

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

MEDIDAS DE ÍNDICES DE REFRAÇÃO DE CRISTAIS
LÍQUIDOS ESMÉCTICOS

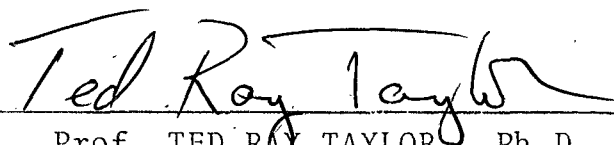
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

TEODÓSIO KROIN
JULHO – 1980

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO
TÍTULO DE

"MESTRE EM CIÊNCIAS"

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

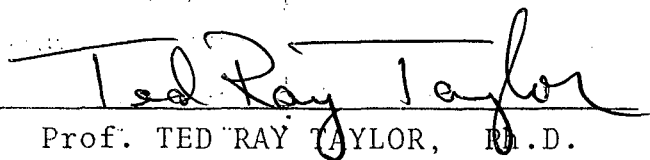


Prof. TED RAY TAYLOR, Ph.D.
Orientador

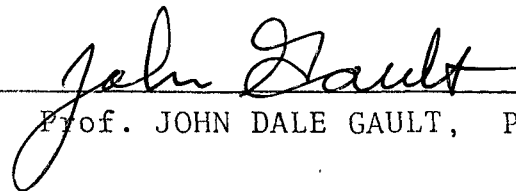


Prof. FARUK J. N. AGUILLERA, Pd.D.
Coordenador

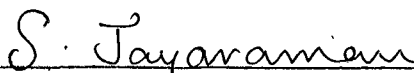
BANCA EXAMINADORA:



Prof. TED RAY TAYLOR, Ph.D.



Prof. JOHN DALE GAULT, Ph.D.



Prof. SUBRAMANIA JAYARAMAN, Ph.D.

À meus pais, esposa e filho

AGRADECIMENTOS

À UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

À UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

À CAPES

AO PROFESSOR TED RAY TAYLOR

AO PROFESSOR JOHN DALE GAULT

AOS PROFESSORES DOS DEPARTAMENTOS DE FÍSICA E QUÍMICA
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA E A TODOS QUE
COLABORARAM NESTE TRABALHO.

ÍNDICE

	p.
CAPÍTULO 1 - ÓTICA DOS CRISTAIS	1
CAPÍTULO 2 - CRISTAIS LÍQUIDOS	12
2.1 - Introdução	13
2.2 - Mesofase Esméctica 'C'	16
2.3 - Medidas de índices de refração	18
2.3.1 - Cristais líquidos uniaxiais..	20
2.3.2 - Cristais líquidos biaxiais...	21
CAPÍTULO 3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	25
3.1 - Arranjo experimental	26
3.2 - Equipamento e forno	26
3.3 - Calibração do forno	28
3.4 - Alinhamento molecular	31
3.5 - Medidas	32
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS	36
4.1 - Introdução	37
4.2 - Erros	43
4.3 - Discussão dos resultados	44
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO	50
REFERÊNCIAS	53

RESUMO

Mostramos que os cristais líquidos biaxiais podem ter seus índices de refração principais medidos pelo método de Abbe, desde que convenientemente alinhados.

Apresentam-se as medidas dos índices de refração das diferentes mesofases e da fase isotrópica do cristal líquido uni-axial 4-butoxibenzilideno-4'- aminoacetofenona em função da temperatura e para três comprimentos de onda.

As medidas foram feitas pelo método de Abbe através do uso de um espectrômetro-goniômetro de precisão 1,5" com a amostra inserida entre dois prismas e aquecidos num forno, cuja temperatura foi estabilizada por um controlador de precisão $\pm 0,1$ °C.

ABSTRACT

We show that the indices of refraction of biaxial liquid crystals can be measured by the method of Abbe if they are well aligned.

We present here experimental measurements of the indices of refraction of the compound 4-butoxybenzylidene-4'-aminoacetophenone. Measurements were made in the uniaxial mesophases and the isotropic liquid as a function of temperature and for three wavelengths.

The measurements were made using Abbe's method employing a precision spectrometer-goniometer. The sample was contained between two prisms and heated in a furnace whose temperature was controlled by a temperature controller capable of controlling the temperature within ± 0.1 °C.

CAPÍTULO 1

ÓTICA DOS CRISTAIS

Quando um feixe de luz encontra um meio transparente ele reflete-se e refrata-se de acordo com as propriedades óticas do mesmo. Nos preocuparemos aqui com a luz refratada. Existem duas espécies de meios transparentes. Aqueles em que as propriedades óticas são as mesmas em todas as direções e aqueles em que isto não ocorre. Os primeiros são ditos meios isotrópicos e os demais anisotrópicos. A anisotropia é devido a ordem de longo alcance e arranjo particular dos átomos ou moléculas na rede cristalina, o que não ocorre para meios isotrópicos onde a distribuição atômica ou molecular é ao acaso ou possuem simetria cúbica.

Se um feixe de luz monocromática despolarizado incide sobre um meio anisotrópico, existem em geral dois feixes refratados polarizados perpendicularmente, fenômeno conhecido como dupla refração e foi observado pela primeira vez em 1669 por Erasmus Bartholinus num cristal de calcita (CaCO_3).

Existem certos cristais como a calcita e o quartzo nos quais para uma determinada direção de propagação não ocorre dupla refração, direção esta denominada eixo ótico. Estes cristais são chamados uniaxiais. Se um raio luminoso monocromático incidir num cristal uniaxial formando um ângulo de incidência com o eixo ótico diferente de zero ou noventa graus, ele se divide em dois raios: um, denominado ordinário, que obedece a lei de Snell e é linearmente polarizado no plano perpendicular ao eixo ótico e à direção de propagação; o outro, denominado extraordinário, não obedece a lei de Snell, é linear-

mente polarizado no plano que contém o eixo ótico e a direção de propagação.

Temos também certos cristais onde existem duas direções para as quais não ocorre dupla refração, isto é, eles possuem dois eixos óticos. Estes cristais são denominados biaxiais. Na dupla refração para estes cristais, ambos raios serão extraordinários.

A formulação geral das leis da ótica dos cristais pode ser derivada da teoria eletromagnética da luz¹. Daremos aqui somente os tópicos fundamentais.

Um meio isotrópico é caracterizado óticamente por um simples parâmetro, o índice de refração (n) que não varia com a direção de vibração da luz (polarização) e determina sua velocidade de propagação (fase) através a equação:

$$v = \frac{c}{n} \quad \text{onde } c = \text{velocidade de propagação da luz no vácuo.}$$

Para meios anisotrópicos temos velocidades de propagação diferentes para distintas direções de propagação e portanto existem vários índices de refração.

No estudo dos cristais uniaxiais usamos a superfície de onda para determinarmos as velocidades de propagação e direções de vibração de uma onda luminosa propagando-se no interior do mesmo. Uma superfície de onda é traçada pelos pontos terminais de um número infinito de vetores, tendo como origem uma fonte luminosa pontual colocada no interior de um meio, e dirigidos para fora em todas as direções com seus módulos proporcionais as velocidades de propagação nas diferentes direções. Para um meio isotrópico a superfície de onda é uma esfera, pois a velocidade de propagação não varia com a direção e o mesmo também é válido para o raio ordinário

de um cristal uniaxial. Para o raio extraordinário ela possui a forma de um elipsóide de revolução que tangencia a superfície esférica nos extremos de seu maior ou menor diâmetro, dependendo se o cristal é positivo ou negativo. Um cristal uniaxial é positivo se o valor máximo de seu índice de refração extraordinário, dito n_e , é maior que o índice de refração ordinário, n_o . É negativo no caso do mínimo índice de refração extraordinário ser menor que o índice de refração ordinário. Se usamos velocidade de propagação para esta definição, teremos $v_e < v_o$ para um cristal positivo e $v_e > v_o$ para um cristal negativo, pois

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

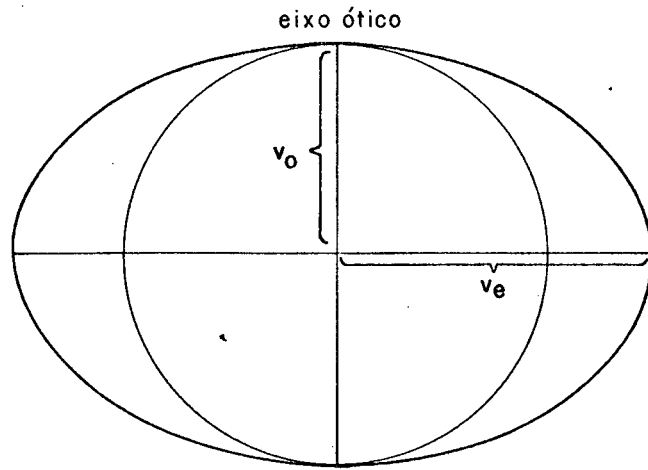
A figura 1 mostra a secção reta das superfícies de onda.

Para uma onda luminosa propagando-se dentro de um cristal uniaxial, o plano contendo o eixo ótico e a direção de propagação chama-se plano principal e a secção elíptica através o centro do elipsóide pelo plano perpendicular a direção de propagação tem os seus eixos paralelo e perpendicular ao plano principal. Estas são as direções de vibração dos raios extraordinário e ordinário de uma onda luminosa propagando-se naquela direção. A figura 2 mostra as direções de vibração em um cristal uniaxial.

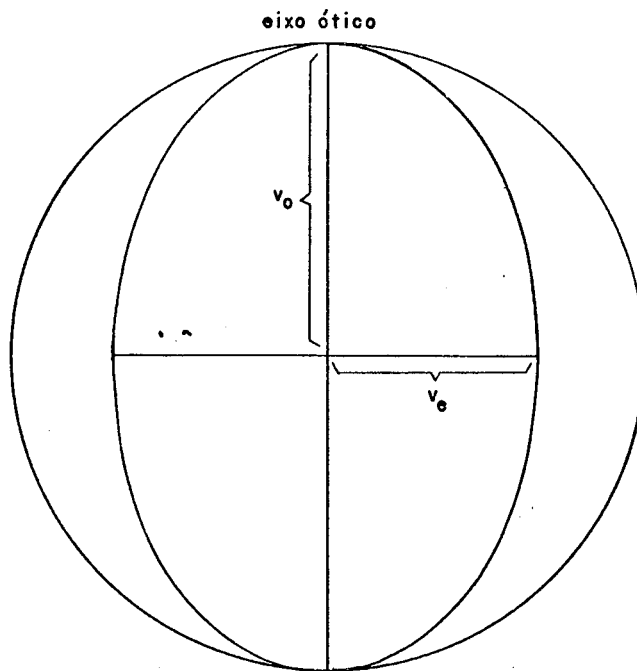
As propriedades óticas também podem ser convenientemente representadas por meio de uma indicatriz que difere da superfície de onda em virtude dos vetores representarem direções de vibração e serem proporcionais aos diferentes índices de refração, sendo associado um único índice a cada vetor. A figura 3 representa uma indicatriz uniaxial.

Os índices de refração e direções de vibração dos raios ordinário e extraordinário que podem se

FIGURA 1
SUPERFÍCIE DE ONDA DE CRISTAIS UNIAXIAIS



NEGATIVO



POSITIVO

FIGURA 2
DIREÇÕES DE VIBRAÇÃO EM UM CRISTAL
UNIAXIAL

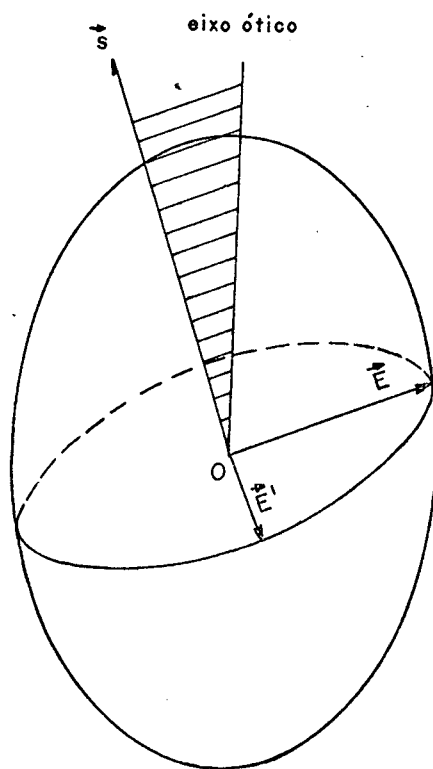
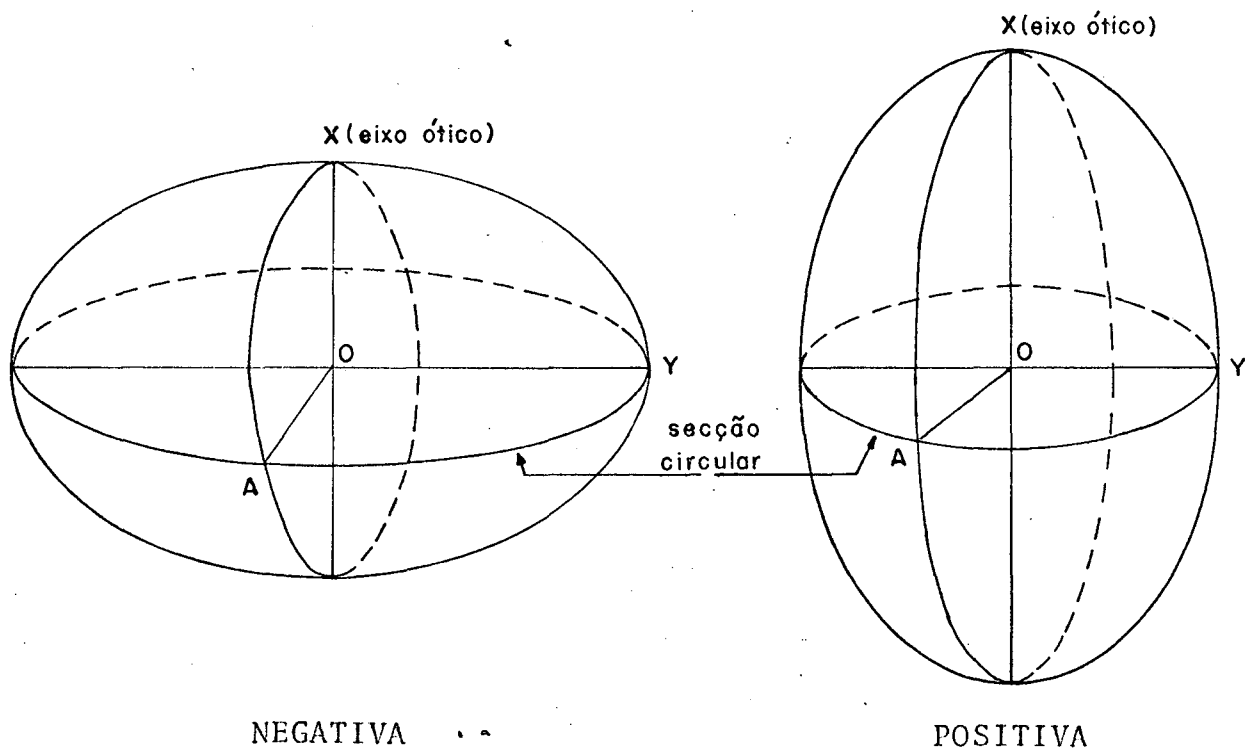


FIGURA 3
INDICATRIZ UNIAXIAL



OX - Índice de refração e direção de vibração do raio ordinário

OA - Índice de refração e direção de vibração do raio extraordinário

propagar ao longo de qualquer direção dentro do cristal, são dados pelos semi-eixos da secção elíptica da indicatriz a qual passa pelo seu centro e é perpendicular a direção em questão. Um caso que nos interessa é aquele em que temos um raio propagando-se segundo uma direção perpendicular ao eixo ótico, como OY na figura 3. A secção elíptica da indicatriz normal a esta direção tem como semi-eixos o índice de refração extraordinário mínimo (n_e) e o índice de refração ordinário (n_o), no caso do cristal ser uniaxial negativo. As direções de vibração respectivas estão segundo os semi-eixos OX e OA. Para a indicatriz de um cristal uniaxial positivo os semi-eixos serão o índice de refração extraordinária máximo (n_e) e o índice de refração ordinário (n_o).

Para representarmos um cristal biaxial usamos um sistema de referência ortogonal tri-dimensional caracterizado por OX, OY e OZ. As velocidades de propagação com direções de vibração segundo OX, OY e OZ estão relacionadas com os índices de refração nas direções respectivas por:

$$v_x = \frac{c}{n_x} \quad , \quad v_y = \frac{c}{n_y} \quad , \quad v_z = \frac{c}{n_z} \quad .$$

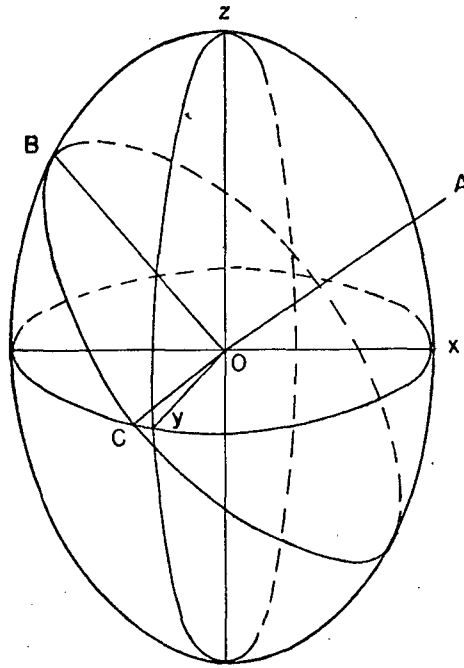
Os índices n_x , n_y e n_z são chamados índices de refração principais e serão designados por α , β e γ , sendo γ o maior deles, α o mínimo e β possui um valor intermediário. Determinamos os planos de vibração e os índices de refração das ondas que se propagam, através da construção de um elipsóide cujos três semi-eixos são paralelos as direções OX, OY e OZ e possuem comprimento proporcional aos índices α , β e γ . Tal figura é a indicatriz para um cristal biaxial. Todas as secções da indicatriz passando pelo seu centro são elípticas, com exceção de duas, e seus semi-eixos fornecem as direções de vibração e índice de refração das duas ondas que podem se

propagar perpendicularmente a secção. Por exemplo, se OA representa uma certa direcção na figura 4, traçamos por O uma secção elíptica normal a OA e os seus semi-eixos OB e OC representam os índices de refração e direcções de vibração das ondas propagando-se ao longo de OA.

Consideremos agora raios propagando-se segundo o plano XOY passando pela origem. Em qualquer direcção deste plano, podem se propagar dois raios; um deles vibra ao longo de OZ, isto é, normal ao plano XOY e possui o índice de refração constante γ e o outro vibra no plano e seu índice de refração depende da direcção. Por exemplo: quando se propaga ao longo de OY ele vibra segundo OX e seu índice de refração é α ; quando se propaga ao longo de OX ele vibra segundo OY e seu índice é β e para todas as outras direcções no plano, sua direcção de vibração está entre OX e OY e seu índice de refração possui um valor intermediário entre α e β^2 . O comportamento de raios propagando-se nos planos YOZ e XOZ é análogo ao acima e estas são as situações que teremos na parte experimental.

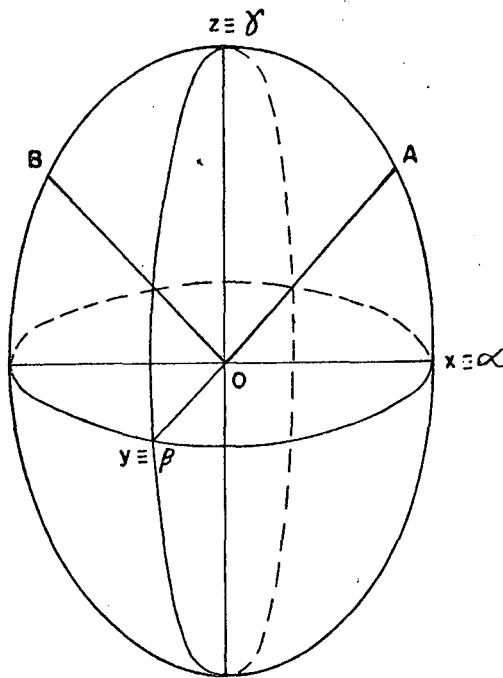
Como β é o índice intermediário, quando traçamos todas as secções da indicatriz que possuem β como semi-eixo comum, o outro semi-eixo estará compreendido entre α e γ e em algum ponto entre estes limites será β . Neste caso a secção será circular e temos de fato duas secções circulares igualmente inclinadas em relação a OZ (γ). As direcções normais a estas secções, OA e OB, representam os eixos óticos, e o ângulo agudo entre eles é dito ângulo axial ótico $2V$. O plano contendo os eixos óticos chama-se plano axial ótico. Se γ for a bissetriz aguda o cristal é chamado positivo. Se α o for o cristal é negativo. A figura 5 representa um cristal biaxial positivo.

FIGURA 4



OC e OB - Direções de vibração para uma onda propagando-se
segundo a direção OA

FIGURA 5



CRISTAL BIAXIAL POSITIVO

OA e OB - Eixos óticos

CAPÍTULO 2

CRISTAIS LÍQUIDOS

2.1 - INTRODUÇÃO

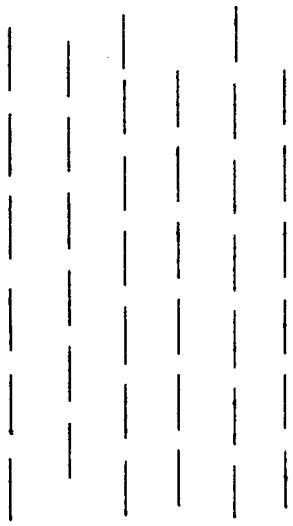
As primeiras observações sobre cristais líquidos foram feitas no final do último século por Reitnitzer³ e Lehmann⁴. O estado chamado de cristal líquido ou mesofase, é um estado intermediário entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico. Podem existir uma ou mais mesofases na passagem da estrutura cristalina para a líquida isotrópica. Se a transição entre estas mesofases intermediárias é feita por variação de temperatura o processo é dito termotrópico, se feita através a variação de concentração por misturas com solventes é chamado liotrópico. As moléculas das mesofases são geralmente longas e estreitas e são anisotrópicas microscopicamente.

Os cristais líquidos termotrópicos foram classificados por Friedel⁵ em três classes: Nemáticos, Colestéricos e Esméticos. As moléculas dos cristais líquidos nemáticos são orientadas com seu eixo molecular longo aproximadamente paralelos, mas não possuem nenhuma ordem translacional. Devido a esta orientação os nemáticos homogeneamente alinhados se comportam como cristais uniaxiais únicos. A figura 6 mostra-nos uma representação esquemática da ordem molecular na fase cristalina, na mesofase nemática e na fase líquida isotrópica.

A mesofase colestérica é vista como um caso especial da mesofase nemática com seu arranjo molecular sendo helicoidal (figura 7). O arranjo espiral espontâneo

FIGURA 6

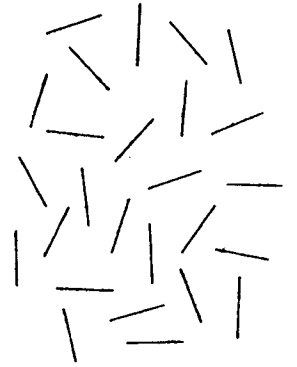
REPRESENTAÇÃO DA ORIENTAÇÃO MOLECULAR



FASE
CRISTALINA



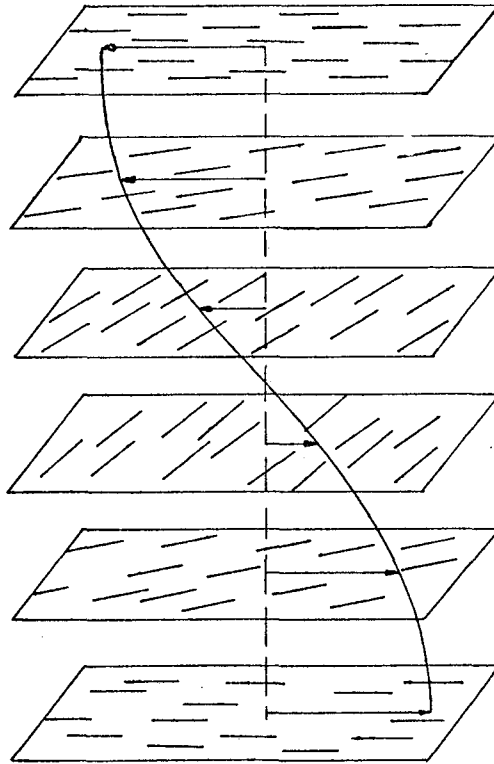
MESOFASE
NEMÁTICA



LÍQUIDO
ISOTRÓPICO

FIGURA 7

REPRESENTAÇÃO MOLECULAR DA MESOFASE
COLESTÉRICA



das moléculas nesta mesofase é responsável pelo poder rotatório e reflexão seletiva da luz.

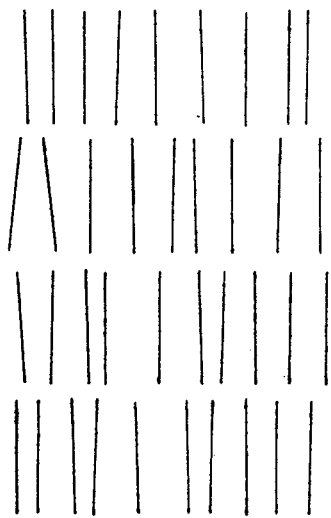
Na mesofase esméctica as moléculas estão dispostas em camadas mas uma grande variedade de arranjos são possíveis. Os cristais líquidos pertencentes a esta mesofase são classificados por estudos óticos e miscibilidade de acordo com Sackmann e Demus⁶. Na mesofase esméctica A supõe-se que o arranjo molecular é tal que as moléculas possuam seu eixo molecular longo perpendicular as camadas com seus centros aleatoriamente arranjados e existe muito pouca ou nenhuma correlação entre as camadas. Esta será a mesofase esméctica de menor ordem entre todas as mesofases esmécticas (figura 8). A mesofase esméctica B possui também as moléculas dispostas em camadas como na mesofase esméctica A mas em geral existe uma ordem quase hexagonal dentro de cada camada. O eixo molecular longo nesta mesofase pode ser perpendicular ou inclinado em relação à normal a camada. Na mesofase esméctica C as moléculas possuem o eixo molecular longo inclinado em relação à normal as camadas e supõe-se que estejam em desordem dentro das mesmas (figura 8). Existem outros tipos de mesofases esmécticas que não serão mencionadas neste trabalho.

2.2 - MESOFASE ESMÉCTICA 'C'

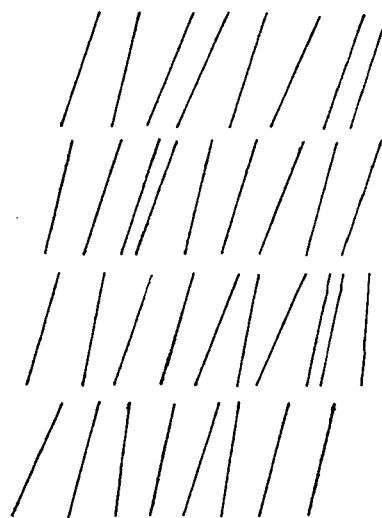
São conhecidos três tipos desta mesofase:

- a) Uma estrutura com ângulo de inclinação independente da temperatura⁷.
- b) Uma estrutura com ângulo de inclinação dependente da temperatura. Neste último caso uma mesofase esméctica A

FIGURA 8
REPRESENTAÇÃO MOLECULAR DA MESOFASE



ESMÉCTICA A



ESMÉCTICA C

ocorre a mais alta temperatura e o ângulo de inclinação com respeito à normal a camada decresce para zero no ponto de transição esméctico A - C^{7,8}.

c) Uma estrutura com as camadas sofrendo uma torção espontânea em torno de sua normal⁹.

A primeira vista a mesofase esméctica C parece ser óticamente uniaxial com o eixo ótico na direção molecular, mas observações conoscópicas tem provado o caráter biaxial desta mesofase para determinados intervalos de temperatura¹⁰. O ângulo axial ótico $2V$ é geralmente muito pequeno, da ordem de 10° , e é praticamente independente da temperatura.

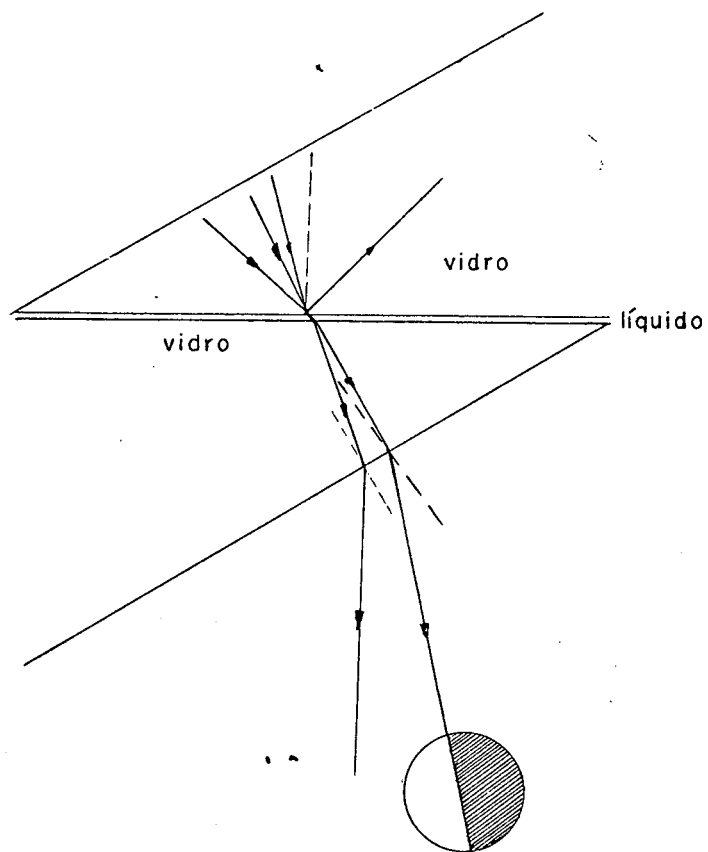
2.3 - MEDIDAS DE ÍNDICES DE REFRAÇÃO

O objetivo do presente trabalho é medir os índices de refração de cristais líquidos esmécticos através o método de Abbe que apresentamos a seguir.

Quando um feixe convergente de luz monocromática incide sobre um sistema de dois prismas com um líquido entre os mesmos de modo a produzir refração total na superfície vidro-líquido para um raio pertencente a parte central do feixe, produz no feixe de saída um contorno nítido entre a luz que atravessou o sistema e aquela que foi totalmente refletida na superfície vidro-líquido (figura 9). Se conhecermos o ângulo da saída (ψ), o ângulo do prisma (ϵ) e o índice de refração do prisma (n_V), podemos calcular o índice de refração do líquido.

De acordo com a figura 10 a lei de Snell para a superfície vidro-líquido torna-se:

FIGURA 9
REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA
DO MÉTODO DE ABBE



$$n_{\text{liq}} = n = n_v \sin \psi$$

também: $\psi = \epsilon + \theta'$

para a superfície vidro-ar teremos: $n_v \sin \theta' = \sin \phi$

portanto: $n = n_v \sin \left[\epsilon + \left(\frac{\sin \phi}{n_v} \right)^{-1} \right]$

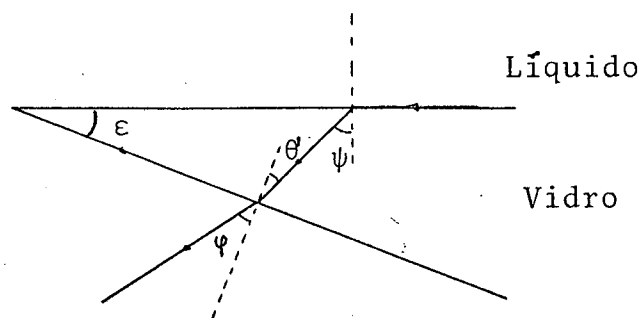


Figura 10

De acordo com este método, para medirmos índices de refração de líquidos cujos valores se situem acima de 1,7, necessitamos de prismas de vidro com índices superiores a este para que ocorra refração total na superfície vidro-líquido. A dificuldade do método reside na obtenção de prismas de vidro com índices superiores a este ($n_v > 1,7$).

2.3.1 - Cristais Líquidos Uniaxiais:

Quando o cristal líquido for alinhado com o eixo óptico perpendicular as faces do prisma, o raio sofrendo refração total se propaga no cristal líquido perpendi-

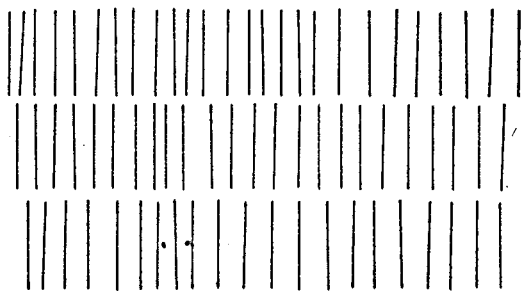
cularmente ao eixo ótico, fornecendo os contornos correspondentes aos raios ordinários e extraordinários que permitem obter os valores dos índices de refração respectivos, conforme visto na teoria da ótica dos cristais uniaxiais.

2.3.2 - Cristais Líquidos Biaxiais:

Vimos anteriormente que os cristais líquidos que possuem a mesofase esméctica "C" comportam-se como biaxiais.

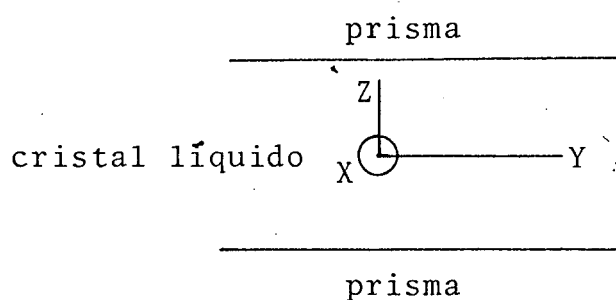
Neste caso para medirmos os três índices de refração principais α , β e γ necessitamos alinhar o cristal líquido de diversas maneiras, como mostrado a seguir.

I - Camadas moleculares dispostas como mostra a figura :



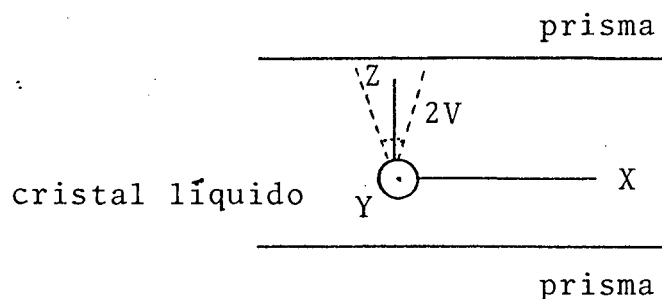
I.1 - Bissetriz do ângulo axial ótico $2V$ perpendicular as faces do prisma com o plano axial vertical.

Neste caso os eixos principais X, Y e Z da indicatriz do cristal líquido ficam dispostos como mostra a figura abaixo. Na refração total o raio se propaga sobre o eixo Y com as direções de vibração paralelas aos eixos X e Z, fornecendo os contornos que permitem a obtenção dos índices α e γ .

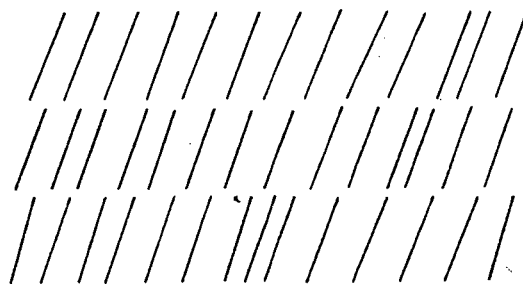


I.2 - Bissetriz do ângulo axial ótico $2V$ perpendicular as faces do prisma e plano axial horizontal.

Os eixos da indicatriz nesta situação estão dispostos como abaixo. Na refração total o raio se propaga segundo o eixo X com direções de vibração paralelas aos eixos Y e Z, fornecendo os contornos que permitem a obtenção dos índices β e γ .

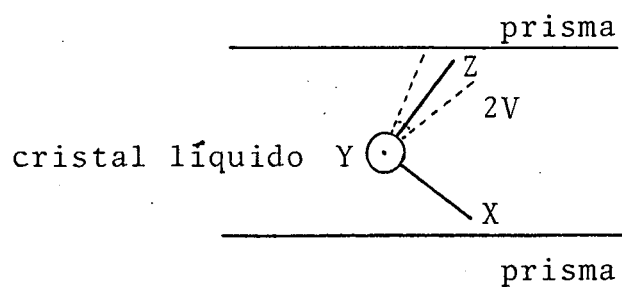


II - Camadas moleculares dispostas como mostra a figura :



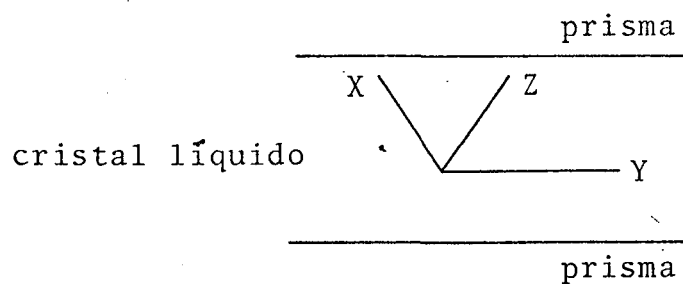
II.1 - Bisettriz inclinada em relação as faces do prisma e plano axial horizontal.

Os eixos da indicatriz estão dispostos como abaixo e na refração total o raio se propaga no plano XZ com uma de suas direções de vibração paralela ao eixo Y que fornece o contorno correspondente ao índice β .



II.2 - Bissetriz inclinada em relação as faces do prisma e plano axial vertical.

Os eixos da indicatriz estão dispostos como abaixo e na refração total o raio se propaga sobre o eixo Y com direções de vibração paralelas aos eixos X e Z, fornecendo os contornos correspondentes aos índices α e γ .



CAPÍTULO 3

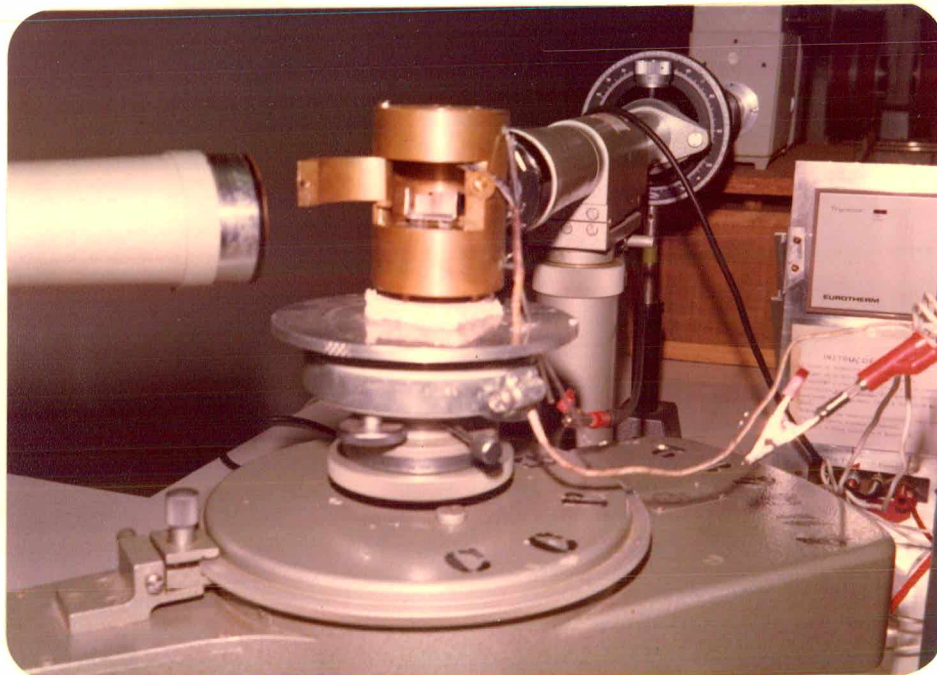
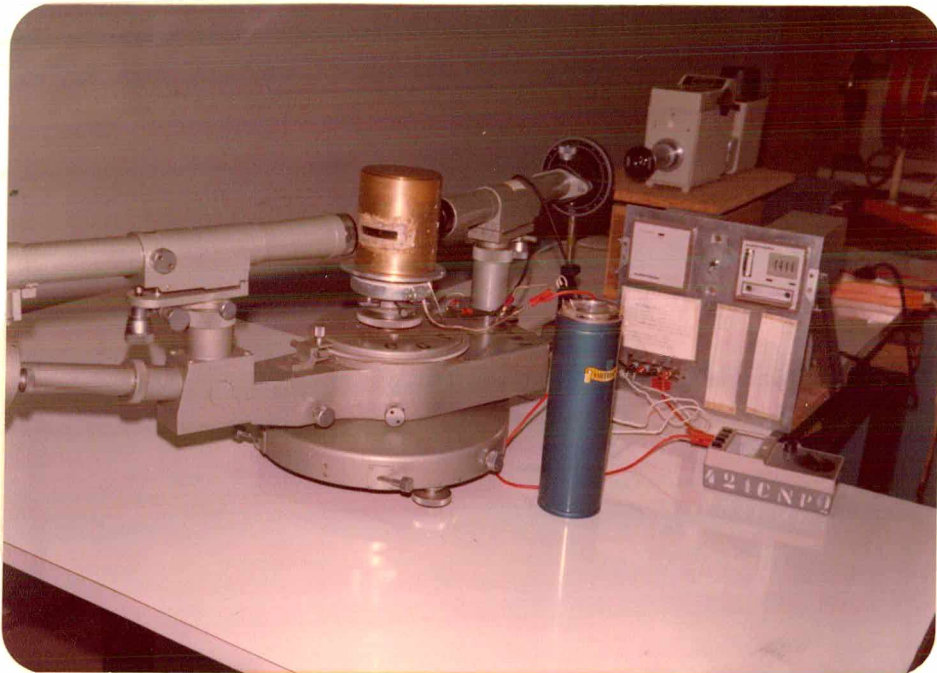
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 - ARRANJO EXPERIMENTAL

O sistema de prismas com o cristal líquido entre os mesmos foi colocado em um forno e o conjunto todo está sobre a plataforma de um espectrômetro-goniômetro. A luz incidente proveniente de um monocromador passa por um polarizador e por uma lente convergente, para produzir o contorno de refração desejado. Na página seguinte temos fotos mostrando este arranjo, bem como o sistema de prismas.

3.2 - EQUIPAMENTO E FORNO

- Espectrômetro-goniômetro
Marca: VEB Freiburger-Präzisionsmechanik Freiberg
S/A, tipo SGO 1.1.
Precisão de fábrica: 1,5"
- Monocromador
Marca: Baush & Lomb
Dispersão: 6,4 nm/mm
Fonte luminosa: Lâmpada de Xenônio
Abertura da fenda de saída: 0,75 mm
Abertura da fenda de entrada: 1,34 mm
- Microscópio de luz polarizada
Marca: Ernst Leitz GMBH WETZLAR Ortolhux nº 769403



Aumento: 100 x

- Controlador de temperatura
Marca: Eurotherm, modelo nº 031-080-06-00
Precisão: 0,002 mV
- Polarizador
- Lente convergente de distância focal 60 mm
- Dois prismas de Rutila (TiO_2)
- Dois prismas de vidro
- Forno e campânula

Foram construídos de blocos de bronze e as janelas da campânula estão cobertas com milar. Ambos foram projetados tendo em vista as limitações de espaço impostas pela plataforma do espectrômetro-goniômetro e para conter o sistema de prismas onde inserimos a amostra de cristal líquido. A plataforma da campânula consta de uma placa circular de diâmetro um pouco maior que a base da plataforma do espectrômetro e serve para apoiar o forno bem como para as conexões dos fios de resistência e termopar. O fio que serve de resistência para o aquecimento do forno foi enrolado e isolado das paredes através o uso de mica e seu valor é de 150 ohms. As figuras 11 e 12 fornecem detalhes dos mesmos.

3.3 - CALIBRAÇÃO DO FORNO

A calibração do forno foi realizada através da transição de fase cristal líquido - isotrópico para seis diferentes amostras. A temperatura de transição foi obtida ao microscópio com as amostras colocadas em um forno Metler FP-52 de precisão $\pm 0,2$ °C. A seguir as amostras eram

FIGURA 11

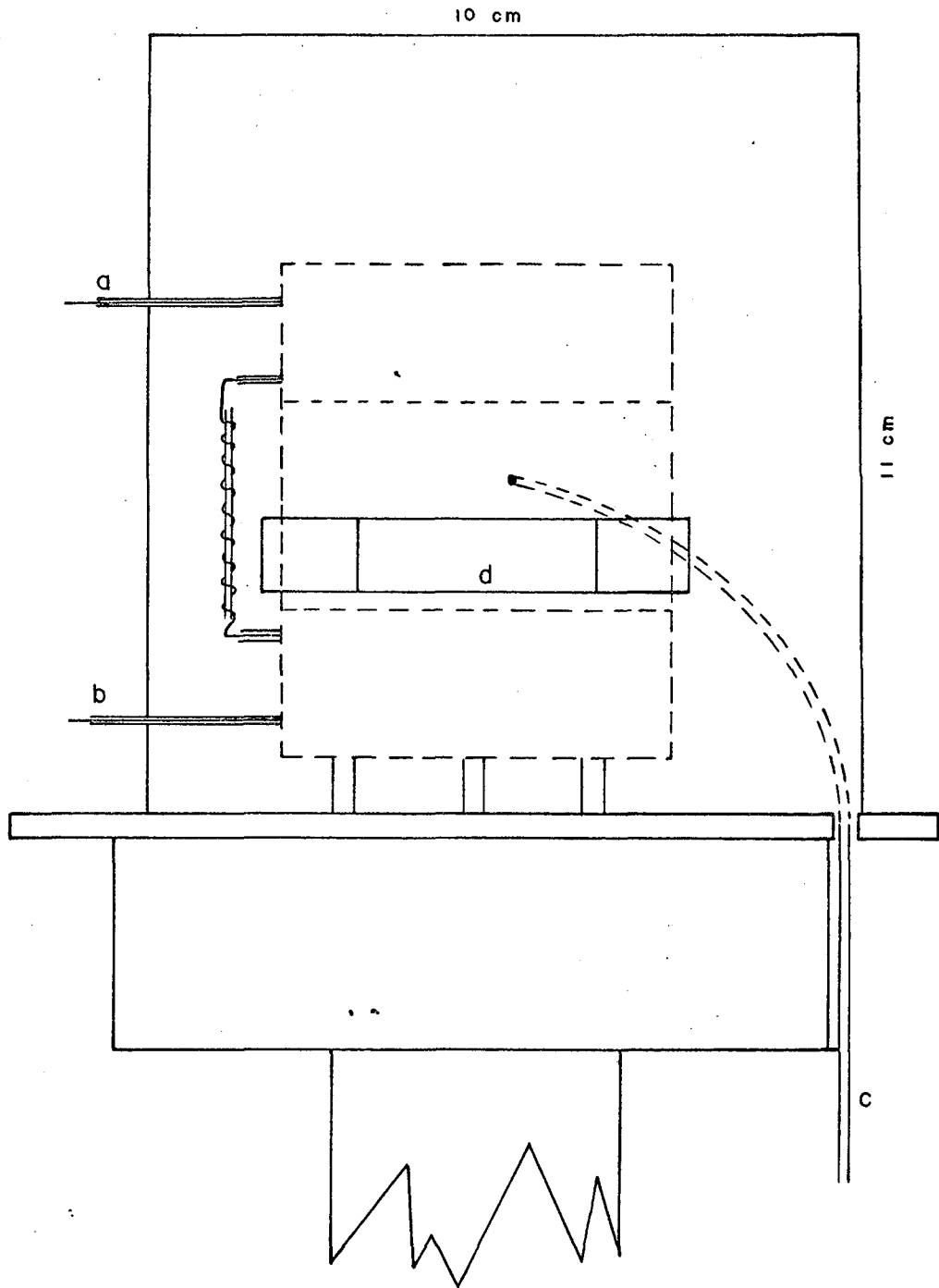
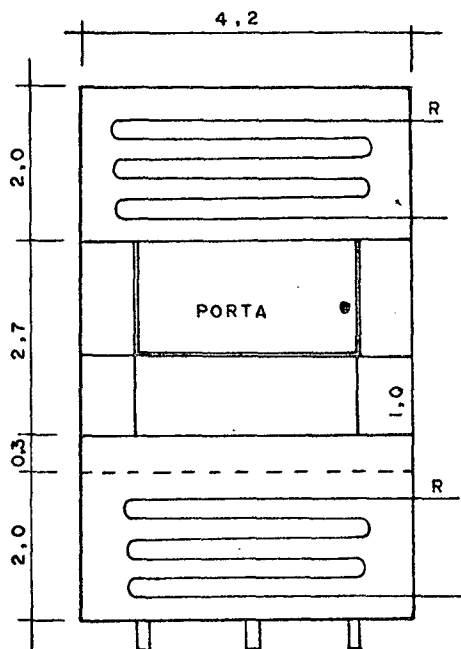
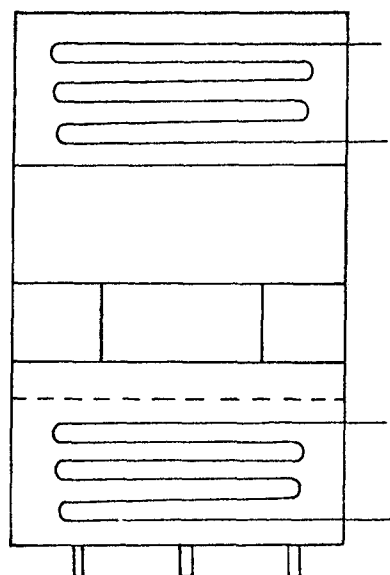


FIGURA 12



**VISTA DE
FRENTE**



**VISTA DE
TRÁS**

MEDIDAS EM cm

colocadas entre os prismas e levados ao forno para novamente ser vista a transição que era identificada através o surgimento de um contorno de refração nítido quando a amostra passava a fase isotrópica, o que não ocorria na mesofase anterior devido ao não alinhamento da amostra.

Composto	Microscópio (°C)	Controlador - ϵ (μ V)
Oleato Colestérico	49,5	1230
p-etoxibenzilideno- p-n-butylanilina (EBBA)	78,0	1935
Nanoato Colestérico	88,8	2210
4-butoxibenzilideno-4'- aminoacetofenona	109,0	2780
4-4'-Bis(eptiloxi) azoxibenzeno (HOAOB)	122,8	3170
p,p'-dimetoxiazoxiben- zol (PAA)	134,6	3500

Estes dados ao serem plotados fornecem uma reta e utilizamos o método dos mínimos quadrados para obter a equação da mesma que fornece a temperatura para um dado valor ϵ de tensão do controlador:

$$T = 3,7221 \times 10^{-2} \epsilon + 5,1492$$

3.4 - ALINHAMENTO MOLECULAR

Para medirmos os índices de refração de um cristal líquido através o método de Abbe é necessário que as moléculas estejam homoganeamente alinhadas em relação

as faces dos prismas. Em geral, para conseguirmos este alinhamento temos de atritar as faces dos prismas em folha de papel numa direção paralela as superfícies. Com o cristal líquido aquecido até a fase isotrópica e posteriormente resfriado até a mesofase em estudo, consegue-se um alinhamento que permite a obtenção de um contorno de refração nítido.

Inicialmente tentamos alinhar um cristal líquido que possuísse a mesofase esméctica C, que é biaxial, e usamos uma amostra de HOAOB. Após inúmeras tentativas não conseguimos alinhamento de forma a fornecer um contorno de refração que nos indicassem os índices de refração principais deste composto de caráter biaxial. Devido ao não alinhamento do HOAOB, efetuamos um trabalho de medidas de índices de refração de um cristal líquido uniaxial, cujo alinhamento molecular foi possível no sentido de verificarmos suas propriedades óticas. O composto usado foi o 4-butoxibenzilideno-4'-aminoacetofenona e deslocando lateralmente um prisma contra o outro, para as mesofases esmécticas I e II, foi obtido um alinhamento molecular de tal modo que o eixo ótico do cristal líquido ficasse perpendicular as faces do prisma. Na mesofase nemática tínhamos um alinhamento espontâneo das moléculas do composto, perpendiculares as faces do prisma.

3.5 - MEDIDAS

Em virtude do método de Abbe exigir um sistema de dois prismas com índices de refração maiores que o cristal líquido utilizado e no decorrer do trabalho não conseguirmos prismas de vidro com alto índice, usamos um sistema de prismas de Rutila (TiO_2) que comporta-se ótica-

mente como um cristal uniaxial. Como os prismas de Rutila foram cortados perpendicularmente ao eixo ótico o polarizador foi colocado com sua direção de vibração de modo que somente o raio ordinário do cristal fosse usado, visto que o contorno de refração, se usado o raio extraordinário do cristal, não era suficiente para medidas com a necessária precisão. Isto se deve principalmente ao fato de um dos dois prismas não estar cortado exatamente perpendicular ao eixo ótico, conforme foi observado através sua figura conoscópica ao microscópio. Devido a este fato só medimos o índice de refração extraordinário do cristal líquido com os prismas de rutila. Como o índice ordinário do cristal líquido estudado não possui um valor alto, usamos um sistema de prismas de vidro para medi-lo.

3.5.1 - Ângulo dos Prismas:

Foram obtidos pelo método da auto-colimação e sua variação com a temperatura não foi além do erro na leitura dos mesmos.

Prisma de rutila: $35^{\circ}50'31'' \pm 45''$

Prisma de vidro : $59^{\circ}59'04'' \pm 30''$

3.5.2 - Índices de Refração dos Prismas:

Obtemos os mesmos pelo método do desvio mínimo e o prisma de vidro não apresentou mudança do índice com a temperatura, o que ocorreu para o índice ordinário do prisma de rutila como mostramos a seguir:

PRISMA DE VIDRO

Comprimento de onda	Índices de refração
5460 Å	1,735
5890 Å	1,728
6330 Å	1,724

PRISMA DE RUTILA

Temperatura T (°C)	Índices de Refração		
	Comprimento de onda (Å)		
	5460	5890	6330
50	2,646	2,609	2,581
60	2,645	2,608	2,580
70	2,644	2,607	2,579
80	2,643	2,606	2,578
90	2,643	2,605	2,577
100	2,642	2,605	2,576
110	2,641	2,604	2,576

O erro nos valores dos índices de refração para os dois prismas é da ordem de $\pm 0,001$.

3.5.3 - Ângulo de Saída:

Uma vez obtido o alinhamento molecular do cristal líquido em determinada mesofase era feita a leitura do ângulo de saída para os três comprimentos de onda já

citados, em escala crescente de temperatura. Os índices eram calculados de acordo com a equação citada na página 20 a qual resultou do método de Abbe lá mostrado. Os comprimentos de onda foram selecionados em função do bom contraste entre a parte clara e escura do contorno de refração total.

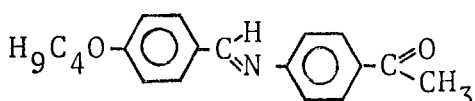
CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1 - INTRODUÇÃO

O composto 4-butoxibenzilideno-4'-aminoacetofenona é um cristal líquido com as seguintes características:

fórmula bruta: $C_{19}H_{13}O_2N$

fórmula estrutural: 

ponto de fusão: 84,0 °C

mesofase esméctica I: entre 57,5 e 97,5 °C

mesofase nemática: entre 97,5 e 109,0 °C

ponto isotrópico: 109,0 °C

mesofase esméctica II monotrópica: abaixo de 57,5 °C.

Este composto após ser aquecido até a fase isotrópica e resfriado não se solidifica na temperatura de 84,0 °C, ocasionando uma mesofase esméctica II monotrópica abaixo da temperatura igual a 57,5 °C, conforme verificado em trabalho anterior¹¹. Esta mesofase se estende até a solidificação do cristal líquido que ocorre em torno de 49 °C, dependendo das condições, visto ser esta uma meso-

QUADRO 1 - ÍNDICES DE REFRAÇÃO NAS MESOFASES ESMÉCTICAS I E II

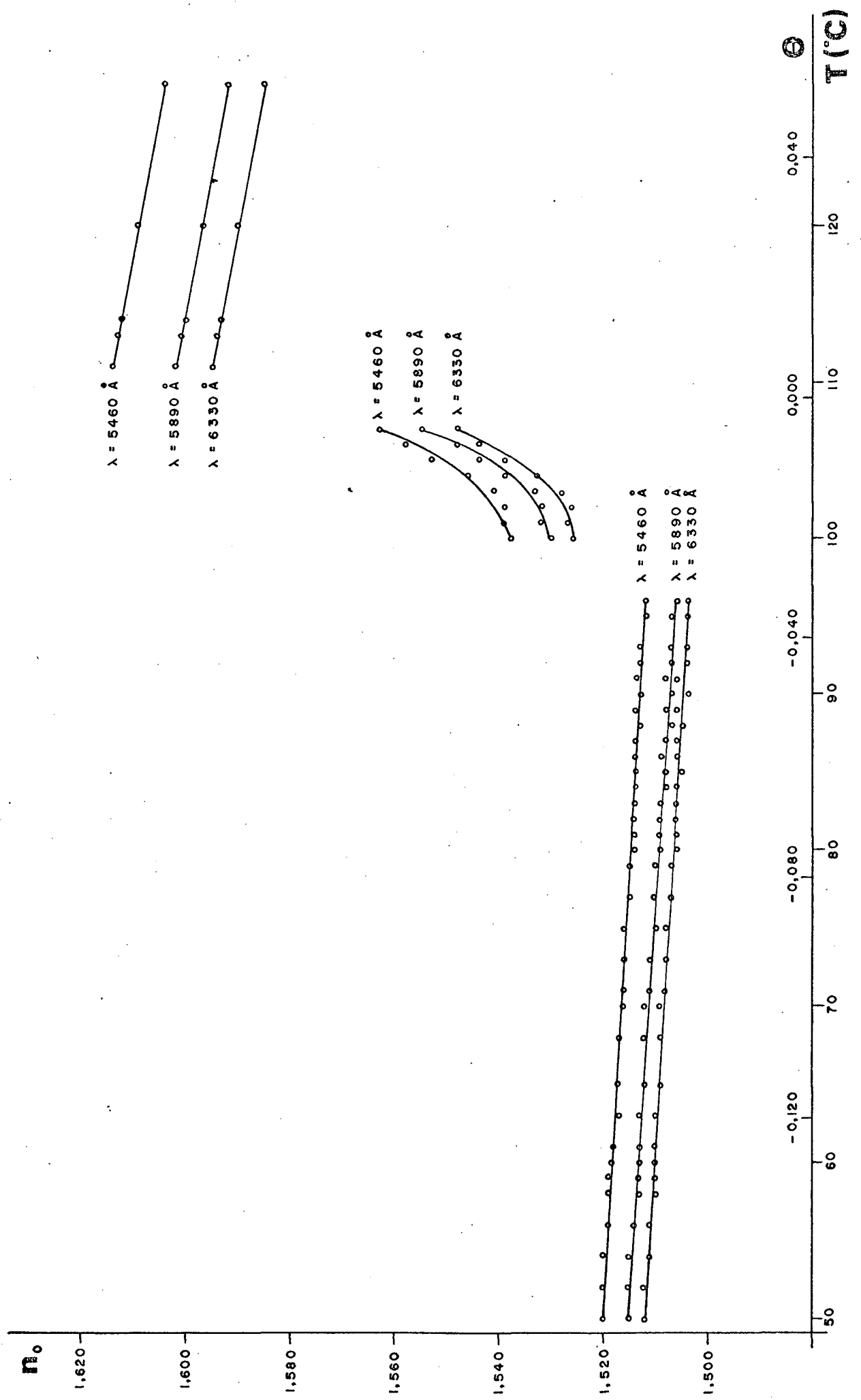
T (°C)	θ	comprimento de onda (Å)					
		5460		5890		6330	
		n_o	n_e	n_o	n_e	n_o	n_e
50	-0,1545	1,520	1,846	1,515	1,825	1,512	1,812
52	-0,1492	1,520	1,842	1,515	1,821	1,512	1,809
54	-0,1440	1,520	1,840	1,515	1,819	1,511	1,804
56	-0,1387	1,519	1,837	1,514	1,817	1,511	1,802
58	-0,1335	1,519	1,837	1,513	1,816	1,510	1,801
59	-0,1309	1,519	1,839	1,513	1,818	1,510	1,803
60	-0,1283	1,518	1,835	1,513	1,815	1,510	1,800
61	-0,1257	1,518	1,837	1,513	1,816	1,510	1,801
63	-0,1204	1,517	1,835	1,513	1,814	1,510	1,799
65	-0,1152	1,517	1,834	1,512	1,814	1,509	1,798
67	-0,1099		1,832		1,811		1,796
68	-0,1073	1,517		1,512		1,509	
69	-0,1047		1,830		1,809		1,794
70	-0,1021	1,516		1,512		1,509	
71	-0,0995	1,516	1,829	1,511	1,809	1,508	1,793
73	-0,0942	1,516	1,827	1,511	1,807	1,508	1,791
75	-0,0890	1,516	1,828	1,510	1,807	1,508	1,792
76	-0,0864		1,828		1,807		1,792

CONTINUAÇÃO DO QUADRO 1

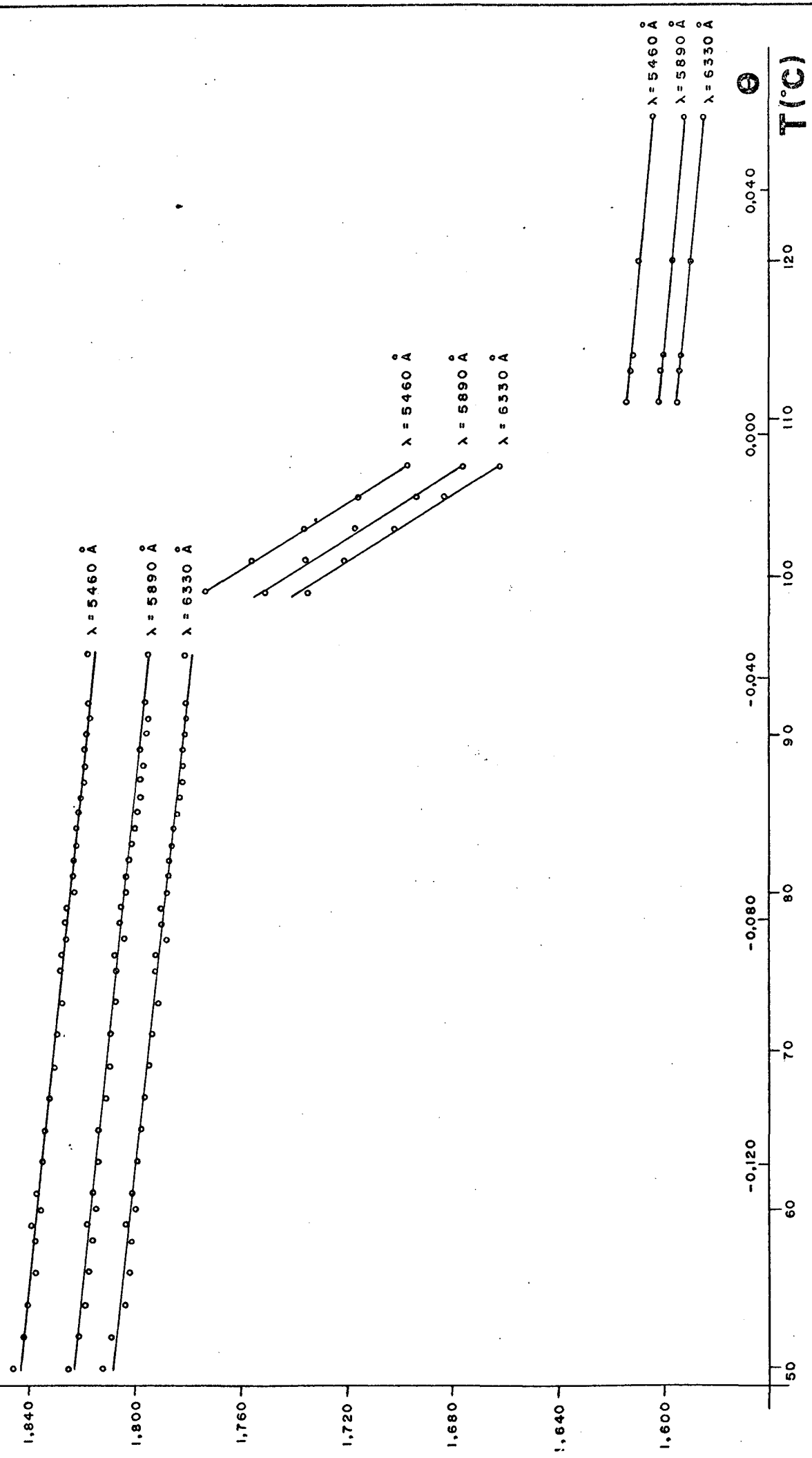
T (°C)	θ	comprimento de onda (Å)											
		5460				5890				6330			
		n _o	n _e	n _o	n _e	n _o	n _e	n _o	n _e	n _o	n _e	n _o	n _e
77	-0,0838	1,515	1,826	1,510	1,804	1,507	1,788						
78	-0,0812		1,826		1,806		1,790						
79	-0,0785	1,515	1,826	1,510	1,805	1,507	1,790						
80	-0,0759	1,514	1,823	1,509	1,803	1,506	1,788						
81	-0,0733	1,514	1,823	1,509	1,803	1,506	1,787						
82	-0,0707	1,514	1,823	1,509	1,802	1,506	1,787						
83	-0,0681	1,514	1,822	1,509	1,801	1,506	1,786						
84	-0,0654	1,514	1,822	1,508	1,800	1,506	1,785						
85	-0,0628	1,514	1,821	1,508	1,799	1,505	1,784						
86	-0,0602	1,514	1,820	1,509	1,798	1,506	1,783						
87	-0,0576	1,514	1,819	1,508	1,798	1,506	1,782						
88	-0,0550	1,513	1,818	1,507	1,797	1,505	1,782						
89	-0,0524	1,514	1,819	1,508	1,798	1,506	1,782						
90	-0,0497	1,513	1,818	1,507	1,796	1,504	1,781						
91	-0,0471	1,514	1,817	1,508	1,795	1,506	1,780						
92	-0,0445	1,513	1,818	1,507	1,796	1,504	1,781						
93	-0,0419	1,513		1,507		1,504							
95	-0,0366	1,512	1,818	1,507	1,795	1,504	1,781						
96	-0,0340	1,512		1,506		1,504							

QUADRO 2 - ÍNDICES DE REFRAÇÃO NA MESOFASE NEMÁTICA E FASE ISOTRÓPICA

T (°C)	θ	comprimento de onda (Å)					
		5460		5890		6330	
		n_o	n_e	n_o	n_e	n_o	n_e
99	-0,0262		1,773		1,751		1,735
100	-0,0236	1,538		1,530		1,526	
101	-0,0209	1,539	1,756	1,532	1,736	1,527	1,721
102	-0,0183	1,539		1,532		1,526	
103	-0,0157	1,541	1,736	1,533	1,717	1,528	1,702
104	-0,0131	1,546		1,539		1,533	
105	-0,0105	1,553	1,716	1,544	1,694	1,539	1,683
106	-0,0079	1,558		1,548		1,544	
107	-0,0052	1,563	1,697	1,555	1,676	1,548	1,662
111	0,0052		n	n	n	n	n
113	0,0105	1,614		1,602		1,595	
114	0,0131	1,613		1,601		1,594	
120	0,0288	1,612		1,600		1,593	
129	0,0524	1,609		1,597		1,590	
		1,604		1,592		1,585	



n_0



Θ
 $T(^{\circ}\text{C})$

fase que pertence a uma região de super-esfriamento.

Nos quadros 1 e 2 apresentamos os índices de refração medidos nas diferentes mesofases. A segunda coluna corresponde a temperatura reduzida definida por:

$$\theta = \frac{T - T_i}{T_i + 273}$$

onde T_i é a temperatura de transição nemático-isotrópico.

4.2 - ERROS

Como o índice de refração é uma função da temperatura, comprimento de onda, índice de refração do prisma (n_V), ângulo de saída (φ) e do ângulo do prisma (ϵ), podemos expressá-lo por:

$$n = f(T, \lambda, n_V, \varphi, \epsilon)$$

e a equação resultante para o desvio padrão do índice de refração é dada por¹²:

$$\sigma_n^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial T} \sigma_T\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial \lambda} \sigma_\lambda\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial n_V} \sigma_{n_V}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial \varphi} \sigma_\varphi\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \sigma_\epsilon\right)^2$$

$\frac{\partial f}{\partial T}$ e $\frac{\partial f}{\partial \lambda}$ são estimados dos gráficos $n \times T$ e $n \times \lambda$.

$\frac{\partial f}{\partial n_V}$, $\frac{\partial f}{\partial \varphi}$ e $\frac{\partial f}{\partial \epsilon}$ são obtidos da equação

$$n = n_V \operatorname{sen} \left[\epsilon + \operatorname{arcsen} \frac{\operatorname{sen} \varphi}{n_V} \right]$$

onde ϵ é o ângulo do prisma.

$$\sigma_T = \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C} \qquad \sigma_\lambda = \pm 50 \text{ \AA}$$

$$\sigma_{n_V} = \pm 0,001 \qquad \sigma_\varphi = 7 \times 10^{-4} \text{ rd}$$

$$\sigma_\varepsilon = 1,5 \times 10^{-4} \text{ rd para o prisma de vidro}$$

$$\sigma_\varepsilon = 2,3 \times 10^{-4} \text{ rd para o prisma de rutila}$$

Os desvios padrões resultantes são os seguintes:

$$\text{mesofase esméctica I e II} \left\{ \begin{array}{l} \text{ ndice ordinário: } \pm 0,002 \\ \text{ ndice extraordinário: } \pm 0,004 \end{array} \right.$$

$$\text{mesofase nemática} \left\{ \begin{array}{l} \text{ ndice ordinário: } \pm 0,008 \\ \text{ ndice extraordinário: } \pm 0,004 \end{array} \right.$$

$$\text{fase isotrópica: } \pm 0,002.$$

4.3 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O composto 4-butoxibenzilideno-4'-aminoacetofenona foi estudado em virtude de possuir a mesofase esméctica II monotrópica, obtida no resfriamento após o composto ser aquecido até a fase isotrópica.

Os resultados obtidos mostram que não existe diferença na ordem dos índices de refra o em ambas mesofases esmécticas.

A varia o dos índices em torno de $\pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$ nas transi es esméctica I - nemática e nemática-isotrópica não foi possível obter em virtude da ausência do contorno de refra o. Isto se deve principalmente a existência de

um gradiente de temperatura da ordem de 3°C da parte inferior dos prismas para a superior, que deve provocar no cristal líquido regiões onde o cristal esteja em diferentes mesofases.

Os gráficos obtidos com os pontos experimentais mostram que as curvas para os índices de refração são retas, com exceção da curva para o índice ordinário da mesofase nemática a qual é descrita satisfatoriamente por uma parábola. Utilizamos o método dos mínimos quadrados para a obtenção das equações que fornecem os índices de refração como constam dos quadros a seguir.

QUADRO 3 - ÍNDICES DE REFRAÇÃO NAS MESOFASES ESMÉCTICAS I E II

T (°C)	θ	comprimento de onda (Å)					
		5460		5890		6330	
		n_o	n_e	n_o	n_e	n_o	n_e
50	-0,1545	1,520	1,843	1,515	1,823	1,512	1,808
53	-0,1466	1,519	1,841	1,515	1,821	1,511	1,806
56	-0,1387	1,519	1,839	1,514	1,819	1,511	1,804
59	-0,1309	1,518	1,837	1,513	1,817	1,510	1,802
62	-0,1230	1,518	1,835	1,513	1,815	1,510	1,800
65	-0,1152	1,517	1,834	1,512	1,813	1,509	1,798
68	-0,1073	1,517	1,832	1,512	1,811	1,509	1,796
71	-0,0995	1,516	1,830	1,511	1,809	1,508	1,794
74	-0,0916	1,516	1,828	1,511	1,807	1,508	1,792
77	-0,0838	1,515	1,826	1,510	1,805	1,507	1,790
80	-0,0759	1,515	1,824	1,509	1,803	1,507	1,788
83	-0,0681	1,514	1,822	1,509	1,801	1,506	1,786
86	-0,0602	1,514	1,821	1,508	1,799	1,506	1,784
89	-0,0524	1,513	1,819	1,508	1,797	1,505	1,782
92	-0,0445	1,513	1,817	1,507	1,795	1,505	1,780
96	-0,0340	1,512	1,814	1,506	1,793	1,504	1,777

CONTINUAÇÃO DO QUADRO 3

E Q U A Ç Õ E S

$\lambda = 5460 \text{ \AA}$	$n_o = -0,000172 T + 1,52859$	$n_e = -0,000619 T + 1,87377$
$\lambda = 5890 \text{ \AA}$	$n_o = -0,000192 T + 1,52476$	$n_e = -0,000647 T + 1,85487$
$\lambda = 6330 \text{ \AA}$	$n_o = -0,000176 T + 1,52069$	$n_e = -0,000670 T + 1,84147$

;

QUADRO 4 - ÍNDICES DE REFRAÇÃO NA MESOFASE NEMÁTICA

T (°C)	θ	comprimento de onda (Å)					
		5460		5890		6330	
		n _o	n _e	n _o	n _e	n _o	n _e
100	-0,0236	1,538	1,764	1,530	1,744	1,526	1,728
102	-0,0183	1,540	1,745	1,532	1,724	1,527	1,710
104	-0,0131	1,546	1,726	1,538	1,705	1,533	1,691
106	-0,0079	1,557	1,707	1,548	1,686	1,543	1,673
107	-0,0052	1,564	1,697	1,555	1,676	1,549	1,664

EQUAÇÕES

$$\lambda = 5460 \text{ Å} \quad n_o = 5,3667 \times 10^{-4} T^2 - 0,11084 T + 7,08465 \quad n_e = -0,0096 T + 2,7244$$

$$\lambda = 5890 \text{ Å} \quad n_o = 5,1795 \times 10^{-4} T^2 - 0,10368 T + 6,71890 \quad n_e = -0,0096 T + 2,7036$$

$$\lambda = 6330 \text{ Å} \quad n_o = 5,2986 \times 10^{-4} T^2 - 0,10631 T + 6,85840 \quad n_e = -0,0092 T + 2,6482$$

QUADRO 5 - ÍNDICES DE REFRAÇÃO NA FASE ISOTRÓPICA

T (°C)	θ	comprimento de onda (Å)		
		5460	5890	6330
		n	n	n
111	0,0052	1,614	1,602	1,595
113	0,0105	1,613	1,601	1,594
115	0,0157	1,612	1,600	1,593
120	0,0288	1,609	1,597	1,590
130	0,0550	1,603	1,591	1,584

EQUAÇÕES

$$\lambda = 5460 \text{ Å} \quad n = -0,000553 T + 1,67527$$

$$\lambda = 5890 \text{ Å} \quad n = -0,000553 T + 1,66327$$

$$\lambda = 6330 \text{ Å} \quad n = -0,000553 T + 1,65627$$

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

Este trabalho teve por finalidade propor um método experimental de medidas dos índices de refração principais de um cristal líquido biaxial, visto que até o presente não serem apresentados em nenhuma publicação.

Mostramos no capítulo 1, páginas 22 e 23 que os índices de refração de um cristal líquido biaxial podem ser medidos através do método de Abbe, desde que a amostra esteja suficientemente alinhada entre os prismas de modo a fornecer um contorno de refração nítido. As tentativas de alinhamento de um composto de caráter biaxial (HOAOB) não deram resultado, mas este trabalho terá continuidade com amostras de outros compostos biaxiais.

Em virtude do exposto acima, usamos o método de Abbe para medirmos os índices de refração do cristal líquido uniaxial 4-butoxibenzilideno-4'-aminoacetofenona cujo alinhamento molecular foi possível, com o propósito de verificarmos se a mesofase esmética II monotrópica teria um comportamento idêntico a mesofase esmética I.

Os resultados obtidos mostram que a mesofase esmética II monotrópica apresenta valores para seus índices de refração ordinário e extraordinário da mesma ordem de grandeza que os da mesofase esmética I e não ocorre descontinuidade em torno da temperatura de transição, como observado para mesofases de diferentes cristais líquidos¹³. Isto leva-nos a acreditar que a mesofase esmética II monotrópica possui ordenação molecular idêntica a mesofase

esmética I, visto suas propriedades óticas serem as mesmas. Isto também foi verificado anteriormente^{11,14}.

O comportamento dos índices em função da temperatura nas diferentes mesofases e fase isotrópica mostra-nos que os mesmos diminuem com um aumento da mesma, com exceção do índice ordinário da mesofase nemática que sofre um aumento.

Nas transições esmética I - nemática e nemática - isotrópica o contorno de refração, em torno de $\pm 2^\circ\text{C}$ da temperatura de transição, desaparecia por completo, talvez pelo fato já explicado na página 44 e devido a decomposição do cristal líquido, pois o composto quando purificado apresentava temperaturas de transições um pouco diferentes¹¹.

As maiores causas de erro nos valores obtidos para os índices de refração foram a imprecisão nas medidas de temperatura e o não perfeito alinhamento do cristal líquido sobre as faces dos prismas, que provocaram um alto desvio padrão no ângulo de saída (ψ) anteriormente definido.

R E F E R Ê N C I A S

1. BORN, Max & WOLF, Emil. Optics of crystals. In:___ Principles of optics. 4 ed., s.l., Pergamon Press, 1970. 808 p., p. 665-86.
2. HARTSHORNE, N. H. & STUART, A. The optical properties of crystals; Biaxial crystals. In:___ Crystals and the polarising microscope. 4 ed., London, Eward Arnold Ltd., 1970. 614 p., p. 116-9.
3. REINITZER, F. Monatsh Chem. 9: 421, 1888. Apud.// CHANDRASEKHAR, S. Introduction. In:___ Liquid Crystals. Cambridge, Cambridge University Press, 1977. 342 p., p.1.
4. LEHMANN, O. Z. Kryst. 18: 464, 1890. Apud.// CHANDRASEKHAR, S. Introduction. In:___ Liquid crystals. Cambridge, Cambridge University Press, 1977. 342 p., p.1.
5. FRIEDEL, G. Ann. Physique. 18: 273, 1922. Apud.// CHANDRASEKHAR, S. Introduction. In:___ Liquid crystals. Cambridge, Cambridge University Press, 1977. 342 p., p.1.
6. SACKMANN, H. & DEMUS. D. Molecular crystal liquid crystals. 21: 239, 1973. Apud.// CHANDRASEKHAR, S. Introduction. In:___ Liquid crystals. Cambridge, Cambridge University Press, 1977. 342 p., p. 274.
7. WISE, R. A.; SMITH, D. H.; DOANE, J. W. Phys. rev. A7: 1366, 1973. Apud.// CHANDRASEKHAR, S. Smectic liquid crystals; classification of the phases. In:___ Liquid crystals. Cambridge, Cambridge University Press, 1977, 342 p., p. 275.
8. TAYLOR, T. R.; ARORA, S.L.; FERGASON, J. L. Temperature-dependent tilt angle in the smectic C phase of a liquid crystal. Physical review letters. 25: 722, 1970.

9. HELFRICH, W. & OH, C. S. Molecular crystal liquid crystals. 14: 289, 1971. Apud.// CHANDRASEKHAR, S. Smectic liquid crystals; classification of the smectic phases. In: Liquid crystals. Cambridge, Cambridge University Press, 1977. 342 p., p. 275.
10. TAYLOR, T. R.; ARORA, S. L.; FERGASON, J. L. Biaxial liquid crystals. Physical review letters. 24: 359, 1970.
11. TAYLOR, T. R.; ARORA, S.L.; FERGASON, J.L. Mesomorphic properties of Alkoxybenzylideneaminoacetophenones. Journal of organic chemistry. 35: 1705, 1970.
12. PUGH, E. & WINSLOW, G. H. Propagation of errors; General problem. In: The analysis of physical measurements. s.l., Addison-Wesley, 1966. 246 p., p. 118-21.
13. PELZL, G. & SACKMANN, H. Birrefringence and polimorphism of liquid crystals. In: Symposium of the Faraday Society. n.5; 68, 1971.
14. TAYLOR, T. R.; ARORA, S. L.; FERGASON, J. L. Polimorphism of smectic phases with smectic A morphology. In: Liquid crystals and ordered fluids. 321, 1970.