

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

EFEITOS DE SUPERFÍCIE E CAMPO MAGNÉTICO EM CRISTAL
LÍQUIDO LIOTRÓPICO NEMÁTICO TIPO II.

Wagner de Rossi

Dissertação de mestrado apresentada
ao Instituto de Física da Universi-
dade de São Paulo.

Orientadora:

Lia Queiroz do Amaral

SÃO PAULO

1982

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-IFUSP



305M810T1235

EFEITOS DE SUPERFÍCIE E CAMPO MAGNÉTICO EM CRISTAL
LÍQUIDO LIOTRÓPICO NEMÁTICO TIPO II.

Wagner de Rossi

Dissertação de mestrado apresentada
ao Instituto de Física da Universi-
dade de São Paulo.

Orientadora:

Lia Queiroz do Amaral

24.082



SÃO PAULO

1982

ÍNDICE

Pag.

CAPÍTULO I	- INTRODUÇÃO	1
	I.1 Cristais Líquidos Termotrópicos	2
	I.2 Cristais Líquidos Liotrópicos convencionais ...	6
	I.3 Cristais Líquidos Liotrópicos Nemáticos	12
	I.4 Teoria Elástica Contínua dos Cristais Líquidos.	16
	I.5 Transição de Freedericksz	22
	I.6 Objetivos do Trabalho	26
CAPÍTULO II	- TEORIA DAS TÉCNICAS UTILIZADAS	30
	II.1 Difração de Raios-X	30
	II.1.1 Histórico	30
	II.1.2 Espalhamento de Raios-X pela matéria ,.....	31
	II.1.3 Espalhamento por um Átomo	32
	II.1.4 Espalhamento Por Um Conjunto de Átomos	34
	II.1.5 Lei de Bragg	35
	II.1.6 Difração de Raios-X Por Um Cristal ,.....	36
	II.1.7 Determinação de Estruturas	42
	II.1.8 Redes Unidimensionais e Bidimensionais	44
	II.1.9 Função de Interferência	45
	II.1.10 Difração Por Um Objeto Homogêneo e limitado	45
	II.2 Microscopia Ótica	48
	II.2.1 Axialidade de Meios Anisotrópicos	48
	II.2.2 Microscopia Ótica de Cristais Líquidos	52
CAPÍTULO III	- PARTE EXPERIMENTAL	55
	III.1 Microscopia Ótica	55
	III.2 Difração de Raios-X	58
	III.2.1 Difratômetro de Raios-X em Baixo ângulo ...	58
	III.2.2 Difração de Raios-X em Alto ângulo	63

	Pag.
III.3 Mesofase Em Estudo	63
III.4 Porta Amostras	67
III.5 Sistema de Aplicação do Campo Magnético	69
III.6 Medidas Efetuadas e Tratamento de Dados	72
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
IV.1 Confirmação do Tipo II e da Dependência Com o Porta Amostras	76
IV.2 Capilar de Diâmetro Variável	82
IV.3 Espessura X Orientação Residual	93
IV.4 Campo Presente	97
IV.5 Orientação Fora do Equador	104
IV.6 Alto Ângulo	110
IV.7 Observações Óticas	112
IV.8 Tempo de Orientação	122
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES	125
Bibliografia -	128

RESUMO

O sistema quaternário decanoato de potássio/ água/ decanol/ KCl (composição porcentual em peso 35/ 51/ 9/ 5) foi estudada à temperatura ambiente, quando forma uma liomesofase nemática tipo II (anisotropia diamagnética negativa). Este estudo foi feito principalmente com técnica de difração de raios-X em baixo ângulo, e de maneira mais complementar com a técnica de Laue e de microscopia ótica de luz polarizada. Medidas com a amostra orientada por um campo magnético confirmam o modelo de micelas planas do tipo disco proposto anteriormente para outra liomesofase tipo II. Foi confirmada também a dependência da figura de difração com a espessura da amostra: capilares grossos (~2,0mm) apresentam uma banda interna B.I. na região de 100Å, enquanto em capilares finos (~0,7mm) surge uma banda B.E. na região de 36Å.

O estudo em capilares em forma de funil mostrou que o aparecimento de B.E. ocorre numa espessura bem determinada e que varia com o tipo de vidro; a textura da amostra entretanto não é alterada nessa região. Os resultados confirmam a hipótese da distribuição inhomogênea das micelas na água, com a formação de agregados micelares, devido à interação com a superfície do porta amostra. Verificou-se também o efeito do campo magnético na intensificação da formação desses agregados. O uso da teoria elástica contínua para a transição de Freedericksz nesta mesofase, permitiu a obtenção da constante elástica $K = 10^{-7}$ a 10^{-8} dinas. Os tempos de orientação e de desorientação magnética variam qualitativamente de acordo com a teoria elástica contínua, mas os valores absolutos levam a viscosidades muito mais altas que as esperadas na realidade. As observações óticas confirmam o caráter nemático e a axialidade positiva, mas indicam uma pequena biaxialidade desta mesofase.

ABSTRACT

The quaternary system K decanoate/ water/ decanol/ KCl (weight composition 35/ 51/ 9/ 5) has been studied at room temperature, when a type II nematic lyomesophase (negative diamagnetic anisotropy) is formed. Small angle X-ray diffraction and polarized optical microscopy have been employed.

Results with a magnetically oriented sample confirm the model of planar micelles previously proposed for another type II lyomesophase. The dependence of the diffraction pattern with sample thickness has also been confirmed: thick capillaries (~2.0mm) present an inner band IB around 100 Å while in thinner capillaries (~0,7mm) an outer band OB appears at 36 Å.

Studies employing a capillary in the form of funnel show that OB appears in a defined thickness, which varies with the type of glass; the sample texture however does not change at this region. Results confirm the hypothesis of inhomogeneous distribution of the micelles in the water, with the formation of aggregates of micelles due to the interaction with the container walls. It has been verified that the presence of a magnetic field intensifies the formation of such aggregates.

The application of elastic continuum theory (ECT) to the Freedericksz transition in this mesophase allowed the determination of the elastic constant $K = 10^{-7}$ to 10^{-8} dynes. Relaxation times vary qualitatively in agreement with ECT, but the absolute values lead to viscosities much higher than those expected. Optical observations confirm the nematic character and the positive axiality, but indicate also a weak biaxiality of this lyomesophase.

AGRADECIMENTOS

Deixo aqui expresso os meus mais sinceros agradecimentos à Profa. Dra. Lia Queiroz do Amaral pela objetiva e competente orientação na elaboração deste trabalho, bem como pela sua amizade, paciência e incentivo nos momentos mais difíceis.

À Profa. Dra. Cecilia A. Pimentel, que me aceitou no grupo de Cristalografia do IFUSP, e me ensinou as técnicas de difração de raios-X.

Ao Prof. Jose A. Vanin, do grupo de RMN do IQUSP, pela preparação das amostras, pelo uso do microscópio e pelas valiosas discussões.

Ao Prof. Abio V. A. Pinto, pelo auxílio na construção do sistema do eletroímã.

Ao Prof. Dr. Antonio Figueiredo Neto, pelos prestimos junto ao difratômetro de raios-X, fundamentais para a obtenção de dados.

Ao físico Roberto Gerigk pela fabricação de capilares com diâmetro variável.

Ao colega Haruhiko Murakawa, pelo auxílio constante no laboratório e pela feitura das fotografias de raios-X.

Em geral, a todos os colegas do grupo de Cristalografia do IFUSP, que direta ou indiretamente contribuíram para este trabalho.

Ao Sr. Geraldo, fotógrafo do IFUSP, pela ampliação das fotografias de microscopia ótica.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida durante este trabalho.

À Prof. Dra. Mabel, do laboratório de Ótica do

Instituto de Geociências da USP, pelas informações prestadas e pela permissão do uso do microscópio de polarização.

Ao Prof. Dr. Eduardo M. A. Peixoto do IQUSP por permitir o uso do microdensitômetro.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

Muitos cristais ao passar do estado sólido para o líquido apresentam mais que uma simples transição, exibindo fases intermediárias conhecidas como "mesofases" (PR-75).

Existem basicamente dois tipos de mesofases. Um tipo apresenta grande desordem orientacional, mas mantém uma rede cristalina tridimensional: são os chamados "cristais plásticos" (PR-75). Outro tipo apresenta fluidez, portanto sem rede cristalina, porém exibe considerável ordem rotacional: são os chamados "cristais líquidos".

Os cristais plásticos, por apresentarem geralmente moléculas quase esféricas, necessitam pouca energia para perder a ordem orientacional, mas a característica cristalina é mantida pela ordem posicional. Certos tipos de moléculas orgânicas e o hidrogênio sólido são exemplos de tais mesofases. Eles possuem a propriedade de serem facilmente deformados por "stress", e é desta sua característica de plasticidade que deriva seu nome (PR-75).

Os cristais líquidos são conhecidos a quase um século, mas somente nas últimas décadas tem havido esforços de pesquisa no campo, e só recentemente foi compreendida a sua importância, com a aplicação tecnológica de suas propriedades óticas, elétricas, eletro-óticas, e térmicas, principalmente depois dos trabalhos de Ferguson e Hellmeir (PR-75). Seu estudo envolve muitas disciplinas científicas diferentes, como a química, ótica e mecânica de meios anisotrópicos, física estatística, e cristalografia. (GE-74) (CN-77).

As primeiras observações do comportamento mesomórfico da matéria foram feitas por Reinitzer e Lehmann (CN-77) no final do século passado, e um levantamento histórico sobre os primeiros trabalhos com cristais líquidos foi feito por Keller em 1973 (KE-73).

As transições de fase entre os estados intermediários da matéria, que dependem da geometria molecular do sistema, podem ser mais naturalmente efetuadas pela mudança de temperatura ou pela influência de solventes, e são ditos possuírem mesomorfismo "termotrópico" ou "liotrópico" respectivamente.

Os cristais líquidos termotrópicos, por possuírem grande aplicabilidade tecnológica, como por exemplo em sensores de pressão e temperatura e em mostradores digitais, foram exaustivamente estudados e sua estrutura e propriedades são relativamente bem conhecidas. Já os cristais líquidos liotrópicos são de grande interesse biológico, e parecem ocorrer abundantemente na natureza, particularmente em sistemas vivos, mas não são tão bem conhecidos. (BR-72), (DE-77).

I.1 - CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS

As mesofases termotrópicas são usualmente formadas de substâncias orgânicas que possuem moléculas de geometria altamente anisotrópica, com forma geralmente alongada, de comprimentos típicos da ordem de 20 Å a 30 Å (AZ-80).

De acordo com a ordem molecular, Friedel em 1922 classificou as mesofases em tres classes principais:

os nemáticos, os colestéricos, e os esméticos.

Uma fase nemática está esquematicamente representada na figura 11a. Ela possui uma ordem orientacional a longo alcance na direção do eixo longo das moléculas, que tendem a se alinhar umas paralelas às outras. Esta direção é representada por um vetor unitário \vec{n} que é chamado de diretor da fase.

Não existe ordem a longo alcance na posição do centro de massa das moléculas, que guardam entre si uma correlação similar àquela existente em um líquido convencional, e portanto, os nemáticos fluem como líquidos (GE-74), mas mantém o paralelismo das moléculas.

A direção preferencial de ordem geralmente varia de ponto a ponto de uma maneira contínua, mas em amostras homogeneamente alinhadas, onde parece haver uma completa simetria rotacional ao redor do eixo das moléculas, os sistemas são óticamente uniaxiais de alta birrefringência, com o eixo ótico na direção do diretor \vec{n} da fase.

Uma direção bem definida de \vec{n} pode ser obtida pela aplicação de campos elétricos (AZ-80), magnéticos (GE-74), ou ainda por efeitos de orientação induzidos pelas paredes dos porta amostras (UC-80).

A falta de ordem do centro de gravidade das moléculas faz com que não haja pico de Bragg em uma figura de difração de raios-X de uma fase nemática desalinhada, sendo difícil distingui-la de uma fase líquida (AZ-80). Porém, alguns nemáticos mostram anéis de difração relativamente finos e intensos (AZ-80) (VR-70), o que levou Stewart a supor a formação de grupos de moléculas com seus centros arranjados em camadas dentro de cada grupo, os quais foram chamados de grupos "cybotáticos" (AZ-80).

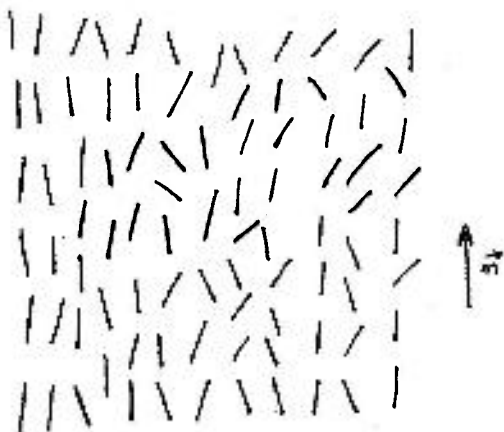


fig.1a. ordem nemática

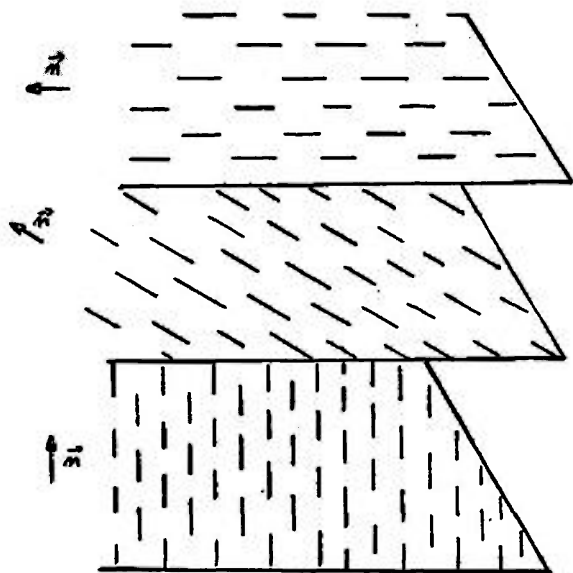


fig.1b. ordem colestérica

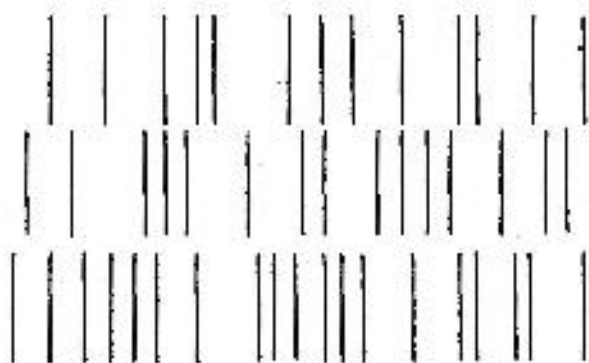


fig.1c.
ordem esmética

Na figura 11b vemos uma representação esquemática da ordem molecular em uma mesofase colestérica. Localmente o diretor tem uma orientação preferencial, com o centro de gravidade das moléculas não guardando uma ordem a longo alcance, sendo portanto muito semelhante a um material nemático. Contudo, \vec{n} varia no espaço assumindo uma conformação helicoidal, com um passo típico da ordem de 3.000 Å, o que resulta em espalhamento de Bragg de feixes de luz (GE-74).

Mesofases colestéricas podem ser obtidas a partir de substâncias óticamente ativas. Substâncias óticamente inativas ou misturas racemicas resultam em uma mesofase colestérica de passo infinito, isto é, um nemático.

A adição de uma substância colestérica a uma nemática, mesmo em quantidades pequenas, também resulta em uma conformação helicoidal do diretor (FR-22).

Os primeiros materiais em que se observou esta estrutura foram os esterés de colesterol, dando assim historicamente origem a seu nome.

Em uma mesofase esmética existe um certo grau de ordem translacional do centro de gravidade das moléculas, o que resulta em uma estrutura de camadas, com um espaçamento bem definido entre elas. Sua espessura é da ordem do comprimento das moléculas, quando estas estão alinhadas perpendicularmente ao plano das camadas.

As camadas de um esmético estão fracamente ligadas entre si, o que possibilita um deslocamento relativamente fácil de umas sobre as outras, e que conseqüentemente dá a esta mesofase uma característica fluida.

A difração de raios-X se mostra útil na medida do

espaçamento entre camadas, visto que há um alto grau de ordem entre elas. As primeiras evidências da existência destas camadas usando esta técnica foram obtidas por E. Friedel (GE-74).

Dentro de cada camada as moléculas podem estar arranjadas de várias maneiras, dando origem a diferentes tipos de mesofases esméticas.

A figura 11c mostra um esmético onde as moléculas estão alinhadas com seu eixo perpendicular à superfície da camada e sem ordem translacional do centro de gravidade. Em outros arranjos as moléculas podem adquirir outra orientação mas sem possuir ainda ordem translacional. Nestes tipos de mesofases, portanto, cada camada é um líquido bidimensional (GE-74).

Outros arranjos apresentam uma periodicidade dos centros moleculares dentro de cada camada, característico de um sólido bidimensional. Estas mesofases conseqüentemente apresentam uma menor fluidez.

1.2 - CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS CONVENCIONAIS

Assim como os cristais líquidos termotrópicos, os liotrópicos são fases fluidas que possuem considerável ordem "molecular". São obtidos a partir da combinação de dois ou mais componentes, e mudanças de fase ou até mesmo a destruição do estado cristalino podem ocorrer com pequenas variações na composição.

São misturas de compostos anfifílicos e um solvente polar, mais frequentemente a água. Algumas misturas ternárias, compostas de lipídeo, água e álcool, ou outro lipídeo, também podem formar mesofases liotrópicas.

Os compostos anfifílicos são uma família de subs

tâncias nas quais existe, no interior de uma mesma molécula, duas regiões de solubilidade bastante diferentes, e suficientemente alongadas para se comportarem de maneira independente. Estas regiões são geralmente formadas por um grupo hidrofílico, altamente solúvel em água ou outro solvente polar, e por um grupo lipofílico, insolúvel em água mas altamente solúvel em hidrocarbonetos ou solventes não polares.

O comportamento de uma molécula anfifílica, quanto à solubilidade, depende das tendências hidrofílica e lipofílica dos diferentes grupos, mas somente aqueles em que estas tendências são fortes, mas aproximadamente balanceadas, podem formar estados líquidos cristalinos (PR-75). Exemplos de substâncias com estas características são os sabões, sais alcalinos de ácidos graxos, detergentes e certas moléculas complexas encontradas em seres vivos tais como fosfolipídeos, glicerolipídeos, etc.

Na presença de água, e a partir de uma certa concentração, chamada concentração micelar crítica, torna-se termodinamicamente favorável (PR-75) a aglutinação das moléculas anfifílicas formando agregados, os quais variam em forma e arranjo estrutural com a mudança na concentração.

A figura 12 mostra um diagrama de fases de um sistema binário palmitato de potássio água.

Embora o diagrama dependa da natureza do anfifílico, todos os sistemas binários apresentam um diagrama de fases bem semelhante, de modo que as considerações podem ser gerais.

Para temperaturas altas, acima de T_i encontra-se uma solução isotrópica, composta de agregados de anfifílico, chamados de micelas, em forma esférica ou cilíndrica, com as ca-

tâncias nas quais existe, no interior de uma mesma molécula, duas regiões de solubilidade bastante diferentes, e suficientemente alongadas para se comportarem de maneira independente. Estas regiões são geralmente formadas por um grupo hidrofílico, altamente solúvel em água ou outro solvente polar, e por um grupo lipofílico, insolúvel em água mas altamente solúvel em hidrocarbonetos ou solventes não polares.

O comportamento de uma molécula anfifílica, quanto à solubilidade, depende das tendências hidrofílica e lipofílica dos diferentes grupos, mas somente aqueles em que estas tendências são fortes, mas aproximadamente balanceadas, podem formar estados líquidos cristalinos (PR-75). Exemplos de substâncias com estas características são os sabões, sais alcalinos de ácidos graxos, detergentes e certas moléculas complexas encontradas em seres vivos tais como fosfolipídeos, glicerolipídeos, etc.

Na presença de água, e a partir de uma certa concentração, chamada concentração micelar crítica, torna-se termodinamicamente favorável (PR-75) a aglutinação das moléculas anfifílicas formando agregados, os quais variam em forma e arranjo estrutural com a mudança na concentração.

A figura 12 mostra um diagrama de fases de um sistema binário palmitato de potássio água.

Embora o diagrama dependa da natureza do anfifílico, todos os sistemas binários apresentam um diagrama de fases bem semelhante, de modo que as considerações podem ser gerais.

Para temperaturas altas, acima de T_i encontra-se uma solução isotrópica, composta de agregados de anfifílica, chamados de micelas, em forma esférica ou cilíndrica, com as ca-

deias carbônicas em seu interior. A parte polar das moléculasse encontra na periferia das micelas protegendo a parte lipofílica do contato com a água.

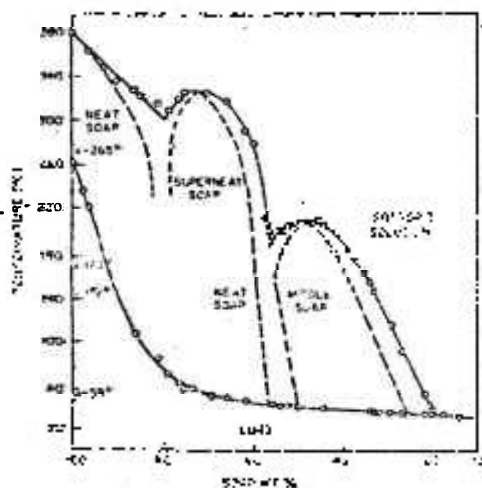


fig.1.2.

diagrama de fases do sistema binário palmitato de potássio-água.

Na região de temperaturas baixas, abaixo da curva T_c , são formadas duas fases chamadas gel e coagel, onde a estrutura é intermediária entre aquela de um estado líquido cristalino, e aquela de um cristal (BR-79) estando as cadeias carbônicas em configuração estendida e apresentando um certo grau de ordem.

Entre as curvas T_c e T_i encontra-se a região de estabilidade das fases líquido cristalinas do sistema binário. Nela são mais comumente encontradas as fases "nítida" e "mediana".

A fase nítida ou lamelar é formada por bicamadas de anfifílico, separadas entre si por camadas de água, onde os grupos polares ficam na superfície da micela, e as cadeias carbônicas em seu interior.

A fase mediana, assim denominada por se encontrar em regiões de concentração mediana, é formada por agregados cilíndricos de comprimento indefinido, dispostos em um arranjo he

xagonal, distribuídos no meio aquoso.

A figura 13 mostra uma representação esquemática destas duas mesofases.

Difração de raios-X em baixo ângulo, das fases mostra raias finas com espaçamento de Bragg $1 : 1/2 : 1/3 : 1/4$, indicando que as bicamadas são paralelas com um espaçamento regular entre elas (LU-60).

As fases medianas mostram raias finas em baixo ângulo com espaçamentos de Bragg $1 : 1/\sqrt{3} : 1/\sqrt{4} : 1/\sqrt{7}$.

Na região de altos ângulos, a difração de raios X mostra as bandas características da água e das cadeias parafínicas em estado desordenado (LU-60).

As texturas de mesofases lamelares observadas entre polarizadores cruzados são características de mesofases esmétricas (RO-54). São sistemas uniaxiais e, na grande maioria opticamente positivos.

A fase mediana exhibe uma textura geométrica particular (RO-54). Possui uma forte birrefringência, é um sistema uniaxial, e opticamente negativo (GI-67).

Mesofases com outras estruturas também são encontradas em um sistema binário. Assim, existem as fases cúbicas, hexagonal complexa, fase mediana deformada, retangular, etc (LU-60).

Para concentrações altas de anfifílico podem ser formadas as chamadas fases reversas. São encontradas para cada uma das fases normais acima, mas neste caso, as estruturas são formadas de modo aos grupos lipofílicos ficarem localizados externamente, com a água no interior da estrutura, sendo envolvida pelas cabeças polares (fig 14).

Mesofases liotrópicas ternárias são obtidas ge-

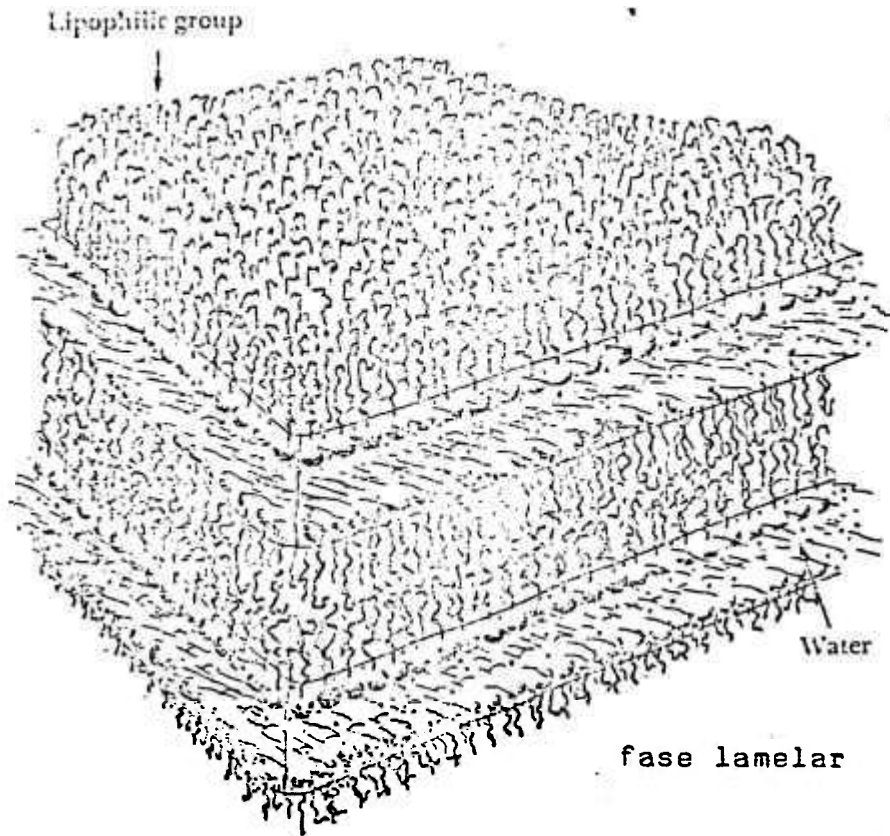


fig.I.3.a

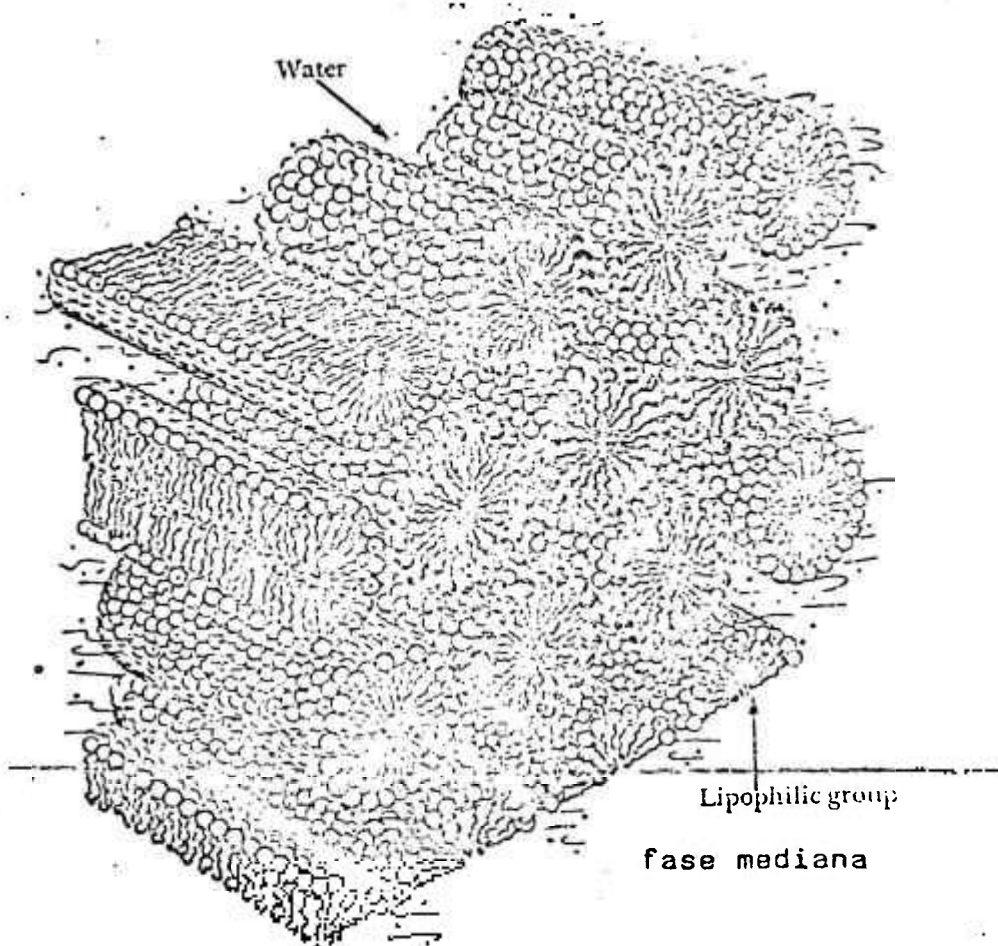


fig.I.3.b

ralmente a partir da adição de um álcool ou outro lipídeo em uma mesofase binária (EK-75). Nelas também são encontradas as fases cúbicas e hexagonais, fases líquidas isotrópicas normais e reversas, que inclusive podem coexistir em uma região do diagrama de fases. A fase gel também é comum em sistemas ternários. Fases lamelares normais e reversas também são vistas, bem como lamelares onduladas e lamelares formadas de monocamadas de anfifílico (EK-75).

Os alcoóis de cadeia longa e os lipídeos possuem uma baixa solubilidade na água e supõe-se que nos sistemas ternários estas moléculas fiquem localizadas em meio às moléculas do anfifílico principal. Isto acarreta um aumento na espessura da lamela, para o caso das fases lamelares, e um aumento no raio dos cilindros, para o caso das fases medianas (EK-75).

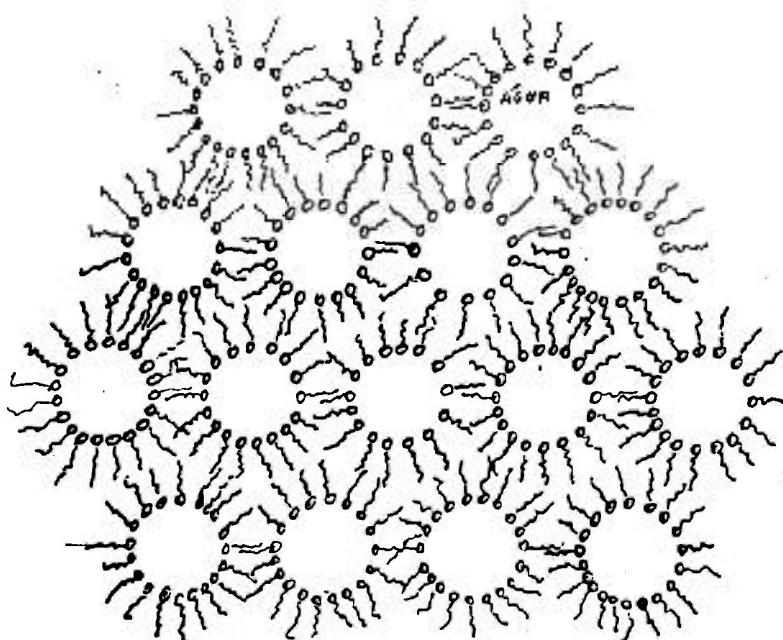


Fig. I.4
fase hexagonal
reversa.

I. 3 - CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS NEMÁTICOS

As mesofases liotrópicas descritas no item anterior, e chamadas de convencionais, não se alinham espontaneamente na presença de um campo magnético. Em 1967, contudo, Lawson e Flauff (LA-67) descreveram um sistema quaternário de decilsulfato de sódio/ decanol/ água/ sulfato de sódio que apresentava a propriedade de se orientar sob a ação de um campo magnético, ainda que em um tempo relativamente longo em comparação com os cristais líquidos termotrópicos nemáticos.

Estas novas mesofases se mostraram bastante úteis no estudo de RMN para serem usadas como matrizes de orientação de moléculas dissolvidas (BL-69). Anteriormente só as mesofases termotrópicas eram usadas com este propósito (SA-63), e porque estas eram mesofases nemáticas, passou-se a usar o termo nemático para designar também as novas fases liotrópicas. Sua textura microscópica também vai de encontro a esta classificação, pois apresenta textura "schlieren" (RA-78), característica dos termotrópicos nemáticos.

Fazendo-se uma comparação com os termotrópicos, várias são as vantagens oferecidas pelas matrizes de orientação liotrópicas. Assim, estas podem dissolver um maior número de substâncias, pois por possuírem regiões aquosas e hidrofóbicas, podem dissolver moléculas lipofílicas e hidrofílicas; os espectros de RMN podem ser obtidos em temperaturas menores, permitindo maior homogeneidade e estabilidade do campo magnético; existem também mesofases cuja orientação magnética é tal que o tubo de RMN pode ser continuamente girado, proporcionando uma maior homogeneidade do campo magnético.

Muitas liomesofases nemáticas podem ser obtidas através da variação de fatores químicos tais como a quantidade

e o pH da água, o contraíon o eletrólito, as cabeças polares, o comprimento da cadeia carbônica, ou ainda de impurezas adicionadas.

Através destas variações químicas, descobriu-se a existência de dois tipos de mesofases (RA-76), que se comportam de maneira diferente na presença de um campo magnético. Ambas são opticamente uniaxiais, com o eixo ótico coincidindo com o diretor da fase. Uma delas, porém, de sinal ótico negativo, perde a orientação quando submetida ao processo de "spining" dentro do tubo de RMN, e a outra, de sinal ótico positivo, não. Em ambos os casos o campo é dirigido perpendicularmente ao eixo do tubo, o qual gira em torno de si mesmo. A anisotropia na susceptibilidade diamagnética é tal que $\Delta\chi = (\chi_{//} - \chi_{\perp}) > 0$ para os que se desorientam sob "spining" e $\Delta\chi < 0$ para os que não se desorientam. Os primeiros foram designados como tipo I e os outros como tipo II (RA-76).

O sinal de $\Delta\chi$ reflete o fato do diretor se alinhar paralelamente ($\Delta\chi > 0$), ou perpendicularmente a \vec{H} ($\Delta\chi < 0$).

As estruturas determinadas por difração de raios X em amostras orientadas correspondem a micelas planas finitas para o tipo II (AM-78) (TA-78) (AM-79) (CH-79), com eixo de simetria normal ao plano da micela, e micelas cilíndricas finitas para o tipo I (CH-79) (FI-81) com eixo de simetria na direção do eixo dos cilindros, no caso de anfifílicos com anisotropia diamagnética determinada por cadeias carbônicas..

As fases tipo I e tipo II podem ser obtidas pela adição de água e de um álcool ou eletrólito nas mesofases convencionais lamelar L_2 , e hexagonal H_2 respectivamente (AC-80).

Na figura 15 vemos o modelo atualmente aceito para micelas de mesofases tipo II.

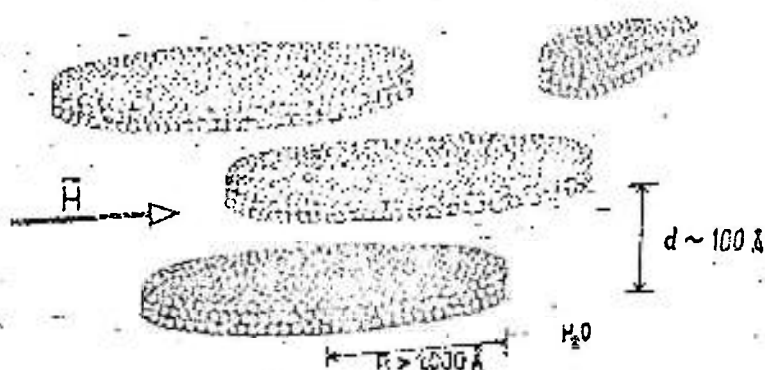


fig. I.5
representação
esquemática do
modelo de micelas
tipo disco

A partir dos resultados de difração de raios-X em baixo ângulo foi proposto ainda distribuição inhomogênea das micelas na água, com a formação de agregados lamelares para tipo II (AM-80) e hexagonais para tipo I (FI-81).

As liomesofases nemáticas tipo I e II também podem ser distinguidas quando transições para outras fases líquido cristalinas de estruturas conhecidas podem ser observadas (geralmente em microscópio de luz polarizada). Assim, Radley e Saupé (RA-78) observaram uma transição de fase nemática-lamelar para mesofases tipo II, através da variação da temperatura. Para este tipo, as micelas na forma de disco se juntam para formar bicamadas contínuas quando ocorre a transição para a fase lamelar, a qual é caracterizada pela existência de uma textura focal cônica. Esta transição parece, do ponto de vista ótico, ser de segunda ordem, o que vai de encontro ao modelo de que as micelas possuem uma estrutura de bicamadas. Também é observada uma textura pseudoisotrópica na fase nemática, indicando que as micelas estão alinhadas paralelamente ao plano do porta amostras.

Embora a grande maioria das mesofases tipo I e II tenham estruturas cilíndricas e em forma de disco respecti-

vamente, também existem fases tipo I com micelas tipo disco ($\Delta X > 0$), e fases tipo II com micelas cilíndricas ($\Delta X < 0$), e até mesmo fases líquido cristalinas com $\Delta X = 0$ (FO-81), dependendo da anisotropia diamagnética do anfifílico.

Uma transição para fase colésterica também é observada quando é adicionada uma substância opticamente ativa a uma liomesofase nemática (FO-81).

Estudos do perfil de ordem das cadeias carbônicas por RMN tem sido desenvolvidos por Reeves e colaboradores (AC-80').

Usando um sistema ternário de decilsulfato de sódio/ decanol/ água, Hendrix e Charvolin (HE-81) mostraram que quando a concentração do álcool é aumentada a curvatura da interface anfifílico-água diminui, fazendo com que uma fase hexagonal infinita se transforme em uma fase lamelar, com fases intermediárias inclusive nemáticas. Ao contrário, quando a concentração de água é aumentada, a curvatura da interface também aumenta, podendo uma fase lamelar, com diluição em água, passar para uma fase nemática constituída de esferóides prolatos e daí para outra fase nemática com esferóides oblatos ou discos. Assim, eles mostram que a água e o álcool tem uma influência muito grande na forma e tamanho dos agregados anfifílicos, podendo inclusive induzir a formação de mesofases nemáticas a partir de fases hexagonais e lamelares convencionais.

Além das transições de fase induzidas pela variação de composição da mesofase, ou pela adição de outras substâncias, mudanças na temperatura também provocam estas transições, de maneira reversível, chegando inclusive a exibir uma coexistência de fases (FI-81) (YU-80).

Isolani (IS-79) investigando tres amostras lio-

trópicas do tipo II através de espalhamento de luz, encontrou distâncias de repetição características de arranjos lamelares na zona do visível ($\sim 10\mu$). Charvolin, observa também esse tipo de difração dando uma interpretação deste espalhamento em termos de uma distribuição angular periódica de diretores, de acordo com a teoria elástica contínua.

I. 4 - TEORIA ELÁSTICA CONTÍNUA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Estudos estáticos de birrefringência, textura e alinhamento em campo magnético, sugerem que as propriedades do diretor de um nemático liotrópico sejam qualitativamente similares às dos nemáticos ordinários. (CH-80). Partindo daí, tem sido alegado (AM-82) poder-se usar a teoria elástica contínua desenvolvida para os nemáticos termotrópicos, para obter valores quantitativos de algumas grandezas macroscópicas características dos cristais liotrópicos, tais como a constante elástica e a anisotropia na susceptibilidade magnética.

Existem, entretanto, grandes diferenças entre os dois tipos de mesofases, principalmente em suas unidades constituintes; enquanto que nos termotrópicos elas são formadas de uma única molécula de forma alongada, com o diretor coincidindo com o seu eixo, nos liotrópicos nemáticos são formados de agregados moleculares que se arranjam, como visto, em forma de cilindros ou discos, onde os diretores coincidem com o eixo de simetria do agregado. A aplicabilidade da teoria elástica contínua às liomesofases nemáticas ainda não foi estabelecida.

Um outro problema ainda surge, se levarmos em conta o fato de que estamos propondo para os liotrópicos a formação de superestruturas micelares, ou seja, uma variação na concentração das micelas dentro da mesofase, o que vai frontal-

mente contra o princípio básico da teoria elástica contínua, que supõe um meio contínuo.

Mesmo assim, vamos aqui desenvolver esta teoria tal como ela foi feita para os nemáticos ordinários, e usa-la para nossas amostras, esperando obter-se pelo menos uma ordem de grandeza dos parâmetros procurados.

Como já visto, um nemático é um sistema uniaxial onde as moléculas, na média, estão alinhadas em torno de uma direção comum.

Quando uma força externa é aplicada sobre um nemático, contudo, o alinhamento do diretor \vec{n} pode variar de ponto a ponto dentro do cristal. Por "ponto", queremos dizer uma pequena região dentro da amostra, a qual contém um número de moléculas grande o suficiente de tal maneira que a ordem orientacional seja bem definida dentro da região, não perdendo assim o caráter de nemático.

Na descrição destes fenômenos de deformação é mais conveniente tratar o cristal como um meio contínuo com um conjunto de constantes elásticas, onde os detalhes da estrutura na escala molecular não são levados em conta.

A energia livre de um tal sistema é uma combinação de contribuições de energia livre das forças atuantes sobre ele. No estado de equilíbrio, os diretores estão alinhados, e a energia livre é mínima. Quando o sistema é perturbado, contudo, ocorre uma deformação neste alinhamento, e a energia livre é aumentada.

Tres exemplos típicos de deformação são vistos na figura I.6, onde consideramos que a variação na orientação de \vec{n} é pequena, e que ela só ocorre de maneira significativa para distâncias muito maiores que as dimensões moleculares.

A energia livre de um sistema perturbado é então:

$$f \text{ (distorcido)} = f_0 \text{ (equilíbrio)} + \Delta f$$

onde f é a densidade de energia livre do estado distorcido e f_0 a do estado de equilíbrio, Δf é positivo e é função de n_α e dn_α/dx_β (onde x é a variável espacial, e α, β são as componentes ao longo dos eixos do sistema de coordenadas Cartesiano). Como consideramos pequena a variação espacial do diretor, Δf pode ser expandido em série de potências em n_α e dn_α/dx_β , tomando-se somente o termo de menor ordem diferente de zero. Desprezando as contribuições de superfície para a distorção da densidade de energia livre e não fazendo distinção entre as duas extremidades da molécula, mostra-se (PR-75) que a densidade de energia livre para o sistema distorcido é:

$$(I.1) \quad F_D = 1/2 K_1 (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + 1/2 K_2 (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + K_3 (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2$$

onde os tres termos de F_D são os únicos linearmente independentes (PR-75).

A equação (I.1) é a fórmula fundamental da teoria contínua para os nemáticos. A deformação típica associada a cada uma das constantes K_1 , K_2 e K_3 é vista na figura I.6, e significam:

$$K_1 = \text{conformação com } \vec{\nabla} \cdot \vec{n} \neq 0$$

$$K_2 = \text{conformação com } \vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n} \neq 0$$

$$K_3 = \text{conformação com } \vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n} \neq 0$$

K_1 , K_2 , K_3 são respectivamente chamados de constantes elásticas de splay, twist e bend. Todos devem ser positivos, pois é possível construir estados que são puro splay, puro twist e puro bend, e assim um estado deformado poderia não corresponder a um estado de mínima energia livre, se algum K fosse negativo.

O uso da equação fundamental (I.1) para a so-

lução de problemas com condições de contorno específicas deve ser feito de tal maneira que a configuração do campo do diretor para o estado de equilíbrio seja aquela que minimize a energia livre do sistema.

Quando uma molécula que apresenta uma anisotropia diamagnética é posta na presença de um campo magnético forte \vec{H} , ela tende a se alinhar com a direção de χ de menor valor absoluto paralelo ao campo (AM-81). Contudo, a interação de uma única molécula com o campo é muito pequena, e não pode assim, ser alinhada por qualquer campo conhecido, pois o alinhamento seria destruído pela agitação térmica.

Numa amostra macroscópica, contudo, onde as moléculas somente podem se movimentar em conjunto, a energia de acoplamento com o campo é multiplicada pelo número de moléculas da amostra, que é muito grande ($N \approx 10^{22}$), e assim, esta energia ultrapassa a energia de agitação térmica, e a amostra alinha seu eixo ótico paralelo ou perpendicular a \vec{H} . Contudo, outras forças podem concorrer com \vec{H} para a orientação de \vec{n} , resultando assim em conformações curvas para o diretor.

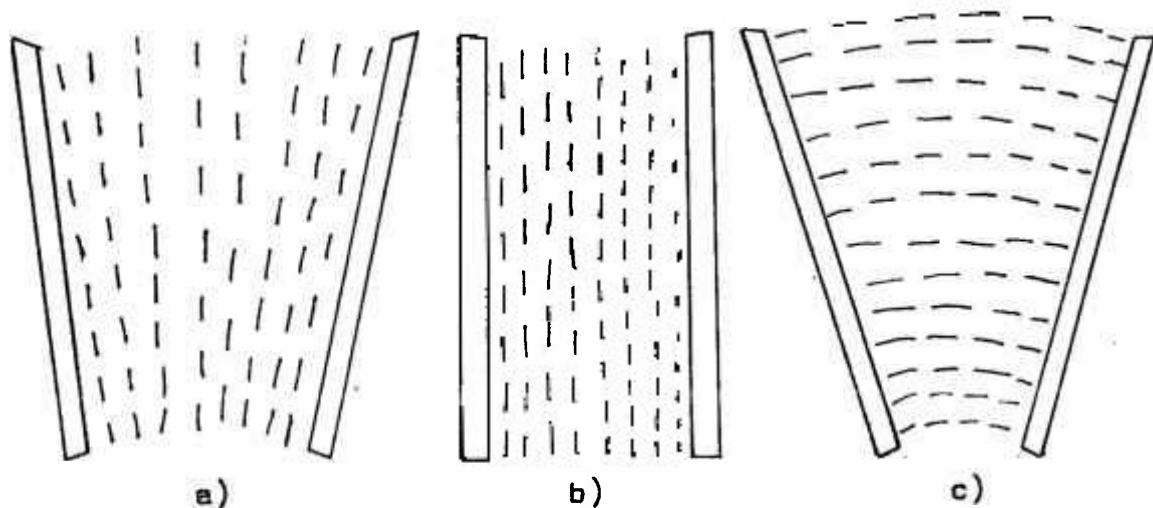


fig.I.6. Os tres principais tipos de deformação em um cristal líquido nemático: a) splay; b) twist c) bend.

A magnetização \vec{M} induzida por \vec{H} é:

$$\vec{M} = \chi_{\perp} \vec{H} + \Delta\chi (\vec{H} \cdot \vec{n}) \vec{n} \quad (I.2)$$

onde $\Delta\chi = (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})$, e χ_{\parallel} e χ_{\perp} são as susceptibilidades por unidade de volume paralela e perpendicular a \vec{n} respectivamente.

O trabalho feito pelo campo por unidade de volume é:

$$W = - \int_0^H \vec{M} \cdot d\vec{H} = - 1/2 \chi_{\perp} H^2 - 1/2 \Delta\chi (\vec{H} \cdot \vec{n})^2 \quad (I.3)$$

ele é negativo pois tende a alinhar as moléculas.

Omitindo o termo $1/2 \chi_{\perp} H^2$ que não depende da orientação de \vec{n} , a contribuição do campo magnético para a densidade de energia livre fica:

$$F_M = - 1/2 \Delta\chi (\vec{H} \cdot \vec{n})^2 \quad (I.4)$$

Assim, F_M é mínimo quando \vec{n} é paralelo a \vec{H} para $\Delta\chi > 0$, e quando \vec{n} é perpendicular a \vec{H} para $\Delta\chi < 0$.

Para um campo elétrico \vec{E} aplicado a um nemático, cálculos similares a estes levam a uma contribuição para a densidade de energia livre:

$$F_E = - \Delta\epsilon / 8\pi (\vec{E} \cdot \vec{n})^2 \quad (I.5)$$

onde $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ é a diferença entre as constantes dielétricas paralela e perpendicular a \vec{n} respectivamente.

A densidade de energia livre total para o sistema fica então:

$$F = F_d + F_M + F_E \quad (I.6)$$

isto é $F = 1/2 [K_1 (\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + K_2 (\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 + K_3 (\vec{n} \times \vec{\nabla} \times \vec{n})^2 - \Delta\chi (\vec{H} \cdot \vec{n})^2 - \Delta\epsilon / 4\pi (\vec{E} \cdot \vec{n})^2]$ (I.7)

A energia livre total da amostra fica:

$$F_T = \int F d^3r \quad \text{a integral sendo feita sobre o volume da amostra.}$$

Para facilitar os cálculos, é comum considerar que as tres constantes elásticas sejam iguais: $K_1 = K_2 = K_3$.

Esta aproximação, contudo, não afeta o comportamento qualitativo dos resultados (PR-75). Assim, F fica:

$$F = K/2 \left[(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + (\vec{\nabla}_x \vec{n})^2 + (\vec{n}_x \vec{\nabla}_x \vec{n})^2 - \Delta\chi/K (\vec{H} \cdot \vec{n})^2 - \Delta\epsilon/4\pi K (\vec{E} \cdot \vec{n})^2 \right] \quad (I.8)$$

A figura I.7 nos mostra uma situação em que há uma competição entre a orientação do diretor devido ao campo \vec{H} e devido a forças de interação com a parede. Neste caso, a parede tende a alinhar o diretor paralelo à sua superfície e na direção z , enquanto que \vec{H} tende a alinhá-lo na direção x ($\Delta\chi > 0$).

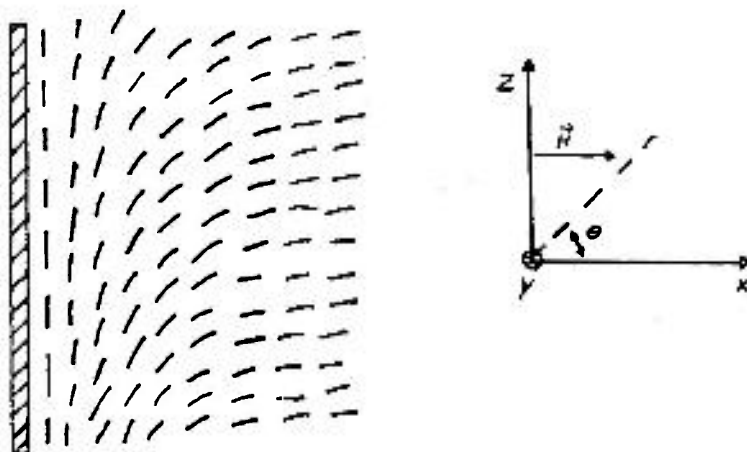


Fig. I.7 Competição entre o alinhamento por parede (z) e por campo magnético (x).

Esta é uma configuração em que as componentes do diretor são:

$$n_x = \cos\theta$$

$$n_y = 0$$

$$n_z = \text{sen}\theta \quad ; \quad \text{com } \theta = \theta(x)$$

Substituindo estes valores na eq. (I.8), e integrando, temos:

$$F_T = AK/2 \int_0^\infty dx \left[(d\theta/dx)^2 - \Delta\chi/K (\cos\theta)^2 \right] \quad (I.9)$$

onde A é a área da parede.

Para minimizar F , aplica-se a equação de Euler Lagrange em (I.9) e se obtém:

$$(K/H^2 \Delta X) d^2 \theta / dx^2 - \text{sen} \theta \cdot \text{cos} \theta = 0 \quad (\text{I.10})$$

$$\text{Fazendo } K/H^2 \Delta X = \xi_M^2 \text{ temos } \xi_M = 1/H \sqrt{K/\Delta X}$$

ξ_M tem dimensão de comprimento e é visto como sendo a distância característica do problema. ξ_M é conhecido como "comprimento de coerência magnética".

A eq. (I.10) dá uma solução para $\theta(x)$ que minimiza a energia livre do sistema:

$$\theta(x) = 2 \arctg \left[\exp(-x/\xi_M) \right] \quad \text{onde } x \geq 0$$

Assim, na posição $x = \xi_M$ o diretor forma um ângulo de $40,4^\circ$ com o campo magnético.

Uma analogia também pode ser feita para o caso da aplicação de um campo elétrico. Assim, uma distância característica para o problema fica:

$$\xi_E = (1/E) \cdot \sqrt{4\pi K/\Delta \epsilon} \quad (\text{I.12})$$

Combinando as eqs. (I.11) e (I.12) temos:

$$\xi_M/\xi_E = (E/H) \sqrt{\Delta \epsilon/\Delta X} \cdot 1/4\pi$$

Usando valores típicos de ΔX e $\Delta \epsilon$ para os termotrópicos nemáticos ($\Delta X = 10^{-7}$) nas unidades eletromagnéticas cgs; e $\Delta \epsilon = 0.1$), e fazendo $\xi_M = \xi_E$ podemos ver que um oersted de campo magnético é equivalente a cerca de 1 V/cm de campo elétrico para a orientação do diretor dos nemáticos.

I. 5 - TRANSIÇÃO DE FREEDERICKSZ

Consideremos um nemático de $\Delta X > 0$ entre duas paredes paralelas do porta amostras. Duas condições de orientação

são possíveis, uma em que o diretor permanece paralelo à superfície da parede e outro em que \vec{n} é perpendicular a ela. Se aplicamos um campo magnético perpendicular à direção de \vec{n} , nada acontece com o campo do diretor, que mantém sua configuração ditada pelas paredes (configuração não perturbada), exceto para campos grandes o suficiente de modo que $f(H) \ll d$, onde d é a distância entre as duas paredes. Para estes casos, as moléculas no meio do porta amostras estão alinhadas segundo \vec{H} , e haverá duas regiões de transição próximas à parede, de espessura f . Uma deformação do campo do diretor ocorre então, somente acima de um certo valor crítico de campo magnético H_c .

Esta transição recebe o nome de transição de Freedericksz e foi primeiramente observada por meios óticos por Freedericksz em 1927 (GE-74).

O esquema abaixo representa uma das situações possíveis em que pode ocorrer a transição de Freedericksz. A distorção do campo do diretor é do tipo bend + splay.

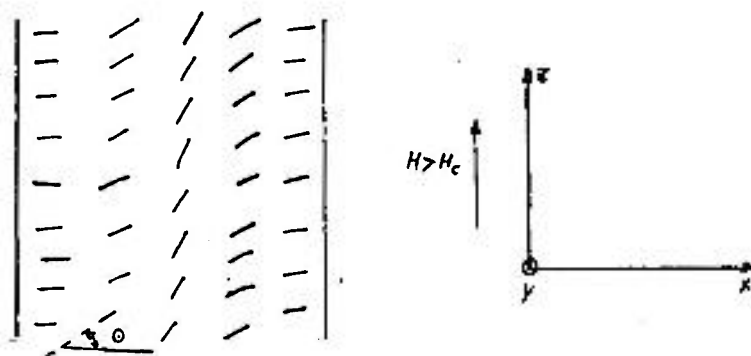


fig.I.8. Transição de Freedericksz.

do esquema:

$$n_x = \cos\theta$$

$$n_y = 0$$

$$n_z = \sin\theta \quad ; \quad \text{com } \theta = \theta(x)$$

Com estas componentes para \vec{n} , a eq. (I,8) fica:

$$F = (d\theta/dx)^2 - \Delta\chi H^2 / K \sin^2\theta$$

Minimizando a energia livre total do sistema, através da equação de Euler-Lagrange; obtemos (PR-75) para $x > 0$

$$\int_{-d/2}^x dx / \xi_M = \int_0^{\theta(x=0)} d\theta' \frac{1}{\sqrt{\sin^2 \theta_{(x=0)} - \sin^2 \theta'}} = 1/\xi_M (d/2 + x) \sin \theta_{(x=0)}$$

logo, para $x = 0$ temos:

$$(d/2\xi_M) \sin \theta_{(x=0)} = \int_0^{\theta(x=0)} d\theta' \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{\sin \theta'}{\sin \theta_{(x=0)}}\right)^2}}$$

a resolução gráfica desta equação nos dá $\theta(x=0) = 0$ para $d/2\xi_M < \pi/2$ e $\theta(x=0) \neq 0$ para $d/2\xi_M > \pi/2$. Para o segundo caso, $\theta(x=0) = 0$ é uma solução que corresponde a um estado com densidade de energia livre mais baixa que com $\theta(x=0) = 0$. H_c pode então ser obtido fazendo

$$d/2\xi_M = \pi/2 \quad \text{e então} \quad H_c = \sqrt{K/\Delta\chi} \pi/d \quad (I.13)$$

A equação (I.13) mostra a dependência $1/d$ do campo magnético crítico, como foi notado por Freedericksz.

Através de medidas macroscópicas tais como as constantes dielétrica $\epsilon(H)$ e a condutividade térmica (GE-74), é possível seguir uma transição de Freedericksz. No caso da constante dielétrica, esta se mantém constante até H_c , mudando abruptamente para $H > H_c$.

Olhando para a geometria do problema acima (fig. I.8), vemos que neste caso, K corresponde a uma combinação de K_3 e K_1 , deformação bend e splay. Outras duas geometrias são possíveis, (fig. I.9) para as quais temos:

a) $H_c = \sqrt{K_1/\Delta\chi} \pi/d$ corresponde à fig. I.9a, para o caso limite de $\theta = 0$.

b) $H_c = \sqrt{K_2/\Delta\chi} \pi/d$ corresponde à fig. I.9b.

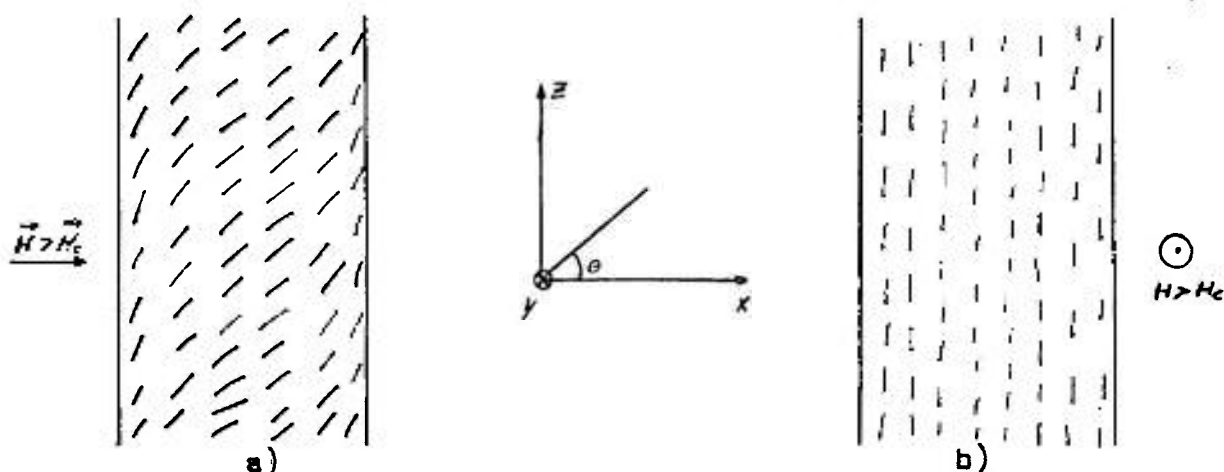


fig.1.9. a) deformação splay + bend ($K_1 + K_3$)
 b) deformação twist (K_2)

Medidas da variação da birrefringência do cristal, para luz incidindo perpendicularmente à superfície do porta amostras podem tornar possível a determinação dos valores de K_1 e K_3 , quando se varia \vec{H} (CN-77).

Para a medida da constante K_2 (twist), este método não pode ser usado, porque o feixe de luz incidindo paralelamente ao passo da hélice não pode distinguir um estado deformado (deformação twist) de um não deformado. Para uma medida experimental de K_2 outros métodos, também óticos, são usados (CN-77).

De modo análogo, a transição de Freedericksz também pode ser induzida por um campo elétrico, e neste caso

$$E_c = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{4\pi K}{\Delta \epsilon}}$$

onde E_c é o campo elétrico crítico.

I.6 - OBJETIVOS DO TRABALHO

No grupo de cristalografia do Instituto de Física da USP, vem sendo realizado um trabalho com cristais líquidos liotrópicos, que tem por objetivo determinar a estrutura e o comportamento sob determinadas condições experimentais destas mesofases líquido cristalinas.

Para o tipo I, temos no trabalho desenvolvido por Figueiredo (FI-81) uma importante contribuição para o entendimento da estrutura e das propriedades apresentadas por este tipo de mesofase, composta de micelas cilíndricas.

Em relação ao tipo II, os trabalhos de Amaral e colaboradores (AM-78) (AM-79) (TA-78), baseados principalmente em resultados de difração de raios-X em baixo ângulo, levaram à proposição de um modelo de micelas planas para este tipo de mesofases. Nestes estudos, foram utilizadas amostras quaternárias de decilsulfato de sódio (SDS) do tipo II.

O caráter nemático destes liotrópicos é dado por uma ordem orientacional a longo alcance e uma falta de ordem posicional das micelas constituintes das mesofases. A figura de difração destas mesofases em baixo ângulo apresenta uma banda bastante difusa na região de 100\AA dita banda interna (B.I.). Porém, estas mesmas amostras, ao serem acondicionadas em capilares de diâmetros reduzidos ($\leq 1,0\text{mm}$) passam a exibir uma outra banda de difração muito mais fina, na região de 40\AA , dita banda externa (B.E.). Essa figura é típica de mesofases tipo I e II (AM-79) (AM-80) (FI-81). Em certos casos de capilares com diâmetros muito reduzidos, a banda mais fina apresenta uma intensidade muito alta e uma largura bem pequena, característica de uma reflexão

de Bragg, chegando mesmo para o tipo I a apresentar uma figura de difração característica de um arranjo hexagonal de micelas em duas dimensões (FI-81). Assim, a característica nemática desta fase é quebrada por uma ordem posicional a longo alcance.

Notou-se também que a intensidade relativa entre as duas bandas depende da espessura do porta amostras, aumentando a intensidade da banda externa e diminuindo a da banda interna com o decrescimento no diâmetro do capilar, mostrando assim, uma forte influência da superfície do porta amostras no comportamento destas mesofases.

Foi então proposto um modelo para explicar as figuras de difração, que admite uma distribuição heterogênea das micelas, que por influência da interação com o vidro, passam a se juntar em aglomerados com pouca água entre as micelas (AM-80) (FI-81). Assim, temos uma mistura de aglomerados micelares grandes e pequenos, e a banda interna difusa corresponderia à distância entre micelas isoladas ou aglomerados pequenos, e a banda externa à distância média entre as micelas dentro de um aglomerado grande. Dentro deste aglomerado, as micelas guardariam uma distância muito bem definida, devido à existência apenas de água de solvatação, e isto explicaria a intensidade e a largura da banda. Para capilares mais finos, a influência da banda aumenta, e conseqüentemente aumenta o número de aglomerados grandes diminuindo os pequenos, e assim a banda interna diminui de intensidade e a externa aumenta (FI-81) (AM-80).

Charvolin (CH-79) usando uma câmara de Laue, onde não pode observar a banda interna, interpretou seus resultados de raios-X com amostras orientadas em campo magnético, como sendo devido a elipsóides oblatos para o tipo II e prolatos para o tipo I, homogêneamente distribuídos no solvente. Seus re-

sultados e conclusões, contudo, foram criticados por Figueiredo (FI-81') em seu trabalho com mesofases tipo I, e por Amaral para mesofases tipo II (AM-82).

Seguindo esta linha de pesquisa, a primeira meta deste trabalho foi a de verificar a aplicabilidade do modelo de micelas do tipo disco para uma outra mesofase do tipo II, diferente do SDS usando técnica de difração de raios-X em baixo ângulo. Com este objetivo foi escolhida uma mesofase quaternária composta de decanoato de potássio (DecK)/ decanol (DeOH)/ e água, determinada por RMN como sendo do tipo II.

Em seguida pretendemos estudar de uma maneira mais sistemática a influência do porta-amostras no comportamento da mesofase, visto que para outras amostras tanto do tipo I quanto do tipo II, a interação entre as paredes e o cristal se revelou muito importante não somente no que se refere à orientação, mas também no aparecimento de uma banda de difração em baixo ângulo, mostrando uma profunda mudança no estado estrutural da mesofase.

Este estudo foi feito por difração de raios-X com o uso de varios tipos de capilares, objetivando determinar a influência da superfície do porta amostras sobre inhomogeneidade da distribuição micelar dentro do cristal.

Somando-se a este efeito, foi aplicado um campo magnético sobre a mesofase, o qual também se revelou, além da capacidade de orientar o cristal, uma certa influência na formação dos agregados micelares.

Dada a grande semelhança que se dá entre estes tipos de mesofases e os cristais nemáticos, a um nível estrutural em escala maior, refletida no fato de que as texturas observadas são bastante parecidas, foram também feitas algumas observa

ções com microscópios de polarização. Estes se mostraram muito úteis no que se refere ao reconhecimento de uma amostra em perfeitas condições de uso, isto é, que não esteja deteriorada, e no reconhecimento de um estado de orientação particular da mesofase. Usando um conoscópio, também podemos determinar a uniaxialidade ou biaxialidade do cristal, e qual o seu sinal ótico.

No capítulo II, é apresentado uma pequena noção de como os raios-X interagem com a matéria, principalmente o fenômeno de difração para os cristais, e o espalhamento difuso em baixo ângulo para um sistema não ordenado de partículas, bem como o princípio de utilização do microscópio de luz polarizada.

No capítulo III são descritos os arranjos experimentais utilizados para a difração de raios-X, o sistema de aplicação do campo magnético, os microscópios usados, os sistemas de acondicionamento das amostras e a mesofase em estudo. Finalmente, é mostrado como foram obtidos os resultados experimentais e a análise dos erros.

No capítulo IV, são mostrados os resultados obtidos com as várias técnicas e situações experimentais.

No capítulo V são apresentados as conclusões a que chegamos depois deste trabalho.

CAPÍTULO II - TEORIA DAS TÉCNICAS UTILIZADAS

II. 1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

II. 1.1 - HISTÓRICO

Wilhem Conrad Röntgen, em 1895, na Alemanha notou que um novo tipo de radiação provinha de um tubo de raios catódicos. Esta radiação era capaz de fazer fluorescer uma tela coberta com material especial e foi por Röntgen chamada de raios-X devido à sua misteriosa natureza. Estudando-a, ele notou que os raios-X eram muito absorvidos por materiais de átomos pesados e pouco absorvidos por materiais de átomos leves. A partir daí, a medicina passou a usar este novo tipo de radiação para examinar fraturas, por exemplo, pois a carne, composta basicamente de carbono, nitrogênio e oxigênio, é praticamente transparente aos raios-X, enquanto que os ossos, por possuírem cálcio, que é um átomo pesado, o absorvem muito.

Aproveitando o modelo feito por P. P. Ewald em 1912, que estudava o espalhamento de luz por um meio cristalino. M. von Laue achou que um tal cristal poderia difratar os raios-X, desde que estes possuíssem um comprimento de onda compatível com as distâncias interatômicas. Neste mesmo ano, W. Friedeiche e P. Knipping, incentivados por Laue, executaram a primeira experiência de difração de raios-X, usando um cristal de sulfato de cobre. Analisando os resultados, Laue publicou em seguida uma teoria de difração de raios-X.

Ainda em 1912, W.L. Bragg apresentou uma explicação alternativa para o fenômeno de difração, em termos da reflexão das ondas de raios-X por planos atômicos no cristal. Seu pai, W.H. Bragg, usando a reflexão de raios-X em uma face de

clivagem de um cristal, construiu o primeiro espectrômetro.

II. 1.2 - ESPALHAMENTO DE RAIOS-X PELA MATÉRIA

Quando um fóton de raios-X incide sobre um elétron, dois fenômenos podem ocorrer. Um deles, chamado espalhamento Thompson ou coerente, ocorre quando o campo eletromagnético do fóton induz o elétron a vibrar, com a mesma frequência da radiação incidente, e conseqüentemente acontece a emissão de radiação idêntica à incidente. O outro fenômeno de espalhamento é chamado de espalhamento Compton ou incoerente, pode ser interpretado como um choque elástico, onde a energia e momento do elétron e do fóton são modificados.

Existe também um processo de interação do raio-X com a matéria, no qual o fóton desaparece completamente; a radiação absorvida é usada para a ejeção de um elétron interno de um átomo. Quando este átomo excitado decai para o seu estado fundamental, ocorre a emissão de um fóton de energia igual à usada pela captura do elétron que substitui aquele que foi ejetado. A radiação é emitida em todas as direções, e este processo é conhecido como espalhamento fluorescente.

Analisando o efeito que um feixe de raios-X provoca ao incidir sobre um elétron de carga "e" e massa "m", Thomson chegou à conclusão que o elétron ao vibrar com a mesma frequência da onda incidente emite uma radiação com intensidade

$$(JK-62): \quad I_e = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^2} \frac{(1 + \cos \theta)}{2} \quad (II.1)$$

onde θ é o ângulo entre a direção do feixe incidente e a do feixe espalhado, e I_0 é a intensidade do feixe incidente.

A equação (II.1) é conhecida como a equação de

Thomson para a intensidade espalhada por um elétron.

No espalhamento incoerente, como visto, o fóton e o elétron podem ser considerados como partículas. Compton, estudando este tipo de interação, chegou a uma expressão que relaciona o comprimento de onda do feixe incidente (λ_0) ao do feixe espalhado (λ) da seguinte maneira:

$$\lambda - \lambda_0 = \frac{h}{mc} (1 - \cos \beta) \quad (II.2)$$

onde h é a constante de Plank.

Da eq. (II.2), vemos que o fóton espalhado não só aumenta seu comprimento de onda original, mas também que este aumento é uma função do ângulo de espalhamento. Assim, o espalhamento Compton é muito pequeno para ângulos pequenos, tornando-se maior com o aumento de β . Desta maneira, não precisamos nos preocupar com este tipo de espalhamento quando estamos interessados em difração de raios-X em baixo ângulo.

II. 1.3 - ESPALHAMENTO POR UM ÁTOMO

O fator de espalhamento atômico f , é a razão entre a amplitude de espalhamento por um átomo A_a e a amplitude de espalhamento por um elétron isolado A_e :

$$f = \frac{A_a}{A_e} \quad (II.3)$$

Para um espalhamento por um conjunto de elétrons na mesma direção do feixe incidente, as amplitudes de espalhamento se somam, e f passa a ser igual ao número de elétrons espalhadores. Para outras direções, contudo, as ondas espalhadas percorrem caminhos diferentes, e portanto surgem fenômenos de interferência, que diminuem o valor de f .

A equação de Thomson mostra uma dependência da

intensidade da radiação espalhada com m^{-2} , isto é, no caso de um átomo, o espalhamento será predominantemente devido aos elétrons, podendo, portanto ser desprezada a participação do núcleo neste processo.

Assim, considerando um átomo como sendo constituído de uma distribuição de carga ρ , e definindo o vetor \vec{s} como na eq. (II.4),

$$\vec{s} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{2} \quad (\text{II.4})$$

mostra-se que (AZ-60), o fator de estrutura desta distribuição de carga é :

$$f = \frac{1}{e} \int_0^{\infty} \rho \exp[-2\pi i \vec{r} \cdot \vec{s}] dv \quad (\text{II.5})$$

Onde na eq. (II.4) \vec{S} e \vec{S}_0 são dois vetores unitários na direção do feixe incidente e espalhado respectivamente, e λ o comprimento de onda dos raios-X; e na eq. (II.5) \vec{r} é a posição de cada elemento de carga ρdv em relação a uma certa origem .

Para a determinação de f , contudo, precisamos ainda conhecer a distribuição de carga ρ para o átomo. Da mecânica quântica sabemos que $\rho = z |\psi|^2$ onde ψ é a função de onda que é a solução de Schrodinger para o átomo. Contudo, só é conhecida exatamente para o átomo de hidrogênio, e portanto, para os demais algumas aproximações são feitas para a obtenção de ψ .

A intensidade I da radiação espalhada coerentemente é dada por:

$$I = A A^* = f^2 I_e \quad (\text{II.6})$$

onde I_e , a intensidade espalhada por um átomo, é dada pela equação de Thomson; A^* é o complexo conjugado da amplitude de espalhamento A do átomo.

II. 1.4. - ESPALHAMENTO POR UM CONJUNTO DE ÁTOMOS

Vamos considerar o espalhamento de raios-X provocado por um conjunto de N átomos, cada um localizado na posição \vec{r}_i , com respeito a uma origem arbitrária, e com um fator de espalhamento f_i ,

Como visto para os elétrons, os átomos, colocados em posições diferentes darão origem a fenômenos de interferência entre os raios espalhados. Assim, um átomo na posição \vec{r}_i , dará origem a um raio espalhado, com uma diferença de fase em relação ao raio espalhado por um átomo na origem, dada por $2\vec{r}_i \cdot \vec{s}$.

Podemos então escrever a amplitude de espalhamento por um conjunto de átomos como:

$$A(\vec{s}) = A_e \sum_{i=1}^N f_i \exp(i2\pi\vec{s} \cdot \vec{r}_i) \quad (\text{II.7})$$

mas o fator de espalhamento f_i pode ser considerado como sendo devido a uma densidade de carga $\rho(\vec{r})$ situada na posição \vec{r}_i , de modo que a expressão (II.7) fica:

$$A(\vec{s}) = A_e \int \frac{\rho(\vec{r})}{e} \exp(i2\pi\vec{s} \cdot \vec{r}) d^3r \quad (\text{II.8})$$

Assim, vemos que a amplitude é a transformada de Fourier da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, e inversamente:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{e}{A_e} \int \frac{A(\vec{s})}{e} \exp(-i2\pi\vec{r} \cdot \vec{s}) d^3\vec{s} \quad (\text{II.9})$$

A equação (II.9) nos dá a densidade eletrônica em função de $A(\vec{s})$, enquanto que a única quantidade física a que temos acesso é a intensidade espalhada, portanto é necessário uma relação de $\rho(\vec{r})$ com $I(\vec{s})$. Assim, das equações (II.6) e (II.8):

$$(\text{II.10}) \quad I(\vec{s}) = I_e \iint \rho(\vec{r}) \exp[(i2\pi(\vec{r}-\vec{r}'). \cdot \vec{s})] d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \rho(\vec{r}')$$

Fazendo $\vec{X} = \vec{r} - \vec{r}'$

$$I(\vec{s}) = I_e \iint \rho(\vec{X} + \vec{r}') \rho(\vec{r}') \exp(i2\pi\vec{X} \cdot \vec{s}) d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \quad (II.11)$$

definindo (WA-69)

$$P(\vec{X}) = \int \rho(\vec{X} + \vec{r}') \rho(\vec{r}') d^3\vec{r}' \quad (II.12)$$

temos

$$I(\vec{s}) = I_e \int P(\vec{X}) \exp(i2\pi\vec{X} \cdot \vec{s}) d^3\vec{X} \quad (II.13)$$

A função $P(\vec{X})$ é chamada de função de Patterson; da expressão (II.12) vemos que esta função é um produto de duas densidades eletrônicas, estando deslocadas de \vec{X} uma em relação à outra. Portanto, $P(\vec{X})$ nos fornece a posição relativa entre os centros espalhadores. Sua utilidade na determinação de estruturas é evidente, pois, embora não nos forneça a estrutura diretamente, podemos por seu intermédio, fazendo a transformada inversa em (II.13), obter uma relação entre uma quantidade mensurável que é a intensidade $I(\vec{s})$ e informações sobre a estrutura $P(\vec{X})$, eq. (II.14).

$$P(\vec{X}) = \frac{1}{I_e} \int I(\vec{s}) \exp(-i2\pi\vec{X} \cdot \vec{s}) d^3\vec{s} \quad (II.14)$$

II. 1.5 - LEI DE BRAGG

W.H. Bragg e W.L. Bragg observaram picos de radiação espalhada por um cristal bem intensos quando a direção e o comprimento de onda dos raios-X incidentes eram bem definidos. Para explicar o fenômeno, W.L. Bragg considerou o cristal como sendo constituído de planos paralelos de íons, separados por uma distância d . Se o raio-X sofrer reflexão especular pelos íons de cada plano, e se os raios refletidos por planos sucessivos interferirem construtivamente, então estará satisfeita a condição para ocorrerem picos finos e intensos de radiação espalhada.

Um esquema do cristal e da reflexão obedecendo a condição acima é visto na figura (II.1):

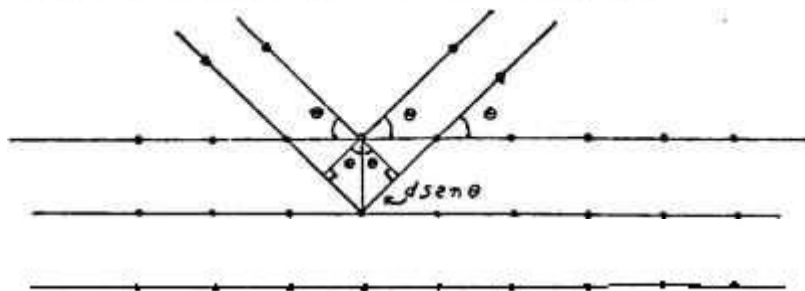


fig.II.1. condição de Bragg para interferência construtiva.

A diferença de caminho entre os dois raios é $2d \text{sen}\theta$. Logo, para que haja interferência construtiva entre eles, esta diferença deve ser igual a um múltiplo inteiro "n" do comprimento de onda:

$$n \lambda = 2d \text{sen}\theta \quad (II.15)$$

Esta expressão é a famosa condição de Bragg para difração de raios-X por um cristal.

II. 1.6 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X POR UM CRISTAL

Uma onda plana $e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}$, que incide sobre uma rede cristalina constituída por um conjunto de N celas unitárias situadas na posição \vec{R}_m , a partir de uma origem determinada, só terá a periodicidade de um cristal (AH-76) quando for satisfeita a condição:

$$e^{i\vec{K} \cdot (\vec{r} + \vec{R}_m)} = e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}}$$

isto é:

$$e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}_m} = 1 \quad (II.16)$$

Se $\vec{R}_m = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3$ onde m_1, m_2 e m_3 são inteiros, e \vec{a}_1, \vec{a}_2 e \vec{a}_3 são os vetores que geram a rede direta.

Define-se:

$$\vec{K} = h\vec{a}_1 + k\vec{a}_2 + l\vec{a}_3 \quad (II.17)$$

tal que:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (\text{II.18})$$

onde

$$\delta_{ij} = 1 \quad \text{se } i = j$$

$$\delta_{ij} = 0 \quad \text{se } i \neq j$$

$$\text{Assim, } \vec{\mathbf{K}} \cdot \vec{\mathbf{R}}_m = 2\pi(m_1 h + m_2 k + m_3 \ell)$$

Para a condição (II.16) ser satisfeita, o produto $\vec{\mathbf{K}} \cdot \vec{\mathbf{R}}_m$ deve ser 2π vezes um inteiro para qualquer $\vec{\mathbf{R}}_m$, e isto significa que h , k e ℓ são inteiros. Assim, o vetor $\vec{\mathbf{K}}$ é definido como um vetor da rede recíproca do cristal. Para cada plano da rede direta existe um $\vec{\mathbf{K}}$ perpendicular ao plano, o qual é representado pelas coordenadas do menor $\vec{\mathbf{K}}$ correspondente, e são chamadas de índices de Miller.

Vamos supor um cristal constituído de M celas unitárias, nas posições $\vec{\mathbf{R}}_m$ em relação a uma certa origem, e com N átomos cada uma nas posições $\vec{\mathbf{r}}_i$ em relação a uma origem dentro da cela. Então, um átomo dentro do cristal está localizado na posição:

$$\vec{\mathbf{R}}_m^i = m_1 \vec{\mathbf{a}}_1 + m_2 \vec{\mathbf{a}}_2 + m_3 \vec{\mathbf{a}}_3 + \vec{\mathbf{r}}_i \quad (\text{II.19})$$

Queremos saber sob que condições os raios-X espalhados na direção $\vec{\mathbf{S}}$ vão se interferir construtivamente. Para isto, temos que ver como é o caminho percorrido pelos raios vindos de cada átomo do cristal até chegar ao ponto de medida P .

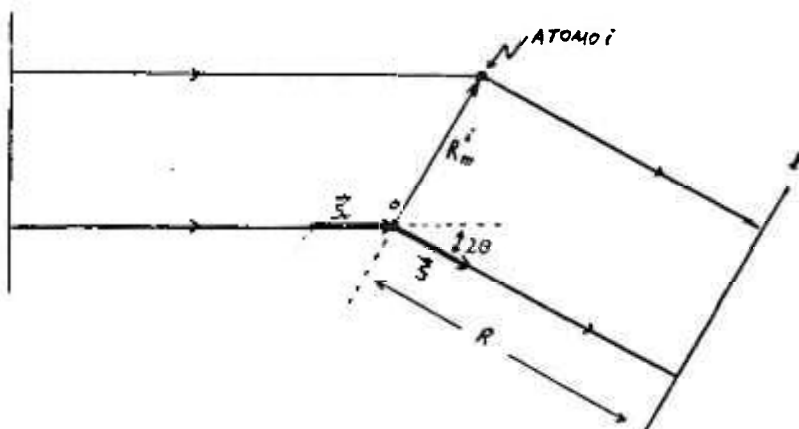


fig. II.2

Da figura (II.2) vemos que o caminho ℓ percorrido pelo feixe que é espalhado pelo átomo i é:

$$\ell = R - (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{R}_m^i$$

Assim, em P o feixe espalhado pelo átomo i na direção \vec{S} tem amplitude (AZ-68):

$$A = \frac{e^2 A_0}{mc^2 R} f_i \exp \left[\left\{ \frac{ct}{\lambda} - \frac{1}{\lambda} [R - (\vec{S} - \vec{S}_0) \cdot \vec{R}_m^i] \right\} 2\pi i \right] \quad (\text{II.20})$$

onde c é a velocidade da luz.

A amplitude total A_p resultante em P é uma soma das contribuições de todos os átomos do cristal, assim:

$$A_p = \frac{e^2 A_0}{mc^2 R} \sum_{m_1}^{M_1} \sum_{m_2}^{M_2} \sum_{m_3}^{M_3} \exp \left\{ 2\pi i \left[\frac{ct}{\lambda} - \frac{R}{\lambda} + \vec{S} \cdot (m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3) \right] \right\}$$

onde $F = \sum_i f_i \exp (2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}_i) \quad (\text{II.22})$

é o fator de estrutura de uma cela unitária com N átomos.

Cada uma das somas da eq. (II.21) tem a forma de uma série geométrica, a qual pode ser substituída pelo seu limite de convergência. Fazendo isto, e multiplicando A_p pelo seu complexo conjugado, chegamos a uma expressão (AZ-68) para a intensidade em P:

$$I_p = I_e F^2 \frac{\text{sen}^2(\pi \vec{S} \cdot M_1 \vec{a}_1)}{\text{sen}^2(\pi \vec{S} \cdot \vec{a}_1)} \frac{\text{sen}^2(\pi \vec{S} \cdot M_2 \vec{a}_2)}{\text{sen}^2(\pi \vec{S} \cdot \vec{a}_2)} \frac{\text{sen}^2(\pi \vec{S} \cdot M_3 \vec{a}_3)}{\text{sen}^2(\pi \vec{S} \cdot \vec{a}_3)} \quad (\text{II.23})$$

onde I_e é a intensidade espalhada por um elétron, dada pela equação de Thomson.

Considerando o cristal como um paralelepípedo de lados paralelos aos lados das celas unitárias, M_1 , M_2 e M_3 são o número de celas existentes ao longo dos lados do cristal paralelos a \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 respectivamente. Assim, o cristal terá dimensões $M_1 a_1$, $M_2 a_2$ e $M_3 a_3$, e possuirá um total de $M = M_1 M_2 M_3$ celas unitárias.

A intensidade I_p no ponto P, dada pela eq.(II.23) só será significativamente diferente de zero, quando forem satisfeitas as tres condições abaixo simultâneamente:

$$\begin{aligned} \vec{s} \cdot \vec{a} &= h \\ \vec{s} \cdot \vec{a} &= k \\ \vec{s} \cdot \vec{a} &= \ell \end{aligned} \quad \text{(II.24)} \quad \text{onde } h, k \text{ e } \ell \text{ são inteiros.}$$

As eqs. acima são as condições encontradas por Laue, através de considerações geométricas, para ocorrer difração pelo plano (h, k, ℓ) . Logo, os inteiros h, k e ℓ da eq. (II.24) são os índices de Miller do plano espalhador que contribuirá para uma intensidade I_p no ponto P.

Demonstra-se (AH-76) que as tres condições acima relacionam uma mudança no vetor de onda a um vetor da rede recíproca \vec{K} . A partir daí, fica fácil perceber (AZ-70) que um pico de difração de Laue corresponde a uma reflexão de Bragg causada por uma família de planos da rede direta perpendiculares a \vec{K} .

Quando (II.24) é satisfeito, a equação (II.23) fica:

$$I_p = I_e F^2 M_1^2 M_2^2 M_3^2 = I_e F^2 M^2 \quad \text{(II.25)}$$

Logo, só temos interferência construtiva para um número finito de direções, que são determinadas pelos eixos cristalográficos \vec{a}_1, \vec{a}_2 e \vec{a}_3 . De modo oposto, pode-se determinar a simetria do cristal, e os parâmetros da cela unitária, descobrindo-se quais são as direções de difração.

Em (II.25) ainda precisamos saber quanto vale F para o cristal. Mas quando as condições de Laue são satisfeitas, \vec{s} coincide com o vetor \vec{K} da rede recíproca (eq. (II.17)), e a

eq. (II.22) que dá o fator de estrutura da cela unitária fica:

$$F = \sum_i f_i \exp (i2 \vec{k} \cdot \vec{r}_i) \quad (II.26)$$

A posição \vec{r}_i de um átomo dentro da cela pode ser definida como:

$$\vec{r}_i = x_i \vec{a}_1 + y_i \vec{a}_2 + z_i \vec{a}_3$$

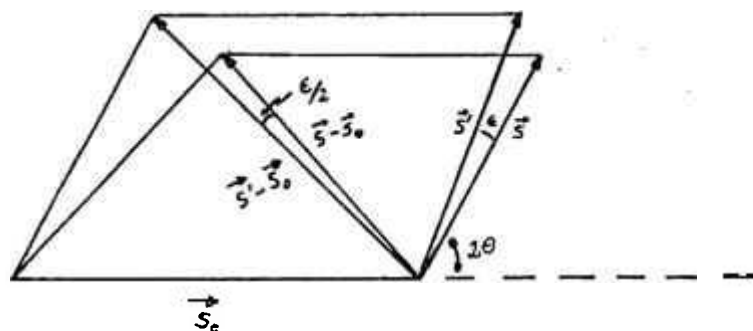
e portanto, pelas condições (II.18), temos:

$$F_{hk} = f_i \exp [i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)] \quad (II.27)$$

Mas, $F^2 = F \cdot F^*$, o que nos faz perder o acesso à amplitude $2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)$ e conseqüentemente perder a posição relativa entre os átomos da cela unitária. Portanto, experimentalmente, só podemos medir a amplitude de F , não conseguindo assim determinar a estrutura do cristal. Para isto, temos que recorrer a outros métodos, entre os quais a função de Patterson toma um lugar importante.

Mesmo para um cristal perfeito, o pico de difração apresenta uma certa largura, devido ao fato de que os cristais espalhadores não são infinitos. Esta largura esta relacionada ao tamanho do cristal espalhador, fornecendo portanto um meio de acesso às dimensões dos cristalites responsáveis pela difração.

fig.II.3.



Consideremos, como mostra a figura acima, um fei

xe espalhado \vec{s} desviar de 2θ por um pequeno ângulo ϵ . Então,

$$\vec{s}' = \vec{s} + \Delta\vec{s} = \vec{k} + \Delta\vec{s} \quad (\text{II.28})$$

Substituindo \vec{s}' em um dos quocientes de (II.23), e usando (II.28) chega-se a (AZ-68):

$$\frac{\sin^2 \pi \vec{s}' \cdot M_1 \vec{a}_1}{\sin^2 \pi \vec{s}' \cdot \vec{a}_1} = \frac{\sin^2 \pi \Delta\vec{s} \cdot M_1 \vec{a}_1}{\sin^2 \pi \Delta\vec{s} \cdot \vec{a}_1} \approx M_1^2 \exp \left(\frac{\pi \epsilon^2}{\lambda^2} \cos^2 \theta M_1 a_1 \right)$$

Assim, a intensidade I_p fica:

$$I_p = I_e F^2 M^2 \exp \left[\left(\frac{\pi \epsilon^2}{\lambda^2} \cos^2 \theta \right) \cdot (M_1^2 a_1^2 + M_2^2 a_2^2 + M_3^2 a_3^2) \right] \quad (\text{II.30})$$

mas, $(M_1^2 a_1^2 + M_2^2 a_2^2 + M_3^2 a_3^2)^{1/2} = D$ é uma diagonal média do cristal.

No centro, $\epsilon = 0$, o pico tem um valor máximo de intensidade, logo:

$$(I_p)_{\text{max.}} = (I_p)_{\epsilon=0}$$

A largura do pico é medida no ponto onde a intensidade é metade da intensidade máxima, e é conhecida como largura à meia altura $\epsilon_{1/2}$:

$$\frac{(I_p)_{\epsilon=\epsilon_{1/2}}}{(I_p)} = \frac{1}{2} = \exp \left[- \frac{\pi \epsilon_{1/2}^2}{\lambda^2} D^2 \cos^2 \theta \right] \quad (\text{II.31})$$

Dai:

$$\epsilon_{1/2} = \frac{0,47 \lambda}{D \cos \theta} \quad (\text{II.32})$$

então:

$$\Delta(2\theta) = 2 \epsilon_{1/2} = \frac{0,94 \lambda}{D \cos \theta} \quad (\text{II.33})$$

Assim, medindo a largura do pico à meia altura, em radianos, podemos estimar o tamanho médio dos cristais que contribuem para aquele pico de difração.

A eq. (II.33) foi obtida por Scherrer em 1918, considerando cristalites cúbicos. Em 1926, Laue considera uma

forma particular para a figura de difração e obtém:

$$\Delta(2\theta) = \frac{\lambda}{D \cos \theta} \quad (\text{II.34})$$

Levando em conta a forma dos cristais espalhadores, a largura à meia altura toma a forma

$$\Delta(2\theta) = \frac{K}{D \cos \theta}, \text{ onde } 0,89 \leq K \leq 1,39$$

Mas como temos um erro de aproximadamente 10% na análise das dimensões do cristal, costuma-se usar $K=1$, com resultados satisfatórios.

A expressão (II.34) é muito usada na técnica de Debye-Scherrer, para o cálculo do tamanho dos monocristais existentes numa amostra policristalina.

Um cuidado, contudo, deve ser tomado no uso de $\Delta(2\theta)$ para o cálculo de D . Isto porque, devido à falta de uma monocromatização e colimação ideal, o pico apresenta uma largura finita causada pelo arranjo experimental, a qual deve ser subtraída da largura medida experimentalmente.

Supondo que as curvas de espalhamento devido ao aparelho e ao cristal são gaussianas, temos:

$$\Delta^2 = \Delta_{\text{med}}^2 - \Delta_{\text{inst}}^2 \quad (\text{II.36})$$

Onde Δ_{inst} é a largura à meia altura devido ao arranjo experimental, e Δ_{med} a largura medida experimentalmente.

II. 1.7 - DETERMINAÇÃO DE ESTRUTURAS

Através da eq. (II.27) para o fator de estrutura de uma cela unitária, vemos que $F_{hk\ell}$ se anula para certas combinações dos índices de Miller h , k e ℓ . Os grupos h , k e ℓ que a-

nulam o fator de estrutura para os sete sistemas cristalográficos estão tabelados nas Tabelas Internacionais (TI-69), portanto, a simetria de um cristal, que é caracterizada por um certo número de extensões, pode ser determinada através da análise de sua figura de difração.

Para isto, devemos observar que a distância interplanar d_{hkl} correspondente a um conjunto de planos (h, k, ℓ) está relacionada ao ângulo de difração 2θ através da lei de Bragg e para cada sistema cristalográfico aos parâmetros da cela unitária a, b, c, α, β e γ e aos índices de Miller h, k e ℓ , conforme tabelado (TI-69). Temos, portanto, uma relação direta entre o ângulo de difração 2θ e os parâmetros da rede. Substituindo nesta relação, os valores possíveis para h, k e ℓ , e de θ medido, podemos identificar o sistema cristalográfico e a que plano corresponde cada reflexão. A partir daí, usando os valores de h, k e ℓ de cada reflexão e os correspondentes valores de θ na expressão de d_{hkl} determina-se os parâmetros de rede.

Uma vez conhecida a simetria da cela unitária, ainda resta saber quantos átomos a compõem e quais as suas posições dentro da cela.

O número de átomos ou moléculas de uma cela é determinado através da densidade do cristal, da estequiometria do composto e do volume "v" da cela unitária (GU-56), depois de se conhecer os parâmetros da rede. Assim, com a densidade do cristal e o volume da cela temos a massa dos átomos de uma cela, e pela estequiometria temos o seu número de átomos.

A posição dos átomos ou moléculas dentro de cada cela, como visto, é um problema difícil que se resolve através da análise das intensidades difratadas. Muitos métodos são encontrados na literatura, e a função de Patterson é de grande

ajuda na solução destes problemas. (WA-69) (WO-70).

II. 1.8 - REDES UNIDIMENSIONAIS E BIDIMENSIONAIS

Os cristais líquidos na sua grande maioria apresentam redes cristalinas com estruturas muito simples. Geralmente são arranjos com um ou dois eixos de simetria, isto é, arranjos unidimensionais ou bidimensionais, respectivamente.

Uma rede unidimensional por exemplo, é aquela encontrada na fase lamelar dos sistemas binários, onde temos planos infinitos colocados paralelamente uns aos outros, com o eixo de simetria perpendicular à sua superfície.

A figura de difração de um tal arranjo é dada somente pelas várias ordens de reflexão do conjunto de planos, obtidos pela lei de Bragg, e portanto a reflexão mais interna, θ menor, corresponderá à distância d entre os planos, e as outras a $d/2$, $d/3$, $d/4$, etc.

A fase hexagonal, também encontrada nos sistemas binários composta de cilindros infinitos dispostos paralelamente uns aos outros num arranjo de simetria hexagonal, é um exemplo de rede bidimensional.

A relação entre espaçamentos interplanares d e os índices de Miller para o arranjo hexagonal é:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2}$$

onde a é o parâmetro da rede.

Uma combinação dos índices h , k e l da equação acima, para valores inteiros de cada um deles, e a começar dos índices menores, levá a valores de espaçamento interplanares, que se relacionam com a distância d correspondente à primeira ordem

de reflexão dos planos (1,0,0) da seguinte forma:

$$\frac{d}{\sqrt{3}}, \frac{d}{\sqrt{4}}, \frac{d}{\sqrt{7}}, \text{ etc.}$$

Assim a reflexão mais interna corresponde à família de planos (1,0,0), a segunda, de espaçamento $d/\sqrt{3}$ à família (1,1,0), a terceira, de espaçamento $d/\sqrt{4}$ à família (2,0,0), etc.

Além do arranjo hexagonal, também são encontrados nos cristais líquidos, estruturas bidimensionais quadradas, retangulares e oblíquas (EK-75).

II. 1.9 - FUNÇÃO DE INTERFERÊNCIA

Quando um conjunto de N unidades difratoras espalha incoerentemente na direção \vec{S} , a intensidade resultante é NF^2I_e , onde F é o fator de estrutura destas unidades. Mas, se ocorre uma interferência entre as ondas espalhadas, a intensidade observada $I_N(\vec{S})$ é diferente da soma das intensidades (NF^2I_e) produzida por cada unidade difratora. Define-se então a função de interferência (GU-56):

$$\mathcal{J}(\vec{S}) = \frac{I_N(\vec{S})}{NF^2I_e} \quad (\text{II.37})$$

Como vemos, na ausência de interferência a intensidade espalhada vale NF^2I_e , e a função $\mathcal{J}(\vec{S})$ fica igual a 1. Tomando $I_e=1$, o valor máximo de $\mathcal{J}(\vec{S})$ é N , pois com interferência construtiva $I_N = (NF)^2$; e o valor mínimo é zero.

II. 1.10 - DIFRAÇÃO POR UM OBJETO HOMOGÊNEO E LIMITADO

Observa-se experimentalmente que certas amostras apresentam um espalhamento intenso e contínuo para ângulos próximos de 0° . Este espalhamento na vizinhança do feixe direto es

tá relacionado à existência de matéria na forma de pequenas partículas, ou mais geralmente, à existência de heterogeneidades na matéria (GU-55).

Quando a direção de espalhamento pelos elétrons de uma partícula é igual à do feixe direto, todos os raios estão em fase, e as amplitudes se somam; mas com o aumento de θ , a diferença de fase também aumenta, e a amplitude diminui até se tornar zero. Neste ponto, o ângulo de espalhamento 2θ corresponde a $2\theta = \lambda/D$ (GU-55), sendo D a dimensão média da partícula.

Assim, para D muito grande θ torna-se muito pequeno, dificultando sua medida. Por outro lado, para D muito pequeno θ é grande, mas a intensidade se torna muito fraca sendo também difícil de ser medida.

A equação (II.13) que fornece a intensidade de espalhamento a partir da função de Patterson $P(X)$, não é exata para sistemas reais, pois nestes, os átomos se encontram em constante movimento, sendo necessário, portanto, a utilização do valor médio $\overline{P(X)}$, o qual vai nos fornecer uma distribuição de intensidade média espalhada $I(s)$.

O valor médio $\overline{P(X)}$ por unidade de volume $\rho(X)$, pode ser posto em função da distribuição estatística $z(r)$ dos átomos dentro da partícula espalhadora. Desta maneira mostra-se que (GU-56) a intensidade espalhada por um conjunto de N átomos é a convolução de duas funções:

$$I(\vec{s}) = \frac{NF^2}{V} z(\vec{s}) * |\gamma(\vec{s})|^2$$

onde $Z(\vec{s})$ e $\gamma(\vec{s})$ são as transformadas de Fourier de $z(r)$ e do fator de forma da partícula respectivamente, e V é o seu volume.

A função $|\gamma(\vec{s})|^2$, cuja largura é $1/V$, tem valor máximo igual a V^2 para $\vec{s} = 0$, isto é $\vec{S} = \vec{S}_0$. Assim, a curva de

intensidade espalhada é apreciavelmente diferente de zero em torno da origem do espaço recíproco, e a sua largura depende do volume do objeto espalhador, ou seja, de sua forma exterior.

Para um cristal de volume V com N celas de volume v cada uma, mostra-se que:

$$I(\vec{s}) = \frac{NF_{hkl}^2}{Vv} \sum_{hkl} |\mathcal{F}(\vec{s} - \vec{K}_{hkl})|^2$$

onde \vec{K}_{hkl} é um vetor da rede recíproca correspondente ao plano (h, k, ℓ) . $|\mathcal{F}(\vec{s} - \vec{K}_{hkl})|^2$ é máximo quando $\vec{s} = \vec{K}_{hkl}$, e portanto, $I(\vec{s})$ representa uma soma destas funções centradas em cada nó da rede recíproca (para cada \vec{K}_{hkl}), em torno dos quais a intensidade espalhada depende do tamanho e da forma do cristal (GU-56).

Para um corpo de estrutura desordenada, mostra-se que (GU-56) a função de interferência é a soma de dois termos; um que depende da forma exterior do objeto, mas não de sua estrutura interna, e outro que não depende de seu volume, mas sim da distribuição estatística dos átomos dentro da matéria. O primeiro só é perceptível para partículas menores que $1/\lambda$, pois em caso contrário a curva de intensidade espalhada devido a este fator é restrita a ângulos tão pequenos que se confunde com feixe direto.

Na maioria dos casos, portanto, a intensidade medida experimentalmente corresponde somente ao segundo termo desta soma. Assim, medindo-se a intensidade espalhada por um corpo de estrutura qualquer, podemos determinar a distribuição estatística de suas unidades constituintes.

II.2 - MICROSCOPIA ÓTICA

II. 2.1 - AXIALIDADE DE MEIOS ANISOTRÓPICOS

São denominados meios isotrópicos aqueles materiais através dos quais a luz monocromática passa com a mesma velocidade, para qualquer direção de vibração. Os meios a nisotrópicos com respeito à luz, são aqueles em que um raio de luz pode passar com velocidades consideravelmente distintas para as diferentes direções de vibração dentro do material. Os cristais do sistema tetragonal e hexagonal são exemplos de tais meios.

No vácuo, ou de uma maneira mais geral, em meios isotrópicos, a direção de vibração do raio de luz é sempre perpendicular à direção do raio, isto é, à direção de propagação do raio de luz. Em meios anisotrópicos, contudo, o ângulo que forma as direções de vibração e a direção do raio pode ser diferente de 90° . Além deste fenômeno, se incidirmos um feixe de luz não polarizado sobre um material deste tipo, ele irá se dividir em dois raios viajando em direções distintas, e diferentes da direção original antes de atingir o cristal. Em cada um destes raios, a luz é forçada a vibrar em uma única direção; em um deles, chamado raio ordinário, ela vibra perpendicularmente e à sua direção de propagação, no outro, chamado raio extraordinário, a luz pode vibrar em uma direção que não precisa ser perpendicular à direção de propagação, mas que deve ser perpendicular à direção de vibração do raio ordinário. Estes dois raios, ainda viajam com velocidades diferentes dentro do material, para a maior parte das direções de transmissão. Existe, porém, nestes sistemas, uma direção de propagação da luz, em que todas as ondas de mesma frequência caminham com a mesma velocidade. Esta

direção, que nestes casos é paralela ao eixo cristalográfico c , chama-se eixo ótico, e considerando-se que existe somente uma direção assim, esses cristais são descritos como "uniaxiais".

Os cristais uniaxiais tem dois índices refrativos principais, do que se conclui que a luz caminhando em qualquer direção, exceto a do eixo ótico, consiste em dois conjuntos de trens de onda com velocidades diferentes, mas com a mesma frequência. Usa-se uma figura geométrica tridimensional, chamada indicatriz uniaxial, para mostrar a variação dos índices refrativos de um cristal para as ondas de luz em suas "direções de vibração" (fig.II.4).

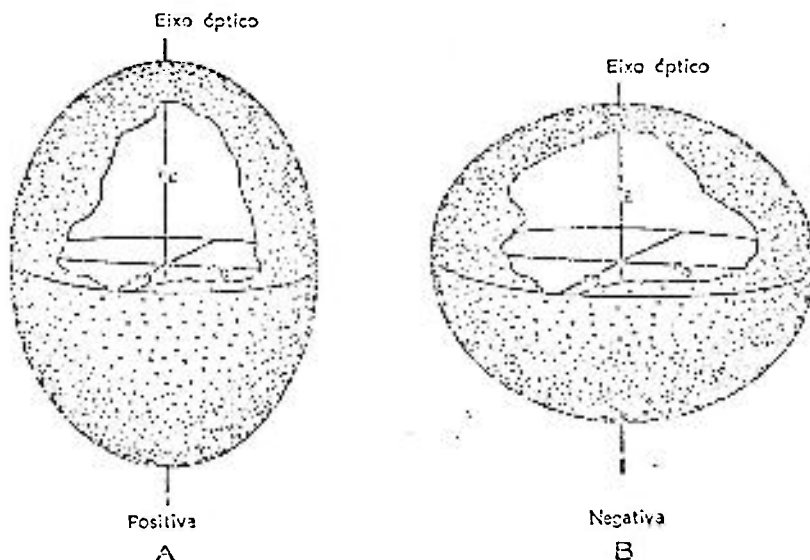


fig.II.4. indicatrizes uniaxiais positiva (A) e negativa (B)

Cada raio vetor representa uma direção de vibração cujo comprimento mede o índice refrativo do cristal para as ondas que vibram paralelamente à direção.

As seções equatoriais são circulares, pois a luz que caminha na direção do raio ótico, e somente nesta direção, atravessa o cristal como se ele fosse opticamente isotrópico. Para qualquer outra direção, a luz será dividida em duas ondas, uma vibrando paralelamente a um raio da seção equatorial, ("ondas ordinárias"), e outra vibrando perpendicularmente a esta di

reção, em um plano incluindo o eixo ótico e a direção de propagação (seção principal), que é o raio extraordinário.

Assim, segundo a indicatriz ótica, para as ondas ordinárias o cristal tem índice de refração n_o constante e igual ao raio da seção equatorial; enquanto que para as ondas extraordinárias o índice de refração n_e do cristal depende da direção segundo a qual elas vibram. Para ondas vibrando paralelamente ao eixo ótico o índice de refração está em um máximo ou em um mínimo, dependendo do cristal ser positivo ($n_e > n_o$) ou negativo ($n_e < n_o$).

A diferença numérica $\Delta n = (n_e - n_o)$ entre os índice refrativos máximo e mínimo é chamado de birrefringência de um cristal. Podendo ser negativo ou positivo, mas vale ressaltar que depende da frequência da onda incidente. Assim, com a variação desta, a birrefringência de um cristal pode ser alterada, ou até mesmo ter seu sinal ótico modificado. Contudo, felizmente esta mudança não ocorre em frequências próximas à da luz vizível.

Existem, também, certos sistemas cristalinos (ortorombico, monoclinico e triclinico) que se caracterizam por possuírem tres índices refrativos principais, tendo assim duas direções ao longo das quais é constante a velocidade de normal à frente de onda, independentemente das direções de vibração das ondas perpendiculares à normal à onda. Estes sistemas são denominados biaxiais.

A indicatriz biaxial é um elipsóide de tres eixos, que contém tres planos de simetria, sendo construído de tal forma que os tres índices de refração principais, n_x , n_y e n_z , para ondas de luz em suas direções de vibração são iguais a seus tres semi eixos, perpendiculares entre si.

II. 2.2 - MICROSCOPIA ÓTICA DE CRISTAIS LÍQUIDOS

A estrutura da grande maioria das mesofases são baseadas em arranjos aproximadamente paralelos de moléculas alongadas, ou de associações alongadas de moléculas. Tais arranjos apresentam uma birrefringência ótica.

Para estes arranjos a direção do eixo ótico em geral coincide com a direção de alongação das moléculas ou da associação de moléculas. Tal direção geralmente é a de máxima polarizabilidade do meio, isto é, a de maior índice de refração. Assim, para grande parte dos cristais líquidos, ela coincide com a direção do diretor da fase.

Perpendicularmente a esta direção, temos a de polarizabilidade mínima, isto é, a direção para a qual o índice de refração é menor. Se a distribuição lateral das moléculas, ou seja, a distribuição ao redor da direção de maior alongação, for ao acaso, então o meio terá seu índice de refração mínimo para a luz vibrando em qualquer direção normal à de máxima polarizabilidade.

A maioria dos nemáticos e esméticos apresentam as características óticas acima, tais sistemas, são ditos possuir uma birrefringência ótica positiva. Assim, a grande maioria das fases lamelares, onde o anfifílico se estende paralelamente ao diretor da fase formando camadas duplas, separadas por camadas de água, são óticamente positivos (GR-74).

Existem casos, contudo, em que a cadeia molecular alongada possui grupos altamente polarizáveis situados de tal maneira a aumentar a polarização transversal. Assim, pode ocorrer uma polarizabilidade maior para qualquer direção perpendicular ao eixo das moléculas. Tal sistema é dito possuir uma birrefringência ótica negativa.

Os arranjos paralelos de associações de moléculas que formam as fases medianas em sistemas de anfifílico e água, tem sinal ótico negativo (GI-67). Nestas mesofases o índice de refração máximo corresponde a qualquer direção perpendicular ao eixo dos cilindros, e o mínimo paralelo a eles. Isto acontece porque o eixo longo das moléculas é perpendicular ao eixo do cilindro para qualquer direção.

No capítulo anterior, vimos que a teoria elástica contínua nos fornece a distribuição do campo do diretor sob determinadas condições de contorno. Um feixe de luz polarizado passando por uma tal distribuição de diretores, terá sua direção de vibração modificada conforme o arranjo destes, e consequentemente parte desta luz passará pelo analisador mostrando uma textura característica do arranjo. Se por exemplo, em um determinado ponto, um cristal uniaxial estiver com o diretor (eixo ótico) perpendicular à direção de vibração da luz, o estado de polarização não será modificado, e este ponto se apresentará negro. Vemos então, que seguindo o caminho inverso, podemos obter a distribuição do arranjo do diretor a partir da textura observada, e usando a teoria elástica contínua, podemos então obter parâmetros que estão diretamente ligados à interação do cristal com agentes externos, tais como campos elétricos e magnéticos, e efeitos de superfície.

A técnica de microscopia de luz polarizada é sem dúvida a mais largamente usada para o reconhecimento de estruturas mesomórficas (RO-68), porque as diferenças estruturais entre estas fases além de serem bastante evidentes para pessoas com alguma prática, são obtidas de uma maneira muito mais fácil e rápida da que em outras técnicas, como a difração de raios-X, ressonância magnética nuclear, calorimetria, medidas de pressão de vapor, etc.

O primeiro estudo sistemático de mesofases usando técnicas microscópicas foi feita em 1889 por Lehmann; e em 1922 G. Friedel (FR-22) publicou um trabalho bastante elucidativo sobre microscopia de mesofases. Atualmente existem muitos trabalhos sobre cristalografia ótica, onde as técnicas usadas são vistas de maneira bem clara; alguns exemplos são dados nas referências (WH-69), (SH-60).

CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL

III . 1 - MICROSCOPIA ÓTICA

Pelo fato do cristal em estudo apresentar uma birrefringência ótica, que depende do estado de organização da mesofase, foi possível se fazer observações sistemáticas das amostras usando-se um microscópio de luz polarizada.

Estas observações são de fundamental importância, pois qualquer alteração do arranjo estrutural da mesofase leva a uma modificação na "textura" observada. Assim, por este método, fazendo-se observações periódicas em uma amostra que esta sendo estudada através de varias medidas de raios-X, podemos nos assegurar de que todas elas estão sendo feitas com a mesofase em boas condições, pois como nossas medidas são demoradas, uma possível evaporação de água pode ocorrer, bem como danos provocados pelo raio-X; ou pela temperatura.

Diferentes estados de orientação do cristal também são facilmente percebidos pela textura da mesofase. Desta maneira podemos saber se uma amostra esta ou não com orientação induzida por paredes, e de uma maneira mais aproximada, saber qual o grau desta orientação. Também podemos identificar em um capilar cilindrico com uma amostra orientada por um campo magnético, qual a direção paralela e perpendicular a este campo, bem como saber também o grau desta orientação.

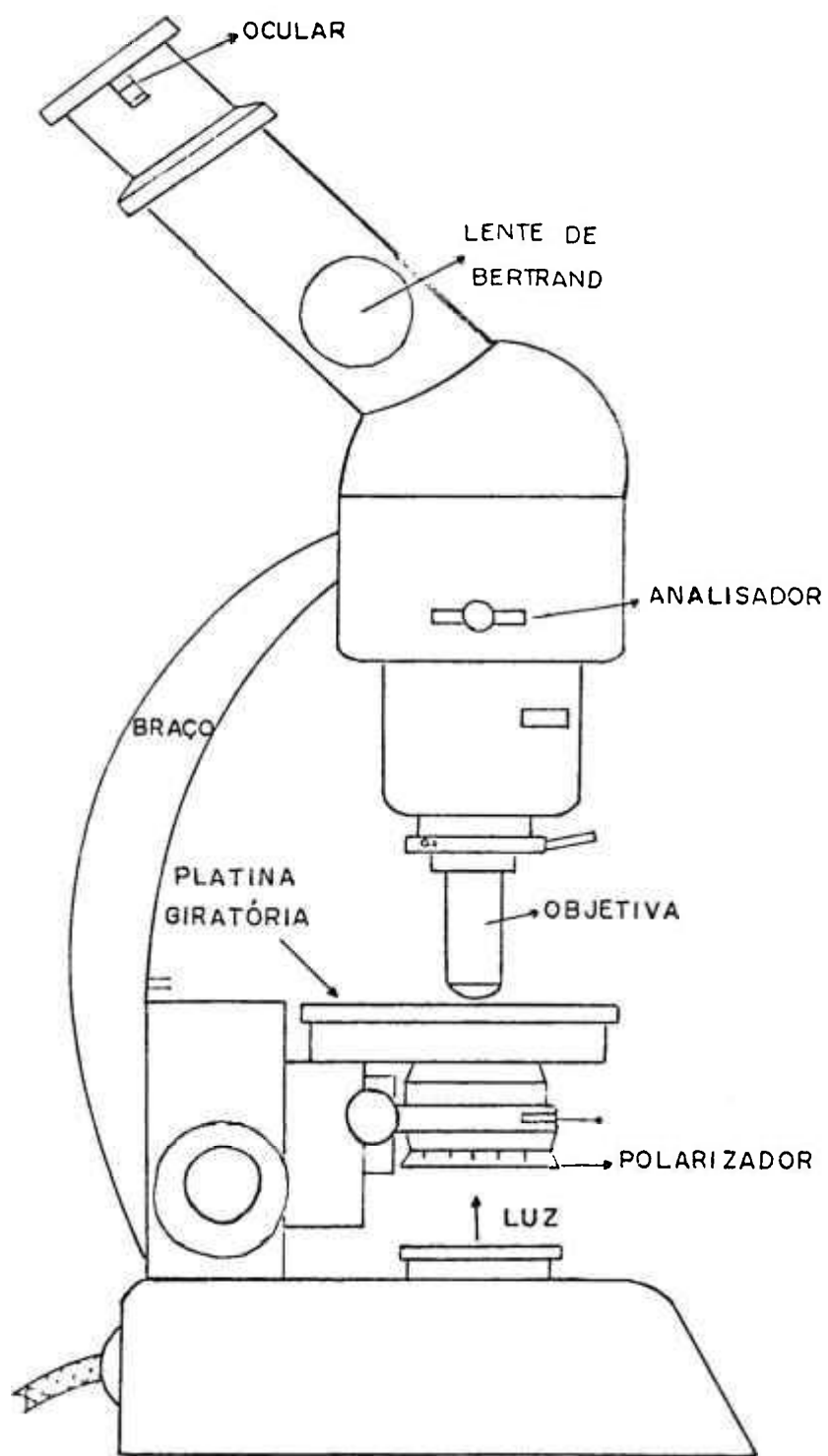
Usando luz convergente (observação conoscópica) em um microscópio polarizador e com a amostra orientada, podemos obter figuras de interferência características que nos dão a direção de alinhamento médio do eixo do cristal, e o seu sinal ótico. Este sinal, como visto, nos diz qual a direção de maior e menor índice de refração da amostra.

Tres microscópios foram utilizados neste trabalho: um microscópio biológico da Wild, usado como ortoscópio, para observações de texturas, e dois mineralógicos da Zeiss, com os quais foram obtidas as figuras de interferência características de sistemas uniaxiais e biaxiais.

O microscópio biológico é dotado de polarizadores acima e abaixo da platina, mas não possui um sistema de luz convergente e nem uma lente de Bertrand, por isso, com este microscópio só foram possíveis observações da textura. Ele pertence ao laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da USP.

Um microscópio mineralógico está esquematizado na figura III.1, e possui todos os acessórios necessários para a obtenção e estudo adequado das figuras de interferência. Eles pertencem ao laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Química da USP, e ao Instituto de Geologia da USP, onde foram feitas as medidas. O polarizador abaixo da platina fornece luz plano polarizada na direção norte-sul, enquanto que o analisador (polarizador situada acima da platina) só deixa passar a luz (ou parte dela) com polarização leste-oeste. No microscópio biológico a posição do polarizador e analisador estão giradas de 45° em relação a estas posições.

Embora não tenham sido usadas neste trabalho, existem alguns acessórios importantes que podem ser utilizados em tais microscópios, como por exemplo a platina de aquecimento-refrigeração, com a qual é possível se fazer observações dentro de um intervalo de 20 a 350°C , e assim seguir mudanças estruturais com a temperatura. Com outros acessórios podemos ainda obter o ângulo entre os eixos óticos de um cristal biaxial, o sinal ótico, etc.



fig,III.1. microscópio de luz polarizada,

III.2 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

III.2.1 - DIFRATÔMETRO DE RAIOS-X EM BAIXO ÂNGULO

O ângulo de difração θ , segundo a lei de Bragg ($\lambda = 2d \sin \theta$), varia inversamente com a distância entre os planos de difração da rede. Assim, quando temos sistemas com grandes espaçamentos de rede, da ordem de dezenas ou centenas de distâncias interatômicas, o ângulo de difração se torna muito pequeno, da ordem de décimos ou centésimos de grau para a radiação $\text{CuK}\alpha$. Isto acontece no estudo de certos minerais e moléculas complexas, tais como as proteínas (GU-55), e também é o caso dos cristais líquidos liotrópicos e termotrópicos, cujos primeiros estudos com raios-X foram feitos por G. Friedel em 1922 (FR-22).

Desta maneira, para o estudo destas substâncias, é necessário um sistema de colimação do feixe incidente e difratado muito mais refinado do que os existentes em outras técnicas, tais como na câmara de Laue, Debye-Scherrer, e mesmo em difratômetros de alto ângulo. O aparelho que possui esta característica e que foi utilizado neste trabalho é chamado de difratômetro de raios-X em baixo ângulo, e esta esquematizado na figura III.2.

O uso de raios-X com grande comprimento de onda poderia levar a grandes ângulos de difração, evitando assim estas dificuldades técnicas, mas este geralmente não é o melhor procedimento, pois além da difícil produção, os grandes comprimentos de onda dos raios-X são muito mais absorvidos pela matéria, e seu uso além de complicar o aparato de difração e os meios de detecção, também diminuiria de maneira significativa a intensidade do feixe difratado.

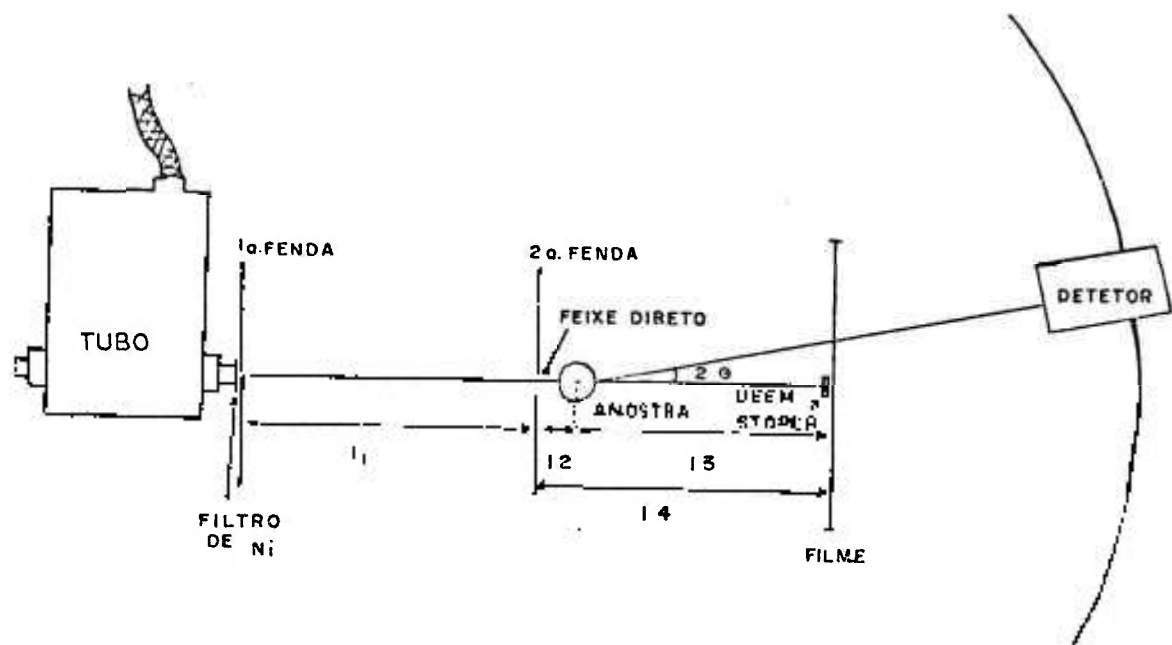


fig.III.2. esquema do difratômetro de raios-X em baixo-ângulo

O aparelho utilizado foi um difratômetro de baixo ângulo da Rigaku Denky, pertencente ao laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da USP, com o qual foi utilizada a geometria de foco linha e de foco ponto.

Na figura III.2, vemos que o feixe sai do tubo de raios-X, e passa por duas fendas, colineares à janela do tubo, antes de atingir a amostra. O feixe é então difratado e incide sobre uma emulsão fotográfica colocada perpendicularmente à direção do feixe incidente. A primeira fenda é localizada bem próxima à janela do tubo, e a amostra deve ficar o mais próximo possível da segunda fenda; também devem ser aproximadamente iguais as distâncias entre a 1ª e 2ª fendas e entre a 2ª fenda e a amostra, para se obter uma boa colimação. Com este arranjo podemos explorar regiões desde 140 até 6 Å aproximadamente.

Foram utilizados tubos de 1 Kw e 2 Kw da Phillips, ambos com filamento de cobre. Um filtro de níquel foi colocado antes da 1ª fenda, para monocromatização do feixe, o qual reduz em 45% a intensidade da linha $K_{\alpha} = (K_{\alpha_1} + K_{\alpha_2})$, e em 99% a K_{β} . Para efeitos de cálculos foi usado $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ que é uma média ponderada das linhas K_{α_1} e K_{α_2} . A centragem do sistema foi procedida de maneira usual, conforme revisto por Tavares (TA-78).

Neste trabalho foram usadas duas geometrias, a de foco ponto e a de foco linha. A primeira é obtida com o uso de fendas circulares, e a segunda com fendas de seção retangular. A geometria de foco linha, que produz intensidade maior, é útil para o estudo simultâneo de regiões diferentes de uma mesma amostra, mas conforme ilustrado por Tavares (TA-78), não dá nenhuma informação sobre a largura da linha, nem sobre a orientação dos planos cristalográficos. A geometria ponto, embora gere intensidade menor, cobre estas falhas, de maneira que o uso

dos dois sistemas se mostrou bastante adequado aos propósitos deste estudo.

No uso da geometria de foco linha, uma terceira fenda pode ser inserida no arranjo da figura III.2 para diminuir o efeito da radiação espalhada pela segunda fenda, isto é, a radiação parasita. Esta fenda possui uma abertura variável, de modo a só cortar a radiação parasita, sem tocar no feixe direto. Neste trabalho, esta fenda foi muito pouco utilizada, porque não nos trouxe grandes vantagens para o nosso caso de detecção com fotografia, e introduz dificuldades adicionais.

Na tabela abaixo, temos uma relação das geometrias utilizadas:

	I	II	III	IV	V
r_1	0,5	0,5	0,5	0,3	0,3
r_2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2
l_1	224	224	224	224	224
l_4	224	252	224	252	222
D_{AF}	185	180	187	180	185

tabela II.1. geometrias usadas, em mm.

Como equipamento usado, duas técnicas de detecção são possíveis, a detecção por emulsão fotográfica e a detecção por um detetor de cintilação. Todos os resultados aqui apresentados foram obtidos com técnicas fotográficas da maneira vista na figura III.2, e os filmes expostos foram revelados em nosso laboratório. O uso de detetor requer cuidados adicionais, que estão descritos na tese de doutoramento de Figueiredo (FI-81), mas este somente foi usado para a centragem do sistema de colimação.

O uso do detetor se mostra bastante útil no estudo quantitativo do espalhamento, apenas na direção do equador.

A técnica de fotografia, por outro lado, embora não dê uma boa informação sobre a intensidade absoluta espalhada, nos fornece uma visão espacial da figura de difração no plano perpendicular ao feixe direto.

Na figura III.3, vemos uma projeção no plano horizontal do esquema utilizado. a é a largura do feixe direto a uma distância S da 2ª fenda. Quanto maior é S , melhor é a resolução do sistema, mas também menos intenso se torna o feixe, de modo que devemos escolher as distâncias de tal maneira a não prejudicar nem a resolução nem a intensidade.

A equação abaixo relaciona a , S , a distância V entre as duas fendas, e r_1 e r_2 que são os diâmetros da 1ª e 2ª fendas respectivamente.

$$a = r_2 + \frac{S}{V} (r_1 + r_2) \quad (\text{III.1})$$

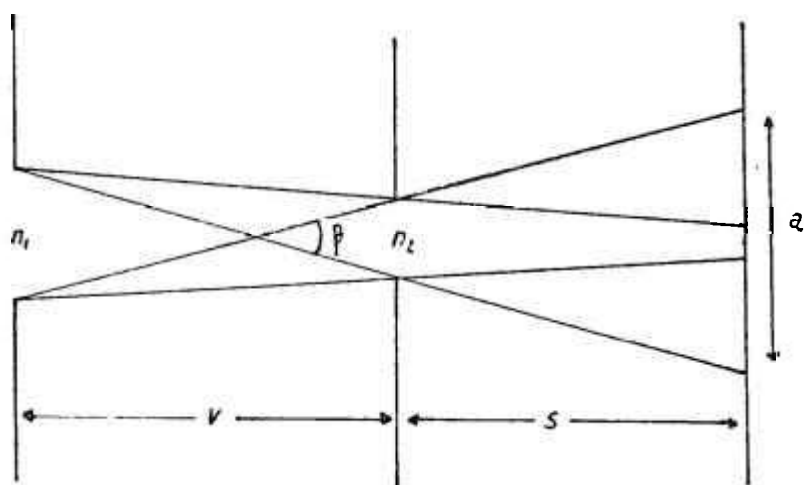


fig.III.3.

Para o método fotográfico, a melhor geometria é aquela em que a distância entre o 1º e o 2º colimador é a mesma que entre o 2º colimador e o filme.

Para as geometrias usadas a é da ordem de 0,3mm, e a divergência do feixe é dada por:

$$\beta = 2 \operatorname{arctg} \frac{r_1 + r_2}{2V} \quad (\text{III.2})$$

Com relação a um ângulo de espalhamento 2θ , a largura da linha é dada por:

$$T = r_2 + \frac{S - D_{AF}}{v} (r_1 + r_2) + 2D_{AF} \frac{\sin \beta}{2} \cdot \frac{1}{\cos 2\theta \cos \left(\frac{\beta}{2} - 2\theta \right)}$$

onde D_{AF} é a distância entre a amostra e o filme.

III .2.2 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM ALTO ÂNGULO

Também foram feitas medidas de difração em geometria de Laue com um gerador de 1,2 Kw pertencente ao laboratório de Cristalografia do IFUSP, com radiação $K\alpha$ do cobre, filtrada por um filtro de Ni, de modo que o comprimento de onda usada para cálculos foi o mesmo que no caso do difratômetro de baixo ângulo.

Esta geometria se mostra mais adequada para o estudo de difração em regiões de alto ângulo, e devido à menor distância percorrida no ar pelo feixe, e ao sistema de colimação, apresenta uma intensidade maior espalhada.

O sistema consiste basicamente de um colimador cônico de seção circular, de comprimento 6,9 cm e diâmetro de 0,5 mm na extremidade de saída, e de uma chapa fotográfica colocada perpendicularmente ao feixe primário. A amostra é posta o mais próximo possível ao colimador, e a distância utilizada entre ela e o filme foi de 30mm.

III .3 - MESOFASE EM ESTUDO

A amostra estudada é uma mesofase quaternária líquida composta de decanoato de potássio, cloreto de potássio, decanol e água, denominada Deck, que se orienta espontaneamente na presença de um campo magnético. As amostras foram fornecidas pelo grupo de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Qui

	I	II	III
Deck	35	35	34
H ₂ O (pH=11)	53	51	52
KCl	4	5	5
DeOH	8	9	9

tabela III.2. composição porcentual em peso

	I	II	III
Deck	34	34	34
H ₂ O	55	53	54
KCl	1	2	1
DeOH	10	11	11

tabela III.3. composição porcentual em volume

Para o decanoato de potássio, o cálculo foi feito dividindo-se a molécula em duas partes: a parte lipofílica, com oito CH_2 e um CH_3 , e a parte hidrofílica $\text{COO}^- \text{K}^+$. A parte lipofílica foi calculada segundo a expressão $V_{\text{CC}} = (27,4 + 26,9N_{\text{C}}) \text{ \AA}^3$ (LE-77) que dá o volume de uma cadeia carbônica estendida de N_{C} grupos CH_2 e um CH_3 cujo volume considerado é de $27,4 \text{ \AA}^3$. O volume da cabeça polar $\text{COO}^- \text{K}^+$ foi calculado usando-se o raio iônico de $1,33 \text{ \AA}$ para o K^+ e $1,58 \text{ \AA}$ para o COO^- (AD-59), supondo esféricos os dois íons. Desta maneira o volume ocupado por uma molécula de DecK encontrada é de $329,3 \text{ \AA}^3$, que equivale a $198,3 \text{ ml}$ por mol. Este procedimento equivale a admitir-se uma densidade efetiva de $1,1 \text{ g/cm}^3$.

Também foi feita uma estimativa das densidades eletrônicas dos vários componentes usando-se o número de elétrons e o volume de cada molécula. O resultado é mostrado na tabela III.4, onde vemos que as densidades eletrônicas da água e da parte parafínica são praticamente iguais, não devendo portanto ser muito distinguidas pelos raios-X, enquanto que a da cabeça polar deve ser um pouco maior, estando o valor real provavelmente entre os dois extremos vistos na tabela. O valor $1,45 \text{ e}^-/\text{ \AA}^3$ foi obtido considerando-se a cabeça polar formada por dois íons esféricos K^+ e HCOO^- com raios iônicos de $1,33 \text{ \AA}$ e $1,58 \text{ \AA}$ (AD-59) respectivamente. O valor $0,46 \text{ e}^-/\text{ \AA}^3$ foi obtido considerando-se a área ocupada por cabeça polar dentro de uma micela como sendo de $35 \pm 3 \text{ \AA}^2$ (LE-77), com espessura de 3 \AA , e distribuindo-se toda a carga dos íons neste volume.

Composto	\bar{n} ($\text{e}^-/\text{ \AA}^3$)
DecK	cabeça polar 0,46 a 1,45
	parte paraf. 0,27
DeOH	0,28
H_2O	0,33

tabela.IV.4.
densidades
eletrônicas

III .4 - PORTA AMOSTRAS

Neste trabalho, todas as medidas de raios-X foram feitas com o cristal acondicionado em capilares cilindricos de vidro.

Foram utilizados capilares importados, com diâmetros interno de 0,3mm, 0,5mm, 0,7mm, 1,0mm, 1,5mm, e 2,0mm, de quartzo, vidro de sódio, fiolax, pirex e Lindemann. Sendo a espessura da parede de vidro da ordem de 0,02mm.

Também foram usados capilares fabricados em nosso laboratório pelo bolsista Roberto Gerigk, de fiolax e pirex.

Durante este trabalho se tornou interessante a realização de medidas que pudessem dar uma idéia mais quantitativa sobre a interação das paredes com a mesofase. Daí o uso de capilares com diversos diâmetros e diversos tipos de vidro. E para melhor explorar esta interação, surgiu a idéia de se utilizar capilares de seção circular variável, isto é, um capilar em forma de funil, onde a amostra ficaria submetida a uma força de interação que variasse com a posição.

Estes capilares, aqui chamados de capilares de largura variavel, foram primeiramente fabricados por nós, com os mesmos vidros dos capilares de seção constante. Em uma fase posterior, passamos a usar a parte cônica dos capilares importados, que é utilizada para maior facilidade da introdução de material em seu interior, dado o seu reduzido diâmetro.

Da utilização destes porta amostras surgiu a dificuldade de se obter a medida do diâmetro do mesmo com a posição. Este problema foi resolvido medindo-se este diâmetro em intervalos de 0,5mm ou 1,0mm, usando-se um microscópio.

Para estas medidas, foi usado o sistema de pro-

fundidade do aparelho, focalizando-se sucessivamente as paredes internas superiores e inferiores, com o capilar sobre uma lâmina na posição horizontal. Para isto, algumas vezes foi necessário "sujar" seu interior para poder fazer a focalização. O material escolhido para isto foi o enxofre, por ser altamente inerte, e se apresentar na forma de um pó muito fino.

A medida da espessura da parede foi feita focalizando-se a parte superior e inferior da mesma parede.

Em seguida o capilar era limpo com água corrente durante aproximadamente tres horas.

Abaixo, vemos um corte em escala, de um dos capilares de diâmetro variável utilizado.

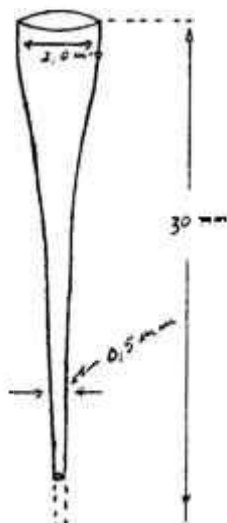


fig.III.4
Capilar de largura variável, em escala.

Uma agulha hipodérmica foi usada para introduzir o cristal dentro do capilar.

A vedação do sistema foi feita com acrílico auto polimerizante, sobre o qual era depositada uma camada de araldite super rápido, em uma das pontas do capilar, a outra era fechada a fogo fundindo-se o vidro antes da colocação da mesofase.

Em algumas amostras foram utilizados capilares fechados a fogo nas duas pontas. Este sistema se mostrou bastante eficiente, com uma perda de massa da amostra não perceptível em

uma balança analítica depois de um mês de vedação, mas para usá-lo, precisávamos de capilares muito longos com pouca amostra, de maneira a que a alta temperatura não afetasse o cristal.

Para os capilares de quartzo, que tem um ponto de fusão muito alto, utilizou-se um arco voltaico para fechar uma das suas pontas.

III .5 - SISTEMA DE APLICAÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO

Durante este trabalho, tornou-se necessário a aplicação de um campo magnético para a orientação do cristal durante uma medida com raios-X.

A colocação de um imã permanente próximo à segunda fenda, isto é, na posição da amostra, poderia resolver o problema. Mas, um imã de 2.500 gauss além de ter um peso muito grande, exigindo por isto cuidados especiais para que a geometria do sistema não seja afetada, também poderia imantar as várias partes de ferro do aparelho próximas a ele.

Com o intuito de eliminar estes problemas, foi construído um pequeno eletroimã, que além de ser muito mais leve, não pode afetar as partes metálicas próximas. Este sistema apresenta ainda a vantagem de poder variar a intensidade do campo magnético através da variação da corrente aplicada nas bobinas.

Um inconveniente no uso do eletroimã é quanto à temperatura no entreferros, que, com corrente máxima e à temperatura ambiente pode chegar a cerca de 35°C, sendo totalmente inconveniente ao estudo desta mesofase.

Uma tentativa de solução para este problema de superaquecimento da amostra foi de baixar ao máximo a temperatu

ra da sala por intermédio de condicionadores de ar. Assim, com uma temperatura ambiente em torno de 18°C , a temperatura na posição da amostra chega a aproximadamente 29°C , o que ainda foi considerado um pouco alto para este cristal.

O problema foi resolvido simplesmente com a colocação de um ventilador próximo ao entreferros do eletroimã, a fim de forçar a maior circulação de ar nesta região. Desta maneira, ainda com uma temperatura ambiente de 18°C , e com uma corrente de 0,7 A, temos de 25 a 26°C na posição da amostra.

A figura III.5 mostra um esquema do sistema do eletroimã.

Este sistema foi construído usando-se duas ferrites em forma de E, colocadas uma em frente à outra (E3), com um espaçador do mesmo material nas pontas externas, e coladas de modo a resultar em um espaço de 1,0 cm de ar entre as pontas centrais, onde era então colocada a amostra.

O capilar, então, como visto na figura III.4, sofre a ação de um campo magnético perpendicular ao seu eixo, e esta sobre uma base de isopor e chumbo.

Todo o sistema é posto sobre uma base móvel, construída de modo a permitir deslocamentos horizontais e verticais do eletroimã, e assim possibilitar a medida de raios-X em vários pontos do capilar, sem ser necessário tocar na amostra.

Variando a corrente nas bobinas podemos variar a intensidade do campo magnético \vec{H} no entreferros. A dependência de \vec{H} com a corrente I (contínua) é mostrada na figura III.5.

Também foi construído um sistema elétrico que possibilitou a conversão de corrente alternada da rede em corrente contínua. Com um variaque foi possível variá-la de 0 a 0,77 A, correspondendo a campos de zero a 800 gauss. O sistema todo é

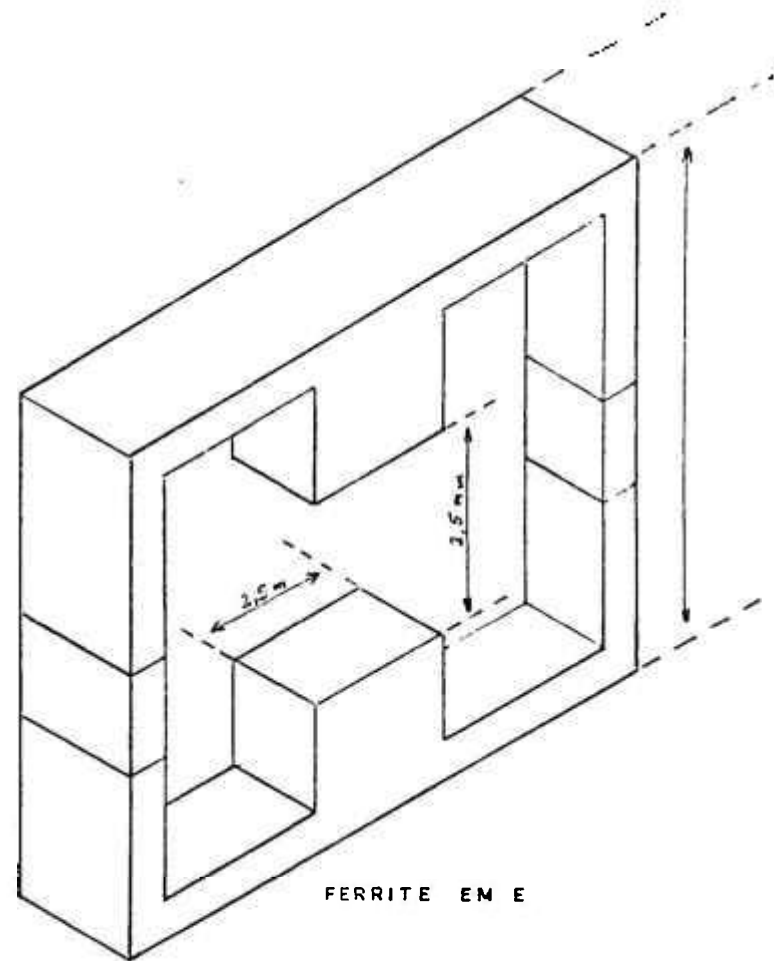
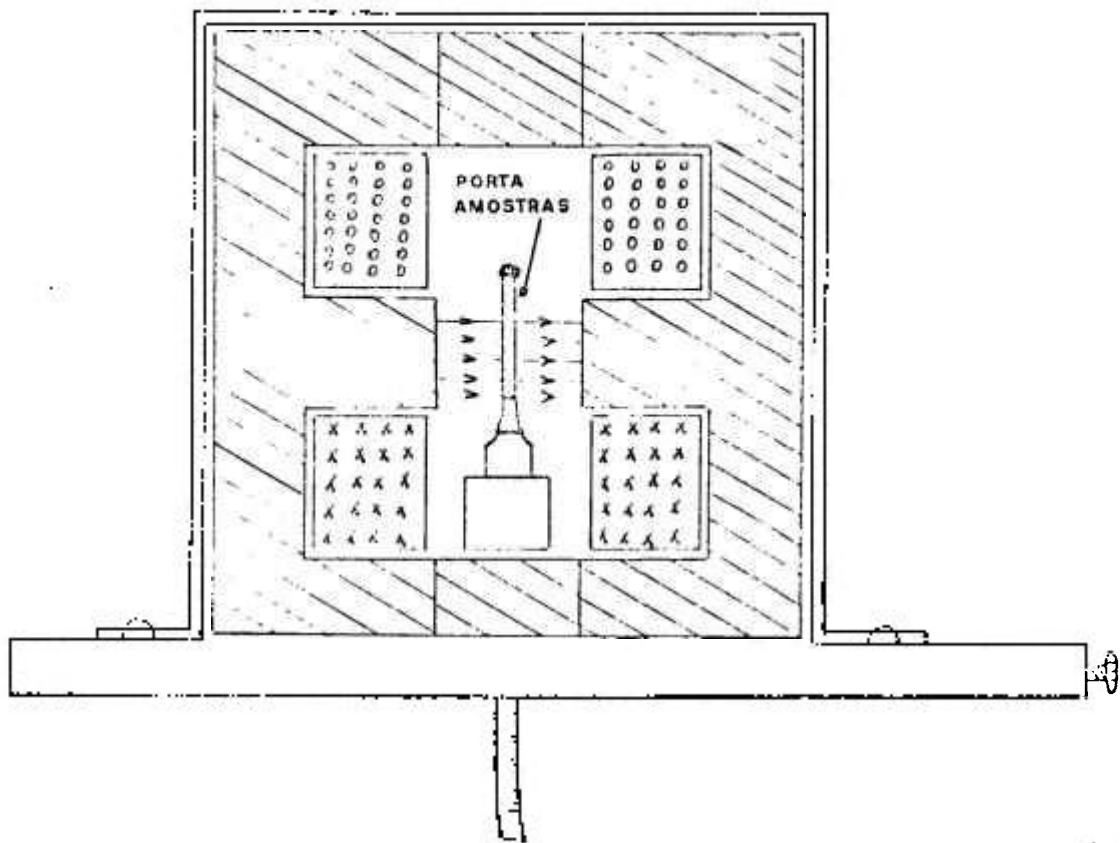


FIG. III.5

ESQUEMA DO
ELETROIMÃ

visto na figura III.5.

Ao redor das pontas centrais foi enrolada duas bobinas com 400 voltascada uma de fio 23.

O campo \vec{H} no entreferros foi medido com um Gaussmeter Universal Mod. 3265 da RFL Industries Inc., que usa o princípio do efeito Hall, através da introdução de uma pastilha calibrada de InAs no entreferros do eletroimã.

Na posição central, onde é colocada a amostra, o campo magnético mostrou-se constante dentro de um espaço grande o suficiente para garantir uma boa uniformidade sobre a maior parte do capilar.

O campo magnético sempre atuou sobre uma amostra já orientada por efeitos de superfície, ou seja, o eletroimã somente era ligado após serem observados os efeitos de orientação por parede. Este cuidado foi tomado para que todas as medidas fossem obtidas sob as mesmas condições, pois não sabemos se os resultados seriam os mesmos se o campo fosse aplicado sobre uma amostra ainda desorientada.

A temperatura da mesofase sendo um fator importante para a orientação do cristal, também foi controlada, pois ela varia com a corrente nas bobinas e conseqüentemente com \vec{H} , e esteve sempre entre 24° C e 26° C.

III. 6 - MEDIDAS EFETUADAS E TRATAMENTO DE DADOS

Todas as medidas de raios-X, tanto em baixo ângulo como em geometria Laue, foram obtidas com técnica fotográfica.

Os resultados susceptíveis a análise comparativa posterior de intensidades, foram obtidas tomando-se o cuidado para que todas as condições de medida fossem iguais, desde o

tempo de exposição, até condições de revelação do filme.

Para a determinação na posição das linhas ou bandas de difração, foi utilizado um nônio da Rigaku Denky, com um erro de 0,02mm em cada medida. Com ele media-se a distância relativa entre duas linhas de difrações simétricas $D_{x_1 - x_2}$, e o ângulo θ de difração era então obtido pela relação:

$$\theta = \frac{1}{2} \operatorname{arctg} \frac{D_{x_2 - x_1}}{2 D_{AF}} \quad (\text{III.4})$$

onde D_{AF} é a distância amostra filme.

Pela Lei de Bragg era então determinada a distância interplanar correspondente, sendo o erro em d obtido pela propagação usual dos erros nas posições x_1 e x_2 das linha finas, que são quase todas as bandas externas, o erro avaliado na medida é de 1%.

Para a banda interna, que apresenta um aspecto bastante difuso, o erro devido ao aparelho de medida se torna pequeno quando comparado com a imprecisão na localização de um determinado ponto da banda. Desta maneira, o erro foi calculado medindo-se várias vezes as extremidades de uma mesma banda e obtendo-se assim o desvio porcentual. Este desvio foi avaliado em 5% para a banda interna.

Com os capilares de largura variável, e geometria de foco linha, vemos (fig.III.6) que uma região provoca o surgimento das bandas externa e interna, enquanto que a outra somente a banda interna. Para determinar em que posição do capilar ocorre esta transição, foi tomado o seguinte procedimento:

Um segmento do feixe de raios-X de comprimento conhecido era feito incidir em um capilar mapeado, de modo a

uma de suas extremidades coincidir com uma posição predeterminada da porta amostras. Sabendo-se o tamanho do feixe incidente e sua posição sobre o capilar, é possível por simples geometria, saber que posição do capilar dá origem a um ponto do filme. Isto é feito medindo-se a divergência angular na altura do feixe direto, e usando-se para determinar a altura de B.E. (banda externa) no capilar a partir da sua altura medida sobre o filme.

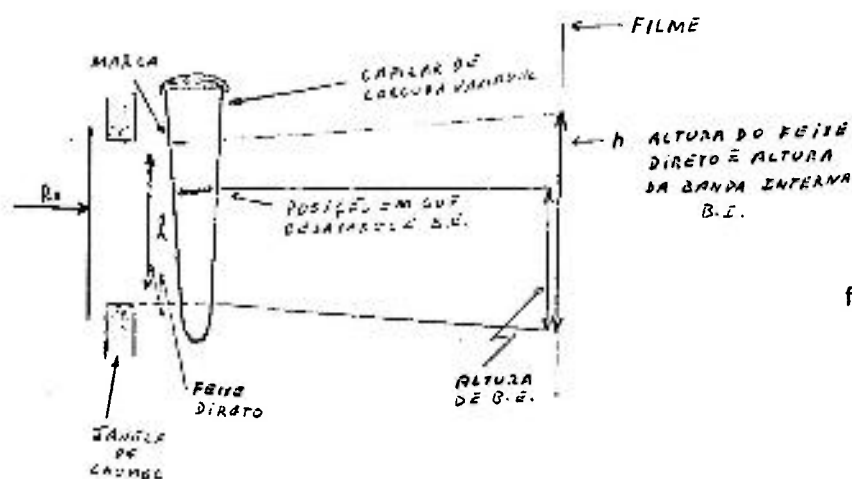


fig.III.6

Para a determinação do tamanho do segmento do feixe, foi usada uma janela de chumbo de tamanho l conhecido, e colocada bem próxima ao capilar, de modo a cortar uma porção do feixe linha.

O arranjo usado no procedimento acima está esquematizado na figura III.6, e o erro avaliado para a medida da posição é de aproximadamente 4%.

Este desvio provém sobretudo da incerteza na posição de transição medida sobre o filme, já que a banda externa desaparece de uma maneira mais ou menos repentina, mas não o suficiente para garantir uma boa precisão.

Devemos associar a esta imprecisão, o erro na medida do diâmetro β , para obtermos o desvio experimental na detar

minação de β de transição. Isto foi feito no cálculo do desvio de β_t apresentado nas tabelas (cap.IV).

Embora o erro acima seja relativamente grande, as medidas comparativas podem ser bastante confiáveis. Um exemplo é a variação de B.E. com a presença de um campo magnético. Esta variação é percebida facilmente sobrepondo-se dois filmes obtidos exatamente nas mesmas condições, onde somente a presença de \vec{H} é modificada.

Os gráficos da intensidade difratada com o ângulo de espalhamento 2θ foram obtidos com um microdensitômetro 3 CS Joyce-Loebel pertencente ao Instituto de Química da USP.

Não foi feita uma análise da intensidade absoluta dos picos de difração, apenas foi feita uma comparação da intensidade relativa entre B.I. e B.E. para diversos valores de diâmetro do capilar.

Para a medida da largura da linha utilizou-se gráficos obtidos com o microdensitômetro a partir de filmes de raios-X, com um aumento de 20 vezes. Foi traçado uma linha de base acompanhando o BG, e a partir dela foi medida a largura à meia altura da linha de difração usando-se o medidor de filmes.

CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV .1 - CONFIRMAÇÃO DO TIPO II E DA DEPENDÊNCIA COM PORTA AMOSTRA

Do estudo de RMN, ficou estabelecido que esta mesofase de Deck, na presença de um campo magnético externo \vec{H} , orienta-se de maneira a ficar com seu diretor perpendicular à direção do campo, ou seja, esta mesofase pode ser classificada como sendo do tipo II.

Com o objetivo de comprovar o modelo proposto para as micelas de um cristal do tipo II (AM-78)(AM-79) (TA-78), foram feitas medidas de difração de raios-X usando um difratômetro de baixo ângulo. As amostras foram acondicionadas em capilares de pirex com diâmetro de 2,0mm, e a técnica de detecção foi por emulsão fotográfica, estando o plano da figura perpendicular ao feixe de raios-X que incide na amostra \vec{S}_0 , e o equador sendo definido pela intersecção deste plano com o plano formado pelo feixe direto \vec{S}_0 e a direção perpendicular ao eixo do capilar.

Antes de qualquer medida, o aspecto ótico da amostra era observado com um microscópio de polarização com o capilar entre polarizadores cruzados, e a olho nú também com a amostra entre polarizador e analisador cruzados. Seu aspecto nestas condições era leitoso e brilhante, tal como dentro de um tubo de ensaio de 1,0cm de diâmetro, indicando uma amostra desorientada.

A foto IV.1 mostra um padrão de difração típico de uma amostra em capilar grosso, submetida somente a efeitos de orientação superficial. A medida foi efetuada aproximadamente 24 horas após inserido o cristal no capilar, para que o sis-

tema tenha entrado em equilíbrio.

Em seguida, o mesmo cristal foi posto na presença de um campo magnético de 2500 gauss com direção perpendicular ao eixo do capilar, durante aproximadamente 48 horas. Seu aspecto no microscópio de polarização mudou bastante, aparecendo listas coloridas ao longo do eixo para a direção perpendicular ao campo \vec{H} e uma linha negra de extinção para a direção paralela. Através destas observações óticas foi possível verificar que a orientação permanece durante um longo tempo, e este fato tornou possível a realização de medidas com orientação magnética residual.

As fotos IV.2 e IV.3 mostram padrões de difração para o raio-X incidindo na direção paralela e perpendicular a \vec{H} respectivamente. Entre uma medida e a outra, a amostra foi novamente submetida ao campo magnético para que as duas fossem feitas em iguais condições de orientação.

A figura de difração para a amostra desorientada mostra uma banda difusa entre $2\theta = 1,5^\circ$ e $2\theta = 0,7^\circ$, correspondendo a distâncias de $d = 60 \text{ \AA}$ e $d = 120 \text{ \AA}$ respectivamente. Este fato indica que as unidades difratoras não guardam entre si uma distância muito bem definida. Existe também um certo grau de orientação na direção do equador, mostrando claramente uma direção preferencial em que a mesofase se orienta, mesmo na ausência de campos externos. Isto indica uma interação entre o cristal e as paredes do capilar, como foi verificado anteriormente para outro sistema tipo II (TA-78).

Na fig. IV.2, onde o feixe de raios-X incide na direção de \vec{H} , vemos praticamente o mesmo padrão de difração que na fig. IV.1, exceto pelo fato de que a orientação esta mais definida para a direção do equador, fazendo crer que a orientação

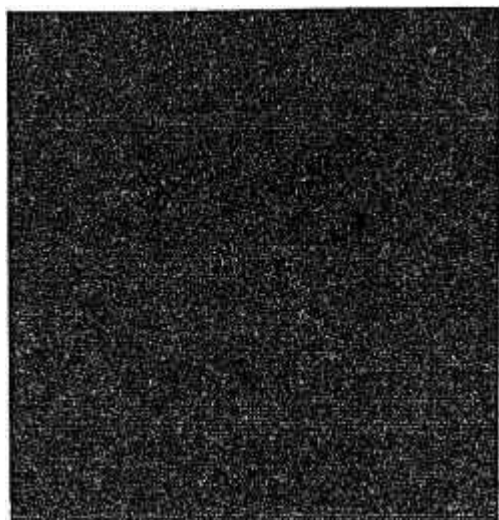


foto VI.1
 $\varnothing = 2,0\text{mm}$
orientação por paredes

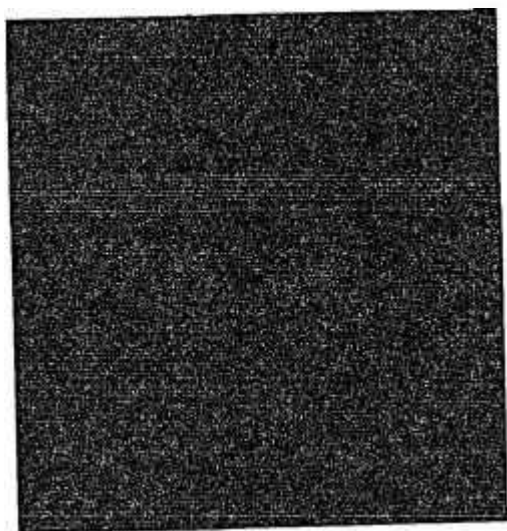


foto IV.2
 $\varnothing = 2,0\text{mm}$
Raio-X || H

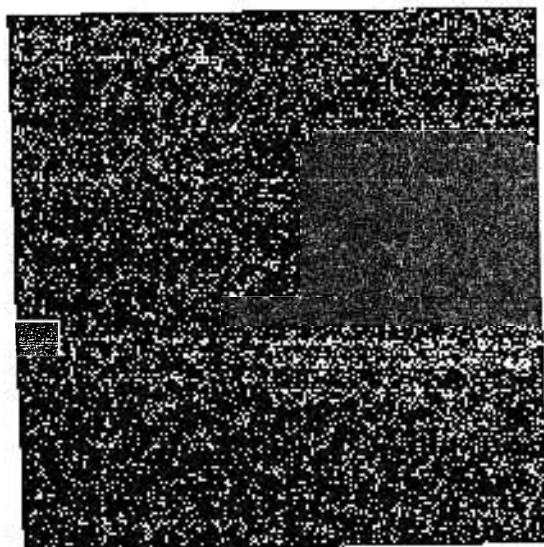


foto IV.3
 $\varnothing = 2,0\text{mm}$
Raio-X \perp H

devido ao campo magnético soma-se à orientação do cristal provocada por efeito de superfície. Dentro dos erros experimentais não é possível notar nenhuma mudança na posição e na largura da banda, em comparação com a medida sem campo. A intensidade na fig.IV.2 é um pouco maior, o que pode ser explicado pela melhor definição da orientação do cristal.

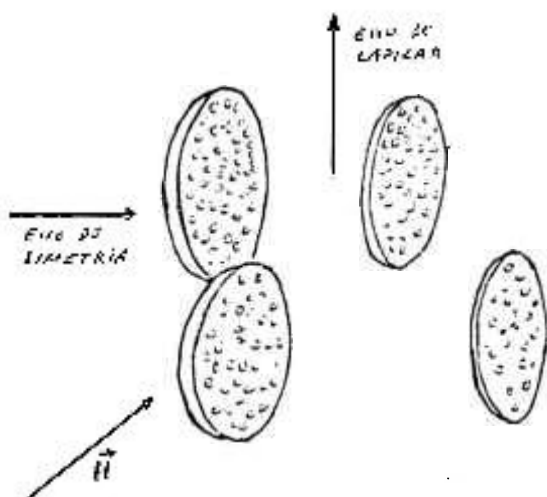
Para a direção perpendicular a \vec{H} (fig.IV.3), não ocorreu figura de difração, aparecendo apenas um espalhamento difuso, muito fraco, em torno do feixe direto.

Para se ter certeza de que estes fatos observados foram provocados por efeito de orientação do cristal pelo campo magnético, a amostra foi deixada em repouso durante tres dias, somente sob o efeito de orientação de parede. Depois disto seu aspecto entre polarizadores cruzados era a de um cristal sem orientação, e medidas com raios-X reproduziram o que é visto na fig.IV.1, tanto para a direção paralela quanto para a direção perpendicular àquela direção onde anteriormente havia sido aplicado o campo \vec{H} .

Estes resultados são essencialmente os mesmos obtidos para o SDS do tipo II (TA-78) (AM-78) (AM-79), confirmando assim o modelo de micelas em forma de discos finitos, com diâmetro maior que 500 Å, que tendem a ficar com seu eixo de simetria (diretor da fase) perpendicular à direção de um campo magnético externo. Assim, como para o decilsulfato de sódio, parece haver também para o Deck uma segunda imposição para a orientação da mesofase dentro do capilar. Esta imposição é ditada pela interação das paredes de vidro com o cristal líquido, e faz com que o diretor da fase fique preferencialmente perpendicular ao eixo do capilar.

Desta maneira, para a direção perpendicular à di

reção de \vec{H} , o feixe de raios-X (que estará paralelo ao diretor da fase) verá o plano das cabeças polares das micelas perpendi



cular à sua direção. Se estas micelas possuírem um diâmetro maior que 500 Å, qualquer possível figura de difração com distância característica desta ordem não será observada, pois ficará mascarada pelo obturador do feixe direto.

fig.IV.1.

Para a direção paralela a \vec{H} os raios-X verão, como parâmetro repetitivo a longo alcance, a distância média entre as micelas. Se esta distância varia muito, a banda se alarga proporcionalmente.

Assim, o modelo proposto para o SDS tipo II (TA-78) (AM-79) pode explicar de maneira satisfatória os resultados de raios-X também para o Deck tipo II, e portanto uma generalização maior do modelo pode ser percebida.

Quando a amostra é posta em capilar de diâmetro reduzido ($\varnothing \leq 1,0\text{mm}$), a figura de difração resultante é bem diferente, como visto na foto IV.4. Tal como já observado para outros cristais, tanto do tipo II como I (TA-78) (AM-79) (FI-81), neste capilar, a mesofase mostra, além da banda difusa interna B.I., uma outra linha de difração em torno de 36 Å (B.E.), muito mais fina, e que segue a mesma orientação que B.I..

Como visto no capítulo I, o aparecimento desta linha foi atribuído à aglutinação das micelas, formando agregados de grande tamanho (AM-80) (FI-81).

Foram também estudadas amostras de diversos ti-

pos de vidro e diâmetro, com resultados bastante semelhantes, ou seja, uma banda interna difusa para capilares grossos ($\varnothing = 2,0\text{mm}$), e B.I. mais B.E. para capilares finos ($\varnothing \leq 1,0\text{mm}$). Para estas medidas foram utilizados capilares de vidro lindemann, filolax, pirex, quartzo e vidro de sódio.

Apesar da semelhança entre as figuras observadas, foi notado uma variação na intensidade relativa entre as bandas interna e externa com a variação do diâmetro do capilar, ou seja, para diâmetros próximos a $1,0\text{mm}$, B.I. era mais intensa que B.E., mas à medida que se diminuía o diâmetro \varnothing , B.E. aumentava de intensidade enquanto que B.I. diminuía, havendo assim uma troca na relação de intensidades.

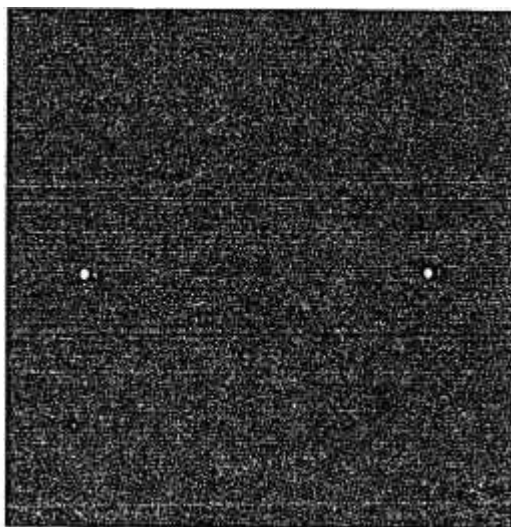


foto IV.4

$\varnothing = 0,7\text{mm}$

orientação por paredes

B.E. = $36,6 \text{ \AA}$

B.I. = $61 \text{ a } 121 \text{ \AA}$

IV. 2 - CAPILAR DE DIÂMETRO VARIÁVEL

Quando variamos a espessura da amostra, introduzindo o cristal em capilares diferentes, sempre fica uma dúvida quanto à igualdade de condições em que foram feitas as medidas. Por exemplo, as diferenças entre os padrões de difração, poderiam ser resultado de medidas feitas em temperaturas ligeiramente diferentes, de amostras com diferentes quantidades de evaporação de cristal, e acondicionadas em capilares que tiveram tratamentos de limpeza um pouco diferentes.

Para cercar todas estas variáveis, foram feitas medidas em capilares de largura variável com a forma de funil, como descrito no capítulo III.

Este procedimento, além de eliminar os problemas citados acima, também economiza amostra e tempo, o que é muito importante, se levarmos em conta que cada exposição dura em média 24 horas.

Com este tipo de amostra, foram utilizadas geometrias de foco linha e foco ponto.

A geometria de foco linha tem a vantagem de analisar simultaneamente regiões diferentes da amostra, permitindo verificar se a transição entre a região de aglomerados micelares e a região de micelas "livres" é gradativa e contínua, ou se é abrupta, sendo possível neste último caso, determinar-se qual o diâmetro crítico do capilar a partir do qual começa a ocorrer a nucleação micelar. Ainda com esta geometria, fica fácil de se verificar, ainda que de maneira qualitativa, a mudança na relação de intensidades entre as bandas interna e externa com a variação de ϕ .

Com foco ponto pretendeu-se estudar a dependên-

cia da orientação do cristal com a variação de θ , já que esta informação é perdida quando é utilizado o foco linha. Sendo menos intenso que o foco linha, esta geometria se mostrou mais adequada para a análise da intensidade relativa, pois o BG é menor, e não chega a ocorrer uma sobreposição entre B.I. e B.E..

A foto IV.5 é uma figura de difração de um cristal em capilar de diâmetro variável, com o feixe linha paralelo ao eixo do capilar, e estando para cima a parte da amostra de espessura maior.

Vemos B.E. e B.I. na parte inferior da figura, e somente B.I. na parte superior. Para se verificar um possível efeito de gravidade sobre a amostra, outras medidas foram feitas com a parte mais espessa da amostra para baixo, e nada se verificou, isto é, apareceram B.E. e B.I. para a parte fina e somente B.I. para a parte grossa, mantendo-se a mesma variação na relação das intensidades.

As posições da banda interna e da banda externa permanecem inalteradas ao longo da amostra.

Embora seja difícil de se perceber na fotografia, nota-se no filme original, que a banda interna diminui de intensidade à medida em que diminui o diâmetro do capilar; o oposto acontece com a intensidade da banda externa, que diminui de intensidade com o aumento de θ , e que desaparece de maneira mais ou menos abrupta para $\theta \sim 1,5\text{mm}$.

Os gráficos 1.a, 1.b e 1.c foram obtidos com um microdensitômetro, e mostram porções diferentes da foto IV.5. O gráfico 1.a corresponde à parte superior da foto, o gráfico 1.b a uma porção intermediária, e o gráfico 1.c corresponde a uma posição inferior do capilar. Vemos nitidamente o surgimento da banda externa quando vamos para regiões mais finas da amostra,

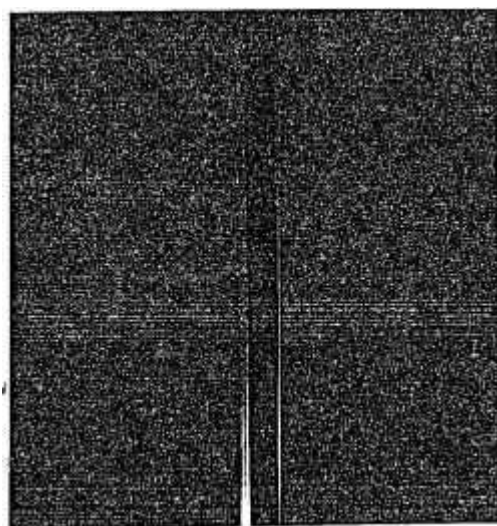
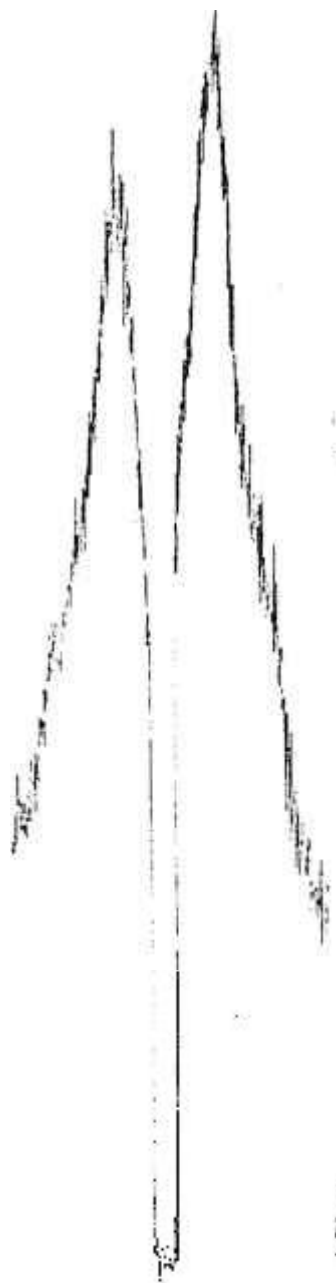


foto IV.5 amostra em capilar de
diâmetro variável.



1a)



1b)



1c)

gráficos 1a) 1b) e 1c)
obtidos da foto IV.5.
mostrando parte gros-
sa 1a); intermediária
1b) e mais fina 1c) ,
da amostra.

e a intensidade de B.E. aumenta em relação a B.I. à medida que ϕ diminui. Nos tres gráficos a banda interna parece manter a mesma intensidade, mas se levarmos em conta que para ϕ menor os raios-X foram menos absorvidos, parece claro que B.I. diminui de intensidade do gráfico 1.a para o gráfico 1.c.

Usando-se geometria de foco ponto foram estudadas várias amostras de espessura variável. As fotos IV.6, IV.7, IV.8 e IV.9 foram obtidas a partir de uma única amostra, acondicionada em capilar de quartzo de largura variável, com o feixe de raios-X incidindo em posições diferentes da amostra, e todas com o mesmo tempo de exposição. Os gráficos 2.a, 2.b, 2.c, e 2.d correspondem às fotografias IV.6, IV.7, IV.8 e IV.9 respectivamente.

Novamente a variação na relação de intensidades entre B.I. e B.E. é verificada, também devemos levar em conta que para ϕ maior a espessura da parede do capilar também aumenta, elevando a absorção nesta região.

A partir de filmes que foram obtidos com geometria de foco linha, foi possível obter o diâmetro ϕ_t para o qual ocorre a transição entre a região que contém aglomerados micelares grandes (com B.I. e B.E.) e a que só possui micelas livres (só com B.I.).

Muitas medidas foram feitas com amostras acondicionadas em capilares de diâmetro variável, de diversos tipos de vidro, mas com uma forma de funil bastante semelhante. Os resultados para ϕ_t obtidos estão na tabela IV.1. Verificamos de forma sistemática que a região ϕ_t não corresponde a uma separação de fases da amostra, que se apresenta homogênea quando analisada por microscopia ótica nesta região (ítem IV.7).

Desta tabela, vemos que ϕ_t varia pouco com o ma-

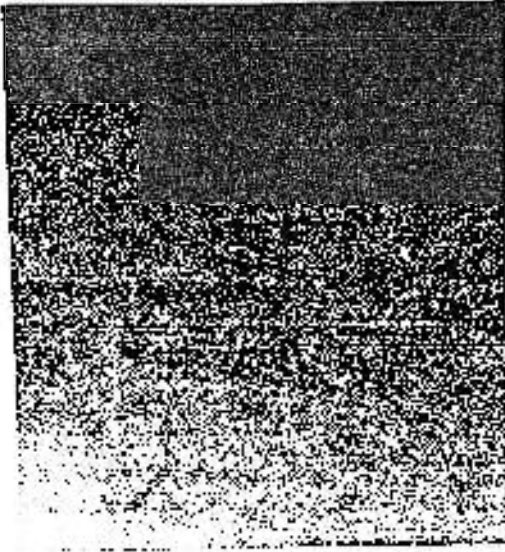


foto IV.6
 $\varnothing = 1,8\text{mm}$

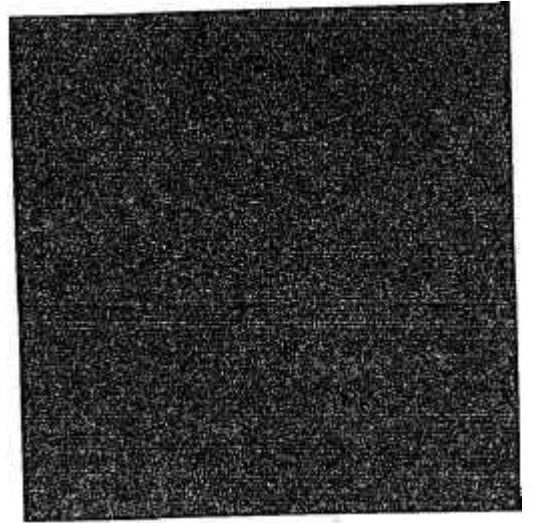


foto IV.7
 $\varnothing = 1,5\text{mm}$

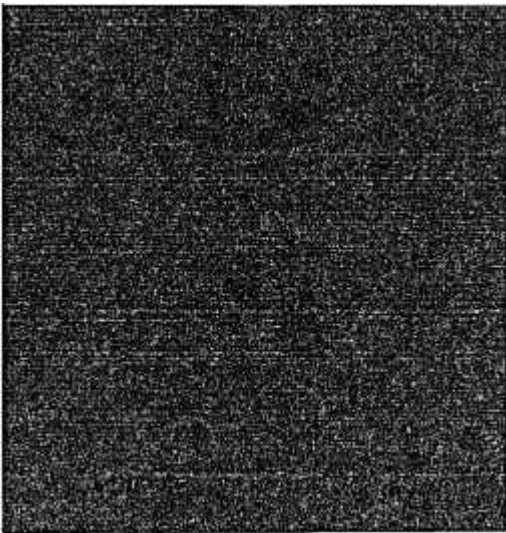


foto IV.8
 $\varnothing = 1,1\text{mm}$

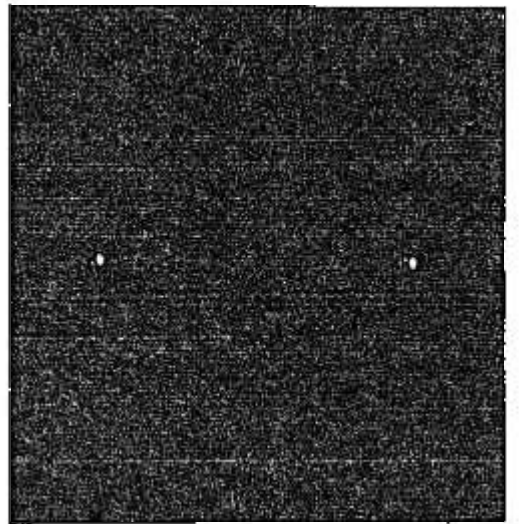


foto IV.9
 $\varnothing = 0,7\text{mm}$

gráficos 2a), 2b), 2c)
e 2d)



2a)

2b)

2c)

2d)



$\beta = 1,8$



$\beta = 1,5$



$\beta = 1,1$

$\beta = 0,7$

terial do qual é feito o capilar. Mas, podemos notar que o quartzo e Lindemann parecem interagir mais com o cristal, pois seu δ_t correspondente é ligeiramente maior que para o vidro de sódio.

material	δ_t (mm)
quartzo	1,6 \pm 0,1
V. sódio	1,4 \pm 0,1
V. lindemann	1,9 \pm 0,1

tabela IV.1. dependência de δ_t com o material do qual é feito o capilar

Esta série de medidas esta de acordo com o modelo de formação de agregados proposto para explicar o aparecimento da banda externa (AM-82), e nos mostra de maneira clara a existência de um diâmetro crítico para o qual a interação do cristal com a parede induz à formação de aglomerados micelares. À medida em que δ decresce, aumenta a influência da parede sobre o cristal, havendo um maior favorecimento à formação de agregados, e conseqüentemente, aumentando a intensidade da linha externa. Logo, as micelas livres, ou agregados pequenos, na mesofase são utilizados para a formação dos agregados grandes, e assim, ocorre um decréscimo na intensidade da banda externa. Desta maneira, como resultado final, temos que B.I. diminui e B.E. aumenta de intensidade com δ decrescente.

A orientação induzida pelas paredes parece depender tanto do diâmetro δ como do tipo de vidro do capilar.

Na sequência de fotos IV.6 a IV.9, vemos que a orientação praticamente não muda com δ . O mesmo ocorre nas fotos IV.10 e IV.11, onde temos um capilar de largura variável de vidro de sódio. Mas, se compararmos as orientações dos dois con-

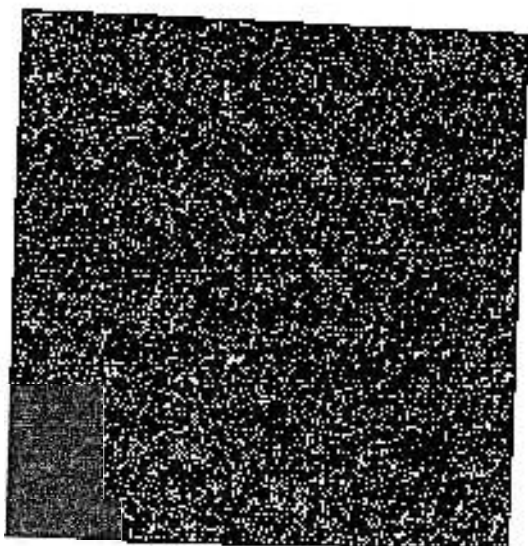


foto IV.10
 $\varnothing = 1,5 \text{ mm}$
orientação por paredes

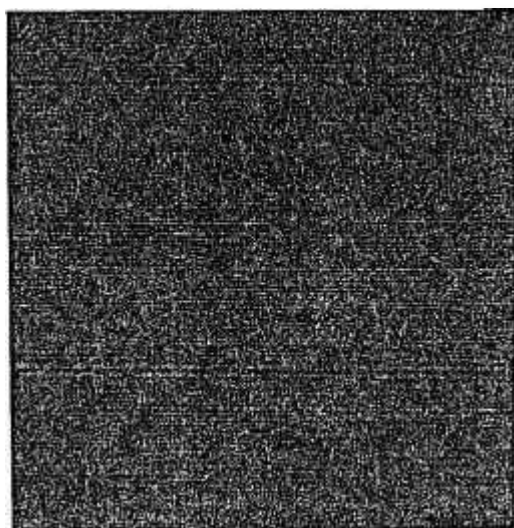


foto IV.11
 $\varnothing = 0,9 \text{ mm}$
orientação por paredes

juntos de fotos entre si, vemos que estas são bastante diferentes, mesmo para δ próximos. Temos pontos no equador correspondentes a B.I. para o capilar de quartzo, e arcos de circunferência para o capilar de vidro de sódio, mostrando que a orientação depende mais do vidro do que de δ . Resultado analogo foi obtido para outra liomesofase tipo II (AM-82).

As fotos IV.12 e IV.13 mostram orientações diferentes, embora tenham sido obtidas de capilares do mesmo tipo de vidro, mas de diâmetros diferentes. Isto indica que a orientação também depende de δ .

Para se obter a dependência da orientação e da formação de agregados com δ e com o tipo de vidro, seria conveniente um estudo mais sistemático do que o efetuado neste trabalho. Algumas medidas de largura de linha foram feitas, fazendo-se uso do microdensitômetro, com um aumento de vinte vezes. Problemas experimentais impediram que se chegasse a valores confiáveis na largura absoluta das linhas, contudo, fazendo-se uma comparação entre as larguras de linha de B.E. para diversas espessuras da amostra, fica evidente um decréscimo nessa largura com o decréscimo de δ . Isto mostra que à medida em que aumenta a interação do cristal líquido com a parede, não somente aumenta o número de agregados grandes (visto a partir do aumento da intensidade), mas também o tamanho médio destes agregados é aumentado, pois, pela fórmula de Sherrer (eq.11.34), o tamanho da unidade difratora é inversamente proporcional à largura da linha.

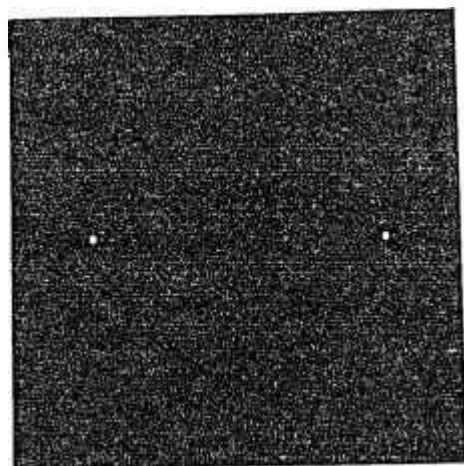


foto IV.12

$\beta = 0,7$

orientação por paredes

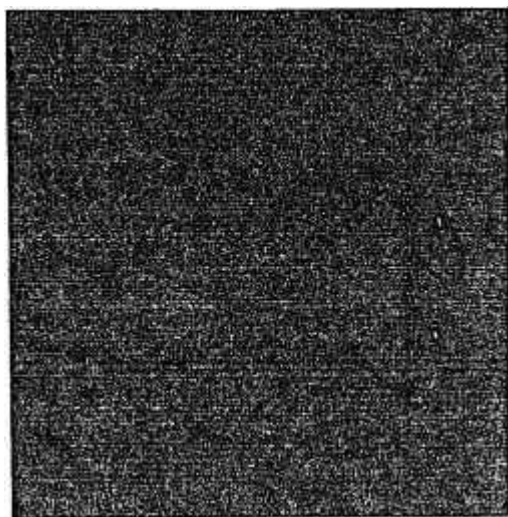


foto IV.13

$\beta = 1,0$

orientação por paredes

IV.3 - ESPESSURA X ORIENTAÇÃO RESIDUAL

Com o capilar de largura variável foi possível ver de maneira mais clara qual a influência da interação superfície de vidro-cristal na formação de agregados. Pensou-se então que outros tipos de forças de interação com o cristal pudessem também de alguma forma interferir no processo de formação de aglomerados micelares. Como é particularmente importante o estudo do efeito de um campo \vec{H} , decidiu-se estudar uma amostra acondicionada em capilar de diâmetro variável, a qual foi submetida à ação de um campo magnético externo.

Para esta série de medidas só foi utilizada a geometria de foco linha, pois estávamos interessados em determinar uma possível mudança em δ_t com a aplicação do campo magnético \vec{H} .

A foto IV.14 mostra uma figura de difração típica de uma amostra em CDV de vidro de sódio, onde somente há efeitos de orientação por paredes. Em seguida à exposição aos raios X, a mesma amostra foi posta na presença de um campo \vec{H} de 2500 gauss, perpendicular ao eixo do capilar, onde ficou por aproximadamente 48 horas, voltando a seguir para os raios-X, com o feixe incidindo na mesma posição anterior. O resultado com orientação magnética é visto na foto IV.15. Nota-se claramente que a B.E. vai agora até uma porção mais espessa da amostra, com δ_t variando de 1,4mm, para a amostra sem orientação magnética, para 1,7mm para a amostra submetida ao campo \vec{H} , indicando que a presença do campo, além de orientar as micelas, estimula a formação de agregados de micelas. Estas medidas foram feitas com orientação magnética residual, e com o feixe de raios-X parale-

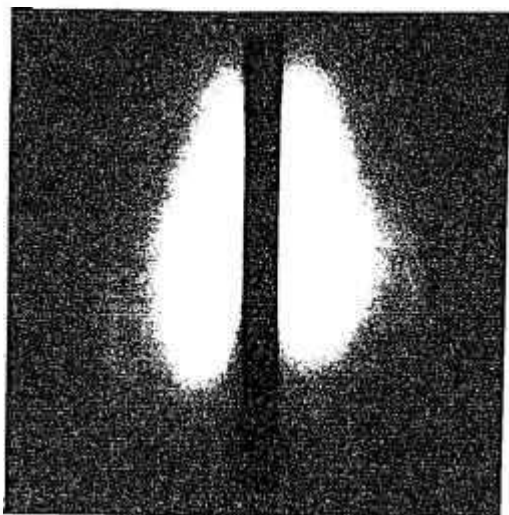


Foto IV.14
CDV
Sem orientação magnética

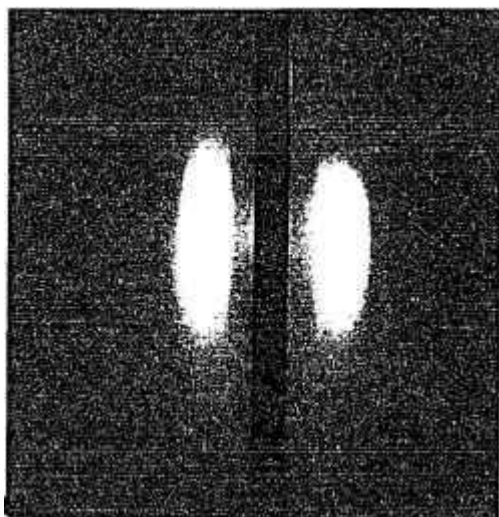


foto IV.15
CDV
com orientação magnética

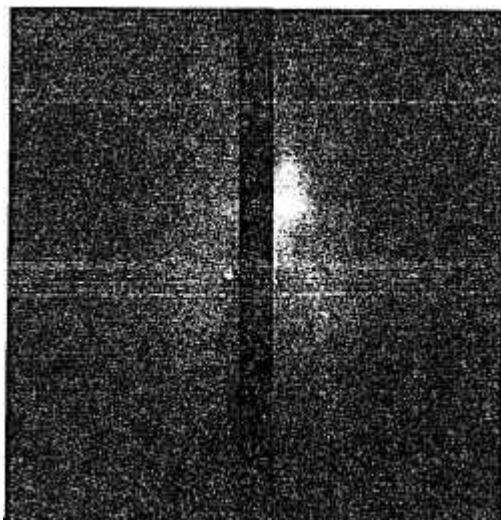


Foto IV.16
CDV
destruída a orientação
magnética

lo à direção de \vec{H} .

A foto IV.16 é da mesma amostra acima, onde a orientação magnética foi desfeita fazendo-se uma pequena bolha de ar correr pelo cristal. β_t , neste caso, novamente diminui para 1,4mm, mostrando assim, uma reversibilidade no processo de nucleação micelar.

Foram também feitas várias medidas em CDV de diversos tipos de vidro, com e sem orientação magnética residual. Para todos os casos foi notado uma variação em β_t ($\Delta\beta_t$) que é mostrado na tabela IV.2.

material	β_t (semH)	β_{tH} (Hresid.)	$\Delta\beta_t$ (mm)
v.sódio	1,4	1,7	$0,3 \pm 0,1$
v.lindemann	1,9	2,1	$0,2 \pm 0,1$

tabela IV.2.

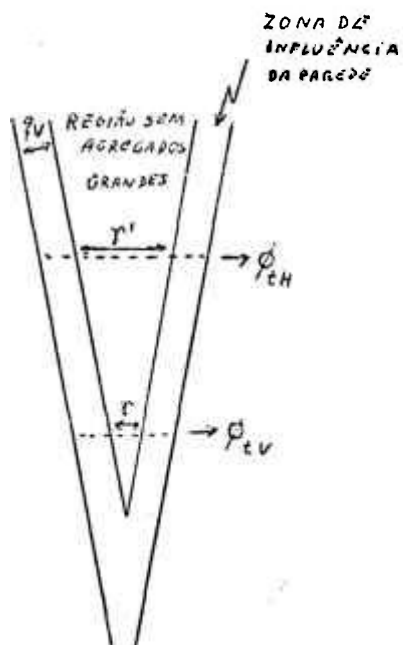
Os valores de $\Delta\beta_t$ são bastante confiáveis, pois as medidas com e sem o campo foram feitas exatamente nas mesmas condições experimentais, deixando assim como única fonte de er-

ro a medida da altura das extremidades.

Não foi notado uma grande diferença em $\Delta\phi_t$ para os capilares de vidro de sódio e vidro de lindemann, embora os valores absolutos de ϕ_t sejam ligeiramente diferentes.

Por todas as medidas realizadas até o presente momento, principalmente com capilares de diâmetro variável, parece bastante clara a influência da parede no aparecimento da banda externa. Agora, dos resultados obtidos acima, vemos que o campo magnético também influi em B.E., não somente no sentido de orientar o cristal, mas como também no sentido da formação de agregados micelares grandes.

Se para o vidro de sódio $\phi_t = 1,4\text{mm}$, isto quer dizer que a parede induz o aparecimento de agregados até uma distância de 0,7mm de sua superfície. Quando ϕ_t muda para 1,7mm devido à atuação de \vec{H} , isto significa que em uma fatia máxima de 0,3mm do cristal esta ocorrendo a formação de agregados devido exclusivamente ao campo magnético. O esquema abaixo (fig.IV.2) mostra as regiões de influência de parede e de \vec{H} na formação de agregados.



ϕ_{tV} que nos dá o diâmetro máximo para o qual temos B.E. inclui duas vezes a zona de influência da parede (ϕ_V) mais uma região r' sem agregados incapaz de absorver a reflexão B.E. Esta região, depende de ϕ_V , e assim $r' = \lambda 2\phi_V$.

Em ϕ_{tH} , a região contém uma parte com agregados devido à

fig.IV.2. regiões de influência da parede e de H.

influência de H, (f_H), e uma parte desorientada $\lambda(2f_V + f_H)$.

$$\text{Assim, } 2f_V + \lambda 2f_V = \beta_{tv}$$

$$\text{e } 2f_V + f_H + \lambda(2f_V + f_H) = \beta_{tH}$$

$$\text{logo, } f_H = (\beta_{tH} - \beta_{tv}) \cdot \frac{1}{(\lambda + 1)}$$

$$\text{para } \lambda = 0 \Rightarrow f_H = \beta_H - \beta_V$$

Então da tabela IV.2, $f_H = 0,3\text{mm}$ no máximo para o vidro de sódio e $f_H = 0,2\text{mm}$ para o vidro Lindmann, que podem ser considerados como uma distância característica para formação de agregados por efeito magnético residual.

IV . 4 - CAMPO PRESENTE

Tendo em vista a grande importância das medidas de raios-X com o cristal orientado por um campo magnético, para a proposição do modelo de micelas finitas tipo disco, e levando em conta que estas medidas sempre foram feitas com orientação residual, isto é, sem a presença de um campo magnético durante a exposição, tornou-se necessário a colocação de um imã de campo relativamente grande dentro do aparelho de raios-X, para se analisar as diferenças que poderiam ocorrer entre situações de campo presente e orientação residual. Este arranjo se tornou bastante importante para se poder fazer um confronto com os resultados de Charvolin (CH-79), o qual estudou uma amostra de SDS tipo II em uma câmara de Laue, sob o efeito de um campo magnético presente, e encontrou resultados supostamente diferentes dos nossos.

Dada as dificuldades práticas para a colocação de um imã permanente de aproximadamente 2000 gauss dentro do aparelho, foi construído um eletroimã de tamanho pequeno com campo \vec{H} de até 800 gauss no entreferros (de ar), onde ficava a amostra,

como é descrito no capítulo III, Além da vantagem de se ter um campo presente durante a exposição, com este arranjo podemos variar \vec{H} variando a corrente nas bobinas. Mas, mesmo assim, ainda não foi possível obter-se figuras de difração com campo presente para os raios-X paralelos a \vec{H} , mas somente perpendicular.

Uma desvantagem no uso do eletroímã é quanto à temperatura na amostra, que é significativamente elevada quando da passagem de uma corrente grande nas bobinas. Este problema foi resolvido baixando-se ao máximo a temperatura da sala por intermédio de condicionadores de ar, e com o uso de um ventilador próximo à amostra. Nestas condições, foi possível manter a temperatura entre 25° C e 26° C na amostra.

Foram repetidas as medidas em capilar grosso, com $Rx \perp H$, e novamente não ocorreu figura de difração, em seguida, foi desligada a corrente no eletroímã e a amostra foi girada de 90°, voltando, nesta posição a mostrar seu padrão de difração característico para $Rx \parallel H$. Portanto, as medidas com campo presente confirmaram aquelas feitas com \vec{H} residual.

Pelo fato de que em um capilar de diâmetro fino, $\phi \leq 1,0mm$, a mesofase perde a orientação magnética em poucas horas, não havia sido possível ainda se obter uma figura de difração para estas amostras orientadas por campo magnético. Mas com o eletroímã, pudemos ver que mesmo em capilares onde o espalhamento de raios-X apresenta a banda externa, não ocorre difração para a direção perpendicular a \vec{H} . Isto mostra que as unidades difratoras responsáveis pelo aparecimento de B.E. também se orientam pelo campo magnético, da mesma maneira que B.I. A foto IV-17 corresponde à geometria de feixe perpendicular a \vec{H} ; nota-se que não houve figura de difração. Em seguida a corrente foi desligada e a amostra girada de 90°, e obtivemos a figura da fo

to IV.18, com $R_x \parallel H$ (residual).

Da teoria elástica contínua, vimos que existe uma distância crítica d , medida a partir da superfície de contato com a parede, a partir da qual a orientação da mesofase pelo campo \vec{H} pode vencer a influência da parede. Como visto, esta distância depende da intensidade de \vec{H} , e é tanto menor quanto maior for o campo.

Com um arranjo em que \vec{H} é perpendicular ao eixo do capilar, sabemos que a orientação induzida pela presença do campo magnético é diferente daquela induzida pela parede, para a direção perpendicular a \vec{H} . Portanto, variando \varnothing e a intensidade de \vec{H} , podemos obter, através dos raios-X, a distância d para a qual a orientação magnética vence a orientação devido à parede.

Existem na literatura muitas medidas de d (ou f) para cristais termotrópicos, mas para os liotrópicos isto ainda não foi feito.

Da expressão (I.13) para a transição de Freedericksz vemos que a partir da distância d , para um determinado campo H , podemos obter uma relação entre a constante elástica K e a anisotropia na susceptibilidade magnética $\Delta\chi$ para o cristal. Como visto, existem alguns cálculos teóricos para K (CH-80) e para $\Delta\chi$ (AM-81) feitos para cristais líquidos liotrópicos, e portanto, uma medida experimental de d (\vec{H}) se mostra fundamental para se confirmar estes resultados.

Foram feitas inúmeras medidas onde foi variado o diâmetro \varnothing do capilar, e mantido constante a intensidade de \vec{H} . Pretendia-se encontrar um valor de \varnothing para o qual o campo magnético não pudesse orientar o cristal, aparecendo assim uma figura de difração, mesmo para a direção perpendicular a \vec{H} . Neste

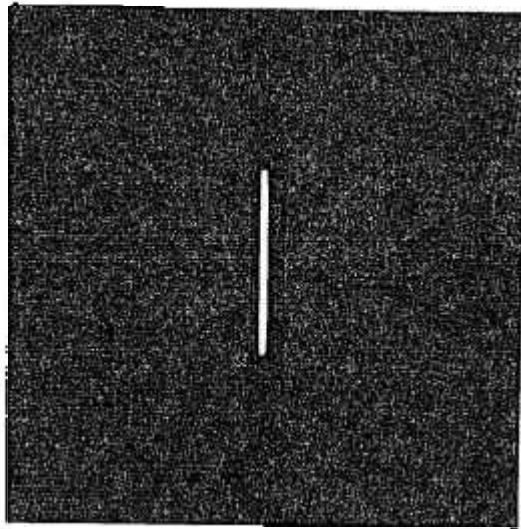


foto IV.17

CDV

Raio-X \perp H

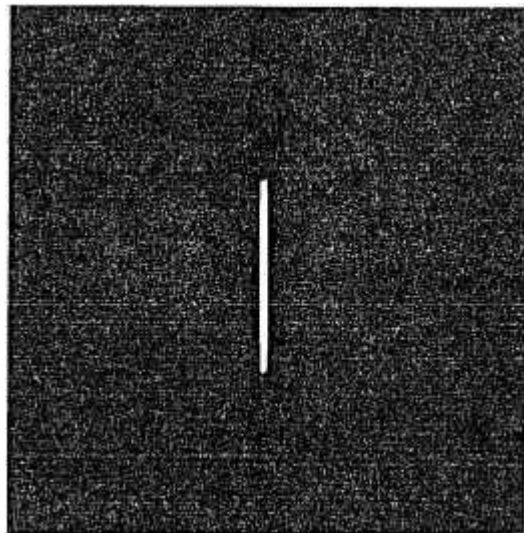


foto IV.18

CDV

Raio-X \parallel H



momento, $\varnothing/2$ corresponderia ao valor máximo possível de d para este campo.

Primeiramente foram utilizados dois tipos de capilares de largura variável, com diâmetros mínimos de 0,7mm e 0,5mm, mantendo-se o campo magnético constante em 735 gauss. Com geometria de foco linha para os raios-X foram investigadas de maneira contínua regiões de \varnothing desde 0,5mm até 2,0mm, e com este campo magnético, mesmo a parte mais fina das amostras foram orientadas. Isto significa que d para este campo deve ser menor que 0,25mm.

Neste ponto poderíamos diminuir a intensidade de \vec{H} até que este não mais orientasse o cristal na parte mais fina do capilar. Porém, surgiu a hipótese de que a parte mais espessa da amostra, estando orientada pudesse transmitir de alguma maneira seu estado de orientação para as regiões mais finas, influenciando assim no valor de d .

Mudamos então para capilares com \varnothing constante, e variamos a intensidade de \vec{H} , até notar uma diferença no padrão de difração. Desta maneira, com um capilar de $\varnothing = 0,5\text{mm}$, não ocorreu o aparecimento das bandas para \vec{H} desde 800 gauss até 500 gauss. Na foto IV.19 a amostra está sob o efeito de um campo de 500 gauss, o resultado com raios-X perpendicular a \vec{H} mostra que o cristal está com o diretor da fase perpendicular ao eixo do capilar e ao campo, portanto a orientação é magnética.

Para obtermos um valor para d , temos que baixar ainda mais o campo até que este não consiga mais orientar o cristal, aparecendo assim, B.E. e B.I. mesmo para a direção perpendicular a \vec{H} . Isto foi feito, e para campos em torno de 205 gauss começam a aparecer, embora pouco intensas, as bandas internas e externa, como é visto na foto IV.20.

Para conseguir outro valor para $d(H)$, uma amostra foi preparada em um capilar de diâmetro $\phi = 0,3\text{mm}$, e quando submetida ao campo máximo (735 gauss), a orientação magnética já não conseguiu vencer a orientação de paredes, isto é. mostrado na foto IV.21 onde B.E. e B.I. estão presentes, mesmo para a direção perpendicular a \vec{H} . Temos neste caso, o valor mínimo de $d = \phi/2 = 0,15\text{mm}$ para $H = 735$ gauss. Para obtermos o valor exato de \vec{H} para $d = 0,15\text{mm}$, teríamos que aumentar o campo magnético, o que infelizmente não foi feito devido às nossas limitações experimentais.

Sempre, depois de cada medida, para se ter certeza do resultado obtido, o eletroímã era desligado e a amostra girada de 90° . Assim, tínhamos também um aspecto da fase na direção paralela a \vec{H} . As fotos IV.22 e IV.23 foram obtidas desta maneira, após as exposições IV.20 e IV.21 respectivamente. Este procedimento, juntamente com observações no microscópio de luz polarizada, se mostrou bastante útil, para a verificação do grau de orientação e da qualidade da mesofase, pois não raro a amostra é danificada por evaporação de água ou outros fenômenos desconhecidos.

A partir dos valores de $d(H)$ obtidos acima, pode usar a teoria elástica contínua e através da equação I.13 obter a relação $K/\Delta\chi$.

Assim, para $d = 0,25\text{mm}$, $H = 205$ gauss e usando $\Delta\chi = 6 \cdot 10^{-8} \text{ emu/cm}^3$ temos, para um parâmetro de ordem $S = 0,1$ (AM-81):

$$K \approx 10^{-7} \cdot 10^{-8} \text{ dinas}$$

para $d = 0,15\text{mm}$, $H = 735$ gauss

$$K \geq 10^{-8} \text{ dinas}$$

foto IV.19

$\varnothing = 0,5\text{mm}$

H = 500 gauss

Raio-X \perp H

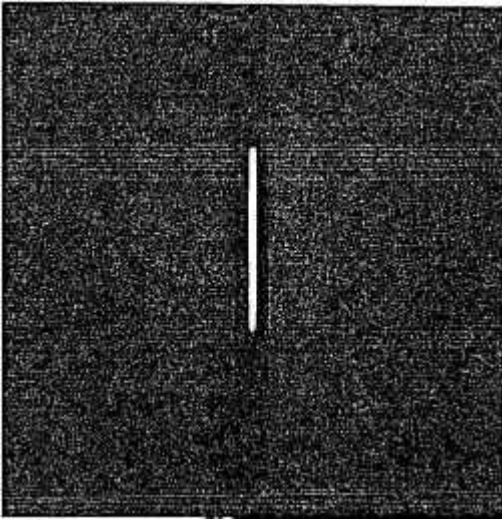
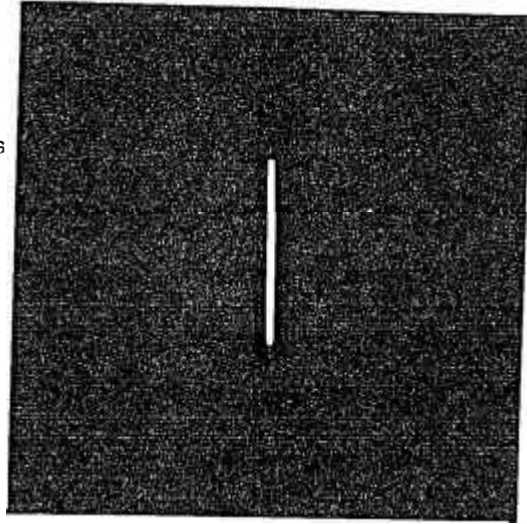


foto IV.20

$\varnothing = 0,5\text{mm}$

H = 205 gauss

Raio-X \perp H

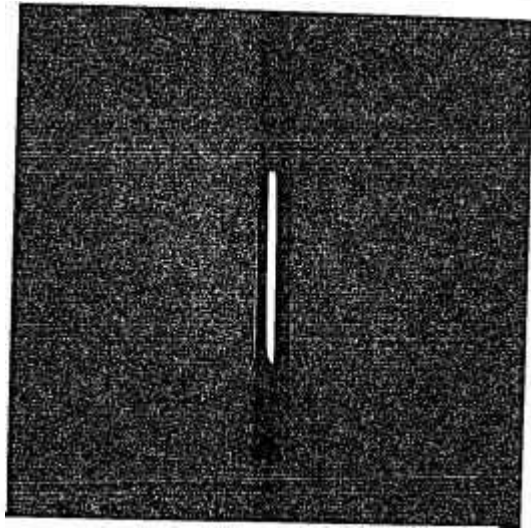


foto IV.21

$\varnothing = 0,3\text{mm}$

H = 735 gauss

Raio-X \perp H

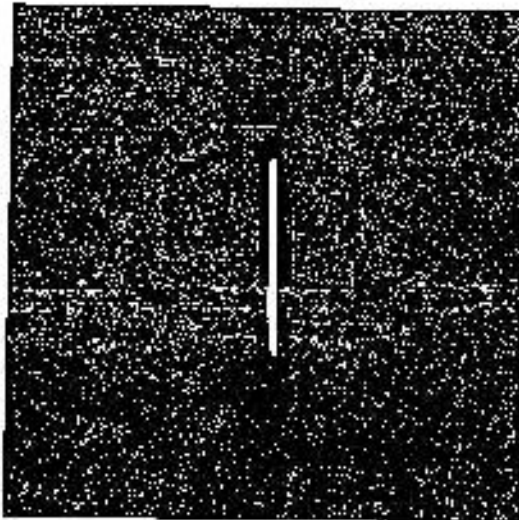
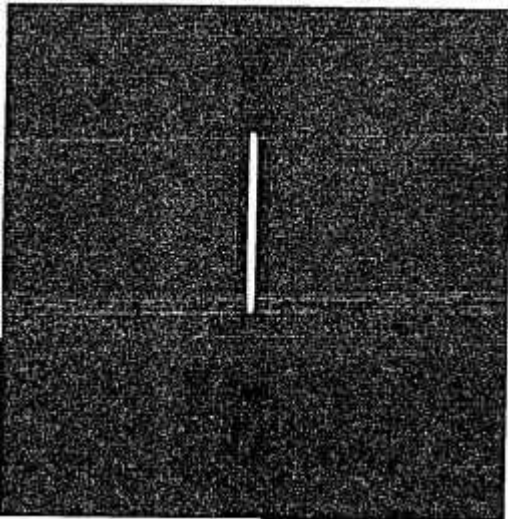


foto IV.22

$\varnothing = 0,5\text{mm}$

H = 205 gauss

Raio-X \parallel H

foto IV.23

$\varnothing = 0,3\text{mm}$

H = 735 gauss

Raio-X \parallel H

Estes valores estão de acordo com a única estimativa feita para a constante elástica dos liotrópicos ($K \sim 10^{-8}$ dynas) (CH-80).

O valor de d acima, corresponde a um comprimento de coerência magnética de orientação de $0,8 \cdot 10^{-1}$ mm para $H = 205$ gauss, e a $0,7 \cdot 10^{-2}$ mm para $H = 2500$ gauss, enquanto que para este último campo, a distância característica associada à formação de agregados é de $0,3$ mm como visto no item IV.3. Esta diferença reflete o fato de estarem relacionados a fenômenos diferentes.

IV. 5 - ORIENTAÇÃO FORA DO EQUADOR

A orientação da mesofase induzida pela superfície de contato com o vidro, como já visto, é tal que na geometria descrita no item IV.1, a figura de difração mostra as bandas interna e externa orientadas na direção do equador.

Algumas vezes, contudo, foram observadas orientações fora desta direção. Analisando-se as amostras em que isto ocorreu, foi notado que elas eram de capilar grosso de diâmetro constante, ou de capilar cujo vidro não tem forte interação com o cristal.

Foi feito um estudo sistemático em uma amostra de capilar de vidro de sódio, que interage pouco com a mesofase, cujo diâmetro variava de $0,7$ mm a $2,0$ mm. Pretendeu-se com isto verificar qual o grau de influência da parede na orientação, e como ela varia com a distância.

Fazendo uso do sistema de movimento vertical e horizontal do eletroimã, muitas medidas foram feitas variando-se o capilar ao longo do seu eixo, e perpendicular a ele para

um diâmetro escolhido. Desta maneira, alguns dos resultados obtidos foram os seguintes:

Filme IV.24, feixe incidindo no centro da parte grossa do capilar, $\phi = 1,8\text{mm}$. A exposição foi feita logo em seguida à preparação da amostra, sem tempo portanto, para uma boa orientação. Vemos a banda interna fora do equador.

A foto IV.25 mostra a mesma posição do filme acima, dez dias depois. A orientação da banda é agora perpendicular ao equador, mostrando que ela mudou com o tempo.

Para posições mais finas do capilar, temos as fotos IV.26, IV.27 e IV.28 onde temos respectivamente diâmetros de 1,5mm, 1,1mm, e 0,9mm, nestas exposições o raio-X sempre incidiu no centro da amostra.

Em IV.26, nada mudou em relação à parte mais fina do capilar.

Em IV.27 e IV.28, temos o aparecimento da banda externa, indicando uma maior influência das paredes sobre a mesofase. Claramente vemos que a orientação das bandas de difração caminham na direção do equador à medida que o diâmetro diminui. Este fato confirma a hipótese de que a orientação induzida por efeito de paredes é no sentido de fazer com que B.E. e B.I. se apresentem no equador.

As medidas acima foram feitas com o capilar em uma posição em que a sua parte mais fina estava para cima. Depois destas exposições, foi invertida a posição do capilar, e os resultados obtidos, após a estabilização do sistema, foram essencialmente os mesmos que estes apresentados.

Outra série de medidas também foi feita para se avaliar melhor a orientação induzida pela superfície de contato com o vidro. Para isto, foi mantido constante a posição vertical

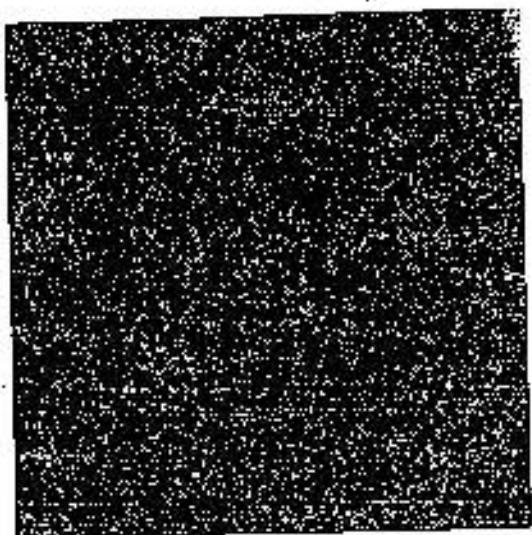


foto IV.24

$\varnothing = 1,8\text{mm}$

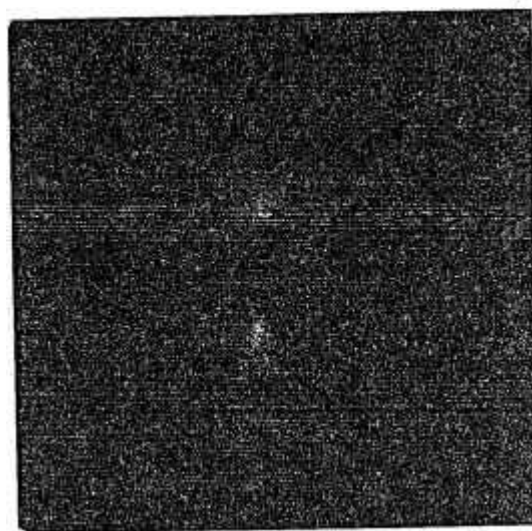


foto IV.25

$\varnothing = 1,8\text{mm}$

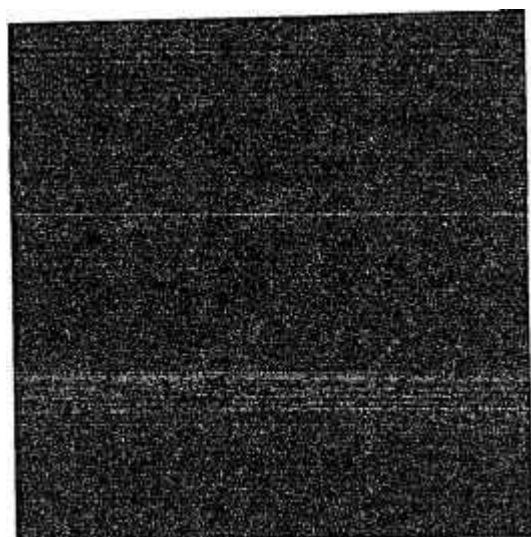


foto IV.26

$\varnothing = 1,5\text{mm}$



foto IV.27
 $\phi = 1,1\text{mm}$

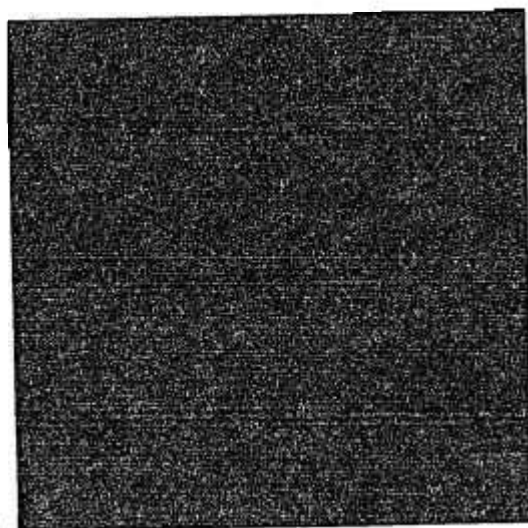


foto IV.28
 $\phi = 0,9\text{mm}$

da amostra, em $\varnothing = 1,8\text{mm}$ e fazendo-se uso da cabeça goniométrica, foi variada a posição horizontal do capilar.

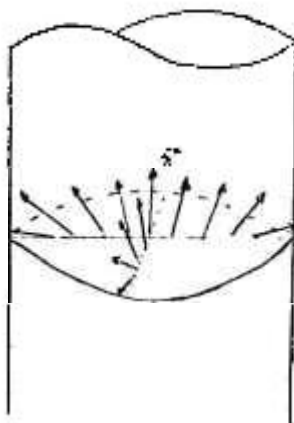
Assim temos, foto IV.25, uma orientação vertical da banda interna no centro do capilar, onde $\beta = 1,8\text{mm}$.

Na foto IV.29, o feixe de raios-X incidiu a $0,7\text{mm}$ da posição central, ou seja, a $0,2\text{mm}$ da tangente à amostra. E na foto IV.30, o feixe está com seu centro praticamente tangente à parede do capilar. Vemos que à medida em que nos afastamos do centro indo em direção à parede, a orientação da banda interna vai gradativamente do meridiano para o equador, confirmando novamente a hipótese da orientação por parede ser na direção do equador.

Uma outra exposição ainda foi feita, foto IV.31, na região de $0,3\text{mm}$ da tangente, mas do lado oposto àquela dos filmes IV.29 e IV.30, ou seja, do lado direito, indo-se na direção do feixe; mostrando uma simetria na distribuição das micelas em relação ao centro da amostra, como visto na fig. IV.3.

fig.IV.3.

possível variação do campo do diretor em um plano transversal ao capilar.



Esses resultados mostram claramente que os efeitos de superfície se estendem até décimos de milímetro em liotrópicos, enquanto em termotrópicos essas distâncias são de microns.

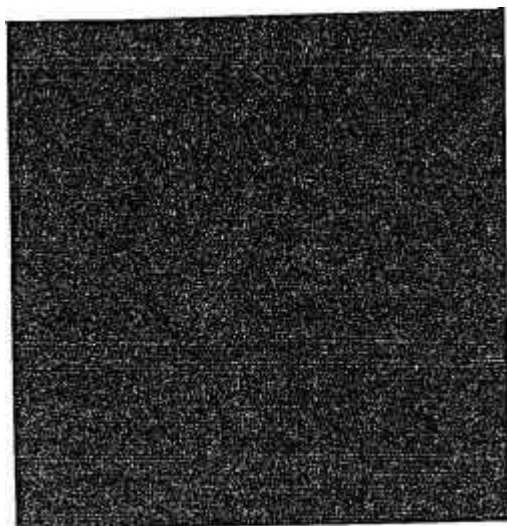


foto IV.29

$\phi = 1,8\text{mm}$

feixe a 0,2mm da tangente
à parede

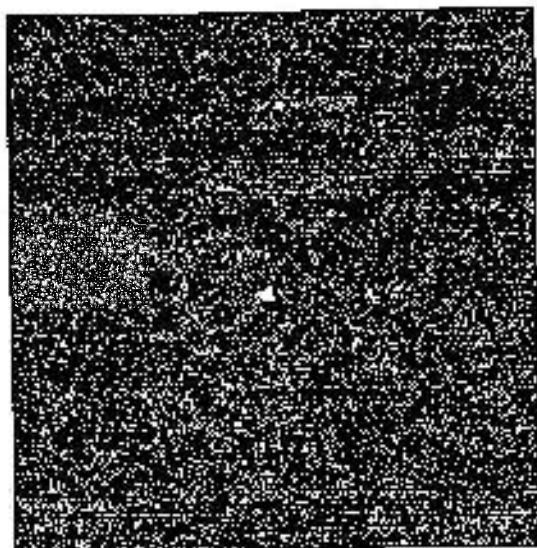


foto IV.30

$\phi = 1,8\text{mm}$

feixe tangente à parede

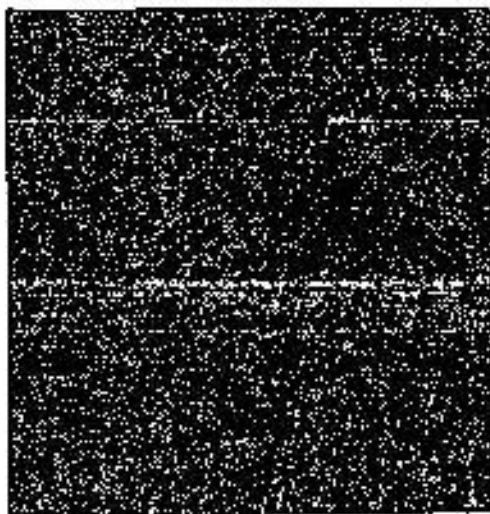


foto IV.31

$\phi = 1,8\text{mm}$

feixe a 0,3mm da tangente
à parede, no lado oposto
ao do filme IV.29

IV . 6 - ALTO ÂNGULO

Com a mesofase de decanoato de potássio foram feitas medidas de raios-X em alto ângulo, com o objetivo de se estudar a conformação das cabeças carbônicas dentro de uma micela.

Para este estudo, foi utilizada uma geometria Laue, que abrange regiões desde aproximadamente 30 Å até 2 Å, com colimador de 0,5mm e distância amostra-filme de 30mm, como descrito no capítulo III.

As medidas foram feitas com a amostra acondicionada em capilar de vidro Lindemann, 1,5mm e 0,7mm de diâmetro, e na foto IV.32 temos o resultado com o capilar mais fino:

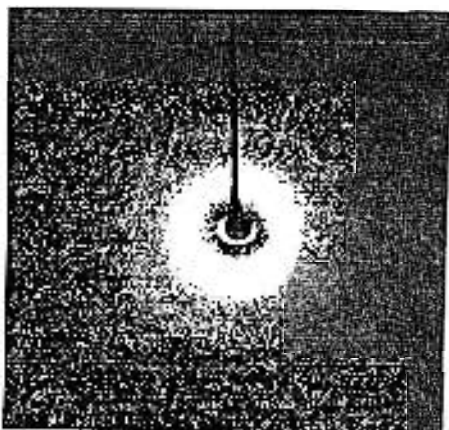


foto IV.32
 $\varnothing = 0,7\text{mm}$
geometria Laue

São vistas claramente duas bandas difusas sem orientação preferencial, e no filme original também é visto uma terceira banda mais externa, na região de 3 Å, igualmente sem orientação preferencial e bastante difusa, que é devido à água da mesofase. A banda mais interna é a mais intensa, e parece ter uma contribuição parte devida ao capilar e parte devida à mesofase, estendendo-se desde 7 Å até 14 Å, e esta sendo atribuída (FI-81) à difração de raios-X pelas cabeças polares das

micelas. A banda intermediária, com centro em 4,5 Å esta associada com a distância média entre as cadeias carbônicas.

Dentro da precisão da medida não notamos nenhuma orientação preferencial em qualquer das tres bandas. Isto indica que tanto as cadeias carbônicas como os grupos hidrofílicos estão arranjados de uma maneira aparentemente desordenada no plano perpendicular ao feixe de raios-X. Podemos explicar esta falta de orientação dizendo que não existe ordem destes grupos dentro da micela, ou que esta ordem não é percebida devido a uma distribuição desordenada das micelas. Mas esta última hipótese esbarra no fato de que para esta amostra ($\phi = 0,7\text{mm}$), temos B.E. e B.I. muito bem definidas no equador, o que nos garante uma ordem orientacional das micelas. Portanto, estes resultados parecem indicar que as cadeias carbônicas e as cabeças polares mantêm uma distribuição aparentemente caótica dentro e na superfície das micelas respectivamente.

Também foram feitas medidas em alto ângulo com a amostra orientada com o campo magnético de 2500 gauss, o qual foi retirado durante a exposição, em capilar de 1,5mm de diâmetro, o qual sabemos manter uma orientação magnética residual bastante prolongada. Foram obtidas duas configurações diferentes, uma com o raio-X paralelo e outra com o raio-X perpendicular a H. Em ambos os casos, as figuras de difração são essencialmente iguais àquela obtida com capilar fino e sem orientação magnética.

Os resultados com a amostra orientada não estão de acordo com os obtidos por Charvolin (CH-79), que encontra um ligeiro aumento na intensidade da banda de difração na direção do equador, quando o raio-X é perpendicular ao diretor, o que permite concluir que as cadeias carbônicas têm um alinhamento preferencial perpendicular ao campo magnético.

IV . 7 - OBSERVAÇÕES ÓTICAS

Como visto no capítulo I, a mesofase de decanoato de potássio em estudo foi classificada como sendo nemática, e assim algumas observações em microscópio polarizador foram feitas com o objetivo de se verificar o sinal ótico e quais os tipos de texturas formadas.

Assim, dois tipos de amostras foram preparadas:

Na primeira, uma gota de cristal foi posta sobre uma lâmina, e sobre a gota foi posta uma laminula bastante fina, não tendo este arranjo qualquer tipo de vedação. As observações foram feitas rapidamente de modo a não haver uma apreciável evaporação de material que pudesse alterar a composição da fase.

Não foi usado nenhum espaçador entre a lâmina e a laminula, e a espessura da amostra foi de aproximadamente 0,1 mm.

A outra amostra foi feita usando-se um porta amostra plano de vidro, de espessura 0,3mm, com vedação de acrílico e araldite. Neste caso, como no caso acima, não foi feito nenhum tratamento nas paredes de vidro.

As fotos IV.33, IV.34 e IV.35 foram obtidas com o capilar plano, enquanto que a foto IV.36 é do cristal entre lâmina e laminula. As fotos IV.33 e IV.34 são de posições diferentes do mesmo capilar, tiradas com um intervalo de poucos minutos, e logo após ter sido inserido o cristal no capilar. A foto IV.35 é de uma segunda amostra acondicionada também em capilar plano, em condições idênticas às acima. Depois de aproximadamente 24 horas, todo o capilar apresenta uma aparência totalmente negra quando visto entre polarizadores cruzados, isto porque o eixo ótico se alinhou perpendicularmente à superfície de conta-



foto IV.33 - Microscopia de luz polarizada (MPL), amostra em capilar plano, aumento de 125 X, entre polarizadores cruzados



foto IV.34 - MLP capilar plano, aumento de 125 X, entre polarizadores cruzados.

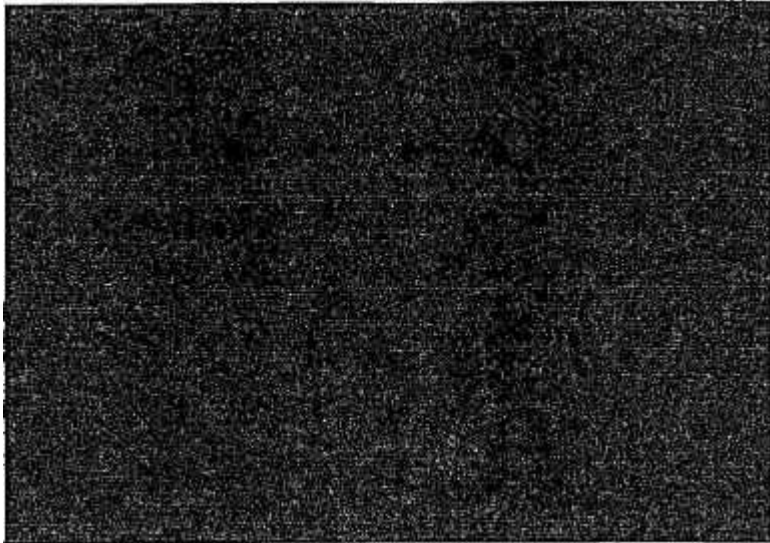


foto IV.35 - MLP capilar plano, aumento de 125 X, entre polarizadores cruzados.



foto IV.36 - MLP Amostra entre lâmina e lamina, aumento de 125 X, entre polarizadores cruzados.

to com o vidro, tendo uma distribuição lateral isotrópica. No arranjo de lâmina e laminula, este processo é bem mais rápido, e a foto IV.36 mostra várias bordas birrefringentes sobre um líquido isotrópico, bastante parecido com o que é observado em texturas de fases lamelares (RO-54); para elas, esta aparência é explicada pela curvatura da superfície das camadas, inclinando o diretor da fase em relação à parede de vidro; para o tipo II, algo semelhante deve acontecer.

Do ponto de vista de texturas, fazendo-se uma comparação com as observadas para as fases lamelares e de cilindros infinitos, esta mesofase de Deck assemelh-se muito mais com a primeira, o que parece razoável se levarmos em conta a semelhança estrutural entre as duas mesofases e do alinhamento do diretor num capilar plano (RO-54).

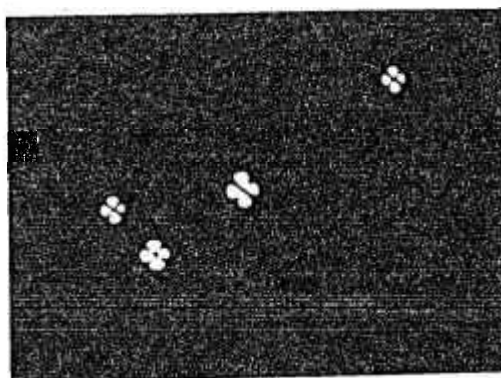
Tanto no porta amostras plano, como entre lâmina e laminula, o cristal depois de orientado pelas paredes de vidro, apresentou uma aparência escura quando visto entre polarizadores cruzados e com luz paralela. Tal textura foi chamada de "homeotrópica" por Lehmann e Friedel (FR-22) e por ter uma aparência isotrópica Lehmann a chamou de "pseudo-isotrópica". Como descrito por Rosevear (RO-54), uma abrupta descontinuidade na orientação do eixo ótico em uma textura assim, pode dar origem a verdadeiras mini cruces de extinção, como ocorre quando se observa texturas homeotrópicas com luz convergente, e como nestes casos, pode nos dar informações sobre o sinal ótico da mesofase. Estas cruces, foram chamadas de unidades positivas ou negativas, conforme apresentassem sinal ótico positivo ou negativo.

A foto IV.37 nos mostra algumas destas unidades sobre um fundo homeotrópico, observadas com o Deck tipo II, entre lâmina e laminula. O sinal ótico é determinado considerando se as cruces de extinção como se fossem figuras de interferên-

cia uniaxial, e procedendo-se como na cristalografia ótica. No-sevear (RO-54) ainda notou que as unidades positivas apresentam braços de extinção que são mais estreitos no centro, enquanto que para as negativas são mais largos; as primeiras não se distorcem quando é girada a platina do microscópio ao contrário das outras. Assim, em nosso caso, as unidades apresentam um sinal ótico positivo.

foto IV.37

unidades positivas
em matriz uniaxial
125 X ; entre polg
rizadores cruzados



Usando o porta amostras plano, com a amostra apresentando uma textura homeotrópica, entre polarizadores cruzados, foram feitas observações conoscópicas em um microscópio mineralógico, e observou-se figuras de interferência características de sistemas uniaxiais com sinal ótico positivo, concordando com o que é dito na literatura sobre as mesofases tipo II (AM-82). Portanto, o diretor da fase se alinha perpendicularmente à superfície de contato com o vidro, tendo um arranjo lateral isotrópico, mostrando que as micelas tendem a ficar com a superfície das cabeças polares paralela à parede; e o sinal ótico nos diz que a direção perpendicular a esta superfície é a direção de maior índice de refração do arranjo.

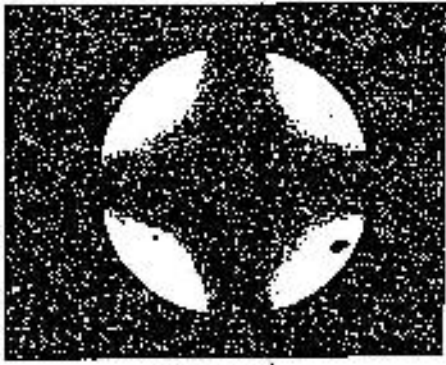
Na foto IV.38 vemos uma sequência de oito destas figuras de interferência, e na foto IV.39 mais quatro. Elas foram tiradas de regiões diferentes da mesma amostra, e mostram aspectos um pouco diferentes. Em IV.38 vemos que ao se girar a

platina do microscópio, os braços da cruz movem-se um em relação ao outro, chegando mesmo a se separar. Este comportamento é característico de um sistema biaxial, porém com um ângulo ($2V$) entre os eixos óticos muito pequenos. Na foto IV.39, os braços, embora se movam, não chegam a se separar, mostrando uma característica de sistema uniaxial com o eixo ótico não perfeitamente paralelo ao eixo do microscópio. Para tentar melhorar a orientação do cristal, e termos certeza de que a aparente biaxialidade não era um problema de falta de alinhamento, o porta amostra foi posto na presença de um campo magnético de 14000 gauss durante tres dias, de modo a favorecer a orientação perpendicular à parede, e mesmo assim, as figuras de interferência em nada se modificaram. Em geral, as figuras levemente biaxiais eram encontradas no centro da amostra, enquanto que as uniaxiais mais nas bordas.

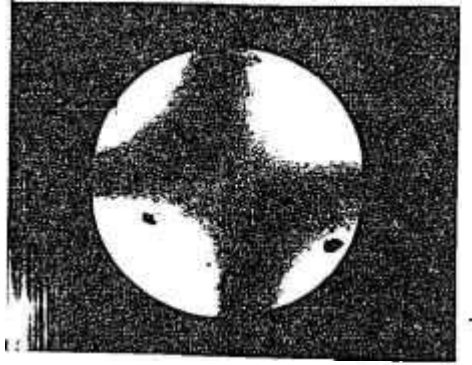
A sequência IV.38 é semelhante a uma fase biaxial observada por Saupe (YU-68) que aparece entre uma transição de uma fase tipo I uniaxial negativa de um sistema ternário de laurato de potássio/ decanol/ D_2O com a variação da temperatura. Em nosso caso, entretanto o ângulo $2V$ entre os eixos óticos é bem menor, e parece claro que em uma mesma amostra, sem separação de fase aparente, podemos ter os dois fenômenos ocorrendo.

Devemos ainda salientar que com o porta amostra vazio não foi observada nenhuma birrefringência do vidro.

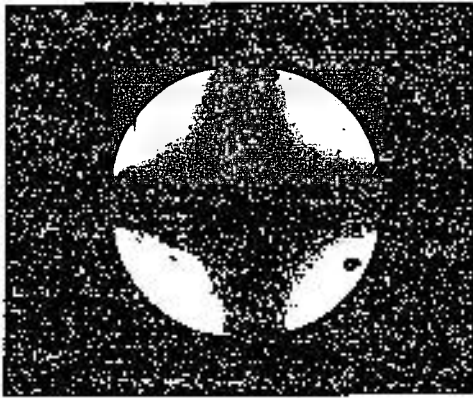
Amostras acondicionadas em capilares finos apresentaram listas coloridas na direção do eixo do capilar, enquanto que as acondicionadas em capilares grossos apresentaram um colorido difuso sem direção preferencial. Em capilares de largura variavel foram observadas as duas "texturas", sendo que a região de transformação de uma para a outra é muito bem defi-



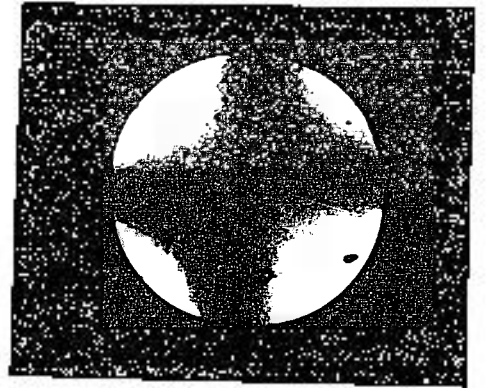
$\psi = 0^\circ$



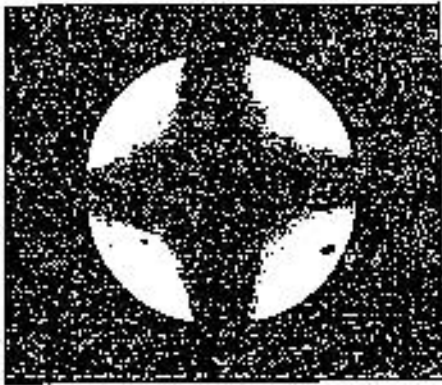
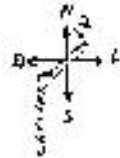
$\psi = 45^\circ$



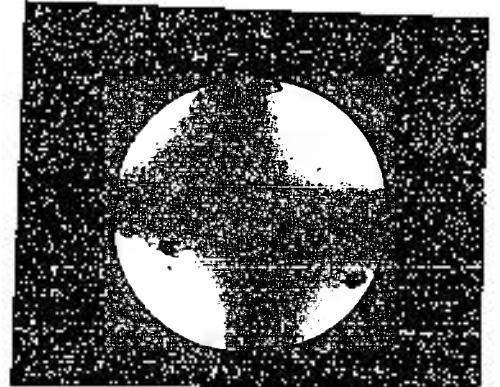
$\psi = 90^\circ$



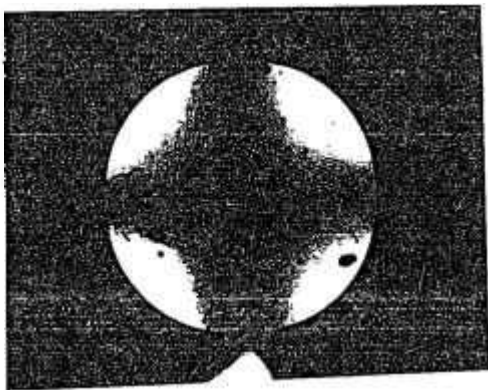
$\psi = 135^\circ$



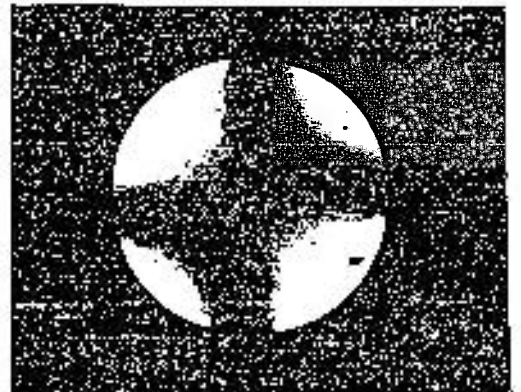
$\psi = 180^\circ$



$\psi = 225^\circ$



$\psi = 270$



$\psi = 315$

foto IV.38 - A sequência mostra o comportamento da figura de interferência quando é girada a platina.

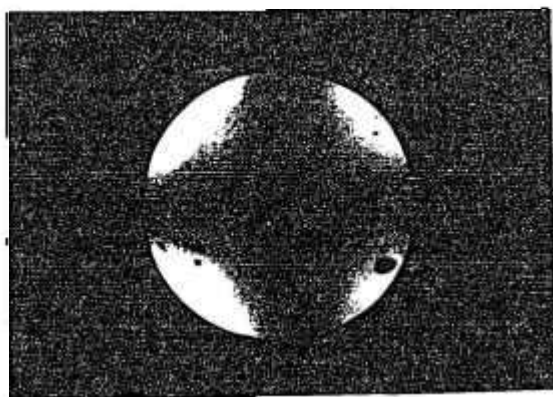
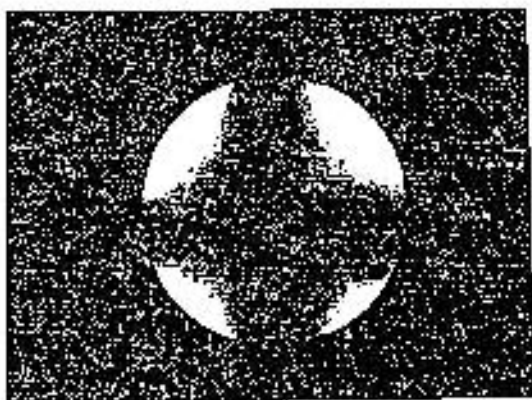


fig. IV.39- Sequencia mostrando o comportamento da figura de interferência ao se girar a platina do microscópio (giros de 90°).

nida, como visto na fotografia IV.40. Deve-se ressaltar entretanto, que esta mudança na aparência do cristal líquido não está relacionada à mudança na figura de difração de raios-X, observado neste tipo de capilar, o qual se encontra em uma região bem mais fina da amostra, onde já existem as linhas coloridas.

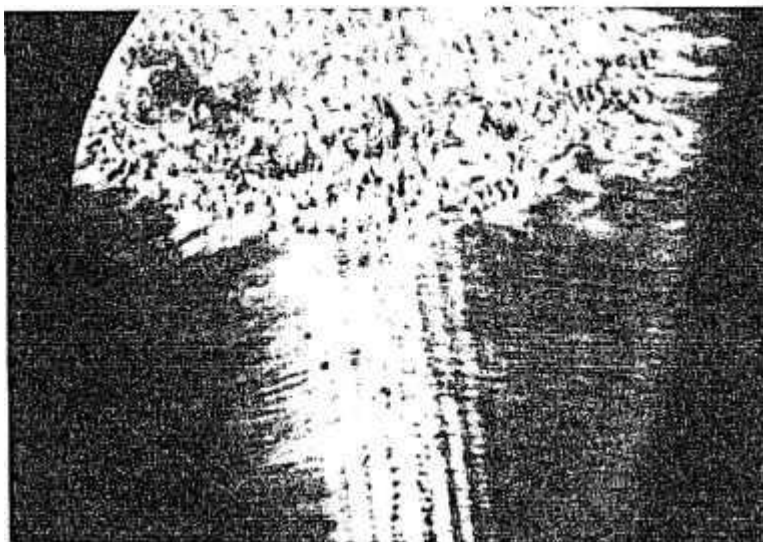


foto IV.40 - capilar de largura va
riável, mostrando a região de mu-
dança da textura; aumento de 125 X,
com a amostra entre polarizadores
cruzados.

Como já visto, o campo do diretor pode sofrer va
riações muito grandes em torno de um ponto, dando origem a fi-
guras de interferência características. Esta descontinuidade do
campo do diretor pode também ser localizada sobre uma linha, e
foi chamada para os termotrópicos de desinclinação (desclina-
tion) de linha ou de ponto, por F. C. Frank (CN-77) conforme a
descontinuidade fosse sobre uma linha ou ponto.

As desinclinações de ponto podem ocorrer sobre a superfície livre de um nemático, ou na interface entre uma fase nemática e uma isotrópica, ou podem ocorrer no interior do cristal. Tal descontinuidade no corpo da mesofase foi observada em algumas amostras de capilares com diâmetros pequenos ($\phi = 0,7\text{mm}$) e uma delas é vista na foto IV. 41.

A teoria para estas descontinuidades esta bem desenvolvida para os termotrópicos (CN-77), mas encontra-se em um estágio bem inferior no que diz respeito aos liotrópicos.



foto IV.41 - desinclinação de ponto no interior de uma amostra em capilar fino, ($\phi = 0,7\text{mm}$); aumento 125 X.

IV . 8 TEMPO DE ORIENTAÇÃO

Através de observações do cristal com a amostra entre polarizadores cruzados, podemos saber se a amostra esta ou não orientada, pois sua aparência ao apresentar somente efeito de parede é muito diferente daquele ao apresentar efeito de orientação magnética.

Assim, uma amostra acondicionada em capilar de vidro de sódio de diâmetro $\varnothing = 0,7\text{mm}$, foi posta na presença de um campo magnético de 2500 gauss perpendicular ao eixo do capilar, e sua orientação foi seguida através destas observações éticas.

Depois de aproximadamente dois minutos de exposição ao campo, seu efeito já começa a ser notado, pois já vemos que a orientação devido a efeitos de parede começa a ser destruida. Este processo vai lenta e gradativamente substituindo a orientação da parede pela magnética, até que tres horas depois a orientação devido a H já é total.

O processo inverso também é acompanhado, ou seja, depois da orientação magnética tomar conta de todo o capilar, a amostra é retirada do imã, e imediatamente a mesofase começa a perder a orientação magnética, para adquirir aquela ditada pela parede. Este processo demora aproximadamente cinco horas para atingir cerca de 80% da amostra.

Da mesma maneira, também foi medido o tempo de orientação e desorientação magnética, para uma amostra acondicionada em capilar de vidro de sódio de diâmetro $\varnothing = 2,0\text{mm}$. Nes caso, somente depois de 2 a 3 horas é que se começa a perceber a influência do campo na orientação do cristal, e a desorientação demora cerca de 24 horas para destruir cerca de 70% da ori-

entação magnética.

Reeves (FU-78), usando tubos de RMN, com amostras tipo I e tipo II, mostrou que a velocidade de reorientação de uma mesofase liotrópica é inversamente proporcional ao diâmetro do capilar, isto é, suas amostras eram orientadas por um campo magnético forte e depois do campo do diretor girado em relação a H, seguia a reorientação dos diretores na presença do campo. Nestas condições, quanto menor o diâmetro do tubo, mais rapidamente o campo do diretor se alinhou a \vec{H} .

Nossos resultados, portanto, embora obtidos a partir de um arranjo experimental e de uma situação diferente destas acima, parecem concordar no fato de que as velocidades de orientação ou reorientação são inversamente proporcionais à espessura da amostra.

A teoria elástica contínua desenvolvida para os termotrópicos fornece tempos de orientação ($T_{\text{sub.}}$) na presença de H e tempos de reorientação ($T_{\text{desc.}}$) na ausência de H, dados por:

$$T_{\text{sub.}} = \frac{\eta}{\chi^2 - Kq^2}$$

$$T_{\text{desc.}} = \frac{\eta}{Kq^2}$$

onde η é a viscosidade (anisotrópica) do meio, K a sua constante elástica, e q o vetor de onda da perturbação. Notando que para um nemático puro q é aproximadamente π/d , sendo d a espessura da amostra, vemos que nossos resultados estão coerentes com esta teoria.

Quantitativamente, contudo, estas expressões não explicam os tempos de resposta verificados. Assim, usando $\Delta\chi$ e

K do ítem IV.4, obtemos uma viscosidade de $\sim 3 \cdot 10^{-1}$ poise, que é uma ordem de grandeza maior que a dos termotrópicos. Porém, é esperado que n para os termotrópicos seja maior que para os liotrópicos, o que nos leva a concluir que esta teoria não deve ser aplicada aos cristais líquidos liotrópicos.

CAPÍTULO V - CONCLUSÕES

As figuras de difração de raios-X de uma liomeso fase tipo II de decanoato de potássio magnéticamente orientada evidenciaram a aplicabilidade do modelo de micelas tipo discopa para estas mesofases. Sob a ação de um campo magnético o diretor n se alinha perpendicularmente a H , e ainda, quando em um capilar cilíndrico n fica perpendicular ao eixo deste.

Foi confirmada a dependência da figura de difração com a espessura da amostra: capilares grossos (~2mm) apresentam uma banda interna B.I. na região de 100A enquanto em capilares finos (~0,7mm) surge uma banda externa B.E. na região de 36A.

O estudo em capilares de largura variável mostrou que o aparecimento de B.E. ocorre numa espessura δ_t bem determinada e esta intimamente relacionado à interação do cristal com a superfície do porta amostras. O fato da textura visível por microscopia ótica não se alterar na região em que desaparece B.E., mostra claramente que não ocorre separação de fase relacionada às estruturas características responsáveis por B.I. e B.E.. A variação na intensidade relativa entre as duas bandas reforça o modelo proposto de formação de agregados lamelares, e indica que agregados de diferentes tamanhos estão em equilíbrio numa mesma fase.

A região em que ocorre δ_t também varia com o tipo de vidro, sendo de 1,4mm para o vidro de sódio, 1,6mm para o quartzo e 1,9mm para o lindemann.

Além disso, mostramos que uma outra força atuante sobre o sistema, como um campo magnético, também pode favorecer a nucleação de micelas, aplicando tal campo sobre uma amos-

tra de largura variavel. Nessas condições a espessura β_t aumenta para 1,7mm para o vidro de sódio e para 2,1mm para o lindemann. Estas medidas sugerem que em um estado em que o cristal líquido esteja melhor alinhado, seja mais favorável a nucleação micelar para a formação de agregados.

A medida da extensão em que se propaga o efeito da nucleação induzido por H, foi por nós chamada de distância característica para a formação de agregados, e é de 0,3mm para H = 2500 gauss (residual).

Fenômeno analogo à transição de Freedericksz foi observado em um capilar cilindico, com a variação de H, e a partir dai obtivemos $f(H)$ para o nosso cristal, chegando ao valor de $0,7 \cdot 10^{-2}$ mm para H = 2500 gauss. Ignorando as muitas diferenças entre os liotrópicos e os termotrópicos, usamos este $f(H)$ para obter, a partir da teoria elástica continua, o valor da constante elástica, resultando um valor de $K = 2 \cdot 10^{-8}$ dynas. O resultado concorda com estimativas obtidas por outros meios para liomesofases, embora este meio seja supostamente não contínuo, devido à distribuição inomogênea das micelas na água.

Medidas em alto ângulo não revelaram ordem das cadeias carbônicas dentro da micela, nem dos grupos hidrofílicos, mesmo em amostras orientadas por campo magnético residual.

Quanto à textura, o Deck se assemelha bastante às reportadas na literatura para liomesofases nemáticas. Em um capilar plano, a textura homeotrópica observada é uma evidência do alinhamento perpendicular do diretor à parede, típica de liomesofases nemáticas tipo II.

Como era esperado, esta mesofase apresentou um sinal ótico positivo. A figura de difração, contudo, mostrou uma

leve biaxialidade (ângulo $2V$ pequeno).

Verificou-se que as velocidades de orientação e desorientação do diretor são inversamente proporcionais à espessura da amostra, como anteriormente verificado em medidas per RMN. Os tempos de orientação e desorientação, no entanto, são muito maiores que para os termotrópicos, e a aplicação da teoria contínua para explica-los implicaria em coeficientes de viscosidade extremamente altos para esta mesofase, o que não é verificado na realidade.

BIBLIOGRAFIA

- (AC-80) - Acimis, M.; L. W. Reeves, J. Phys. Chem., 84, nº18, 2277, (1980).
- (AC-80') - Acimis, M.; L. W. Reeves, Can. J. Chem., 58, 1542 (1980).
- (AD-59) - Advances Inorg. Chem. Radiochem., 1, 180 (1959).
- (AH-76) - Ashcroft, N. W.; N. D. Mermin, in: Solid State Physics, Holt, Rinehart and Winston, N.Y. (1976).
- (AM-78) - Amaral, L. Q.; C. A. Pimentel; M. R. Tavares; Acta Crystallog. A34(S4) S 188 (1978).
- (AM-79) - Amaral, L. Q.; C. A. Pimentel; M. R. Tavares; J. A. Vanin; J. Chem. Phys., 71, 2940 (1979).
- (AM-80) - Amaral, L. Q.; M. R. Tavares; Mol. Cryst. Liq. Cryst., 56, 203 (1980).
- (AM-81) - Amaral, L. Q.; Preprint IFUSP/ p-280 (1981).
- *
(AZ-68) - Azároff, L. V.; in: Elements of X-ray Crystallography; McGraw-Hill, N.Y. (1968).
- (AZ-80) - Azároff, L. V.; Mol. Cryst. Liq. Cryst., 60, 73 (1980)
- (BL-69) - Black, P. J.; K. D. Lawson; T. J. Flautt; J. Chem. Phys., 50, 542 (1969).
- (BR-72) - Brown, G.H.; Am. Scientist, 60, 64 (1972).
- (BR-79) - Brown, G. H.; J. J. Walken; In: Liquid Crystals and Biological Structures, Academic Press, New York (1979).
- (CE-77) - Chen, D. M.; F. Y. Fujiwara, L. W. Reeves, Can J. Chem., 55, 2396 (1977).
- (CH-79) - Charvolin, J.; A. M. Levelut,; J. Phys. Lett., 40 1-587 (1979).
- (CH-80) - Charvolin, J.; Y. Hendrix; J. Physique Lett., 41, L-597 (1980).

- (CN-77) - Chandrasekhar, S.; In: Liquid Crystals, Cambridge University Press, Cambridge (1977).
- (DE-77) - Dervichian, D. G.; Mol. Cryst. Liq. Cryst., 40, 19 (1977)
- (DI-75) - Diehl, P.; A. Tracey; Can. J. Chem.; 53, 2755 (1975).
- (EK-75) - Ekwall, P.; in: Advances in Liquid Crystals, vol.1, Ed. G. H. Brown, Ac Press Inc. (London) Ltda, pgl-142.
- (FI-81) - Figueiredo Neto, A. M.; L. Q. Amaral; Mol. Cryst. Liq. Cryst., 74, 109 (1981).
- (FI-81') - Figueiredo Neto, A. M.; Tese de doutoramento apresentada ao instituto de Física da USP (1981).
- (FO-81) - Forrest, B. J.; L. W. Reeves, Chem. Rev., 81, nº1, 1, (1981).
- (FO-81') - Forrest, B. J.; L. W. Reeves, J. A. Chem. Soc., 103, nº7, 1641, (1981).
- (FR-22) - Friedel, G.; Ann. Physique, 18, 273 (1922).
- (FU-76) - Fujiwara, F. Y.; L. W. Reeves; J. Am. Chem. Soc., 98, 6790 (1976).
- (FU-78) - Fujiwara, F. Y.; L. W. Reeves; Can. J. Chem., 56, 2178 (1978).
- (FU-79) - Fujiwara, F. Y.; L. W. Reeves; Can. J. Chem., 57, 478 (1979).
- (FU-80) - Fujiwara, F. Y.; L. W. Reeves; J. Phys. Chem., 84, 653, (1980).
- (FU-80') - Fujiwara, F. Y.; L. W. Reeves; Can. J. Chem., 58, 1550, (1980).
- (GE-74) - Gennes, P. G. de; In: The Physics of Liquid Crystals; Clarendon Press, Oxford (1974).

- (GI-67) - Gilchrist, C. A.; J. Rogers; G. Steel; E. G. Vaal; P. A. Winsor; J. Colloid Interface Sci, 25, 409 (1967).
- (GR-74) - Gray, G. W.; P. A. Winsor; In: Liquid Crystals and Plastic Crystals. Ellis Horwood Ltd, Chichester (1974).
- (GU-55) - Guinier, A.; G. Fournet; in: Small-Angle Scattering of X-Rays, John Willey and Sons Inc, New York (1955).
- (GU-56) - Guinier, A.; Théorie et Technique de la Radiocristallographie, Dunod, Paris (1956).
- (HE-81) - Hendrix, Y.; J. Charvolin; J. Physique; 42, 1427 (1981).
- (IS-79) - Isolani, P. C.; L. W. Reeves; J. A. Vanin; Can. J. Chem., 57, 1108 (1979).
- (JK-62) - Jackson, J. D.; in: Classical Electrodynamics, John Wiley and Sons Inc, New York (1962).
- (KE-73) - Kelker, H.; Mol. Cryst. Liq. Cryst., 21, 1 (1973).
- (LA-67) - Lawson, K. D.; T. J. Flautt; J. Chem. Soc., 89, 5489 (1967).
- (LE-77) - Leibner, J. E.; J. Jacobus; J. Phys. Chem., 81, nº2, 130 (1977).
- (LU-60) - Luzzatt, P.; H. Mustacchi; A. Skoulios, F. Husson; Acta Cryst., 13, 660 (1960).
- (MA-70) - Mahan, B. H.; em: Química um Curso Universitário, Ed. Edgar Blucher Ltda. EDUSP (1970)
- (PR-75) - Priestley, E. B.; P. J. Wojtowicz, P. Sheng; in: Introduction to Liquid Crystals, Plenum Press, N.Y. (1975).
- (RA-76) - Radley, K.; L. W. Reeves, A. S. Tracey; J. Phys. Chem., 80, 174 (1976).
- (RA-78) - Radley, K.; A. Saupe; Mol. Cryst. Liq. Cryst., 44 227, (1978).

- (RE-75) - Reeves, L. W.; A. S. Tracey; J. Am. Chem. Soc., 97, 5729 (1975).
- (RO-54) - Rosevear, F. B.; J. Am. Oil Chem. Soc., 31, 628 (1954).
- (RO-68) - Rosevear, F. B.; J. Soc. Cosmetic Chemists, 19, 581 (1968).
- (SA-63) -
- (SH-60) - Shubnikov, A. V.; in: Principles of optical Crystallography, Consultants Bureau, New York (1960).
- (TA-78) - Tavares, M. R.; Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física da USP (1978).
- (TI-69) - International Tables for X-Rays Crystallography, VIII The Kynoch Press, Birmingham, England (1969).
- (UC-80) - Uchida, T.; K. Ishikawa, M. Wada; Mol. Cryst. Liq. Cryst., 60, 37 (1980).
- (VR-70) - Vries, A. de; Mol. Cryst. Liq. Cryst., 10, 219 (1970).
- (WA-69) - Warren, B. E.; In: X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Co, pg.112, (1969).
- (WH-69) - Wahlstrom, E. E.; em Cristalografia Ótica, ao livro Técnico S. A. e Ed. USP, Rio de Janeiro (1969).
- (WI-68) - Winsor, P. A.; Chem. Rev., 68, 1-40 (1980).
- (WO-70) - Woolfson, M. M.; in: An Introduction to X-Ray Crystallography, Cambridge University Press, (1970)
- (YU-80) - Yu, L. J.; A. Saupe; Phys. Rev. Lett., 45, nº12, 1000, (1980).
- * (AM-82) - Amaral, L. Q.; Tese de Livre Docência apresentada ao Instituto de Física da USP (1982).