n_o$ e $1/n_e$, Figura (41). As superfícies de velocidade de raios podem ser desenhadas representando a distância que estes componentes irão viajar em um dado momento, e estas são mostradas para as superfícies positivas e negativas de cristais uniaxiais na Figura (31) [29].

Figura 40 – Representação da Indicatriz óptica para um cristal uniaxial. Para um cristal uniaxial positivo, à esquerda, a indicatriz óptica é um elipsoide de revolução prolato com $n_e > n_o$. Para um cristal uniaxial negativo, à direita, a Indicatriz óptica é um elipsoide oblato de revolução com $n_e < n_o$.



Fonte: [3, 29].

Figura 41 – Polarização da luz um cristal uniaxial.



Fonte: [29].

1.7.7 A Indicatriz Óptica e Medidas dos Índices de Refração

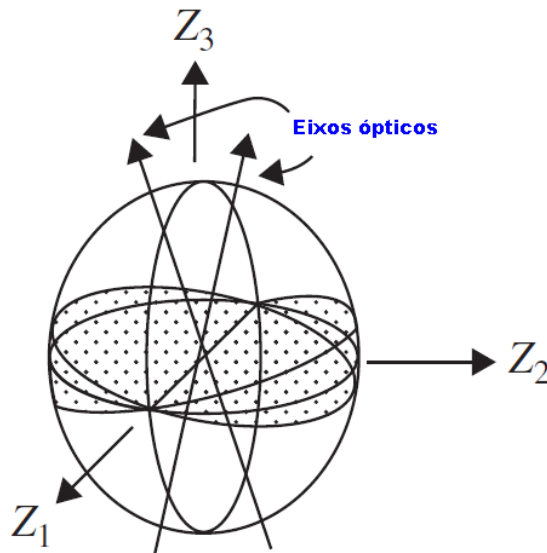
Além da superfície velocidade da onda, existe outra forma de obter as propriedades ópticas de um mineral/cristal, que é mais simples e mais informativa, a indicatriz óptica. A indicatriz óptica é uma superfície de valor único que especifica as relações entre os índices de refração, ondas normais, direções de polarização, e direções do fluxo de energia (direções dos raios de luz), sendo dada pela equação:

$$\frac{Z_1^2}{n_1^2} + \frac{Z_2^2}{n_2^2} + \frac{Z_3^2}{n_3^2} = 1$$

onde Z_1 , Z_2 , e Z_3 são os eixos principais, e n_1 , n_2 , n_3 são os índices de refração. A indicatriz óptica de um mineral/cristal biaxial está representada na Figura (42). É um elipsoide geral com $n_1 \neq n_2 \neq n_3$ que representa as propriedades ópticas de um cristal que se cristaliza no sistema triclinico, monoclinico ou ortorrômbico. Para cristais biaxiais, três ou mais medidas são necessárias para especificar a indicatriz óptica. Em cristais ortorrômbicos os eixos principais coincidam com os eixos cristalográficos [100], [010] e [001], de modo que apenas três medições são necessárias [3].

Em cristais monoclínicos, um eixo principal é paralelo ao eixo $Z_2 = [010]$, com eixo de simetria duplo. Os outros dois eixos principais, Z_1 e Z_3 , encontram-se no plano (010) , de modo que quatro medidas que especifiquem os três índices de refração principais são necessárias entre o ângulo $[100]$ e Z_1 . Seis medições são necessárias para um cristal triclínico: três para os principais índices de refração e três para especificar a orientação dos eixos principais [3].

Figura 42 – Representação da Indicatriz óptica para um cristal biaxial em que o índice de refração é dado como uma função de polarização, na direção do campo elétrico. A indicatriz em geral é um elipsoide com eixos dados por n_1, n_2, n_3 e ao longo dos eixos principais Z_1, Z_2 , e Z_3 , respectivamente. Os eixos ópticos são orientados perpendicularmente as duas seções circulares transversais do elipsoide.



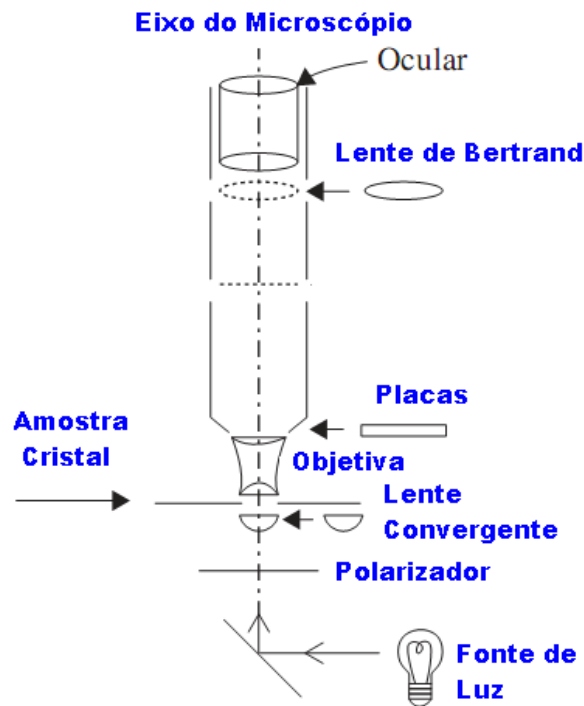
Fonte: [3].

Somente duas medidas são necessárias para um cristal trigonal, tetragonal ou hexagonal. Os dois principais índices de refração são para as ondas de luz polarizada paralela e perpendicular ao eixo óptico Z_3 . Estes são os índices de refração chamados de extraordinário (n_e) e normal ou ordinário (n_o), mostrados na indicatriz uniaxial na Figura (40). A birrefringência é dada por: $\Delta n = n_e - n_o$. A equação descrevendo a indicatriz uniaxial [3] é dada pela equação:

$$\frac{Z_1^2 + Z_2^2}{n_o^2} + \frac{Z_3^2}{n_e^2} = 1$$

Cristais cúbicos e vidro são opticamente isotrópicos. A indicatriz é, portanto, uma esfera de raio n , Figura (32), e apenas uma medição do índice de refração é necessário. Deve ser lembrado, que o índice de refração depende do comprimento de onda devido à dispersão. É relativamente fácil medir os índices de refração. As medições podem ser realizadas de várias formas, mas por simplicidade, é geralmente feita com um microscópio de polarização, Figura (43). Os componentes essenciais incluem uma fonte de luz, um polarizador e analisador, e várias lentes para fornecer a ampliação necessária para a visualização das figuras de interferência óptica provenientes da luz convergente ao atravessar o cristal [3].

Figura 43 – Esquema de um microscópio polarizador usado para determinar o índice de refração em minerais/cristais.



Fonte: [3].

A seguir a Tabela (1) apresenta os dois índices de refração, n_o e n_e , de alguns minerais inorgânicos uniaxiais e sua birrefringência, e a Tabela (2) apresenta os três índices de refração, n_α , n_β e n_γ , de alguns minerais inorgânicos biaxiais, ambos para o comprimento de onda de 590 nm.

Tabela 1 – Índices de refração n_o e n_e , e birrefringência Δn de alguns minerais uniaxiais, para o comprimento de onda de 590 nm.

Minerais Uniaxiais		n_o	n_e	Δn
Berílio	$\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	1,602	1,557	-0,045
Calcita	CaCO_3	1,658	1,486	-0,172
Hematita	Fe_2O_3	2,940	3,220	+0,287
Gelo	H_2O	1,309	1,313	+0,014
Niobato de Lítio	LiNbO_3	2,272	2,187	-0,085
Fluoreto de Magnésio	MgF_2	1,380	1,385	+0,006
Quartzo	SiO_2	1,544	1,553	+0,009
Rubi	Al_2O_3	1,770	1,762	-0,008
Rutilo	TiO_2	2,616	2,903	+0,287
Safira	Al_2O_3	1,768	1,760	-0,008

Fonte: [3, 30].

Tabela 2 – Índice de refração n_α , n_β e n_γ de alguns minerais biaxiais, para comprimento de onda de 590 nm.

Minerais Biaxiais		n_α	n_β	n_γ
Bórax	$\text{Na}_2(\text{B}_4\text{O}_5)(\text{OH})_4 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$	1,447	1,469	1,472
Biotita	$\text{MgSO}_4 \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$	1,595	1,640	1,640
Muscovita	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F},\text{OH})_2$	1,563	1,596	1,601
Olivita	$(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}$	1,640	1,660	1,680
Perovskita	CaTiO_3	2,300	2,340	2,380
Topázio	$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$	1,618	1,620	1,627
Ulexita	$\text{NaCaB}_5\text{O}_6(\text{OH})_6 \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$	1,490	1,510	1,520

Fonte: [3, 30].

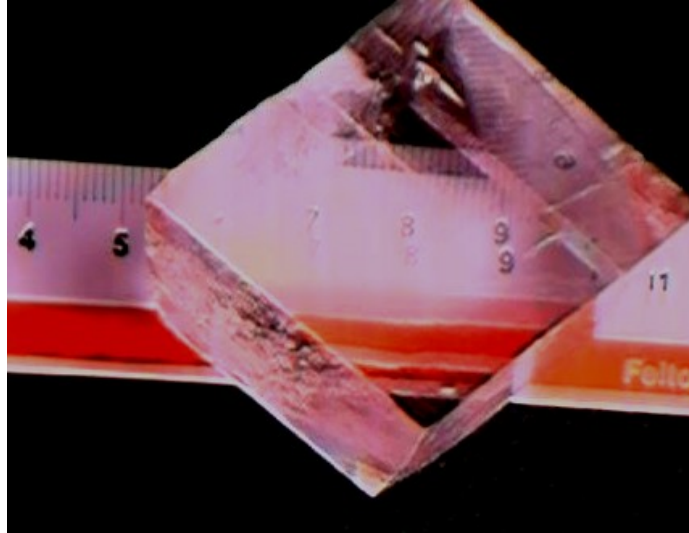
1.8 BIRREFRINGÊNCIA

A birrefringência é a formação de dupla refração apresentada por certos cristais, que está intimamente ligada com a velocidade e direção de propagação da luz. Maxwell em 1867 introduziu a ideia da birrefringência circular, ou seja, a existência de índices de refração diferentes para as duas componentes em que pode ser separada a luz linearmente polarizada. O termo birrefringência é muito utilizado na óptica de minerais, sendo definida como o efeito provocado pela anisotropia óptica de certos minerais, que consiste na divisão de um raio de luz em dois, com velocidades distintas, portanto com distintos ângulos de refração. A birrefringência de um mineral é dada numericamente como sendo a diferença entre o seu maior e o seu menor índice de refração. Quanto maior esta diferença, mais birrefringente é o mineral [3].

Materiais que apresentam birrefringência são amplamente utilizados em dispositivos ópticos, tais como *displays*, monitores de cristais líquidos, filtros de cor, etc. Filtros birrefringentes são também utilizados como filtros espaciais passa-baixa em vídeo, em que a espessura do cristal é controlada para dispersar a imagem em uma direção. Isto é essencial para o bom funcionamento de toda a televisão e câmaras eletrônicas (de vídeo), para evitar serrilhado espacial.

A seguir temos nas Figuras (44) e (45) duas fotos do efeito provocado pela birrefringência do mineral calcita.

Figura 44 – Foto de um cristal de calcita [30], que apresenta birrefringência. A Calcita¹² é frequentemente usada para produzir feixes de luz gêmeos perpendicularmente polarizados para uso em experimentos de mecânica quântica.



Fonte: [29].

Figura 45 – Foto de um cristal de calcita [30], que apresenta birrefringência.



Fonte: [29].

1.8.1 Birrefringência e a Estrutura Cristalina

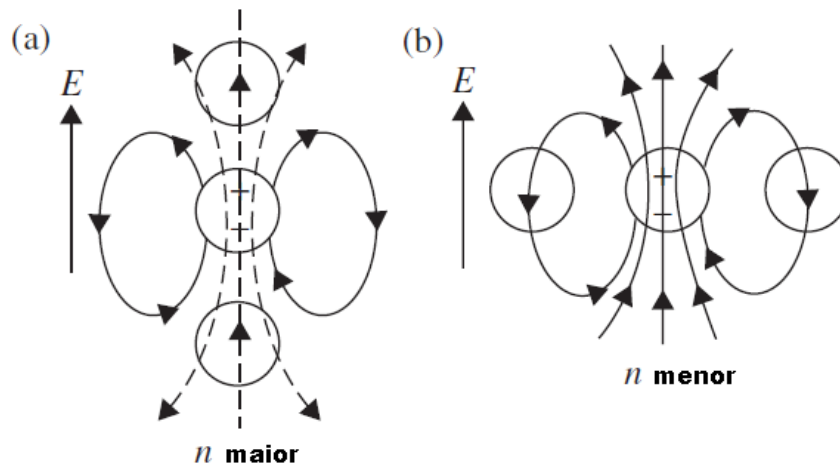
A birrefringência em cristais pode ser visualizada usando a indicatriz óptica, que é representada por um elipsoide que mostra a variação dos índices de refração com a direção de vibração. Cada raio vetor a partir do centro para a

¹² A Calcita junto com a aragonita e a vaterita, é um mineral com composição química CaCO_3 , com clivagem romboédrica perfeita. É muito mais estável e menos solúvel em água que a aragonita. Cristaliza em uma grande variedade de formas e também como estalactites. Pode ser fluorescente e fosforescente. É fonte de cálcio e cal, sendo importante também como pedra decorativa (mármore-ônix) e em instrumentos óticos (quando límpida e incolor).

superfície representa uma direção de vibração cujo comprimento mede o índice de refração de uma onda polarizada paralela ao raio vetor [3].

Em materiais transparentes, o índice de refração é proporcional à raiz quadrada da polarização eletrônica. Este último é por sua vez proporcional às polarizabilidades dos íons no cristal e também ao campo elétrico local. Para ilustrar, considere uma molécula triatômica conforme a Figura (46). Em (a) o vetor campo elétrico das ondas de luz é paralelo ao comprimento da molécula e em (b) é perpendicular.

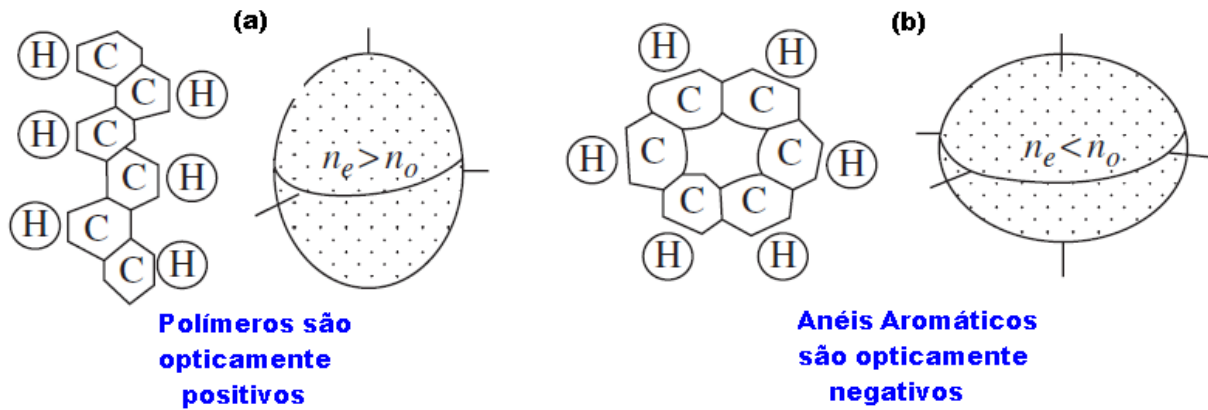
Figura 46 – O campo elétrico da onda de luz é modificado pelos campos locais dos dipolos dos átomos próximos. (a) Quando o campo gerado pelo dipolo realça o campo E de condução, a velocidade da onda de luz é reduzida, e o índice de refração é gerado é maior. (b) Quando os campos de dipolo anulam parcialmente o campo de condução, a velocidade da luz é aumentada, e índice de refração é menor.



Fonte: [3].

Assim, a Birrefringência em muitos compostos contendo grupos moleculares pode ser explicada deste modo, Figura (46). A relação básica entre a estrutura cristalina e a birrefringência está ilustrada na Figura (47). Para grupos de cadeia linear ou quase linear, a birrefringência positiva ocorre quando eles são paralelos um ao outro, e é negativo quando eles se encontram num plano perpendicular a uma direção em comum. Nestas circunstâncias, a forma da indicatriz imita a forma dos grupos moleculares [3].

Figura 47 – Quando os grupos moleculares em um mineral/cristal são paralelos um ao outro, a forma da indicatriz óptica é semelhante à forma da molécula. É por esta razão que os (a) polímeros alinhados e cristais líquidos nemáticos são geralmente opticamente positivos, enquanto (b) os cristais com estruturas de anéis aromáticos planos são opticamente negativos.

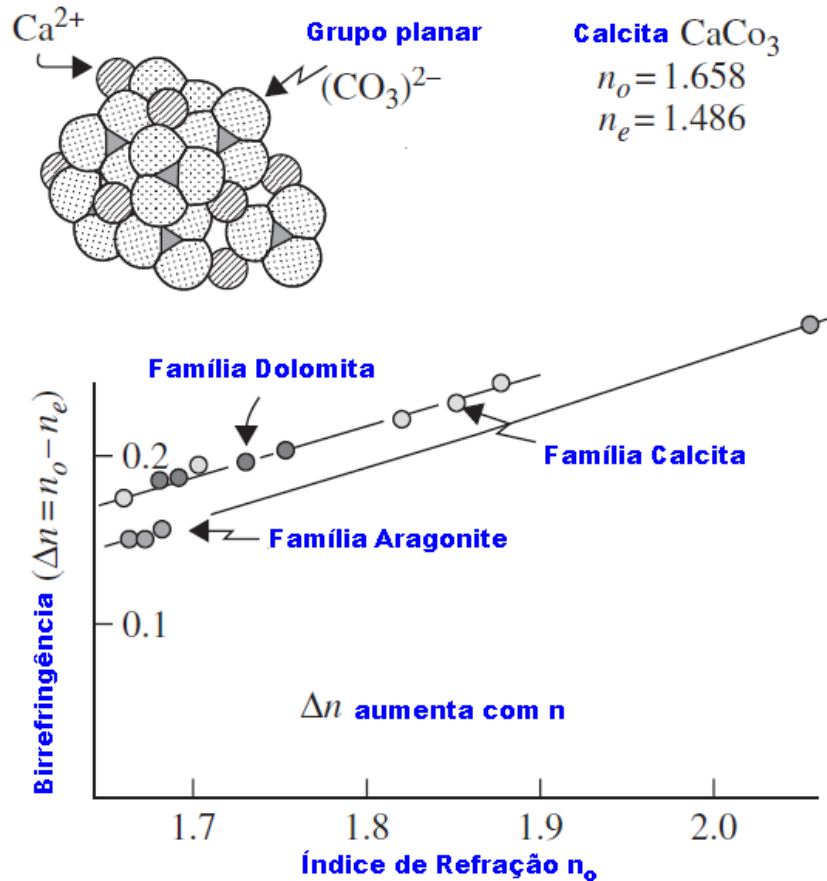


Fonte: [3].

Os exemplos clássicos de birrefringência em minerais são a calcita (CaCO_3) e o rutilo¹³ (TiO_2). A Calcita e cristais de carbonato, tais como aragonita (CaCO_3) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), todos contêm anions $(\text{CO}_3)^{2-}$ com carbono ligado a três átomos de oxigênio. Nestes minerais os grupos carbonatos são planos e alinhados em camadas, dando origem a uma indicatriz óptica oblata com alta birrefringência negativa, Figura (48) [3].

¹³ O rutilo é um mineral composto de dióxido de titânio, TiO_2 , com dureza 6 a 6,5, densidade relativa 4,1 a 4,2, brilho metálico a adamantino, geralmente de cor marrom ou vermelho, algumas vezes, amarelo, azul ou violeta. É transparente a opaco. O rutilo natural é geralmente opaco ou vermelho muito escuro, podendo conter até 10% de ferro. É a forma mais estável do TiO_2 e é produzido em temperaturas mais altas, com a brookita formando-se em temperaturas mais baixas e, a octaedrita, em temperaturas ainda mais baixas.

Figura 48 – Gráfico da birrefringência pelo índice de refração. Cristais de calcita com grupo carbonato alinhados são opticamente negativos. Minerais de carbonato, tais como dolomita¹⁴ e aragonita¹⁵ têm estruturas semelhantes e birrefringência semelhante.



Fonte: [3].

Quando os grupos planares moleculares não é paralelo uns aos outros, mas são paralelos a uma direção comum, com birrefringência positiva, apresentam alto índice de refração com vibração ao longo da direção comum. O raro mineral carbonato vaterite¹⁶ é um exemplo [3].

¹⁴ A Dolomita recebe este nome em homenagem ao geólogo francês Déodat de Dolomieu é um mineral de carbonato de cálcio e magnésio $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, muito abundante na natureza na forma de rochas dolomíticas, utilizado como fonte de magnésio, sobretudo para a fabricação de materiais refratários.

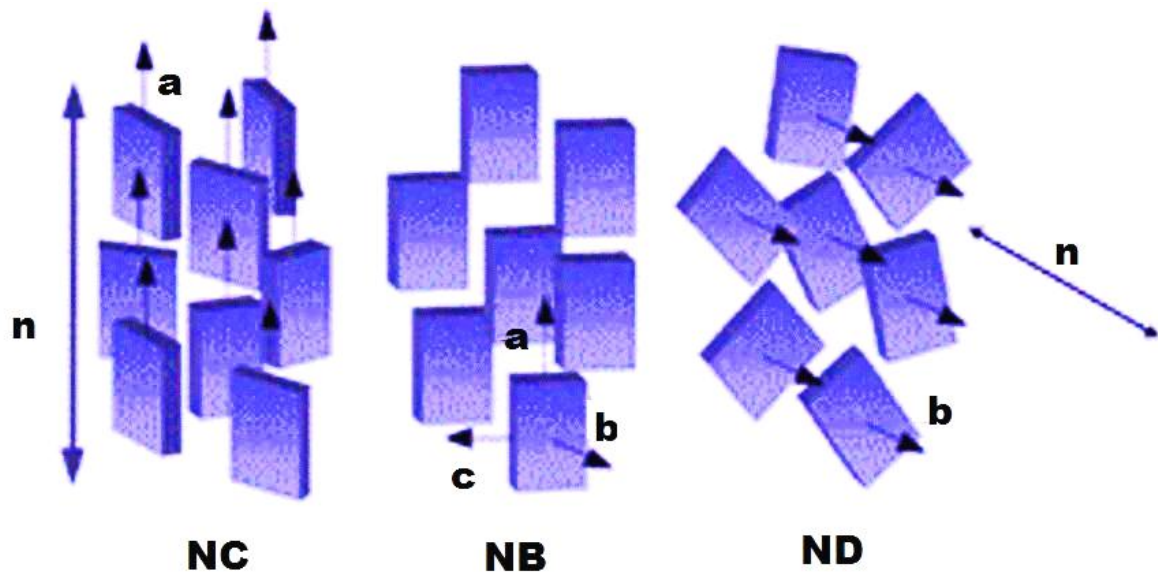
¹⁵ A Aragonita assim como a calcita e a vaterita, é uma das formas cristalinas do carbonato de cálcio, que cristaliza no sistema ortorrômbico, sendo muito menos estável e mais solúvel em água que a calcita. Forma geralmente agregados fibrosos com gipsita e minerais de ferro. Brilho vítreo, sem a excelente clivagem da calcita.

¹⁶ Vaterite (CaCO_3) é um mineral polimorfo do carbonato de cálcio. Leva este nome em homenagem ao mineralogista alemão Heinrich Vater. É também conhecido como mu-carbonato de cálcio, ($\mu\text{-CaCO}_3$). A Vaterite, como a aragonita, é uma fase metaestável de carbonato de cálcio sob as condições de ambiente na superfície da terra. Uma vez que é menos estável do que qualquer mineral como a calcita ou aragonita, a vaterite tem uma solubilidade mais elevada do que qualquer um destes.

1.9 SIMETRIAS UNIAXIAL E BIAIXIAL

A característica uniaxial vem do fato que o eixo definido pelo vetor \mathbf{n} é um eixo de simetria infinita. Em outras palavras, todas as propriedades físico-químicas macroscópicas desses materiais nessas fases são as mesmas ao longo de qualquer direção perpendicular à \mathbf{n} . Como exemplo, o índice de refração de um cristal líquido na fase nemática possui um valor no caso da luz incidir no material segundo uma direção perpendicular a \mathbf{n} (seja ela qual for) e outro valor se a direção de incidência da luz for paralela a \mathbf{n} . Dessa forma, os CLs são materiais birrefringentes [12].

Figura 49 – Representação de moléculas com simetria ortorrômbica. Da esquerda para à direita, a fase Nemático Calamítica (NC), Nemático Biaxial (NB) e Nemático Discótica (ND), respectivamente.



Fonte: [12] Adaptado.

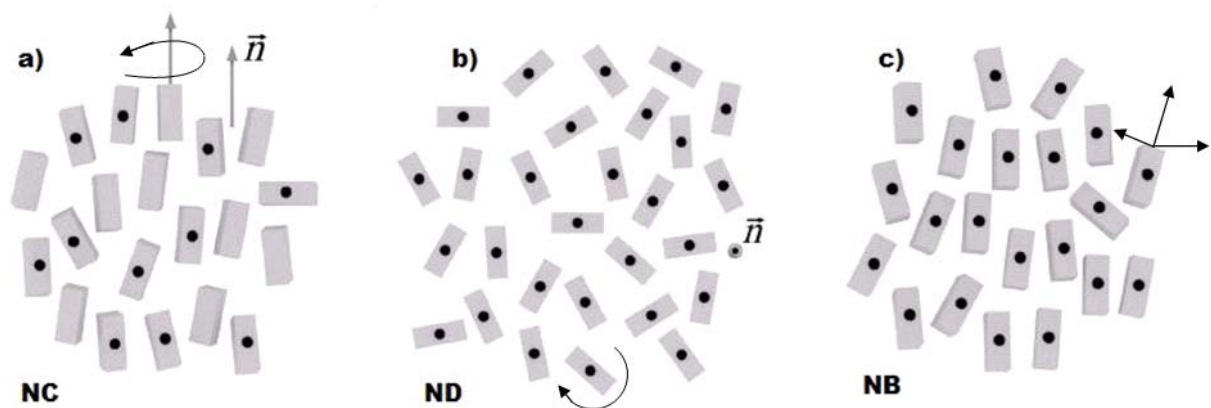
É possível obter uma fase nemática uniaxial com constituintes básicos de mais baixa simetria, como aqueles com a forma aproximada de uma caixa de fósforos. Para obter a isotropia ao longo da direção do vetor \mathbf{n} é necessário que os constituintes básicos apresentem flutuações de orientação que degenerem um dos eixos fixos neles.

Constituintes com a simetria ortorrômbica podem originar fases nemáticas biaxiais (NB). Nessa situação, as flutuações orientacionais desses

constituintes não chega a degenerar nenhum dos eixos de simetria para formar um eixo de simetria infinita. Há flutuações orientacionais em torno dos três eixos, ortogonais dois a dois, entretanto, elas não são suficientes para degenerar um deles para formar um eixo de simetria infinita. Esses materiais possuem três índices de refração diferentes segundo as três direções ortogonais no espaço [12].

Na Figura (50) esboçamos as flutuações orientacionais de micelas com simetria ortorrômbica. Os pontos em preto representam uma superfície específica da micela. Na Figura (50) (a) as flutuações orientacionais são rotações completas em torno dos eixos longitudinais das micelas, o que da origem a fase Nemático Calamítico (NC); na Figura (50) (b) as flutuações em torno dos eixos perpendiculares a maior superfície das micelas, leva a uma fase Nemático Discótico (ND), e finalmente na Figura (50) (c), as flutuações de pequena amplitude em torno dos três eixos ortogonais das micelas, conduzem a fase Nemático Biaxial (NB).

Figura 50 – Representação de micelas com simetria ortorrômbica (como “caixas de fósforos”) no contexto intrinsecamente biaxial. Os pontos em preto representam uma superfície específica na micela: a) fase Nemático Calamítico (NC) à esquerda; b) fase Nemático Discótico (ND) no centro; c) fase Nemática Biaxial (NB) à direita. As setas de orientação na micela representam os eixos em torno do qual ocorrem as flutuações de orientação que leva à degeneração de um dos eixos.



Fonte: [12] Adaptado.

1.9.1 Nemáticos Biaxiais

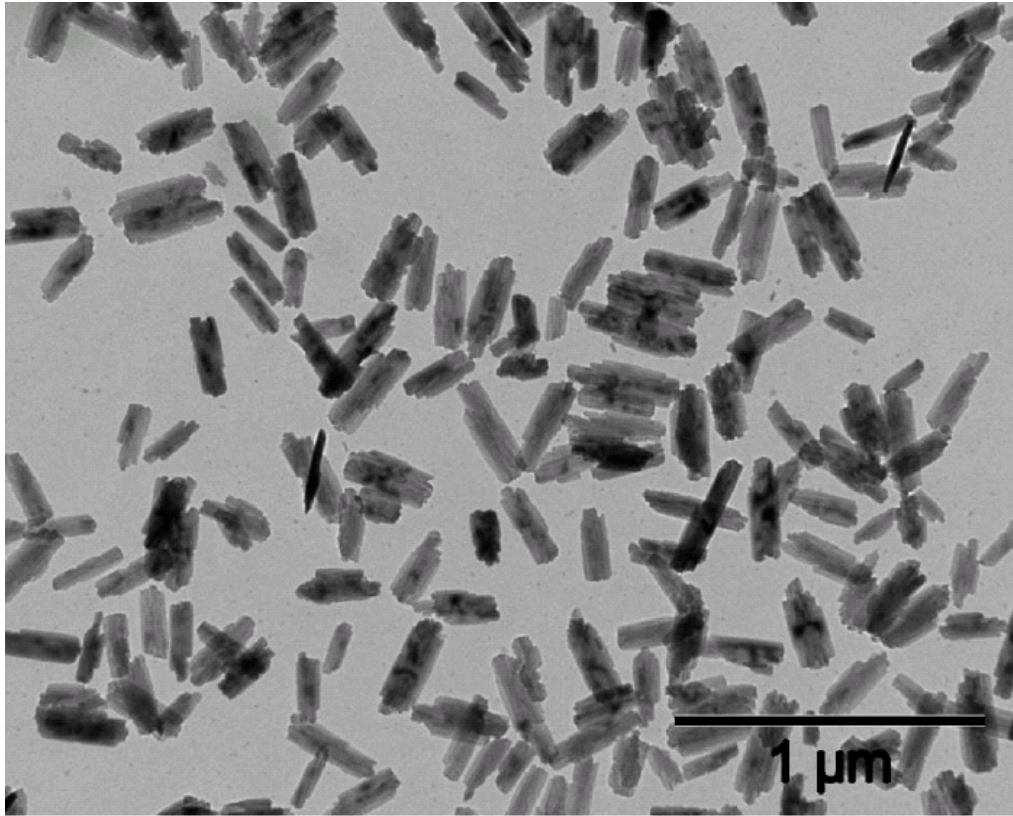
Freiser [2] em 1970 previu a existência de uma fase nemática biaxial, no mesmo ano Taylor *et. al.* [31] observaram em um cristal líquido com fase esmética C um comportamento de fase biaxial. Yu e Saupe [23] em 1980 observaram em um cristal líquido Liotrópico a fase biaxial em “misturas de laurato de potássio e decanol em D₂O”, e Madsen *et. al.* [32] em 2004 observaram em um cristal líquido termotrópico a fase biaxial em moléculas “banana”, Figura (54).

Nemáticos biaxiais e fase esmética biaxial foram encontrados em um sistema modelo coloidal de goethita¹⁷ (α -FeO(OH)) [27], Figura (51), partículas com uma forma de placas simples e com interações repulsivas de curto alcance. De acordo com as previsões teóricas, a biaxialidade aparece em um sistema com partículas que têm uma simetria quase exatamente entre hastes e pratos. Seus resultados [27] sugerem que a fase biaxial pode ser facilmente obtida por uma escolha adequada da forma das partículas.

Por quase 40 anos, tem ocorrido uma busca por um líquido com fase biaxial. Foram encontrados poucos exemplos até agora, [23, 33-38]. Diferentes sugestões têm sido discutidas sobre a natureza da fase biaxial. Inicialmente pensava-se que era uma mistura micelar de bastões e placas, mas também se revelou que as micelas têm realmente uma simetria biaxial [33], embora se devam levar em conta que micelas são sistemas “auto-organizados”, onde a forma das partículas e a simetria da fase se influenciam mutuamente.

¹⁷ A **goethite** ou **goethita** é um mineral de óxido de ferro, com fórmula química α -FeO(OH) que pode ocorrer em vários tons de castanho, laranja, amarelo e vermelho, o que faz variar da mesma forma a sua risca. É opaco e tem brilho adamantino. Conhecido desde a pré-história, onde era utilizado como pigmento. Seu nome vem do alemão Johann Wolfgang von Goethe.

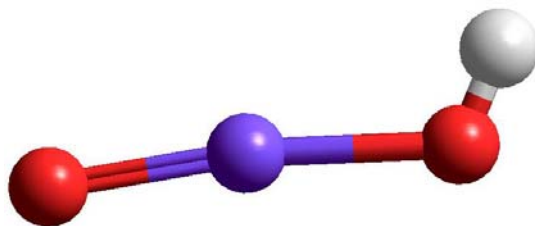
Figura 51 – Foto com partículas de goethita [27], cuja estrutura molecular é apresentada na Figura (52). A distribuição do tamanho de partículas foi determinada por meio de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), utilizando um microscópio eletrônico. Partículas de goethita com dimensões Comprimento/Largura \approx Largura/Espessura [29].



Fonte: [26-27].

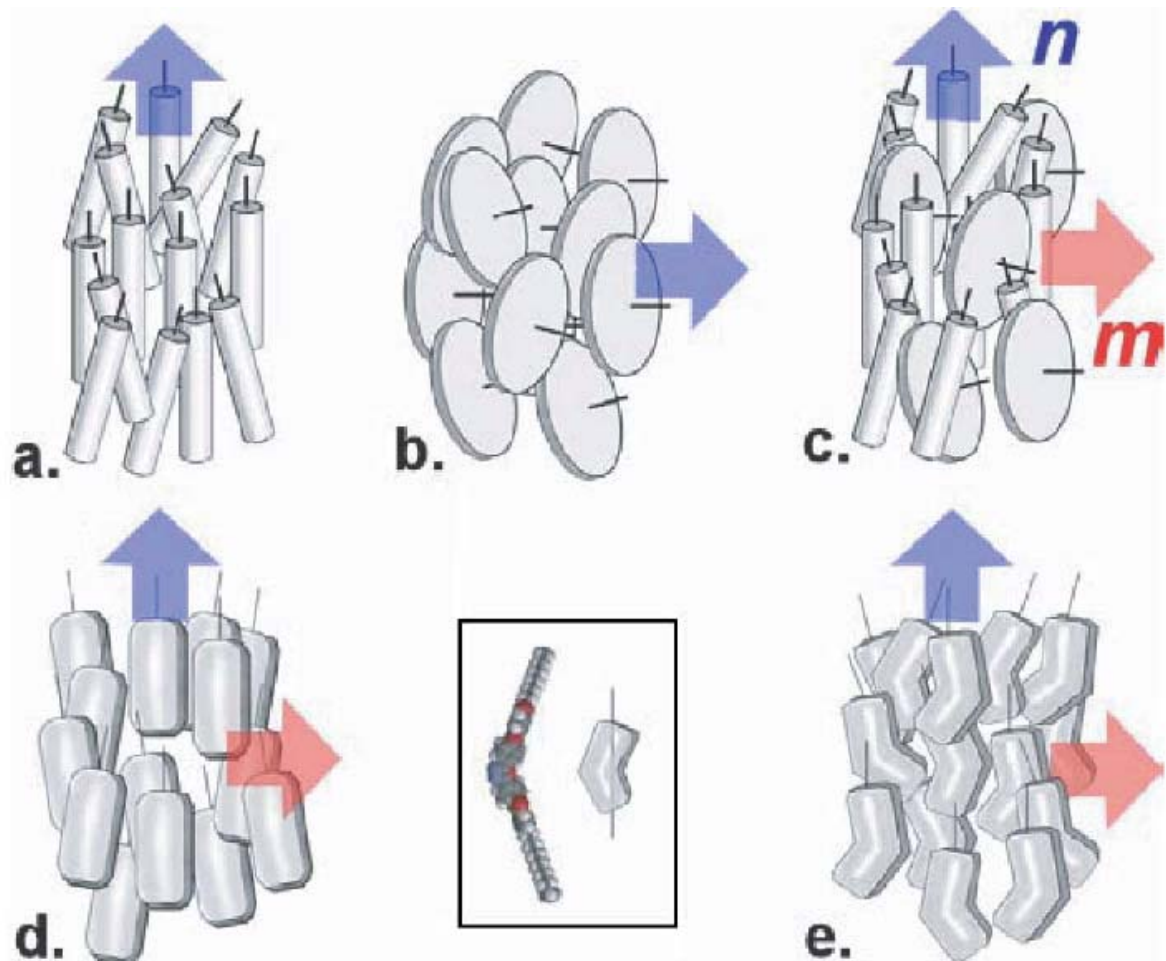
Pode-se encontrar a fase biaxial como descrito por Madsen *et. al.* [28], para uma mistura de moléculas em forma aproximada de varas e discos, Figura (55). Também com moléculas banana, chamadas de núcleo dobrado, ou ortorrômbricas, como “caixas de fósforo”, como descrito na Figura (52).

Figura 52 – Figura com a estrutura molecular da goethita, obtida através de uma dinâmica molecular via mecânica molecular. Nas cores: roxa, vermelha e branca, os elementos Ferro, Oxigênio e Hidrogênio, respectivamente.



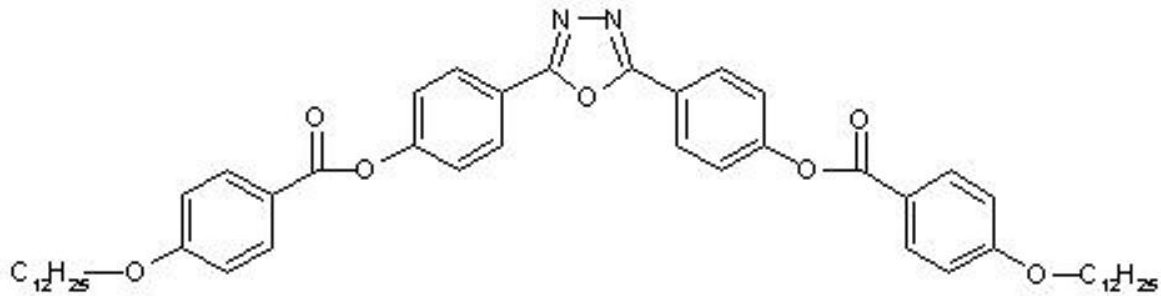
Fonte: o autor.

Figura 53 – Representações esquemáticas de arranjos moleculares em fase nemática de diferentes simetrias: a) a fase nemática uniaxial com moléculas em forma de bastão; b) fase nemática uniaxial com moléculas em forma de disco; c) fase nemática biaxial com mistura de moléculas em forma de bastão e disco; d) a fase nemática biaxial com moléculas ortorrômbricas, com estruturas aproximadas de pastilhas; e) a fase nemática biaxial com moléculas em forma de “banana”, também conhecidas como núcleo dobrado ou bumerangue. As formas moleculares desenhadas são destinadas a expressar a simetria molecular média da disposição na fase.



Fonte: [32].

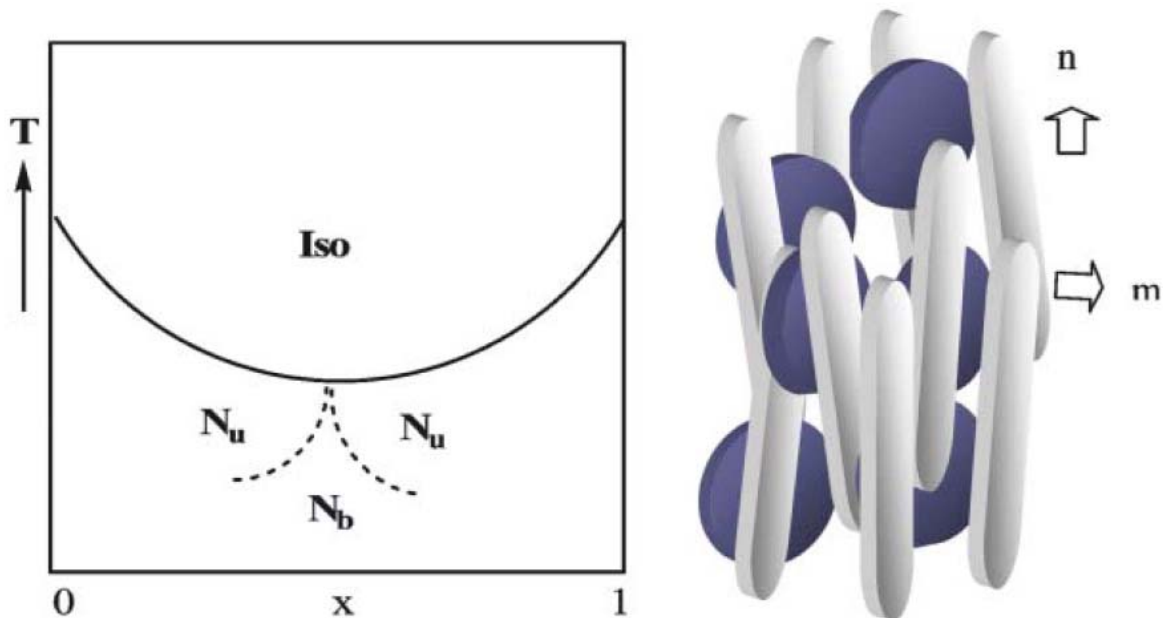
Figura 54 – Cristal líquido na forma de *boomerang* (bumerangue), de núcleo dobrado, observada por Madsen et. al. [32] em 2004.



Iso 203°C N 192°C E_c 184°C E_x 143°C E_y 138°C E_z 104°C Cristal.

Fonte: [27, 32].

Figura 55 – Diagrama de fases contendo a fase isotrópica (Iso), a fase Nemático Biaxial (Nb) para misturas de moléculas com estruturas aproximadas varas (hastes, grãos de arroz) e discos (moedas). No eixo as abscissas, x representa a fração de discos, e o eixo das ordenadas a temperatura (T). A forma do diagrama de fases, especialmente as transições entre os Nb e a fase Nemático Uniaxial (Nu), depende do modelo utilizado. n e m se referem aos dois diretores na fase Nb. Este modelo é análogo ao utilizado na Figura (53.c).



Fonte: [40].

1.10 TRANSIÇÃO DE FASE NEMÁTICO ISOTRÓPICA

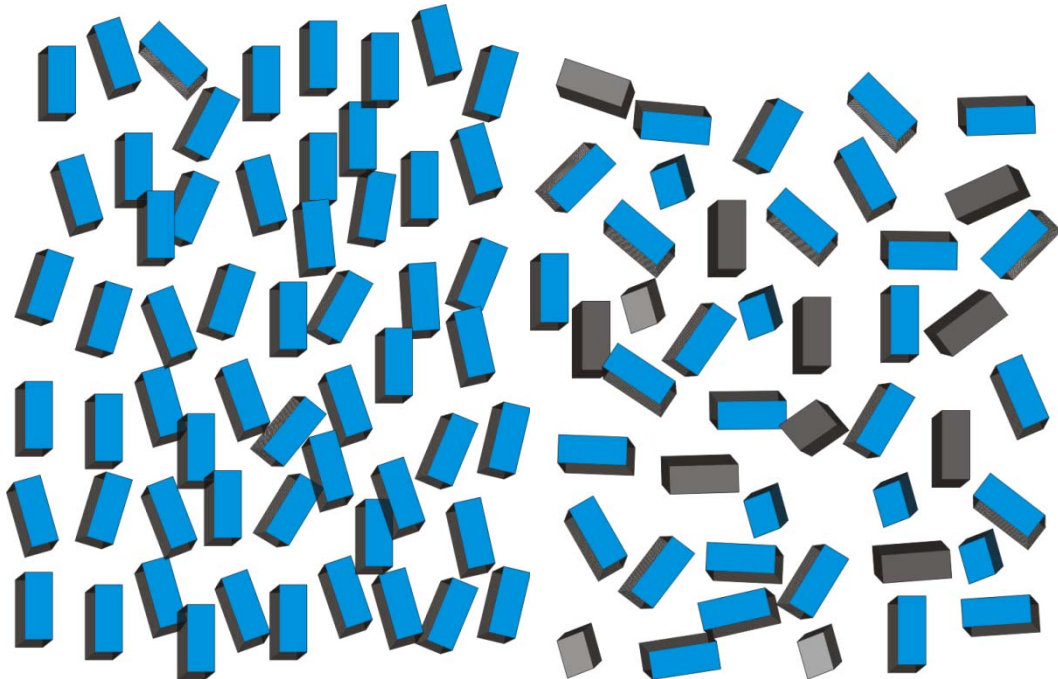
Uma Transição de Fase Nemático Isotrópica (TNI) é uma transição da fase de Cristal Líquido (CL) para a fase Isotrópica, geralmente de menor para maior temperatura, respectivamente, ou seja, em uma TNI a fase nemática (moléculas/micelas com certa ordem orientacional, mas seus centros de massa, sem ordem posicional), com o aumento da temperatura perdem gradativamente sua ordem orientacional até a fase isotrópica (com moléculas/micelas sem ordem orientacional e posicional). O grau de ordenamento de um CL [5] é quantificado pelo parâmetro de ordem S dado pela equação:

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

onde θ é o ângulo que o eixo de simetria da molécula faz com o diretor \vec{n} , Figura (43), e S representa uma média estatística sobre uma função de distribuição orientacional $f(\cos(\theta))$. Para um alinhamento ideal, sólido cristalino, $S = 1$ e para líquido isotrópico $S = 0$. Para uma mesofase os valores de S são intermediários e variam em função temperatura. Quando as moléculas do CL estão todas alinhadas temos $\theta = 0$, e quando as moléculas estão distribuídas aleatoriamente temos o valor médio de $\cos^2 \theta = 1/3$.

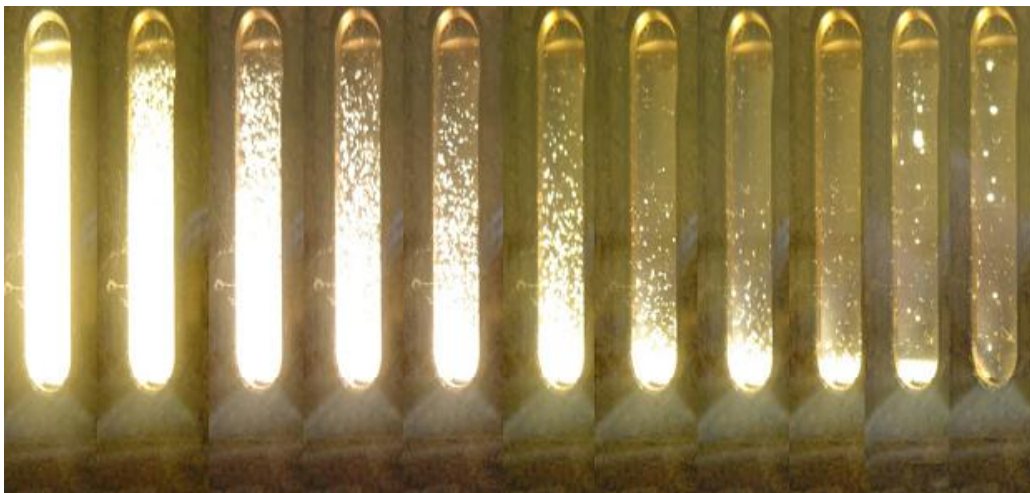
Uma fase isotrópica reentrante [41] é uma fase do qual um líquido isotrópico de menor temperatura passa para a fase nemática de maior temperatura. Com o aumento de temperatura da fase nemática ocorre uma transição para a fase isotrópica de maior temperatura. Portanto, entre duas fases isotrópicas têm-se a formação de uma fase de CL. A fase isotrópica de menor temperatura é chamada de isotrópica reentrante. Na Figura (56) é representado a nível microscópico a TNI. Segue nas Figuras (57) e (58) fotos de uma TNI para melhor compreensão desta transição.

Figura 56 – Representação de moléculas com a forma aproximada de caixas de fósforo, ortorrômbicas, em uma transição de fase nemática (à esquerda, com moléculas com certa ordem orientacional, mas seus centros de massa, sem ordem posicional), para a fase isotrópica (à direita, com moléculas sem ordem orientacional e posicional), da esquerda para a direita, de menor para maior temperatura, respectivamente.



Fonte: o autor.

Figura 57 – Sequência de fotos da uma TNI, da esquerda para à direita, com ao aumento da temperatura. Observa-se que na fase Nemática o Cristal Líquido (CL) apresenta o fenômeno da opalescência, que é o espalhamento da luz. Razão pelo qual o cristal líquido “brilha”. O espalhamento de luz visível da fase nemática é 10^6 vezes maior que o espalhamento de luz em fluidos isotrópicos.



Fonte: [42].

Figura 58 – Fotos de uma TNI, da esquerda para à direita, com o aumento da temperatura. Observa-se que na fase Nemática o Cristal Líquido apresenta o fenômeno da opalescência, que é o espalhamento da luz. A fase nemática tem aparência enevoada. Neste caso a temperatura é de $T=27,1^{\circ}\text{C}$ na Fase Nemática e $T=28,6^{\circ}\text{C}$ na Fase Isotrópica

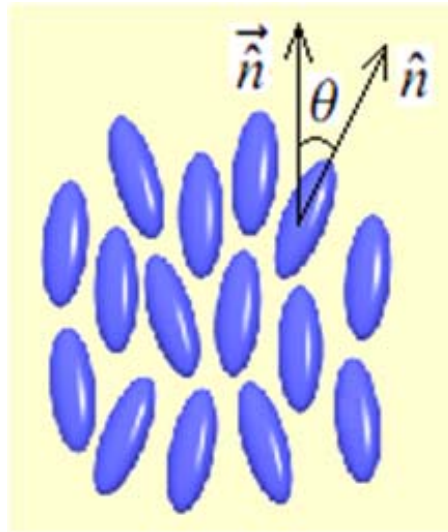


Fonte: [42].

1.11 Parâmetro de Ordem

O parâmetro de ordem mede o grau de ordem, o grau de anisotropia da fase nemática. A sua construção pode ser feita através do estabelecimento de uma ponte ligando a anisotropia macroscópica, medidos a partir das propriedades termodinâmicas da fase nemática com a anisotropia microscópica das moléculas nemáticas [1].

Figura 59 – Representação de moléculas calamíticas na fase nemática. Onde \vec{n} é o diretor e \hat{n} é a direção do eixo maior de cada molécula.



Fonte: [1].

O ponto de partida da construção de *de Gennes* do parâmetro de ordem [1] vamos usar aqui, mas por conveniência de notação vamos nos basear na formalização apresentada por Gramsbergen, Longa e Jeu [43].

Uma maneira de obter uma expressão para o parâmetro de ordem nemático microscópico é observar que a forma anisotrópica da molécula é por si só, uma propriedade que caracteriza a anisotropia molecular microscópica. Seja \hat{n} um dos eixos de simetria de uma molécula anisotrópica, vamos assumir que o parâmetro de ordem microscópico na direção do diretor \vec{n} pode ser construído em função deste diretor. Tal função não pode ser uma grandeza vetorial, porque os vetores não são invariantes por rotações de \hat{c} em torno da direção perpendicular ao seu eixo principal. Para satisfazer a característica típica de um material nemático, ou seja, invariante por rotação de \hat{c} , basta utilizar uma expressão da forma quadrática $Q_{ij} \hat{n}_i \hat{n}_j$ que satisfaz esta exigência, mas isso não torna a expressão nula na fase isotrópica, como é exigido se esta for usada para descrever o parâmetro de ordem de uma TNI. Como consequência, supõe-se que o parâmetro de ordem microscópico tem a forma dada por:

$$Q_{ij} = \frac{1}{3} \langle \hat{n}_i \hat{n}_j \rangle$$

que é a expressão quadrática em \vec{n} e, que apresenta a propriedade $Tr \mathbf{Q} = 0$, o que garante um parâmetro de ordem seja nulo na fase isotrópica, como veremos adiante.

A ligação inicial entre o parâmetro de ordem microscópico $Q_{ij}^{\vec{n}}$ e as medidas macroscópicas são feitas assumindo que o eixo rígido microscópico de uma molécula anisotrópica \vec{n} é uma variável aleatória que oscila de modo que, $\langle Q_{ij}^{\vec{n}} \rangle$ é a média, no tempo e/ou em torno de um ponto de média [44], que determina a anisotropia macroscópica determinada na direção do diretor \vec{n} . Pelas mesmas razões apontadas acima, \vec{n} é uma grandeza vetorial e, como um vetor, não se pode caracterizar a anisotropia macroscópica da fase nemática. Deste modo,

$$Q_{ij}^{\vec{n}} = \frac{1}{3} \langle n_i n_j \rangle$$

será definido como o parâmetro de ordem macroscópico, que descreve a anisotropia macroscópica.

Sendo $Q_{ij}^{\vec{n}}$ determinado por $Q_{ij}^{\vec{n}}$. Para encontrar uma conexão de como calcular as flutuações aleatórias de $Q_{ij}^{\vec{n}}$ que determina $Q_{ij}^{\vec{n}}$ faz-se uma abordagem simples, que envolve modelos para a interação das flutuações orientacionais das moléculas/micelas anisotrópicas. Os exemplos clássicos destes cálculos são os modelos de Maier-Saupe e Landau. Adiante, vamos utilizar o modelo de Landau, que assume uma abordagem de campo médio, cujos resultados são perfeitamente equivalentes aos cálculos Maier-Saupe. Assumindo que

$$\langle Q_{ij}^{\vec{n}} \rangle = S Q_{ij}^{\vec{n}}$$

onde $\langle x \rangle$ representa a média estatística da variável aleatória x .

Essa relação é a definição do parâmetro de ordem escalar S e é o núcleo de nossa abordagem seguinte. Ele estabelece uma conexão entre a orientação de uma

anisotropia molecular/micelar microscópica e a anisotropia macroscópica descrita pelo diretor \hat{n} . Como consequência da hipótese ergódica [44], $\langle \hat{Q}_{ij}(\hat{n}) \rangle$ é a média estatística sobre o agregado de moléculas/micelas em torno de um determinado ponto, ou seja, quando o parâmetro de ordem microscópico é a média para obter um parâmetro macroscópico, tem-se um valor não nulo de S que implica em uma ordenação molecular/micelar macroscópica, e assim a existência de um \hat{n} não nulo na vizinhança de cada ponto. Os agregados de moléculas/micelas nemáticas são os grupos que caracterizam a fase nemática, sendo o objeto do presente estudo. Abaixo vamos dar uma interpretação geométrica para eles, mas agora vamos demonstrar esta relação. Para obter uma expressão para S em termos de \hat{n} e \hat{Q}_{ij} é suficiente multiplicar a expressão,

$$Q_{ij} \hat{n}_i \hat{n}_j = S Q_{ij} \hat{n}_i \hat{n}_j$$

pelo parâmetro de ordem macroscópico, $Q_{ij} \hat{n}_i \hat{n}_j$, e tomar o traço da expressão resultante,

$$Q_{ji} \hat{n}_i \hat{n}_j = S Q_{ji} \hat{n}_i \hat{n}_j$$

para obter,

$$S = \frac{3}{2} \left(\frac{1}{3} \text{Tr}(\hat{Q}_{ij} \hat{n}_i \hat{n}_j) \right).$$

INDICATRIZ LIOTRÓPICA

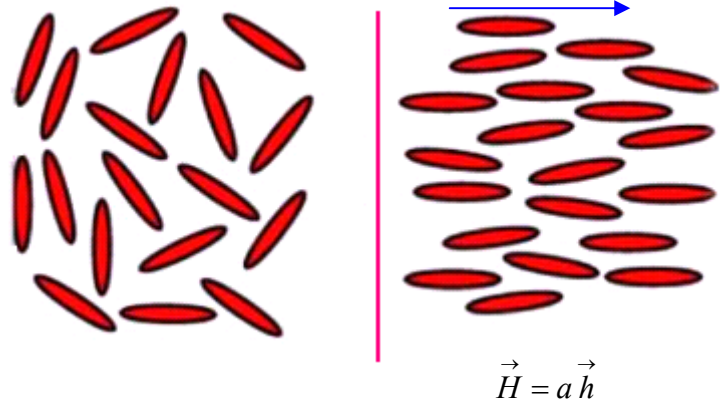
2.1 INTRODUÇÃO

No capítulo anterior abordamos CLs de modo geral. Neste capítulo iremos desenvolver nosso trabalho. Relembrando que para liotrópicos, a ordem orientacional observada macroscopicamente é também dependente da concentração e que, alterando a geometria micelar, também se altera a sua ordem de orientação. A ligação estreita entre estes dois fenômenos não está dada diretamente pelo parâmetro de ordem orientacional habitual, e a compreensão de como a mudança da geometria micelar é ligada às anisotropias macroscopicamente observadas é uma questão desafiadora que tem sido sujeita a um velho e incessante debate [32-34, 36, 45-50]. Vamos fazer um estudo da correlação entre o parâmetro de ordem orientacional e uma representação geométrica das anisotropias observadas em materiais liotrópicos, mostrar que a indicatriz óptica largamente utilizada em óptica de cristais anisotrópicos [3, 29, 43-50], pode ser unida com o parâmetro de ordem, para se obter uma nova percepção sobre os aspectos geométricos da anisotropia micelar destes compostos.

2.2 FUNDAMENTOS

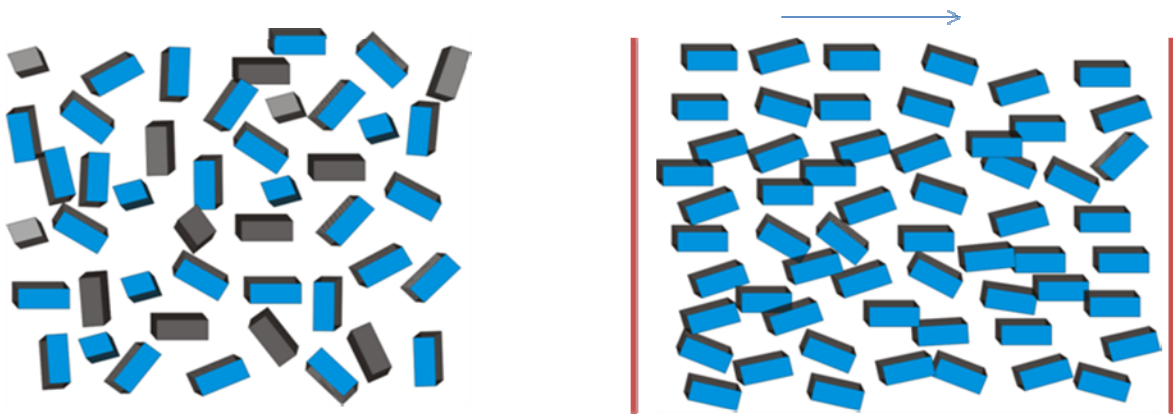
Iniciaremos aqui nossa abordagem a partir do conceito de parâmetro de ordem. Quando um meio isotrópico é submetido a um campo externo \vec{h} , a resposta \vec{H} do meio é assumido ser na mesma direção de \vec{h} , sendo $\vec{H} = A_0 \vec{h}$, onde A_0 é uma função escalar que caracteriza o material. No entanto, se o meio é anisotrópico, a resposta \vec{H} não tem o mesmo sentido de \vec{h} , estando estes relacionados pela equação, $H_i = A_{ij} h_j$, onde a matriz A_{ij} caracteriza a resposta do sistema, Figuras (60) e (61). Esta equação também pode ser usada para descrever um meio isotrópico, e isso acontece quando A_{ij} é diagonalizável e tem três autovalores idênticos, $A_{ij} = A_0 \delta_{ij}$.

Figura 60 – Representação à esquerda de um meio isotrópico, ao qual é submetido a um campo externo \vec{h} . Sendo $\vec{H} = h$ a resposta a ação de \vec{h} , e tendo \vec{H} a mesma direção de \vec{h} , ou seja, $\vec{H} = a\vec{h}$, então todas as moléculas se orientam na direção de \vec{h} .



Fonte: o autor.

Figura 61 – Representação de um meio anisotrópico de moléculas ortorrômicas, onde é aplicado um campo na direção \vec{h}_j , a resposta \vec{H} não tem a mesma direção de \vec{h}_j .



Fonte: autor.

$$H_i = A_{ij}h_j$$

Estas ideias podem ser usadas para quantificar as diferenças entre as fases isotrópicas e anisotrópicas. Suponhamos que um material com uma propriedade física representada pela matriz A_{ij} que, em algum intervalo de temperatura é isotrópica e, que em outro intervalo de temperatura, é anisotrópica.

Como na fase isotrópica temos que $A_0 = \text{Tr} A_{ij}^{iso} \delta_{ij}$, segue-se que a quantidade

$$Q_{ij} = \frac{1}{3} A_{ij} - \frac{1}{3} \frac{\text{Tr} A_{ij}}{3}, \quad (1)$$

será nulo na fase isotrópica, e não nulo na fase nemática. Esta diferença no presente tensor é a medida da ordem na fase orientada, que é a partir dela que o parâmetro de ordem é medido. Vamos supor que existe um sistema de coordenadas, no qual A_{ij} pode ser colocada na forma diagonal. Uma aplicação direta da Equação (1) mostra que, neste sistema de coordenadas Q_{ij} tem a forma, $Q_{ij} = 0$, para $i \neq j$ e $Q_{ij} = S_i$, para $i = j$, onde $S_i = A_i - \frac{\text{Tr} A}{3}$. Estes valores de S_i estão ligados pela relação, $\sum S_i = 0$, o que significa que apenas dois, dos três elementos do tensor são independentes. Além disso, se dois entre os três valores, A_1 , A_2 , A_3 , são iguais, teremos uma fase uniaxial, e apenas um parâmetro de ordem independente escalar, S , é necessário, caso em que Q_{ij} é inteiramente determinada por S , o qual demonstraremos adiante.

Vamos agora explicar melhor os três valores A_1 , A_2 , A_3 . Vamos supor que A_{ij} é simétrica, garantindo então que existe um sistema de coordenadas em que ela pode ser posta sob a forma diagonal,

$$A = \begin{pmatrix} A_1 & 0 & 0 \\ 0 & A_2 & 0 \\ 0 & 0 & A_3 \end{pmatrix}$$

usando a Equação (1) obtemos

$$Q = \begin{pmatrix} A_1 - \frac{1}{3} \text{Tr} A & 0 & 0 \\ 0 & A_2 - \frac{1}{3} \text{Tr} A & 0 \\ 0 & 0 & A_3 - \frac{1}{3} \text{Tr} A \end{pmatrix}.$$

A partir desta equação, torna-se claro que o parâmetro de ordem é caracterizado por três quantidades diferentes,

$$\begin{aligned}
 S_n & \equiv A_1 \approx \frac{1}{3} \mathbf{Q}_1 \equiv A_2 \equiv A_3 \\
 S_m & \equiv A_2 \approx \frac{1}{3} \mathbf{Q}_1 \equiv A_2 \equiv A_3 \\
 S_p & \equiv A_3 \approx \frac{1}{3} \mathbf{Q}_1 \equiv A_2 \equiv A_3
 \end{aligned}$$

ou, em uma notação simplificada,

$$S_i \equiv A_i \approx \frac{1}{3} \text{Tr} \mathbf{Q}$$

Isto é, a expressão para o parâmetro de ordem \mathbf{Q} pode ser colocado na forma a seguir que depende exclusivamente dos parâmetros de ordem escalares S_1 e S_2 .

$$\mathbf{Q} \equiv \begin{pmatrix} S_1 & 0 & 0 \\ 0 & S_2 & 0 \\ 0 & 0 & S_1 - S_2 \end{pmatrix}.$$

$$\mathbf{Q} \equiv S \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}.$$

o qual mostra que \mathbf{Q} é totalmente determinado por S .

A fim de melhorar ainda mais as nossas definições vamos discutir como, no contexto dos CLs, a oscilação aleatória das variáveis microscópicas determinam as variáveis observadas macroscopicamente. Para distinguir o parâmetro microscópico a partir de variáveis macroscópicas, vamos colocar um “chapéu” sobre uma variável quando ela denota um parâmetro microscópico. Assim, quando escrevemos Q_{ij} estamos dizendo que, \vec{w} é uma variável aleatória microscópica, e o parâmetro de ordem associado é um parâmetro de ordem microscópico. Da mesma forma, sem um “chapéu” em \bar{w} que representa uma

variável macroscópica, o diretor, e o parâmetro de ordem correspondente é um parâmetro de ordem macroscópico. A ligação entre estas duas quantidades é feita por S de tal maneira que obtemos [1]:

$$\langle Q_{ij} \rangle = S Q_{ij} \quad (2)$$

onde $\langle \cdot \rangle$ representa a média estatística da variável aleatória x . Onde a expressão para S em termos destas quantidades, é

$$S = \frac{3}{2} \left(\frac{1}{3} \langle \vec{Q} \cdot \vec{Q} \rangle \right). \quad (3)$$

Esta equação é a expressão padrão do parâmetro de ordem escalar [1].

2.3 GEOMETRIA MICELAR

Vamos supor que uma matriz A_j^i é localmente diagonalizável, e que em todos os pontos (para cada micela), tenhamos,

$$\begin{aligned} A_j^i &= \lambda_j \delta_j^i, \\ A_j^i &= \lambda_j \delta_j^i, \\ A_j^i &= \lambda_j \delta_j^i \end{aligned} \quad (4)$$

onde $\lambda_{av} = \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ é o conjunto de autovalores correspondentes ao conjunto ortonormal de vetores, e dados pelos autovetores $X_{vi} = \delta_{ij}$. A fim de dar um significado geométrico para a matriz A_j^i , vamos considerar a matriz,

$$\tilde{A}_j^i = \lambda_j \delta_j^i \quad (5)$$

construída com elementos do conjunto $\{av\}$ e X_{vi} . É simples ver que \tilde{A}_j^i tem os mesmos autovetores e autovalores da matriz A_j^i :

$$\begin{aligned} \tilde{A}_j^i &= \dots, \\ \tilde{A}_j^i &= \dots, \\ \tilde{A}_j^i &= \dots. \end{aligned}$$

A partir deste ponto de vista, estas duas matrizes são equivalentes. Além disso, para propriedades físicas do qual todos os autovalores do conjunto $\{av\}$ tornar-se definida como positiva, temos que \tilde{A}_j^i tem uma interpretação geométrica que caracteriza um elipsoide com semieixos dados por:

$$\begin{aligned} r &= 1/\sqrt{\dots}, \\ r &= 1/\sqrt{\dots}, \\ r &= 1/\sqrt{\dots}. \end{aligned}$$

obtendo-se então a matriz \tilde{A}_j^i dada por:

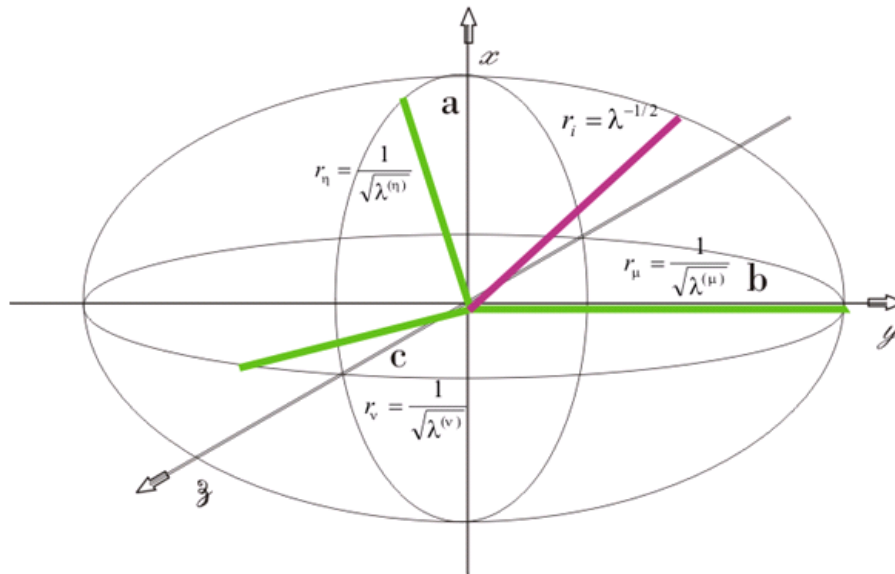
$$\tilde{A}_j^i = \frac{1}{r_{\hat{\eta}}^2} \dots = \frac{1}{r_{\hat{\mu}}^2} \dots = \frac{1}{r_{\hat{\nu}}^2} \dots \quad (6)$$

Fazendo a contração de \tilde{A}_j^i com um conjunto de vetores r limitado pela regra, $c = r_i \tilde{A}_j^i r^j$, onde c é uma constante fixa, e tornando as identidades:

$$x = \dots, \quad y = \vec{r} \cdot \hat{\mu}, \quad z = \vec{r} \cdot \hat{\nu}, \quad \text{obtem-se,}$$

$$\begin{aligned} c = r_i \tilde{A}_j^i r^j &= \frac{1}{r_{\hat{\eta}}^2} (r_i \hat{\eta}^i) (\hat{\eta}_j r^j) + \frac{1}{r_{\hat{\mu}}^2} (r_i \hat{\mu}^i) (\hat{\mu}_j r^j) + \frac{1}{r_{\hat{\nu}}^2} (r_i \hat{\nu}^i) (\hat{\nu}_j r^j) \\ &= \frac{x^2}{r_{\hat{\eta}}^2} + \frac{y^2}{r_{\hat{\mu}}^2} + \frac{z^2}{r_{\hat{\nu}}^2}. \end{aligned}$$

Figura 62 – Representação de um elipsoide, com semieixos dados pela Equação (6).



Fonte: o autor.

$$c \left[\frac{x^2}{r^2} + \frac{y^2}{r^2} + \frac{z^2}{r^2} \right] \quad (7)$$

Em essência, enquanto que a matriz de A_j^i pode representar qualquer propriedade física anisotrópica da micela, a matriz de \tilde{A}_j^i é a matriz que caracteriza um elipsoide, cujas dimensões são determinadas pelos autovetores e autovalores de \tilde{A}_j^i .

Para uso futuro, vamos observar que, como o conjunto de vetores X_{vi} é uma base local, qualquer vetor r pode ser escrito em termos dos versores \hat{x}_j , ou seja, $r^i = \hat{x}_j^i r^j$. O que implica na relação de completudeza,

$$\hat{x}_j^i \hat{x}_i^k = \delta_j^k \quad (8)$$

substituindo a Equação (8) na Equação (6), nós chegamos a

$$\tilde{A}_j^i = \frac{1}{r^2} \hat{x}_j^i \left(\frac{1}{r^2} \hat{x}_i^k + \frac{1}{r^2} \hat{x}_i^k \right) \hat{x}_k^j = \left(\frac{1}{r^2} \hat{x}_i^k + \frac{1}{r^2} \hat{x}_i^k \right) \hat{x}_k^j \quad (9)$$

Observe que esta equação só difere da Equação (6) pela relação de completude. Vamos encontrar este tipo similar de aplicação em nossos desenvolvimentos que se seguiram.

2.4 A INDICATRIZ LIOTRÓPICA

A consequência imediata da construção de \tilde{A}_j^i , é que o parâmetro de ordem Q_j^i pode adquirir uma interpretação geométrica. Como a matriz \tilde{A}_j^i é equivalente à matriz A_j^i , podemos usar \tilde{A}_j^i para construir um parâmetro de ordem microscópico.

Ao fazer $Q_j^i = \tilde{A}_j^i \otimes Tr \tilde{A}$, usando a Equação (6), temos:

$$Tr \tilde{A} = \tilde{A}_i^i = \frac{\sigma_i \sigma_i}{r_i^2} = \frac{\phi_i \phi_i}{r_i^2} = \frac{\alpha_i \alpha_i}{r_i^2} = \frac{1}{r_i^2} = \frac{1}{r_\sigma^2} = \frac{1}{r_\phi^2} = \frac{1}{r_\alpha^2}$$

consequentemente,

$$Q_j^i = \frac{\sigma_i \sigma_i}{r_i^2} = \frac{\phi_i \phi_i}{r_i^2} = \frac{\alpha_i \alpha_i}{r_i^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{r_\sigma^2} = \frac{1}{r_\phi^2} = \frac{1}{r_\alpha^2} \right)$$

substituindo a Equação (8) nós chegamos a equação

$$Q_j^i = \left(\frac{1}{r_\sigma^2} = \frac{1}{r_\phi^2} \right) \left(\frac{\sigma_j \sigma_j}{3} = \frac{\phi_j \phi_j}{3} \right) = \left(\frac{1}{r_\sigma^2} = \frac{1}{r_\phi^2} \right) \left(\frac{\sigma_j \sigma_j}{3} = \frac{\phi_j \phi_j}{3} \right) \quad (10)$$

Agora, encontramos dois parâmetros de ordem parciais, descritos pelos tensores N_j^i e P_j^i , com componentes dadas por,

$$N_j^i = \left(\frac{\sigma_j \sigma_j}{3} = \frac{\phi_j \phi_j}{3} \right), \quad P_j^i = \left(\frac{\sigma_j \sigma_j}{3} = \frac{\phi_j \phi_j}{3} \right) \quad (10.a)$$

e dois termos dados por,

$$E_{\hat{\eta}} \left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_0^2} \right), \quad E_{\hat{\mu}} \left(\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_0^2} \right), \quad (10.b)$$

como variáveis que caracterizam a deformação geométrica micelar. Reescrevendo a Equação (10) obtém-se,

$$Q_j^i = E_{\hat{\eta}} \mathbf{N}_j^i(\hat{\eta}) + E_{\hat{\mu}} \mathbf{P}_j^i(\hat{\mu}). \quad (11)$$

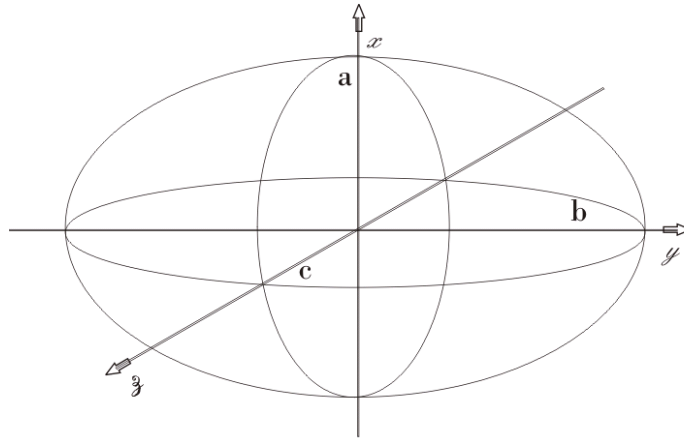
Esta equação mostra que o parâmetro de ordem Q_j^i pode ser completamente escrito em termos de dois parâmetros que têm uma interpretação geométrica, e este fato foi inteiramente confirmado no estudo da transição nemático - isotrópica reentrante [41, 51-53], como descrevemos mais adiante.

É muito esclarecedor escrever a Equação (11), em termos das excentricidades elipsoidais, e é o que vamos fazer a seguir. Vamos chamar nosso elipsoide de grão nemático. Se um elipsoide uniaxial tem semieixos com comprimento a e b , onde b é o eixo simétrico e a é o eixo degenerado, a excentricidade e é definida por:

$$e = 1 - \left(\frac{a}{b} \right)^2 \quad (11.a)$$

Para uso futuro, conforme Figura (63), é importante notar que, no caso uniaxial, para uma excentricidade e , caso de $e \geq 0$, caracteriza um grão nemático calamítico, enquanto, o caso de $e < 0$ caracteriza grão nemático discótico. Em casos limites, para um grão nemático muito alongado teríamos $a \ll b$, e portanto, $e \rightarrow 1$. Por outro lado, para um grão nemático quase esférico teríamos que $b \approx a$, e teríamos, $e \rightarrow 0$.

Figura 63 – Representação de um elipsoide com semieixos dados pela Equação (11.a). O eixo x , semieixo a , é o eixo degenerado (eixo menor), e o eixo y , semieixo b , é o eixo simétrico (eixo maior).



Fonte: o autor.

Agora vamos utilizar estes mesmos parâmetros para um elipsoide biaxial. Se um elipsoide biaxial tem semieixo, com comprimentos a , b e c podemos definir duas excentricidades:

$$e_a = 1 - \left(\frac{a}{c}\right)^2, \quad (11.c)$$

e

$$e_b = 1 - \left(\frac{b}{c}\right)^2. \quad (11.d)$$

Estas equações são expressões para a excentricidade de um elipsoide, que podem ser vistas como um produto de duas elipses, cada uma com excentricidades e_a e e_b . No entanto, ao contrário do que acontecia no caso uniaxial, um elipsoide biaxial não tem um eixo de simetria para ser utilizado como uma referência para o cálculo de cada excentricidade. Assim, a escolha de um eixo, neste caso o eixo c , acima, é arbitrária e uma questão de conveniência.

Agora, com estes conceitos de excentricidade, substituímos estes na Equação (10.b) e teremos as deformações $E_{\hat{\eta}}$ e $E_{\hat{\mu}}$, e que podem ser escritas por:

$$\begin{aligned}
 E_{\hat{\eta}} &= \left(\frac{1}{r_{\hat{\eta}}^2} - \frac{1}{r_{\hat{\nu}}^2} \right) = \frac{1}{r_{\hat{\eta}}^2} e_{\hat{\eta}} \\
 E_{\hat{\mu}} &= \left(\frac{1}{r_{\hat{\mu}}^2} - \frac{1}{r_{\hat{\nu}}^2} \right) = \frac{1}{r_{\hat{\mu}}^2} e_{\hat{\mu}}.
 \end{aligned}
 \tag{11.e}$$

o que permite reescrever a Equação (11) e obtermos a equação:

$$\mathbf{Q}_j^i = \frac{1}{r_{\hat{\eta}}^2} e_{\hat{\eta}} N_j^i(\hat{\eta}) + \frac{1}{r_{\hat{\mu}}^2} e_{\hat{\mu}} P_j^i(\hat{\mu}) \tag{11.f}$$

Esta equação mostra que o parâmetro de ordem \mathbf{Q} pode ser completamente escrito em termos de parâmetros que têm uma interpretação geométrica.

Como já demonstrado a Equação (11) pode ser escrita na forma da Equação (11.f), e então prosseguiremos nossa explanação.

Para melhorar ainda mais nossa interpretação geométrica dessas variáveis, podemos definir o raio médio r_s de um elipsoide como:

$$\frac{1}{r_s^2} = \frac{1}{3} \text{Tr}[\tilde{\mathbf{A}}] = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{r_{\hat{\eta}}^2} + \frac{1}{r_{\hat{\mu}}^2} + \frac{1}{r_{\hat{\nu}}^2} \right), \tag{12}$$

e, com esta definição, observamos que podemos reescrever a Equação (9) como:

$$\begin{aligned}
 \tilde{A}_j^i &= \delta_j^i \frac{\text{Tr}[\tilde{\mathbf{A}}]}{3} + Q_j^i \\
 \tilde{A}_j^i &= \frac{1}{r_s^2} \delta_j^i + E_n N_j^i + P_j^i \\
 \tilde{A}_j^i &= S_j^i + Q_j^i.
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

ou seja, \tilde{A}_j^i pode ser escrito como uma soma de dois tipos de termos: o primeiro, proporcional à δ_j^i , que representa uma esfera S_j^i com um raio médio r_s , o

segundo é proporcional aos parâmetros de ordem N_j^i e P_j^i , do qual exprimem as deformações que levam uma esfera para um elipsoide.

O resultado descrito pela Equação (13) distingue nossa abordagem a partir do método habitual da indicatriz óptica, e representa uma única micela.

Vamos supor que temos um conjunto de micelas que formam um cristal líquido. De acordo com a Equação (13), a propriedade física anisotrópica descrito por \tilde{A}_j^i é proporcional aos parâmetros de ordem microscópicos N_j^i e P_j^i . Assim, podemos usar a média estatística definidas na Equação (2) para encontrar o valor médio de \tilde{A}_j^i para variáveis aleatórias microscópicas n_j^i e p_j^i , obtendo então:

$$\langle \tilde{A}_j^i \rangle = \frac{1}{r_s^2} \langle E_n N_j^i + E_p P_j^i \rangle \quad (14)$$

sendo que $\langle N_j^i \rangle$ e $\langle P_j^i \rangle$ são representados na abordagem apresentada na Equação (2), descritos como:

$$\langle N_j^i \rangle = S \left(n^i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right), \quad \langle P_j^i \rangle = P \left(p^i p_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right). \quad (15)$$

onde S e P , são dados por:

$$\begin{aligned} S &= \frac{3}{2} n^j n_i \langle N_j^i \rangle \\ &= \frac{3}{2} \langle (\vec{n} \cdot \hat{n})^2 \rangle - \frac{1}{2} \end{aligned} \quad (15.a)$$

$$\begin{aligned} P &= \frac{3}{2} p^j p_i \langle P_j^i \rangle \\ &= \frac{3}{2} \langle (\vec{p} \cdot \hat{p})^2 \rangle - \frac{1}{2} \end{aligned}$$

Observa-se que introduzimos \vec{n} e \vec{p} como variáveis macroscópicas. Têm-se também os diretores correspondentes às variáveis

aleatórias microscópicas n_j e p_j , e os correspondentes parâmetros de ordem escalar S e P , que podem ser calculados de maneira semelhante pela Equação (3), resultando a Equação (15.a). Com essas relações obtemos que,

$$\langle \tilde{A}_j^i \rangle = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{r_n^2} S^3 + \frac{1}{r_p^2} P^3 + \frac{1}{r_q^2} Q^3 \right) \langle A_j^i \rangle$$

$$= \left(\frac{1}{r_n^2} S + \frac{1}{r_p^2} P \right) S n^i n_j + \left(\frac{1}{r_p^2} P + \frac{1}{r_q^2} Q \right) P p^i p_j \quad (16)$$

Esta equação é a versão termalizada da Equação (9).

Enquanto a Equação (9) descreve o comportamento de uma única micela microscópica, esta Equação (16) descreve o comportamento médio de um conjunto de micelas. Assim, como aconteceu com a Equação (9), a introdução de um conjunto completo de variáveis macroscópicas $V = \{n, p, q\}$, $n^i n_j$, $p^i p_j$, $q^i q_j$, vai permitir-nos escrever a Equação (16) como,

$$\langle \tilde{A}_j^i \rangle = \frac{1}{\bar{r}_n^2} n^i n_j + \frac{1}{\bar{r}_p^2} p^i p_j + \frac{1}{\bar{r}_q^2} q^i q_j, \quad (17)$$

onde

$$\frac{1}{\bar{r}_n^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{3}{r_S^2} \langle 2\bar{E}_n + \bar{E}_p \rangle \right),$$

$$\frac{1}{\bar{r}_p^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{3}{r_S^2} \langle \bar{E}_n + 2\bar{E}_p \rangle \right),$$

$$\frac{1}{\bar{r}_q^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{3}{r_S^2} \langle \bar{E}_n + \bar{E}_p \rangle \right), \quad (17.a)$$

são as dimensões elipsoidais resultantes da termalização micelar descrita anteriormente, e $\bar{E}_n = E_n S$ e $\bar{E}_p = E_p P$, e E_n e E_p são definidos de forma semelhante a Equação (11.f). Introduzimos aqui uma notação: quando uma variável

aparece com uma barra, como \bar{x} , entende-se que resulta de uma média térmica, $\hat{A}_j = \langle \tilde{A}_j \rangle$

Para melhor elucidar a obtenção da Equação (17), ao introduzirmos um completo conjunto de variáveis $V = \{n, p, q\}$, e $n^i n_j = p^i p_j = q^i q_j$, podemos escrever a Equação (16) como:

$$\hat{A}_j = \frac{1}{\bar{r}_q^2} \left(\frac{1}{\bar{r}_n^2} - \frac{1}{\bar{r}_q^2} \right) n^i n_j + \left(\frac{1}{\bar{r}_p^2} - \frac{1}{\bar{r}_q^2} \right) p^i p_j \quad (17.b)$$

do qual, comparando com a Equação (16), tem-se que:

$$\frac{1}{\bar{r}_q^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{r_\eta^2} (1-S) + \frac{1}{r_\mu^2} (1-P) + \frac{1}{r_\nu^2} (1+S+P) \right) \quad (17.c)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{\bar{r}_n^2} - \frac{1}{\bar{r}_q^2} &= \left(\frac{1}{r_\eta^2} - \frac{1}{r_\nu^2} \right) S \\ \frac{1}{\bar{r}_p^2} - \frac{1}{\bar{r}_q^2} &= \left(\frac{1}{r_\mu^2} - \frac{1}{r_\nu^2} \right) P \end{aligned} \quad (17.d)$$

o que resulta,

$$\begin{aligned} \hat{E}_n &= E_n S, \\ \hat{E}_p &= E_p P, \end{aligned} \quad (17.e)$$

e

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\bar{r}_n^2} &= \frac{1}{3} \left(\frac{1}{r_{\hat{\eta}}^2} (1+2S) + \frac{1}{r_{\hat{\mu}}^2} (1-P) + \frac{1}{r_{\hat{\nu}}^2} ((1-2S+P)) \right) \\
&= \frac{1}{3} \left(\frac{3}{r_S^2} + 2\hat{E}_n - \hat{E}_p \right) \\
\frac{1}{\bar{r}_p^2} &= \frac{1}{3} \left(\frac{1}{r_{\hat{\eta}}^2} (1-S) + \frac{1}{r_{\hat{\mu}}^2} (1+2P) + \frac{1}{r_{\hat{\nu}}^2} (1+S-2P) \right) \\
&= \frac{1}{3} \left(\frac{3}{r_S^2} - \hat{E}_n + 2\hat{E}_p \right) \\
\frac{1}{\bar{r}_q^2} &= \frac{1}{3} \left(\frac{1}{r_{\hat{\eta}}^2} (1-S) + \frac{1}{r_{\hat{\mu}}^2} (1-P) + \frac{1}{r_{\hat{\nu}}^2} (1+S+P) \right) \\
&= \frac{1}{3} \left(\frac{3}{r_S^2} - \hat{E}_n - \hat{E}_p \right)
\end{aligned} \tag{17.a}$$

e uma importante consequência destas equações é que:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\hat{r}_S^2} &= \frac{1}{3} \left(\frac{1}{\bar{r}_q^2} + \frac{1}{\bar{r}_n^2} + \frac{1}{\bar{r}_p^2} \right) \\
&= \frac{1}{3} \left(\frac{1}{r_{\hat{\eta}}^2} + \frac{1}{r_{\hat{\mu}}^2} + \frac{1}{r_{\hat{\nu}}^2} \right) \tag{17.f} \\
&= \frac{1}{r_S^2}
\end{aligned}$$

ou seja, $r_S^2 \propto \hat{r}_S^2$, o que significa que r_S^2 não depende da temperatura. Obtendo assim a equação termalizada

$$\hat{A}_j^i \propto \frac{1}{3} \left(\frac{3}{r_S^2} \propto \hat{E}_n \propto \hat{E}_p \right) \propto_j \left[\hat{E}_n n^i n_j \propto \hat{E}_p p^i p_j \right] \tag{18}$$

A Equação (17) expressa em detalhes que, através dos parâmetros ordem escalar S e P as dimensões de $\hat{\mathbf{x}}_j^i$ se tornam dependentes da temperatura. Um conjunto de micelas elipsoidais nemáticas adquire uma geometria macroscópica termalizada, que também é elipsoidal. Como consequência, enquanto

que para os termotrópicos o parâmetro de ordem descreve o alinhamento molecular, em liotrópicos este tem uma dupla função, ou seja, também pode dar uma imagem da geometria micelar. Fazendo uma verificação nas Equações (17) e (18), tem-se que, quando, $S \neq 0$ e $P \neq 0$, temos

$$\frac{1}{r_n^2} + \frac{1}{r_p^2} + \frac{1}{r_q^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{r_n^2} + \frac{1}{r_p^2} + \frac{1}{r_q^2} \right),$$

$$\frac{1}{r_n^2} + \frac{1}{r_p^2} + \frac{1}{r_q^2} = \frac{1}{r_s^2}, \quad (19)$$

o que demonstra que na fase isotrópica a micela nemática assume a forma eficaz de uma esfera. Por outro lado, em baixas temperaturas, onde $S \neq P \neq 1$, temos que,

$$\frac{1}{r_n^2} = \frac{1}{r_n^2}, \quad \frac{1}{r_p^2} = \frac{1}{r_p^2}, \quad \frac{1}{r_q^2} = \frac{1}{r_q^2}, \quad (20)$$

demonstrando que em temperaturas muito baixas os elementos que representam as dimensões da matriz \mathcal{A}_j^i coincidem com as dimensões micelares. Observe que somente quando a propriedade física dada por A_j^i é o índice de refração e $S \neq P \neq 1$, temos que \mathcal{A}_j^i coincide com a indicatriz óptica [3, 29], e em todos os outros casos, eles são grandezas diferentes. Inspirado pela nomenclatura utilizada em óptica, vamos nomear o elipsoide acima como indicatriz liotrópica.

Um resultado surpreendente na sequência a partir destas equações é que a média térmica desses eixos elipsoidais não depende dos parâmetros de ordem, isto é, $\frac{1}{r_n^2} + \frac{1}{r_p^2} + \frac{1}{r_q^2} = \frac{1}{r_s^2}$. Como veremos adiante, esta independência do parâmetro de ordem de r_s^2 significa que é independente das anisotropias de \mathcal{A}_j^i , mas isso não significa que r_s^2 é independente da temperatura.

Vamos analisar melhor as expressões acima para o caso uniaxial, no qual é a situação encontrada com mais frequência. Para este caso temos, $r_p^2 = r_q^2$ e $P \neq 0$, o que resulta nas expressões:

$$\frac{1}{\bar{r}_n^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{r_n^2} (2S+1) + \frac{2}{r_p^2} (1-S) \right), \quad e \quad (21)$$

$$\frac{1}{\bar{r}_p^2} = \frac{1}{\bar{r}_q^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{r_n^2} (1-S) + \frac{1}{r_p^2} (2+S) \right).$$

Este resultado mostra que um conjunto de micelas microscópicas termalizadas uniaxial produz uma indicatriz liotrópica que também é uniaxial, $r_p^2 \neq r_q^2$. Portanto, no caso uniaxial temos que $\bar{E}_p \neq 0$, e a Equação (17.a) torna-se:

$$\hat{\mathbf{A}}_j^i = \frac{1}{3} \frac{3}{r_s^2} \delta_j^i + \hat{E}_n \hat{\mathbf{N}}_j^i \quad (22)$$

$$\hat{\mathbf{A}}_j^i = \frac{1}{3} \left(\frac{3}{r_s^2} - \hat{E}_n \right) \delta_j^i + \hat{E}_n n^i n_j$$

2.5 ESTUDO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

Acima, temos associada uma geometria elipsoidal termalizada aos dados que foram obtidos a partir das medições de uma quantidade física anisotrópica A_j^i . Aqui vamos analisar os dados experimentais do índice de refração e aplicar os resultados experimentais nesta teoria. Nós utilizamos os dados experimentais de uma mistura liotrópica de decanol, laurato de potássio e óxido de deutério, que apresenta ambos os casos, as fases uniaxial e biaxial [23], como mostrado nas Figuras (66) e (69), sobre o comportamento da geometria das suas micelas. As figuras associadas a esta seção estão na seção 2.8.

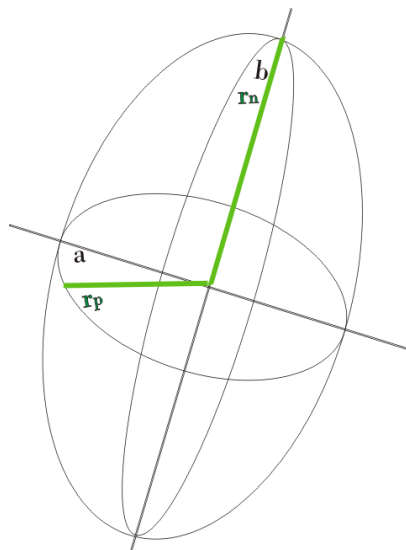
Na Figura (66) são mostrados no gráfico os dados dos índices de refração e do parâmetro de ordem correspondente para o caso uniaxial. Estes dados são divididos em três regiões, em duas delas, são visualizadas as temperaturas superiores e inferiores, os índices de refração são únicos, correspondendo às fases isotrópicas. Na terceira região é visualizada em temperaturas intermédias, onde o índice de refração é duplo, ou seja, apresenta dois valores, apresentando o comportamento característico da fase nemático uniaxial. Nesta figura vemos três conjuntos de pontos, a curva superior corresponde ao comportamento térmico do

índice de refração ordinário, n_o . A curva inferior mostra o comportamento térmico do índice de refração extraordinário, n_e . Nós também representamos uma curva auxiliar (usando círculos abertos) para visualizar o comportamento térmico da média destes índices de refração, para melhor explicitar os dados. De acordo com a teoria desenvolvida acima, identifica-se cada uma das curvas, como o quadrado inverso de um eixo elipsoidal, portanto teremos que o eixo degenerado $1/r_p^2$ é identificado como n_o , ou seja, $n_o \propto 1/r_p^2$ e, analogamente, o não degenerado pelo índice de refração e seu eixo, $n_e \propto 1/r_n^2$.

Na Figura (67) mostra-se a evolução com a temperatura de cada um dos raios micelares e, na parte inferior da figura, a excentricidade do respectivo índice de refração (definido abaixo). Esta figura contém as mesmas três regiões apontadas acima: regiões isotrópicas, a temperaturas mais baixas e altas e, a temperaturas intermédias, a fase nemática. Agora, se assumirmos que a esses parâmetros podemos associar uma interpretação geométrica, tem-se que a excentricidade da micela elipsoide é dada pela Equação (23),

$$e = 1 - \left(\frac{r_p}{r_n} \right)^2 = 1 - \frac{n_e}{n_o}. \quad (23)$$

Figura 64 – Representação de um elipsoide, com semieixos dados pela Equação (11.a). O semieixo **a** é o eixo degenerado (eixo menor), o semieixo **b** é o eixo simétrico (eixo maior), Equação (23).



Fonte: o autor.

A parte inferior da Figura (67) mostra a excentricidade correspondente em função da temperatura. De acordo com este perfil, a excentricidade máxima micelar é $e \approx 0,002$, o que não podem ser as verdadeiras dimensões micelares, porque isso implica que o eixo elipsoidal longo correspondente é de apenas 0,1% mais longo do que os eixos degenerados menores, sendo a razão para nomeá-lo como excentricidade de refração, ou excentricidade refrativa.

Vamos considerar a média dos índices de refração, como $n_m = \frac{1}{2}(n_e + n_o)$ (em um caso uniaxial, n_o é degenerado), e o raio médio micelar r_S^2 , definidos pela Equação (12). Quando comparamos os índices de refração e a geometria da indicatriz liotrópica, definida na Equação (6), vemos que n_m e r_S^2 são a mesma quantidade.

Agora se lembrarmos de que r_S^2 não depende dos parâmetros de ordem, mas pode depender da temperatura, de fato, a Figura (67) mostra que o raio médio micelar tem uma expressão que tem dependência da temperatura. Para se ter uma ideia da origem desta dependência da temperatura de r_S^2 , temos também representado o "raio médio micelar isotrópico", definido como $r_i = r_{iso}^{1/2}$. Utilizamos índices de refração obtidos de dados experimentais [54-55].

Considerando a curva isotrópica como uma sequência, vemos que esta curva isotrópica é naturalmente continua em fase nemática pelo raio micelar médio, constituindo-se uma curva de aparência contínua. Este resultado apoia a conclusão de que, para as fases isotrópicas as micelas ainda existem, mas com uma forma esférica.

Assim vamos assumir que a micela tem uma forma anisotrópica esférica, que pode ser simulado por um elipsoide dependente da temperatura de dimensões R_n , R_p , e R_q , e que a parte esférica ou simétrica do tal elipsoide, tem um raio de R_S dada por uma equação semelhante à Equação (12),

$$1/R_S^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_n^2} + \frac{1}{R_p^2} + \frac{1}{R_q^2} \right)$$

Agora vamos assumir que R_S é proporcional à r_S e que as anisotropias em R_n , R_p , e R_q são dadas por,

$$\begin{aligned}\frac{R_n}{r_s} &= \frac{R_s}{r_s} + \Delta r_n, \\ \frac{R_p}{r_s} &= \frac{R_s}{r_s} + \Delta r_p, \\ \frac{R_q}{r_s} &= \frac{R_s}{r_s} + \Delta r_q,\end{aligned}\quad (24)$$

$$\begin{aligned}R_n &= R_s + r_s \Delta r_n \\ R_p &= R_s + r_s \Delta r_p \\ R_q &= R_s + r_s \Delta r_q.\end{aligned}$$

onde $\{\delta r_n, \delta r_p, \delta r_q\}$ são as deformações de anisotropia nas respectivas direções $\{\bar{n}, \bar{p}, \bar{q}\}$. Como $\{\delta r_n, \delta r_p, \delta r_q\}$ são números puros, que expressam a quantidade de deformação em relação ao elipsoide esférico não deformado, podemos assumir que eles são os mesmos obtidos com a indicatriz óptica liotrópica,

$$\begin{aligned}\frac{\delta r_n}{r_s} &= \frac{\delta r_n}{r_s} \ominus \frac{\delta r_n}{r_s}, \\ \frac{\delta r_p}{r_s} &= \frac{\delta r_p}{r_s} \ominus \frac{\delta r_p}{r_s}, \\ \frac{\delta r_q}{r_s} &= \frac{\delta r_q}{r_s} \ominus \frac{\delta r_q}{r_s},\end{aligned}\quad (25)$$

Estas hipóteses serão utilizadas à frente para estudar o comportamento “bruto” da geometria micelar elipsoidal liotrópica.

2.6 FASE NEMÁTICA UNIAXIAL

Para o caso uniaxial, ou seja, quando $R_p = R_q = R_n$, as variáveis relevantes são R_n e R_p . Com elas, podemos calcular a excentricidade $e = \sqrt{1 - R_p/R_n}$. É de imediato mostrado que,

$$\begin{aligned}
e &= 1 - \left(\frac{R_p}{R_n} \right)^2 \\
&= 1 - \left(\frac{R_S + r_s \Delta r_p}{R_S + r_s \Delta r_n} \right)^2 \\
e &= 1 - \left(\frac{R_S + \bar{r}_p - r_s}{R_S + \bar{r}_n - r_s} \right)^2. \quad (26)
\end{aligned}$$

Observe que se $R_S \rightarrow 0$, tem-se que $R_p \approx r_s \approx r_p$, o que implica em $R_p \approx 0$, e $r_p \approx 0$. Assim, para manter um significado físico, $R > r_s - \bar{r}_p$.

Agora, vamos definir uma variável η através da relação $R_S = (r_s - \bar{r}_p) + \chi$, e em seguida temos, que para $\chi > 0$

$$e = 1 - \left(\frac{\chi}{\chi + \bar{r}_n - \bar{r}_p} \right)^2. \quad (27)$$

Esta equação revela que a verdadeira excentricidade micelar pode ser compreendida com a utilização de dois parâmetros diferentes, $(\bar{r}_n - \bar{r}_p)$ e η . O primeiro, $(\bar{r}_n - \bar{r}_p)$, expressa a anisotropia das medições dos índices de refração e mostra que quando $\bar{r}_n \rightarrow \bar{r}_p$, nós teremos $e \rightarrow 0$, o que implica que as medidas de birrefringência tem uma autêntica informação geométrica. Além disso, este resultado também revela que, mesmo quando $\bar{r}_n \approx \bar{r}_p$ (mas $\bar{r}_n \neq \bar{r}_p$), poderíamos ter uma micela muito “excêntrica” (excentricidade muito grande), sendo suficiente ter um pequeno valor para η . Este resultado explica por que se têm encontrado um pequeno valor para o índice de refração e anisotropia, e o sistema permanece alinhado em uma fase de nemática. A Figura (68) mostra a dependência da indicatriz liotrópica com a temperatura como uma função da $\bar{r}_n - \bar{r}_p$, para um η fixo.

2.7 FASE NEMÁTICA BIAxIAL

O desenvolvimento descrito anteriormente pode ser diretamente generalizado para os índices de refração de uma fase NB, que estão representadas na Figura (69). Este conjunto de dados foi publicado e descrito no trabalho [55]. Como antes, as temperaturas superiores e inferiores dos índices de refração correspondem às fases isotrópicas. Em temperaturas intermediárias o índice de refração apresenta valores característicos de birrefringência. Em primeiro lugar apresenta o comportamento característico da fase nemática uniaxial e, no meio destas duas regiões uniaxiais, os índices de refração apresentam três valores independentes, caracterizando uma clássica fase biaxial. Tal como nos dados para o caso uniaxial, o conjunto superior de pontos corresponde ao índice de refração ordinário, n_o , e os inferiores corresponde ao índice de refração extraordinário, n_e . A importante diferença encontrada neste caso, é que n_o e n_e mudam de posição ao longo da fase biaxial.

Na Figura (70) nós identificamos cada um dos índices de refração acima como o quadrado inverso de um eixo elipsoidal, ou seja, um gráfico do “raio micelar refrativo”, obtidos dos índices de refração, em função da temperatura. Como na Figura (69), as temperaturas superiores e inferiores dos índices de refração correspondem às fases isotrópicas. Na primeira região da figura a fase é uniaxial, compreendendo o eixo degenerado em n_o , ou seja, o eixo menor do elipsoide. A segunda região uniaxial apresenta um comportamento semelhante, e também é degenerado em n_o , ou seja, no eixo menor do elipsoide. Os dados experimentais representados nesta figura descrevem uma transição entre estas duas fases calamíticas uniaxial. Na parte inferior desta figura são mostradas as excentricidades correspondentes a estes dados.

Temos agora três deformações, $\uparrow r_n, r_p, r_q \downarrow$, oriundas de anisotropias diferentes, uma para cada direção $\{\bar{n}, \bar{p}, \bar{q}\}$. Com estes parâmetros, podemos dar prosseguimento aos conceitos desenvolvidos acima e utilizar a Equações (11.c), (11.d) e (24) para calcular a excentricidade do elipsoide biaxial, dados por

$$e_n = 1 - \left(\frac{R_q}{R_n}\right)^2 \quad \text{e} \quad e_p = 1 - \left(\frac{R_q}{R_p}\right)^2, \quad (28)$$

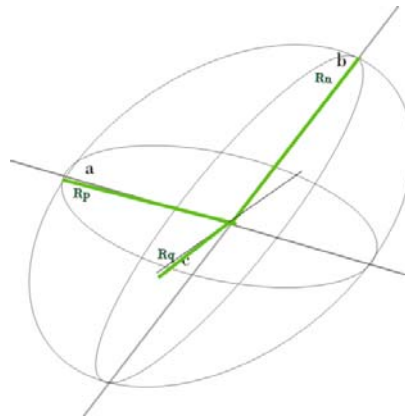
onde os índices de excentricidade e_n e e_p referem-se aos eixos principais, ou seja, aos eixos maiores do elipsoide correspondente. A partir destas expressões segue-se que,

$$e_n = 1 - \left(\frac{\chi}{\chi + \bar{r}_n - \bar{r}_q}\right)^2 \quad \text{e} \quad e_p = 1 - \left(\frac{\chi}{\chi + \bar{r}_p - \bar{r}_q}\right)^2 \quad (29)$$

onde

$$R_s = r_s - \bar{r}_q + \chi \quad (30)$$

Figura 65 – Representação de um elipsoide com semieixos dados pelas Equações (11.c e 11.d) e (28). Tem-se os semieixos **a**, **b**, e **c**, com dimensões R_p , R_n , e R_q , respectivamente.

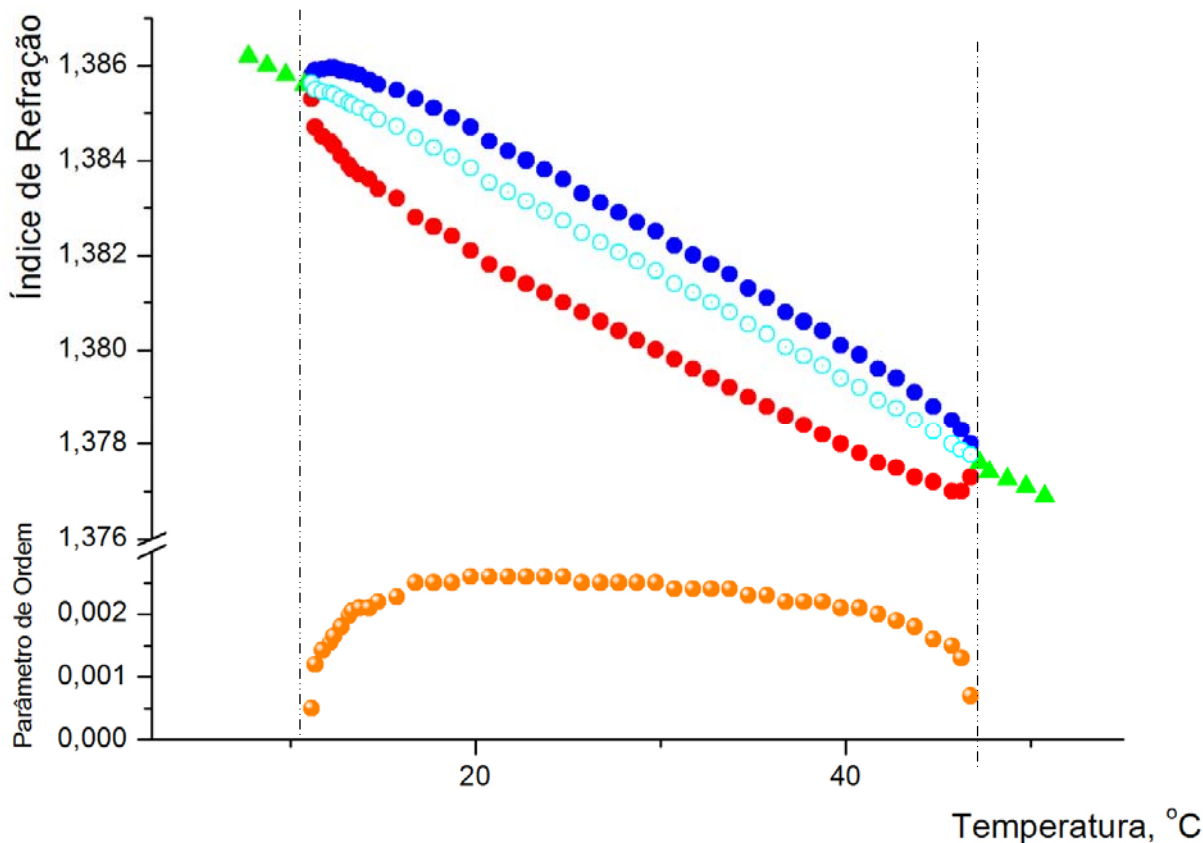


Fonte: o autor.

A principal diferença aqui apresentada em relação à fase nemática uniaxial é que temos duas excentricidades, em que, em temperaturas mais baixas e_n é dominante, revelando que o sistema é uniaxial ao longo da direção \vec{n} . E no caso de temperaturas elevadas a excentricidade dominante é e_p e o sistema é uniaxial ao longo da direção \vec{p} . A transição entre estas duas micelas uniaxiais, é feita através de uma fase biaxial, em que estas duas direções são trocadas entre si, como mostrado na sequência dada pela Figura (71).

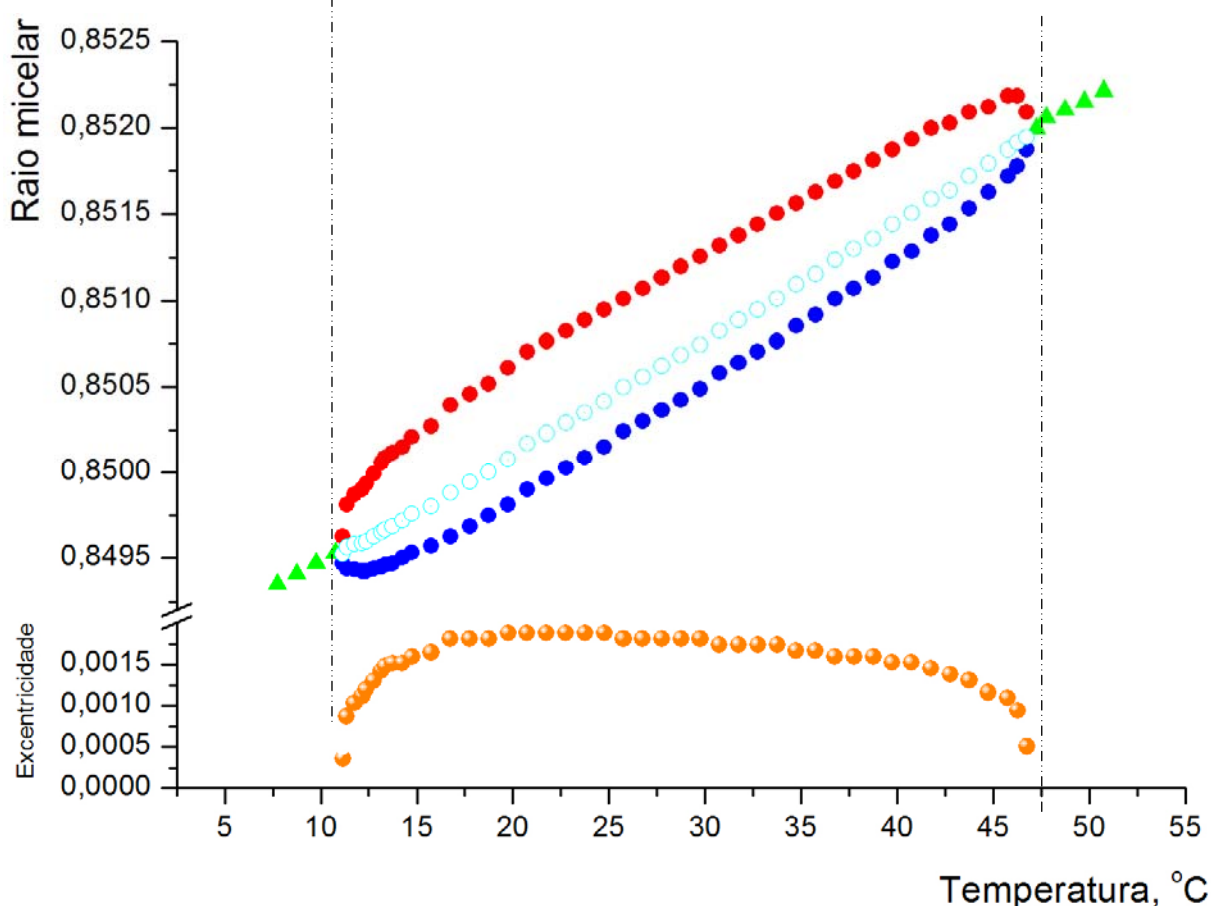
2.8 FIGURAS DO ESTUDO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

Figura 66 – A figura representa o índice de refração de mistura liotrópica de decanol, laurato de potássio e óxido de deutério como uma função da temperatura. Este conjunto de dados experimentais [54] foi utilizado para obter os valores descritos na figura. Eles foram usados para construir a indicatriz liotrópica descrito neste trabalho e mostrados nas Figuras (68) e (71) a seguir. Podemos dividir estes dados em três regiões, o qual em dois deles mostram-se as temperaturas superiores e inferiores, referentes aos índices de refração medidos, correspondendo às fases isotrópicas, onde a temperatura inferior representa a fase Isotrópica Reentrante (I_{RE}), e a superior a fase Isotrópica (I). Na terceira região têm-se as temperaturas intermédias, onde o índice de refração apresenta dois valores, característico de uma fase Nemático Uniaxial (N_U). O conjunto de pontos desenhados com círculos abertos exibe o comportamento térmico da média destes índices de refração. O conjunto de pontos desenhado com círculos em azul, representam o índice de refração ordinário, do eixo degenerado, e os pontos desenhados em círculos em vermelho, o índice de refração extraordinário, do eixo simétrico. Na parte inferior da figura é representado o parâmetro de ordem escalar obtido com estes dados, que exibem o comportamento típico de uma fase nemático uniaxial reentrante.



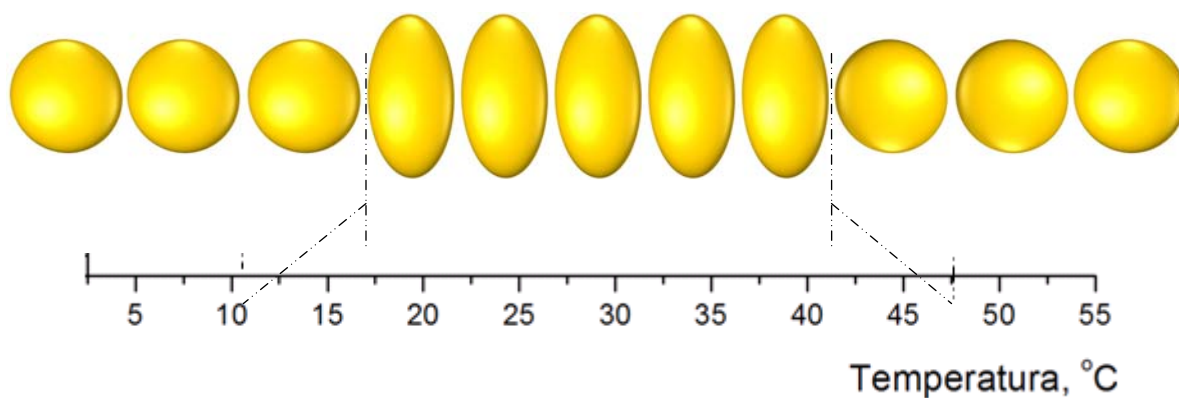
Fonte: [54].

Figura 67 – A figura representa a evolução das dimensões do elipsoide em função da temperatura, associadas com os índices de refração representados na Figura (66). Observam-se as mesmas três regiões apontadas acima: regiões isotrópicas, a temperaturas mais baixas e elevadas, com o conjunto correspondente de pontos desenhados com a utilização dos mesmos padrões/cores e, onde tem-se a temperaturas intermédias a fase nemática. Na figura é representado com círculos em vermelho o raio micelar maior, correspondente ao índice de refração menor, eixo simétrico. Em círculos na cor azul é representado o raio micelar menor, eixo degenerado, com índice de refração maior. O conjunto de pontos desenhados com círculos abertos, em cor azul claro, exibe o comportamento térmico do raio médio micelar. Na parte inferior da figura, temos a excentricidade correspondente como função da temperatura. De acordo com este gráfico, a excentricidade máxima micelar é $e \approx 0,002$, o que não pode ser as verdadeiras dimensões micelares, porque isso implicaria que o eixo elipsoidal longo correspondente é de apenas 0,1% mais longo do que os eixos degenerados menores, sendo a razão para nomeá-lo como excentricidade de refração, ou excentricidade refrativa.



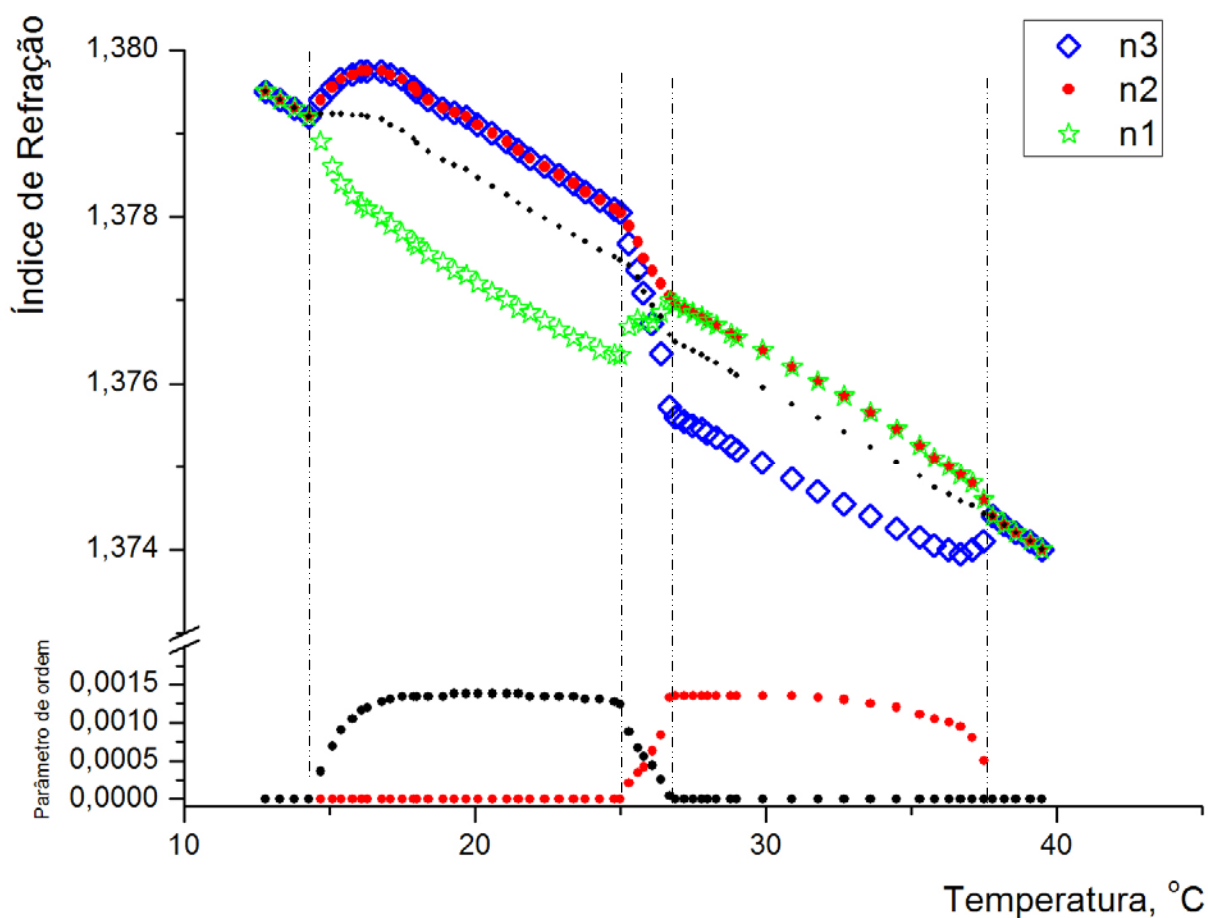
Fonte: [54, o autor].

Figura 68 – Sequência de imagens mostrando a geometria micelar com a dependência da temperatura da indicatriz liotrópica, definida no texto. Em baixas temperaturas, o sistema liotrópico é isotrópico e a indicatriz correspondente é esférica. À medida que a temperatura sobe o sistema sofre uma transição de fase, tornando-se nemático uniaxial e a indicatriz é um elipsoide uniaxial. Em temperaturas elevadas o sistema retorna para uma fase isotrópica e a indicatriz liotrópica volta à forma esférica.



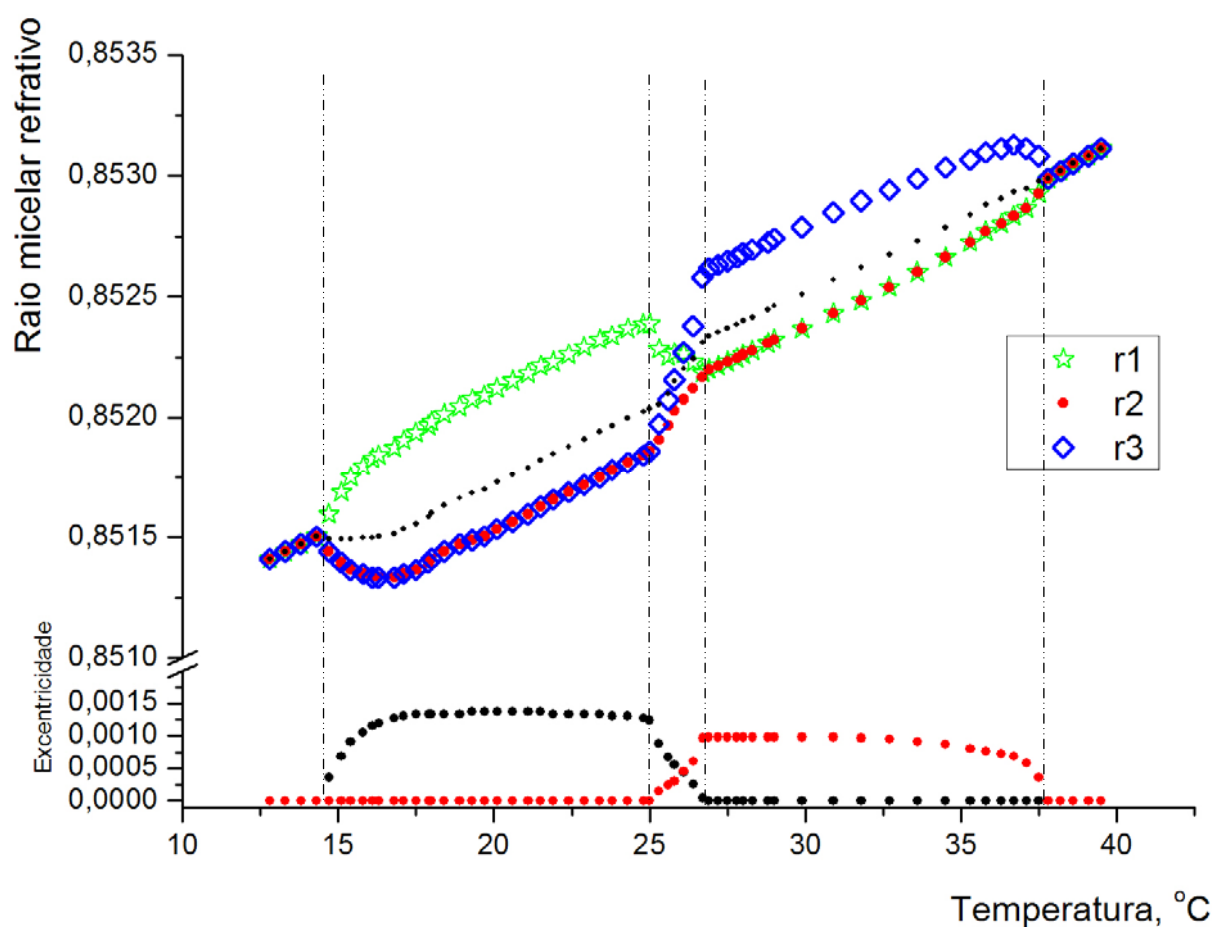
Fonte: o autor.

Figura 69 – A figura representa o índice de refração do mesmo composto mostrado na Figura (50), mas agora o sistema apresenta uma fase biaxial entre duas diferentes fases uniaxial. Observa-se que ao longo da fase biaxial ocorre uma mudança do índice de refração ordinário, com o índice de refração extraordinário. Como veremos nas Figuras (70) e (71) a seguir, esta mudança de posição tem uma interpretação surpreendente geométrica. Ela revela que ao longo da fase biaxial os dois índices de refração vizinhos de fases biaxiais alteram sua orientação em relação à direção do diretor. Na parte inferior da figura são mostrados os parâmetros de ordem destes índices de refração.



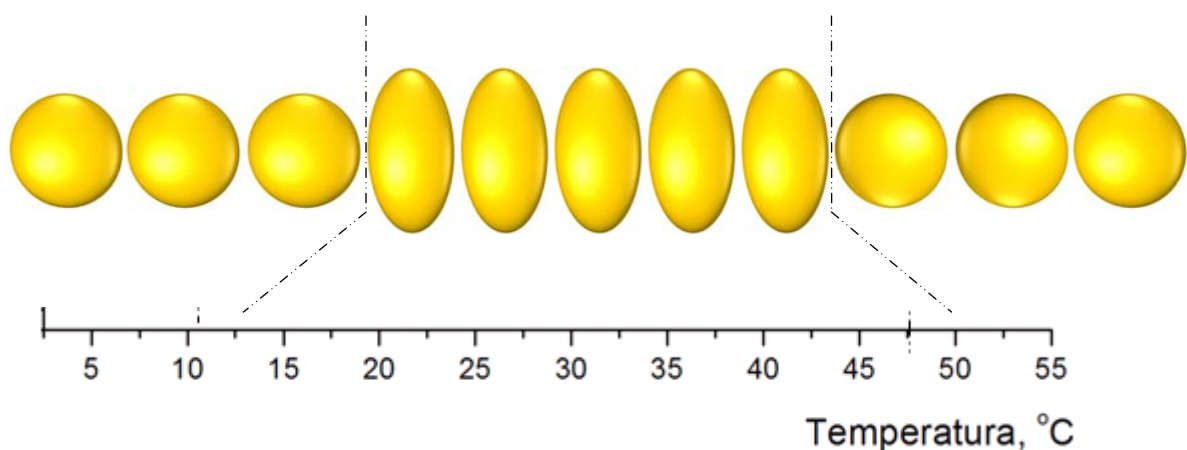
Fonte: [55].

Figura 70 – Figura da evolução das dimensões do elipsoide com temperatura associados com os índices de refração representados na Figura (71). Esta figura revela que, ao longo da fase biaxial o eixo maior elipsoidal e o eixo menor elipsoidal invertem de orientação com relação ao diretor. A fase biaxial é o *locus* da transição entre estas duas fases uniaxiais, e a inversão de orientação micelar. Na parte inferior da figura são visualizadas as excentricidades do elipsoide associados com estes dados, que confirmam a interpretação descrita no texto. No entanto, os pequenos valores destas excentricidades mostram que eles não podem ser tomados como as excentricidades da micela estérico.



Fonte: [55, o autor].

Figura 71 – A figura refere-se a uma sequência de elipsoides que representam a indicatriz liotrópica com a dependência da temperatura, definida no texto. Estamos apenas representando a região de temperatura em que os elipsoides uniaxial (a) tornar-se biaxial (b) e este torna-se novamente uniaxial (c). O comportamento em baixa temperatura e em alta temperatura para a transição de fase é semelhante a da sequência representada na Figura (68). A partir dessa figura vemos claramente que a fase biaxial ocorre quando a temperatura menor da indicatriz liotrópica uniaxial, com o eixo principal ao longo da direção e_z , transforma-se para a indicatriz liotrópica uniaxial a alta temperatura, com o eixo principal ao longo da direção e_y .



Fonte: o autor.

CONCLUSÃO

Neste trabalho mostramos que as anisotropias observadas em materiais liotrópicos podem ser visualizadas através da utilização de um elipsoide anisotrópico, que chamamos de indicatriz liotrópica. Esta construção foi inspirada por uma construção semelhante utilizada em óptica de cristais anisotrópicos, mas aqui uma diferença importante é exibida, a geometria do tal elipsoide depende do parâmetro de ordem orientacional. Estes fatos exibiram uma relação surpreendente entre a geometria das propriedades anisotrópicas de um material liotrópico e as suas propriedades orientacionais. Como consequência, enquanto que para os termotrópicos o parâmetro de ordem descreve o alinhamento molecular, em liotrópicos também pode ser usado para descrever a forma micelar média. Nós aplicamos esta teoria óptica em dados experimentais de uma mistura liotrópica de decanol, laurato de potássio e óxido de deutério. Deve ser lembrado que as dimensões reais micelares não são dadas pela indicatriz liotrópica, mas ao utilizamos a representação elipsoidal das anisotropias liotrópicas, construímos uma representação provável da geometria da micela liotrópica.

Dando continuidade ao nosso trabalho uma pré-investigação bibliográfica sobre a geometria da micela foi realizada. Esta nos mostrou que em diversos trabalhos relata-se a forma e o tamanho aproximado da micela, dos quais indicam um tamanho que varia de 100~400 nm, com moléculas das mais variadas estruturas e tamanhos, com compostos dos mais variados, orgânicos e inorgânicos, em sistemas geralmente coloidais, com proteínas, polipeptídios, etc. Segundo seus autores estas micelas apresentam formas que se assemelham a: flores, framboesas, cebolas, vermes, etc., com estruturas cilíndricas, esféricas, elipsoidais, filiformes, multilamelares, vesiculares, etc. Esta pré-investigação reforça a importância de darmos sequência ao nosso trabalho. Uma simulação computacional via dinâmica molecular clássica, com um modelo *coarse-grained*, que proporciona uma redução do tempo computacional, forneceria o raio micelar médio, na temperatura estudada, o qual reforçaria nosso modelo e os resultados experimentais.

REFERÊNCIAS

- [1] de Gennes, P. G.; Prost, J. **The Physics of Liquid Crystals**, 2° ed. Oxford: Clarendon Press, 1993.
- [2] Freiser, M. J. **Phys. Rev. Lett.** v. 24, p. 1041, 1970.
- [3] Newnham, R. E. **Properties of materials**. Anisotropy, simmetry, Structure. New York: Oxford University press, 2005.
- [4] Palffy-Muhoray, Peter. **Physics Today**. v. 54, p. 60-69, 2007.
- [5] Khoo, lam-Choon. **Liquid Crystals**. 2° ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 2007.
- [6] Hoar, T. P.; Schulman, J. H. **Nature**, Londres, v. 152, n. 102. 1943.
- [7] Prince L. M. (Ed.) **Microemulsions**. Theory and Praticce, New lork: Academic Press,1976.
- [8] Danielsson, I.; Lindman, B. **Colloid Surf.** v. 3, n. 391. 1981.
- [9] Dunmur, D.; Sluckin, T. **Soap, Science, and Flat-screen TVs: a history of liquid crystals**. Oxford University Press, 2011.
- [10] Reinitzer, F. **Monatsch Chem.** v. 9, n.421, 1888.
- [11] Snell, R. S. **Clinical Neuroanatomy**, 3° Ed., Lippincolty Willians & Williana, 2001.
- [12] Figueiredo Neto, A. M.; Salinas, S. R. A. **The Physics of Lyotropic Liquid Crystals**. New York: Oxford University Press, 2005.
- [13] Mettout, B.; Tolédano, P.; Vasseur, H.; Figueiredo Neto, A. M.; **Phys. Rew. E**. v. 56, p. 6889, 1997.
- [14] Collings, P. J.; Hird, M. **Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics**. London: Taylor & Francis, 1997.
- [15] Parr, R. G.; Yang, W. **Density Functional Theory**. Oxford University Press, 1989.
- [16] Yamaguti, K. E. **Propriedades Reológicas das Blue Phases**. 2006. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
- [17] Stanley, H. E. **Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena**. Oxford: Clarendon Press, 1971.

- [18] Hacker, M.; Bachmann, K.; Messer, W. **Pharmacology, Principles and Practice**. London: Elsevier Inc., 2009.
- [19] Markovitsi, D.; Mathis, A.; Simon, J.; Wittman, J. C.; Le Moigne, J. **Mol. Cryst. Liq. Cryst.** v. 64, n. 121. 1980.
- [20] Menger, F. M.; Ding, J. **Angew. Chem.** v.108, n. 2266. 1996.
- [21] Hildebrandt, F.; Schröter, J. A.; Tschierske, C.; Festag, R.; Kleppinger, R.; Wendoff, J. H. **Angew. Chem.**, Int. Ed. Engl. v. 34, p. 1631, 1995.
- [22] Schröter, J. A; Tschierske, C.; Wittenberg, M.; Wendorff, J. H. **J. Am. Chem. Soc.** V. 120, p. 10669, 1998.
- [23] Yu, L. J.; Saupe, A. **Phys. Rev. Lett.** v. 45, p. 1000, 1980.
- [24] Figueiredo Neto, A. M.; Galerne, Y.; Levelut, A. M.; Liebert, L. **J. Phys. Lett.** Paris, v. 46, p. L499, 1985.
- [25] Dalgleish, D. G.; Paul A. Spagnuolo, P. A.; Goff, H. D. **Int. Dairy J.** v. 14, p. 1025, 2004.
- [26] van den Pol, E.; Thies-Weesie, D. M. E.; Petukhov, A. V.; Byelov, D. V.; Vroege, G. J. Uniaxial and biaxial liquid crystal phases in colloidal dispersions of board-like particles, **Liquid Crystals**, v. 37, n. 6-7, p. 641-651, 2010.
- [27] E. van der Beek, D.; Petukhov, A. V.; Davidson, P.; Ferre, J.; Jamet, J. P.; Wensink, H. H.; Vroege, G. J.; Bras, W.; Lekkerkerker, H. N. W. **Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.**, n. 41402, p. 73-74, 2006.
- [28] Nardy, A. J. R.; Machado, F. B.; Zanardo, A.; Galembeck, T. M. B. **Mineralogia Óptica de Cristais Transparentes**. Parte Prática. Unesp: Cultura Acadêmica, 2010.
- [29] Gribble, C. D.; Hall, A. J. **A Practical Introduction to Optical Mineralogy**. George Allen & Unwin (Publishers) Ltd, 1985.
- [30] Wikipédia, enciclopédia livre. **Birrefringence**. Disponível em: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Birefringence>>. Acesso em: 20 abr. 2012.
- [31] Taylor, T. R.; Ferguson, J. L.; Arora, S. L. **Phys. Rev. Letters**. v. 24, p. 359 1970.
- [32] Madsen, L. A.; Dingemans, T. J.; Nakata, M.; Samulski, E. T. **Phys. Rev. Lett.** v. 92, p. 145505, 2004.
- [33] Galerne, Y.; Figueiredo Neto, A. M.; Liebert, L. **J. Chem. Phys.** v. 87, p. 1851 1987.
- [34] Acharya, B. R.; Primak, A.; Kumar, S. **Phys. Rev. Lett.** v. 92, p. 145506, 2004.

- [35] Luckhurst, G. R. **Thin Solid Films** v. 393, p. 40, 2001.
- [36] Luckhurst, G. R. **Nature**. London: v. 430, p. 413, 2004.
- [37] Galerne, Y. **Phys. Rev. Lett.** v. 96, p. 219803, 2006.
- [38] L. A. Madsen, T. J. Dingemans, M. Nakata, and E. T. Samulski, **Phys. Rev. Lett.** v. 96, p. 219804, 2006.
- [39] Tschierske, C.; Photinos, D. J. Biaxial nematic phases. **J. Mater. Chem.** v. 20, p. 4263–4294, 2010.
- [40] Apreutesei, D.; Mehl, G. H. Completely miscible disc and rod shaped molecules in the nematic phase. **Chem. Commun.**, p. 609-611, 2006.
- [41] Oliveria, M. J.; Figueiredo Neto, A. M. **Phys. Rev. A** v. 34, p. 3481, 1986.
- [42] Stephen, M. J.; Straley, J. P. **Physics of liquid crystal**. Rev. Mod. Phys., v. 46, n. 4. New York: American Physical Society, 1974.
- [43] Gramsbergen, E. F.; Longa, L.; de Jeu, W. H. **Physics Reports**. v. 135, n. 4, p. 195, 1986.
- [44] Pathria, R. K. **Statistical Mechanics**. Butterworth-Heinemann, India, 1996.
- [45] Straley, P. J. **Phys. Rev. A** v. 10, p. 1881, 1974.
- [46] Henriques, E. F.; Passos, C. B.; Henriques, V. B.; Amaral, L. Q. **Liq. Cryst.** v. 35, p. 555, 2008.
- [47] Severing, K.; Saalwächter, K. **Phys. Rev. Lett.** v. 92, p. 125501, 2004.
- [48] Merkel, K.; Kocot, A.; Vij, J. K.; Korlacki, R.; Mehl, G. H.; Meyer, T. **Phys. Rev. Lett.** v. 93, p. 23781, 2004.
- [49] Figueiredo Neto, A. M.; Galerne, Y.; Levelut, A. M.; Liebert, L. **J. Phys. Lett.** Paris, v. 46, p. L499, 1985.
- [50] Henriques, E. F.; Henrique, V. B. **J. Chem. Phys.** v. 107, p. 8036, 1997.
- [51] Simões, M.; Pazetti, M.; Domiciano, S. M.; Oliveira, D. A.; Palangana, A. J. **Phys. Rev. E** v. 78, p. 022702, 2008.
- [52] Simoes, M.; Pazetti, M.; Kimura, N. M.; Palangana, A. J. **Physica A** n. 389, p. 4000, 2010.
- [53] Santoro, P. A.; Pereira, J. R. D.; Palangana, A. J. **Phys. Rev. E** v. 65, p. 057602, 2002.

- [54] Simões, M.; de Campos, A.; Santoro, P. A.; Palangana, A. J. **Phys. Lett. A.** v. 333, p. 120, 2004.
- [55] Santoro, P. A.; Sampaio, A. R.; da Luz, H. L. F.; Palangana, A. J. **Phys. Lett. A.** v. 353, p. 512, 2006.

APÊNDICE

APÊNDICE A

Aceito para publicação no “The Journal of Chemical Physics”