UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

BIRREFRINGÊNCIA INDUZIDA POR MOVIMENTO DE MATÉRIA EM MESOFASES LIO-
TRÓPICAS NA FASE ISOTRÓPICA

PAULO RICARDO GARCIA FERNANDES

Orientador : Antônio Martins Figueiredo Neto

[Handwritten signatures]

Dissertação de Mestrado
Apresentada no Instituto
de Física da Universidade
de São Paulo

SBI-IFUSP

305M810T1704

SÃO PAULO

1990

Defesa: 28/09/90

530.429

F3636

M

e. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Fernandes, Paulo Ricardo Garcia

Birrefringência induzida por movimento de matéria
em mesofases liotrópicas na fase isotrópica. São
Paulo, 1990.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Pau-
lo. Instituto de Física. Departamento de Física Expe-
rimental.

Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Orientador: Prof^o Dr. Antonio Martins Figueiredo
Neto

Unitermos: 1. Birrefringência induzida; 2. Cris-
tal líquido liotrópico - $KL/DeCH/D_2O$; 3. Fase isotró-
pica; 4. Movimento de matéria.

USP/IF/SBI - 34/90

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos:

- Ao Prof.Dr.Antônio Martins Figueiredo Neto pela orientação dada nesse trabalho;
- Aos professores Mikia e Fornérís pelo empréstimo de material utilizado no arranjo experimental;
- Ao Odair e à Oficina Eletrônica do Depto. de Física Experimental pelo apoio dado na parte eletrônica;
- À Oficina Mecânica do Depto. de Física Experimental pela construção das peças do arranjo experimental;
- Ao Carlos e à Ângela pelos desenhos;
- À Rita pela ajuda na confecção de amostras;
- À Prof^a Terezinha pela correção de Português;
- Ao meu amigo Tomé pelo grande apoio e companheirismo dados na realização desse trabalho;
- A todos os amigos pela amizade formada;
- Ao FIPEC(Banco do Brasil), CNPq e Fapesp pela ajuda financeira.

À Clara com carinho,

À minha mãe e

Aos meus irmãos

RESUMO

Com uma mistura de Laurato de Potássio, Decanol e água, determina-se a birrefringência induzida, na fase isotrópica, por gradientes de velocidade, no interior da amostra. Os movimentos são provocados através de vibrações periódicas nas paredes do porta amostras. O tempo de relaxação, da estrutura de rolos, é determinado experimental e teoricamente.

É determinado, também, o parâmetro T^* (temperatura em torno da temperatura de transição), até então desconhecido, em cristais líquidos liotrópicos.

Como uma provável aplicação prática, é proposta a confecção de dispositivos sensíveis à vibrações.

ABSTRACT

With a mixture of the Potassium Laurate, Decanol and water, the birefringence induced by gradient of the velocity, in the isotropic phase, is determined. The movement are provoked through periodic vibrations of the superface of the sample holder. The relaxation time of the roll structure is determined experimental and teorically.

The temperature T^* (temperature around the transition temperature), well-known in thermotropic liquid crystals, is determined in liotropic liquid crystals.

The confection of the sensible vibration dispositive is proposed.

INDICE

RESUMO

ABSTRACT

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO:

PÁG.

1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	2
1.2	CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS.....	3
1.3	CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS.....	5
1.4	FASE NEMÁTICA.....	7
1.5	FASE ISOTRÓPICA.....	8
1.6	OBJETIVOS DO TRABALHO.....	10

CAPÍTULO II - PARTE TEÓRICA:

2.1	PARÂMETRO DE ORDEM e EXPANSÃO DE LANDAUPARA A ENERGIA LIVRE.....	13
2.2	RELAÇÕES DE ONSAGER.....	14
2.3	FLUXOS E FORÇAS.....	16
2.4	BIRREFRINGÊNCIA INDUZIDA POR FLUXO.....	18

CAPÍTULO III - TÉCNICAS UTILIZADAS, ARRANJOS EXPERIMENTAIS,

PROCEDIMENTOS DE MEDIDAS E MESOFASES:

3.1	ÓPTICA DE CRISTAIS.....	22
3.1.1	PROPAGAÇÃO DE LUZ EM CRISTAIS UNIAXIAIS.....	24
3.1.2	PROPAGAÇÃO DE LUZ EM CRISTAIS BIAXIAIS.....	26
3.1.3	DUPLA REFRAÇÃO.....	27

3.2	DIFERENÇA DE FASE PARA ONDAS VIBRANDO EM PLANOS PERPENDICULARES ENTRE SI.....	28
3.3	ESTADO DE POLARIZAÇÃO DA LUZ EMERGENTE DE UM SISTEMA ÓPTICO.....	29
3.4	CARACTERIZAÇÃO DE UM SISTEMA ÓPTICO.....	32
3.5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL UTILIZADO PARA MEDIDA DA BIRREFRINGÊNCIA INDUZIDA.....	35
3.5.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA MEDIDAS DE INTENSIDADE DE LUZ TRANSMITIDA PELA AMOSTRA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA DE VIBRAÇÃO.....	36
3.6	DETERMINAÇÃO DA DIREÇÃO DO EIXO ÓPTICO USANDO POLARIZADORES CRUZADOS.....	38
3.7	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A DETERMINAÇÃO DA BIRREFRINGÊNCIA INDUZIDA USANDO UMA PLACA DE QUARTO DE ONDA	40
3.7.1	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A DETERMINAÇÃO DA DIREÇÃO DO EIXO ÓPTICO USANDO UMA PLACA DE QUARTO DE ONDA.....	41
3.8	MISTURAS LIOTRÓPICAS.....	41
3.9	MESOFASES ESTUDADAS.....	42

CAPITULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....

4.1	MEDIDA DE INTENSIDADE DE LUZ TRANSMITIDA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA.....	46
4.2	DETERMINAÇÃO DA DIREÇÃO DO EIXO ÓPTICO USANDO POLARIZADORES CRUZADOS.....	52
4.2.1	DISCUSSÃO SOBRE A DETERMINAÇÃO DA DIREÇÃO DO	

	EIXO ÓPTICO USANDO UMA PLACA DE QUARTO DE ONDA.....	60
4.3	MEDIDAS DE BIRREFRINGÊNCIA.....	64
4.4	DIVERGÊNCIA DA BIRREFRINGÊNCIA NAS VIZINHANÇAS DE T_C ...	70
4.5	MOVIMENTOS DE MICROPARTÍCULAS DE GRAFITE NO INTERIOR DA AMOSTRA.....	74
4.6	PROCESSO DE RELAXAÇÃO.....	79
4.7	MODELO PROPOSTO.....	82

CAPÍTULO V	- CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	86
------------	----------------------------------	----

APÊNDICES

I	- DESENHO TÉCNICO DO SISTEMA UTILIZADO PARA MEDIR E OBSERVAR AS AMOSTRAS.....	88
II	- GRÁFICOS DE INTENSIDADE DE LUZ TRANSMITIDA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA DE VIBRAÇÃO.....	90
	- GRÁFICOS DE INTENSIDADE DE LUZ TRANSMITIDA EM FUNÇÃO DOS ÂNGULOS DE GIRO(θ).	101
III	- PROGRAMAS PARA CALCULAR A BIRREFRINGÊNCIA, DIREÇÃO DO EIXO ÓPTICO E ERROS	103
	BIBLIOGRAFIA.....	112

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Sabe-se, usualmente, que a matéria existe em três estados : sólido, líquido e gasoso. Mas, isso não está totalmente correto, pois alguns materiais orgânicos apresentam fases intermediárias entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico (GE-75). Essas fases intermediárias são também chamadas de mesofases ou fases mesomórficas (CH-77). O termo mesomórfica é derivado do prefixo "me-so", que significa meio e o termo "mórfica" (do grego morphos), que significa forma ou ordem (AN-82). Então, fase mesomórfica é uma fase ordenada intermediária entre o líquido e o cristal (PE-88). Portanto, cristal líquido é um estado de agregação intermediário entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico (CH-77).

Para se entender melhor o significado desse estado da matéria, deve-se fazer claramente a diferença entre um cristal e um líquido.

Num cristal, seus componentes (átomos, moléculas ou grupos de moléculas) estão fixos e distribuídos de uma forma regular. Os centros de gravidade de vários grupos estão localizados numa rede periódica tridimensional.

Num líquido, os centros de gravidade não são ordenados como num cristal. A diferença fundamental desses dois estados é mais acentuada pelas propriedades mecânicas de cada um. O líquido flui facilmente; o sólido não flui. O sólido também se diferencia do líquido pelo fato dele mostrar reflexão de Bragg (com picos bastante finos), característica da rede.

As transições do líquido isotrópico à fase cristalina, passando pelas fases mesomórficas, podem ser descritas em função da

ordem molecular(PE-88). As mesofases, quanto à ordem molecular, apresentam ordem orientacional e ou ordem posicional(PR-75).

Os cristais líquidos são classificados em duas grandes classes: os liotrópicos e os termotrópicos. Os liotrópicos são misturas (como exemplos típicos temos as soluções de sabão e água) e suas fases mesomórficas surgem em função da concentração dos constituintes da mistura, da temperatura ou da pressão(KN-86). Os cristais líquidos termotrópicos são, geralmente, formados por uma única substância química e as mesofases surgem em função da mudança da temperatura. A terminologia termotrópica surge, porque as transições de fase dependem da temperatura(PE-88).

Analisando a diferença molecular entre as duas classes de cristais líquidos observa-se que as moléculas anfifílicas na mistura liotrópica sempre possuem uma parte hidrofóbica e uma ou mais cadeias hidrofílicas. Já as moléculas que formam os cristais líquidos termotrópicos são, relativamente, insolúveis em água(PE-88).

1.2 CRISTAIS LÍQUIDOS TERMOTRÓPICOS

Os cristais líquidos termotrópicos são aqueles que apresentam transições de fase em função da temperatura(PR-75). Os materiais que possuem a fase cristal líquido são, geralmente, materiais orgânicos. Esse tipo de cristal líquido é de interesse tanto para a pesquisa básica quanto para as aplicações tecnológicas como, por exemplo, em "displays" eletroópticos, sensores de temperatura, etc..(PR-75). Os cristais líquidos termotrópicos são classificados quanto à ordem em três tipos: nemáticos , colestéricos e

esméticos(CH-77).

O cristal líquido nemático possui suas moléculas com uma grande ordem orientacional de longo alcance, mas não possui ordem translacional de longo alcance(CH-77). As moléculas constituintes de uma fase nemática, em geral, são moléculas alongadas o que permite aproximá-las por bastões rígidos. Elas se orientam com seus eixos de simetria, aproximadamente paralelos uns aos outros, numa direção média. Essa direção média de orientação das moléculas caracteriza a fase como opticamente uniaxial e fortemente birrefringente(CH-77)(GE-75).

As mesofases colestéricas são fases líquido cristalinas, que possuem moléculas com atividade óptica(CH-77). Essas fases possuem uma helicidade com o eixo da hélice numa direção normal à direção de orientação das moléculas(CH-77). Moléculas opticamente inativas (misturas racêmicas) possuem uma helicidade infinita, que corresponde a um cristal líquido nemático(CH-77). Na figura 1.1, está representado, esquematicamente, um cristal líquido colestérico com a estrutura em hélice.

Fig.1.1 - Representação de um cristal líquido colestérico. P = passo da hélice.

Os cristais líquidos esméticos possuem um ordenamento translacional parcial e, como consequência, sua viscosidade é maior que a das fases nemáticas e colestéricas(PR-75). As mesofases do tipo esmético A possuem as moléculas alinhadas com seus centros de massa espaçados de forma irregular(ordem líquida). O comprimento da camada é da ordem do comprimento da molécula livre(CH-77)(PR-75). Os esméticos do tipo C são semelhantes ao esmético A, com as moléculas inclinadas em relação às camadas(CH-75). As mesofases do tipo esmético B não possuem grande fluidez como os esméticos A e C, - porque os centros moleculares, em cada camada, estão organizados em volumes de correlação com ordem hexagonal(CH-77).

Quando se produz um gradiente de velocidades no interior de um cristal líquido termotrópico, na fase isotrópica(PR-75),associa-se a esse gradiente uma birrefringência induzida δn . A partir dos dados de δn , em função da temperatura, pode-se obter T^* (temperatura próxima à da transição T_c ,nemático isotrópico), que está presente no termo quadrático do parâmetro de ordem na expansão de Landau.

1.3 CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS

Cristais líquidos liotrópicos são misturas de moléculas anfifílicas e água, em condições apropriadas de concentração e temperatura(GE-75). Os parâmetros que causam as transições de fase são(CH-77): as concentrações relativas dos componentes da mistura, a temperatura e a pressão(KN-86). Um exemplo familiar desses sistemas é sabão(decil sulfato de sódio) em água ou a mistura de Laurato de Potássio, Decanol e água. As moléculas anfifílicas, a par-

tir de uma determinada concentração crítica, formam aglomerados de moléculas(CH-77). Esses aglomerados(denominados micelas) podem assumir várias formas e dimensões. Nos cristais líquidos liotrópicos, há uma classificação, quanto à ordem, semelhante aos termotrópicos, ou seja: nemáticos, colestéricos, lamelar(com analogia aos esméticos termotrópicos) e hexagonal. A diferença é : em termotrópicos, os constituintes básicos são moléculas e nos liotrópicos são agregados de moléculas(micelas). Dois tipos de agregados moleculares estão representados nas figuras 1.2.(a) e 1.2(b) que são, respectivamente, das fases lamelar e hexagonal(CH-77). Na fase lamelar, a água fica entre as "cabeças polares" das camadas adjacentes, enquanto as cadeias parafínicas estão num meio não polar. Na fase hexagonal, as camadas são fechadas formando unidades cilíndricas (CH-77)

Nesse trabalho, são utilizadas fases liotrópicas, cujo diagrama de fases está representado na figura 1.3. As fases utilizadas possuem duas temperaturas de transição(ISO — N); sendo uma em baixa temperatura(I_1) e outra em alta temperatura (I_2). Não há, a princípio, nenhuma evidência da inexistência de uma linha de transição entre as duas fases isotrópicas.

(a)

(b)

Fig.1.2 - Desenho esquemático das fases: (a)Lamelar (b) Hexagonal

1.4 A FASE NEMÁTICA

A fase nemática é um fluido no qual as moléculas(ou micelas) possuem uma ordem orientacional de longo alcance, isto é, as moléculas(ou micelas) se alinham paralelamente umas às outras (PR-75). A orientação das moléculas(ou micelas) pode ser descrita por um tensor simétrico de segunda ordem $\overleftrightarrow{S}_{ij} = (n_i n_j - \delta_{ij}/3)$, em que $\vec{n}$ é um vetor unitário ao longo do eixo de simetria da molécula - quando se trata de cristais líquidos termotrópicos (GE-75) (PE-88). Nas fases nemáticas liotrópicas uniaxiais, o vetor normal $\vec{n}$ representa a orientação média das micelas. Tanto em termotrópicos quanto em liotrópicos, os estados $\vec{n}$ e $-\vec{n}$ são indistinguíveis e a direção desse vetor é arbitrária no espaço (GE-75). Além da orientação a longo alcance, a fase nemática tem, como característica, a correlação posicional entre os centros de massa das moléculas (termotrópicos) ou micelas (liotrópicos) análoga àquela de um líquido convencio-

nal(GE-75).

Os cristais líquidos liotrópicos possuem muitas propriedades (como, por exemplo a orientação num campo magnético) similares aos cristais líquidos termotrópicos(HX-83). As transições entre as fases líquido cristalina, são geralmente, reversíveis(GR-62) e a transição da fase nemática para a fase líquido isotrópica é uma transição de primeira ordem(PR-75), com uma descontinuidade no parâmetro de ordem. Por considerações de simetria, podem ser encontrados dois nemáticos uniaxiais e um biaxial(YU-80). A estrutura da fase nemática liotrópica foi determinada, sugerindo-se o modelo de micela única(FI-87).Essa micela, com forma aproximada de um paralelepípedo, dá conta das fases discótica(N_D), calamítica (N_C) e biaxial(N_B), por meio de flutuações orientacionais, em torno dos eixos de simetria da micela(FI-87)(FI-88).

As técnicas usualmente utilizadas no estudo das fases nemáticas são : microscopia óptica de luz polarizada, conosopia e difração de Raios-X e neutrons.

1.5 FASE ISOTRÓPICA

A fase isotrópica de um cristal líquido, ao contrário da fase nemática, não possui ordem orientacional. Logo, esta é uma fase cuja birrefringência é nula, ou seja $\delta n=0$. As transições da fase isotrópica para a fase nemática são ditas transições de primeira ordem(com descontinuidade do parâmetro de ordem em T_C)(GE-75). Medidas de Raios-X (AF-87) mostram uma ordem pseudo-lamelar(típica dos nemáticos liotrópicos), na fase isotrópica perto da fase nemática.

Nos diagramas de fases de cristais líquidos termotrópicos, encontra-se apenas transição de primeira ordem (N - ISO) em altas temperaturas. Já nos liotrópicos (misturas de Laurato de Potássio - KL, Decanol - DeOH e água), o diagrama de fases dessa mistura (MI-86) revela a existência de fase reentrante (transição N — ISO). Pela teoria de Maier e Saupe (MS-59), a fase isotrópica é esperada somente para altas temperaturas. Com o aumento da entropia, a fase ordenada (anisotrópica) se dirige para um estado de desordem. Assim, a simetria torna-se maior, originando a fase isotrópica em altas temperaturas. Em baixas temperaturas, a fase isotrópica não é explicada através de modelos estatísticos usuais, onde a interação entre os objetos microscópicos não depende da temperatura. No modelo proposto por Oliveira e Figueiredo Neto (MA-86), a transição de fase em baixa temperatura é devido à mudança na anisotropia de forma da micela. A forma desses objetos microscópicos varia linearmente com a temperatura, aproximando-se da forma esférica, dando a ordem isotrópica. No diagrama de fases do sistema KL/DeOH/H₂O (MI-86), não há evidências da equivalência entre as duas fases isotrópicas existentes.

Martinoty e Candau (MC-71) mostraram que, nos cristais líquidos termotrópicos, a birrefringência, induzida por gradientes de velocidade na fase isotrópica, diverge próximo à temperatura de transição. As propriedades dinâmicas (cita-se, como exemplo, a birrefringência por fluxo de um cristal líquido termotrópico na fase isotrópica), são descritas quando se constroem relações lineares entre fluxos e forças termodinâmicas. Com um gradiente de velocidade, pode-se induzir uma birrefringência na fase isotrópica de um cristal líquido termotrópico. Pode-se imaginar que, através desses

gradientes de velocidades, está se impondo uma certa ordem na fase isotrópica, tornando-a birrefringente. Essa ordem pode ser verificada através da direção do eixo óptico existente, enquanto há gradientes de velocidades. Experiências, realizadas com um gradiente de velocidade na fase isotrópica de um cristal líquido termotrópico(MC-71), mostraram que $|T - T_c^*| \approx 2K$. Em liotrópicos, tal experiência nunca foi realizada.

1.6 OBJETIVOS DO TRABALHO

O presente trabalho visa a investigar o fenômeno da birrefringência, induzida por gradiente de velocidade, na região isotrópica do diagrama de fases(Fig.1.3), próximo à transição. Esse é, sem dúvida, um fenômeno comumente verificado em laboratório, mas nunca investigado de uma forma sistemática. O trabalho propõe a investigação desse fenômeno com a determinação de parâmetros físicos, que podem caracterizá-lo. Os parâmetros físicos são: a birrefringência do material, a direção do eixo óptico e T^* . Um dos parâmetros mais relevantes a ser determinado nesse trabalho é o valor de T^* (que é a temperatura próxima à transição e está presente no termo quadrático do parâmetro de ordem). Nesse trabalho, será investigada a birrefringência na fase isotrópica da mistura liotrópica de laurato de potássio, decanol e água, na fase isotrópica. O gradiente de velocidade, no interior da amostra, será gerado por meio de vibrações impostas so porta-amostras. A técnica de medida será a compensação óptica, utilizando-se uma lâmina de quarto de onda e polarizadores. Além do mais, a técnica de microscopia óptica de luz polarizada

será utilizada na observação de texturas das mesofases liotrópicas.

Uma das motivações desse trabalho é a possibilidade de confecção de um detector sensível a vibrações, utilizando os cristais líquidos liotrópicos. Como até o momento não existe uma aplicação prática desses cristais líquidos em dispositivos, esta seria uma das primeiras(PI801918).

Pretende-se também investigar movimentos no interior do - cristal líquido, para se determinar a origem da birrefringência induzida.

No capítulo II, é feita uma abordagem da expansão de Landau para a energia livre e das relações de Onsager em processos irreversíveis.

No capítulo III, estão as técnicas, arranjos, e procedimentos experimentais utilizados. Constam também, desse capítulo, as mesofases utilizadas no trabalho.

No capítulo IV, encontram-se os resultados obtidos e a discussão dos mesmos.

No capítulo V, são apresentadas as conclusões.

CAPÍTULO II

PARTE TEÓRICA

2.1 PARÂMETRO DE ORDEM E EXPANSÃO DE LANDAU PARA A ENERGIA LIVRE

Um sistema físico, no qual ocorre uma transição de fase, é caracterizado por um parâmetro de ordem (PR-75). Para um sistema de moléculas rígidas, o parâmetro de ordem é dado por :

$$S_{ij}^{\alpha\beta} = \langle 1/2(3\cos^2\theta - 1) \rangle \quad (2-1)$$

onde θ é o ângulo entre o vetor diretor $\hat{n}$, que dá a orientação média das moléculas, e o eixo de simetria de uma molécula rígida. A expressão (2.1) pode ser generalizada para (GE-71) :

$$S_{ij}^{\alpha\beta} = \langle 1/2 (3i_{\alpha} j_{\beta} - \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta}) \rangle \quad (2-2)$$

onde i, j e k são três versores ortonormais localizados na molécula, $\delta_{\alpha\beta}$ e δ_{ij} são deltas de Kronecker e os índices α, β são relacionados ao referencial do laboratório (GE-71).

Do ponto de vista macroscópico, o parâmetro de ordem pode ser definido em termos de qualquer função resposta macroscópica (GE-71)(PR-75). Em termos da anisotropia de suscetibilidade magnética (χ), o parâmetro de ordem tensorial é definido como (GE-75) :

$$Q_{\alpha\beta} = \chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \sum \chi_{\gamma\gamma} \quad (2-3)$$

O parâmetro macroscópico $Q_{\alpha\beta}$ pode ser relacionado com o parâmetro de ordem microscópico ($S_{ij}^{\alpha\beta}$), através do tensor suscetibilidade magnética (χ^{ij}) de cada molécula num arranjo molecular. Essa relação é expressa da forma (GE-71) :

$$Q_{\alpha\beta} = n S_{ij}^{\alpha\beta} \chi^{ij} \quad (2-4)$$

onde n é o número de moléculas por centímetro cúbico e $\chi_{\alpha\beta}$ é a superposição das respostas individuais de cada molécula.

O parâmetro de ordem assume valores entre 0 (fase isotrópica) e 1 (fase nemática perfeitamente ordenada), sendo sua medida válida para dar a ordem de qualquer cristal líquido nemático (GE-71) (PR-75).

Expandindo a densidade de energia livre nos invariantes de $Q_{\alpha\beta}$ têm-se (GE-71):

$$(2-5)$$

$$F = F_0 + \frac{1}{2} A(T) Q_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} + \frac{1}{3} B(T) Q_{\alpha\beta} Q_{\beta\gamma} Q_{\gamma\beta} + O(Q^4) - \frac{1}{2} Q_{\alpha\beta} H_{\beta\alpha}$$

sendo H o campo magnético e F_0 independente de Q . O coeficiente do termo quadrático, $A(T)$ é dado por :

$$A(T) = a (T - T_c^*)^\gamma \quad (2-6)$$

onde T_c^* é a temperatura ligeiramente abaixo da temperatura de transição T_c , γ e a são constantes (PR-71) (GE-71) (MC-71). A existência de um termo cúbico na expressão (2-5) impõe a existência de uma transição de primeira ordem (GE-71) (PR-75).

2.2 RELAÇÕES DE ONSAGER

Na termodinâmica de processos irreversíveis, um fenômeno irreversível é causado, por exemplo, por um gradiente de temperatura, um gradiente de concentração ou um gradiente de potencial químico. Essas quantidades são chamadas de "forças" (GR-51) e são simboliza-

das por $X_i (i=1,2,3,\dots,n)$. Cabe salientar que o termo "força" não possui ligação com a força Newtoniana. Essas "forças" causam certos fenômenos irreversíveis, como fluxo de calor ou fluxo de difusão. Essas quantidades são denominadas de "fluxos" e simbolizadas por $J_i (i=1,2,\dots,n)$ (GR-51). De forma geral, qualquer força pode causar um fluxo. Então, o fenômeno irreversível pode ser expresso pela relação fenomenológica genérica :

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (2-7)$$

onde os coeficientes $L_{ik} (i=1,2,\dots,n)$ são chamados coeficientes fenomenológicos (GR-51). A matriz dos coeficientes fenomenológicos L_{ik} é simétrica, isto é :

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (2-8)$$

Essas identidades são chamadas relações recíprocas de Onsager (GR-51). Num sistema cujas variáveis de estados são α , o desvio da entropia de seu estado de equilíbrio em primeira aproximação é descrito como uma função quadrática nas variáveis de estado α :

$$\Delta S = - \frac{1}{2} \sum_{i,k} g_{ik} \alpha_i \alpha_k \quad (2-9)$$

Usando as relações (2-7) e (2-8), é possível definir fluxos e "forças". Segundo Onsager, os fluxos são, respectivamente, as derivadas temporais das variáveis de estado α_i (GR-51) :

$$J_i = \frac{\partial \alpha_i}{\partial t} \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (2-10)$$

e as forças , combinações lineares das variáveis de estado α_i (GE-51):

$$X_i = - \frac{\partial (\Delta S)}{\partial \alpha_i} = - \sum_{k=1}^n g_{ik} \alpha_k \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (2-11)$$

Ao determinar a derivada da entropia, em função do tempo, chamada fonte de entropia, determina-se a entropia por unidade de tempo, durante um processo irreversível (GR-51) e, é expressa da forma:

$$\frac{\partial (\Delta S)}{\partial t} = - \sum_{i,k} g_{ik} \frac{\partial \alpha_i}{\partial t} \alpha_k \quad (2-12)$$

$$\frac{\partial (\Delta S)}{\partial t} = \sum_i J_i X_i$$

2.3 FLUXOS E FORÇAS

Na fase nemática existem flutuações orientacionais do diretor (OR-69)). Essas flutuações são dominadas por dois modos de baixa frequência puramente dissipativos (OR-69). Uma flutuação de vetor de onda q relaxa de uma forma puramente viscosa (não oscilatório), com uma constante de tempo τ_q dada por (GE-71) :

$$\frac{1}{\tau_q} \cong \frac{K q^2}{\eta_{eff}} \quad (2-13)$$

onde K é uma média das constantes elásticas de Frank e η_{eff} , uma viscosidade média efetiva da amostra. Conclui-se daí que, acima da temperatura de transição, T_c , onde o fluido é mais desordenado, deve-se encontrar um comportamento altamente dissipativo (GE-71). Do ponto de vista da termodinâmica de processos irreversíveis, os flu-

xos ,como fluxo de calor, por exemplo, são causados por "forças" ,tipo gradientes de temperaturas (GR-51).Um grupo desses fluxos é dado pela variação do parâmetro de ordem $Q_{\alpha\beta}$ no tempo,ou seja (GE-71) :

$$R_{\alpha\beta} = \frac{\partial}{\partial t} Q_{\alpha\beta} \quad (2-14)$$

onde $\frac{\partial}{\partial t}$ representa uma variação de $Q_{\alpha\beta}$ ao longo de uma linha de fluxo no fluido.

Um outro grupo importante de fluxos é o tensor de fluxo hidrodinâmico dado por (GE-71) :

$$e_{\alpha\beta} \equiv \partial_{\alpha} v_{\beta} + \partial_{\beta} v_{\alpha} \quad (2-15)$$

em que :

$$\partial_{\alpha} \equiv \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} \quad e \quad e_{\alpha\alpha} \equiv 0 \quad \text{num fluido incompressível}$$

A força $\phi_{\alpha\beta}$ associada à $Q_{\alpha\beta}$ deverá ser obtida diretamente da expressão de energia livre (2-6)(GE-71) :

$$\phi_{\alpha\beta} = - \frac{\delta F}{\delta Q_{\alpha\beta}} = - A(T) Q_{\alpha\beta} \quad (2-16)$$

A força associada à $e_{\alpha\beta}$ é $1/2 \sigma_{\alpha\beta}$, onde $\sigma_{\alpha\beta}$ é o tensor de força viscosa (GE-71).Escrevendo a fonte de entropia, como função dos fluxos e das forças é obtido:

$$T \frac{\partial S}{\partial t} = \phi_{\alpha\beta} R_{\alpha\beta} + \frac{1}{2} \sigma_{\alpha\beta} e_{\alpha\beta} \quad (2-17)$$

Pode-se construir um conjunto fenomenológico de equações lineares, relacionando fluxos e forças, onde todas as quantidades são tensores simétricos de segunda ordem. A forma mais geral dessas

equações, mantendo a compatibilidade com a invariância rotacional e com as relações de Onsager é (GE-71)(GE-75) :

$$\frac{1}{2} \sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \eta e_{\alpha\beta} + \mu R_{\alpha\beta} \quad (2-18)$$

$$\phi_{\alpha\beta} = \mu e_{\alpha\beta} + \gamma R_{\alpha\beta} \quad (2-19)$$

Impondo que a fonte de entropia é positiva para todos os movimentos e usando as relações (2-18) obtém-se a desigualdade (GE-75):

$$2\mu^2 < \nu \quad ; \quad \eta\nu > 0 \quad , \quad \eta > 0 \quad (2-20)$$

2.4 BIRREFRINGÊNCIA INDUZIDA POR FLUXO

A transição nemático - isotrópico é uma transição de primeira ordem (GE-75). Muitos materiais termotrópicos na fase isotrópica apresentam alguns efeitos em torno da temperatura de transição T_c (GE-71). Dentro desses efeitos, são citados alguns, como por exemplo: birrefringência magnética, espalhamento inelástico de luz e a birrefringência por fluxo (GE-71). Este último efeito será tratado nessa secção.

Considerando um fluxo de velocidade numa direção x e com um gradiente de velocidade $\frac{\partial v}{\partial y}$, na fase isotrópica de um cristal líquido, este torna-se birrefringente com dois eixos ópticos, que serão denominados eixos 1 e 2. A diferença dos índices de refração $n_1 - n_2$ é proporcional ao gradiente de velocidade e tem a forma (GE-

71) :

$$n_1 - n_2 = \tau(T) \frac{\partial v}{\partial z} \quad (2-21)$$

onde $\tau(T)$ tem dimensão de tempo e é muito maior que num líquido convencional(GE-71).

Usando as relações de Onsager (2-18) e (2-19), o fluxo hidrodinâmico tem a forma :

$$e_{\alpha\beta} = \frac{\partial v}{\partial z} \quad (2-22)$$

Estando o fluxo de velocidade na direção x, a variação do tensor parâmetro de ordem em relação ao tempo, será nula ($R_{\alpha\beta} = 0$). Isso corresponde a uma "força" :

$$\phi_{xy} = \mu e_{\alpha\beta} \quad (2-23)$$

Usando a relação (2-16) para ϕ_{xy} obtém-se:

$$Q_{\alpha\beta} = - \frac{\mu}{A(T)} \frac{\partial v}{\partial z} \quad (2-24)$$

onde $A(T)$ é dado pela expressão (2-6). Todas as outras componentes de Q são iguais a zero. Assim, dois eixos principais do tensor Q , que são associados aos dois eixos ópticos 1 e 2, estão a 45° dos eixos x e z.

A relação obtida para a birrefringência(GE-71), através de um fluxo de velocidade na direção x com um gradiente de velocidade na direção z, é expressa da seguinte forma :

$$| n_1 - n_2 | = \left| \frac{M \mu}{2 \bar{n} A(T)} \right| \frac{\partial v}{\partial z} \quad (2-25)$$

onde $\bar{n}$ é um índice de refração médio do cristal líquido, M é a

razão entre as anisotropias dielétrica e magnética na fase ordenada e μ um coeficiente de viscosidade. A relação (2-25) mostra uma forte divergência, quando a temperatura aproxima-se de T_c . Essa divergência já observada em termotrópicos(MC-71) é uma evidência de birrefringência por fluxo.

A partir da expressão (2-25), é possível determinar o tempo característico definido em (2-21). Logo a expressão fica :

$$\tau(T) = \left| \frac{M \mu}{2 \bar{n} A(T)} \right| \quad (2-26)$$

Na relação (2-25), o efeito da temperatura é significativo em $A(T)$, pois M e $\bar{n}$ são, provavelmente, grandezas insensíveis à temperatura(GE-71).

CAPÍTULO III

TÉCNICAS UTILIZADAS, ARRANJOS EXPERIMENTAIS, PROCEDIMENTOS DE MEDIDAS E MESOFASES

3.1 ÓPTICA DE CRISTAIS

Quando há interação de radiação, como a luz, com um meio material, acontecem fenômenos que dependem tanto da radiação eletromagnética como também do meio material. Consideremos um meio homogêneo não condutor e magneticamente isotrópico, mas, eletricamente, anisotrópico, isto é, consideram-se substâncias, cujas excitações elétricas dependem da direção do campo elétrico. A relação entre o campo elétrico $\vec{E}$ e o deslocamento elétrico $\vec{D}$, que descreve esse comportamento anisotrópico, envolve o tensor dielétrico $\overleftrightarrow{\epsilon}$

$$D_k = \sum_i \epsilon_{ki} E_i \quad (3-1)$$

onde os subíndices k e i representam as três coordenadas espaciais x, y e z . O tensor dielétrico $\overleftrightarrow{\epsilon}$ é simétrico (BO-75) e tem seis componentes independentes. Por esse motivo é possível a existência de um sistema de coordenadas fixo no meio do material no qual :

$$\begin{aligned} D_x &= \epsilon_x E_x \\ D_y &= \epsilon_y E_y \\ D_z &= \epsilon_z E_z \end{aligned} \quad (3-2)$$

onde $\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z$ são as constantes dielétricas principais e relacionam-se pela equação de um elipsóide no espaço :

$$\epsilon_x X^2 + \epsilon_y Y^2 + \epsilon_z Z^2 = \text{CONSTANTE} \quad (3-3)$$

As equações de Maxwell para uma região sem correntes são:

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \times \vec{H} - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} &= 0 & \vec{\nabla} \times \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} &= 0 \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{H} &= 0 & \vec{\nabla} \cdot \vec{E} &= 0 \end{aligned} \quad (3-4)$$

onde a relação $\vec{B} = \mu \vec{H}$ é usada.

Usando (3-2) e (3-4) obtém-se (BO-75):

$$\mu \epsilon_k E_k = n^2 [E_k - S_k (\vec{E} \cdot \vec{S})] \quad (K=x, y, z) \quad (3-5)$$

Sendo equações lineares homogêneas, elas serão satisfeitas por valores não nulos, somente se o determinante associado for nulo. Isso implica que uma certa relação deve ser satisfeita pelo índice de refração n , o vetor $\vec{S}(s_x, s_y, s_z)$ e as constantes dielétricas principais $\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z$. De (3-5) obtém-se :

$$E_k = \frac{n^2 S_k (\vec{E} \cdot \vec{S})}{n^2 - \mu \epsilon_k} \quad (3-6)$$

onde μ é a permeabilidade magnética do meio. Multiplicando (3-6) por S_k e dividindo a expressão resultante pelo fator comum $\vec{E} \cdot \vec{S}$ temos:

$$\frac{1}{n^2} = \frac{S_x^2}{n^2 - \mu \epsilon_x} + \frac{S_y^2}{n^2 - \mu \epsilon_y} + \frac{S_z^2}{n^2 - \mu \epsilon_z} \quad (3-7)$$

Reescrevendo essa expressão em termos das velocidades de propagação principais ,

$$V_x = \frac{c}{\sqrt{\mu \epsilon_x}} \quad , \quad V_y = \frac{c}{\sqrt{\mu \epsilon_y}} \quad , \quad V_z = \frac{c}{\sqrt{\mu \epsilon_z}}$$

e da velocidade de fase $V_p = \frac{c}{n}$

obtém-se a forma :

$$\frac{S_x^2}{V_p^2 - V_x^2} + \frac{S_y^2}{V_p^2 - V_y^2} + \frac{S_z^2}{V_p^2 - V_z^2} = 0 \quad (3-8)$$

que é a chamada equação de Fresnel (BO-75). Apesar da eq. (3-8) ser quadrática em V_p , só os valores positivos são considerados; o sinal negativo representa a direção oposta da propagação , $-\vec{S}$. Para cada

valor de V_p a eq.(3-6) pode ser resolvida e são obtidas relações entre as componentes do campo $\vec{E}$. As relações envolvendo o vetor $\vec{D}$ devem ser obtidas a partir das equações (3-2) (BO-75). Sendo as relações entre $\vec{E}$ e $\vec{D}$ reais, esses campos devem ser linearmente polarizados, o que equivale dizer que, num meio anisotrópico, é permitido duas ondas planas monocromáticas com duas polarizações lineares diferentes e duas velocidades de propagação diferentes.

3.1.1 PROPAGAÇÃO DE LUZ EM CRISTAIS UNIAXIAIS

Partindo da equação de Fresnel para onda plana e escrevendo na forma:

$$S_x^2(V_p^2 - V_y^2)(V_p^2 - V_z^2) + S_y^2(V_p^2 - V_z^2)(V_p^2 - V_x^2) + S_z^2(V_p^2 - V_x^2)(V_p^2 - V_y^2) = 0 \quad (3-9)$$

Para um cristal opticamente uniaxial com eixo óptico na direção z, $V_x = V_y$.

Escrevendo V_o no lugar de velocidade ordinária e V_e no lugar de V_z , (3-9) se reduz para:

$$(V_p^2 - V_o^2)[(S_x^2 + S_y^2)(V_p^2 - V_e^2) + S_z^2(V_p^2 - V_o^2)] = 0 \quad (3-10)$$

Sendo θ o ângulo que a onda normal $\vec{S}$ faz com o eixo z; então :

$$S_x^2 + S_y^2 = \sin^2 \theta, \quad S_z^2 = \cos^2 \theta$$

e, de (3-10) vem (BO-75):

$$(V_p^2 - V_o^2)[(V_p^2 - V_e^2)\sin^2 \theta + (V_p^2 - V_o^2)\cos^2 \theta] = 0 \quad (3-11)$$

As duas raízes dessa equação são dadas por (BO-75):

$$v_p'^2 = v_o^2$$

$$v_p'^2 = v_o^2 \cos^2 \theta + v_e^2 \sin^2 \theta \quad (3-12)$$

Da equação (3-11) :

$$(v_p^2 - v_o^2) \sin^2 \theta = - (v_p^2 - v_o^2) \cos^2 \theta$$

$$v_p^2 = v_o^2 \sin^2 \theta + v_o^2 \cos^2 \theta \quad (3-13)$$

As equações (3-12) mostram que um cristal uniaxial pode ser considerado como um elipsóide de revolução (BO-75).

Então, há uma onda ordinária, que corresponde a qualquer direção particular da onda plana, com uma velocidade independente da direção de propagação, e uma onda extraordinária com velocidade dependente do ângulo (θ) entre a direção da onda plana e o eixo óptico. As velocidades são iguais somente quando $\theta = 0$, isto é, quando a onda plana está na direção do eixo óptico. Quando $v_o > v_e$, a onda ordinária viaja mais rápido que a onda extraordinária (exceto para $\theta = 0$, quando elas são iguais); o cristal é dito cristal uniaxial positivo. (fig.3.8). Se $v_o < v_e$, a onda ordinária viaja mais lentamente que a onda extraordinária; o cristal é dito cristal uniaxial negativo. (fig.3.1)

Fig.3.1. - (a) Cristal Uniaxial Positivo

(b) Cristal Uniaxial Negativo

Eixo Óptico : Direção de vibração do raio ordinário

3.1.2 PROPAGAÇÃO DE LUZ EM CRISTAIS BIAXIAIS

Do ponto de vista óptico, cristais biaxiais são aqueles que não possuem duas direções cristalográficas equivalentes (BO-75). Assim, têm-se três índices de refração distintos e as relações entre eles, em cristais desse tipo, são vistas em uma indicatriz biaxial, que é um elipsóide de três eixos com três planos de simetria (WA-69).

Existem dois planos de simetria, que interceptam a indicatriz biaxial, formando seções circulares (fig.3.2). Os eixos ópticos primários são perpendiculares às seções circulares da indicatriz. - Denomina-se plano óptico o plano xz, que contém os dois eixos ópticos e o ângulo óptico 2β , ângulo entre esses dois eixos.

Fig.3.2 - Indicatriz Biaxial: OA - eixo óptico ; CS -secção circular; Bxa - bissetriz aguda ; Bxo - bissetriz obtusa. (WA-69)

O ângulo β entre o eixo z e o eixo óptico pode ser determinado em termos da velocidade de propagação das ondas no cristal biaxial:

$$\tan \beta = \frac{S_x}{S_y} \quad (3-14)$$

$$\tan \beta = \pm \sqrt{\frac{v_x^2 - v_y^2}{v_y^2 - v_z^2}}$$

A velocidade de fase de uma onda, propagando-se ao longo da direção definida por $\vec{s}$ que forma ângulos θ_1 e θ_2 com os eixos ópticos primários é :

$$v_p^2 = \frac{1}{2} [v_x^2 + v_z^2 + (v_x^2 - v_z^2) \cos (\theta_1 \pm \theta_2)] \quad (3-15)$$

3.1.3. DUPLA REFRAÇÃO

Ao incidir um feixe de luz não polarizado, sobre uma superfície de um material anisotrópico, haverá, além do feixe refletido, dois feixes refratados. Esse fenômeno é chamado de dupla refração ou birrefringência (BO-75)(FR-81). Desses dois feixes, um obedece à lei de Snell, que é chamado de raio ordinário e o outro que não obedece a essa lei, chamado raio extraordinário (FR-81). Os dois raios refratados emergem paralelamente ao raio incidente e são paralelos entre si.

Em cristais uniaxiais, em que a direção de $\vec{s}$ da onda incidente não coincide com o eixo óptico, os raios ordinário e extraordinário são linearmente polarizados com polarizações em planos ortogonais, ou seja, o raio ordinário com polarização no plano perpendicular ao eixo óptico e à direção de propagação $\vec{s}$, enquanto o extraordinário tem polarização no plano que contém o eixo óptico e $\vec{s}$ (BO-75). Nos cristais biaxiais, não há dupla refração, se a direção de $\vec{s}$ for paralela a um dos eixos ópticos (BO-75).

3.2 DIFERENÇA DE FASE PARA ONDAS VIBRANDO EM PLANOS PERPENDICULARES ENTRE SI

Quando uma onda plana não polarizada incide sobre a superfície de um meio anisotrópico, dentro desse meio, as ondas estão vibrando em planos perpendiculares entre si, conforme visto em 3.1.3. Na emergência dessas ondas, haverá uma diferença de percurso óptico entre as ondas. Chamando essa diferença de Δ vem (WA-69) :

$$\Delta = n_2 d - n_1 d \quad (3-16)$$

em que n_1 e n_2 são os índices de refração dos dois feixes refratados.

Expressando a diferença de percurso em comprimento de onda no vácuo a expressão fica (WA-69) :

$$\Delta = p \lambda = d (n_2 - n_1) \quad (3-17)$$

onde p é um número inteiro ou fracionário.

A diferença de fase correspondente é (WA-69) :

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} d (n_2 - n_1) \quad (3-18)$$

ou

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} d \Delta n \quad , \text{ onde } \Delta n \text{ é a birrefringência do meio}$$

3.3 ESTADO DE POLARIZAÇÃO DA LUZ EMERGENTE DE UM SISTEMA ÓPTICO

Um sistema óptico, que possui polarizadores lineares, placas retardadoras e placas com capacidade de girar o plano de polarização, pode ser representado pelas matrizes Jones (JO-41). Para determinar o estado de polarização da luz, que emerge de um sistema qualquer, utiliza-se o cálculo Jones (JO-41).

Tendo um sistema (Fig 3.3) a ser testado entre um polarizador e uma placa de quarto de onda, a partir de uma dada orientação da placa do polarizador e do analisador (dadas pelos ângulos ω , α e θ), em relação ao eixo z da amostra, obtém-se um nulo na intensidade (SR-83). Assim, pode-se determinar a birrefringência do material e a direção do eixo óptico do mesmo. Esses pontos serão discutidos nas secções seguintes.

A luz, linearmente polarizada, que é anulada no analisador tem vetor Jones:

$$E = \begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix}$$

Se a luz que emerge do sistema em teste tem vetor Jones :

$$E_0 = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix}$$

Pode-se escrever :

$$\begin{pmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{pmatrix} = J(\omega, \lambda/4) \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \quad (3-19)$$

Fig.3.3 - Esquema do arranjo experimental para determinação da birrefringência e direção do eixo óptico

onde $J(\omega, \lambda/4)$ é o vetor Jones da placa de quarto de onda. A matriz Jones para a placa de quarto de onda com eixo óptico inclinado de ω em relação a z é :

$$J(\omega, \lambda/4) = \begin{bmatrix} A & B \\ B & A^* \end{bmatrix} \quad (3-20)$$

onde : $A = \exp(i\pi/4) \cos^2 \omega + \exp(-i\pi/4) \sin^2 \omega$

$$B = \sqrt{2} i \sin \omega \cos \omega$$

Da equação (3-19), deduz-se que o vetor Jones da luz que emerge do sistema em teste é :

$$\begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} = J^{-1}(\omega, \lambda/4) \begin{bmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{bmatrix} \quad (3-21)$$

onde $J^{-1}(\omega, \lambda/4)$ é a inversa de $J(\omega, \lambda/4)$. O vetor Jones completo contém todas as informações sobre o feixe de luz, ou seja, têm-se a amplitude e a fase do feixe. Pode-se, então, deduzir a relação complexa $\frac{E_x}{E_y}$. Essa relação contém todas as informações do estado de

polarização do sistema em teste. Os módulos de E_x e E_y são as componentes polarizadas, ao longo do eixo x e eixo y , respectivamente.

Fazendo: $K = \frac{E_x}{E_y}$

da equação (3-21), é obtido:

$$K = (A^* \cos \theta - B \sin \theta) / (A \sin \theta - B \cos \theta)$$

usando a eq. (3-20), pode-se escrever :

$$K = \frac{[\cos 2(\omega - \theta) \sin 2\omega + i \sin 2(\omega - \theta)]}{[1 - \cos 2(\omega - \theta) \cos 2\omega]} \quad (3-22)$$

Assim, as propriedades de polarização da luz emergente do sis-

tema em teste podem ser medidas diretamente, a partir dos ângulos ω e θ .

3.4 CARACTERIZAÇÃO DE UM SISTEMA ÓPTICO

Seja M a matriz Jones de um sistema óptico a ser testado (SR-83):

$$M = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{12} & m_{11}^* \end{bmatrix}$$

$$\begin{aligned} \text{com : } m_{11} &= \exp(i\delta/2) \cos^2\beta + \exp(-i\delta/2) \sin^2\beta \\ m_{12} &= 2i \sin(\delta/2) \sin\beta \cos\beta \end{aligned} \quad (3-23)$$

onde δ é o retardo do sistema e β é a inclinação do eixo óptico em relação ao eixo z . Se uma luz linearmente polarizada, em relação ao eixo z , incide no sistema, verifica-se que o vetor Jones da luz emergente será :

$$\begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{12} & m_{11}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_{11} \\ m_{12} \end{bmatrix} \quad (3-24)$$

onde o parâmetro $K = \frac{m_{11}}{m_{12}}$. Considerando o determinante de M unitário e que m_{12} é imaginário puro:

$$M = \frac{1}{\left[|K|^2 + 1 \right]^{-1/2}} \begin{bmatrix} K & 1 \\ 1 & -K^* \end{bmatrix} \quad (3-25)$$

Se a luz incidente sobre o sistema em teste é linearmente polarizada num ângulo α , em relação ao eixo z, o vetor Jones da luz incidente no sistema é $J = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$ e as orientações da placa de $(\lambda/4)$ e do analisador são $(\omega - \alpha)$ e $(\theta - \alpha)$, respectivamente. Fazendo $\omega = \omega - \alpha$ e $\theta = \theta - \alpha$ na equação (3-22) e substituindo em (3-25) temos M medido num sistema rodado (SR-83).

Os autovalores de M correspondem aos vetores Jones dos modos normais do sistema que M representa (JO-42). Se M representa um sistema não absorvente e tem autovalores :

$$\lambda_1 = \exp(i\phi_1) \quad (3-26)$$

$$\lambda_2 = \exp(i\phi_2)$$

então ϕ_1 , ϕ_2 representam as diferenças de fases dos dois modos normais e o retardo do sistema é igual :

$$\delta = \phi_1 - \phi_2 \quad (3-27)$$

Os autovetores serão da forma :

$$\begin{bmatrix} \cos \beta \\ \sin \beta \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} -\sin \beta \\ \cos \beta \end{bmatrix} \quad (3-28)$$

Aplicando a equação de autovalores na eq. (3-25) e usando (3-26) e (3-27) obtém-se (SR-83):

$$\delta = 2 \cos^{-1} [-\text{Im}(K) / (|K|^2 + 1)^{1/2}] \quad (3-29)$$

Sendo o primeiro dos dois autovetores acima, o modo com uma grande diferença de fase, substituindo na equação de autovetores têm-se (SR-83):

$$\beta = \text{tg}^{-1} (-\text{Re}(K) + \{ [\text{Re}(K)]^2 + 1 \}^{1/2}) \quad (3-30)$$

Se γ representa o retardo da placa de quarto de onda e ϕ o ângulo de giro do plano de polarização, introduzido pelo sistema em teste, a equação (3-22) será substituída por (SR-83) :

$$K' = (P^* - Q \text{ sen } \eta) / (P - Q \text{ cos } \eta) \quad (3-31)$$

onde :

$$\eta = \theta - \alpha - \phi$$

$$P = \exp (i \gamma/2) \cos^2 \xi$$

$$Q = 2i \sin (\gamma/2) \sin \xi \cos \xi$$

$$\xi = \omega - \alpha - \phi$$

Em que : γ = birrefringência da placa de quarto de onda

ω = ângulo de giro da placa de quarto de onda

α = ângulo de giro do polarizador

θ = ângulo de giro do analisador

ϕ = giro do plano de polarização da amostra

Substituindo K' na equação (3-29) têm-se que (SR-83):

$$\delta = 2 \cos^{-1} \left[\text{Im}(K') / \left[|K'|^2 + 1 \right]^{1/2} \right] \quad (3-32)$$

A birrefringência fica determinada por (BO-75):

$$\Delta n = \frac{\delta \lambda}{2\pi h} \quad (3-33)$$

em que :

λ = comprimento de onda da luz incidente

δ = diferença de fase

h = espessura da amostra

3.5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA MEDIDA DA BIRREFRINGÊNCIA

Para estudar a birrefringência induzida por fluxo, coloca-se a amostra numa cubeta(Hellma) de vidro ou quartzo com dimensões: $a=12,2\text{mm}$, $b=12,6\text{mm}$ e $c=40\text{mm}$ e, após, fecha-se com uma tampa de acrílico selando-se com parafina, para evitar mudanças na composição da mistura devido à evaporação. A cubeta com amostra é, então, colocada dentro de um sistema de refrigeração e aquecimento de água, que permite o controle da temperatura da amostra com precisão de $0,1^\circ\text{C}$.

O dispositivo, no qual é colocado a cubeta(Ver Anexo I) com a amostra, consiste de um cilindro de cobre com dimensões: $D=40\text{mm}$ e $L=4,4\text{mm}$, tendo uma abertura retangular no centro, ao longo do mesmo. Há um orifício de diâmetro $d=5\text{mm}$, por onde passa o feixe de luz, perpendicular à abertura retangular, e um outro orifício, por onde se provocará a movimentação de matéria no interior da amostra. O sistema de refrigeração é feito com tubos de cobre, em torno do cilindro, em forma de espiral, por dentro do qual circula água termostaticada. Tudo isso é envolto por um material isolante térmico.

São utilizados polarizador e analisador lineares com giro de 360° , um colimador de luz, antes do polarizador e outro após o analisador. A fonte de luz é um laser de HeNe, $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ e o detector uma fotomultiplicadora, alimentada com uma diferença de potencial de 500V. À essa fotomultiplicadora é conectado um eletrômetro. Para produzir a movimentação de matéria no interior da cubeta, uma fina vareta acoplada a um vibrador é introduzida no orifício do cilindro, que é perpendicular à luz incidente. O gerador de frequências utilizado é um Minipa MG 201 com variação de 10 a 10^3 Hz e amplitude máxima (de pico a pico) de 21,6V. Todo o arranjo está montado sobre um banco óptico, isolado de vibrações e de radiações externas ao sistema. Na figura 3.4 está representado um desenho esquemático do arranjo experimental utilizado.

3.5.1- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA MEDIDAS DE INTENSIDADE DE LUZ TRANSMITIDA PELA AMOSTRA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA DE VIBRAÇÃO

Estando o sistema alinhado, liga-se o laser, a fonte de alta tensão que alimenta a fotomultiplicadora e o eletrômetro. Cruza-se o polarizador com o analisador, obtendo-se a intensidade mínima. Logo após, coloca-se a amostra dentro do cilindro de cobre (Anexo I) e determina-se a temperatura de transição pelo controlador de temperatura. Com a amostra na fase isotrópica, liga-se o gerador de frequências, com amplitude máxima, de forma a obter vibrações na cubeta e determinar a intensidade de luz transmitida pela amostra, em função das frequências de vibração. Desliga-se o gerador de frequências e verifica-se se a intensidade mínima é mantida. Após um

tempo, em torno de 1 minuto, liga-se , novamente, o gerador de frequências numa outra frequência(mesma amplitude), determinando, assim, a intensidade correspondente a essa nova vibração. Esse processo é repetido para todas as frequências entre 10 e 1500Hz. Assim, são obtidos os valores de intensidade de luz transmitida, em função das frequências. Essas medidas são feitas com o arranjo experimental da figura 3.4.

Fig.3.4 - Arranjo experimental esquemático para determinar a intensidade de luz transmitida pela amostra em função da frequência.

3.6 DETERMINAÇÃO DA DIREÇÃO DO EIXO ÓPTICO USANDO POLARIZADORES CRUZADOS

Após repetir o procedimento descrito em 3.5.1. determinam-se as frequências cujas intensidades são máximas. Com a frequência fixa, gira-se o analisador e polarizador, mantendo-os sempre cruzados, até obter o ângulo, cuja intensidade é mínima (direção do eixo óptico). O procedimento é repetido para outro valor de frequência, se este existir. Com isso, obtemos a direção do eixo óptico (β) da amostra.

Usando polarizador e analisador lineares cruzados e definindo θ , como ângulo de polarização e ξ o ângulo de giro, provocado pela amostra, ambos em relação ao eixo x (fig.3.5), determina-se a direção, cuja intensidade de luz transmitida através da amostra é mínima.

Fig.3.5-Geometria para determinação da direção do eixo óptico

Com um feixe de luz linearmente polarizado $\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$, incidindo sobre a amostra, há uma rotação de $(\theta - \xi)$ no plano de polarização da luz, provocado pela amostra (fig.3.5). Na notação de Jones (JO-41), a matriz de rotação é expressa por:

$$\begin{bmatrix} \cos(\theta-\xi) & \sin(\theta-\xi) \\ -\sin(\theta-\xi) & \cos(\theta-\xi) \end{bmatrix} \quad (3-34)$$

Assim, as componentes do campo elétrico emergente, segundo as direções x e y da figura 3.5 são dadas por :

$$\begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(\xi-\theta) & -\sin(\xi-\theta) \\ \sin(\xi-\theta) & \cos(\xi-\theta) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3-35)$$

Como a amostra introduz uma defasagem (δ) no feixe de luz, o novo campo fica:

$$\begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos(\xi-\theta) \\ e^{i\delta} \sin(\xi-\theta) \end{bmatrix} \quad (3-35)$$

Fazendo:

$$a = \cos(\xi-\theta)$$

$$b = e^{i\delta} \sin(\xi-\theta)$$

$$\beta = \left(\frac{\pi}{2} - \theta + \xi \right)$$

$$\alpha = (\xi - \theta)$$

e projeção das componentes do campo elétrico emergente em relação ao analisador obtém-se:

$$E = a \cos \beta - b \cos \alpha \quad (3-36)$$

para o campo elétrico resultante. Calculando esse campo resultante na forma complexa vem :

$$E_R = \cos \alpha (\cos \beta - \cos \delta \sin \alpha) \quad ; \quad \text{parte real do campo e,}$$

$$E_I = \cos \alpha \sin \alpha \sin \delta \quad ; \quad \text{parte imaginária do campo}$$

Calculando a intensidade têm-se:

$$I = 1/2 |E|^2 = 1/2 (E_R^2 + E_I^2) \quad (3-37)$$

Substituindo os valores de α e β vem:

$$I = \cos^2(\xi - \theta) \sin^2(\xi - \theta)(1 + \cos\delta) \quad (3-38)$$

Minimizando a intensidade $\partial I / \partial \theta = 0$, para $\theta \neq \xi$ encontra-se :

$$\theta = \xi - n \frac{\pi}{4} \quad \text{ou} \quad (3-39)$$

$$\delta = n\pi, \quad n = \text{inteiro}$$

Com a condição de mínimo, ou seja, $\frac{\partial^2 I}{\partial^2 \theta} \geq 0$ encontram-se os ângulos

cuja intensidade é mínima :

$$\theta = \xi \quad \text{e} \quad (3-40)$$

$$\theta = \xi - (2n + 1) \frac{\pi}{2}, \quad n = \text{inteiro}$$

Portanto, há mínimos de intensidade da luz transmitida, quando o polarizador(cruzado com analisador) estiver paralelo ou perpendicular à direção do eixo óptico.

3.7 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA MEDIDA DA BIRREFRINGÊNCIA USANDO UMA PLACA DE QUARTO DE ONDA

Para uma determinada frequência, fixa-se o ângulo de polarização gira-se o analisador e a placa de quarto de onda, obtendo um mínimo de intensidade. Encontrando esse mínimo de intensidade, são anotados os ângulos de giro do analisador (θ) e da placa de quarto de onda (ω), para um determinado ângulo incidente de polarização(α).Esses ângulos são medidos em relação ao eixo z .Usando a expressão (3-31), é possível determinar a diferença de fase (δ) da amostra através da expressão (3-32). A birrefringência é determinada, então, pela expressão (3-33).

Esse processo é repetido para todas as frequências (de 10 a 10^3 Hz), mantendo o ângulo de polarização (α) e a temperatura (T) fixos. Os ângulos de polarização incidente foram fixados em três valores diferentes: $\alpha = 0, \frac{\pi}{4}$ e $\frac{\pi}{2}$, medidos em relação à direção do eixo óptico(β); determinado com os polarizadores cruzados.

3.7.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAR A DIREÇÃO DO EIXO ÓPTICO, USANDO UMA PLACA DE QUARTO DE ONDA

Para realizar essas medidas foi utilizado o arranjo experimental esquematizado na figura 3.4. Com a amostra na fase isotrópica, liga-se uma das frequências de pico. Gira-se a placa de quarto de onda e o analisador, para uma polarização incidente fixa e, através da fotomultiplicadora, obtém-se um mínimo de intensidade de luz transmitida. Através dos ângulos de giro da placa de quarto de onda(ω), do analisador(θ) e do polarizador(α), obtém-se o valor de β (direção do eixo óptico) com o uso da expressão (3-30), usando os valores determinados em (3-31). Os ângulos são medidos em relação ao eixo z da amostra, admitindo valores positivos para sentido horário e negativos para o anti-horário.

3.8 MISTURAS LIOTRÓPICAS

Na preparação dessas misturas, foi tomado um cuidado especial para evitar a hidratação dos anfifílicos utilizados. As amostras são preparadas em tubos de ensaios, previamente limpos e secos e cada componente da mesofase é pesado com uma precisão de 0,05%. Os tubos são selados e a mistura dos componentes é feita através de um

agitador mecânico e depois, centrifugado. Esse processo é repetido várias vezes, até obter-se uma mistura totalmente homogênea. Após a homogeneinização da mesofase, deve-se verificar se a amostra apresenta o fenômeno desejado (birrefringência induzida). Não existindo o fenômeno, altera-se a concentração, de forma a obtê-lo. Após essa rápida verificação, a temperatura de transição e o tipo de fase são determinadas com o uso de um microscópio polarizador. Com a temperatura de transição determinada, através do microscópio, determina-se, então, a transição utilizando o arranjo descrito na parte 3.5.

3.9 MESOFASES ESTUDADAS

As misturas liotrópicas, estudadas nesse trabalho, são constituídas de KL/DeOH/H₂O, com diferentes concentrações. O diagrama de fases, característico desse sistema, está indicado nas fig. 3.6 e 3.7.

Fig.3.6 - Diagrama de fase da mistura de laurato de potássio / decanol (6.24 % em peso) / D₂O .Fases Isotrópicas - ISO; Nemáticas Discótica - N_d ; Calamítica - N_c e Biaxial - N_{bx} . (FI - 85)

Fig.3.7 - Diagrama de fase da mistura laurato de potássio/decanol/ D_2O . $[KL]/[DeOH] = 4$. Fases isotrópicas - ISO ,nemáticas discóticas - N_d ,calamíticas - N_c ,região polifásica - POL (FI-85).

As misturas investigadas estão em torno de uma linha do diagrama de fases da fig.3.6 e estão listadas na tabela I. Todas as amostras apresentam birrefringência induzida, sendo que as amostras 1,2,3,4 e 5 apresentam transições de fase ISO-N (isotrópico - nemático). A amostra 6 também possui birrefringência induzida, mas não apresenta temperatura de transição (ISO - N), sendo opticamente isotrópica no intervalo de temperatura utilizado(entre $10^{\circ}C$ e $40^{\circ}C$). As fases isotrópicas serão identificadas como: I_1 = fase isotrópica, na temperatura superior do diagrama de fases(fig 3.6) e I_2 = fase isotrópica, na temperatura inferior do diagrama de fases(fig.3.6). Na tabela I, identifica-se somente a temperatura de transição da fase isotrópica(I_1 e I_2)para a fase nemática(discótica ou calamítica). A amostra 2 apresenta, além das duas fases

isotrópicas, fases N_D (nemática discótica) e N_C (nemática calamítica). As restantes (com exceção da 06) apresentam, além das fases isotrópicas, fase nemática discótica. As temperaturas de transição, mostradas na tabela I, foram determinadas com o uso de um microscópio polarizador.

AMOSTRAS	KL (%)	DeOH (%)	H ₂ O (%)	TRANSIÇÕES
1	27.09	6.68	66.23	ISO <u>16,8</u> N <u>33,0</u> ISO
2	27.63	6.96	65.41	ISO <u>14,0</u> N <u>31,9</u> ISO
3	27.62	6.96	65.41	ISO <u>21,5</u> N <u>25,6</u> ISO
4	27.50	6.94	65.55	ISO <u>18,0</u> N <u>35,5</u> ISO
5	27,02	6,82	66,16	ISO <u>16,5</u> N <u>35,5</u> ISO
6	25,21	6,58	68,20	ISOTRÓPICA

TABELA I - Amostras utilizadas na investigação com suas respectivas concentrações (% em peso). KL - Laurato de Potássio, DeOH - -Decanol, H₂O - água. Temperaturas de transição em °C.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MEDIDA DE INTENSIDADE DE LUZ TRANSMITIDA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA

Com o uso do arranjo experimental da figura 3.4 e do procedimento experimental descrito na secção 3.5.1, é possível fazer medidas, que relacionam a intensidade de luz transmitida com a frequência de vibração. Com a amostra 02 da tabela I, são obtidos os gráficos das figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4. Esses gráficos são obtidos, quando a amostra encontra-se na fase isotrópica e, através de uma fina vareta, provocam-se vibrações na cubeta, que contém o cristal líquido. As medidas foram realizadas nos dois isotrópicos I_1 e I_2 do diagrama de fases (fig. 3.6) variando a temperatura da amostra, na fase isotrópica. Serão discutidos, primeiramente, os gráficos do isotrópico I_1 e depois os do isotrópico I_2 .

As figuras 4.1 e 4.2 mostram a relação $I \times \nu$ (I =intensidade de luz transmitida, ν =frequência) para $T = 10.6^\circ\text{C}$ e $T = 12.4^\circ\text{C}$, que são: a temperatura mais distante e a mais próxima da temperatura de transição ($T=13.0^\circ\text{C}$), respectivamente. Não observamos alteração química da amostra, durante a realização das medidas, nos dois isotrópicos. Medidas entre as duas temperaturas citadas (a mais próxima e a mais distante da transição) foram realizadas, mostrando um comportamento análogo ao das figuras 4.1 e 4.2 (Ver Apêndice II). Nos gráficos das figuras 4.1 e 4.2, observam-se dois picos, cuja intensidade aumenta, quando a temperatura aproxima-se da temperatura de transição.

Variando a temperatura da amostra, quando ela está na fase isotrópica I_1 , os picos de intensidade de luz se repetem em frequências características. Para o primeiro pico de intensidade de

Fig. 4.1 - Intensidade de luz transmitida em função da frequência de vibração; $T = 10,6^{\circ}\text{C}$; Amostra 02 ; $T_c = 13,0^{\circ}\text{C}$. Erro do tamanho do ponto.

Fig. 4.2 - Intensidade de luz transmitida em função da frequência de vibração; $T = 12,4^{\circ}\text{C}$; Amostra 02 ; $T_c = 13,0^{\circ}\text{C}$. Erro do tamanho do ponto.

Fig. 4.3 - Intensidade de luz transmitida em função da frequência de vibração ; $T = 36,5^{\circ}\text{C}$; Amostra 02 ; $T_c = 36,0^{\circ}\text{C}$.

Fig. 4.4 - Intensidade de luz transmitida em função da frequência de vibração ; $T = 39,4^{\circ}\text{C}$; Amostra 02 ; $T_c = 36^{\circ}\text{C}$. Erro do tamanho do ponto.

luz transmitida, o valor da frequência é de 280Hz, com um erro estimado em 2Hz (fig.4.1 e 4.2).Para o segundo pico de intensidade de luz transmitida, as frequências características são de 350Hz, com um erro estimado em 10Hz (fig.4.1) e 370Hz, com um erro estimado em 17Hz (fig.4.2).

As figuras 4.3 e 4.4 referem-se à fase isotrópica I_2 (fig 3.-6). As medidas da intensidade de luz, em função da frequência, foram realizadas da mesma forma que no isotrópico I_1 . Medidas intermediárias ($T = 38.2^\circ\text{C}$) foram também realizadas (Apêndice II). O comportamento é análogo ao das temperaturas $T=36,5^\circ\text{C}$ e $T=39,4^\circ\text{C}$, que são a mais próxima e a mais distante da temperatura de transição. A frequência característica determinada no isotrópico I_2 é de : $\nu = 280 \text{ Hz}$, com um erro avaliado em 2 Hz, no primeiro pico de intensidade dos gráficos das figuras 4.2 e 4.3.No segundo pico de intensidade, a frequência é de $\nu = 360\text{Hz}$, com erro avaliado em 10Hz(fig.4.2) e de 350Hz, com erro avaliado em 5Hz(fig.4.3). Como em I_1 , a largura a meia altura no isotrópico em baixa temperatura- (I_2) é maior no pico, cuja frequência de vibração é maior ($\nu \cong 350\text{Hz}$). O valor encontrado para essa largura foi de $\Delta\nu \cong 116\text{Hz}$. No pico cuja frequência de vibração é menor ($\nu \cong 280\text{Hz}$), a largura a meia altura é de $\Delta\nu \cong 35\text{Hz}$. As larguras a meia altura não apresentam variações significativas, quando varia a temperatura no interior de I_2 .

Mudando as concentrações dos constituintes da amostra (em torno das concentrações da amostra 02), são obtidos resultados análogos aos descritos acima (Ver Apêndice II).

Em resumo, as frequências de pico estão em torno de 280 Hz e 360 Hz, com diferentes concentrações e, para diferentes temperatu-

ras, nos dois isotrópicos. Esse comportamento, análogo nos dois isotrópicos, é uma evidência de que não há distinção, com base nessas medidas, entre as duas fases isotrópicas do diagrama de fases da figura 3.6. A diferença encontra-se nos valores absolutos de intensidade de luz dos picos mostrados nas figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4, sendo maior para o isotrópico I_2 .

O comportamento de I em função da temperatura, com a frequência fixa, é mostrado nas figuras 4.5 e 4.6. A intensidade de luz transmitida, através da amostra na fase isotrópica (fig.4.5-b e 4.6-b), é pequena, quando comparada com a intensidade transmitida na fase nemática (fig.4.5-a e 4.5-b). O aumento da intensidade de luz transmitida, em função da temperatura, é verificado nos dois isotrópicos (I_1 e I_2) próximo às temperaturas de transição: $T_c = 17,0^\circ\text{C}$ e $T_c = 35,5^\circ\text{C}$. Esse aumento de I , próximo à T_c , independe da frequência de vibração.

O aumento da intensidade, nas vizinhanças de T_c , indica a existência de processos pré-transicionais em curso na amostra. Tal efeito será estudado, em detalhes, mais adiante.

4.2 DETERMINAÇÃO DA DIREÇÃO DO EIXO ÓPTICO USANDO POLARIZADORES CRUZADOS

Para determinar a direção do eixo óptico da amostra de cristal líquido, é utilizado o processo descrito em 3.6. Medindo a intensidade de luz, transmitida através da amostra, em função dos ângulos de giro dos polarizadores (θ) (fig.4.7), obtêm-se os resultados mostrados nas figuras 4.8 e 4.9.

Fig. 4.5 - Intensidade de luz transmitida em função da temperatura : (a) Fase Nemática , (b) Fase Isotrópica ; Amostra 03 ; $\nu = 350\text{Hz}$. Erro do tamanho do ponto.

Fig. 4.6 - Intensidade de luz transmitida em função da temperatura : (a) Fase Nemática , (b) Fase Isotrópica ; Amostra 03 ; $\nu = 250\text{Hz}$. Erro do tamanho do ponto.

fig.4.7 - Geometria do experimento.

$\hat{P}$ = polarizador, $\hat{A}$ = analisador, θ = direção do eixo óptico, em relação ao eixo x. β = direção do eixo óptico, em relação ao eixo z.

Girando os polarizadores, mantendo-os sempre cruzados, espera-se que a intensidade de luz transmitida, através da amostra, seja mínima, quando a direção de polarização do polarizador ou do analisador for paralela à direção do eixo óptico da amostra. Logo, quando se relaciona a intensidade de luz transmitida com o ângulo de giro dos polarizadores(θ), são obtidos quatro mínimos de intensidade. A diferença entre um mínimo e outro deve ser de $\pi/2$, que é a diferença angular entre o analisador e polarizador. Esses mínimos de intensidades estão mostrados nas figuras 4.8 e 4.9, para diferentes frequências de vibração: $\nu = 250$ Hz e $\nu = 340$ Hz e, com a amostra 03, na temperatura de $T = 11,0^\circ\text{C}$. O porta-amostra utilizado é uma cubeta de vidro opticamente isotrópica. Portanto, os resulta-

dos obtidos (figuras 4.8 e 4.9) são exclusivos da amostra.

A amostra utilizada(03) possui temperaturas de transição em : $T_C = 13,6^\circ\text{C}$ (transição N— I_1) e $T_C = 40,5^\circ\text{C}$ (transição N— I_2). Experiências, feitas numa temperatura $T = 42,3^\circ\text{C}$, mostram um resultado análogo ao das figuras 4.8 e 4.9 (Ver Apêndice II). Quando a amostra encontra-se em I_1 ($10 < T < 13,6^\circ\text{C}$) e é fixada a frequência em $\nu = 250 \text{ Hz}$ o ângulo (θ) medido em relação ao eixo x da figura 4.7 é de $\theta = 40^\circ$, com um erro estimado em 2° . Fixando-se a outra frequência(também em I_1), o ângulo determinado é de $\theta = 45^\circ$, com mesmo erro. Portanto, há uma variação da direção do eixo óptico de 5° , quando é modificada a frequência de vibração. Comportamento análogo é verificado, quando a amostra encontra-se em I_2 ($40 < T < 44^\circ\text{C}$), conforme mostra a figura 4.10. A partir dos resultados obtidos, pode-se dizer que a direção do eixo óptico(θ) é função somente da frequência de vibração ν .

Determinando a direção do eixo óptico(β), em relação ao eixo z, da figura 4.7, encontra-se um valor de $\beta = 50^\circ$, com 4% de erro para $\nu = 250\text{Hz}$ e $\beta = 45^\circ$ para $\nu = 340\text{Hz}$, com mesmo erro. Uma vez determinado o valor de β (direção do eixo óptico), nota-se que: - quando é induzida uma birrefringência por fluxo, numa amostra de cristal líquido, na fase isotrópica, ela pode ser interpretada em primeira aproximação, como uma amostra do tipo nemático uniaxial, cuja direção do diretor(n) é dada pelo ângulo β .

Fig. 4.8 - Intensidade de luz transmitida em função do ângulo θ .

Polarizadores cruzados; Amostra 03 ; $T = 11,0^{\circ}\text{C}$; $\nu = 250\text{Hz}$

Fig 4.9 - Intensidade de luz transmitida em função do ângulo θ ;

Polarizadores cruzados; Amostra 03 ; $T = 11,0^\circ\text{C}$; $\nu = 340\text{Hz}$

Fig. 4.10 - Ângulo θ em função da temperatura para as frequências de : 250Hz (◆) e 340Hz (●).

4.2.1. DISCUSSÃO SOBRE A DETERMINAÇÃO DA DIREÇÃO DO EIXO ÓPTICO, USANDO UM ANALISADOR E UMA PLACA DE QUARTO DE ONDA

Outra forma de determinar a direção do eixo óptico é usando a técnica descrita na secção 3.7.1, onde é utilizada uma placa de quarto de onda e um analisador. Com um ângulo de polarização incidente(α) determinado, gira-se a placa de quarto de onda e o analisador, até obter uma intensidade mínima para a luz, que passa através da amostra, quando ela possui uma birrefringência induzida pelas vibrações. Os ângulos ω (da placa de quarto de onda) θ (do analisador) e α (do polarizador) são medidos em relação ao eixo z da amostra (fig.4.7). Usando esses ângulos na expressão (3-30), determina-se a direção do eixo óptico β . Diferentes valores de α (direção da polarização incidente) foram utilizados. Com uma amostra, cuja concentração está em torno das concentrações da amostra 06(tabela I), na fase isotrópica($T \cong 14.4^{\circ}\text{C}$), determina-se β (figuras 4.11, 4.12 e 4.13) e a birrefringência; esta será discutida na secção 4.3.

Com a polarização de entrada da luz paralela à direção determinada em 4.2, ou seja $\alpha = 0^{\circ}$ (fig.4.11), obtém-se um erro muito grande na determinação de β . Esse é um erro intrínseco do método utilizado (SR-83), pois para $\alpha=0^{\circ}$, a componente do campo elétrico na direção perpendicular à direção do eixo óptico é muito pequena, prejudicando a interferência dos raios, que emergem da amostra. Assim, não se obtém um valor razoável para β , quando $\alpha=0^{\circ}$.

Com $\alpha = \frac{\pi}{2}$, o método também não permite um valor razoável para β , pela mesma razão discutida para $\alpha = 0^{\circ}$. Embora a dispersão dos pontos seja menor, quando $\alpha = \frac{\pi}{2}$ (fig.4.12), espera-se um erro abso-

Fig. 4.11 - Direção do eixo óptico em função da frequência de vibração. Polarização incidente $\alpha = 0$; $T = 14,4^{\circ}\text{C}$; $T_c = 16,5^{\circ}\text{C}$

Fig. 4.12 - Direção do eixo óptico em função da frequência de vibração. Polarização incidente $\alpha = \frac{\pi}{2}$; $T = 14,4^{\circ}\text{C}$; $T_c = 16,5^{\circ}\text{C}$

Fig. 4.13 - Direção do eixo óptico em função da frequência de vibração. Polarização incidente $\alpha = \frac{\pi}{4}$; $T = 14,4^{\circ}\text{C}$; $T_c = 16,5^{\circ}\text{C}$

luto maior no método usado para determinar β .

Usando polarização incidente $\alpha = \frac{\pi}{4}$ (fig.4.13), obtém-se para β valores, cuja dispersão é muito grande, se analisarmos o gráfico 4.13, numa escala expandida, com β medido em graus, entre as frequências 100Hz e 350Hz . Esse intervalo foi escolhido por possuir as frequências de pico determinadas na secção 4.1. As regiões acima de 350Hz e abaixo de 100Hz não foram analisadas. A causa da dispersão obtida em β com $\alpha = \frac{\pi}{4}$ é a precisão (maior do que décimos de graus), exigida pelo método nos dados utilizados. A precisão dos ângulos medidos no arranjo utilizado é de 1° . Na tabela 4.1 mostra-se a variação da direção do eixo óptico com as respectivas variações utilizadas nos ângulos ω , θ e α , que são as variáveis de entrada (Ver Apêndice III) para determinar β . Embora esse método necessite de uma precisão maior nos ângulos, para determinar a direção do eixo óptico, o valor da birrefringência não é alterado, significativamente, pelas mesmas variações dos ângulos mostrados na tabela 4.1. Esse ponto será discutido a seguir. Portanto, no uso da direção do eixo óptico (β) serão utilizados os valores determinados na secção 4.2.

VARIAÇÕES NOS ÂNGULOS			VARIAÇÃO DE β EM GRAUS
ω	θ	α	
	0,1 °		3,8 °
	0,5 °		32,08 °
	1,0 °		64,74 °

TABELA 4.1 - Variação de β a partir das variações em θ , ω e α

4.3 MEDIDAS DE BIRREFRINGÊNCIA

Na secção 4.1, são mostrados picos de intensidade (figuras 4.2 e 4.3) para certas frequências características (frequências de pico) nas amostras da tabela 3.9. Esses picos de intensidade de luz transmitida não são suficientes para descrever o grau de orientação ($\vec{n}$) da amostra. O parâmetro físico, que descreve a orientação do diretor, é o parâmetro de ordem (PR-75), já discutido no Capítulo 2. Então, no estudo da birrefringência induzida por fluxos, é interessante determinar-se o parâmetro de ordem macroscópico, representado pelo tensor $Q_{\alpha\beta}$. Este é relacionado à birrefringência da amostra. Nessa secção, serão apresentados resultados da birrefringência induzida por fluxos na amostra de cristal líquido, na fase isotrópica, para várias frequências de vibração.

Na determinação da birrefringência induzida, foi usado o arranjo experimental, mostrado na figura 3.3, e o procedimento descrito na secção 3.5. Conhecido o valor de β , calculamos a birrefringência para os ângulos $\alpha = 0, \frac{\pi}{4}$ e $\frac{\pi}{2}$, medidos em relação a β . A birrefringência é determinada pela expressão (3-33), onde a diferença de fase é calculada, a partir da expressão (3-32). Para o cálculo da diferença de fase e, conseqüentemente, da birrefringência, são utilizados os ângulos θ , ω e α , descritos na secção 3.3 (fig. 3.3). A birrefringência é determinada para três diferentes direções da polarização incidente (α), em relação à direção do eixo óptico (β). Para cada valor de α , os valores de θ e ω são determinados em função das frequências de vibração. As polarizações incidentes (α) foram de: $0, \frac{\pi}{4}$ e $\frac{\pi}{2}$, em relação ao eixo óptico (β) da amostra. Calculando a birrefringência (Ver Apêndice

III) da amostra para cada frequência de vibração, a partir dos ângulos θ, ω e α , são obtidas figuras 4.14, 4.15 e 4.16, para cada valor de α descrito acima, respectivamente. Os valores da birrefringência, apresentados nessas figuras são a combinação da birrefringência da amostra de cristal líquido com a birrefringência da cubeta de quartzo, utilizada como porta-amostras nesta experiência. Essa combinação das birrefringências é representada por δn^* . A birrefringência da cubeta de quartzo, medida no mesmo arranjo é de $(3,5 \pm 0,1) \times 10^{-5}$. Esse valor foi determinado com polarização incidente $\alpha = \frac{\pi}{4}$.

A birrefringência, quando medida com o ângulo da polarização incidente paralelo à direção do eixo óptico ($\alpha=0^\circ$), apresenta um erro absoluto muito grande no seu valor (fig. 4.14). A razão para isso já foi discutida na secção 4.2.1, pois o método para determinar a birrefringência é o mesmo usado para determinar a direção do eixo óptico. O erro relativo calculado, para $\alpha = 0$, tem um valor pequeno, mas o erro existente no método é maior que a barra de erro mostrada na figura 4.14 (do tamanho do ponto). O cálculo dos erros na birrefringência foi feito com o uso da expressão padrão de propagação de erro. A determinação do erro (Ver Apêndice III) foi feita analiticamente. As variáveis de entrada, utilizadas no programa, são os valores dos ângulos θ, ω e α , medidos em graus, com precisão de 1° , em relação ao eixo z da amostra.

Devido à existência de erros, impostos pelo método utilizado, os valores de δn^* para polarizações incidentes $\alpha = 0$ (fig. 4.14) e $\alpha = \frac{\pi}{2}$ (fig. 4.16) não serão considerados. O método dá uma confiabilidade maior, quando $\alpha = \frac{\pi}{4}$, pois com essa polarização os erros absolutos introduzidos são bem menores. A birrefringência, portanto,

Fig. 4.14 - Birrefringência em função da frequência de vibração.

Polarização incidente $\alpha = 0$; $T = 14,4^\circ\text{C}$; $T_c = 16,5^\circ\text{C}$

Fig. 4.15 - Birrefringência em função da frequência de vibração.

Polarização incidente $\alpha = \frac{\pi}{4}$; $T = 14,4^\circ\text{C}$; $T_c = 16,5^\circ\text{C}$; $\delta n_q =$
birrefringência do quartzo

Fig. 4.16 - Birrefringência em função da frequência de vibração.

Polarização incidente $\alpha = \frac{\pi}{2}$; $T = 14,4^\circ\text{C}$; $T_c = 16,5^\circ\text{C}$

medida com esse método, será aquela cuja polarização incidente(α) está a 45° do eixo óptico β . A birrefringência foi determinada num intervalo de frequências de 100Hz a 350Hz, que possui as frequências de pico determinadas na secção 4.1.

Com $\alpha = \frac{\pi}{4}$ (fig.4.15), o valor médio da birrefringência foi determinada em torno de $3,8 \times 10^{-5}$. O erro calculado para cada ponto está representado no gráfico, cujo valor máximo é de 3% . Os pontos que não possuem barra de erro, apresentam um erro calculado do tamanho do ponto. Comparando a birrefringência do quartzo com δn^* , há uma diferença em torno de $0,3 \times 10^{-5}$ entre os dois valores. Essa diferença é exclusiva ao cristal líquido. A birrefringência, em função da frequência(fig.4.15), apresenta, dentro do erro, uma pequena estrutura. Essa estrutura não apresenta picos bem definidos em frequências características como nas figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4. A fig.4.15 mostra que a origem dos picos de intensidade de luz transmitida (figuras 4.1 a 4.4) não é devido a um aumento da birrefringência naquelas frequências.

Para se ter uma idéia da precisão na birrefringência calculada, obtivemos a variação de δn^* , para uma variação comum de 1° , $0,5^\circ$ e $0,1^\circ$ nos ângulos θ, w e α . A variação na birrefringência com as respectivas variações angulares estão mostradas na Tabela 4.2.

VARIAÇÕES NOS ÂNGULOS			VARIAÇÃO DE δn^*
ω	θ	α	
	0,1 °		5×10^{-8}
	0,5 °		27×10^{-8}
	1,0 °		53×10^{-8}

TABELA 4.2 - Variação de δn^* a partir das variações em θ , ω e α

Para essas variações angulares, a variação de δn^* é da ordem de 10^{-8} , três ordens de grandeza menor do que δn^* , medida com $\alpha = \frac{\pi}{4}$ (da ordem de 10^{-5}).

Os valores obtidos para a birrefringência de um cristal líquido liotrópico, na fase isotrópica, são pequenos (da ordem de 10^{-5}), quando comparados ao valor típico da birrefringência de um cristal líquido liotrópico, na fase nemática (da ordem de 10^{-3}) (GA-83). A diferença encontrada na ordem de grandeza, para a birrefringência induzida pode ser atribuída ao fato da amostra encontrar-se, originalmente, na fase isotrópica, onde $\delta n = 0$. Uma vez que a indução da birrefringência é um efeito perturbativo, espera-se que ela seja realmente pequena.

4.4 DIVERGÊNCIA DA BIRREFRINGÊNCIA NAS VIZINHANÇAS DE T_C

A birrefringência é um dos parâmetros físicos que caracterizam o cristal líquido (Cap.2). Esse parâmetro foi medido numa amostra com uma concentração em torno das concentrações da tabela 1. A amostra é colocada na fase isotrópica I_1 e, em seguida, aumenta-se a temperatura da mesma, até atingir a transição para a fase nemática, T_C . Estando a amostra numa certa temperatura, provoca-se a vibração (frequência de pico) nas paredes do porta amostra. Com o uso da técnica para medir birrefringência, na qual é usada uma placa de quarto de onda (Ver Capítulo 2), determina-se a birrefringência induzida da amostra (concentração em torno da amostra 06), em função da temperatura (Fig.4.17). Os gráficos (figuras 4.17 e 4.17-a) mostram a divergência de δn^* próximo à temperatura de transição. Isso é um resultado já conhecido para os cristais líquidos termotrópicos (PR-75,) quando há um gradiente de velocidade no interior do cristal. A divergência de δn^* é dada pela expressão (2-25). Assim, verifica-se que os cristais líquidos liotrópicos possuem um comportamento análogo aos termotrópicos, no que diz respeito à divergência da birrefringência próxima à transição. Esse fato, evidencia a existência de gradientes de velocidade (por exemplo, uma estrutura de rolo), no interior da amostra, quando ela está sujeita a vibrações.

Nas figuras 4.18 e 4.18-a, apresentamos $1/\delta n^*$, como função de T , para duas frequências diferentes ($\nu_1 = 340\text{Hz}$ e $\nu_2 = 400\text{Hz}$), obtendo T^* . O valor de T^* , determinado para o cristal líquido liotrópico, nas condições descritas acima, foi de 22.8°C , aproximadamente dois graus acima da transição ($T_C = 21.5^\circ\text{C}$). A divergência de δn^* ,

Fig. 4.17 - Birrefringência em função da temperatura. Polarização incidente $\alpha = \frac{\pi}{4}$; $\nu = 340\text{Hz}$; $T_c = 21,4^\circ\text{C}$

Fig. 4.17-a - Birrefringência em função da temperatura. Polarização incidente $\alpha = \frac{\pi}{4}$; $\nu = 400\text{Hz}$; $T_c = 21,4^{\circ}\text{C}$

Fig. 4.18 - Inverso da birrefringência em função da temperatura.

$T_c = 21,4^\circ\text{C}$; $\nu = 340\text{Hz}$; $\alpha = \frac{\pi}{4}$; $T^* = 22,7^\circ\text{C}$

Fig. 4.18-a - Inverso da birrefringência em função da temperatura.

$T_c = 21,4^\circ\text{C}$; $\nu = 400\text{Hz}$; $\alpha = \frac{\pi}{4}$; $T^* = 22,8^\circ\text{C}$

próximo à T_C , não depende da frequência de vibração (nas frequências estudadas). O fato de T^* estar em torno de dois graus da transição também é verificado nos cristais líquidos termotrópicos. A diferença entre T_C e T^* da ordem de 2° é idêntica àquela observada nos termotrópicos. Esse fato evidencia que, do ponto de vista dos parâmetros estáticos, termotrópicos e liotrópicos comportam-se de maneira análoga. Como exemplos complementares, podemos citar as constantes elásticas que, para as duas classes de cristais líquidos, também apresentam valores comparáveis (KR-87). Por outro lado, o tempo de relaxação e a viscosidade, característica de fenômenos dinâmicos, são bastante diferentes nessas duas famílias de cristais líquidos (SA-88).

4.5 MOVIMENTOS DE MICROPARTÍCULAS DE GRAFITE NO INTERIOR DA AMOSTRA

Sendo a birrefringência induzida por fluxo, procuramos verificar o processo dinâmico que ocorre no interior da amostra, pela observação dos movimentos de micropartículas de grafite no interior do cristal líquido, quando há vibrações nas paredes do porta amostra.

Colocando micropartículas (com dimensões da ordem de $1-10\mu\text{m}$) no interior do cristal líquido e provocando vibrações nas paredes do porta-amostra (cubeta), observa-se que elas adquirem movimentação. As micropartículas são observadas na superfície livre do cristal líquido e no seu interior. Os movimentos, tanto na superfície quanto no interior da amostra, são comparados com movimentos dessas micropartículas na superfície e interior da água. A comparação com

a água é feita porque, do ponto de vista óptico, ela é análoga ao cristal líquido na fase isotrópica(onde ocorre o fenômeno estudado). Além do mais, a amostra utilizada nesse trabalho(Ver tabela 1) possui um percentual em peso, em torno de 60% de água. Por esse motivo, espera-se um comportamento aproximado dessas duas substâncias.

Na superfície da água, as partículas se movem em círculo no sentido anti-horário, quando é utilizada uma frequência de vibração em torno de $\nu \approx 280\text{Hz}$ (fig.4.19-a). Elas ficam estáticas com frequência igual ou superior a 500Hz. No intervalo de 280Hz a 460Hz, há movimentação das micropartículas, com diferença na velocidade das mesmas(para cada frequência desse intervalo). A movimentação dessas partículas dá-se num único círculo para todas as frequências desse intervalo, com exceção de $\nu \approx 310\text{Hz}$ (fig.4.19-b), onde se formam quatro círculos de partículas em movimento, na superfície livre da amostra.

Na figura 4.19, estão desenhados, de forma esquemática, os movimentos das partículas observados na superfície livre da água e do cristal líquido na fase nemática com suas respectivas frequências.

ÁGUA	CRISTAL LÍQUIDO
<p>a) </p> <p>$280 \leq \nu < 310 \text{ Hz}$ $310 < \nu \leq 460 \text{ Hz}$</p> <p>b) </p> <p>$\nu = 310 \text{ Hz}$</p> <p>ESTÁTICO : $\nu \geq 500 \text{ Hz}$</p>	<p>c) $\nu = 240 \text{ Hz}$</p> <p> </p> <p>Geometria utilizada</p>

FIGURA 4.19 -Movimento das micropartículas, observado de cima para baixo, segundo a direção z. Os movimentos estão representados no plano xy da figura, no lado direito do quadro.

Na superfície do cristal líquido foi possível observar apenas um tipo de movimento das partículas, com frequência em torno de $\nu \approx 240 \text{ Hz}$ (fig.4.19-c). Para observar esses movimentos foi utilizada a amostra 02(tabela I) na fase nemática. Nas demais frequências, as micropartículas ficam estáticas na superfície livre do cristal líquido. No interior da amostra, a movimentação dessas partículas é observada com o auxílio de lentes e com o uso de um feixe de luz branca. As micropartículas são observadas através do orifício central do cilindro de cobre (Ver anexo I) do arranjo experimental. Os movimentos, observados no interior da amostra, estão desenhados esquematicamente na figura 4.20. Quando as vibrações cessam, as micropartículas ficam estáticas no interior do cristal líquido.

Fig.4.20 - Movimento das partículas no interior do cristal líquido. Diâmetro para observação $d = 0,5\text{cm}$.

O movimento de partículas, mostrado na figura 4.20, indica a existência de uma estrutura, em forma de rolos, no interior da amostra. As setas, na figura 4.20, indicam o movimento médio das partículas, na região central do volume da amostra, que é iluminado pelo feixe de luz. As observações apresentadas na figura 4.19, indicam que há movimento de partículas na superfície livre de uma substância opticamente isotrópica, como também numa opticamente anisotrópica. Esse fato, é uma constatação de que as vibrações, provocadas nas paredes, da cubeta, causam movimentos periódicos de matéria no interior da amostra, na fase isotrópica, tornando-a birrefringente, através de gradientes de velocidade. Essa estrutura periódica de rolos é, provavelmente, a responsável pelo gradiente de velocidade, no interior da amostra, que induz a birrefringência. Essa indução, impõe a existência de um eixo óptico, cuja direção varia, espacialmente, no plano xz (fig.4-20). Dessa forma, a direção

β , obtida na secção 4.2, é característica da posição iluminada pelo feixe laser incidente. Na verdade, o valor de β , lá determinado, é uma média, num volume iluminado, da ordem de $\pi R^2 L$, onde R é o raio do feixe laser ($R \approx 0,5$ mm) e L é o lado da cubeta ($L \approx 1$ cm). A geometria do porta-amostras pode ser importante na existência de possíveis modos de ressonâncias para a topologia dos rolos (isto é, do movimento de matéria, seguindo determinados padrões topológicos).

Nos movimentos superficiais (fig. 4.19), a forma retangular da cubeta, com aquelas dimensões, poderia favorecer uma provável ressonância na superfície livre da amostra. Essa ressonância traz, como consequência, o movimento superficial das partículas, mostrado na figura 4.19, cuja frequência de ressonância seria $\nu = 240$ Hz. Os movimentos internos de matéria foram observados, de forma qualitativa, quando há vibrações nas paredes da cubeta. Em resumo, podemos dizer que o movimento de matéria (com o consequente gradiente de velocidades), observado com $100 < \nu < 350$ Hz, induz a birrefringência, mostrada na figura 4.15. A existência de máximos de intensidade de luz, transmitida pela amostra, para algumas frequências (figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4), não observadas na curva de δn^* , em função de ν , podem indicar possíveis fenômenos de ressonância, devido à geometria do porta-amostras. Nessas ressonâncias, haveria uma maior quantidade de amostra sujeita aos gradientes de velocidade, o que aumentaria a luminosidade transmitida, mantida a mesma birrefringência.

4.6 PROCESSO DE RELAXAÇÃO

O tempo de relaxação (τ) é o tempo que o sistema leva para desfazer a estrutura de rolo, quando cessam as vibrações. Para medir esse tempo, utilizou-se uma placa conversora de sinais analógico-digital de 8 bits, num microcomputador Apple. O sinal coletado pela fotomultiplicadora é convertido pela placa e (Ver anexo III), identificado através de pontos observados na tela do micro (figura 4.21).

Com a amostra em I_1 ($T = 13^\circ\text{C}$) e fixando a frequência de pico dessa amostra ($\nu = 230 \text{ Hz}$), a intensidade de luz transmitida apresenta um valor constante . Desligando a frequência, observa-se um decaimento na intensidade. Esse decaimento é um decaimento característico de todas as amostras utilizadas. Ao desligar a vibração, que estava induzindo fluxo no interior da amostra, o decaimento da intensidade é observado e o tempo de relaxação é determinado com o uso da expressão:

$$I = I_M e^{-t/\tau}$$

em que :

I_M = intensidade máxima

τ = tempo de relaxação

t = tempo

O valor determinado para o tempo de relaxação é em torno de $\tau = 0,25$ segundos (fig.4.22). Esse valor é um valor médio, calculado a partir de curvas semelhantes a da fig.4.21, em que o erro é do tamanho do ponto.

Fig. 4.21 - Intensidade de luz transmitida em função do tempo.

Processo de relaxação ; $T = 13^{\circ}\text{C}$; $\nu = 230\text{Hz}$; Amostra 03

Fig. 4.22 - Logarítimo da intensidade de luz em função do tempo.

Processo de relaxação ; $T = 13^{\circ}\text{C}$; $\nu = 230\text{Hz}$; Amostra 03 ;

$\tau = 0,25\text{s}$

4.7 MODELO PROPOSTO

Supondo, em primeira aproximação, que as estruturas em rolos sejam cilindros de comprimento L e raio R e que estes cilindros encontram-se num meio viscoso. Essas estruturas são formadas, quando há vibração e, elas se desfazem, quando a vibração cessa. Os rolos levam um certo tempo (tempo de relaxação) para se desfazer. Usando a suposição descrita acima, pode-se determinar o tempo de relaxação, τ , escrevendo para a energia cinética de rotação de um rolo cilíndrico como :

$$E_k = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad (4.7.1)$$

em que : I = momento de inércia do cilindro e

ω = velocidade angular do cilindro

Colondo essa energia em função da densidade do meio (ρ), do raio(R), do comprimento(L) e da frequência de rotação(f) fica :

$$E_k = \pi^2 \rho R^4 L f^2 \quad (4.7.2)$$

Caracterizando-se o meio com uma viscosidade η , há no cilindro uma força contrária ao seu movimento; uma força viscosa F . Usando para essa força a relação :

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{v^2}{R} \quad (4.7.3)$$

com : v = velocidade tangencial do rolo e A = superfície de atuação da força

pode-se escrever F como :

$$F = \eta 4 \pi^2 R L f \quad (4.7.4)$$

Usando as expressões para o trabalho dadas por :

$$W = R F$$

e

$$W = I \alpha$$

(4.7.5)

obtem-se :

$$\tau = 4 \pi^2 \eta R^2 L f$$

e,

(4.7.6)

$$4 \pi^2 \eta R^2 L f = - I \alpha$$

$$2 \pi \eta R^2 L \frac{d\zeta}{dt} = - \frac{1}{2} \pi \rho R^2 L \frac{d^2\zeta}{dt^2}$$

onde ζ é o ângulo de giro do rolo no meio considerado.

Simplificando termos iguais nos dois lados da igualdade e fazendo:

$$K = - 4 \frac{1}{R^2} \frac{\eta}{\rho}, \text{ obtém-se a equação :}$$

$$\frac{d^2\zeta}{dt^2} = - K \frac{d\zeta}{dt} \quad (4.7.7)$$

Supondo $\zeta = \zeta_0 \exp(-t/\tau)$, como solução da equação diferencial obtém-se para o tempo de relaxação a expressão :

$$\tau = \frac{\rho R^2}{4 \eta} \quad (4.7.8)$$

Para se ter uma noção da ordem de grandeza do tempo de relaxação τ , serão feitas algumas estimativas para os parâmetros da expressão (4.7.8). Admitimos que o raio do rolo é, aproximadamente, a metade do do lado da cubeta, ou seja, $R \approx 0,25$ cm. Essa estimativa tem, como base, a topologia proposta na secção 4.5 (fig.4.20). Para a densidade do cristal líquido será utilizado o valor de $\rho = 1,01$ g/cm³ (BA-90) e, para a viscosidade, será atribuído o valor de $\eta = 1$ poise.

Usando esses valores na expressão (4.7.8), obtemos $\tau_0 = 2 \times 10^{-2}$ s. Esse valor é uma ordem de grandeza menor do que aquela obti-

do na secção 4.6 ($\tau \cong 3 \times 10^{-1} \text{ s}$). Esse fato se deve à aproximação feita no cálculo de τ_0 , onde apenas um rolo é considerado. Nesta avaliação do tempo de relaxação, não introduzimos a interação entre os rolos, o que poderia introduzir uma viscosidade efetiva menor do que η , aumentando assim, τ_0 .

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Com base nos resultados obtidos, pode-se dizer que existe birrefringência induzida, por movimento de matéria, na fase isotrópica, de um cristal líquido liotrópico. Essa birrefringência induzida ocorre nas duas fases isotrópicas (I_1 e I_2), do diagrama de fases, das amostras utilizadas. O valor encontrado para ela, nas condições discutidas no capítulo IV, foi de $\delta n = (3,8 \pm 0,1) \times 10^{-5}$.

A existência de picos de intensidade, com frequências características em torno de $\nu = 280\text{Hz}$ e $\nu = 360\text{Hz}$, no interior das duas fases isotrópicas (I_1 e I_2), mostra, nesse aspecto, a semelhança dessas duas fases. Isso evidencia a inexistência de uma linha de transição de fases, entre as duas fases isotrópicas, do diagrama de fases apresentado. Esses picos de intensidade independem, em relação às amostras utilizadas, da concentração da amostra e da temperatura, no interior da fase isotrópica.

Com a determinação de T^* , a primeira em cristais líquidos liotrópicos, diferente de T_c , aproximadamente 2°C , verifica-se que, do ponto de vista dos parâmetros estáticos, liotrópicos e termotrópicos comportam-se da mesma maneira. Por outro lado, o tempo de relaxação e a viscosidade, características dos parâmetros dinâmicos, são bastante diferentes, nessas duas classes de cristais líquidos.

Como perspectiva desse trabalho, propomos a investigação da birrefringência induzida, variando a geometria do porta-amostras, para investigar melhor as prováveis ressonâncias, na superfície livre do cristal, que, provavelmente, favoreçam os movimentos superficiais, das partículas de grafite. Além de variar a geometria do

porta-amostras, propomos a realização de medidas, semelhantes às desse trabalho, utilizando amostras com concentrações bastante diferentes das apresentadas.

Propomos, como aplicação, a confecção de um detector sensível à vibrações, utilizando cristais líquidos liotrópicos. Essa seria uma das primeiras aplicações práticas, em dispositivos, com cristais líquidos, dessa natureza.

APÊNDICE I

Desenho técnico do cilindro de cobre usado no arranjo experimental.

OBS. DIMENSÕES EM MM

PLANTA BAIXA
ESC. 1:1

CORTE AB ESC. 1:1

VISTA FRONTAL ESC. 1:1

Escala: 1:1

papel técnico Romilec

APÊNDICE II

Fig.II.1 - Intensidade de luz transmitida em função da frequência de vibração; $T = 11,4^{\circ}\text{C}$; Amostra 02 ; $T_c = 13^{\circ}\text{C}$

Fig. II.2 - Intensidade de luz transmitida em função da frequência de vibração ; $T = 38,2^{\circ}\text{C}$; Amostra 02 ; $T_c = 36^{\circ}\text{C}$. Erro do tamanho do ponto.

Fig. II.3 - Intensidade de luz transmitida em função da frequência de vibração; $T = 11,2^{\circ}\text{C}$; Amostra 01; $T_c = 16,5^{\circ}\text{C}$. A intensidade é menor, em uma ordem de grandeza, que os outros gráficos Ixv.

Fig. II.4 - Intensidade de luz transmitida em função da frequência de vibração ; $T = 38,6^{\circ}\text{C}$; Amostra 01 ; $T_c = 33^{\circ}\text{C}$

Fig.II.5 - Intensidade de luz transmitida em função da frequência de vibração; $T = 40,9^{\circ}\text{C}$; Amostra 01 ; $T_c = 33,0^{\circ}\text{C}$

Fig.II.6 - Intensidade de luz transmitida em função da frequência de vibração; $T = 12,8^{\circ}\text{C}$; Amostra 03 ; $T_c = 21,5^{\circ}\text{C}$

Fig.II.7 - Intensidade de luz transmitida em função da frequência de vibração ; $T = 14,2^{\circ}\text{C}$; Amostra 03 ; $T_c = 21,5^{\circ}\text{C}$

Fig.II.8 - Intensidade de luz transmitida em função da frequência de vibração ; $T = 16,5^{\circ}\text{C}$; Amostra 03 ; $T_c = 21,5^{\circ}\text{C}$

Fig.II.9 - Intensidade de luz transmitida em função da frequência de vibração ; $T = 39,5^{\circ}\text{C}$; amostra 03 ; $T_c = 25,6^{\circ}\text{C}$

Fig.II.10 - Intensidade de luz transmitida em função da frequência de vibração ; $T = 42,6^{\circ}\text{C}$; Amostra 03 ; $T_c = 25,6^{\circ}\text{C}$

Fig.II.11 - Intensidade de luz transmitida em função da frequência de vibração ; $T = 45,0^{\circ}\text{C}$; Amostra 03 ; $T_c = 25,6^{\circ}\text{C}$

Fig.II.12 - Intensidade de luz transmitida em função do ângulo θ

$T = 42,0^{\circ}\text{C}$; Amostra 03 ; $\nu = 250\text{Hz}$

Fig. II.13 - Intensidade de luz transmitida em função do ângulo θ

$T = 43,2^{\circ}\text{C}$; Amostra 03 ; $\nu = 340\text{Hz}$

APÊNDICE III

Programas utilizados para calcular birrefringência, direção do eixo óptico e erros.


```

1 REM: CALCULO DA BIRREFRINGENCIA E DIRECAO DO EIXO OPTICO
2 CLS
3 PRINT:PRINT:PRINT"ESSE PROGRAMA E PARA CALCULAR BIRREFRINGENCIA DE UM CERTO MA
TERIAL"
4 PRINT:PRINT" UTILIZANDO UMA PLACA DE QUARTO COMPRIM. DE ONDA E UM ANALISADOR
"
5 PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT:PRINT" VERIFIQUE SE "
6 PRINT:PRINT:PRINT" A IMPRESSORA ESTA LIGADA ? ( DIGITE 1 - SIM 2- N
AO ) "
7 INPUT S
8 IF S=2 THEN PRINT:PRINT " * * * LIGUE A IMPRESSORA * * * " :GOTO 6
9 PRINT:PRINT
10 CLS
11 PRINT:PRINT:PRINT
12 PRINT" ESSE PROGRAMA CALCULA A DIFERENCA DE FASE (DELTA) "
13 PRINT:PRINT:PRINT" TEMPERATURA = ";
14 INPUT T
15 LPRINT " TEMPERATURA = ";T
16 LPRINT CHR$(10)
20 REM: X1=teta ,Y1=omega ,Z1=alfa ,FR=frequencia
30 REM: teta = angulo do analisador
40 REM: omega = angulo do compensador
50 REM: alfa = angulo de polarizacao
60 LPRINT" F.          TETA          OMEGA          ALFA          DELTA          BIRRE
FRINGENCIA"
70 PI=3.141592654#
80 PRINT:PRINT
90 PRINT:PRINT" valor de teta = ";
100 INPUT X1
110 PRINT:PRINT" valor de omega = ";
120 INPUT Y1
130 PRINT:PRINT"angulo de polarizacao = ";
140 INPUT Z1
150 PRINT:PRINT " valor da frequencia = ";
160 INPUT FR
170 REM: CONVERTENDO OS ANGULOS PARA Radianos
180 X=(X1*PI)/180
190 Y=(Y1*PI)/180
200 Z=(Z1*PI)/180
210 REM: RELACAO DOS ANGULOS TETA,OMEGA,ALFA E FI A SER USADA NAS CONTAS PARA DET
ERMINACAO DA BIRREFRINGENCIA
220 REM: FI e o angulo de giro do plano de polarizacao provocado pela amostra,(am
ostra levogira ou dextrogira)
230 REM: Como a amostra nao gira o plano de polarizacao, fazemos FI igual a zero.
240 amostra e somente birrefringente.
250 FI=0
260 E = Y-Z-FI
270 N = X-Z-FI
280 REM: Gama e a diferenca de fase introduzida pela placa de 1/4 do comp. de on
a
290 REM: G e igual a gama sobre dois
300 G = 3.993159893#
310 REM: CALCULO DA PARTE REAL
320 NR = (COS (G)^2) - (SIN (G)^2) + (2*SIN(G)^2)*TAN(E)*(COS(N)- SIN(N) + (2*TA
N(E)*SIN(N)*COS(N)))
330 REM :

```

```

34 REM:
35 REM:
36 REM:
37 REM:
38 REM:
39 REM:
40 DR = (1 - ((4*SIN(G)^2)*TAN(E)*COS(N))*(1-TAN(E)*COS(N)))
42 KR = NR/DR
44 CLS
45 PRINT "  PROPRIEDADES DE POLARIZACAO DA LUZ EMERGENTE "
46 PRINT
48 PRINT
60 K1 = (KR)^2
70 REM: CALCULO DA PARTE IMAGINARIA
80 NI = - 2*COS(G)*SIN(G)-2*SIN(G)*TAN(E)*COS(G)*(SIN(N)-COS(N))
90 DI = ( 1 - (4*SIN(G)^2*TAN(E)*COS(N))*(1-TAN(E)*COS(N)))
200 KI = NI/DI
210 K2 = (KI)^2
220 REM: K e igual ao modulo quadrado de ka(K)
240 K = K1 + K2
260 DT = (K + 1)^(1/2)
280 ANG = KI/DT
290 REM: DEL e o valor de delta com variacao de zero a dois pi
300 DEL = 2*(-ATN (ANG/SQR(ANG*ANG+1)) + 1.5708)
310 REM: BIR e o valor da birrefringencia calculada para os respectivos angulos
de entrada e respectiva frequencia
330 BIR = (DEL*(10^(-8))*6328)/(2*PI)
340 PRINT:PRINT" VALOR DA BIRREFRINGENCIA = ";BIR
342 REM: BETA e o angulo,em radianos,da direcao do eixo optico em relacao ao eix
o Z e GRAD e o mesmo angulo, so que, em graus.
343 BETA=ATN(-KR + (KR^2 + 1)^(1/2))
344 GRAD =(BETA*180)/PI
346 PRINT:PRINT" VALOR DE BETA = ";GRAD
348 LPRINT CHR$(27);"D";CHR$(8);CHR$(24);CHR$(38);CHR$(52);CHR$(65);CHR$(0)
370 LPRINT FR;CHR$(9);X;CHR$(9);Y;CHR$(9);Z;CHR$(9);DEL;CHR$(9);BIR
380 PRINT:PRINT" VOCE QUER CONTINUAR ?":PRINT " 1 - SIM          2 - NAO "
390 INPUT N
400 IF N = 1 THEN CLS : GOTO 43
410 IF N = 2 THEN END

```

```

10 REM:CALCULO DE ERRO NA BIRREFRINGENCIA
20 REM:RO:= DESVIO NA BIRREFRINGENCIA
30 REM : R = DESVIO DE DELTA EM RELACAO AO ANGULO TETA
40 REM: G = DESVIO DE DELTA EM RELACAO AO ANGULO ALFA
50 REM : F = DESVIO DE DELTA EM RELACAO AO ANGULO OMEGA
60 PI = 3.141592654#
65 REM : M = VALOR DAA BIRREFRINGENCIA DA PLACA DE QUARTO DE ONDA DIVIDIDO POR D
DIS(GAMA SOBRE DOIS)
70 M = 3.993159893#
80 PRINT:PRINT:PRINT" VALOR DE TETA =";
90 INPUT Z1
100 PRINT:PRINT:PRINT" VALOR DE OMEGA =";
110 INPUT X1
120 PRINT:PRINT:PRINT" VALOR DE ALFA = ";
130 INPUT Y1
140 X= (X1*PI)/180
150 Y = (Y1*PI)/180
160 Z = (Z1*PI)/180
170 L = COS(M)
180 H = SIN(M)
190 A = COS(Z-Y)
200 B = SIN(Z-Y)
210 C = TAN(X-Y)
220 E = COS(X-Y)
230 REM: CALCULO DAS DERIVADAS PARCIAIS DE DELTA EM RELACAO A KI E KR
240 I = (A-B+2*C*B*A)
250 N = (L*L)-(H*H)+(2*H*H*C)
260 L1 = 4*H*H*C*A
270 L2 = (1-C*A)
280 L3 = L1*L2
290 D = 1-L3
300 KR = (N*I)/D
310 M1 = (-2)*H*L
320 M2 = (1+C*(B-A))
330 KI = (M1*M2)/D
340 REM : D1 = DERIVADA PARCIAL DE DELTA EM RELACAO A KI
350 REM : D2 = DERIVADA PARCIAL DE DELTA EM RELACAO A KR
360 AL = ((KI^2) + (KR^2) +1)
370 PA = (KI^2)/AL
380 TA = (1-PA)
390 RA = TA^(-1/2)
400 FA = (AL^(-1/2) - (KI^2)*AL^(-3/2))
410 D1 = (-2)*RA*FA
420 D2 = 2*KI*KR*AL^(-3/2)*TA
430 REM : *****
440 REM : * CALCULO DE R *
450 REM : *****
460 REM : KT e KR = DERIVADAS PARCIAIS DE KI E KR EM RELACAO A TETA, RESPECTIVAMENTE.
470 NA = 4*H*H*C*A
480 NB = (1-(C*A))
490 NC = (1-(NA*NB))
500 NF = (2*L*H)
510 ND = (-NF*C*(A+B))
520 NE = (1+C*(B-A))
521 REM:
522 REM:
523 REM:
524 REM:

```

```

626 REM:
627 REM:
628 REM:
630 NG = (4*H*H*C*B)-(8*H*H*C*A*C*B)
640 TI = ((NC*ND)+(NF*NE*NG))
650 TR = (NC)^2
660 KT = (TI)/(TR)
670 NL = (-B-A-(2*C*B*B)+(2*C*A*A))
680 NH = NC*2*H*H*C*NL
690 NM = (L*L-H*H)+(2*H*H*C*(A-B+2*C*B*A))
700 NN = (-4)*H*H*C*A*C*B
710 NO = (1-(C*A*4*H*H*C*B))
720 TJ = (NH-(NM*(NN+NO)))
730 KR = (TJ)/(TR)
740 R = D1*KT + D2*KR
750 PRINT:PRINT:PRINT"VALOR DE R =";R
760 REM : *****
770 REM : * CALCULO DE F *
780 REM : *****
790 REM : KW e KY SAO AS DERIVADAS PARCIAIS DE KI e KY EM RELACAO A OMEGA, RESPE
CTIVAMENTE.
800 KM = (-4)*L*L*A*C
810 KN = (1-C*A)
820 KO = (1-KM*KN)
830 KP = (B-A)/(E*E)
840 KL = (-2)*L*H*(KP)
850 KX = (-8)*L*H*H*H*B*(1+C*(B-A))
860 KZ = (1-2*C*A)/(E*E)
870 WI = (KO*KL)-(KX*KZ)
880 KW = (WI)/(TR)
890 PP = (A-B+2*C*B*A)/(E*E)
900 PR = 2*H*H*PP
910 PN = (2*B*A)/(A*A)
920 PM = (A-B+PN)*C
930 WW = 4*H*H*B
940 WZ = (L*L-H*H)+(2*H*H*C*(A-B+2*C*B*A))
950 WM = WW*WZ
960 PK = (2*C*A)/(E*E)
970 WN = (1-PK)
980 WY = (NC*PR)+PM+(WM*WN)
990 KY = (WY)/(TR)
1000 F = (D1*KW) + (D2*KY)
1010 PRINT:PRINT:PRINT" VALOR DE F = ";F
1010 REM:*****
1020 REM:* CALCULO DE G *
1030 REM:*****
1040 REM : LE e LF SAO AS DERIVADAS PARCIAIS DE KI e KR EM RELACAO AO ANGULO ALF
A, RESPECTIVAMENTE.
1050 AI = (1-(4*H*H*C*A*(1-C*A)))
1060 AZ = C*(A+B)
1070 AY = (B-A)/(E*E)
1080 AJ = 2*H*L*(AY+AZ)
1090 AK = AI*AJ
1100 AB = (-2)*H*L*(1+(C*(B-A)))
1110 AT = (2*B*A)/(E*E)
1120 AD = A/(E*E)
1130 AE = C*B
1140 AF = (AD)-(AE)
1150 AG = AC*AF
1160 AH = AG*AB
1170 AM = (AK)-(AH)
1180 AN = (AI)^2
1181 REM:
1182 REM:
1183 REM:

```

```

1170 AM = (AK)-(AH)
1180 AN = (AI)^2
1181 REM:
1182 REM:
1183 REM:
1184 REM:
1185 REM:
1186 REM:
1187 REM:
1190 LE = (AM)/(AN)
1210 AT = (2*B*A)/(E*E)
1220 AR = 2*C*((B*B)-(A*A))
1230 AS = A+B+AR-AT
1240 AQ = 4*H*H*C*(AS)
1250 AU = AI*AQ
1260 AW = (4*H*H)/(E*E)
1270 BC = (A-B+(2*C*B*A))
1280 BD = AW*BC
1290 BE = 2*H*H*C*BC
1300 BG = ((L*L)-(H*H))+BE
1310 BH = ((2*C*A)-1)
1320 BJ = A/(E*E)
1330 BK = (BJ-(C*B))
1340 BL = (-4)*H*H*BK*BH
1350 BM = BL*BG
1360 BP = AU-BD-BM
1370 LF = (BP)/(AN)
1380 G = D1*LE +D2*LF
1390 PRINT:PRINT:PRINT" VALOR DE G =";G
1400 REM:*****
1410 REM:*          CALCULO DO ERRO NA BIRREFRINGENCIA          *
1420 REM:*****
1430 REM : RO = ERRO
1440 REM: S = VALOR DO DESVIO DOS ANGULOS : TETA, OMEGA E ALFA. OS DESVIOS SAO T
ODOS IGUAIS E COM O VALOR DE UM(1) GRAU.
1450 S = .017453293#
1460 REM: P1 = CONSTANTE MULTIPLICATIVA DA EXPRESSAO DE BIRREFRINGENCIA. P1 =( 6
328 A/2*PI*D)^2 , ONDE D E A ESPESSURA DA AMOSTRA.
1470 P1 = 1.0143158D-10
1480 T = S^2
1490 ER = T*P1*(F^2 + R^2 + G^2)
1500 RO =(ER)^(1/2)
1510 PRINT:PRINT:PRINT:PRINT" VALOR DO ERRO = ";RO

```

```

10 REM : PROGRAMA UTILIZADO
20 REM : PARA DETERMINAR O
30 REM : TEMPO DE RELAXACAO
40 REM : *****
50 REM *      PROGRAMA CONVERSOR      *
60 REM *                               *
70 REM *****
80 :
90 REM CONFIGURANDO
100 :
110 CLEAR : HINEM: 4 * 16 ^ 3 - 1: CLEAR : REM $3FFF
120 TEXT :DS$ = CHR$(4)
130 PRINT DS$;"LOAD ADDR$ / SYS"
140 V = 38152: REM $9508(ENDERECO ONDE ADC8 DEIXA VALOR LIDO NA CONVERS
    AO)
150 FLAGCH = 7 * 16 ^ 3 + 5 * 16 ^ 2: REM $9500(TABELA DE CANAIS ATIVOS
    )
170 FOR I = 0 TO 7
180 POKE FLAGCH + I,0: REM DESATIVA CONVERSÃO NOS CANAIS
190 NEXT I
200 CALL 9 * 16 ^ 3 + 3 * 16 ^ 2: REM $9300(ROTINA DE INICIALIZACAO)
205 POKE FLAGCH,1: REM LIGA CONV. NO CANAL 1
210 ADC8 = 9 * 16 ^ 3 + 4 * 16 ^ 2 + 16 + 7 + 3: REM $9410(FAZ CONV. IM
    EDIATO)
220 HOME : PRINT : PRINT "      MENU PRINCIPAL      ": PRINT : PRINT : HTAB 6
    : PRINT "1 - REALIZAR CONVERSÃO": PRINT : HTAB 6
230 PRINT "2 - CARREGAR DADOS DO DISCO": PRINT : HTAB 6: PRINT "3 - SAL
    VAR DADOS EM DISCO": PRINT : HTAB 6: PRINT "4 - VER GRAFICO EM TELA
    ": PRINT : HTAB 6: PRINT "5 - IMPRIMIR GRAFICO": PRINT : HTAB 10: PRINT
    "DIGITE O N° DO ITEM DESEJADO:";
240 OF = 0: GOSUB 270
250 ON A GOSUB 270,400,480,540,621: GOTO 220
260 :
270 REM REALIZAR CONVERSÃO E ARMAZENAR EM MEM.
280 :
290 TEXT : HOME
300 INPUT "      NUMERO DE PONTOS :":NP: IF NP > 2000 THEN PRINT " MAXIMO
    DE 2000 PONTOS !": GOTO 300
310 POKE 16385, INT (NP / 256)
320 POKE 16384,NP - 256 * PEEK (16385)
330 PRINT : PRINT " DIGITE QUALQUER TECLA P/ CONECAR:";: GET A$: HOME :
    PRINT "      REALIZANDO CONVERSÃO      ":
340 FOR X = 16386 TO 16385 + NP
350 CALL ADC8: VTAB 3: PRINT 16385 + NP - X" "
360 POKE X, PEEK (V): NEXT
370 PRINT : PRINT "      PONTOS COLETADOS !": PRINT "      DIGITE QUALQUER TECL
    A P/ MENU:";: GET A$
380 RETURN
390 :
400 REM CARREGA ARQUIVO DO DISCO
410 :

```

```

420 TEXT : HOME : PRINT " CARREGAR ARQUIVO DO DISCO ": PRINT : PRINT
    " DESEJA VER ARQUIVOS ?": PRINT " 1 - SIM": PRINT " 2
    - NAO ": OF = 2: GOSUB 720
430 IF A = 1 THEN PRINT : PRINT D$"CATALOG"
440 PRINT : INPUT "NOME DO ARQUIVO:";A$: PRINT : PRINT D$"BLOAD "A$:NP =
    256 * PEEK (16385) + PEEK (16384)
450 PRINT "ARQUIVO "A$ CARREGADO. POSSUI "NP" PONTOS.": PRINT " DIGIT
    E QUALQUER TECLA P/ MENU": GET A$
460 RETURN
470 :
480 REM SALVA DADOS EM DISCO
490 :
500 TEXT : HOME : PRINT " SALVAR DADOS DA MEMORIA EM DISCO": PRINT : PRINT
    "NA MEMORIA HA "NP" PONTOS.": PRINT : INPUT "NOME DO ARQUIVO? ";A$
503 IF NP < 500 THEN PRINT : PRINT D$"BSAVE "A$,A16384,L505"
505 IF NP > = 500 AND NP < = 1000 THEN PRINT : PRINT D$"BSAVE "A$,A
    16384,L1005"
507 IF NP > 1000 THEN PRINT : PRINT D$"BSAVE "A$,A16384,L2005"
510 PRINT " DADOS SALVOS. DIGITE QUALQUER TECLA P/ MENU": GET A$
520 RETURN
530 :
540 REM VLR GRAFICO NA TELA
550 :
560 TEXT : HOME : IF NP = 0 THEN PRINT "DESCULPE, MAS NAO HA DADOS NA
    MEMORIA !": PRINT : PRINT " DIGITE QUALQUER TECLA P/ MENU": GET
    A$: RETURN
570 PRINT " VER GRAFICO NA TELA ": PRINT
580 PRINT "O GRAFICO SERA PLOTADO DE CIMA P/ BAIXO"
581 PRINT "ATE PREENCHER A TELA; ENTAO SOARA UM": IM = 2
582 PRINT "'BEEP' INDICANDO UMA PAUSA; O GRAFICO"
583 PRINT "PROSSEGUIRA AO SE DIGITAR UMA TECLA."
584 PRINT "A TELA SE APAGARA E O GRAFICO CONTINUARADE ONDE PAROU. O 'BE
    EP' DUPLA INDICARA"
585 PRINT "QUE TODOS OS "NP" PONTOS FORAM PLOTADOS.": PRINT
590 PRINT " DIGITE QUALQUER TECLA P/ COMECAR": GET A$
600 GOSUB 780
610 RETURN
620 :
621 REM IMPRIME GRAFICO
622 :
623 TEXT : HOME : IF NP = 0 THEN PRINT "DESCULPE, MAS NAO HA DADOS NA
    MEMORIA !": PRINT : PRINT " DIGITE QUALQUER TECLA P/ MENU": GET
    A$: RETURN
624 PRINT " IMPRIMIR GRAFICO ": PRINT : IM = 1
625 PRINT " O GRAFICO SERA IMPRESSO EM MODO": PRINT "CONTINUO, SEM I
    NTERRUPCOES. EXISTEM": PRINT "DOIS TAMANHOS POSSIVEIS": PRINT
626 PRINT " 1 - GRANDE": PRINT : PRINT " 2 - PEQUENO": PRINT
    : PRINT " DIGITE O N° DESEJADO": OF = 2: GOSUB 720: TA = A
627 GOSUB 780
628 RETURN
710 :

```

```

710 :
720 REM LE TECLA
730 :
740 GET A$: IF VAL (A$) = 0 THEN PRINT CHR$ (7); CHR$ (7);: GOTO 740
750 IF VAL (A$) > 0 THEN PRINT CHR$ (7); CHR$ (7);: GOTO 740
760 A = VAL (A$): RETURN
770 :
780 REM FAZ GRAFICO C/ OU S/ IMPRESSAO
790 :
800 HGR : POKE 49234,1: HCOLOR= 3: HPLOT 0,0 TO 257,0
810 HPLOT 0,0 TO 0,191: HPLOT 257,0 TO 257,191
820 Y = 1: IF IM = 1 THEN PRINT D$"PR#1": IF TM = 1 THEN PRINT ""
830 FOR X = 16386 TO 16385 + NP
840 HPLOT PEEK (X) + 129 - 256 * ( PEEK (X) > 127),Y
850 Y = Y + 1: IF Y < 192 THEN 870
860 Y = 0
861 IF IM = 2 THEN PRINT CHR$ (7);: GET A$
863 IF IM = 1 THEN IF TM = 1 THEN PRINT "
865 IF IM = 1 THEN IF TM = 2 THEN PRINT "
868 HGR : POKE 49234,1: HPLOT 0,0 TO 0,191: HPLOT 257,0 TO 257,191
870 NEXT : HPLOT 0,191 TO 257,191
880 IF IM = 2 THEN PRINT CHR$ (7); CHR$ (7);: GET A$: POKE 49235,1: VT,
23
882 IF IM = 1 THEN IF TM = 1 THEN PRINT ": TEXT : PRINT D$"PR#0"
885 IF IM = 1 THEN IF TM = 2 THEN PRINT ": TEXT : PRINT D$"PR#0"
888 IF IM = 1 THEN PRINT " IMPRESSAO CONCLUIDA "
890 PRINT " DIGITE QUALQUER TECLA P/ MENU";: GET A$
900 RETURN

```


BIBLIOGRAFIA

- (JO-41) - Jones, R. Clark, J. O. S. A., 31, 488, (1941)
- (JO-42) - Jones, R. Clark, J. O. S. A., 31, 493, (1941)
- (GR-51) - Groot, S. R. de, "Thermodynamics of Irreversible Processes". North-Holland, (1951)
- (FR-58) - Frank, F. C., "On the theory of liquid Crystals", Faraday Soc. Disc., 25, 19, (1958)
- (MS-59) - Maier, W. and Saupe, A., Z. Naturforschg, Vol. 14a, p. 882, 1959 and Vol. 15a, 287, (1960)
- (GR-62) - Gray, G. M., "Molecular Structure and the properties of Liquid Crystals", Academic Press, London (1962)
- (OR-69) - Orsay Group on Liquid Crystals, Physical Review Letters, 22, 1361, (1969)
- (OR-69. I) - Orsay Group on Liquid Crystals, Journ. Chem. Phys., 51, 816 (1969)
- (WA-69) - Wahlstrom, Ernest E., "Cristalografia Óptica"-Ao livro Técnico S. A. & EDUSP (1969)
- (GE-71) - Genes, P. G. de, "Molecular Crystal and Liquid Crystals" Vol. 12, pp. 193-214, (1971)
- (MC-71) - Martinoty, P. and Candau, S., Physical Review Letters Vol. 27, N^o 17 (1971)
- (BO-75) - Born, Max and Wolf, Emil, "Principles of Optics", fifth edition, (1975)
- (GE-75) - Genes, P. G. de, "The Physics of Liquid Crystals" Clarenton Press - Oxford, (1975)
- (PR-75) - Priestley, E. B., Wojtowicz, Peter J., Shng, Ping, RCA Laboratories, Princeton, New Jersey, (1975)

- (CH-77) - Chandrasekhar, S., "Liquid Crystals" - Cambridge University Press, (1977)
- (YU-80) - Yu, L. J. and Saupe, Phys. Rev. Lett., 45, 1000, (1980)
- (FR-81) - Jenkins, Francis A. and White, Harvey E., "Fundamentals of Optics", forth edition, Mc Graw-Hill International Editions, (1981)
- (AN-82) - Cunha, Antônio Geraldo da, Dicionário Etimológico Nova Fronteira, 2^a ed., ed. Nova Fronteira, (1982)
- (HX-83) - Hendrikx, Y., Charvolin, J., Rawiso, M., Liebert, M., Holmes, M. C. L., J. Phys. Chem., 87, 3991, (1983)
- (SR-83) - Stewart, R. M. Robertson, Applied Optics, 14, Vol. 22 2213 (1983)
- (GA-83) - Galerne, Y., Marcerou, J. P., Phys. Rev. Lett. 51, 2109, (1983)
- (FI-85) - Neto, A. M. Figueiredo, Liebert and Galerne, Y., J. Phys. Chem., 89, 3737, (1985)
- (MA-86) - Oliveira, M. J. de and Neto, A. M. Figueiredo, Physical Review A, Vol. 34, N^o 4, (1986)
- (KN-86) - Knisely, W. N., Physical Review A, 34, 717, (1986)
- (AF-87) - Neto, A. M. Figueiredo, Galerne, Y., Levelut, A. M. in "Physics of complex and Supramolecular Fluids", ed. S. Sofran and N. Clark, 347, (1987)
- (FI-87) - Galerne, Y., Neto, A. M. Figueiredo and Liebert, L., J. Chem. Phys., 87, 131, (1987)
- (KR-87) - Kroin, T. and Neto, A. M. Figueiredo, Physical Review A, Vol. 36, N^o 6, (1987)
- (FI-88) - Neto, A. M. Figueiredo, Tese de Livre Docência, USP, (1988)
- (PE-88) - Pershan, P. S., "Structure of Liquid Crystal Phases", World Scientific, (1988)

(VL-88) - Lopes, M.C. Valente and Neto, A.M. Figueiredo, Physical

Review A, Vol. 38, N^o 2, (1988)

(CA-90) - Santos, C.P. Bastos dos and Neto, A.M. Figueiredo - submetido
a publicação

PI801918 - Patente registrada junto ao INPI