

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

PODER DE TORÇÃO HELICOIDAL DAS MISTURAS BI
NÁRIAS DE COLESTÉRICO-COLESTÉRICO E NEMÁTI-
CO-COLESTÉRICO

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL
DE SANTA CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM CIÊNCIAS

IRENO DENICOLÓ

AGOSTO DE 1978

2027-67

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE "MESTRE
EM CIÊNCIAS"

ESPECIALIDADE FÍSICO-QUÍMICA, OPÇÃO FÍSICA MOLECULAR E APROVADA
EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO.

S. Jayaraman

PROF. SUBRAMANIA JAYARAMAN, Ph.D.

ORIENTADOR

PROF. JOHN DALE GAULT, Ph.D.

COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:

S. Jayaraman

PROF. SUBRAMANIA JAYARAMAN, Ph.D.

Ted. Ray Taylor

PROF. TED RAY TAYLOR, Ph. D.

PROF. JOHN DALE GAULT, Ph. D.

Aos meus Pais,
Minha Esposa e
ao bem-vindo bebê.

A G R A D E Ç O

- À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), a qual permitiu a realização deste trabalho.
- Ao Professor Subramania Jayaraman pelo seu incentivo e segura orientação.
- Ao Professor Ted Ray Taylor pelas valiosas sugestões.
- Ao BNDE (Contrato FUNTEC/255) pelo apoio financeiro.

S U M Á R I O

CAPÍTULO I	- INTRODUÇÃO	1
1.1	- Histórico	1
1.2	- Mesofases	1
1.3	- Cristais líquidos termotrópicos	2
1.4	- Cristais líquidos liotrópicos	3
1.5	- Classificação de acordo com a ordem molecular.	3
1.5.1	- Fase nemática	3
1.5.2	- Fase colestérica	5
1.5.3	- Fase esmética	7
1.5.3.1	- Esmético A	7
1.5.3.2	- Esmético C	8
1.5.3.3	- Esmético B	9
1.6	- Polimorfismo nos cristais líquidos termotrópicos	9
1.7	- Finalidade da tese	10
CAPÍTULO II	- TEORIA DO CONTÍNUO PARA MISTURAS BINÁRIAS	13
2.1	- Introdução	13
2.2	- Extensão da Teoria do Contínuo para misturas de colestéricos	14
2.2.1	- Misturas binárias de colestéricos	18
2.2.2	- Misturas de nemáticos com colestéricos	21
CAPÍTULO III	- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	24
3.1	- Introdução	24
3.2	- Equipamento utilizado	24
3.3	- Cristais líquidos utilizados	29
3.4	- Coleta de dados experimentais	30
CAPÍTULO IV	- APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS	36
4.1	- Introdução	36
4.2	- Apresentação dos resultados experimentais	37
4.3	- Discussão dos resultados experimentais	62
CAPÍTULO V	- CONCLUSÃO	69
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

F I G U R A S

FIGURA	1.1 - Representação da fase nemática	4
FIGURA	1.2 - Arranjo das moléculas na fase colestérica	6
FIGURA	1.3 - Arranjo das moléculas no Esmético A	8
FIGURA	1.4 - Arranjo das moléculas no Esmético C	8
FIGURA	2.1 - As deformações num campo diretor são: a) encurvamento longitudinal; b) torção; c) encurvamento transversal	15
FIGURA	2.2 - Esquema do alinhamento do diretor \vec{n} nos colestéricos	16
FIGURA	2.3 - Helicidade positiva (ã esquerda), helicidade negativa (ã direita)	18
FIGURA	3.1 - Diagrama do equipamento utilizado	27
FIGURA	3.2 - Diagrama do percurso ótico da luz incidente e refletida	33
FIGURA	4.1 - Curvas térmicas de várias concentrações da mistura e Nonanoato de Colesterila (CN) e Cloreto' de Colesterila (CC)	40
FIGURA	4.2 - Curvas térmicas de helicidade negativa, da mistura de CN com CC	42
FIGURA	4.3 - Gráfico de λ_0^{-1} em função da concentração de CC na mistura de CN com CC	44
FIGURA	4.4 - Curvas térmicas de várias concentrações da mistura de N-Propionato de Colesterila (CP) e Cloreto de Colesterila (CC)	46
FIGURA	4.5 - Gráfico de λ_0^{-1} em função da concentração de CC na mistura de CP com CC	48
FIGURA	4.6 - Gráficos das curvas térmicas de várias concentrações de p-n-butyl-N(p-etoxibenzilideno) anilina (EBBA) e Cloreto de Colesterila (CC)	50
FIGURA	4.7 - Gráfico de λ_0^{-1} em função da concentração de CC da mistura de EBBA com CC	52
FIGURA	4.8 - Plote das curvas térmicas das várias concentrações da mistura de EBBA com CP	54
FIGURA	4.9 - Plote de λ_0^{-1} em função da concentração de CP da mistura de EBBA com CP	56

- FIGURA 4.10 - Plote das curvas térmicas de várias concentrações da mistura de EBBA com CN 58
- FIGURA 4.11 - Gráfico de λ_0^{-1} em função da concentração de CN da mistura de EBBA com CN 60
- FIGURA 4.12 - Modelo do mútuo arranjo entre as moléculas do nemático e as do colestérico, nas camadas ... 68

A B S T R A C T

Cholesteric liquid crystals exhibit a helical molecular arrangement. The pitch of the helix is in general, a function of temperature. The variation of pitch of the cholesteric with temperature results in a variation of color in accordance with Bragg's law of diffraction. This property is much used in thermal mapping. In most of the practical applications, we use binary or ternary cholesteric mixtures for a required range of temperature to be measured. The useful range of cholesteric can be altered to any required interval by varying the concentration of one component (either nematic or cholesteric) in a two component binary mixture of cholesterics.

In this work, we study experimentally the variation of pitch of binary mixtures of cholesterics and cholesteric and nematic as a function of temperature and concentration. The following liquid crystals are used: Cholesteric Nanoanate (CN), Cholesteric Chloride (CC), Cholesteric N-Propionate and the Nematic p-n-butyl-N(p-ethoxybenzylidene) aniline (EBBA).

We compare our results with the predictions of the continuum theory of binary mixtures. It is found that the pitch of binary mixture of cholesterics, in general, agrees with the continuum theory prediction except in the region of concentration where one of the components shows smectic type instabilities. In the binary mixture of nematic and cholesteric, the latter induces a helical twisting power in the former, probably due to orientational molecular interactions. This induced helical twisting power in nematics is always positive, independent of the sign of the helicity of the cholesteric. The variations of pitch with concentration is explained using the continuum theory and the observed positive helical twisting power in nematics is explained qualitatively using molecular interactions.

R E S U M O

Os cristais líquidos colestéricos exibem um arranjo molecular helicoidal. O passo da hélice é, em geral, uma função de temperatura. A variação de passo do colestérico com temperatura, resulta numa variação de cor, em concordância com a lei de difração de Bragg. Esta propriedade é muito usada no mapeamento térmico. Em muitas das aplicações práticas, usamos misturas colestéricas binárias ou ternárias, para um determinado intervalo de temperatura a ser medido. A extensão útil de colestérico pode ser alterada para qualquer intervalo desejado, variando-se a concentração de um componente (seja nemático ou colestérico), em uma mistura binária de dois componentes colestéricos.

Neste trabalho, estudamos experimentalmente a variação de passo de misturas binárias de colestéricos e nemático colestérico, como uma função de temperatura e concentração. Os seguintes cristais líquidos são usados: nonanoato de Colesterila (CN), Cloreto de Colesterila (CC), N-Propionato de Colesterila (CP) e o nemático p-n-butyl-N(p-etoxibenzilideno) anilina (EBBA).

Comparamos nossos resultados com os prognósticos da Teoria do Contínuo de misturas binárias. Verificou-se que os resultados das misturas binárias de colestéricos em geral, concorda com a Teoria do Contínuo, exceto na região de concentração, onde um dos componentes mostra instabilidade do tipo esmético. Na mistura binária de nemático e colestérico, o último dos dois induz um poder de torção helicoidal no primeiro, provavelmente devido a interações moleculares orientacionais. Este poder de torção helicoidal induzido, em nemáticos, é sempre positivo, independente do sinal de helicidade do colestérico. Explica-se as variações do passo em concentração, usando-se a Teoria do Contínuo e o poder de torção helicoidal positivo observado em nemáticos, é explicado qualitativamente, usando-se interações moléculares.

C A P Í T U L O I

INTRODUÇÃO

1.1. HISTÓRICO

Até o final do século passado, pensava-se na matéria somente nos três estados: sólido, líquido e gás.

No ano de 1888, o botânico Austríaco F. Reinitzer⁽¹⁾, descobriu que certas substâncias apresentavam fases intermediárias entre a transição sólido-líquido.

Em 1889, o físico germânico O. Lehmann⁽²⁾, denominou estas fases intermediárias de Cristal Líquido, considerando suas propriedades mecânicas e simétricas, como intermediárias às fases: cristalina e líquida. O interesse científico pela descoberta de F. Reinitzer atingiu o máximo em 1930, começando então o abandono por parte dos pesquisadores. No início da década de 1960, o interesse científico e as promissoras aplicações técnicas, fizeram com que ressurgissem as pesquisas no campo de cristais líquidos.

1.2. MESOFASES^(3,4,5)

As fases intermediárias são denominadas de "mesofases", estendendo-se estas disposições moleculares, do sólido ao líquido isotrópico.

A ordem molecular numa dada mesofase, pode ser translacional ou rotacional, ou ambas. A ordem translacional independe da

forma molecular, enquanto que a rotacional depende da forma molecular. Portanto, a estrutura molecular é um fator importante na determinação da espécie de fase e da ordem espacial das moléculas, numa mesofase particular.

As mesofases classificam-se basicamente em dois tipos:

a) Cristais Desordenados - formam uma rede cristalina tridimensional, caracterizada por alta ordem translacional e substancial desordem rotacional. Esta mesofase é conhecida como "Cristal Plástico". A forma molecular é essencialmente esférica (globular); para estas moléculas, a energia de rede é superior às barreiras da energia de rotação. Com o aumento de temperatura, a rede é destruída, passando então, o cristal, para fase líquido-isotrópico.

b) Fluido Ordenado - desprovido de rede tridimensional, mas exibindo um certo grau de ordem rotacional e uma ordem parcial de translação portanto, um fluido. Como o fluido ordenado apresenta características simultâneas de fluido e sólido, surgiu a nomenclatura "Cristal Líquido".

1.3. CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS

Sua característica principal reside nas transições de fase, devido a uma variação de temperatura. Os cristais líquidos termotrópicos ocorrem geralmente em substâncias orgânicas, sendo de grande interesse na pesquisa, bem como em aplicações técnicas

tais como: "display", sistemas eletro-óticos, mapeamento térmico etc.

1.4. CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS

São soluções, as quais contêm solutos com moléculas alongadas em solventes isotrópicos e em que, às vezes ocorre a formação dum cristal líquido, quando a concentração do soluto for suficiente. Estas soluções anisotrópicas tem grande interesse biológico, aparentemente desenvolvendo um papel importante em sistemas vivos.

1.5. CLASSIFICAÇÃO DE ACORDO COM A ORDEM MOLECULAR

Com a distinção entre as mesofases termotrópicas e liotrópicas, procedemos à classificação baseada em simetria. A primeira classificação proposta, por Friedel⁽⁶⁾, em 1922, distingue as três maiores classes: NEMÁTICO, COLESTÉRICO e ESMÉTICO.

1.5.1. Fase Nemática⁽³⁾

A ordem molecular característica dos cristais líquidos nemáticos, é apresentada na Fig. 1.1 .

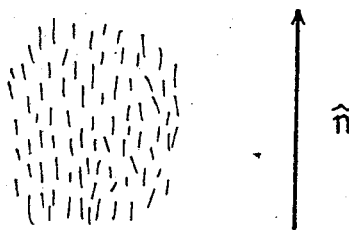


Fig. 1.1 - Representação da fase nemática

As principais características dos nemáticos são:

- (1) As moléculas da fase nemática apresentam uma grande ordem orientacional, ou seja, as moléculas tendem a se alinhar uma paralela à outra, segundo uma direção preferencial, mostrada na Fig. 1.1, por \hat{n} (onde \hat{n} é chamado de diretor). Óticamente, os nemáticos constituem um meio uniaxial com o eixo ótico, segundo o diretor \hat{n} . Em todos os nemáticos conhecidos, parece haver uma simetria rotacional em relação ao eixo \hat{n} . A diferença entre os índices de refração (ordinário e extraordinário), quando medidos com polarização paralela ou normal ao diretor \hat{n} , são da ordem de 0,2.
- (2) A fase nemática assemelha-se a um fluido convencional, isto é, não ocorre relação significativa entre o centro molecular e o posicionamento da massa. Conseqüentemente, na figura de difração de Bragg, com Raio X, não aparece uma série de picos nítidos como num sólido; é muito parecido com a difração de um líquido isotrópico.
- (3) A direção de \hat{n} é arbitrária no espaço. Na prática, é

imposta pelas condições de contorno.

- (4) Supõe-se que, \hat{n} e $-\hat{n}$ são iguais. Se as moléculas tem um momento de dipolo elétrico permanente, então o número de dipolos para cima, é igual ao número de dipolos para baixo (o sistema em geral não é ferro-elétrico).
- (5) A fase nemática só pode ocorrer em materiais onde haja simetria de reflexão. Se tal simetria não é observada, a fase colestérica pode estar presente. Misturando-se colestéricos com hélice de sentidos opostos, a simetria de reflexão pode ocorrer, dando como consequência a fase nemática.

1.5.2. Fase Colestérica

Localmente, os cristais líquidos colestéricos são muito similares aos nemáticos. O diretor (\hat{n}) nos nemáticos, apresenta uma única direção, ao passo que nos colestéricos, a variação de direção de \hat{n} , forma uma estrutura helicoidal, segundo:

$$\begin{aligned} n_x &= \cos (q_0 z + \emptyset) \\ n_y &= \text{sen} (q_0 z + \emptyset) \\ n_z &= 0 \end{aligned} \quad (1.1)$$

onde a direção do eixo da hélice OZ, no espaço, e o valor da fase \emptyset depende das condições de contorno.

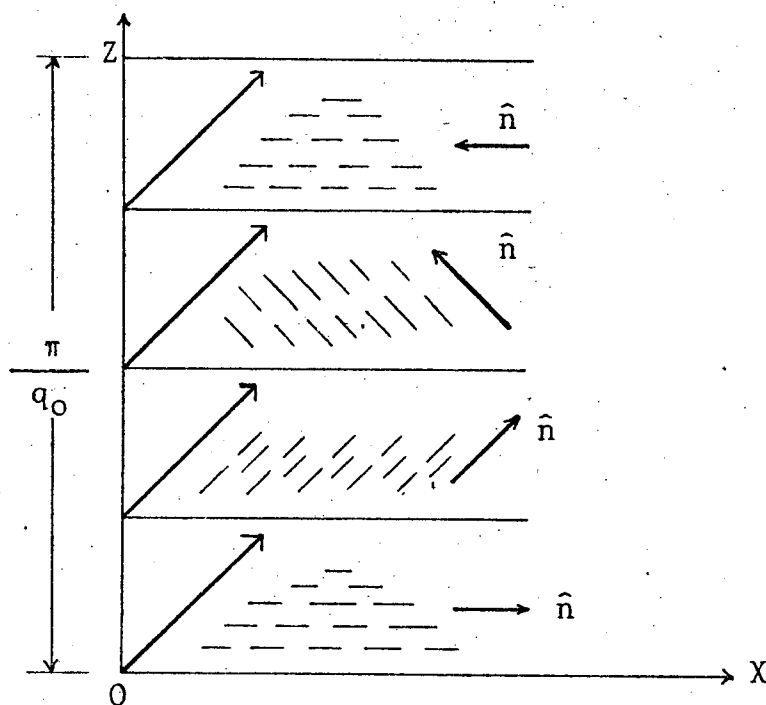


Fig. 1.2 - Arranjo das moléculas na fase colestérica

A estrutura molecular dos colestéricos é periódica, segundo o eixo OZ. O período espacial L , é igual à metade do passo da hélice, dado pela expressão:

$$L = \frac{\pi}{|q_0|} \quad (1.2)$$

onde q_0 é o ângulo de torção por unidade de comprimento. O sinal de q_0 , diferencia entre hélice de sentido à direita, ou à esquerda, e seu módulo determina o período espacial L . Quando L é comparável ao comprimento de onda da radiação incidente, a periodicidade resulta num forte espalhamento de Bragg. Este espalhamento quando ocorre na região visível do espectro, a fase colestérica aparecerá brilhantemente colorida. Os nemáticos nada mais são que colestéricos, com o passo tendendo ao infinito ($q_0 \rightarrow 0$) Moléculas opticamente inativas, isto é, possuem simetria de reflexão, formam a mesofase nemática. A mesofase colestérica é formada por moléculas opti

camente ativas, as quais não apresentam simetria de reflexão.

1.5.3. Fase Esmética

Certas propriedades mecânicas referentes aos saponáceos, ocorrem em mesofases, as quais, G. Friedel⁽⁶⁾ denominou de "Fase Esmética". Do ponto de vista estrutural, todos os esméticos são dispostos em camadas, com espaçamento entre as mesmas, geralmente bem definidos; este espaçamento pode ser medido por difração de Raio X. Portanto, os esméticos são mais ordenados que os nemáticos, e ocorrem em temperatura inferiores às dos nemáticos. Inicialmente, G. Friedel reconhecia só um tipo de esmético, equivalente ao atual Esmético A. Posteriormente, Vorlander⁽³⁾ em seus trabalhos, verificou a existência de outros tipos de esméticos. A classificação dos novos tipos foi dada pelo grupo de Halle⁽⁷⁾, da Alemanha Oriental, assim ficando: Esmético A, Esmético B, Esmético C e outros de estrutura não bem definida atualmente.

1.5.3.1. Esmático A

A estrutura do esmético A, Fig. 1.3, tem como características:

- (1) Estrutura de camada, cuja espessura é mais ou menos igual ao comprimento da molécula.
- (2) No interior de cada camada, os centros de gravidade das moléculas não são muito ordenados, constituindo cada camada, um líquido bidimensional.
- (3) Oticamente, o sistema é uniaxial, com o eixo ótico normal ao plano da camada. Dados experimentais informam que há uma completa simetria rotacional ao redor

do eixo OZ:

(4) As direções Z e -Z, são equivalentes.

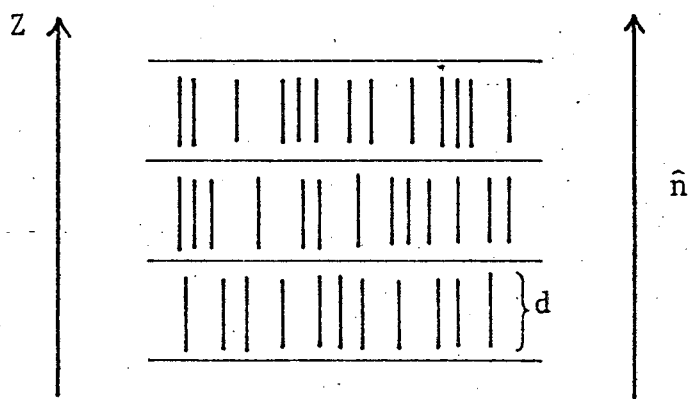


Fig. 1.3 - Arranjo das moléculas no Esmético A

1.5.3.2. Esmético C

A espessura das camadas é significativamente menor que o comprimento das moléculas, indicando um inclinamento das moléculas, em relação à normal da camada, como mostra a Fig. 1.4 .

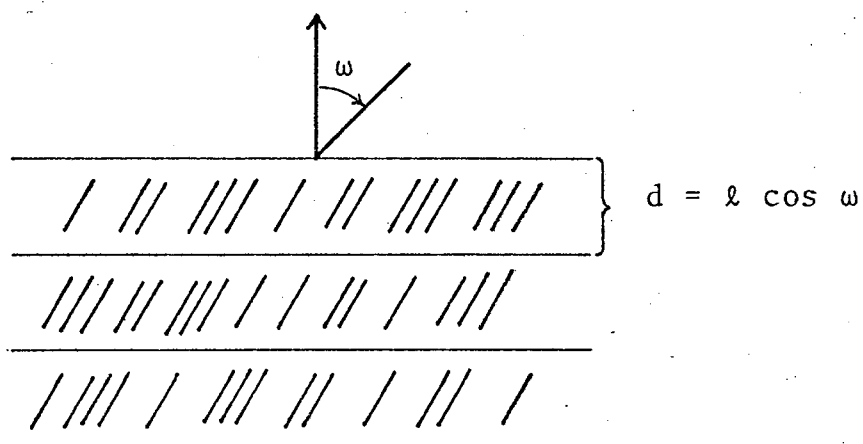


Fig. 1.4 - Arranjo das moléculas no Esmético C

A fase Esmético C caracteriza-se por:

(1) Cada camada consiste de um líquido bidimensional.

(2) É ópticamente biaxial⁽⁸⁾. O fato de as moléculas serem inclinadas com um ângulo de mais ou menos 45° , tem sido observado em certos materiais com esta mesma inclinação, geralmente independente da temperatura. Esta interpretação é confirmada por dados experimentais de Raio X, os quais fornecem a espessura da camada por $d = \ell \cos \omega$ onde, ℓ é o comprimento da molécula e ω , é seu ângulo de inclinação, veja Fig. 1.4 .

A fase esmético C, é mais comum em materiais em que a espessura da camada é independente da temperatura, embora haja materiais em que d , depende da temperatura.

1.5.3.3. Esmético B

As camadas do Esmético B, pouco fluidas, contrastam com os do Esmético A e Esmético C; as mesmas parecem ter periodicidade e rigidez de um sólido bidimensional. Também já se sugeriu que a fase Esmético B, fosse classificada como cristal plástico. Portanto, são dois modelos distintos, sem comprovação experimental. A fase Esmético B, pode ser biaxial ou uniaxial, dependendo da ordem dentro das camadas.

1.6. POLIMORFISMO NOS CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS

São ditos polimorfos, os materiais que entre a transição sólido-líquido, passam por uma ou mais mesofases. Com o aumento

da temperatura, obtem-se a seguinte ordem das mesofases, nos cristais líquidos termotrópicos:

(1) Para fases trimorfas de materiais como nemáticos e esméticos, tem-se:

sólido → esmético B → esmético C → esmético A
nemático → isotrópico.

(2) Para materiais colestéricos e esméticos, a ordem das mesofases é a mesma de (1), porém, onde consta nemáticos, será colestérico, como segue:

sólido → colestérico → isotrópico
sólido → esmético A → colestérico → isotrópico

(3) Para nemáticos ou esméticos, não ocorrendo todas as mesofases listadas em (1), obedecerá a mesma ordem, suprimindo aquelas que não ocorrem desta maneira.

Não há dados de polimorfismo, envolvendo ambos, nemáticos e colestéricos. Pode-se obter estas mesofases com o emprego de campos elétricos ou magnéticos, forçando a transição de fase colestérico-nemático.

1.7. FINALIDADE DA TESE

Os cristais líquidos colestéricos, caracterizam-se por um arranjo molecular helicoidal e o passo desta hélice, geralmente, é uma função decrescente da temperatura; esta variação do passo da hélice com a temperatura, tem como fenômeno conseqüente, uma mudança de cor, do cristal líquido.

Aplicações práticas deste fenômeno (ex. mapeamento térmi

co), exige o conhecimento da variação do passo da hélice num dado intervalo de temperatura. Conhecendo-se a mudança de cores do colestérico, conseqüência da variação do passo da hélice, em função da temperatura, podemos efetuar mapeamentos térmicos. Um único composto colestérico, na maioria dos casos, não serve ao intervalo de temperatura, da fase colestérica, quando se deseja a variação de cores para um determinado mapeamento térmico. Para obter-se tal ajuste com mudança de cores num intervalo de temperatura, recorre-se às misturas binárias ou ternárias de colestéricos, ou ainda, às misturas nemático-colestérico.

A finalidade deste trabalho, é: obter-se experimentalmente, curvas de calibração das misturas, em função da temperatura para várias concentrações; plotar a variação do passo da hélice da mistura para diversas concentrações numa temperatura fixa; comparar os dados experimentais com as previsões teóricas da Teoria do Contínuo.

Os cristais líquidos colestéricos, ou misturas de colestéricos, ou ainda misturas de nemáticos com colestéricos, possuem muitas aplicações tecnológicas⁽⁹⁾, tais como: mapeamento térmico, medidas de pressão, identificação de gases etc. As aplicações práticas sempre estão associadas a uma variação de cores na região visível do espectro, daí a importância do estudo da variação do passo da hélice, em função da concentração, para várias temperaturas.

Os dados experimentais foram obtidos usando-se misturas dos seguintes compostos:

EBBA - p-n-butil-N(p-etoxibenzilideno) anilina

CC - Cloreto de Colesterila

CN - Nonanoato de Colesterila

CP - N-Propionato de Colesterila.

No capítulo II, apresentaremos a Teoria do Contínuo estendida às misturas binárias de cristais líquidos colestéricos e misturas do tipo nemático-colestérico. Explicaremos os resultados com esta teoria, no capítulo IV. Haruki Kozawaguchi e Masanobu Wada⁽¹⁰⁾, fizeram experiência semelhante com misturas binárias de colestéricos permitindo-nos assim, a comparação dos resultados de nossas experiências com o trabalho acima mencionado, no capítulo IV.

C A P Í T U L O I I

TEORIA DO CONTÍNUO PARA MISTURAS BINÁRIAS2.1. INTRODUÇÃO

A teoria microscópica^(11,12) calcula e explica várias propriedades das transições de fases. Existem, no entanto, fenômenos macroscópicos, sujeitos à perturbações externas, produzidas por: campo magnético ou elétrico, condições de contorno, variações de temperatura etc. A teoria microscópica não é muito explícita para fenômenos macroscópicos, os quais, distinguem-se por duas características: a) a energia envolvida, por molécula, na produção destes efeitos (perturbações externas), é pequena, comparada com a força de interação molecular. b) as distâncias características envolvidas nestes fenômenos são grandes, comparadas com as dimensões moleculares. Fenômenos com estas características, cujos efeitos são macroscópicos, supõe-se ocorrerem num meio contínuo, com um conjunto de constantes elásticas, estudadas em bases microscópicas. Sob este ponto de vista, Zocher⁽¹³⁾, Oseen⁽¹⁴⁾ e Frank⁽¹⁵⁾ desenvolveram uma teoria fenomenológica contínua, dos cristais líquidos, que é bem sucedida na explanação de efeitos, envolvendo campos magnéticos e a campos elétricos.

Neste trabalho, é apresentada a equação fundamental do contínuo elástico, bem como sua extensão, referente ao comportamento do passo da hélice, das misturas binárias de colestéricos e misturas nemático-colestérico, em função da concentração dos

componentes. A Teoria do Contínuo explica fenômenos como torção induzida em nemáticos, comprimento de coerência magnético e elétrico, transição de Friederickz, transição colestérico-nemático com auxílio de campo magnético ou elétrico.

2.2. EXTENSÃO DA TEORIA DO CONTÍNUO PARA MISTURAS DE COLESTÉRICOS

Concordando com a teoria do contínuo, a densidade de energia elástica para os cristais líquidos nemáticos e colestéricos, é dada como segue⁽¹⁰⁾:

$$F_p = \frac{1}{2} K_{11} (\text{div } \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} (\vec{n} \cdot \text{rot } \vec{n} + q_0)^2 + \frac{1}{2} K_{33} (\vec{n} \times \text{rot } \vec{n})^2 \quad (2.1)$$

onde K_{11} , K_{22} e K_{33} , são constantes elásticas, associadas às deformações fundamentais: encurvamento longitudinal (splay), torção (twist) e encurvamento transversal (bend), respectivamente. O ângulo de torção por unidade de comprimento é q_0 , e esta torção é espontânea e tendendo a um equilíbrio uniforme. As deformações fundamentais são mostradas na Fig. 2.1.

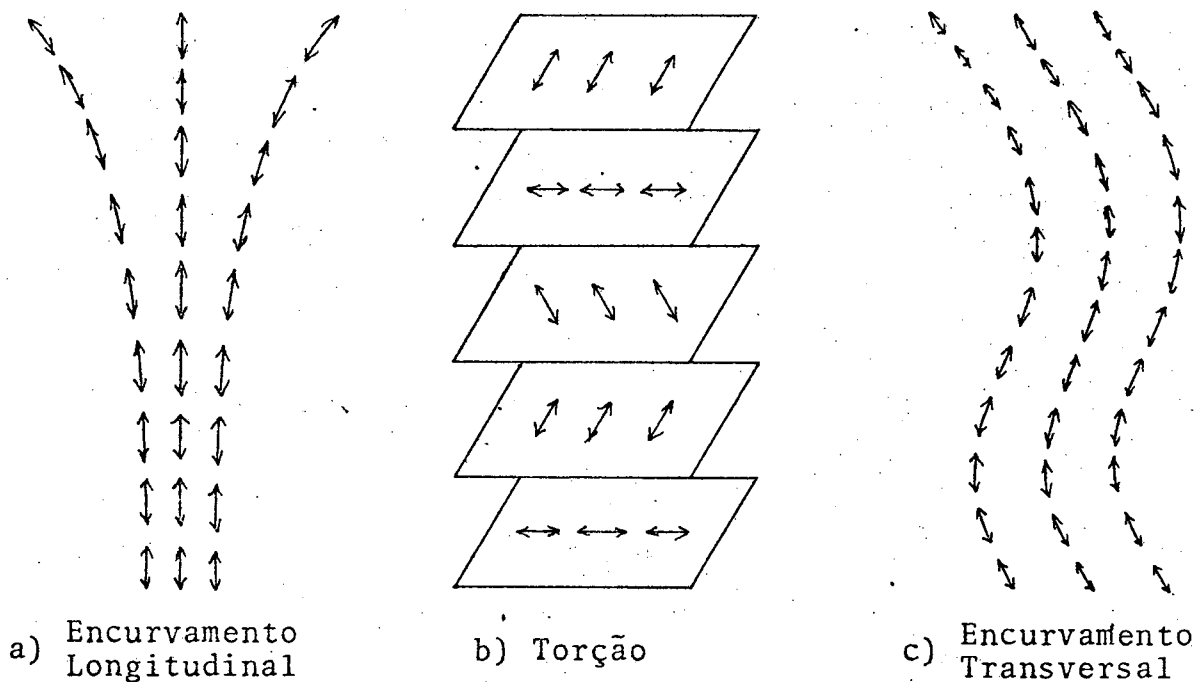


Fig. 2.1 - As deformações num campo diretor são:

$$a) \nabla \cdot \hat{n}(\vec{r}) \neq 0$$

$$b) \hat{n}(\vec{r}) \cdot \nabla \hat{n}(\vec{r}) \neq 0$$

$$c) \hat{n}(\vec{r}) \times \nabla \times \hat{n}(\vec{r}) \neq 0$$

A dupla seta indica que o mesmo estado físico está presente na amostra de cristal líquido.

Num colestérico, o passo da hélice P é expresso como:

$$P = \frac{2\pi}{q_0} \quad (2.2)$$

onde q_0 , será nulo na fase nemática.

Nos colestéricos, as moléculas alinham-se formando uma estrutura helicoidal, conseqüentemente, \vec{n} gira ao redor do eixo OZ , como mostra a Fig. 2.2 .

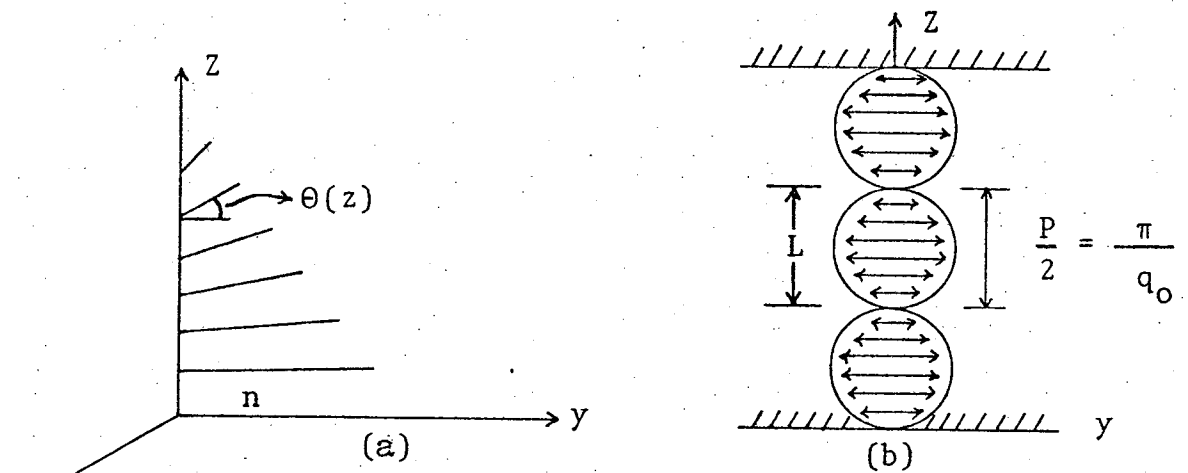


Fig. 2.2 - a) Esquema do alinhamento do diretor \vec{n} nos colestéricos.

b) O passo da hélice P , condicionado às superfícies limitrofes (lâminas de vidro).

Para este modelo de colestérico, o diretor \vec{n} tem três componentes, quais sejam:

$$n_x = \text{sen } \theta(z)$$

$$n_y = \text{cos } \theta(z)$$

$$n_z = 0$$

Substituindo (2.3) em (2.1), para o primeiro termo temos:

$$\nabla \cdot \vec{n} = \frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y} + \frac{\partial n_z}{\partial z} = 0 ;$$

Para o segundo termo:

$$\vec{n} \cdot \nabla_x \vec{n} = \left(\frac{\partial n_x}{\partial z} \vec{j} - \frac{\partial n_y}{\partial z} \vec{i} \right) \cdot \vec{n} ;$$

Para o terceiro termo:

$$\vec{n} \times \nabla \times \vec{n} = \vec{n} \times \left(\frac{\partial n_x}{\partial z} \vec{j} - \frac{\partial n_y}{\partial z} \vec{i} \right) = 0 ;$$

Portanto, a equação (2.1) será:

$$F_p = \frac{1}{2} K_{22} \left\{ \left(-\frac{\partial n_y}{\partial z} \vec{i} + \frac{\partial n_x}{\partial z} \vec{j} \right) \cdot \vec{n} + q_0 \right\}^2 ; \quad (2.4)$$

e

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{\partial n_y}{\partial z} \vec{i} + \frac{\partial n_x}{\partial z} \vec{j} \right) \cdot (n_x \vec{i} + n_y \vec{j} + n_z \vec{k}) = \\ & = -\sin \theta(z) \frac{\partial \cos \theta(z)}{\partial z} + \cos \theta(z) \frac{\partial \sin \theta(z)}{\partial z} \\ & = \sin^2 \theta(z) \frac{d\theta}{dz} + \cos^2 \theta(z) \frac{d\theta}{dz} \\ & = \frac{d\theta}{dz} \end{aligned}$$

Então a equação (2.4), pode ser escrita como:

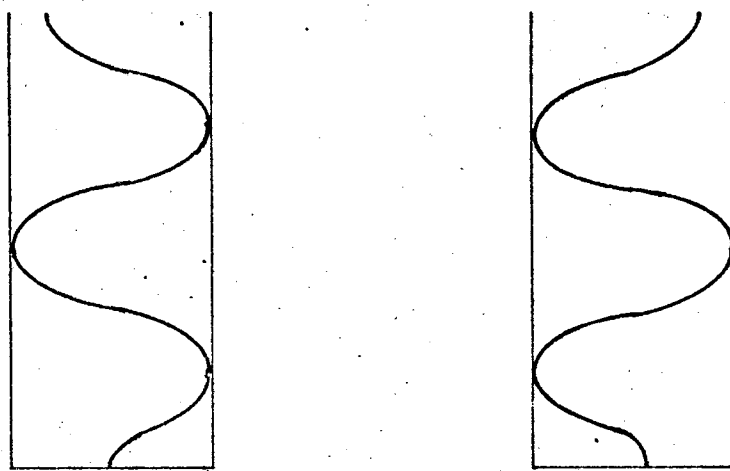
$$F_p = \frac{1}{2} K_{22} \left(\frac{d\theta}{dz} + q_0 \right)^2 ; \quad (2.5)$$

Considerando-se que as moléculas dos colestéricos são uniformemente torcidas, portanto, podemos escrever:

$$\frac{d\theta}{dz} = -\frac{2\pi}{P} \quad (2.6)$$

onde o sinal do passo P , da hélice, será positivo, quando o sentido da hélice for à esquerda e negativo, quando o sentido da hélice for à direita. Os sentidos de direita e esquerda, da hélice,

nos colestéricos, é mostrado na Fig. 2.3 .



Hélice à direita

Hélice à esquerda

Fig. 2.3 - Helicidade positiva (sentido da hélice à esquerda),
Helicidade negativa (sentido da hélice à direita).

Das equações (2.5) e (2.6), podemos escrever a densidade de energia elástica para a fase colestérica, como:

$$F_p = \frac{1}{2} K_{22} \left(-\frac{2\pi}{p} + q_0 \right)^2 \quad (2.7)$$

Agora esta equação será aplicada para vários casos de misturas de colestéricos.

2.2.1. Misturas Binárias de Colestéricos

Os dois componentes da mistura binária de colestéricos, chamaremos de CI e CII (colestérico I e colestérico II) e os ângu

los de torção por unidade de comprimento, são $q_0 I$ e $q_0 II$, correspondendo a CI e CII, respectivamente. Da equação (2.7), o acréscimo da densidade de energia elástica ΔF para uma mistura, é dada por:

$$\Delta F = \frac{1}{2} (1 - x) K_{22}(I) \left(-\frac{2\pi}{P} + q_0 I \right)^2 + \frac{1}{2} x K_{22}(II) \left(-\frac{2\pi}{P} + q_0 II \right)^2 \quad (2.8)$$

onde $K_{22}(I)$ e $K_{22}(II)$ são as constantes elásticas de torção de CI e CII, respectivamente. Outrossim, x é a concentração de CII e P , é o passo da hélice da mistura.

O estado de equilíbrio é dado minimizando $\int \Delta F dV$ em relação a P , portanto, o passo da hélice P_0 para o estado de equilíbrio é:

$$P_0 = \frac{2\pi [K_{22}(I) (1 - x) K_{22}(II) X]}{K_{22}(I) q_0 I (1 - x) + K_{22}(II) q_0 II X} \quad (2.9)$$

O princípio das reflexões de Bragg, mostra que: $2l = m\lambda$, onde m , é um número inteiro. Para luz perpendicular incidente, ocorrem somente reflexões de primeira ordem, $m = 1$. Portanto, a relação entre o inverso do comprimento de onda de máxima reflexão e o inverso do passo da hélice, para um estado de equilíbrio, é dada por (10):

$$\lambda_0^{-1} = (\bar{n} P)^{-1} \quad (2.10)$$

sendo \bar{n} , o índice de refração médio.

Obtemos λ_o^{-1} , a partir da equação (2.9), como segue:

$$\begin{aligned} \lambda_o^{-1} &= \frac{K_{22}(\text{I}) q_o^{\text{I}} (1 - x) + K_{22}(\text{II}) q_o^{\text{II}} x}{2\pi\bar{n} [K_{22}(\text{I}) (1 - x) + K_{22}(\text{II}) x]} \\ &= \frac{\lambda_{\text{I}}^{-1} A (1 - x) + \lambda_{\text{II}}^{-1} x}{A (1 - x) + x}, \end{aligned} \quad (2.11)$$

sendo $\lambda_{\text{I}} = \frac{2\pi\bar{n}}{q_o^{\text{I}}}$, $\lambda_{\text{II}} = \frac{2\pi\bar{n}}{q_o^{\text{II}}}$ e $A = \frac{K_{22}(\text{I})}{K_{22}(\text{II})}$

onde λ_{I} e λ_{II} , são os comprimentos de onda características de CI e CII, respectivamente, num dado estado térmico.

Supondo-se que o índice de refração da mistura varie pouco com a concentração, logo, a variação de λ_o^{-1} corresponde ao poder de torção da hélice, na mistura.

Cladis e Kleman⁽¹⁷⁾ simplificaram a equação (2.11), fazendo a aproximação $A = 1$:

$$\lambda_o^{-1} = \lambda_{\text{I}}^{-1} (1 - x) + \lambda_{\text{II}}^{-1} x \quad (2.12)$$

esta equação mostra que o poder de torção helicoidal nas misturas, varia proporcionalmente com a concentração.

2.2.2. Misturas de Nemáticos com Colestéricos

Resultados experimentais mostram que em misturas nemático-colestérico, pode ocorrer a transição de fase colestérico-nemático. Tal transição, ocorrer quando se mistura ao nemático, um colestérico de helicidade negativa que induzirá no primeiro, uma helicidade positiva. Numa dada concentração de colestérico, há uma compensação das hélices - uma vez que são opostas - e a mistura não apresenta torção. Assim, temos a transição da fase colestérica para a fase nemática. O fato de o componente colestérico induzir helicidade positiva no nemático, faz com que este último, que era óticamente inativo, comporte-se como um material óticamente ativo, na mistura. Assumindo que o poder de torção helicoidal induzido, é proporcional a concentração do componente colestérico, em primeira aproximação, a densidade de energia elástica do componente nemático, em misturas nemático-colestérico, é dada como segue:

$$F_{\text{nem}} = \frac{1}{2} K_{22}(\text{N}) \left(\frac{d\theta}{dz} + q_{\text{N}} x \right)^2 \quad (2.13)$$

onde $K_{22}(\text{N})$ é a constante elástica de torção das moléculas do nemático, x é a concentração do colestérico, q_{N} o ângulo de torção induzido nas moléculas do nemático e o sentido de q_{N} , é sempre positivo.

Das equações (2.6), (2.7) e (2.13), o aumento da densidade de energia elástica ΔF , nestas misturas, será:

$$\Delta F = \frac{1}{2} (1 - x) K_{22}(N) \left(-\frac{2\pi}{P} + q_N\right)^2 + \frac{1}{2} x K_{22}(C) \left(-\frac{2\pi}{P} + q_0 C\right)^2 \quad (2.14)$$

onde $K_{22}(C)$ e $q_0 C$, são a constante elástica e o ângulo de torção por unidade de comprimento do componente colestérico, respectivamente.

O estado de equilíbrio é dado, minimizando $\int \Delta F dV$ em relação a P , tomando-se P_0 para o estado de equilíbrio, obtendo:

$$P_0 = \frac{2\pi [K_{22}(N) (1 - x) + K_{22}(C) x]}{K_{22}(N) q_N x (1 - x) + K_{22}(C) q_0 C x} \quad (2.15)$$

Da equação (2.10), podemos escrever:

$$\lambda_0^{-1} = \frac{K_{22}(N) q_N x (1 - x) + K_{22}(C) q_0 C x}{2\pi \bar{n} [K_{22}(N) (1 - x) + K_{22}(C) x]} = \frac{\lambda_N^{-1} Bx (1 - x) + \lambda_C^{-1} x}{B (1 - x) + x} \quad (2.16)$$

onde $\lambda_N = \frac{2\pi \bar{n}}{q_N}$, $\lambda_C = \frac{2\pi \bar{n}}{q_0 C}$ e $B = \frac{K_{22}(N)}{K_{22}(C)}$

De acordo com a equação (2.16), verificamos que quando o componente colestérico tiver helicidade negativa, $q_0 C < 0$, λ_0^{-1} pode tornar-se nulo. Conseqüentemente, P_0 tende ao infinito, sur

gindo a fase nemática. A concentração, na qual a fase nemática está presente, é dada pela expressão:

$$K_{22}(N) q_N X (1 - X) + K_{22}(C) q_0 C X = 0$$

$$X_N = \frac{K_{22}(N) q_N + K_{22}(C) q_0 C}{K_{22}(N) q_N} \quad (2.17)$$

O valor máximo de λ_0^{-1} ocorre ao redor da concentração:

$$X = \frac{K_{22}(N) q_N + K_{22}(C) q_0 C}{2 K_{22}(N) q_0 C} = \frac{X_N}{2}$$

Conclui-se que o poder de torção da hélice, não varia linearmente com a concentração. Portanto, a transição colestérico-nemático é observada em misturas onde o componente colestérico tem helicidade negativa.

No capítulo IV, confrontaremos e analisaremos os dados experimentais obtidos, com as previsões teóricas apresentadas acima.

C A P Í T U L O I I I

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. INTRODUÇÃO

Os dados experimentais são coletados em sala escura e com temperatura ambiente mantida constante. A importância do controle da temperatura ambiente, deve-se ao fato de que, a câmara de aquecimento opera com um fluxo contínuo de ar. Mantido o ambiente, em cada mistura binária, colestérico-colestérico ou nemático-colestérico, mede-se o comprimento de onda de máxima reflexão (λ_0) em diversas temperaturas. Desta forma, a curva térmica da mistura é plotada. Efetuando-se o mesmo procedimento às diversas concentrações, obtem-se o mapeamento da variação do passo da hélice em função da concentração, numa dada temperatura. A obtenção destas curvas obedece a uma seqüência de etapas, bem como, ao equipamento que descreveremos a seguir.

3.2. EQUIPAMENTO UTILIZADO

Os equipamentos são mantidos a uma temperatura ambiente de $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, constantemente. A seguir, descreveremos o equipamento utilizado e sua função, que pode ser acompanhado através do diagrama da Fig. 3.1 .

A - BALANÇA ANALÍTICA

Fabricante: METTLER

Modelo : METTLER H51

Nesta são medidas as proporções de cada componente da mistura. A precisão das pesagens é da ordem de 10^{-6} g.

B - ESTABILIZADOR DE VOLTAGEM

Neste, são minimizadas as eventuais flutuações na rede. Os demais equipamentos elétricos são conectados ao mesmo.

C - CONTROLADOR DE TEMPERATURA

Fabricante: METTLER

Modelo : METTLER FP5

Controla e estabiliza, eletronicamente, a variação de temperatura na câmara de aquecimento. Permite a precisão da ordem de décimos de graus centígrados, nas medidas de temperatura.

D - CÂMARA DE AQUECIMENTO

Fabricante: METTLER

Modelo : METTLER FP52

Controlada por C, com a finalidade de manter a temperatura desejada na amostra, a qual encontra-se no seu interior e entre lâminas de vidro.

E - FONTE LUMINOSA

Fabricante: BAUSCH & LOMB

A lâmpada usada é de Tungstênio, a qual emite luz branca que incide no monocromador F.

F - MONOCROMADOR

Fabricante: BAUSCH & LOMB

Catálogo Nº 33-86-76

Permite selecionar o comprimento de onda desejado e é neste que lê-se o comprimento de onda de máxima reflexão, com o auxílio de J e L.

G - FONTE LUMINOSA

Esta tem como finalidade iluminar o campo, para verificar a posição e a textura da amostra em teste. Emite luz branca, a qual, não incide no monocromador. A lâmpada é de filamento, sendo a mesma, parte do microscópio universal de pesquisa NU.

H - MICROSCÓPIO UNIVERSAL DE PESQUISA

Fabricante: ZEISS

Procedência: ALEMANHA ORIENTAL

Modelo : NU

Com o auxílio da fonte luminosa G, as condições de teste da amostra são verificadas, tais como: foco, textura, caminho ótico da luz, etc.

No NU estão acopladas a câmara de aquecimento, fotomultiplicadora, polarizadores, conforme mostra a Fig. 3.1 .

I - FONTE DE ALTA TENSÃO

Fabricante: HEWLETT-PACKARD

Modelo : 6516A

Sua função é alimentar a fotomultiplicadora que opera em 750 Volts.

Fig. 3.1 - Diagrama do equipamento utilizado

B - Estabilizador de voltagem

C - Controlador de temperatura

D - Câmara de aquecimento

E - Fonte luminosa

F - Monocromador

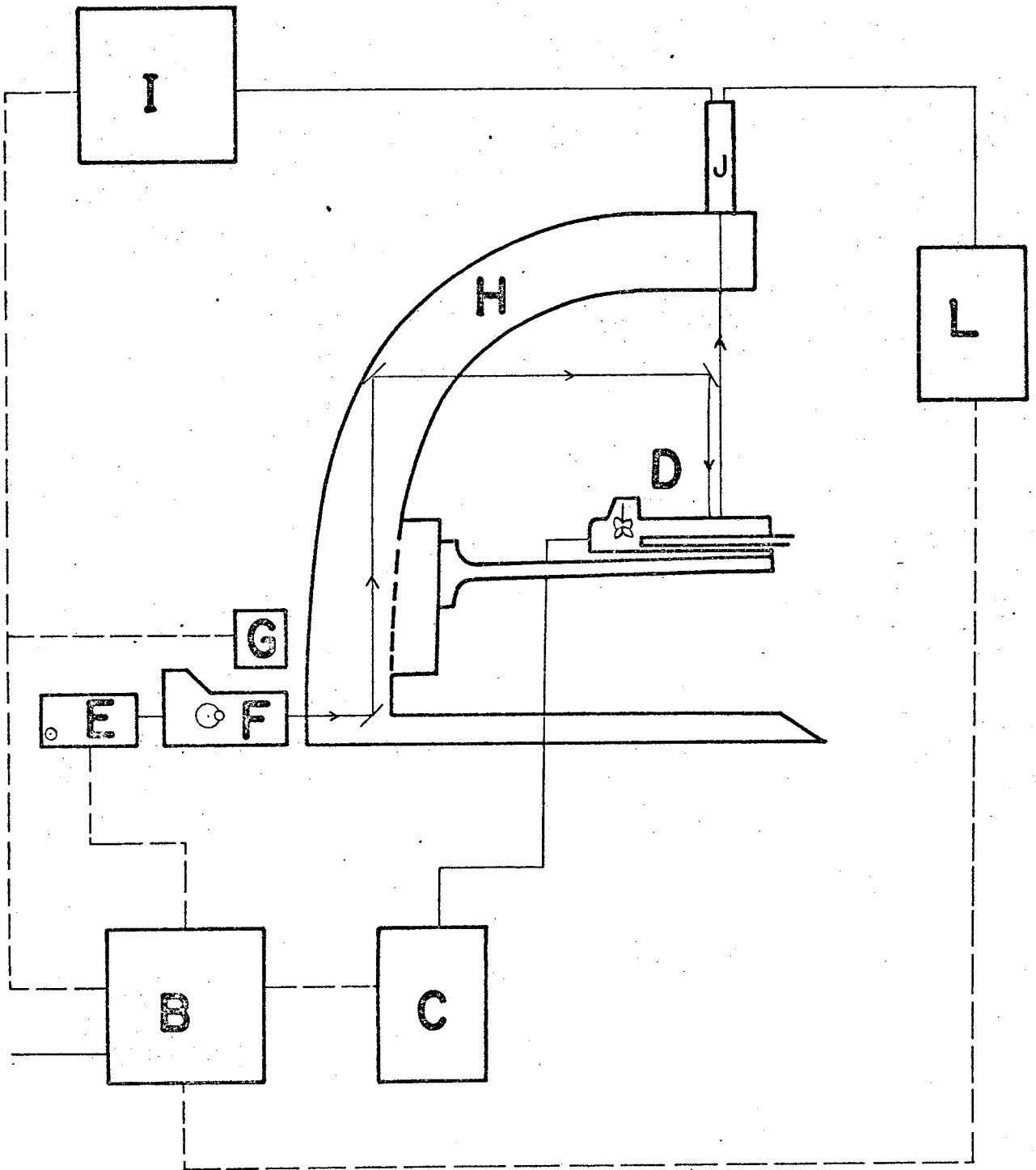
G - Fonte luminosa

H - Microscópio universal de pesquisa NU

I - Fonte de alta tensão

J - Fotomultiplicadora

L - Voltímetro digital



J - FOTOMULTIPLICADORA

Fabricante: E.M.I.

Modelo : S20

Tipo : 9698B

Na fotomultiplicadora incide a luz refletida pela amostra de cristal líquido. Conectada a esta, o voltímetro digital que mede a tensão de saída da fotomultiplicadora.

Quando a tensão de saída for máxima, ter-se-á o primeiro de onda de máxima reflexão, lida no monocrômador.

L - VOLTÍMETRO DIGITAL

Fabricante: KEITHLEY INSTRUMENTS

Catálogo : Nº 171

Mede a tensão de saída da fotomultiplicadora.

O equipamento elétrico, principalmente a fotomultiplicadora, necessita um certo tempo de espera para entrar em funcionamento num regime estacionário.

3.3. CRISTAIS LÍQUIDOS UTILIZADOS

Os cristais líquidos utilizados, acondicionados em vidros, são mantidos a temperatura ambiente. Por ocasião da mistura, os componentes não passam por qualquer processo de purificação. A parte experimental, de cada mistura, é efetuada logo após o aquecimento da mesma à fase isotrópica. Os cristais líquidos usados e relacionados com sua helicidade⁽¹⁰⁾ são:

NONANOATO DE COLESTERILA	CN	HELICIDADE POSITIVA
CLORETO DE COLESTERILA	CC	HELICIDADE NEGATIVA
N-PROPIONATO DE COLESTERILA	CP	HELICIDADE POSITIVA
p-n-BUTIL-N-(p-ETOXIBENZILIDENO)ANILINA	EBBA	- NEMÁTICO -

Todos os cristais líquidos são produtos fabricados pela ALDRICH, sem purificação prévia.

3.4. COLETA DOS DADOS EXPERIMENTAIS

Na coleta dos dados experimentais, primeiramente são medidas as concentrações das misturas. As massas dos cristais líquidos dos componentes, são determinadas em uma balança analítica. A concentração da mistura é sempre feita em relação a um dos componentes, por exemplo: Sendo a mistura do composto A com o composto B, a concentração de A será:

$$\text{CONCENTRAÇÃO DA} = \frac{m_A}{m_A + m_B} \quad (3.1)$$

onde m_A e m_B são as massas de A e B, respectivamente.

Para o levantamento da curva térmica de uma mistura, os seguintes passos são cumpridos:

- (1) Para conter as misturas, são utilizados pequenos frascos de vidro; estes, antes de receberem os componentes, são colocados em solução ácida de Dicromato de Potássio e ácido Sulfúrico concentrado (comercial) e posteriormente lavados com água destilada.

- (2) Com os frascos secos e auxiliado por uma balança analítica, são preparadas as proporções de cada componente de uma mistura binária.
- (3) Cada mistura é aquecida a poucos graus acima do ponto de fusão e mantida durante quinze minutos, enquanto é agitada continuamente. Este processo permite a homogeneização da mistura; após homogeneizada, a mistura é resfriada lentamente.
- (4) As lâminas são lavadas em detergente; posteriormente lavadas em água destilada e secas. Antes de usá-las, as lâminas são novamente limpas.
- (5) Quando um dos componentes da mistura é um nemático, as lâminas são friccionadas em uma única direção com papel. Este friccionamento produz um melhor alinhamento dos cristais, quando estes são colocados entre lâminas de vidro.
- (6) Com a amostra colocada entre as lâminas, o conjunto é levado à câmara de aquecimento D. Na câmara, a temperatura é elevada até o ponto de fusão da mistura.
- (7) Após atingir o ponto de fusão, a mistura é resfriada até apresentar a fase colestérica. Para observar a fase colestérica, provoca-se um pequeno deslizamento de uma lâmina sobre a outra, surgindo a fase colestérica, a qual é caracterizada por uma cor brilhante e uniforme.
- (8) Incidindo luz branca proveniente de E, pode-se observar cores brilhantes, as quais variam com a temperatura e são próprias da fase colestérica. Quando o campo visualizado apresenta uma cor uniforme, esta é

uma região, da lâmina em condições de medir-se o comprimento de onda refletida. Para se observar as cores brilhantes, os polarizadores I e II (Fig. 3.2), devem estar cruzados.

- (9) Gradua-se a temperatura sob a qual se quer medir λ_0 na câmara de aquecimento, com auxílio de C. Após os dez minutos de espera, necessários para a estabilização da temperatura, incide-se luz proveniente de E, para então medir-se o comprimento de onda refletido λ_0 .
- (10) A luz oriunda de E, que possui uma faixa de vários comprimentos de onda, incide no monocromador F, permitindo assim, que se selecione um determinado comprimento de onda. O comprimento de onda da luz selecionada por F, segue o percurso ótico mostrado na Fig. 3.2. Quando a luz é refletida pela mistura e incide na fotomultiplicadora, esta permite, com o auxílio do voltímetro digital L, que se leia a tensão de saída de J. Quando esta tensão for máxima, lê-se o comprimento de onda de máxima reflexão no monocromador. Assim obtém-se dados experimentais λ_0 em função da temperatura, para uma dada mistura.
- (11) Baixando-se a temperatura, λ_0 é medido sob um novo estado térmico desde que a fase colestérica esteja presente.

Após efetuar-se a medida de λ_0 no estado térmico mais baixo, eleva-se a temperatura da amostra ao ponto de fusão, repetindo-se então, o processo.

Fig. 3.2 - Diagrama do percurso ótico da luz incidente e refletida.

E - Fonte luminosa

F - Monocromador

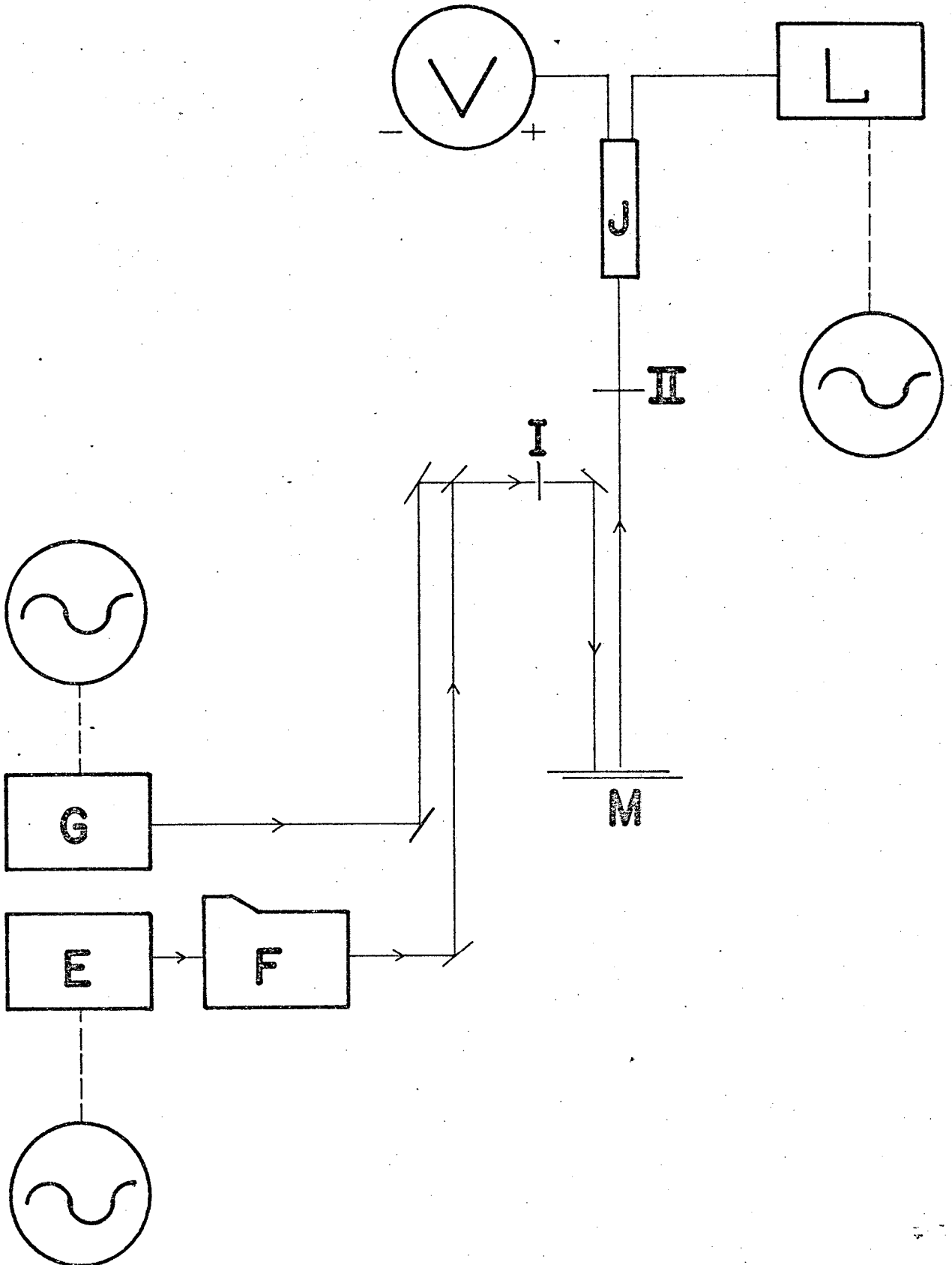
G - Fonte luminosa

J - Fotomultiplicadora

I e II - Polarizadores

L - Voltímetro digital

M - Amostra de cristal líquido entre lâminas de vidro.



Durante a coleta dos dados experimentais, são feitas cinco curvas térmicas para cada mistura, de acordo com o procedimento acima descrito.

Os dados experimentais são anotados em tabelas, como segue:

T(°C)	λ_{01}	λ_{02}	λ_{03}	λ_{04}	λ_{05}	$\overline{\lambda_0}$
55	422	422	423	423	424	423
50	440	441	442	443	442	442
45	445	445	457	460	458	457
40	471	471	472	474	472	472

A tabela apresenta os dados de λ_0 em função da temperatura, da mistura de EBBA e CC, onde a concentração de CC é de 0,94.

As proporções dos componentes são tais, que a mistura apresenta a fase colestérica na região visível do espectro, dentro de um intervalo de temperatura desejado. No capítulo seguinte, apresentaremos os resultados experimentais obtidos, confrontaremos os mesmos com outros trabalhos similares e com a Teoria do Contínuo.

CAPÍTULO IV

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS4.1. INTRODUÇÃO

A determinação do passo da hélice nas misturas que contém colestéricos de helicidades opostas, foi primeiramente exposto por Friedel⁽¹⁸⁾. Observou este, que nas misturas colestérico-colestérico, há uma competição de helicidade, por parte dos componentes, pois aumentando-se a concentração do material, com helicidade negativa, ocorre uma mudança de helicidade - de positiva para negativa - na mistura. Portanto numa dada composição da mistura o passo tende ao infinito, e as propriedades óticas são as mesmas dos nemáticos, o que evidencia a transição de fase colestérico-nemático.

Em misturas de um material oticamente ativo (colestérico), com um material sem atividade ótica (nemático), o primeiro induz no segundo, características de um material oticamente ativo. Esta atividade ótica do nemático (observada na mistura nemático-colestérico), supõe-se que seja devido ao alinhamento paralelo das moléculas do nemático, em relação ao eixo esteróide do colestérico, o qual possui helicidade negativa. Conseqüentemente, o nemático passa a ter comportamento de um material com helicidade positiva, devido a interações orientacionais das moléculas do nemático, na mistura. Numa dada composição, tendo o nemático helicidade positiva, se o colestérico tiver helicidade negativa, então, a

mistura não apresentará torção, o que caracteriza a fase nemática, ocorrendo aí, a fase nemática.

Muitos trabalhos tem sido feitos, no sentido de medir experimentalmente a variação do passo da hélice de misturas binárias, em função da concentração, para uma dada temperatura; Entre estes, estão os de H. Kozawaguchi e M. Wada⁽¹⁰⁾, Baessler⁽²³⁾, Leder⁽²⁴⁾ e outros.

4.2. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Partindo da luz refletida pela amostra, após sua incidência paralela ao eixo da hélice, mede-se o comprimento de onda de máxima reflexão (λ_0), o qual é relacionado com o passo da hélice através de $\lambda_0^{-1} = (\bar{n} P)^{-1}$, onde \bar{n} é o índice médio de refração. Como n pouco varia com a concentração, assim a variação de λ_0^{-1} com a composição corresponde ao comportamento do passo da hélice, nas diversas proporções de uma mistura. Desta forma, os resultados experimentais obtidos são λ_0^{-1} em função da concentração.

Para cada mistura, é plotada a temperatura em função de λ_0 , sendo que a cada concentração corresponde uma curva térmica. Estes resultados são mostrados nas Figuras 4.1, 4.2, 4.4, 4.6, 4.8 e 4.10. Uma vez levantadas as curvas térmicas, monta-se o gráfico de λ_0^{-1} em função da concentração, para uma dada temperatura. Nas Figuras 4.3, 4.5, 4.7, 4.9 e 4.11 é mostrado λ_0^{-1} versus concentração, para 55°C. Esta temperatura é escolhida, porque a fase colestérica está presente e reflete a luz no espectro visível; portanto, qualquer temperatura em que a fase colestérica esteja presente na mistura, é possível a medida de λ_0 .

Nos gráficos de λ_o^{-1} versus concentração, os pontos são dados experimentais e as linhas contínuas são previsões teóricas obtidas a partir da equação (2.11), para misturas binárias de coleléstéricos e, da equação (2.16), para as misturas do tipo nemático-coleléstérico. Na obtenção das curvas teóricas, das Figuras 4.3 e 4.5, com o auxílio da equação (2.11), os parâmetros λ_I^{-1} e λ_{II}^{-1} (comprimento de onda característica dos componentes coleléstéricos a 55°C) precisam ser determinados. Isto torna-se necessário porque CN e CC não apresentam a fase coleléstica a 55°C. Nas misturas em que os componentes são coleléstéricos na temperatura fixada, os λ_I^{-1} e λ_{II}^{-1} são medidos experimentalmente. A determinação de λ_{II}^{-1} do CC é feita a partir da mistura do mesmo com um nemático. O λ_{II}^{-1} é calculado com a equação (2.16), já que as misturas, CN com CC e EBBA com CC, os dados são coletados a 55°C em ambas, portanto escrevemos a equação (2.16):

$$\lambda_o^{-1} = \frac{\lambda_N^{-1} BX(1 - X) + \lambda_C^{-1} X}{B(1 - X) + X} \quad (2.16)$$

de outra maneira:

$$\lambda_o^{-1} = \frac{\lambda_N^{-1} B(1 - X) + \lambda_C^{-1}}{\frac{B(1 - X)}{X} + 1} \quad (4.1)$$

Em primeira aproximação desprezamos o termos:

$$\frac{B(1 - X)}{X} \quad (4.2)$$

já que X varia entre 0,96 e 0,88, de acordo com os dados experi -

mentais. A equação (4.1) pode ser escrita como:

$$\lambda_o^{-1} = \lambda_N^{-1} B(1 - X) + \lambda_C^{-1} \quad (4.3)$$

Plotando-se λ_o^{-1} versus $(1 - x)$ e extrapolando-se a reta, obtém-se λ_C^{-1} , que corresponde a λ_{II}^{-1} na mistura de CN com CC. Com λ_{II}^{-1} determinado e assumindo-se $A = K_{22}(I)/K_{22}(II) = 1$, encontra-se o valor do comprimento de onda característica, λ_I^{-1} , a 55°C , com o auxílio da equação (2.12). Com os parâmetros determinados, as curvas teóricas são traçadas.

Nas misturas nemático-colestérico, as curvas teóricas são obtidas da equação (2.16). Dados experimentais⁽¹⁰⁾ fornecem () $K_{22}(N) = 3,5 \cdot 10^{-7}$ dinas e $K_{22}(C) = 7 \pm 3 \cdot 10^{-7}$ dinas, então $B = K_{22}(N)/K_{22}(C)$ assume o valor de 0,5. O comprimento de onda característica λ_C^{-1} do colestérico é obtido como descrito acima. As curvas teóricas são traçadas com valores de λ_N^{-1} , que melhor concordem com a prática.

A seguir, os gráficos da temperatura versus λ_o , e λ_o^{-1} versus concentração, para cada mistura.

Fig. 4.1 - Curvas térmicas de cada concentração da mistura de Nonanoato de Colesterila (CN) e Cloreto de Colesterila (CC). Os números após cada curva, indicam a percentagem de CC na mistura, cuja helicidade é positiva.

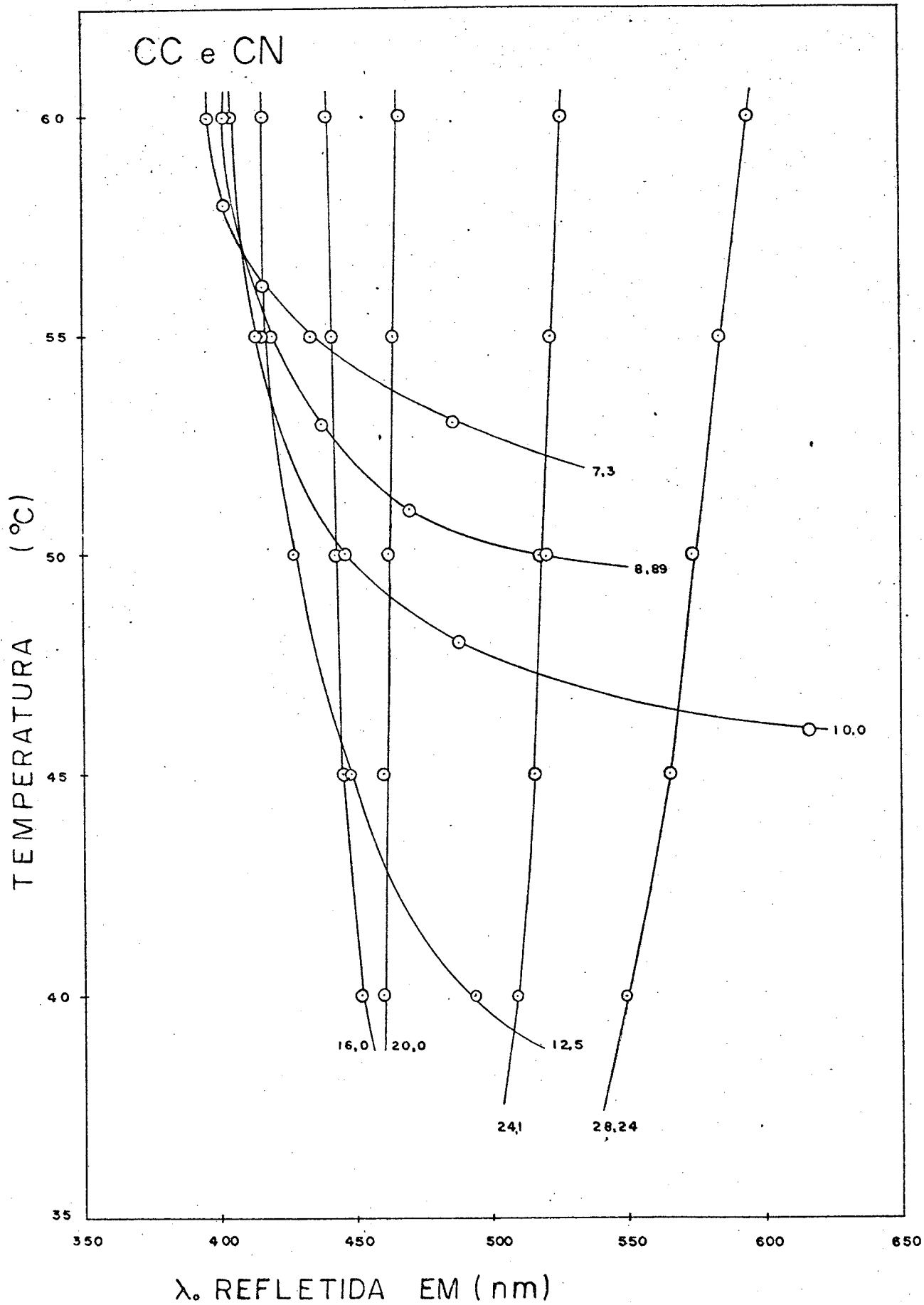


Figura 4.2 - Curvas térmicas de helicidade negativa, da mistura de Nonanoato de Colesterila (CN) e Cloreto de Colesterila (CC). Cada curva corresponde a uma concentração de CC na mistura.

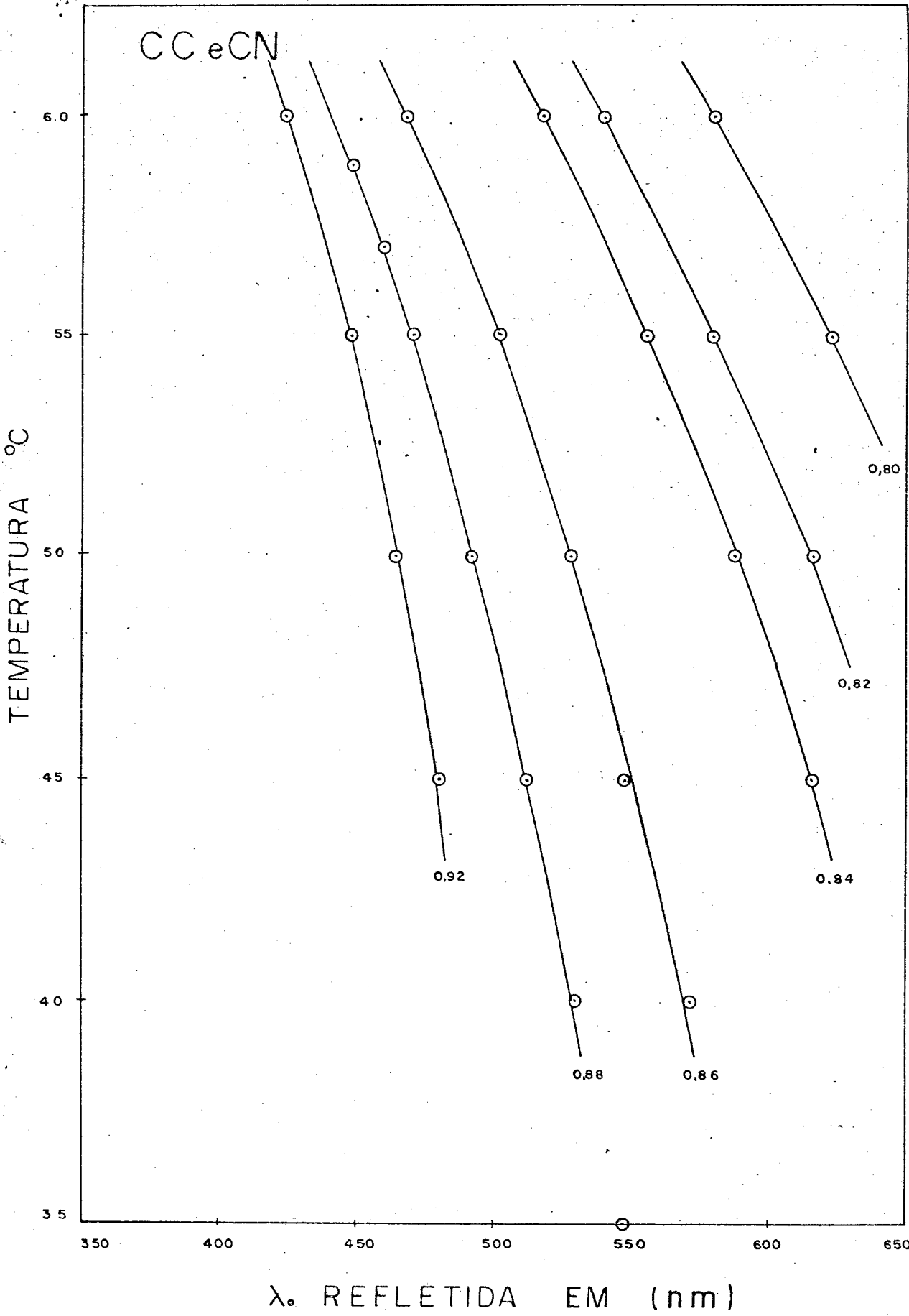


Figura 4.3 - Gráfico de λ_o^{-1} , em função da concentração de CC na mistura de CN com CC, a temperatura de 55°C. Os pontos (θ) são dados experimentais e as linhas contínuas, previsões teóricas, onde $A = K_{22}(I)/K_{22}(II)$.

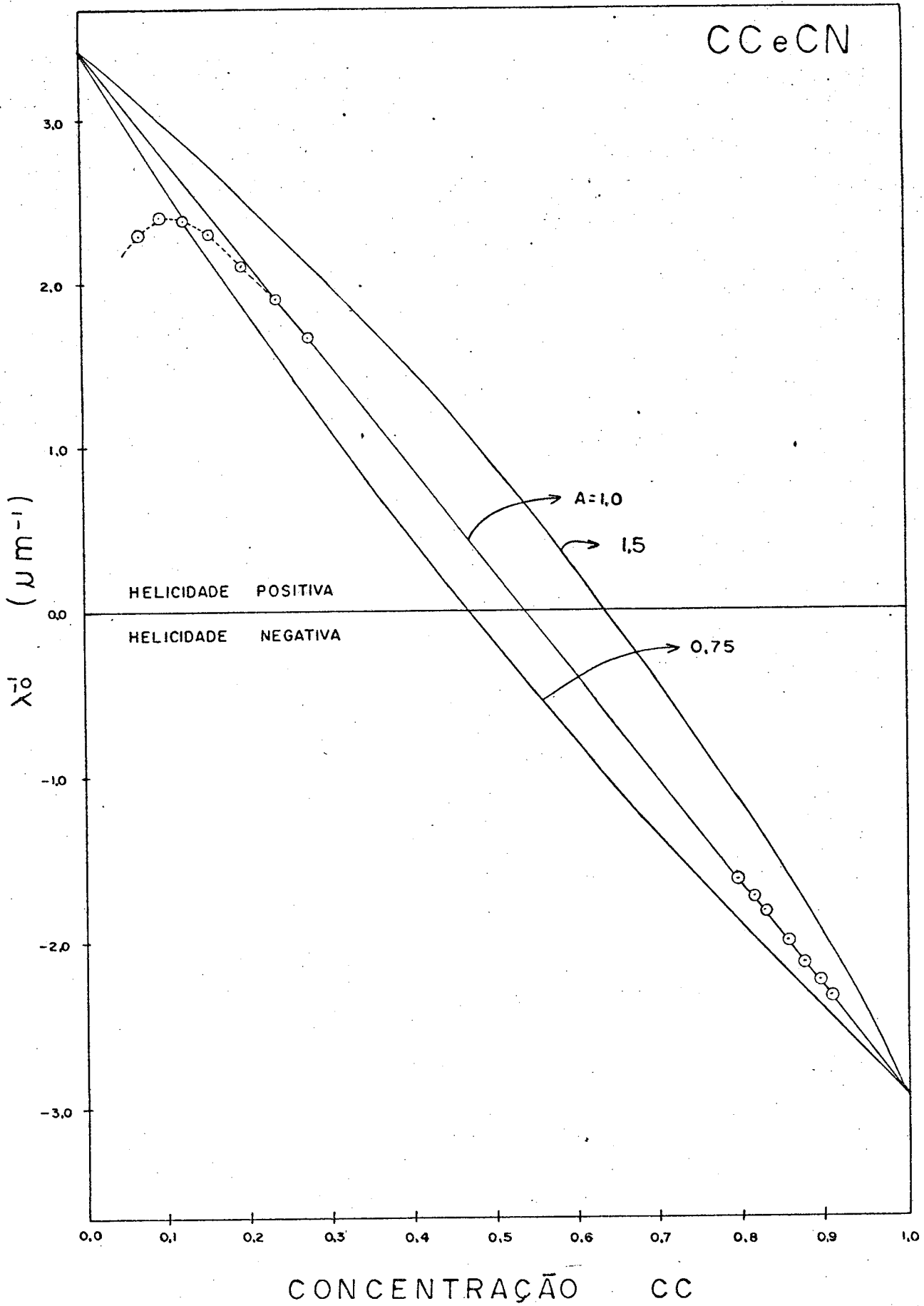


Figura 4.4 - Curvas térmicas de cada concentração da mistura de N-Propionato de Colesterila (CP) e Cloreto de Colesterila (CC). As concentrações 7,99% e 10,5% de CC, possuem helicidade positiva e as demais, helicidade negativa.

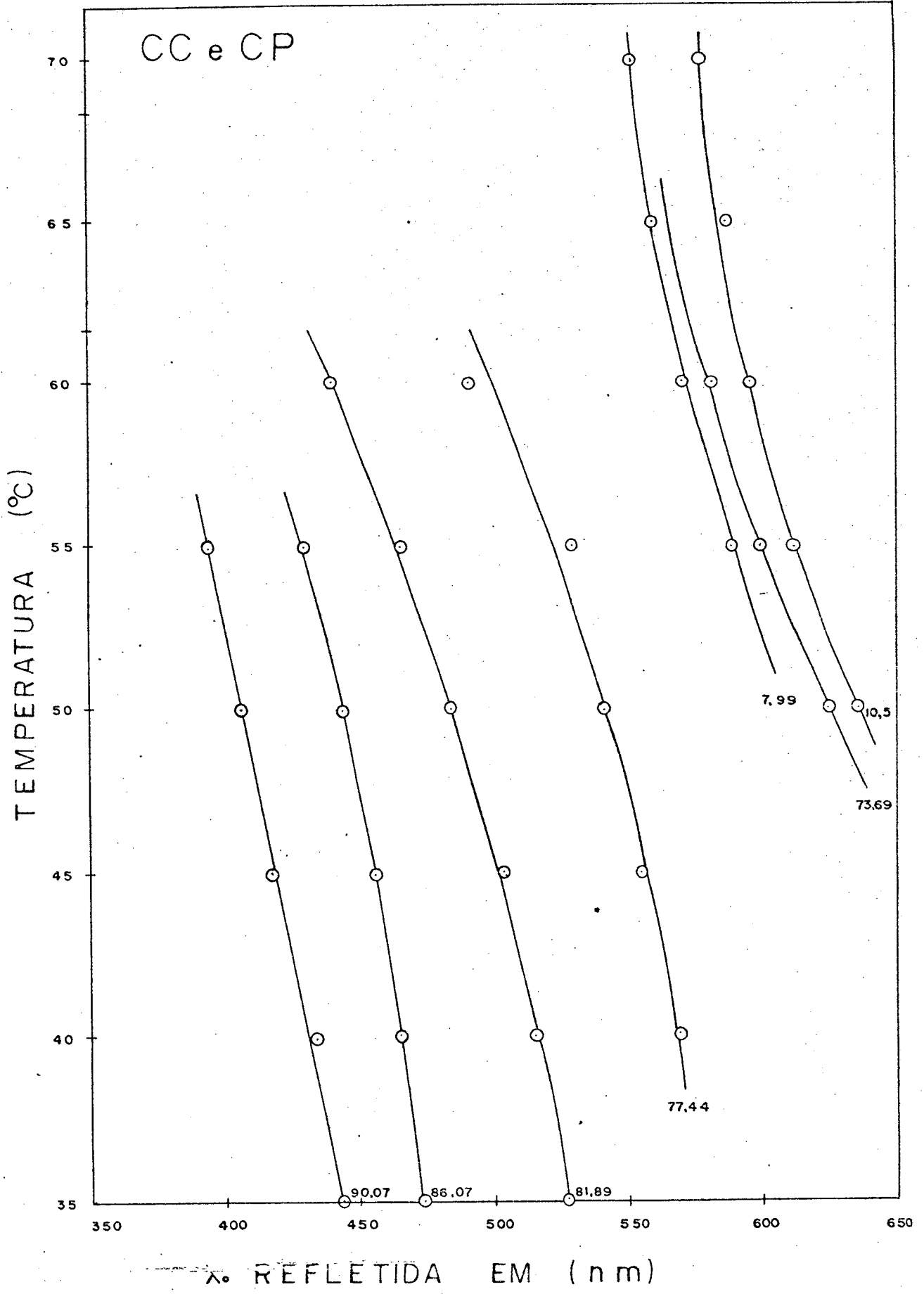


Figura 4.5 - Gráfico de λ_0^{-1} , em função da concentração da mistura de CP com CC. Cada ponto (O) corresponde a uma medida experimental e as linhas contínuas são previsões teóricas, onde A, é a razão entre as constantes elásticas dos componentes.

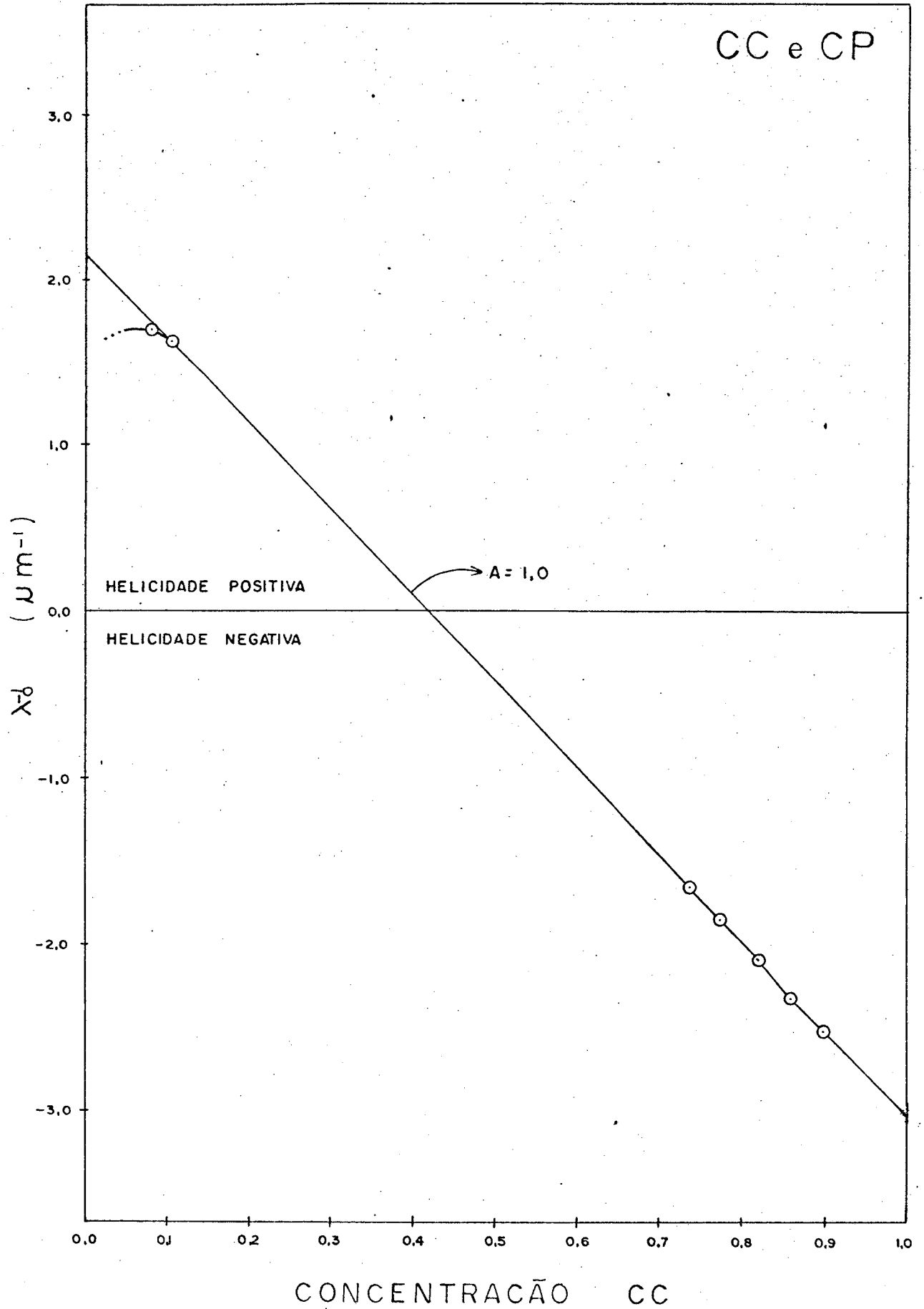


Figura 4.6 - Gráfico das curvas térmicas de cada concentração de p-n-butil-N(p-etoxibenzilideno) anilina (EBBA) e Cloreto de Colesterila (CC). Cada curva corresponde a uma concentração de CC, cuja helicidade é negativa.

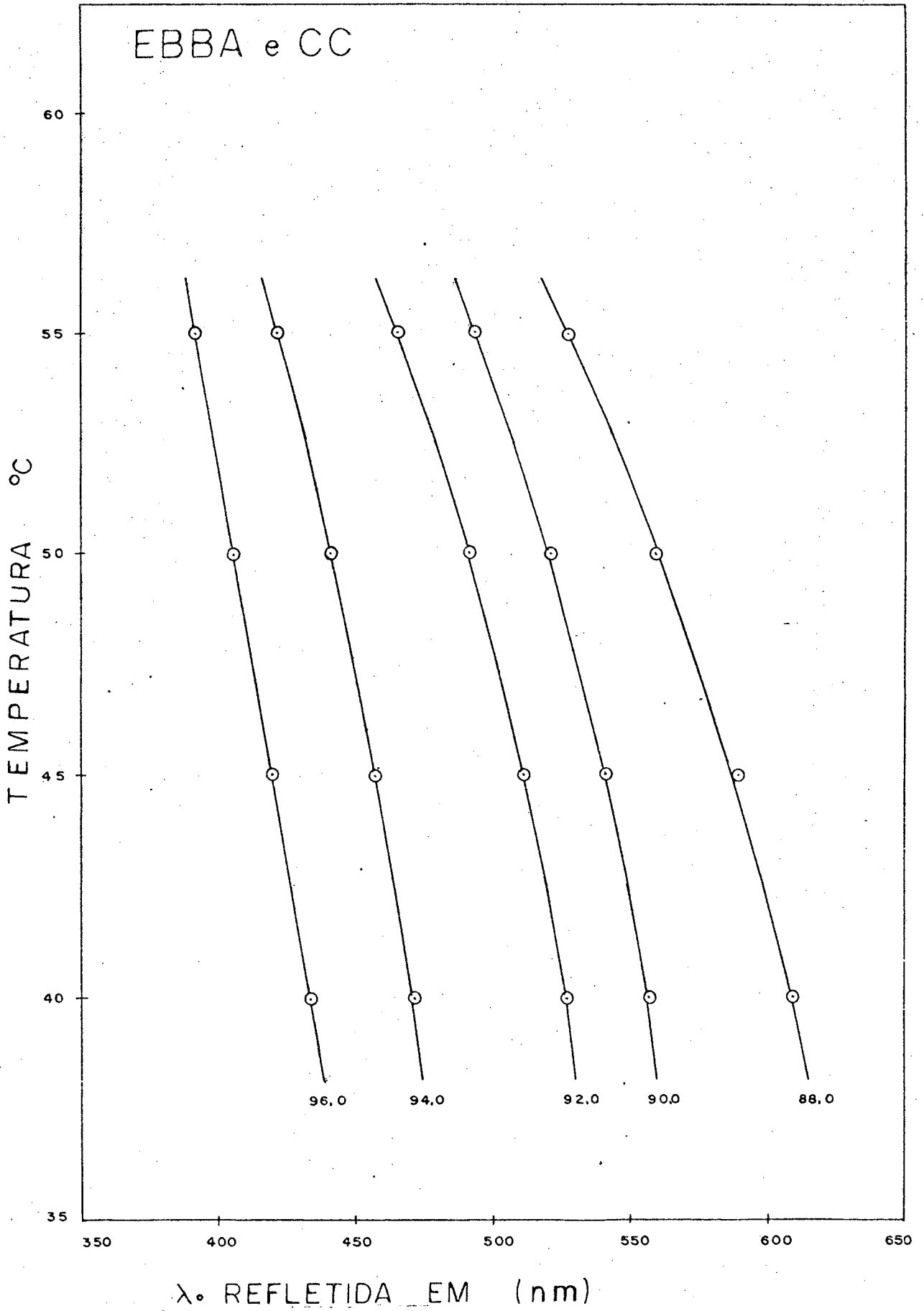


Figura 4.7 - Gráfico de λ_0^{-1} , em função da concentração de CC da mistura de EBBA com CC. Os dados experimentais são os pontos (θ) e as linhas contínuas, previsões da Teoria do Contínuo.

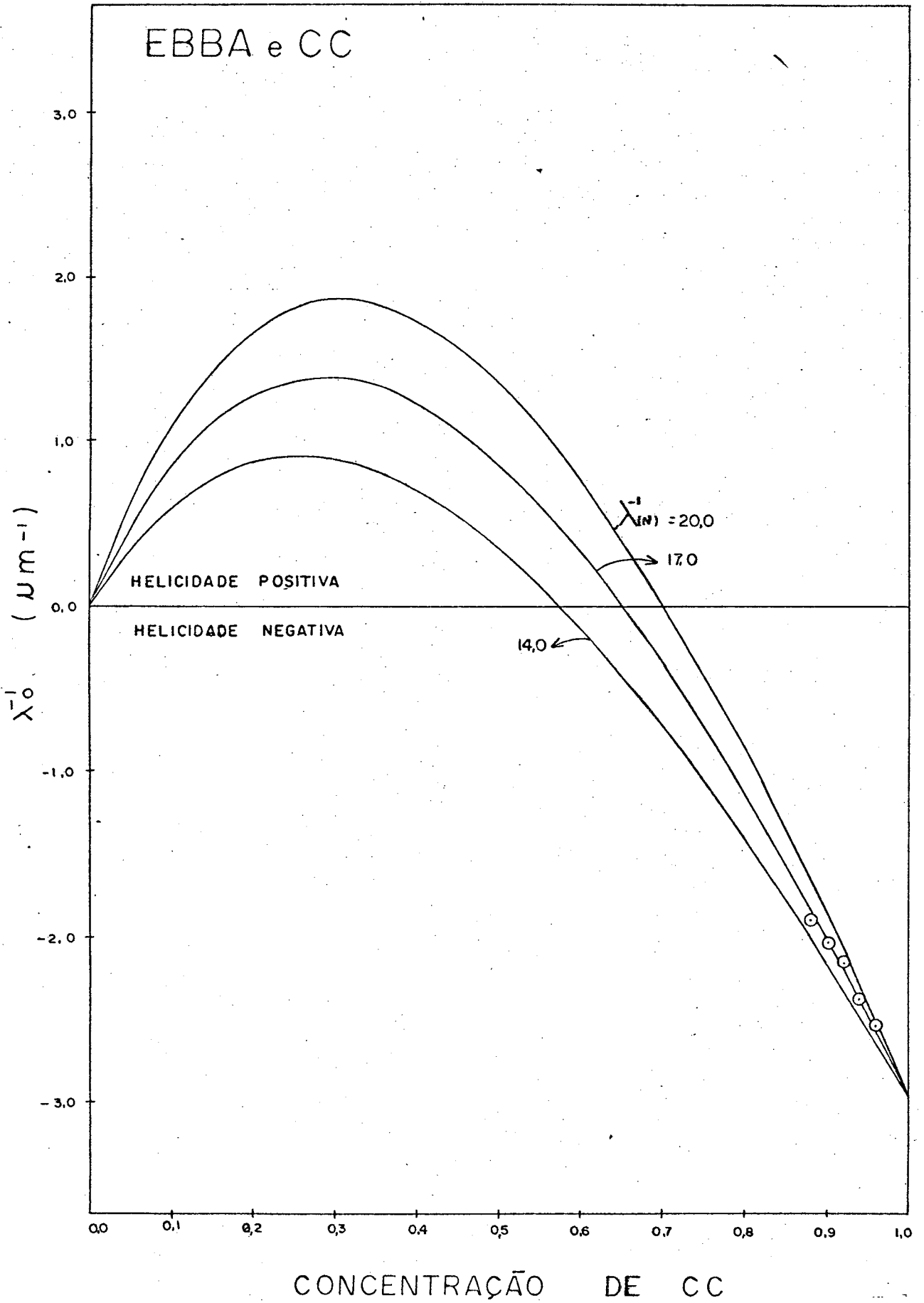


Figura 4.8 - Plote das curvas térmicas nas várias concentrações da mistura de EBBA com CP. Cada curva corresponde a uma concentração de CP, cuja helicidade é positiva. O posicionamento das curvas 40,0 e 50,0 em relação as demais, é esperado, embora não com uma anomalia tão acentuada.

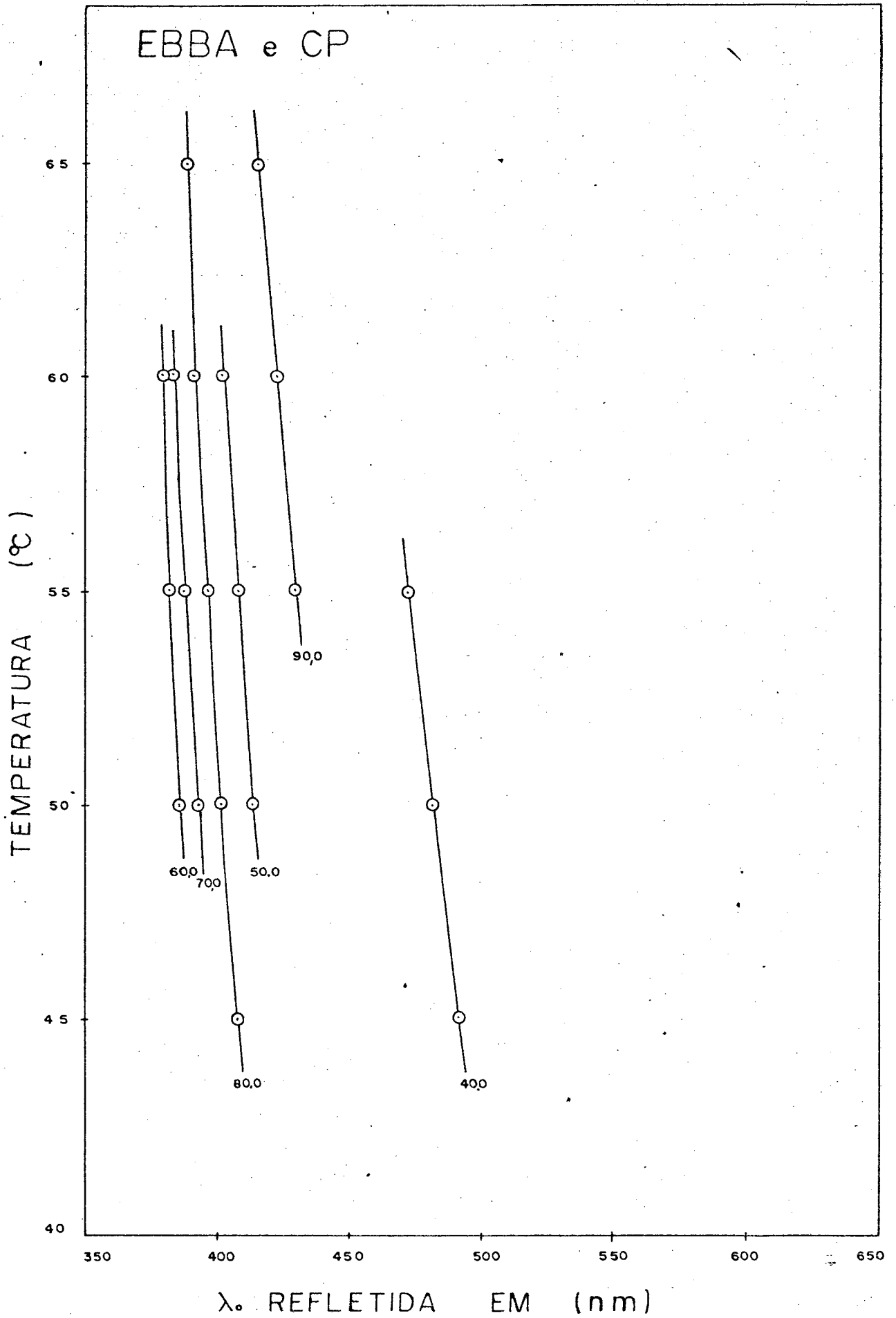


Figura 4.9 - Plote de λ_0^{-1} , em função da concentração de CP na mistura de EBBA com CP. Os pontos (θ) são dados experimentais e as linhas contínuas, previsões teóricas.

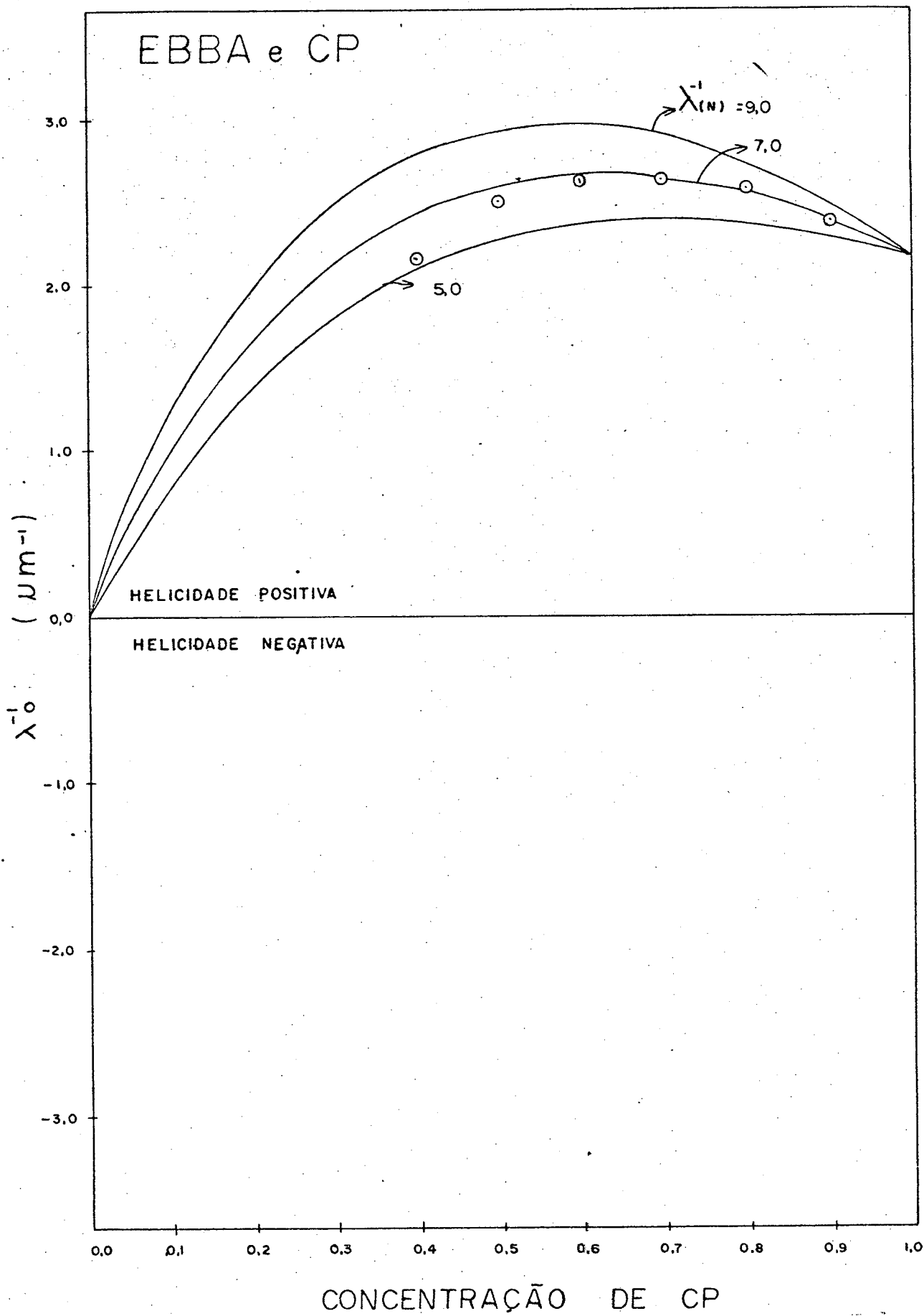


Figura 4.10 - Plote das curvas térmicas de cada concentração da mistura de EBBA com CN, cuja helicidade é positiva. Cada curva corresponde a uma concentração de CN.

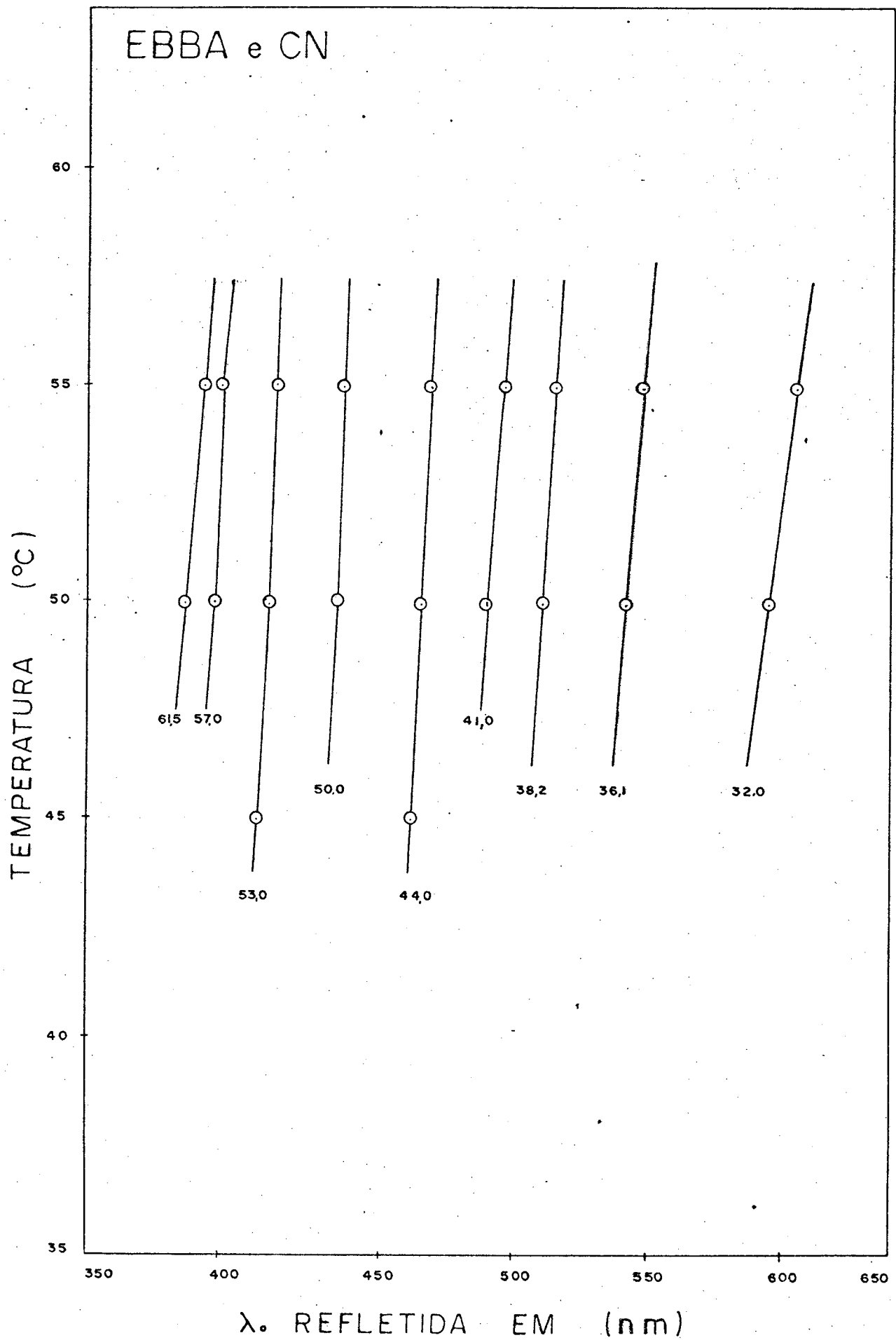
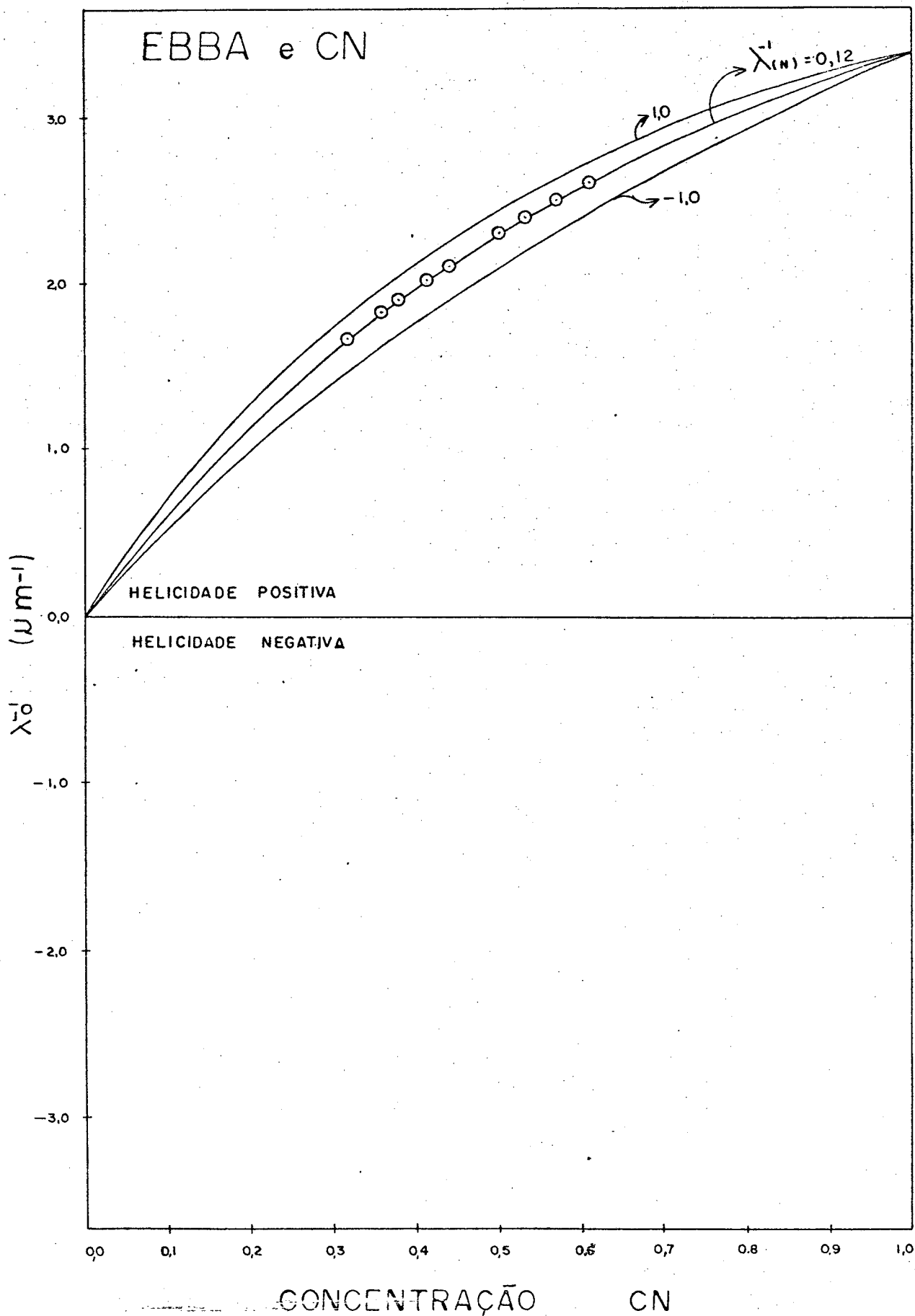


Figura 4.11 - Gráfico de λ_0^{-1} , função da concentração de CN na mistura EBBA com CN. Os pontos (\odot) são dados experimentais e as curvas contínuas são previsões teóricas.



4.3. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Nas figuras 4.1 e 4.2, mostramos a variação do passo (λ_0) versus temperatura, para uma mistura binária de CC com CN. O Nonanoato de Colesterila puro apresenta a fase colestérica no intervalo de 75°C a 91,2°C. A transição colestérico-isotrópico é observada em 91,2°C e a esmético-colestérico⁽²⁵⁾, a 75°C. Quando misturamos CN com CC, a mistura terá uma fase colestérica em região de baixa temperatura. Sabe-se que impurezas baixam os pontos de fusão das substâncias puras. Observamos, nestes gráficos, que a rápida variação do passo do composto colestérico CN, pode ser alterada e também a região colestérica pode ser levada à região de baixa temperatura. Este método é proveitosamente empregado para alterar o intervalo útil dos colestéricos, em várias aplicações técnicas.

A Figura 4.1, plota o passo versus a temperatura, para misturas de CN com CC em baixas concentrações de CC. Observamos que ao aumentarmos a concentração de CC, o passo varia de maneira menos rápida. A concentrações mais baixas, o passo varia mais rapidamente com a temperatura. Abaixo de uma concentração particular, a mistura binária tende provavelmente à fase esmética. Esta rápida variação do passo com a temperatura, tem sido observado em particular por Ferguson e colaboradores⁽²⁶⁾. A partir das nossas observações sobre misturas e que vieram a confirmar as observações feitas anteriormente, suspeitamos que o rápido aumento do passo da hélice - quando a temperatura é diminuída - seja devido ao início de uma pequena ordenação do tipo esmético. Muitos dos compostos, como CN, têm a fase esmética em temperaturas mais baixas e a ordenação esmética é incompatível com a torção⁽²⁷⁾. Con-

clusões mais definidas sugerem experimentos mais apurados, próximos à temperatura de transição esmético-colestérico.

A Figura 4.2, mostra a variação do passo com a temperatura a altas concentrações de CC. Em concentrações muito altas, comporta-se como um CC puro, com variações muito lentas do passo versus temperatura. Ao diminuirmos a concentração, temos uma variação mais rápida do passo. O CC puro exhibe a fase colestérica por um amplo intervalo de temperatura e por uma região lenta de variação do passo com a temperatura, indicando daí, ausência de uma pequena ordenação do tipo esmético. Isto contrasta com aquela variação rápida do passo da hélice do CN, novamente confirmando qualitativamente a conclusão alcançada anteriormente, ou seja: aumentando-se a concentração, de CC o passo variará mais lentamente.

A Figura 4.3, mostra a variação do passo versus concentração do CC, da mistura de CC com CN, a uma temperatura fixa de 55°C . CC tem helicidade negativa e CN, helicidade positiva. As linhas contínuas são calculadas da equação (2.11). A constante A , é a razão entre as constantes de torção elásticas dos dois compostos. Em primeira aproximação, assumimos que as constantes elásticas K_{22} dos dois componentes, são iguais. Conseqüentemente, A é igual a 1,0. λ_I^{-1} e λ_{II}^{-1} da equação (2.11), são determinados a partir de dados experimentais das misturas nemático-colestérico. Vemos na Figura 4.3, que o passo resultante, é positivo em baixas concentrações de CC, e negativo, em altas concentrações. Também notamos que na concentração próxima a 0,54 de CC, o passo tende ao infinito. Isto corresponde à fase nemática. Este ponto varia com a temperatura. Somente em temperaturas e concentrações particulares, obtemos a exata compensação dos dois poderes de torção helicoidal opostos. O inverso do passo da mistura, concorda com

a Teoria do Contínuo, exceto em baixas concentrações de CC, onde observamos desvios da referida Teoria. Conforme foi anteriormente mencionado, tais desvios podem ser explicados por flutuações do parâmetro de ordem do tipo esmético⁽²⁷⁾ porque CN puro vai para a fase esmética A e, posteriormente, à fase sólida, em baixas temperaturas. A fase esmética A é incompatível com a torção. Macmillan⁽²⁵⁾ observou em seus estudos de espalhamento de Raio X no CN, o efeito de pequenas ordenações esméticas na fase colestérica. Para explicações mais quantitativas, temos que levar em conta estas flutuações do parâmetro de ordem do tipo esmético e isto dificulta a situação. A mistura binária de CC com CN, é colestérica em altas concentrações de CC; em concentrações bem baixas, o sistema sofre uma transição de fase para o tipo esmético A, numa concentração crítica de aproximadamente 0,1 (a 55°C). Em concentrações muito altas de CC, não observamos qualquer desvio, já que pressupõe-se que CC, em sua forma pura, apresente a fase colestérica, para temperaturas mais baixas.

Comportamento semelhante é notado em misturas binárias de CP e CC, como é evidenciado nos gráficos das Figuras 4.4 e 4.6. Assim, no caso das misturas binárias de colestéricos de helicidades opostas, a faixa colestérica poderia ser alterada para intervalos de temperatura desejadas, e o relacionamento que se observou, do passo com a concentração (numa dada temperatura), concorda mais ou menos quantitativamente com as previsões da Teoria do Contínuo, para misturas binárias. Observamos também, a ocorrência dos desvios das previsões da Teoria acima mencionada, os quais poderiam ser qualitativamente explicados, com base na presença de flutuações do parâmetro de ordem do tipo esmético, desde que a

maioria dos componentes apresentam a ordem esmética em baixas temperaturas. Concluimos então, que a presença das flutuações do tipo esmético, poderá ser responsável por uma rápida variação do passo versus temperatura, em compostos colestérico como CN, CP etc.

As Figuras 4.6, 4.8 e 4.10, mostram a variação do passo versus temperatura, para misturas nemático-colestérico, em diferentes valores da concentração de colestérico. O nemático usado nos experimentos é o EBBA. Os colestéricos usados são CC, CP e CN, respectivamente. A partir destes dados, plotamos o inverso do passo (λ_0^{-1}) com a concentração a uma temperatura de 55°C, nas Figuras 4.7, 4.9 e 4.11. As linhas contínuas são calculadas a partir da equação (2.16), como foi mostrado anteriormente. Sabemos que os nemáticos são substâncias compostas por moléculas opticamente inativas. Quando dissolvemos colestérico (oticamente ativo) em nemáticos, é induzido um poder de torção helicoidal positivo no último, provavelmente devido às interações moleculares. CC tem helicidade negativa e os outros dois, helicidade positiva. Independente do sinal de helicidade dos colestéricos, observamos uma helicidade positiva induzida no nemático. Semelhantes conclusões foram expostas por Kozawaguchi & Wada⁽¹⁰⁾ em seus experimentos de misturas nemático-colestérico com o nemático EBBA (N-p-butoxibenzilideno-p-n-butylanilina) e também com EBBA. A helicidade induzida nos nemáticos, varia de valor com a composição da molécula. Nas Figuras 4.7, 4.9 e 4.11, para um ajuste adequado à equação (2.16), λ_N^{-1} , é o inverso do passo induzido no nemático EBBA, para o qual encontramos os valores de 17,0, 7,0 e 0,12 ($N\ m^{-1}$), para misturas de EBBA com CC, CP e CN respectivamente. Kozawaguchi & Wada⁽¹⁰⁾ obtiveram a mesma ordem de valores (12,5 e 6,0) para CC e CP com

EBBA. Pensamos que a helicidade induzida no nemático, deve-se às interações orientacionais intermoleculares do nemático e do colestérico. As discrepâncias entre nossos valores e aqueles de Kozawaguchi & Wada⁽¹⁰⁾, podem ser atribuídas às seguintes razões:

(1) λ_N^{-1} foi calculado numa temperatura menor que 55°C (por Kozawaguchi & Wada⁽¹⁰⁾). (2) As medidas por eles feitas, do passo da hélice, abrangeram uma grande região de comprimentos de onda. (3) Deve-se considerar a variação do grau de pureza das substâncias utilizadas nos experimentos, de nossa parte e por parte de Kozawaguchi & Wada⁽¹⁰⁾. Além disso, a possível variação das constantes elásticas com a temperatura, está intimamente relacionada à primeira razão. Outrossim, nossas medidas de comprimento de onda, limitaram-se à região visível do espectro. Por outro lado, como a helicidade induzida varia de acordo com o tipo de molécula do colestérico, é de difícil explicação as interações orientacionais intermoleculares, devido a ausência de uma teoria apropriada que leve em conta estas interações moleculares. Para uma apurada comparação com a Teoria do Contínuo, deve-se considerar a variação das constantes elásticas dos constituintes, com a temperatura. Para tal fim, assumimos a razão, entre as constantes elásticas. Atualmente, medidas das constantes elásticas dos colestéricos e das misturas, estão ainda mal estudadas. A avaliação numérica exata da helicidade induzida, espera por futuras e apuradas teorias moleculares, assim como as medidas das constantes elásticas dos colestéricos.

Portanto, a helicidade positiva induzida nos nemáticos, é assumida, antes, como resultado das interações orientacionais intermoleculares do nemático e do colestérico, do que pelas propriedades latentes dos nemáticos. Esta propriedade pode ser expli

cada qualitativamente a partir do seguinte modelo, como foi proposto por Leder⁽²⁴⁾. Geralmente uma molécula de colestérico tem um sistema esteróide definindo o plano molecular central. A cadeia lateral faz um ângulo de cerca de 10° com o eixo do sistema esteróide, o qual, possui helicidade negativa. O aumento da cadeia lateral, faz decrescer o sentido à direita, na proporção do comprimento da cadeia lateral. Leder mostrou uma fórmula empírica para $\lambda_0^{-1} \text{ (N m)}^{-1}$ como $\lambda_0^{-1} = 7,5d - 15,6$ onde $d(\text{Å})$ é o comprimento da cadeia lateral. Os compostos colestéricos com $d < 2,08 \text{ Å}$ têm helicidade negativa, enquanto que aqueles com $d > 2,08 \text{ Å}$ têm helicidade positiva. O valor de $\lambda_0^{-1} = 15,6 \text{ N m}^{-1}$ para $d = 0$ corresponde ao poder de torção helicoidal do próprio sistema esteróide.

Quando as moléculas de um nemático são adicionadas, elas tendem a se alinhar paralelas ao sistema esteróide em cada plano e também entre cada camada adjacente, como mostra a Figura 4.12. Portanto, a helicidade negativa do sistema esteróide, é parcialmente diminuído pelos efeitos do alinhamento paralelo das moléculas nemáticas, supondo-se que a interação intermolecular nemático-nemático, é mais forte do que a interação esteróide-esteróide.

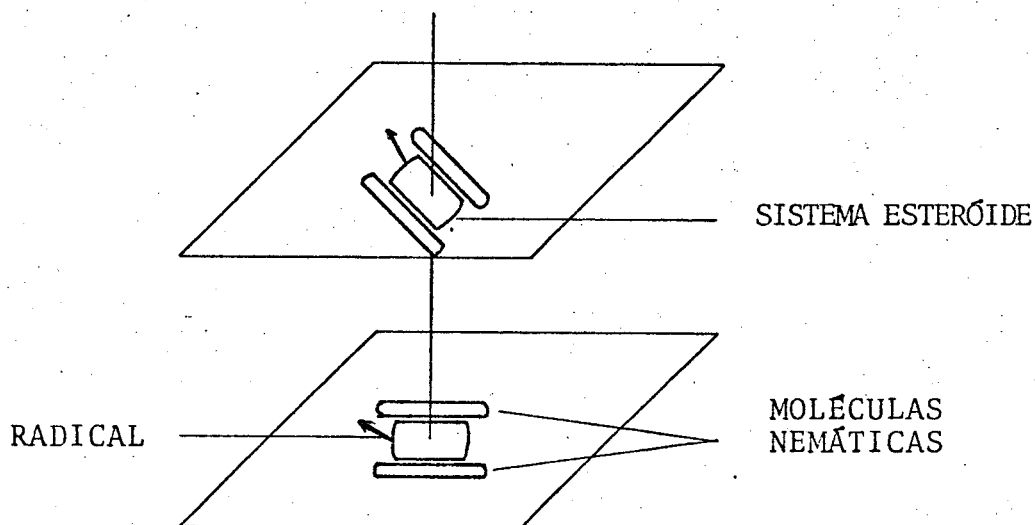


Figura 4.12 - Modelo do mútuo arranjo entre as moléculas do nemático e as do colestérico, nas camadas.

Em outras palavras: as moléculas nemáticas atuam macroscopicamente como se tivessem helicidade positiva, com relação ao poder de torção helicoidal da mistura. Assim, podemos justificar quantitativamente, a helicidade positiva nos nemáticos, quando dissolvidos em colestéricos.

Em conclusão, observamos que a variação do passo com a concentração, concorda quantitativamente com as previsões da Teoria do Contínuo das misturas binárias de colestéricos e nemáticos.

C A P Í T U L O V

CONCLUSÃO

No capítulo II, foi apresentada a Teoria do Contínuo, enfocando-se o estudo do comportamento do passo da hélice, para várias concentrações de mistura binárias de colestéricos e misturas nemático-colestéricos. Com as equações (2.11) e (2.16), traçou-se as curvas teóricas. Há uma concordância satisfatória entre as curvas teóricas e os resultados experimentais, embora não se tenha medido as constantes elásticas e sim, assumido que $A = 1$, na mistura de CC e CN. Uma confirmação mais aproximada entre a teoria e a prática, nos estudos ora realizados, tornar-se-ia mais evidente talvez, medindo-se as constantes elásticas e sua variação com a temperatura. Portanto, para discussões mais apuradas da Teoria do Contínuo, ainda em termos de comparação entre a teoria e a prática, fazem-se necessários melhores determinações experimentais das constantes elásticas. Entretanto, podemos concluir que o comprimento do passo da hélice com a concentração, nas misturas do tipo colestérico-colestérico e nemático-colestérico, pode ser explicado pela Teoria do Contínuo, conforme pode-se ver através dos gráficos de λ_0^{-1} versus concentração da mistura. A ocorrência dos desvios, nas misturas binárias de colestéricos, não afeta significativamente o mérito desta teoria. Os desvios mencionados, são devidos a um comportamento de pré-transição à fase esmética, pois próximo a essa transição, deve-se levar em conta, as interações intermoleculares, as quais, não estão previstas

na Teoria do Contínuo.

As misturas opticamente ativas, proporcionam reflexões da luz na região visível do espectro, para os intervalos da temperatura desejados. Estes últimos podem ser obtidos com convenientes componentes e nas concentrações apropriadas da mistura. O alcance destes intervalos de temperatura e a variação do passo nos mesmos, permite mapeamentos térmicos, medidas de pressão, determinação de gases etc.

No capítulo IV, procurou-se explicar macroscopicamente as misturas nemático-colestéricos, pelo fato de o segundo induzir no primeiro, helicidade positiva. Posteriormente, referiu-se a tal fenômeno, como devido ao alinhamento paralelo das moléculas dos nemáticos com o sistema esteróide. Pochan e Hinman⁽²⁸⁾ propuseram uma teoria baseada na associação molecular, para explicar a variação molecular, para explicar a variação do passo da hélice, em misturas nemático-colestérico. Concluindo-se, podemos considerar a helicidade positiva induzida no nemático, como uma decorrência das interações entre as moléculas do nemático e as do colestérico.

R E F E R Ê N C I A S

- (1) REINITZER, F. Ann. Physik, 27:213, 1908.
- (2) LEHMANN, O. Ber., 41:3774, 1908.
- (3) DE GENNES, P. The Physics of Liquid Crystals. Oxford, Clarendon Press, 1974.
- (4) PRIESTLEY, E.B. & WOJTOWICRY. Introduction to the science and technology of liquid crystals. RCA Rev. 35:79-93, Mar. 1974.
- (5) BROWN, G.H.; DOANE, J.W. & NEFF, V.D. A Review of the Structure and Physical Properties of Liquid Crystals. Cleveland, CRC Press, 1971.
- (6) FREIDEL, G. Ann. Phys., 18:273, 1922
- (7) SACKMANN, H. & DEMUS, D. Mol. Cryst., 2:81, 1966
- (8) _____. Fortsche Chem. Forsch., 12:394, 1969
- (9) TAYLOR, T.R.; FERGASON, J. & ARORA, S.L. Phys. Rev. Lett., 24:359, 1970.
Phys. Rev. Lett., 25:722, 1970
- (10) FERGASON, J. Sci. Amer., 211:77, 1964.
Mol. Cryst., 1:309, 1966
- (11) KOZAWAGUCHI, H. & WADA, M. Helical twisting power in cholesteric liquid crystal mixtures I, II. J. Appl. Phys., 14(5): 651-60, 1975
- (12) MAIER, E. & SAUPE, A. Z. Naturforschg., 14a:882, 1959.
15a:287, 1960
- (13) WOJTOWICY, P.J. Introduction to the molecular theory of nematic liquid crystals. RCA Rev., 35:105, 1974

- (14) ZOCHER, H. The effect of a magnetic field on the nematic state. Trans. Faraday, Soc., 29:945, 1933.
- (15) OSEEN, C.W. The theory of liquid crystals. Trans. Faraday Soc., 29:883, 1933
- (16) FRANK, F.C. On the theory of liquid crystals. Faraday Soc. Di., 25:19, 1958.
- (17) SHENG, P. Introduction to the elastic continuum theory of liquid crystals. RCA Rev., 35:408, 1974.
- (18) CLADIS, P. E. & KLEMAN, M. Mol. Cryst. & Liq. Cryst., 16:1, 1972.
- (19) FRIEDEL, C. CR Acad. Sci., 176:475, 1923.
- (20) STEGEMEYER, H. & FINKELMANN, H. Chem. Phys. Lett., 23:227, 1973.
- (21) MAIER, J.W. & SAUPE, A. Z. Naturforsch., 13a:564, 1958.
- (22) POCHAN, J.M. & HINMAN, D.D. J. Phys. Chem., 78:1206, 1974.
- (23) PINDAK, R.S.; HUANG, C.C. & HO, J.T. Solid State Commun., 14:821, 1974.
- (24) BAESSLER, H. & LAHES, M.M. J. Chem. Phys., 52:631, 1970.
- (25) LEDER, L.B. J. Chem. Phys., 55:2649, 1971.
- (26) McMILLAN, W.L. Phys. Rev. A., 6(3):936, 1972.
- (27) FERGASON, J. et al. Liquid Crystals. Priceeding of the Second Kent Conference. New York, Gordon and Breach, 1966. pp. 105.
- (28) ALBEN, R. Mol. Cryst. & Liq. Cryst., 20:231, 1973.