

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

EFEITOS DA RADIAÇÃO-GAMA NOS CRISTAIS LÍQUIDOS COLESTÉRICOS

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

RAFAEL M. SEBASTIANES

Julho/1980.

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

"MESTRE EM CIÊNCIAS"

NA ESPECIALIDADE FÍSICO-QUÍMICA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL
PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO.

S. Jayaraman
Prof. SUBRAMANIA JAYARAMAN, Ph.D
Orientador *feilera*

R/ Ted Ray Taylor
Prof. FARUK J. N. AGUILERA, Ph.D
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

S. Jayaraman
Prof. SUBRAMANIA JAYARAMAN, Ph.D

Ted Ray Taylor
Prof. TED RAY TAYLOR, Ph.D

John Dale Gault
Prof. JOHN DALE GAULT, Ph.D

Aos meus pais, espôsa
e filha Daniela.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho é fruto não somente do meu esforço como também da orientação indispensável do professor SUBRAMANIA JAYARAMAN, e dos relacionados abaixo que contribuíram de forma decisiva:

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA e CAPES por permitirem a realização deste trabalho;

CNPq (Processo 2222-0461/78) pelo auxílio financeiro;

CORPO MÉDICO e o FÍSICO OPERADOR do Centro de Teleterapia do Hospital de Caridade em Florianópolis, por terem permitido e realizado as dosagens-gama nas amostras;

PROFESSORES e FUNCIONÁRIOS dos Departamentos de Química e Física da UFSC, por terem permitido o uso de equipamentos, materiais e serviços;

Professores JOHN DALE GAULT e TED RAY TAYLOR, pelo grande apoio à realização deste trabalho, valiosas críticas e sugestões;

Professores FARUK JOSÉ NOME AGUILLERA e JUAN JACOB EDUARDO HUMERES ALLENDE por terem colocado a nossa disposição o material e equipamento necessários para parte do nosso trabalho;

Ao colega TEODÓSIO KROIN pelas sugestões na redação.

A B S T R A C T

Cholesteric Liquid Crystals form a helicoidal structure and have very interesting optical properties. The pitch of the helix varies with temperature and this produces a reversible change in color over a well defined temperature range. They are used in many applications as sensitive temperature indicators. In a radiation environment, these Cholesteric Liquid Crystals undergo irreversible radiation damage and consequently the cholesteric region shifts to lower temperatures. The temperature shift of colors could be usefully employed in radiation dosimetry of teletherapy units and in detection of radiation levels of nuclear accidents.

In the present work, the effects of gamma radiation from ^{60}Co teletherapy source on Cholesteric Liquid Crystals (e.g. Cholesteric Pelargonate CP - 100% and a binary mixture of Cholesteric Chloride - CC 86% and CP - 14%) are investigated from the point of view of suitability as a gamma dosimeter. These Cholesteric Liquid Crystals are dissolved in Carbon Tetrachloride (CCl_4) and then irradiated using a teletherapy ^{60}Co unit. Gamma rays produce radiolytic dissociation of the cholesteric molecules directly and also by the collision of the free radicals "Cl" with the cholesteric molecules. After irradiation, the solvent is removed by vacuum evaporation. The reflection spectra of the cholesteric as a function of temperature and gamma ray dose is determined experimentally by optical techniques.

It is found that in the case of CP (100%), the shift in temperature of the color response is not linear with

dose. This nonlinearity is perhaps due of the proximity of a Smectic-A phase to the reflection spectra of the cholesteric region of CP and of the subsequent influence of the short range order effects of a Smectic-A phase of CP over its cholesteric region. On the other hand, with a binary mixture of CC and CP, the color response is perhaps linear with Gamma ray dose. This is due the binary mixture at low concentration of CP does not exhibit a Smectic-A phase at lower temperatures.

R E S U M O

Os Cristais Líquidos Colestéricos possuem uma estrutura helicoidal e portanto apresentam propriedades óticas interessantes. O passo da hélice varia com a temperatura produzindo uma mudança reversível na cor sobre um intervalo de temperatura bem definido, e por este motivo são usados em muitas aplicações como indicadores sensitivos de temperatura. Os cristais líquidos colestéricos, quando irradiados, sofrem danos irreversíveis ocasionando a mudança da mesofase colestérica para temperaturas inferiores. A mudança da temperatura correspondente a cada cor pode ser empregada em dosimetria da radiação de centros de teleterapia e na detenção de níveis de radiação em acidentes nucleares.

No presente trabalho, determinamos a sensibilidade dos cristais líquidos colestéricos (Pelargonato de Colesterila - CP- 100%, e uma mistura 86:14 em peso de Cloreto de Colesterila - CC com CP) para dosimetria-gama. Esses Cristais Líquidos Colestéricos são dissolvidos em tetracloreto de carbono (CCl_4) e então irradiados numa bomba de ^{60}Co de teleterapia. Os raios gama produzem dissociações radiolítica de moléculas colestéricas diretamente e também pela colisão de radicais livres de "Cl" com as mesmas. Após a irradiação, o solvente é removido pela evaporação a vácuo. O espectro de reflexão do colestérico em função da temperatura e dose de raios gama é determinado experimentalmente por técnicas óticas.

No caso de CP (100%) a mudança na temperatura da correspondente cor não é linear com a dose. Essa não linearidade é talvez devido a proximidade da mesofase Esmética-A da região de reflexão seletiva do CP e portanto subsequente influência dos efeitos de ordem de curto alcance da mesofase

Esmético-A sobre a região colestérica. Para a mistura binária de CC e CP, a resposta da cor apresenta uma certa linearidade com a dose de raio-gama. Isto pode ser devido ao fato da mistura binária em baixa concentração de CP não exibir a mesofase Esmética-A nas temperaturas inferiores.

I - <u>INTRODUÇÃO</u>	
1. Cristais Líquidos	I - 1
2. Curvas Térmicas dos Colestéricos	I - 5
3- Finalidade da Dissertação	I - 6
II - <u>EFEITOS DA RADIAÇÃO-GAMA NOS CRISTAIS LÍQUIDOS COLESTÉRICOS (CLC)</u>	
1. Discussão dos Trabalhos Realizados com Raios-gama nos CLC	II- 1
III- <u>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</u>	
1. Preparo das Soluções	III-1
2. Dosagens-gama	III-1
3. Extração do CCl_4 das Amostras	III-2
4. Determinação da Mesofase Colestérica	III-2
5. Alinhamento	III-2
6. Curvas Térmicas	III-3
IV - <u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	
1. Resultados Experimentais	IV- 1
2. Discussão dos Resultados	IV- 2
V - <u>CONCLUSÃO</u>	V - 1
<u>REFERÊNCIAS</u>	i

FIGURAS

Figura I. 1 - Representação da mesofase nemática	I - 2
I. 2 - Representação da mesofase colestérica	I - 2
I. 3 - Representação da mesofase esmética-A	I - 4
III. 1 - Diagrama do equipamento que constitui o espectrofotômetro	III-5
III. 2 - Diagrama do percurso ótico da luz incidente e refletida	III-6
IV. 1 - Curvas térmicas do CP	IV- 4
IV. 2 - Curvas térmicas do CP+CC	IV- 6
IV. 3 - Resposta ΔT , da cor e das transições em função da dose fornecida para o CP	IV- 8
IV.4 a 10 - Resposta da cor e T_{CI} em função da dose fornecida para o CP+ CC	IV- .9

I - I N T R O D U Ç Ã O

1. CRISTAIS LÍQUIDOS (CL)

No ano de 1888, o botânico austríaco Reinitzer¹, descobriu que certas substâncias apresentavam mesofases (fases intermediárias) entre a transição sólido-líquido que possuem propriedades físicas e simétricas intermediárias às fases cristalina e líquida e foram denominadas em 1889 pelo físico germânico Lehmann², de Cristais Líquidos.

1.1 CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS

São soluções as quais contêm solutos (com moléculas alongadas) em solventes isotrópicos e em que, as vezes, ocorre a formação de CL em função da concentração.

1.2 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS (CLT)

Sua característica principal reside nas transições de fase com variação da temperatura. A primeira classificação, proposta por Friedel³, distingue as três maiores classes de mesofases: Nemática, Colestérica e Esmética. Uma característica importante é que suas moléculas são alongadas e possuem simetria de inversão. As mesofases poderão ser distinguidas pela textura microscópica (quando não alinhadas). As propriedades cristalinas dos CLT se manifestam intensamente quando os mesmos estão homogeneamente alinhados.

1.2.1 MESOFASE NEMÁTICA⁴

A ordem molecular característica desta mesofase é apresentada na figura I.1. As principais características dos nemáticos são:

- (1) As moléculas tendem a se alinhar numa direção preferencial (\hat{n} na figura I.1). A mesofase nemática é uniaxial com o eixo ótico na direção \hat{n} e sua birrefringência é da ordem de 0,2.
- (2) A direção \hat{n} é imposta pelas condições de contorno.
- (3) Quando as moléculas têm momento de dipolo elétrico permanente, geralmente o número de dipolos para \hat{n} é igual ao número de dipolos para $-\hat{n}$ ocasionando a não ferroelectricidade na maioria dos nemáticos.

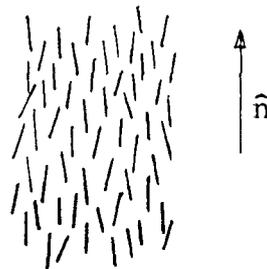


Figura I.1. Representação da mesofase nemática.

1.2.2 MESOFASE COLESTÉRICA⁴

Enquanto na mesofase nemática (no estado mínimo de energia), o diretor \hat{n} , mostrado na figura I.1, mantém sua direção preferencial em toda a extensão da amostra, na colestérica varia formando uma estrutura helicoidal apresentada na figura I.2.

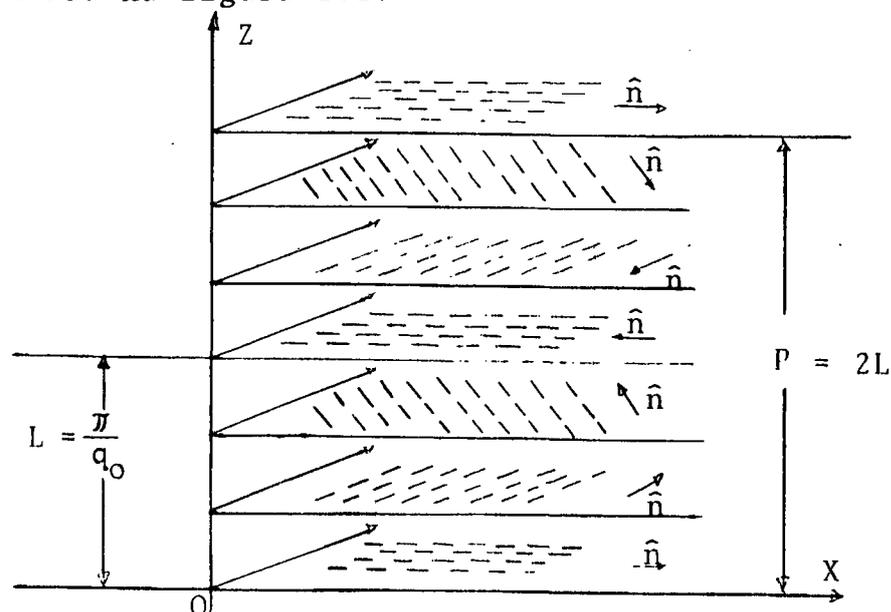


Figura I.2 - Representação da mesofase colestérica.

onde: OZ = eixo de periodicidade da estrutura

$$L = \frac{\text{Passo da h\u00e9lice}}{2} = \text{per\u00edodo espacial}$$

$$q_0 = \frac{\text{\u00e2ngulo de tor\u00e7\u00e3o} (\pi)}{\text{unidade de comprimento} (L)} = \text{helicidade} \begin{cases} > 0 \text{ (helicidade \u00e0 direita)} \\ < 0 \text{ (\u00e0 esquerda)} \end{cases}$$

e portanto a estrutura helicoidal pode ser descrita matematicamente:

$$n_x = \cos(q_0 z + \emptyset)$$

$$n_y = \text{sen}(q_0 z + \emptyset)$$

$$n_z = 0$$

onde:

dire\u00e7\u00e3o de OZ
e o \u00e2ngulo de fase \emptyset } dependem das condi\u00e7\u00f5es de contorno.

Usando esta representa\u00e7\u00e3o matem\u00e1tica para a mesofase nem\u00e1tica, podemos dizer que a mesma \u00e9 um caso particular da colest\u00e9rica em que o passo da h\u00e9lice tende para o infinito (equivalente a dizer que q_0 tende para zero).

Devido \u00e0 periodicidade desta estrutura, quando o passo P da h\u00e9lice \u00e9 compar\u00e1vel ao comprimento de onda da radia\u00e7\u00e3o incidente, ocorre o espalhamento de Bragg. Se a radia\u00e7\u00e3o for vis\u00edvel, a mesofase aparecer\u00e1 brilhantemente unicolorida.

O passo da h\u00e9lice varia de ac\u00f3rdo com:

e usando o espalhamento de Bragg, podemos medir:

(1) Temperatura da mesofase

(1) Curvas isotermas em mapeamento t\u00e9rmico

(2) \u00cdmpurezas introduzidas no CLC

(2) Grau de polui\u00e7\u00e3o do meio

(3) Mistura com outro CL conhecido

(3) Propor\u00e7\u00e3o do outro CL misturado com este.

- | | |
|---|---------------|
| (4) Pressão exercida sobre o CLC | (4) Pressão |
| (5) Radiação-gama absorvida pelo CLC ⁵ | (5) Dose-gama |

1.2.3 MESOFASE ESMÉTICA⁴

A estrutura dos esméticos é disposta em camadas, com espaçamento entre as mesmas, geralmente bem definidos. Estas mesofases são mais ordenadas que as nemáticas e portanto ocorrem em temperaturas inferiores. Friedel reconheceu só um tipo de mesofase esmética (hoje denominada esmética-A). Vorlander verificou a existência de outros tipos de esméticos e o grupo de Halle classificou-os de mesofases: Es mética-A, Esmática-B, Esmática-C e outros de estruturas não bem definidas atualmente. Mencionaremos a mesofase esmética-A pela importância que ela tem neste trabalho.

A estrutura esmética-A na figura I.3 tem como características:

- (1) Espessura das camadas aproximadamente igual ao comprimento das moléculas.
- (2) Os centros de massa das moléculas nas camadas não são muito ordenados, constituindo cada camada um líquido bidimensional.
- (3) Oticamente é uniaxial com o eixo ótico normal ao plano da camada. Há uma completa simetria rotacional ao redor do eixo Z.

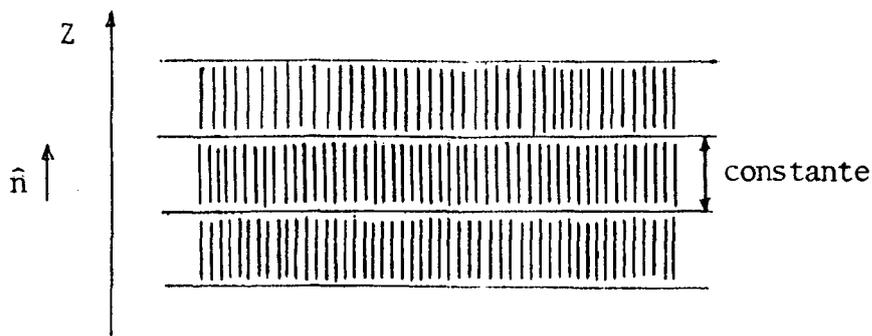


Figura I.3 - Representação da mesofase esmética-A.

Em virtude da simetria desta estrutura em camadas, ao se lhe aplicar uma torção não ocorre nenhum efeito, deslizando uma camada sobre a outra. Quando existe a transição Colestérica-Esmética-A, o passo da hélice cresce muito rapidamente (isto porque na vizinhanças da transição já existe um efeito de pré-transição, isto é, existem microrregiões com estrutura esmética-A) tendendo para infinito (como já sabemos a estrutura esmética-A não sofre efeito de torção, portanto $q_0 \rightarrow 0$, que significa $P \rightarrow \infty$) na transição. Isto é um problema para construção de dosímetros-gama lineares como veremos nos capítulos II e IV.

1.2.4 CLASSIFICAÇÃO DOS CLT⁶

Estes materiais, entre a transição sólido-líquido, passam por uma ou mais mesofases. Com o aumento da temperatura obtem-se determinada ordem das mesofases de acordo com o tipo de material:

(1) Cristais Nemáticos e Esméticos:

Sólido...Esmético-A \longleftrightarrow Nemático \longleftrightarrow Isotrópico.

(2) Cristais Colestéricos e Esméticos:

Sólido... Esmético-A \longleftrightarrow Colestérico \longleftrightarrow Isotrópico.

Observação: a ordem é sempre esta, porém poderá ser suprimida uma ou outras mesofases. Não se verificou até o presente momento mesofases colestéricas associadas com nemáticas.

2. CURVAS TÉRMICAS DOS COLESTÉRICOS⁴

O passo da hélice dos colestéricos, geralmente, é uma função decrescente da temperatura. Quando P é comparável ao comprimento de onda $\lambda_{\text{máx}}$ da radiação incidente, a periodicidade da estrutura do cristal causa espalhamento de Bragg.

Se este espalhamento ocorre na região visível do espectro, a mesofase colestérica aparecerá brilhantemente colorida. Portanto quando incidimos luz branca, o cristal reflete, pe la lei de Bragg, o $\lambda_{\text{máx}}$ correspondente ao passo da hélice, a uma determinada temperatura. Como cada colestérico apre senta uma cor característica para cada temperatura T_c , po de-se caracterizar o colestético pela curva térmica ($\lambda_{\text{máx}}$ versus T_c).

Esta curva que caracteriza o colestérico puro, pode ser modificada intriduzindo impurezas, misturando o colestérico com outro CL (Nemático ou Colestérico), aplicando uma pressão no CLC ou expondo o CLC na radiação-gama⁵.

3. FINALIDADE DA DISSERTAÇÃO

A aplicação prática da curva de reflexão seletiva é limitada pela sua sensibilidade ($\Delta \lambda_{\text{máx}}/^\circ\text{C}$) térmica e na maioria dos casos um único composto colestérico não serve para uma termografia completa. Quando se deseja modificar a curva recorre-se, em geral, às misturas de diferentes co lestéricos ou colestéricos com nemáticos, mas nem sempre este recurso permite a obtenção de intervalos de tempe ratura desejados. Pode-se recorrer também à radiação-gama pa ra a moficicação desta curva.

Como a modificação da curva térmica está relacionada (quando o CLC é irradiado) com a dose-gama fornecida, pode mos usar os colestéricos em dosimetria-gama. Obteremos ex perimentalmente curvas térmicas do Pelargonato de Colesteri la (CP) e da mistura 14:86 em peso de CP com Cloreto de Colesterila (CC). Estes colestéricos serão expostos a radia ção -gama. Para cada dose fornecida será medida sua curva térmica, cuja modificação deverá ser de preferência linear

para que o CLC possa ser melhor usado como dosímetro-gama. A sensibilidade é igual a modificação da curva térmica por unidade de dose. Os CLC que usaremos são de dois tipos:

(1) Sólido ← Esmético-A ← Colestérico ← Isotrópico

(2) Sólido ← Colestérico ← Isotrópico

onde o CP é do tipo (1) e apresenta reflexão seletiva muito próxima da mesofase esmética-A, e o CP+CC é do tipo (2). Verificaremos se a linearidade destes dosímetros-gama depende do tipo de CLC.

Os CLC na presença da radiação-gama sofrem decomposição radiolítica resultando radicais livres que ao colidirem com as moléculas dos mesmos as danificam causando modificação no passo da hélice que pode ser verificado pelas mudanças das curvas térmicas^{7,8}. A colisão radicais-moléculas pode ser aumentada quando bombardeamos o cristal dissolvido em solventes orgânicos, que também sofrem decomposição radiolítica aumentando o número de radicais livres de forma considerável e, este recurso, aumenta a sensibilidade do sistema^{7,8}. Neste sentido, bombardearemos os CLC dissolvidos em CCl_4 .

II. EFEITOS DA RADIAÇÃO-GAMA NOS CRISTAIS LÍQUIDOS COLESTÉRICOS

Mostramos no capítulo anterior que o passo do CLC mu da com a temperatura e isto acarreta numa mudança na cor com a temperatura que pode ser utilizada em mapeamento tér mico. Estas variações de cor devem estar numa faixa de tem peratura determinada que pode ser ajustada com misturas bi nárias ou ternárias, mas geralmente o tempo de trabalho ex perimental para obter uma curva térmica com estas misturas é longo, enquanto que a radiação-gama pode alterar as cur vas térmicas com mais facilidade. Neste trabalho foi estu dado os efeitos da radiação-gama sobre colestéricos tendo em vista estabelecer os seguintes pontos:

- (1) Danos da radiação nos CLC
- (2) Viabilidade para construir um dosímetro, com CLC, para teleterapia e outros ambientes de radiação.
- (3) Utilização da radiação-gama para diminuir a temperatura de resposta da cor do CLC para aplicação em mapeamento térmico.

1. DISCUSSÃO DOS TRABALHOS REALIZADOS COM RADIAÇÃO NOS CLC

As primeiras experiências usando radiação com o obje tivo de alterar a temperatura de resposta da cor dos CLC foram feitas em 1969 utilizando-se raios-UV e em 1972 raios-X⁷, obtendo-se resultados positivos em todas.

Os trabalhos com raios-gama, com a finalidade de di minuir a temperatura de resposta da cor dos CLC, foram ini ciados por Alfassi et al.^{5,7} em 1976. Kerllenevich et al.^{8,10} também publicaram em 1977 e 1978 trabalhos semelhantes. Dis cutiremos a seguir estes trabalhos:

- 1.1 - Alfassi et al.⁵ irradiaram CLC (não especificados e microencapsulados) na radiação-gama do ⁶⁰Co (taxa de dose 0,98 Mrad/h) durante um tempo de até 60h aprox i

madamente e observaram que: a diminuição da temperatura de resposta da cor é linear com a dose-gama fornecida; a sensibilidade depende do tipo de colestérico e do comprimento de onda $\lambda_{\text{máx}}$ da cor observada. A sensibilidade S é expressa como sendo

$$S = \frac{\text{diminuição de temperatura (}^{\circ}\text{C) de resposta da cor}}{\text{Dose (krad)}}$$

Os CLC por eles usados apresentam larguras de faixas térmicas de reflexão seletiva de diferentes tamanhos (2,9 ; 4,8 ; 5,7 ; e 42,0 $^{\circ}\text{C}$) sendo que os de faixa térmica estreita apresentaram praticamente nenhuma variação de S com $\lambda_{\text{máx}}$ e o de faixa térmica maior apresentou maior sensibilidade ($= 8 \times 10^{-4}$ $^{\circ}\text{C/krad}$) podendo portanto ser usado em dosimetria-gama de reatores nucleares.

1.2 - Kerllenevich et al.¹⁰ foram os primeiros a utilizar CLC especificados (uma mistura 1:1 em peso de Pelargonato de Colesterila-CP com Óleo Carbonato de Colesterila-COC) e conseguiram uma pequena melhoria na sensibilidade ($1,25 \times 10^{-3}$ $^{\circ}\text{C/krad}$). Uma observação importante pode ser obtida deste trabalho: a curva térmica é simplesmente deslocada para temperaturas inferiores sem sofrer alterações no seu formato, sendo que o deslocamento cresce linearmente com a dose-gama.

1.3 - Alfassi et al.⁷ foram os primeiros a observar que CLC dissolvidos em solventes orgânicos e posteriormente irradiados sofriam danos bem maiores que os irradiados sem solventes, fornecendo uma sensibilidade máxima de $4,87 \times 10^{-2}$ $^{\circ}\text{C/krad}$ para suas amostras.

A decomposição radiolítica (causada pelos raios-gama) ocorrendo nas moléculas do CLC e do solvente poderá aumentar (dependendo do solvente) significativamente o

número de radicais livres, e portanto o número de colisões radicais-moléculas danificam muito mais o CLC, diminuindo consideravelmente a temperatura de resposta da sua cor resultando num aumento extraordinário na sensibilidade.

Constatou-se que a diminuição da concentração C do CLC aumenta a sensibilidade, conforme foi observado diminuindo-se a mesma até 14,5 mg/ml. Isto ocorre em virtude do solvente liberar muito mais radicais que o CLC e se o número de colisões depende do número de radicais, então é de se esperar que diminuindo C aumente o número de colisões e conseqüentemente a sensibilidade. A relação observada entre S e C^{-1} é linear e o coeficiente de proporcionalidade depende do solvente usado, pois o número e reatividade dos radicais varia de solvente para solvente. O melhor resultado ($S = 4,87 \times 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}/\text{krad}$) foi obtido com o solvente CCl_4 na concentração de 14,5 mg/ml.

- 1.4 - Kerllenevich et al.⁸ também usando vários solventes orgânicos e diminuindo a concentração até $C = 3,7 \text{ mg/ml}$, conseguiram aumentar a sensibilidade para $S = 0,25 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{krad}$ (250 vezes maior que a conseguida por eles anteriormente¹⁰) e também constataram que o melhor solvente é o CCl_4 (como no trabalho anterior⁷) devido ao grande número e reatividade dos radicais Cl liberados. Entre os solventes usados havia alguns não clorados e com estes a sensibilidade é menor. Em alguns solventes (como o clorofórmio) o rendimento radiolítico é maior que no CCl_4 , porém a sensibilidade é menor. Isto ocorre devido ao fato de parte de seus radicais livres se recombinarem evitando a colisão dos mesmos com as

moléculas.

II-4

A mistura de CLC usada é a mesma da referência anterior¹⁰, e apresenta resposta (ã dose-gama)linear em toda a região de reflexão seletiva (400-600 nm).

Em nosso trabalho usamos o CCl_4 que apresentou melhor sensibilidade nos trabalhos já realizados e escolhemos o CP que possui uma estreita região de reflexão seletiva próxima à mesofase esmética-A bem como uma mistura binária (CP com Cloreto de Colesterila-CC) que não possui mesofase esmética. A diferença (quanto aos danos causados pela radiação) entre os CLC escolhidos e os CLC já pesquisados, nos permite obter conclusões importantes.

III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1. PREPARO DAS SOLUÇÕES

O CLC é dissolvido em solvente orgânico devido às vantagens apresentadas por Alfassi et al.⁷ e Kerllenevich et al.⁸ que testaram solventes e concentrações diferentes, o que nos levou a escolher o CCl₄ (fabricação Merck do tipo Uvasol) com a concentração de 4mg de CLC por ml de solvente.

Como a bomba de ⁶⁰Co apresenta uma dose/min muito baixa, é necessário escolher CLC sensíveis. Examinando as curvas térmicas apresentadas por Kerllenevich et al.¹⁰ Demus et al.¹¹ e Denicoló¹², decidimos testar previamente dois CLC diferentes CP(100%) e CP+CC (14:86) que forneceram boa sensibilidade.

2. DOSAGENS-GAMA

Após preparadas as soluções, irradiamos as mesmas na bomba de ⁶⁰Co (cuja dosagem/minuto era constante durante o tempo de cada dosagem) em diferentes doses, estabelecidas segundo a disponibilidade da bomba de ⁶⁰Co e sensibilidade, dos CLC, avaliada em testes (por tentativa) anteriores aos definitivos. Os valores das doses são mostrados nas figuras IV.1 e 2. Cada solução-amostra irradiada tem um volume de 50 ml dentro de um balão esférico de vidro pirex e de volume 100 ml. Em virtude da dose absorvida pelo vidro ser da ordem de 10⁻⁶krad, a mesma foi desprezada diante do erro de até 3x10⁻³krad cometido nas medidas. A taxa de dose \dot{D} (krad/min) é avaliada em tabelas (\dot{D} versus: distância entre a fonte radioativa e amostra; abertura do colimador) usadas pelo funcionário-operador responsável pela bomba de ⁶⁰Co. Cada do

se é medida pelo tempo de exposição com precisão de 1 segundo.

3. EXTRAÇÃO DO CCl_4 DAS AMOSTRAS

As soluções irradiadas são levadas ao sistema rota vapor para extrair 50 ml de CCl_4 (cujo ponto de ebulição é em torno de $76^\circ C$ em condições normais) do seguinte modo : aquece-se a solução à $90 \pm 3^\circ C$ sob um vácuo de 33 ± 1 Torr durante um tempo de $2:00 \pm 0:05$ horas determinado ser suficiente em testes (por tentativa) anteriores as medidas, que mostram ser necessário um tempo de apenas uma hora para uma solução não irradiada; verificamos isto medindo a T_{CI} (temperatura de transição Colestérica-Isotrópica), T_{SC} (temperatura de transição Colestérica-Esmética-A) e curva térmica. Após extração do solvente as amostras são levadas ao espectrofotômetro mostrado na figura III.1 para serem realizados os passos experimentais que seguem.

4. DETERMINAÇÃO DA MESOFASE COLESTÉRICA

As amostras secadas no rotavapor são observadas no microscópio através de um forno de precisão $0,1^\circ C$ no qual inserimos a amostra. Medindo-se T_{CI} e observando o CLC à temperatura inferior à T_{CI} , notamos a mesofase colestérica.

5. ALINHAMENTO

Lâminas previamente limpas são aquecidas acima de T_{CI} e coloca-se aproximadamente 8 mg da amostra sobre uma lâmina e mantendo a temperatura espera-se que o material passe para a mesofase isotropica onde todas as

bolhas de ar são liberadas de tal modo que não venham prejudicar o alinhamento do CLC. A seguir as lâminas são cuidadosamente justapostas mantendo o CLC entre e las, facilitando o alinhamento e a manipulação, evitando qualquer contaminação de impurezas no CLC como também conservando a limpeza obrigatória do forno. Em seguida a amostra entre as lâminas é introduzida no forno aquecido acima de T_{CI} e após a estabilidade térmica diminui-se a temperatura até um pouco abaixo de T_{CL} . Quando atingido o equilíbrio térmico desliza-se uma lâmina alguns mm sobre a outra e notamos o desaparecimento da textura passando a uma ausência total de cor ou permanecendo apenas uma única cor brilhante o que indica um bom alinhamento; as vezes é necessário repetir este processo. De acordo com o caminho ótico mostrado na figura III.2, a amostra é observada com auxílio da luz branca proveniente de F_2 e polarizada por P_1 e P_2 cruzados.

6. CURVAS TÉRMICAS

Estas curvas são obtidas para cada amostra e o equipamento (mostrado nas figuras III.1 e 2) e método usados são semelhantes aos de Ferguson et al.¹³: após o alinhamento da amostra gradua-se a temperatura (sob a qual se quer medir o comprimento de onda de máxima reflexão $\lambda_{m\acute{a}x}$) do forno com auxílio do controlador de temperatura e após sua estabilidade incide-se na amostra luz proveniente de F_1 para medirmos o comprimento de onda $\lambda_{m\acute{a}x}$. A luz branca oriunda de F_1 passa no monocromador e segue o percurso ótico mostrado na figura III.2. Ao ser refletida pela amostra incide na fo

tomultiplicadora e esta permite, com auxílio do voltímetro digital, a leitura da tensão de saída da mesma. Variando o comprimento de onda através do monocromador, veremos que existe um $\lambda_{\text{máx}}$ em que a tensão no voltímetro é máxima, chamado $\lambda_{\text{máx}}$. Diminuindo-se a temperatura, o processo é repetido até o final da região de reflexão seletiva, fornecendo uma tabela de $\lambda_{\text{máx}}$ versus temperatura, e plotando esta função resulta a curva térmica correspondente a lâmina usada. As seguintes fontes de erros dificultam as medidas:

- (1) Lâminas diferentes duma mesma amostra não resultam exatamente na mesma curva térmica, devido ao fato de não se conseguirem alinhamentos de mesma qualidade.
- (2) O voltímetro apresenta, a mesma tensão quando as variações de λ são muito pequenas, pois o mesmo não é suficientemente sensível.
- (3) A tensão no voltímetro era geralmente oscilante devido as flutuações da rede elétrica não serem suficientemente estabilizadas, pois estas flutuações são sempre notadas no voltímetro quando algum receptor elétrico solicita um consumo aditivo ou subtrativo de energia à rede elétrica.

Para diminuirmos os erros foram medidas cinco lâminas para cada amostra e fazendo-se a média aritmética das mesmas plotamos as curvas térmicas mostradas no capítulo IV onde é feita uma discussão dos resultados, comparando-os com os trabalhos discutidos no capítulo anterior.

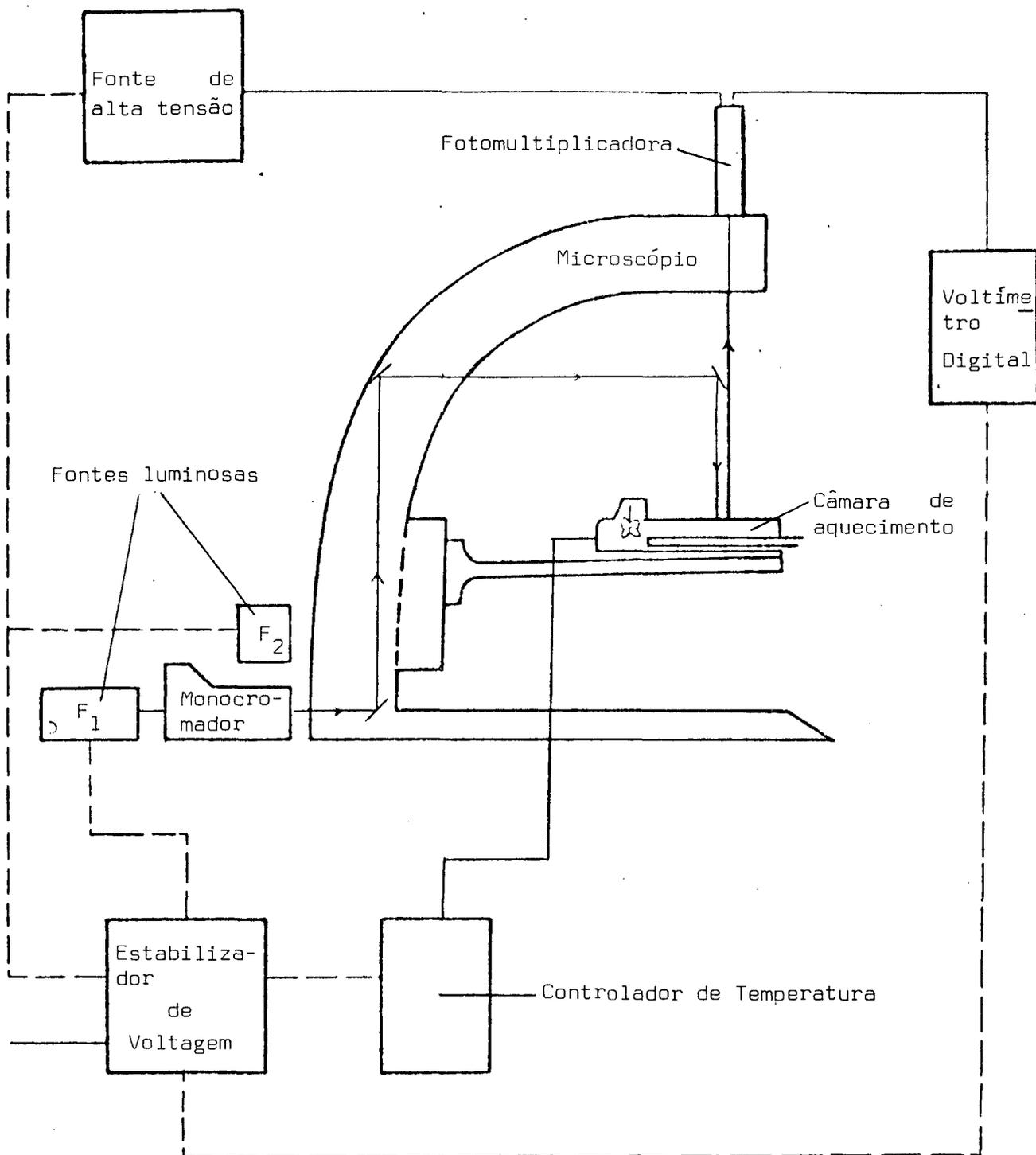


Figura III.1 - Diagrama do equipamento que constitui o espectrofotômetro

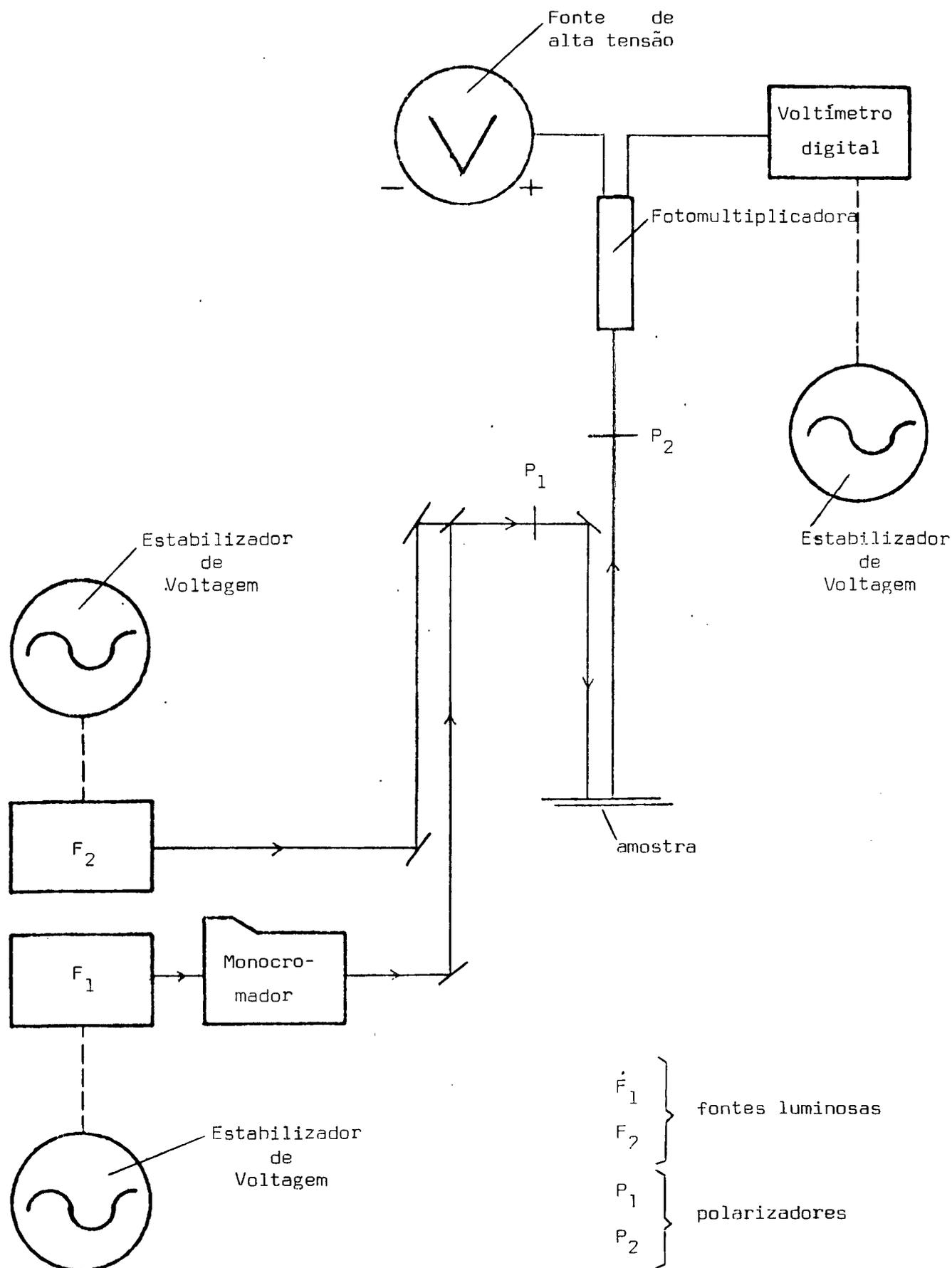


Figura III.2 - Diagrama do percurso ótico da luz incidente e refletida.

IV - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

Primeiro determinamos experimentalmente a variação do passo com a temperatura e dosagem-gama, para o CP(100%) e mistura 14:86 em peso de CP+CC, conforme mostrado nas figuras IV.1 e 2, cujos resultados mostraram a diminuição da temperatura de resposta da cor em função da dose-gama e permitiram o cálculo da sensibilidade do sistema para a radiação-gama. Para aplicação em dosimetria precisamos, de preferência, que a diminuição da temperatura de resposta da cor seja uma função linear da dose-gama.

1. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Nas figuras IV.1 e 2 apresentamos as curvas térmicas (das amostras de CP e da mistura CP+CC) em função da dose-gama: plotamos o comprimento de onda de máxima reflexão seletiva $\lambda_{m\acute{a}x}$ (que é proporcional ao passo do colestérico¹³) com a temperatura e dose-gama. Em ambos gráficos as curvas térmicas sofrem um deslocamento ΔT para temperaturas inferiores sendo que o ΔT aumenta com a dosagem-gama fornecida, concordando com os trabalhos publicados^{5,7,8,10}.

Notamos também na figura IV.1 que para o CP (100%) o passo do colestérico varia mais rapidamente com a temperatura. Sabemos que o CP não irradiado apresenta^{11,14} na mesofase colestérica próximo de T_{SC} ordem de curto alcance do tipo esmética-A, e não temos efeito de torção sobre a mesma. Além disso, a região visível da reflexão seletiva é estreita em temperatura e muito próxima da mesofase esmética-A. Estes fatos causam uma variação rápida do passo com a temperatura, tendendo para o infinito em T_{SC} . O mesmo comportamento é notado quando

a amostra é irradiada. A tabela incluída na figura IV.1 mostra as medidas das temperaturas das transições T_{CI} e T_{SC} versus dosagem. Verificamos através da mesma que a mesofase colestérica se desloca para temperaturas inferiores, mas o intervalo de temperatura da mesofase não sofre grande mudança.

No caso da mistura binária CP+CC, na figura IV. 2, ocorre uma variação mais lenta do passo com a temperatura. Supomos que isto seja devido a ausência da mesofase esmética-A.

2. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Pelas curvas térmicas dos CLC irradiados podemos determinar ΔT (= diminuição de T_{CI} , T_C e T_{SC}) versus dose-gama, conforme mostrado nas figuras IV.3 a 10. Notamos para o CP (figura IV.3) : que T_{CI} diminui linearmente com a dose-gama dando sensibilidade de $0,40$ °C/krad; que a temperatura de transição da cor diminui não-linearmente com a dose-gama; que S é a mesma para todos os $\lambda_{m\acute{a}x}$ concordando com Alfassi et al.⁵ que verificaram o mesmo em CLC de estreita (em temperatura) faixa de reflexão seletiva; que a curva T_{SC} é aproximadamente igual a de $\lambda_{m\acute{a}x}$. Este último fato pode ser explicado talvez pela proximidade da estreita (em temperatura) região de reflexão seletiva à T_{SC} . Supomos que a não-linearidade da diminuição da temperatura de resposta da cor é devido aos efeitos de ordem de curto alcance tipo esmético-A na mesofase colestérica. Para aplicações em dosimetria preferimos linearidade da resposta com dose-gama, portanto o CP (100%) não é recomendável para dosimetria. No caso da mistura binária CP+CC observamos que os gráficos

mostram uma certa linearidade (o conhecimento da suposta linearidade foi prejudicado pela contaminação de impurezas) da resposta com a dose-gama, cuja inclinação da suposta reta fornece a sensibilidade, conforme mostrado nas figuras IV.4 a 10 e podemos notar que a sensibilidade e a não-linearidade (embora a baixa proporção de CP na mistura, é possível que ele esteja prejudicando a linearidade) cresce com o aumento de $\lambda_{\text{máx}}$, sendo que a máxima sensibilidade observada foi 0,59 °C/krad, em 675nm, que permite com um espectrofotômetro de precisão 0,8 °C medir doses em torno de 1,36 krad. Alfassi et al.⁵ também observaram o crescimento da sensibilidade com o aumento de $\lambda_{\text{máx}}$, para CLC de larga (em temperatura) faixa de reflexão seletiva.

B. Kerllenevich et al.⁸ obtiveram, para a mistura 1:1 de COC+CP na concentração 3,7 mg de CLC por ml de CCl_4 , uma sensibilidade aproximadamente igual a 0,25 °C/krad, em 600 nm. Nós obtivemos para a mistura 86:14 de CC+CP na concentração de 4,0 mg/ml de CCl_4 , uma sensibilidade aproximadamente igual a 0,50 °C/krad, fornecendo uma sensibilidade duas vezes superior a da COC+CP. Mais recentemente Alfassi et al.¹⁵ fizeram análise sobre a radiólise dos ésteres colestéricos em CCl_4 e seus resultados mostram um maior rendimento radiolítico em ambas CP e CC o que talvez pode explicar a maior sensibilidade da CC+CP que a da COC+CP.

Figura IV.1

Curvas térmicas do CP.

As temperaturas T_{CI} e T_{SC} são incluídas em tabela.

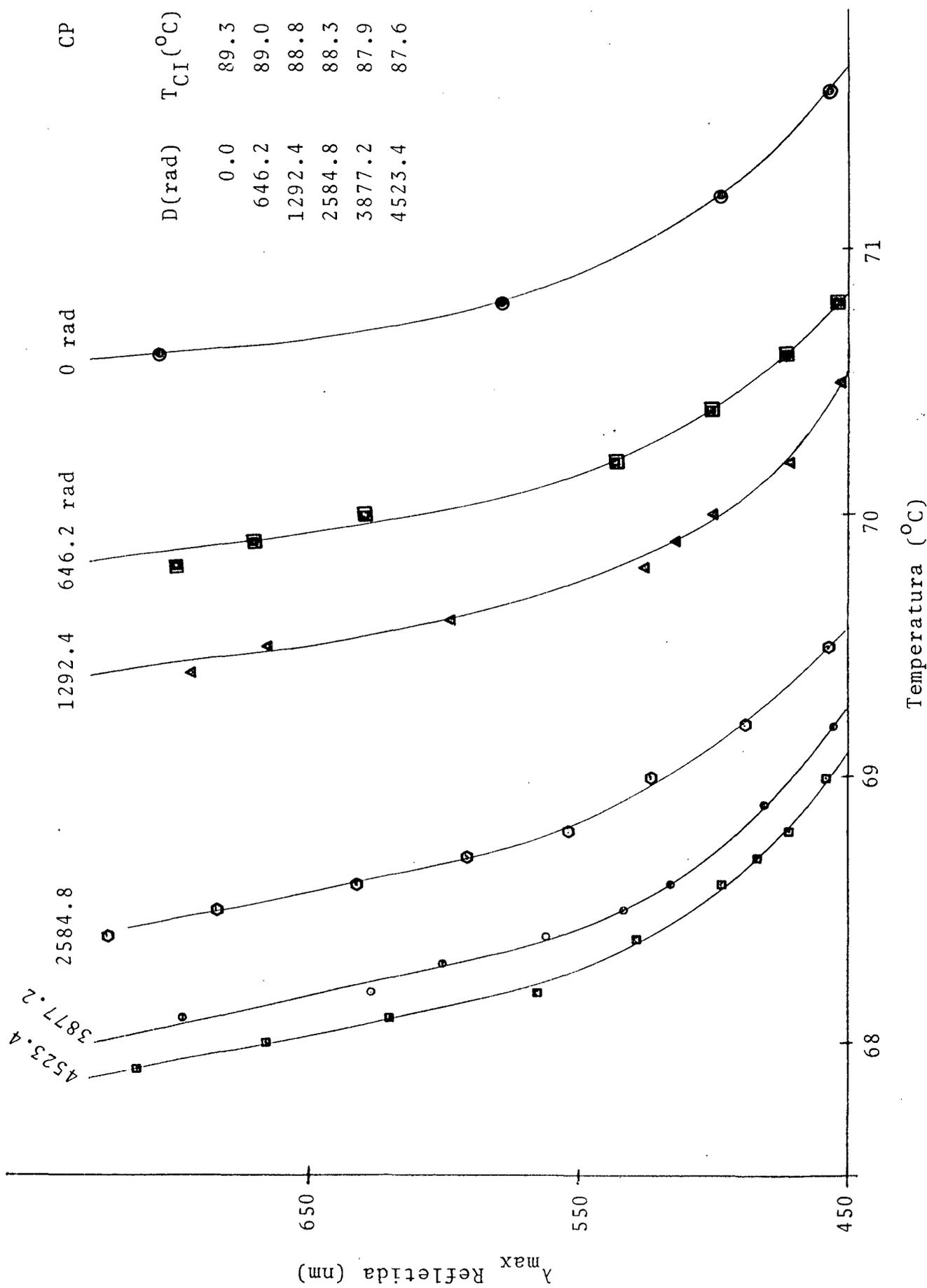
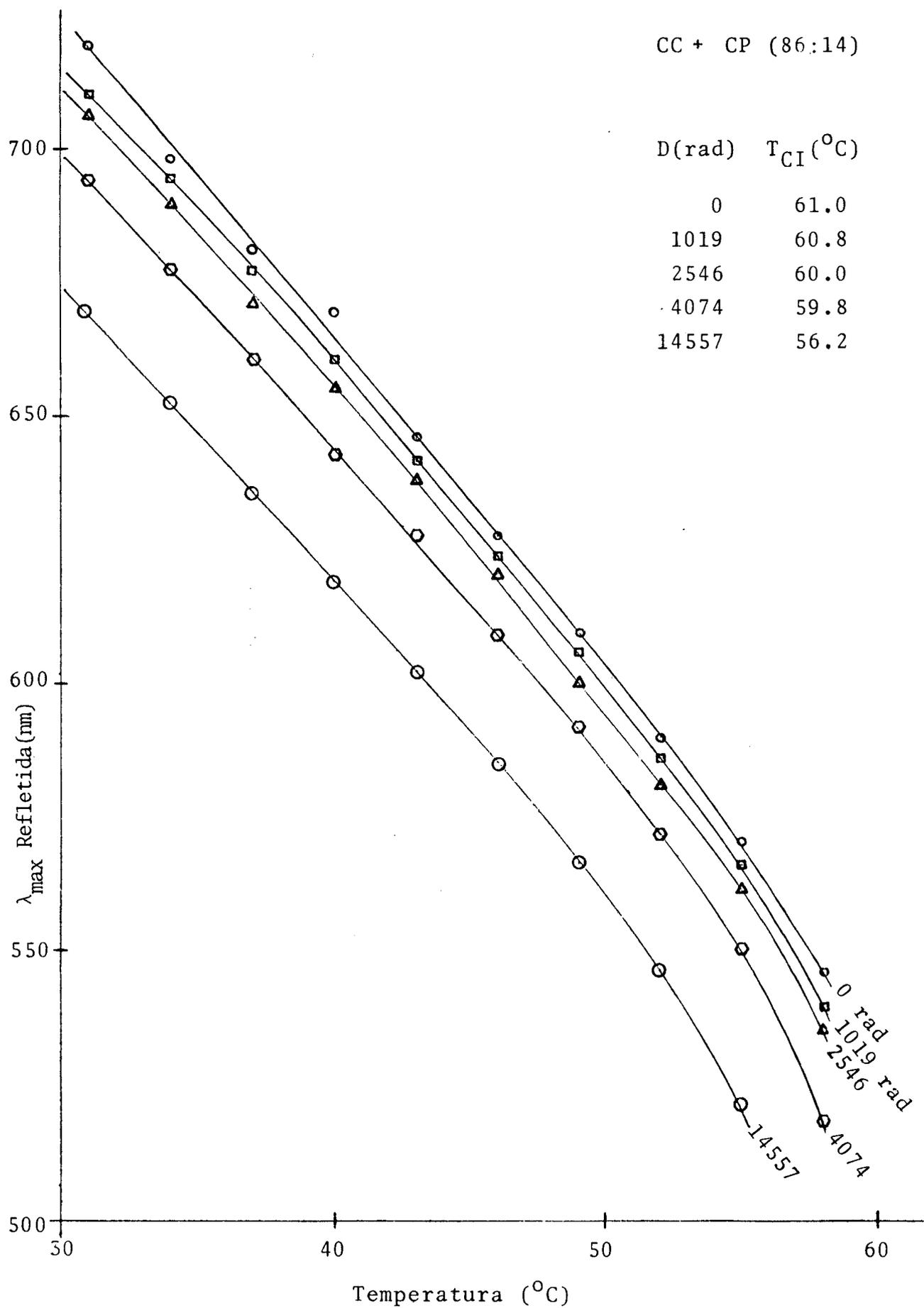


Figura IV.2

Curvas térmicas do CP+CC

A temperatura T_{CI} é incluída em tabela.



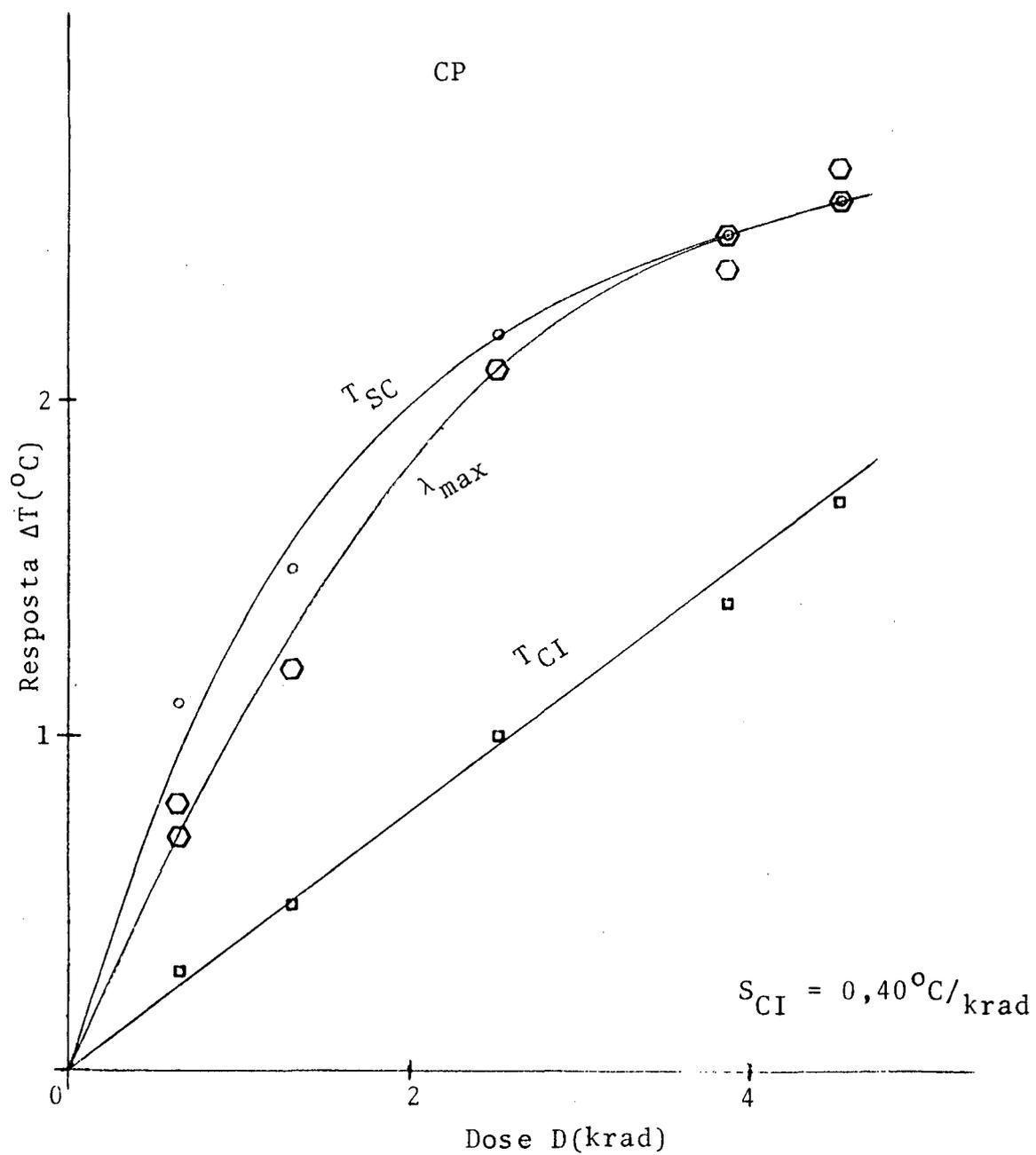


Figura IV.3 - Resposta ΔT , da cor e das transições, em função da dose fornecida para o CP.

Figuras IV.4 a 10

Resposta, da cor e T_{CI} , em função da dose fornecida para o CP+CC.

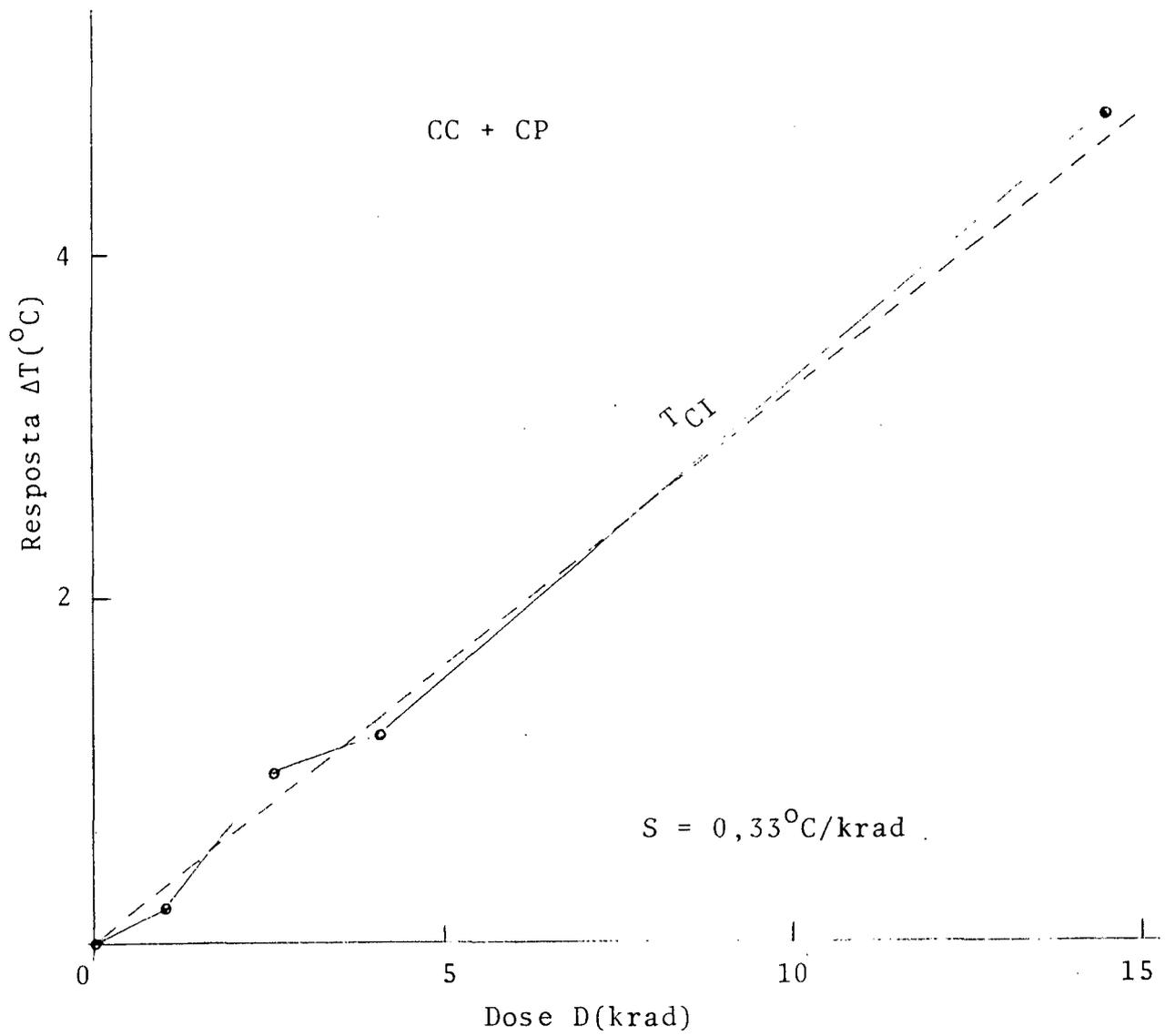


Figura IV.4

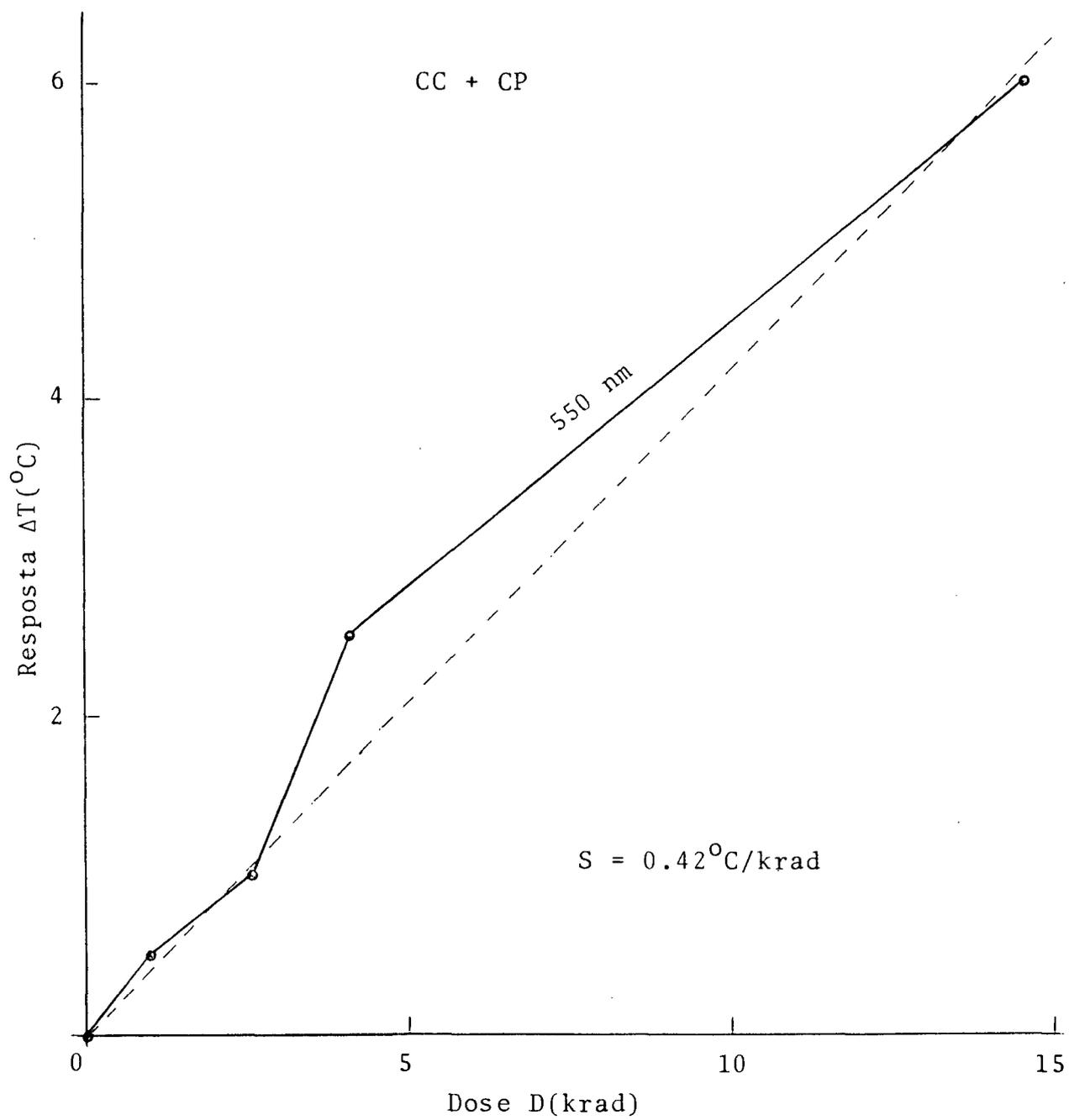


Figura IV.5

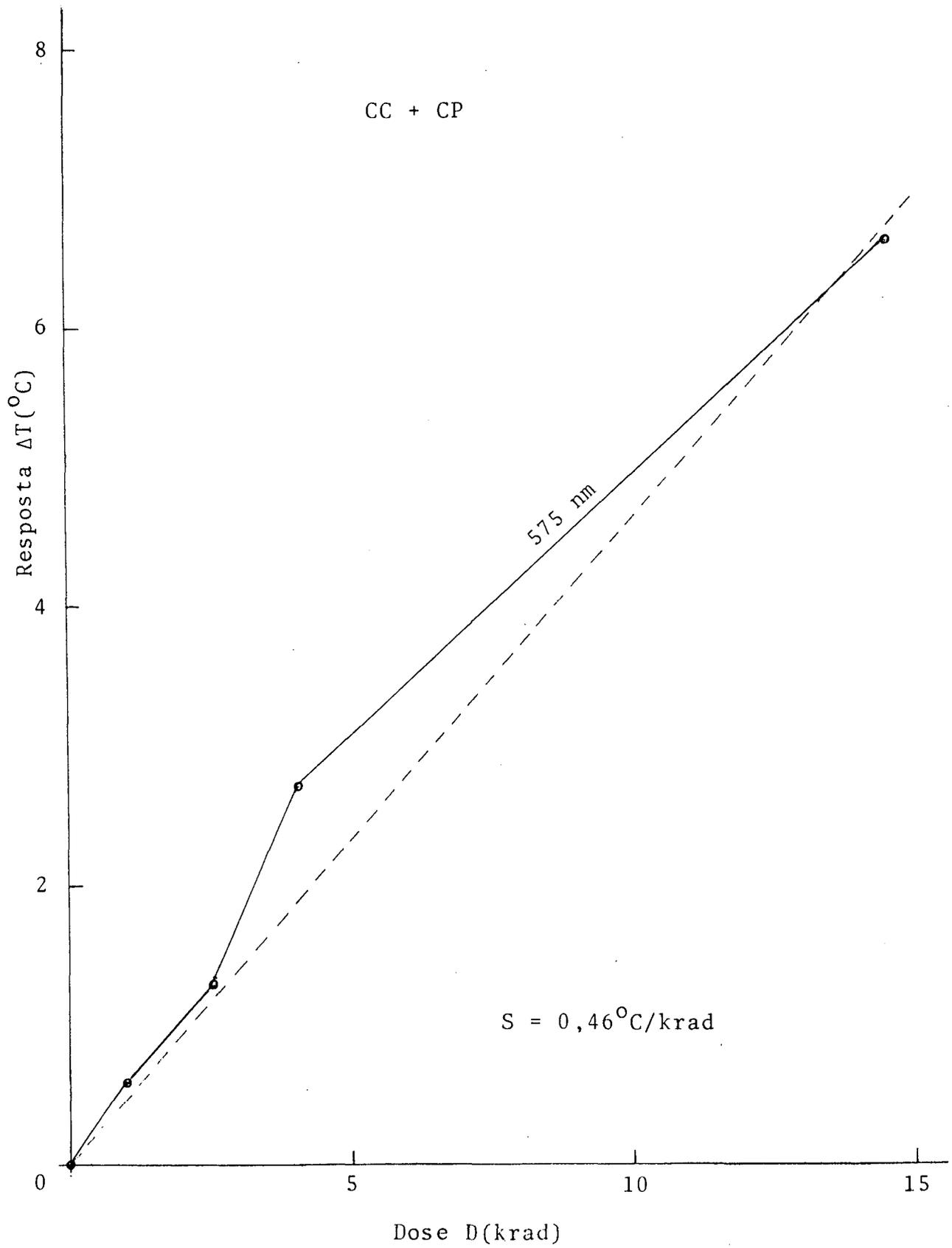


Figura IV.6

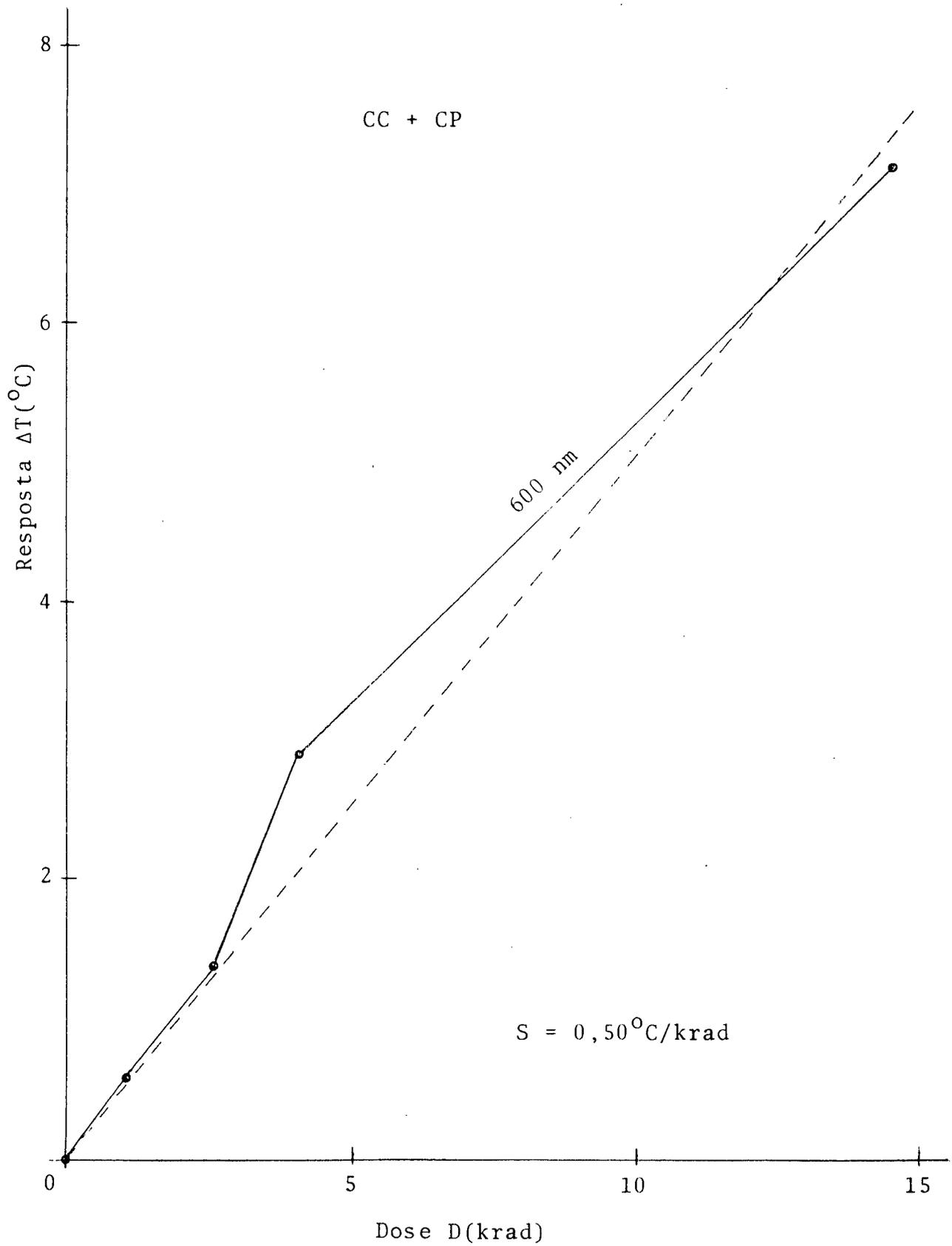


Figura IV.7

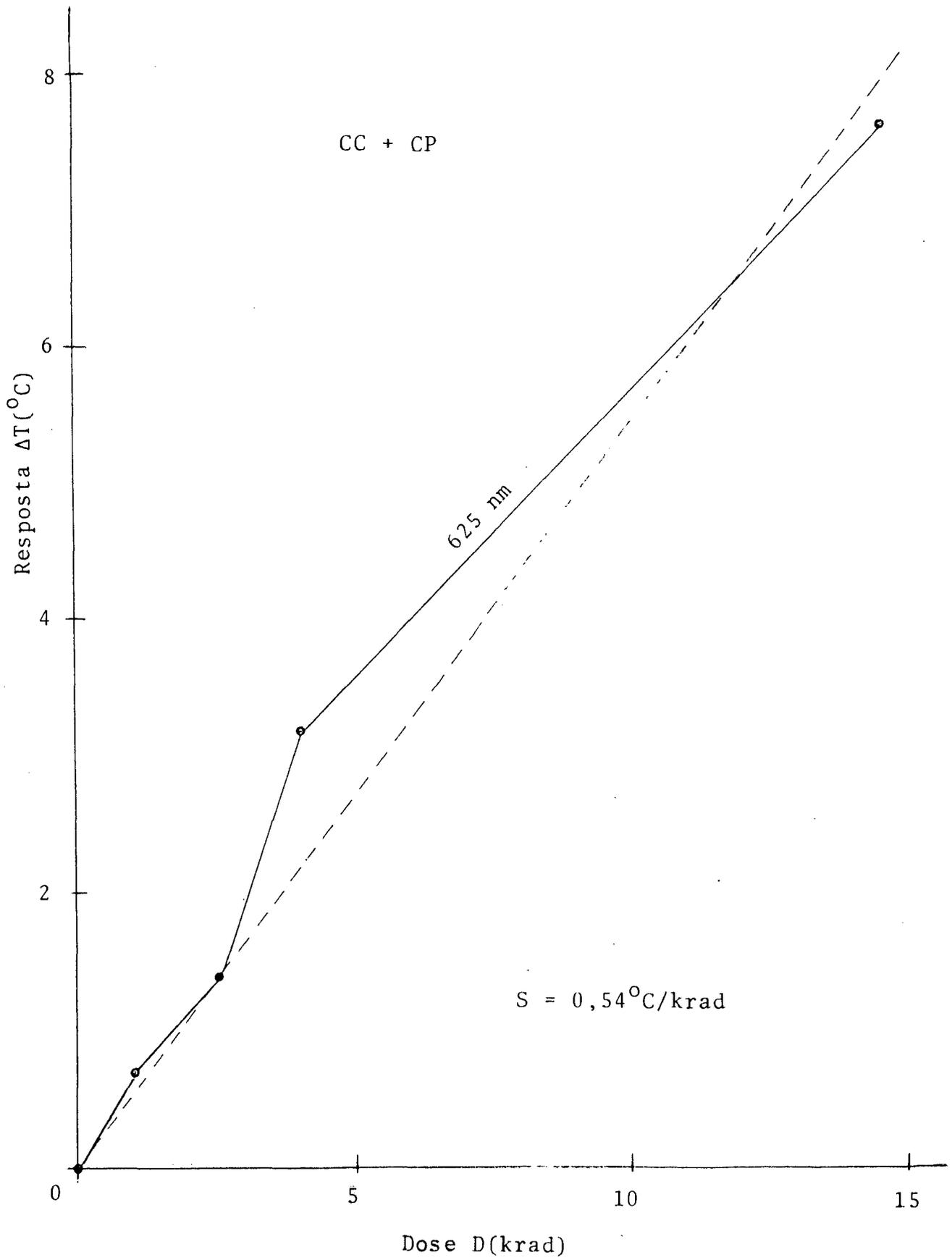


Figura IV.8

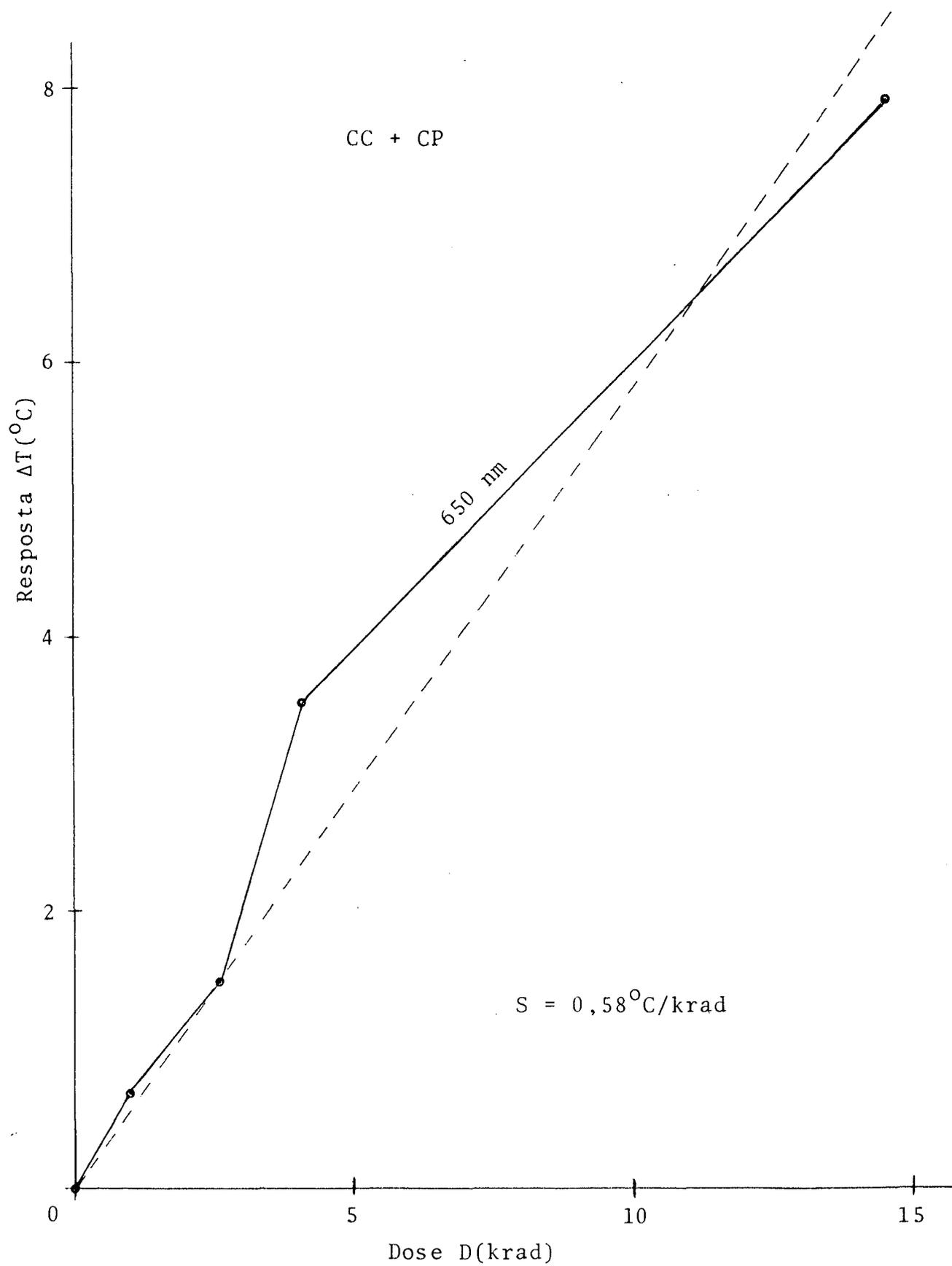


Figura IV.9

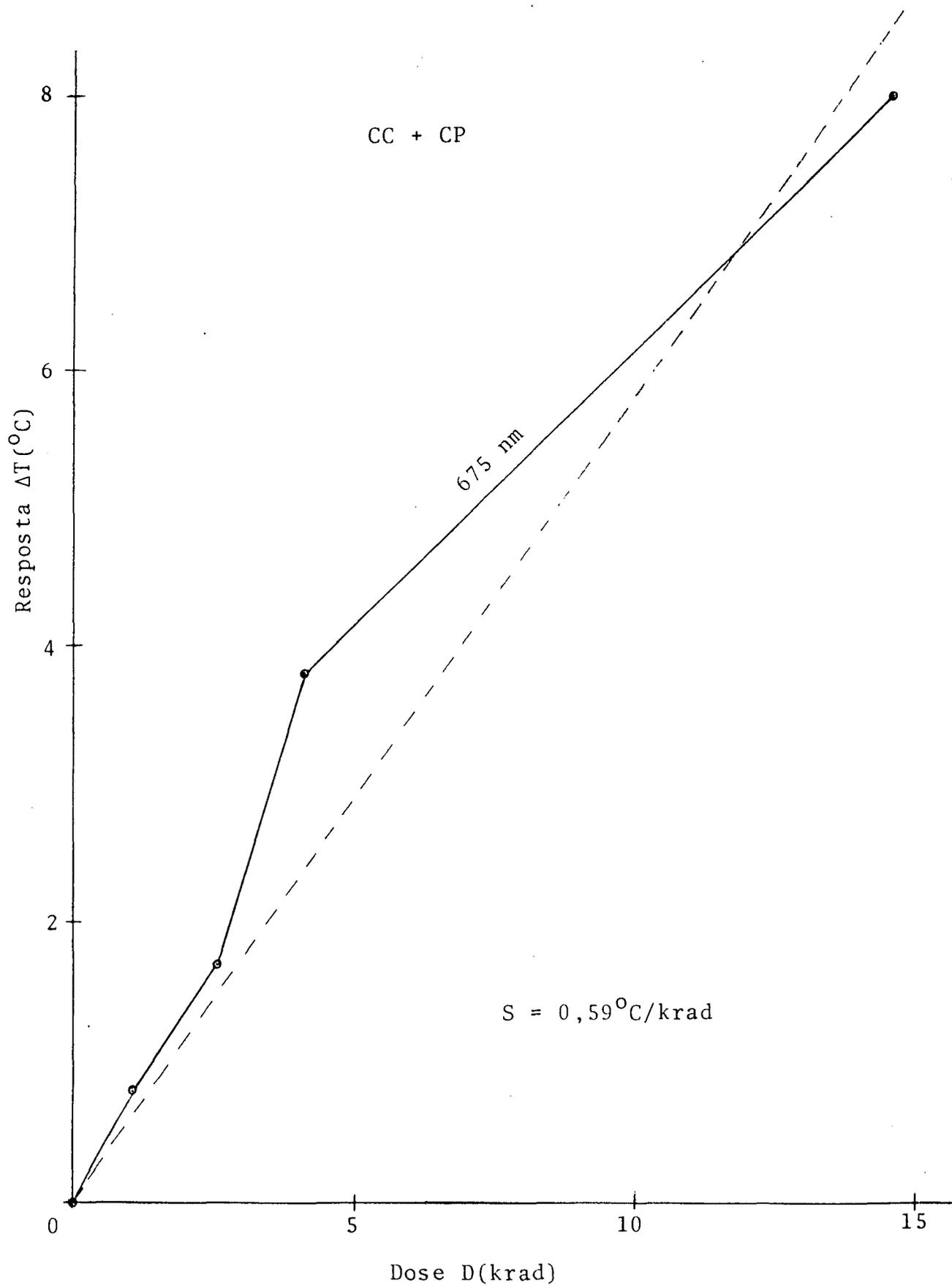


Figura IV.10

V - CONCLUSÃO

No capítulo II foi apresentada uma discussão dos trabalhos ^{5,6,8,10} enfocando-se o estudo dos efeitos dos raios-gama em diversos CLC e dissolvidos em diferentes solventes orgânicos. Comparando-se estes resultados com os do capítulo IV verificamos que existe uma concordância satisfatória entre eles e os por nós obtidos, embora um dos CLC usados, o CP, tenha um comportamento não-linear conforme mostrado no capítulo IV e não pesquisado nos trabalhos anteriores. Podemos concluir: que de modo idêntico aos trabalhos anteriores o passo da hélice diminui com a dosagem-gama, conforme podemos ver através das figuras IV.1 e 2; que o comportamento não-linear do CP é talvez devido aos efeitos de ordem de curto alcance do tipo esmático-A envolvendo a região de reflexão seletiva; que a escolha do solvente orgânico CCl_4 e da mistura CP+CC (14:86), na concentração de 4 mg de CLC por ml de solvente, proporcionou uma sensibilidade ($=0,50$ °C/krad) duas vezes superior à melhor sensibilidade ($=0,25$ °C/krad) conseguida anteriormente⁸. Apesar do CCl_4 fornecer boa sensibilidade ao CLC, o mesmo não é viável (em virtude da necessidade da extração do solvente) para medidas instantâneas da dose, porém as pesquisas realizadas^{7,8,15} mostram a importância dos solventes orgânicos para revelar o mecanismo da decomposição radiolítica causada pelos raios-gama. Estudos com finalidade de revelar tal mecanismo são propostos para encontrar elementos que nos auxiliem na previsão da sensibilidade dos CLC possibilitando a descoberta ou síntese de CLC de grande sensibilidade simplificando a dosimetria -gama sem prejudicar a instantaneidade das medidas.

A mudança do passo da hélice com a dosagem-gama, desloca o intervalo de temperatura da mesofase colestérica, possi

bilitando que o CLC seja aplicado adequadamente em: mapeamentos térmicos, medidas de pressão, dosimetria-gama e misturas de CLC pois as vezes nestas aplicações é necessário que a mesofase colestérica seja localizada em temperaturas inferiores.

No capítulo IV a diminuição linear da temperatura T_{CI} em função da dosagem-gama permite um novo método para dosimetria não proposto anteriormente. Poderíamos propor também um estudo de outras transições de outros CL (por exemplo a transição Nemática-Esmética) em função da dosagem-gama.

O CLC para ser um bom dosímetro-gama, além de possuir boa sensibilidade, deve ter ampla faixa (em temperatura e $\lambda_{m\acute{a}x}$) de reflexão seletiva (para permitir uma boa calibração) distante da mesofase esmética-A, quando esta existir.

Para aumentar o conhecimento do comportamento talvez linear da mistura CC+CP é necessário repetir o experimento com novas doses-gama.

Talvez ocorra um aumento de sensibilidade para uma determinada energia dos ftons da irradiação e portanto, sugerimos um estudo neste sentido. Para a radiação de neutrons, já foi observado por Kerllenevich et al.¹⁰ uma sensibilidade quase igual a $1,25 \times 10^{-3}$ °C/krad e um mesmo estudo poderia ser feito para a radiação de eletrons.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. REINITZER, F. Montash Chem. 9: 421, 1888. Apud. CHANDRASEKHAR, S. Introduction. In: Liquid Crystals. Cambridge, Cambridge University Press, 1977. 342p., p.1.
2. LEHMANN, O. Z.Kryst 18: 464, 1890. Apud. CHANDRASEKHAR, S. Introduction. In: Liquid Crystals. Cambridge, Cambridge University Press, 1977. 342p., p.1.
3. FRIEDEL, G. Ann.Phys. 18: 273, 1922. Apud. CHANDRASEKHAR, S. Introduction. In: Liquid Crystals. Cambridge, Cambridge University Press, 1977. 342p., p.1.
4. DE GENNES, P. Anisotropic fluids: main types and properties; nematics and cholesterics, smectics. In: The Physics of Liquid Crystals. Ely House, London W.1, Oxford University Press, 1974. 333p., p.7-13.
5. KUSHELEVSKY, A.P.; FELDMAN, L.; ALFASSI, Z.B. Gamma rays modification of encapsulated liquid crystals temperature range. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 35: 553-555, 1976.
6. RCA Research and Engineering. Liquid Crystal Mesophases. RCA Review 35(1):89, 1974.
7. ALFASSI, Z. B.; KUSHELEVSKY, A.P.; FELDMAN, L. The effect of gamma-irradiation of solutions of cholesteric liquid crystals on the color transition temperature. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 39: 33-37, 1977.
8. KERLENEVICH, B. & COCHE, A. Gamma irradiation of cholesteric products: effect of the presence of organic solvents. Radiation Effects 39: 103-106, 1978.
9. HAAS, W.; ADAMS, J.; WYSOCKI, J. Interaction between UV radiation and cholesteric liquid crystals. Molecular Crystals 7: 371-379, 1969.

10. KERLLENEVICH, B. & COCHE, A. Effects of gamma-irradiation on some cholesteric products. Electronics Letters 13(9): 261-262, 1977.
11. DEMUS, D. & WARTENBERG, G. Selective reflection of light in cholesteryl esters. Pramdna suppl. n°1: 363-379, 1975.
12. DENICOLÓ, I. Apresentação e discussão dos dados experimentais. In: _____ Poder de torção helicoidal das misturas binárias de colestérico-colestérico e nemático-colestérico. Florianópolis, UFSC, dissertação de mestrado em Físico-Química, 1978. 72p., p.40-59.
13. FERGASON, J.L.; GOLDBERG, N. N.; NADALIN, R.J. Cholesteric structure-II chemical significance. Molecular Crystals 1: 309-323, 1966.
14. ALBEN, R. Theory of the change in cholesteric pitch near cholesteric-smetic phase transitions. Molecular Crystals and Liquid Crystals 20: 231-238, 1973.
15. FELDMAN, L. & ALFASSI, Z.B. Radiolysis of cholesteric and cholestanic esters in CCl_4 solutions. Rad. Phys. and Chem. in press.