UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO EM
CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS
NEMÁTICOS UNIAXIAIS

Celso Luiz Sigoli Risi

Orientador: Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto

Tese de doutorado apresentada ao Instituto
de Física da Universidade de São Paulo para
a obtenção do título de Doutor em Ciências.

SÃO PAULO

2015

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO EM
CRISTAIS LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS
NEMÁTICOS UNIAXIAIS

Celso Luiz Sigoli Risi

Orientador: Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto

Tese de doutorado apresentada ao Instituto
de Física da Universidade de São Paulo para
a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto (IFUSP)

Prof. Dr. Márcio Varella (IFUSP)

Prof. Dr. Sérgio Carlos Zilio (IFSC-USP)

Prof. Dr. Leonardo de Bone (IFSC-USP)

Prof. Dr. Geraldo José da Silva (Unb)

SÃO PAULO

2015

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

Risi, Celso Luiz Sigoli

Espalhamento de luz dinâmico em cristais líquidos liotrópicos nemáticos uniaxiais. São Paulo, 2015.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento Física Experimental.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto

Área de Concentração: Fluídos Complexos.

Unitermos: 1. Fluídos complexos; 2. Cristais líquidos; 3. Nanopartículas; 4. Espalhamento de luz.

USP/IF/SBI-119/2015

Agradecimentos

Ao **Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto** pela orientação do estudo, paciência e oportunidade de realizar este trabalho.

Ao **Prof. Dr. Marcus Bastos Lacerda Santos** pela colaboração, confiança e orientação durante o período de meu doutoramento.

Aos meus pais, **Celene Sigoli Risi, Celso Luiz Risi** e irmão, **Renato Augusto Sigoli Risi**, pelo apoio e incentivo demonstrado ao longo dessa jornada.

À **Pamela Francine Rezende** por estar ao meu lado, dividindo as frustrações e alegrias durante essa longa jornada.

Ao **Dr. Erol Akpınar** pela colaboração nos estudos desenvolvidos.

Ao **MSc. Arnaldo de Oliveira Filho** pelas discussões sobre os estudos desenvolvidos.

Ao **Grupo de Fluido Complexos - GFcx** pelo apoio e amizade.

À **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)** e **INCT-FCx** pelo financiamento da pesquisa.

Sumário

1. Introdução	15
1.1. Os Cristais Líquidos	17
1.1.1. Cristais Líquidos Liotrópicos (CLL)	18
1.1.2. Mesofases Líquido Cristalinas	20
1.2. Ordem Nemática	23
1.3. As Mesofases Ferronemáticas	25
1.4. Espalhamento de Luz Dinâmico e os Cristais Líquidos	27
1.5. Objetivos	31
2. Fundamentação Teórica	32
2.1. Espalhamento de Luz em Cristais Líquidos	34
2.2. Seção de Choque em Nemáticos Uniaxiais: Regra de Seleção	40
2.3. Função de Autocorrelação	43
2.3.1. Regime Homódino	46
2.3.2. Regime Heteródino	48
2.3.3. Identificação do Regime: Homódino ou Heteródino	49
3. Procedimentos Experimentais	51
3.1. Espalhamento de Luz Dinâmico: Arranjo Experimental	52

3.2. Preparação das Amostras	57
3.2.1. Amostras-Padrão	57
3.2.2. Preparação das Misturas Liotrópicas	58
3.2.3. Preparação dos Ferronemáticos	60
3.3. Medidas Complementares	62
3.3.1. Determinação da Razão K_3/χ_a	62
3.3.2. Avaliação do Alinhamento Nemático.	63
4. Resultados e Discussões	66
4.1. DLS em Amostras-Padrão: Calibração	66
4.2. Cristais Líquidos Liotrópicos	69
4.2.1. Determinação de K_3/χ_a	69
4.2.2. Espalhamento de Luz Dinâmico	72
4.3. Ferronemáticos Liotrópicos	80
4.3.1. Transmitância: Avaliação do Alinhamento	80
4.3.2. Espalhamento de Luz Dinâmico em Ferronemáticos Liotrópicos	84
5. Conclusões	99
A. Obtenção da expressão para $\langle n_\alpha(\mathbf{q}) ^2 \rangle$	108
B. Seção de Choque de Nemáticos Uniaxiais	112
C. Formação de microagulhas	116
D. Trabalhos Publicados	118

Lista de Figuras

1.1. Molécula de SLEL	19
1.2. Moléculas anfífilas em fase lamelar	19
1.3. Classificação simplificada das fases da matéria e das mesofases em cristais líquidos	21
1.4. Representação da mesofase uniaxiais	23
1.5. Representação da mesofase uniaxiais 2	23
1.6. (a) representação de uma partícula surfactada, normalmente suspensa em solventes apolares. (b) partícula com dupla surfactação, para dispersões em solventes polares. (c) partícula iônica, como a maguemita ou compostos contendo cobalto, zinco ou cobre.	26
1.7. Geometria de espalhamento de luz.	28
2.1. Distorções elásticas em um meio nemático	34
2.2. Representação gráfica da deformação de <i>splay</i>	35
2.3. Representação gráfica da deformação de <i>twist</i>	36
2.4. Representação gráfica da deformação de <i>bend</i>	36
2.5. Representação gráfica das viscosidades de Miesowicz	39
2.6. Regra de seleção: exemplos	41
2.7. Decaimento exponencial de G_1	44
2.8. Construção da curva de autocorrelação	46

Lista de Figuras

3.1. Esquema experimental do arranjo óptico de DLS.	53
3.2. Perfil do feixe	55
3.3. Anéis de difração do filtro espacial.	56
3.4. Transmitância óptica	63
3.5. Representação gráfica do diretor nemático na base ortonormal adotada nos experimentos de transmitância óptica	64
4.1. Flutuações típicas das intensidades de luz espalhada por soluções aquosas de nanoesferas de poliestireno.	67
4.2. Espectros de autocorrelação de fótons das amostras padrão.	68
4.3. Textura típica da deformação <i>bend</i> , induzida por campo magnético externo.	69
4.4. Periodicidade das distorções <i>bend</i> em função com campo magnético externo.	70
4.5. K_3/χ_a versus ϕ	71
4.6. Autocorrelações da mistura Nd3	73
4.7. Autocorrelações das misturas quaternárias	75
4.8. Taxas de relaxação das misturas quaternárias	76
4.9. Viscosidades η_{splay} e η_{twist} das misturas liotrópicas mais concentradas.	77
4.10. Avaliação do alinhamento: Transmitância de Nd3(3e12)	81
4.11. Texturas homeotrópicas das amostras alinhadas por campo magnético.	82
4.12. Avaliação do alinhamento: Transmitância de Nc3	83
4.13. Resultados de DLS em Nd3: sinal despolarizado.	85
4.14. Resultados de DLS em Nd3: sinal polarizado.	85
4.15. Resultados de DLS em amostra Nd3F12: sinais polarizado e despolarizado.	86
4.16. Resultados de DLS em amostra Nd3F12: dependência angular.)	86
4.17. Resultados de DLS em amostra Nd3F712: autocorrelações.	87
4.18. Resultados de DLS em amostra Nd3F712: dependência angular.	88
4.19. Micrografias da amostra Nd3F13—: morfologia das agulhas.	89
4.20. Resultados de DLS em amostra Nd3F13—: sinal despolarizado.	90
4.21. Resultados de DLS em amostra Nd3F13+: sinal despolarizado.	91

Lista de Figuras

4.22. Resultados de DLS em amostra Nd3F13-: sinal polarizado.	91
4.23. Razão D_{splay}/D_{twist} em função da concentração de partículas magnéticas. .	92
4.24. Função de autocorrelação de Nc3: sinal despolarizado (<i>bend</i>).	94
4.25. Função de autocorrelação de Nc3: sinal despolarizado (<i>splay,twist</i>).	95
4.26. Função de autocorrelação Nc3F12: sinal despolarizado (<i>bend</i>).	96
4.27. Função de autocorrelação Nc3F12: sinal despolarizado (<i>splay,twist</i>).	96
4.28. Função de autocorrelação Nc3F712: sinal despolarizado (<i>bend</i>).	97
 B.1. Representação do processo de espalhamento de luz	 113
C.1. Padrão de difração em amostra Nd3F13—.	117

Lista de Tabelas

2.1. Regra de seleção dos modos hidrodinâmicos em função da polarização do arranjo experimental de DLS, para três tipos de alinhamentos do campo nemático; Homeotrópico, Planar $n_0 \parallel q$ e Planar $n_0 \perp q$	42
3.1. Tabela de composição das misturas liotrópicas.	60
4.1. Valores das constantes de difusão dos modos hidrodinâmicos das misturas liotrópicas na fase nemática discótica.	77
4.2. Valores das viscosidades, γ_1 e η_{splay} , e do efeito de <i>backflow</i> , $ \Delta\eta $, das misturas liotrópicas na fase nemática discótica. Os cálculos foram realizados considerando a aproximação de uma constante elástica ($K = 2 \times 10^{-11} N$) [64].	78
4.3. Tabela de difusividade de ferronemáticos	93
4.4. Tabela de difusividade dos ferronemáticos	98

Resumo

Neste trabalho, construímos um arranjo óptico para realizar medidas de espalhamento de luz dinâmico (*Dynamic Light Scattering* - *DLS*). Após o processo de montagem, o experimento foi calibrado por meio de soluções padrão de nanoesferas de poliestireno dispersas em água deionizada. Após a calibração, investigamos sistemas mais complexos como cristais líquidos nemáticos uniaxiais, bem como misturas ferronemáticas.

A primeira etapa dos estudos teve como objetivo investigar o comportamento das difusividades dos modos hidrodinâmicos *splay* e *twist*, em função da concentração iônica das misturas. As amostras preparadas se diferenciavam apenas pela quantidades de sal em suas composições. Observamos um aumento em D_{splay} e diminuição de D_{twist} com o aumento na concentração de sal. Esses efeitos são multifatoriais e podem estar relacionados à blindagem eletrostática intermicelar, favorecendo a aproximação entre micelas vizinhas. O efeito de *backflow* também é um fenômeno relevante que minimiza os efeitos dissipativos e está associado as distorções de *splay*.

Por fim, foram realizadas medidas de DLS em misturas ferronemáticas liotrópicas uniaxiais, com o objetivo de investigar o comportamento das difusividades dos modos hidrodinâmicos em função da concentração de nanopartículas magnéticas (ferrofluido FF). O alinhamento do diretor é bastante favorecido com a presença das nanopartículas, como previsto na literatura [32]. Além disso, em baixas concentrações ($< 10^{13}$ grãos/mL) as nanopartículas não interferem nos espectros de autocorrelação, sendo possível observar as flutuações orientacionais do diretor nemático. Dessa forma, a incorporação de grãos

Lista de Tabelas

magnéticos auxiliou nas medidas de DLS, principalmente no que diz respeito à seleção dos modos hidrodinâmicos. Os resultados mostraram que, em fase N_C , as difusividades D_{splay} e D_{bend} diminuíram com o aumento da concentração de FF. Por outro lado, a difusividade D_{twist} praticamente não foi afetada com a incorporação de FF. No entanto, na fase N_D , foi possível observar quedas nos valores de D_{splay} e D_{twist} , comparando com a mistura sem FF (Nd3).

Abstract

In the present dissertation we made a Dynamic Light Scattering (DLS) experimental setup as well as their calibration. We use standard aqueous solution with polystyrene nanospheres, with 20 nm and 200 nm of mean diameter, for system calibration. After this process we investigated more complex systems as uniaxial lyotropic liquid crystals mixtures and ferronematic samples. Firstly, we investigate the behaviour of hydrodynamic modes as a function of ionic concentration. The experiments showed that D_{splay} increases and D_{twist} decreases when ionic concentration increases. There are many factors around this behaviour, one of them is the electrostatic shielding forming between nearby micelles that may favours the approximation between them. The backflow effect also is a relevante phenomenon that minimize the viscous dissipation process of splay distortion. This effect tends to increase with ionic concentration.

We also investigated the hydrodynamic behaviour of uniaxial lyotropic mixtures doped with magnetic nanoparticles (ferrofluid - FF). They were characterized by DLS measurements to investigate the role of doping concentration on splay, twist, and bend distortions. According to our results the nanoparticles favours the director alignment by magnetic field as we can found in the literature [32]. Thus, the DLS measurements had been favored by addition of magnetic grains, particularly with regard to the selection role of hydrodynamic modes. Moreover, we have seen that the director relaxation process is not abruptly affected with incorporation of nanoparticles, at low quantities ($< 10^{13}$ grãos/ml). In N_C phase, D_{splay} and D_{bend} tends to decrease when the FF concentrations increases. However the

Lista de Tabelas

behavior of D_{twist} is not completely clear. In N_D phase, the addition of nanoparticles further decreases D_{splay} and D_{twist} , comparing with the free nanoparticles sample (Nd3).

1

Introdução

A onda eletromagnética é um poderoso instrumento que nos permite caracterizar a estrutura da matéria em diversos níveis de energia. Informações sobre microestruturas na escala atômica, por exemplo, podem ser determinadas por meio da difração de raios x [1]. A interação luz-matéria nos permite conhecer as estruturas de moléculas complexas, como as proteínas [2]. Exemplos disso são as técnicas de espectroscopia Raman, Infravermelho e Ultravioleta, utilizadas em diferentes áreas da ciência [3]. A Cromatografia Líquida de Alta Precisão (*High Precision Liquid Chromatography*) é um exemplo de técnica que se beneficia de medidas ópticas. Além disso, através da interação radiação-matéria é possível determinar a concentração de soluções ou até mesmo sua composição química. Análises de transmitância óptica, por exemplo, se baseiam na lei de Lambert-Beer [4, 5, 6, 7] para caracterizar moléculas que absorvem a luz na faixa entre o ultravioleta e o infravermelho

1. Introdução

do espectro eletromagnético. Em poucas palavras, a lei empírica de Lambert-Beer, mostra que a absorção de luz pelo meio material é diretamente proporcional ao caminho óptico e que intensidade de luz transmitida através de uma solução decai exponencialmente com a concentração do soluto (responsável pela absorção). Utiliza-se esse tipo de medida para determinar, por exemplo, a concentração de dióxido de nitrogênio [8] na atmosfera. O espalhamento de luz, na faixa do espectro visível, é outra técnica largamente utilizada para caracterizar substâncias simples ou complexas. A presente tese versará sobre essa última, aplicada às análises dos modos hidrodinâmicos em cristais líquidos liotrópicos (CLL) e ferronemáticos.

As propriedades de cristais líquidos (CL), em geral, e cristais líquidos ferronemáticos são objetos de interesse às indústrias eletrônica, aeroespacial, etc, antes mesmo da década de 1970 [9]. De modo geral, os CL chamam a atenção pelas suas surpreendentes propriedades ópticas. Em meados da década de 1920, não havia uma real perspectiva de aplicação para esse novo estado da matéria. Porém, o desenvolvimento teórico (teoria elástica de meios contínuos) permitiu grandes avanços industriais, tais como a fabricação de telas de cristais líquidos (*Liquid Crystal Display* - LCD). Hoje, as telas de LCDs substituem as robustas telas de tubo de raios catódicos, levando vantagem nos quesitos consumo de energia, qualidade de imagem e dimensões dos dispositivos. Nesse contexto, pode-se dizer que a aplicação mais relevante está relacionada aos dispositivos visuais, tais como televisores, câmeras fotográficas, filmadoras, painéis interativos, celulares, entre outros. Devido a esse crescente mercado, o investimento em pesquisa e comércio desses dispositivos passou de alguns milhões de dólares, em 1980, a impressionantes trinta bilhões de dólares nos dias de hoje [10]. O princípio de funcionamento desses dispositivos está intimamente relacionado à transição de Fréedericks [11], mais especificamente às distorções nemáticas do tipo *twist*. Por esse motivo, esses dispositivos também são chamados de *twisted nematic display*. Um interessante trabalho realizado por F. M. Leslie [12], publicado em 1970, relata a formação de texturas em cristais líquidos, relacionadas à deformação de *twist*, induzidas por campos

1. Introdução

magnéticos externos. No ano seguinte, Helfrich e Schadt depositaram uma patente que descreve o primeiro dispositivo LCD baseado nessa deformação, só que induzida por campo elétrico [13]. Falaremos mais sobre as distorções nemáticas em cristais líquidos no capítulo 2. As aplicações mencionadas estão voltadas principalmente à classe de CL conhecida como termotrópicos (CLT) que, de modo geral, transitam de fase em função da temperatura. No entanto, existe uma segunda classe de cristais líquidos denominada liotrópicos que, assim como os termotrópicos, são de grande interesse industrial. Os cristais líquidos liotrópicos (CLL) também exibem notáveis propriedades ópticas (birrefringência), assim como os CLT, e são largamente empregados em indústrias de cosméticos e farmacêuticas, na fabricação de diversos produtos de uso corriqueiro, tais como *shampoos*, cremes, sabonetes líquidos, entre outros [14, 15].

1.1. Os Cristais Líquidos

O estudo sobre cristais líquidos (CL) se iniciou há mais de um século com os experimentos do botânico alemão Friedrich Reinitzer, com a colaboração dos Professores Dr. Weiss, Dr. F.W. Gintl e Dr. O. Lehmann [16]. Reinitzer realizou exames físico-químicos em acetato de colesterol ($C_{27}H_{45} \cdot C_2H_3O_2$) e benzoato de colesterila de cenoura ($C_{27}H_{45} \cdot C_7H_5O_2$) e observou uma drástica alteração na coloração das substâncias quando resfriadas à temperatura próxima à sua solidificação. Concluiu que essas substâncias não transitavam de fase como os compostos "comuns". O benzoato de colesterila, por exemplo, exibia dois pontos de fusão, um em 145,5 °C, em que a substância passava da fase sólida para líquida de aparência turva, e outro ponto em 178,5°C, na qual a substância se tornava límpida repentinamente. Materiais que exibem essa peculiar propriedade são chamados hoje de mesogênicos e suas fases intermediárias são denominadas mesofases. As mesofases apresentam fluidez assim como os líquidos isotrópicos, e propriedades similares aos sólidos cristalinos, tal como a birrefringência óptica. Por esse motivo foram chamados

1. Introdução

de cristais líquidos. Na literatura atual, os cristais líquidos estão divididos em duas classes principais: os termotrópicos e os liotrópicos [17, 18, 19]. Os termotrópicos são constituídos por moléculas que exibem anisotropia de forma, podendo apresentar formato de bastão, disco ou arco (banana) [17]. As mesofases são definidas conforme a ordem posicional e orientacional das moléculas, e as transições de fases são promovidas por variações térmicas. No caso dos liotrópicos, as transições de fase ocorrem tanto por variações na temperatura quanto por variações na composição da mistura liotrópica. A próxima seção apresenta detalhes sobre esta classe de cristais líquidos, objeto de estudo desta tese.

1.1.1. Cristais Líquidos Liotrópicos (CLL)

Misturas liotrópicas são sistemas compostos por dois ou mais componentes, solutos mais solvente (polar ou apolar). O solvente mais utilizado nas preparações das misturas liotrópicas é a água (H_2O ou D_2O). No caso dos solutos, ao menos um deles deve ser um surfactante, os demais podem ser sais, álcoois ou cossurfactantes. Os surfactantes são moléculas anfífilas formadas por uma "cauda" apolar e uma "cabeça" polar. A Figura 1.1 mostra um exemplo de molécula anfífila. As caudas apolares são formadas por uma ou mais cadeias de hidrocarbonetos alifáticas, ramificadas ou não. Em geral, a cabeça polar apresenta uma região com dipolo elétrico. O lauril éter sulfato de sódio - *SLES* ($C_{11+n}H_{23+4n}NaO_{4+n}S$), por exemplo, possui uma extensa cauda alifática, representado pela cauda preta, e uma região polar, representada pela esfera em vermelho na Figura 1.1. O *SLES* é o tensoativo mais utilizado pelas indústrias de cosméticos e farmacêuticas.

Acima da concentração micelar crítica (CMC), essas moléculas em solução se agrupam formando superestruturas elementares [20]. No caso mais simples, as moléculas anfífilas em solução aquosa se organizam de modo que as cabeças polares, portanto as regiões hidrofílicas, fiquem expostas ao solvente e as caudas apolares (regiões hidrofóbicas) se voltem à região central das micelas. Além disso, no caso do *SLES* em solução aquosa, o íon Na^+ se dissocia do O^- conferindo uma carga negativa à cabeça polar. Os contra íons dis-

1. Introdução

Figura 1.1.: Estrutura química da molécula de SLES (a) e representação simplificada da molécula anfifílica (b).

Figura 1.2.: A figura mostra um corte da estrutura formada por moléculas anfifílicas organizadas em fase lamelar.

sociados adquirem maior mobilidade na solução, porém em média, a superfície das micelas são neutras. A Figura 1.2 mostra um **corte** da estrutura tipo lamela. Diferentemente dos cristais líquidos termotrópicos, a unidade básica de repetição em liotrópicos não é uma única molécula, como nos CLT, mas sim micelas ou super estruturas moleculares [18]. A semelhança entre essas estruturas possibilita investigar suas propriedades físicas e compreender um pouco mais sobre seu comportamento, aproximando nossa pesquisa às das áreas biológicas.

A geometria das superestruturas pode variar conforme a temperatura, a pressão e a concentração relativa dos componentes das misturas. O tipo de solvente (polar, apolar) e as dimensões das moléculas anfifílicas também alteram as mesofases. Os liotrópicos

1. Introdução

podem ser classificados em três grandes grupos [18]: (1) Sistemas micelares nos quais a unidade básica tem o formato ortorrômbico de baixa anisotropia. (2) Sistemas micelares com geometria cilíndrica, esférica ou discótica. (3) Sistemas nos quais as moléculas anfílicas se organizam formando uma estrutura bicontínua tridimensional extensa ($> 10^3$ nm). Dentro dessas variações existe a possibilidade de obter duas estruturas: direta ou reversa [18]. As estruturas diretas são obtidas utilizando solventes polares, já as estruturas reversas utilizam solventes apolares. Neste último caso, as cadeias alifáticas ficam voltadas para fora da superestrutura, ao contrário do esquema mostrado na Figura 1.2.

1.1.2. Mesofases Líquido Cristalinas

As mesofases são determinadas com base na organização das estruturas fundamentais que compõem o material e podem ser classificadas como [17], por exemplo, nemática, colestérica, esmética, etc. A Figura 1.3 mostra a classificação simplificada das diferentes mesofases em cristais líquidos e identifica as mesofases uniaxiais investigadas neste trabalho. A mesofase nemática apresenta o ordenamento mais simples e pode ser subdividida em três outras classes: duas uniaxiais (calamítica e discótica) e uma biaxial [21]. Na fase nemática, as micelas apresentam ordem orientacional de longo alcance. Assim, nas fases uniaxiais define-se um eixo diretor nemático que retrata a orientação preferencial do eixo óptico. A ordem posicional de longo alcance não é observada nessa mesofase. Os pesquisadores K.D. Lawson e T.J. Flautt [22] foram os primeiros a retratarem a mesofase nemática em misturas liotrópicas. Até então, essa característica era observada somente em cristais líquidos termotrópicos [23]. A denominação *nemático liotrópico* [24] surgiu devido à semelhança, principalmente, entre as texturas dos cristais líquidos termotrópicos e liotrópicos¹. A nomenclatura "nemática calamítica" (N_C) e "discótica" (N_D) surgiu em 1981, com o trabalho de Hendrikx e Charvolin [25]. Antes disso, as mesofases uniaxiais eram identificadas como Tipo 1 (calamítica) e Tipo 2 (discótica) [27]. A classificação está

¹As texturas dos cristais líquidos foram caracterizadas por meio da técnica de microscopia óptica de luz polarizada.

1. Introdução

relacionada ao sinal da anisotropia de susceptibilidade diamagnética (χ_a) da fase [24]: na mesofase Tipo 1 o sinal de χ_a é positivo, enquanto que na mesofase Tipo 2, $\chi_a < 0$. Posteriormente, F. Fujiwara et al. [26], usando a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN), propuseram o modelo de cilindro para as micelas na mesofase Tipo 1, e o modelo de disco às micelas na mesofase Tipo 2.

Em busca de uma melhor compreensão sobre as geometria das micelas, Hendrikx e Charvolin [25] realizaram experimentos de difração de raio X em amostras liotrópicas nas mesofases uniaxiais (calamítica e discótica). Baseando-se nos resultados, foi proposto um modelo cujas micelas apresentam uma geometria elipsoidal prolata quando na mesofase calamítica e uma geometria elipsoidal oblata quando na mesofase discótica. Os efeitos dinâmicos, tais como as flutuações orientacionais e as rotações das micelas, não foram considerados, o que permitiu alterações no modelo. Em 1980, os pesquisadores L. J. Yu e A. Saupe [60] publicaram resultados sobre a descoberta de uma nova mesofase situada entre as mesofases calamítica e discótica, denominada mesofase nemática biaxial. Na ocasião, os pesquisadores utilizaram a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) para investigar

Figura 1.3.: Classificação simplificada das fases da matéria e das mesofases em cristais líquidos.

1. Introdução

as transições de fase das misturas liotrópicas ternárias, compostas por laurato de potássio, 1-decanol e água. Em 1985, A.M. Figueredo Neto et al. propuseram, então, o modelo de micelas intrinsecamente biaxiais para as três fases nemáticas [28]. Nesse modelo, as micelas possuem uma simetria ortorrômbica, com três eixos de simetria, ortogonais. O modelo *IBM* (*Intrinsically Biaxial Micelles*) permite encontrar as três fases nemáticas, relacionadas às flutuações de orientação ao longo dos eixos ortogonais. A Figura 1.4 ilustra a geometria das micelas proposta no modelo de *IBM*. Na Figura 1.4 (a), vê-se a mesofase calamítica, com os eixos maiores das micelas orientados, em média, paralelamente ao campo magnético externo, devido à susceptibilidade diamagnética positiva. A orientação preferencial define o eixo diretor $\mathbf{n}_0$, paralelo ao campo magnético $\mathbf{H}$. Na Figura 1.4 (b) está representada a morfologia da mesofase discótica, na qual os eixos maiores das micelas se orientam, em média, de modo perpendicular ao campo magnético, uma vez que, essa fase exibe anisotropia de susceptibilidade diamagnética (χ_a) negativa [18]. É interessante observar que, no caso da mesofase N_D , existe uma coleção de configurações possíveis que respeitam $\mathbf{n} \perp \mathbf{H}$. Essa degenerescência de configurações merece uma atenção especial ao escolher a orientação do diretor, bem como na arquitetura do processo de alinhamento das amostra utilizando campo magnético. Devido à essa degenerescência, quando pretende-se um alinhamento homeotrópico em fase N_D é preciso rotacionar a amostra afim de quebrar a degenerescência. As medidas de DLS são sensíveis ao grau de alinhamento do campo nemático, como iremos discutir ao longo do texto.

Figura 1.4.: Representação da mesofase nemática de micelas com simetria ortorrômbica. (a) mesofase calamítica ($\chi_a > 0$). (b) mesofase discótica ($\chi_a < 0$).

1.2. Ordem Nemática

A Figura 1.5 traz uma fase nemática calamítica, cuja orientação média de suas unidades básicas é definida pelo diretor $\mathbf{n}_0$ (vetor unitário). Em nemáticos, não há ordem posicional de longo alcance porém, há ordem orientacional, representada pelo diretor nemático $\mathbf{n}_0$ [17]. A ordem nemática é estabelecida na medida em que as moléculas tendem a se acomodar paralelamente umas às outras, guiadas por efeito estérico entre nematogenos anisotrópicos. Tais características microscópicas refletem sobre propriedades macroscópicas como, por exemplo, a birrefringência ou também anisotropia na viscosidade. O índice de refração de um objeto com essas características é anisotrópico, e seu valor varia conforme a direção de propagação da luz no meio. Por exemplo, o índice de refração do meio é maior quando a polarização da luz incidente é paralela ao eixo diretor, também denominado eixo "fácil". Na prática, $\mathbf{n}_0$ representa o eixo óptico do meio, e nesse cenário, não se faz distinção ao sentido do eixo diretor, e o sistema é invariante sobre a transformação

Figura 1.5.: Representação da mesofase nemática calamítica, N_C , cujo eixo diretor $\mathbf{n}_0 \parallel \hat{z}$. O vetor unitário $\mathbf{u}$ define a direção do eixo de simetria de um mesógeno. O desvio angular é identificado por θ , ângulo definido entre $\mathbf{n}_0 \parallel \hat{z}$ e $\mathbf{u}$.

1. Introdução

$\mathbf{n}_0 = -\mathbf{n}_0$, bem como variações azimutais. Segundo tais propriedades de simetria, o parâmetro de ordem das mesofases uniaxiais é satisfatoriamente descrito pela média térmica do polinômio de Legendre de segunda ordem $P_2(\cos\theta)$ [17].

$$Q = \langle P_2(\cos\theta) \rangle = \left\langle \frac{3}{2}\cos^2\theta - \frac{1}{2} \right\rangle, \quad (1.1)$$

na qual θ é o ângulo polar entre o vetor unitário molecular ($\mathbf{u}$) e o eixo diretor $\mathbf{n}_0$ (ver Figura 1.5). Em cristais líquidos uniaxiais, o parâmetro de ordem pode ser representado pela permissividade elétrica ϵ , uma grandeza tensorial como mostra a equação no anexo B.9. No entanto, para nossas interpretações de resultados é suficiente considerarmos, por simplicidade, o parâmetro de ordem escalar. Faremos uso dos conceitos aqui discutidos nas análises dos resultados obtidos, quando se discutiremos sobre o grau de alinhamento das fases uniaxiais.

1.3. As Mesofases Ferronemáticas

Antes de falarmos sobre mesofases ferronemáticas é conveniente dissertar sobre Ferrofluidos (FF) [29]. Trata-se de suspensão coloidal de nanopartículas magnéticas, com diâmetro hidrodinâmico na ordem de dezenas de nanômetros. Tais partículas podem ser dispersas em solventes polares como, por exemplo, a água ou apolares, como óleos e solventes orgânicos. Os coloides magnéticos são, geralmente, compostos óxidos, como a magnetita, Fe_3O_4 ; maguemita, $\gamma - Fe_2O_3$ e compostos contendo cobalto, zinco, cobre, etc. A estabilidade dessas suspensões é de grande interesse científico. A estabilidade das suspensões coloidais é fruto do balanço entre interações atrativas do tipo dipolo-dipolo e van der Waals, e os efeitos estéricos e eletrostáticos repulsivos [30]. Esse balanço pode ser feito utilizando surfactantes, tais como o ácido oleico ou outros tenso ativos, durante a síntese do material. Desse modo, as moléculas anfifílicas recobrem os grãos, formando coloides surfactados (ver Figura 1.6). A Figura 1.6 (a) representa um coloide com uma simples camada de surfactação. Nessa configuração, as nanopartículas são dispersas em solventes apolares. Por outro lado, a Figura 1.6 (b) mostra um coloide com dupla camada de surfactação. Esses coloides são suspensos em solventes polares. Outra forma de estabilizar essas suspensões e evitar aglomerações é revestir a superfície da partícula com cargas elétricas. A Figura 1.6 (c) mostra um coloide iônico, com cargas elétricas positivas em sua superfície. A estabilidade dessas suspensões é garantida pelas interações repulsivas - eletrostáticas - entre partículas vizinhas.

As interações entre grãos magnéticos e o meio carreador (mesofase nemática) foram descritas por F. Brochard e P. G. de Gennes, em 1970 [31]. Nesse trabalho, os autores discutiram os efeitos dos grãos magnéticos sobre o alinhamento do campo nemático. Segundo os autores, o processo de alinhamento de $\mathbf{n}_0$, utilizando campo magnético externo, é favorecido com a incorporação de grãos e apontam que esse efeito é devido a acoplamento mecânico entre os grãos e o diretor. Segundo o estudo, os grãos magnéticos anisométricos tendem a se acomodar com o seu eixo maior paralelo ao campo externo,

Figura 1.6.: (a) representação de uma partícula surfactada, normalmente suspensa em solventes apolares. (b) partícula com dupla surfactação, para dispersões em solventes polares. (c) partícula iônica, como a maguemita ou compostos contendo cobalto, zinco ou cobre.

induzindo o alinhamento do campo diretor próximo ao grão. Na fase discótica, por exemplo, o eixo diretor tende a se alinhar perpendicularmente ao eixo de magnetização do grão. Na fase calamítica, o eixo de magnetização do grão se orienta paralelamente ao diretor. No entanto, esse trabalho considera apenas dispersões em mesofases termotrópicas.

O primeiro trabalho relacionado aos efeitos das nanopartículas magnéticas sobre as mesofases liotrópicas foi publicado por Liebert e Martinet, em 1979 [32]. Nesse trabalho, foram investigadas fases ternária semelhantes às nossas, e verificou-se grandes avanços no processo de alinhamento do meio nemático, assim como previsto por Brochard e de Gennes [31]. De modo geral, as nanopartículas auxiliam no alinhamento do campo nemático, mesmo sob campo magnético de baixa intensidade, ≈ 20 Gauss. Esse efeito pode auxiliar as medidas de DLS, principalmente no que diz respeito à seleção efetiva dos modos hidrodinâmicos. No entanto, elevadas concentrações de partículas podem prejudicar as análises de DLS devido à formação de aglomerados durante o processo de alinhamento.

1.4. Espalhamento de Luz Dinâmico e os Cristais

Líquidos

As primeiras pesquisas sobre espalhamento de luz em cristais líquidos foram realizadas no final da década de quarenta, século XX, no período pós-guerra, com o trabalho de P. Chatelain [33]. Nesse trabalho, Chatelain investigou a intensidade de luz espalhada por uma mesofase nemática, em função do ângulo de espalhamento. O resultado mais interessante desse estudo foi a observação de sinais de espalhamento em geometria despolarizada¹ em baixos ângulos. Antes desse trabalho, acreditava-se que o espalhamento de luz em cristais líquidos ocorria devido à existência de pequenas regiões cristalinas suspensas em uma fase líquida. As dimensões desses cristalitos seriam da ordem de grandeza do comprimento de onda da luz incidente. No entanto, os resultados obtidos por Chatelain foram explicados vinte anos mais tarde por Pierre G. de Gennes [34], ganhador do prêmio Nobel de Física de 1991. Segundo de Gennes, o espalhamento de luz em CL é fruto de pequenas oscilações espontâneas da orientação de suas moléculas no meio líquido cristalino, i.e., flutuações orientacionais do campo nemático que, devido à energia térmica, experimentam o processo de excitação e relaxamento.

A dinâmica desse processo de relaxação foi caracterizada pela primeira vez, utilizando a técnica denominada *Quasi-elastic light scattering spectroscopy*, pelo renomado Grupo de Cristais Líquidos de Orsay, França, em 1969 [35]. Nesse trabalho, os autores observaram essas relaxações e, além disso, relataram algumas dificuldades experimentais enfrentadas, tais como, grande quantidade de luz estática espalhada pelo arranjo, que dificultou as análises dos espectros de autocorrelação. Esse desafio também foi enfrentado nas análises apresentadas nesta tese. De modo geral, a técnica de espalhamento de luz favorece a determinação de algumas propriedades da fase líquido cristalina, tais como, frequência característica das relaxações do eixo diretor, a viscosidade e o módulo de

¹o termo *despolarizado* refere-se à utilização de polarizadores cruzados no experimento de espalhamento de luz.

1. Introdução

Figura 1.7.: Representação geométrica do espalhamento de luz em uma amostra qualquer. O feixe luz incidente tem um vetor de onda $\mathbf{k}_i$ e a luz espalhada um $\mathbf{k}_f$. O vetor de espalhamento $\mathbf{q}$ é definido como $\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ (ver equação 1.7). w é o diâmetro do feixe incidente (vide texto).

elasticidade do meio anisotrópico. Para isso, é preciso escolher corretamente a geometria experimental afim de filtrar os sinais ópticos de interesse. Para isso, iniciaremos definindo o vetor de espalhamento. A Figura 1.7 mostra a geometria de espalhamento de uma luz monocromática incidente, representado pelo vetor de onda $\mathbf{k}_i$ cujo módulo é $k_i = 2\pi n/\lambda_i$. A luz espalhada pelo meio se propaga em todas as direções, porém, a posição de observação define a direção de espalhamento que está representada pelo vetor $\mathbf{k}_f$. O plano de espalhamento é definido pelos vetores $\mathbf{k}_i$ e $\mathbf{k}_f$. O vetor de espalhamento $\mathbf{q}$ é definido de modo que $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$. Considerando apenas o processo de espalhamento elástico (espalhamento Rayleigh), na qual $|\mathbf{k}_i| \approx |\mathbf{k}_f|$, observa-se um triângulo isósceles formado pelos vetores $\mathbf{k}_i$, $\mathbf{k}_f$ e $\mathbf{q}$, de modo que, utilizando a lei dos cossenos, é possível calcular uma expressão para $\mathbf{q}$. Desse modo teremos,

$$|\mathbf{q}|^2 = |\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f|^2, \quad (1.2)$$

$$q^2 = k_i^2 + k_f^2 - 2\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{k}_f, \quad (1.3)$$

$$q^2 = 2k_i^2 - 2k_i^2 \cos \theta, \quad (1.4)$$

$$q^2 = 4k_i^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}, \quad (1.5)$$

$$q^2 = 4 \left(\frac{2\pi n}{\lambda_i} \right)^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}. \quad (1.6)$$

1. Introdução

Portanto, o vetor de espalhamento é definido da seguinte forma,

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_i} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (1.7)$$

Esta é a condição de Bragg que especifica a componente do vetor de onda associada às flutuações da permissividade elétrica no meio espalhador que, no caso dos cristais líquidos, é fruto das relaxações térmicas do diretor. Em condições experimentais habituais, a incerteza sobre a medida do ângulo de espalhamento é $\Delta\theta \approx 1^\circ = \pi/180^\circ$ e o diâmetro médio (ω) do feixe de luz é de $\approx 0,5 \text{ mm}$.

Experimentos de espalhamento de luz dinâmico em cristais líquidos termotrópicos têm sido realizados [36, 37, 38, 39, 40], no entanto, a literatura sobre DLS em mesofases liotrópicas é restrita [42, 43, 44, 45]. Apesar disso, sabe-se que as duas espécies de CL apresentam características semelhantes, como, por exemplo, resposta ao estímulo causado por um campo magnético externo. Em ambos os casos, o eixo diretor se alinha paralelamente ao campo magnético, quando na fase N_C , ou de modo perpendicular quando na fase N_D . Apesar da profunda diferença entre as duas espécies de CL, os estudos mostram que as leis físicas que regem o comportamento dessas mesofases são as mesmas. Exemplo disso são as flutuações direcionais do eixo diretor, bem como sua dependência com a temperatura; essas características são observadas em ambos os sistemas líquido cristalinos.

Existem trabalhos interessantes na literatura que mostram, por exemplo, o comportamento mecânico de polímeros celulósicos dopados com CL (7CB) [46]. Segundo os autores, a baixa miscibilidade entre a matriz polimérica e o cristal líquido pôde ser observada nas análises das microestruturas. Esta característica se refletiu de maneira direta nos ensaios mecânicos. As medidas de tração mostraram que os polímeros com maiores concentrações de 7CB se mostraram menos resistentes à fratura e maior ductibilidade. Isto ocorre pois o cristal líquido atua como um lubrificante facilitando a deslização das cadeias

1. Introdução

poliméricas. Outro trabalho interessante [47] analisou a difusão de nanopartículas de poliestireno em meio liotrópico. Os pesquisadores mostraram que a difusão de partículas com diâmetros entre 190 nm e $2\text{ }\mu\text{m}$, pode ser descrita pela equação de Stokes-Einstein. Já com partículas menores, observou-se uma anisotropia na difusividade, em diferentes estados de alinhamento do campo diretor. Segundo os experimentos, a difusividade na direção do diretor nemático é quatro vezes maior comparada à difusividade na direção perpendicular ao eixo diretor. No entanto, o primeiro trabalho relacionado à introdução de nanopartículas magnéticas em meio líquido cristalino liotrópico foi realizado por Liebert e Martinet [32], como mencionado. Segundo os experimentos, a mistura dopada foi alinhada utilizando um campo magnético cerca de mil vezes menor que as misturas livres de nanopartículas. Apesar da vasta literatura sobre cristais líquidos e mesofases ferronemáticas liotrópicas, ainda existem algumas lacunas e perguntas a serem respondidas, uma delas é: as nanopartículas podem influenciar as flutuações orientacionais do diretor nemático? Esta tese visa contribuir com esta questão e outras mais, como veremos a seguir.

1.5. Objetivos

A presente tese tem como objetivo principal caracterizar: a) os modos hidrodinâmicos de misturas liotrópicas nemática e b) as misturas ferronemáticas liotrópicas. Para isso, utilizamos a técnica de espalhamento de luz dinâmico, cujo arranjo óptico foi previamente construído e calibrado.

Com relação às misturas liotrópicas, o objetivo é determinar as difusividades de *splay* e *twist* e verificar como essas grandezas variam com a concentração iônica das misturas. Para isso, diferentes misturas liotrópicas foram preparadas de modo que a principal diferença entre elas foi a concentração de sal K_2SO_4 . Com respeito às misturas ferronemáticas liotrópicas, o objetivo é verificar a influência das nanopartículas magnéticas sobre as difusividades de *splay*, *twist* e *bend*. Análises complementares de microscopia óptica de luz polarizada também foram realizadas afim de auxiliar a interpretação dos resultados de DLS.

A presente tese é composta por mais quatro capítulos; o segundo capítulo versará sobre a fundamentação teórica relacionada aos cristais líquidos, às misturas ferronemáticas e à técnica de DLS - aplicada às análise de cristais líquidos nemáticos. No terceiro capítulo, o leitor encontrará detalhes sobre os procedimentos experimentais adotados para a construção do arranjo óptico de DLS e detalhes sobre as medidas auxiliares (determinação de K_3/χ_a e transmitância). Nesse capítulo, ainda constam detalhes sobre a diluição das amostras padrão, bem como a preparação das misturas liotrópicas e ferronemáticas. Os resultados obtidos e as discussões compõem o quarto capítulo. Por fim, o quinto capítulo descreve as conclusões e as perspectivas abertas com este trabalho.

2

Fundamentação Teórica

A dinâmica molecular de fluidos complexos pode ser caracterizada por meio de inúmeras técnicas, dentre elas o Espalhamento de Luz Dinâmico [55, 35]. Ele nos permite investigar fenômenos de relaxação moleculares. Isso é possível, pois o processo de espalhamento de luz em nemáticos é fruto do comportamento coletivo, especificamente, flutuações orientacionais do eixo diretor, δn , em torno de um valor médio $\mathbf{n}_0$. Além disso, o comprimento de onda da luz (λ), normalmente utilizado nessas medidas, varia entre 400 e 800 nm. Nessa faixa espectral, λ é muito maior que a distância média entre os entes que compõem o meio ($\approx 100\text{\AA}$), sendo então possível descrever o meio como contínuo, de modo que as equações da teoria hidrodinâmica se tornam boas ferramentas para descrever fenômenos físicos.

Seja f uma grandeza física, $\vec{J}_f$ o fluxo de corrente associado a essa grandeza e ρ_f a fonte

2. Fundamentação Teórica

geradora de f . A equação da continuidade para essa grandeza é escrita como:

$$\frac{df}{dt} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_f = \sigma_f. \quad (2.1)$$

Se o sistema estiver em equilíbrio, $\sigma_f = 0$, pois não há criação e nem aniquilação da grandeza f . De modo explícito, é conveniente falarmos sobre as flutuações orientacionais do eixo diretor ($\delta\vec{n}$), em um fluido nemático. Considerando $\delta\vec{n}$ uma grandeza física conservada, então $\sigma_{\delta\vec{n}(\mathbf{r},t)} \rightarrow 0$, a equação 2.1 se torna, portanto,

$$\frac{\partial \delta n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \delta \vec{J}(\mathbf{r}, t)_{\delta\vec{n}}. \quad (2.2)$$

Escrevendo essa equação no espaço recíproco, em termos de sua transformada de Fourier, a equação 2.2 é escrita como:

$$\frac{\partial \delta n(\mathbf{q}, t)}{\partial t} - i\mathbf{q} \cdot \delta \vec{J}(\mathbf{q}, t)_{\delta\vec{n}} = 0. \quad (2.3)$$

. Escrever a equação dessa forma nos permite observar a dependência de $\mathbf{q}$. Além disso, percebe-se que, no limite $\mathbf{q} \rightarrow 0$, a flutuação do diretor $\partial \delta n(\mathbf{q})$ independe do tempo, ou seja, $\frac{\partial \delta n(\mathbf{q}, t)}{\partial t} \rightarrow 0$. Nesse limite, as frequências das relaxações do diretor nemático são nulas. Essa característica é a assinatura das flutuações hidrodinâmicas [48]. Tais flutuações proporcionam ao sistema dois modos hidrodinâmicos associados à rotação do diretor nos eixos ortonormais a $\mathbf{n}_0$. Essa discussão continuará no próximo capítulo, dentro do cenário que permeia a técnica de espalhamento de luz.

2.1. Espalhamento de Luz em Cristais Líquidos

Diferentemente dos experimentos de DLS utilizados para determinar a distribuição de tamanho de partículas em soluções coloidais ou poliméricas, o espalhamento de luz dinâmico em cristais líquidos visa determinar o coeficiente de difusão das flutuações orientacionais do diretor nemático. O espalhamento de luz em soluções poliméricas ou coloidais, por sua vez, está associado às flutuações da permissividade elétrica do meio devido às variações de densidade local na amostra. Em contra partida, em cristais líquidos, esse fenômeno está intimamente relacionado às flutuações de baixa frequência da orientação do diretor ($\delta \mathbf{n}$) [17]. A dinâmica do diretor nemático é, em geral, bastante complexa, porém as flutuações térmicas podem ser descritas pela combinação de três deformações do campo nemático: *splay*, *twist* e *bend*. A densidade de energia livre de distorção elástica do campo nemático (F_d), também conhecida como equação de Frank-Oseen (ver capítulo 3 em [17]) mostra as contribuições energéticas de cada deformação. Ela apresenta o formato semelhante à energia elástica de Hooke, e pode ser expressa da seguinte forma [17],

$$F_d = \frac{1}{2} \int \{K_1(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + K_2(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + K_3(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2\} d\mathbf{r}, \quad (2.4)$$

na qual, à direita da igualdade, o primeiro termo está relacionado à deformação do tipo *splay*, o segundo descreve a deformação de *twist* e o último está relacionado à *bend*. K_1 , K_2 e K_3 são as constantes elásticas associadas a cada distorção, também chamadas de constantes elásticas de Frank.

Figura 2.1.: Distorções elásticas em um meio nemático u uniaxial.

2. Fundamentação Teórica

A Figura 2.1 mostra uma simples representação das três distorções elásticas em meio nemático uniaxial. A distorção do tipo *splay* pode ser comparada à abertura e fechamento de um guarda-chuvas, enquanto que a distorção do tipo *twist* está relacionada à torção, ou giro, dos mesógenos. Por sua vez, a distorção do tipo *bend* está vinculada à dobra do campo nemático. É conveniente mostrar com maior rigor a representação gráfica de cada distorção elástica, para isso, adotaremos o sistema de coordenadas cartesiano. A Figura 2.2 (a) ilustra a deformação elástica de *splay*, na qual $\mathbf{n}_0$ é a posição média do diretor, $\mathbf{n}_0 = (0,0,1)$. Se avaliarmos a orientação do diretor nas proximidades da origem do sistema de coordenadas, deslocado Δx e Δy , em relação aos eixos x e y , pode-se definir as componentes da variação orientacional do diretor como as derivadas parciais das componentes n_x e n_y de $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$, em relação aos eixos x e y , ou seja, $\partial n_x / \partial x$ e $\partial n_y / \partial y$. Tais distorções são termicamente induzidas e se propagam pelo campo nemático. Esse comportamento é bastante semelhante à propagação de fônons em um cristal. Na Figura 2.2 (b), é mostrada a representação da propagação de tal distorção na direção definida pelo vetor de espalhamento $\mathbf{q} = q\hat{j}$, paralelo ao eixo y . Essa representação também é válida para a propagação de tal deformação ao longo do eixo x .

Figura 2.2.: (a) representação gráfica da deformação de *splay*. (b) representação da direção de propagação da deformação ao longo do vetor $\mathbf{q}$. Neste caso, $\mathbf{q} = q\hat{j}$.

De modo similar, podemos descrever as distorções de *twist* e *bend*. A Figura 2.3 (a) mostra a representação gráfica da deformação de *twist*, na qual as componentes das variações orientacionais são determinadas pelas derivadas parciais $-\partial n_y / \partial x$ e $\partial n_x / \partial y$. Na Figura 2.3 (b) está representada a propagação da distorção *twist* ao longo do eixo y . Essa

2. Fundamentação Teórica

representação também é válida para a propagação ao longo do eixo x .

Figura 2.3.: (a) representação gráfica da deformação de *twist*. (b) representação da propagação da deformação ao longo do vetor $\mathbf{q}$, paralelo ao eixo y ($\mathbf{q} = q\hat{y}$ e $\frac{\partial n_y}{\partial y} = 0$).

Por fim, a representação gráfica da deformação de *bend*, é mostrada na Figura 2.4. Nesse caso, as componentes da distorção elástica são descritas pelas derivadas parciais das componentes n_x e n_y em relação ao eixo z , $\partial n_x / \partial z$ e $\partial n_y / \partial z$. A Figura 2.4 (b) mostra a propagação de tal distorção ao longo do eixo z . Esta é a única, dentre as três distorções normais, na qual a direção das distorções elásticas de $\mathbf{n}_0$ é paralela ao vetor de onda $\mathbf{q}$, como uma onda transversal.

Estas são as representações geométricas das três distorções elásticas do campo nemático, uniaxial. No entanto, é conveniente voltarmos a análise à dinâmica do processo de relaxação do eixo diretor. Nesse sentido, iremos determinar a lei que descreve as frequências das flutuações hidrodinâmicas, e determinar suas **taxas de relaxação**, $\Gamma(\mathbf{q})$. Para isso, é conveniente considerar um meio em equilíbrio térmico (temperatura constante) e supor a aleatoriedade das flutuações orientacionais do diretor nemático. Nesse cenário, os efeitos estéricos

Figura 2.4.: (a) representação gráfica da deformação de *bend*. (b) representação da direção de propagação da deformação ao longo do vetor $\mathbf{q} = q\hat{z}$.

2. Fundamentação Teórica

entre moléculas vizinhas são relevantes e a dinâmica

do diretor nemático pode ser descrita pelo balanço de torques elástico e viscoso, ou seja,

$$\frac{\partial \delta n(\mathbf{q}, t)_\alpha}{\partial t} = -\frac{1}{\eta_\alpha} \frac{\partial F_d}{\partial \delta n(\mathbf{q}, t)_\alpha} \quad \alpha = 1, 2, \quad (2.5)$$

na qual η_α é o coeficiente de viscosidade das distorções elásticas e F_d é a densidade de energia livre de distorção elástica (eq. 2.4). $\delta n(\mathbf{q}, t)_\alpha$, ou simplesmente $n(\mathbf{q}, t)_\alpha$, representam as componentes 1 ($\alpha = 1$) *splay-bend* e 2 ($\alpha = 2$) *twist-bend*, das flutuações do campo nemático. Para facilitar a representação é conveniente escrever a densidade de energia livre F_d em termos das componentes de Fourier das +distorções nemáticas, $n(\mathbf{q}, \mathbf{t})$, como deduzido no apêndice A.15.

$$F = \frac{1}{2} V^{-1} \sum_{\mathbf{q}} \{ |n_1(\mathbf{q})|^2 (K_1 q_\perp^2 + K_3 q_\parallel^2) + |n_2(\mathbf{q})|^2 (K_2 q_\perp^2 + K_3 q_\parallel^2) \}. \quad (2.6)$$

Derivando a equação A.15 em termos de $n(\mathbf{q}, t)_{1(2)}$, e substituindo na eq. 2.5 obtemos a equação hidrodinâmica, para as componentes de Fourier,

$$\frac{\partial n_\alpha(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = -\Gamma_\alpha n_\alpha(\mathbf{q}, t), \quad \alpha = 1, 2, \quad (2.7)$$

na qual Γ_α representa uma das mais belas e importantes equações da "nematodinâmica",

$$\Gamma_\alpha = \frac{K_\alpha q_\perp^2 + K_3 q_\parallel^2}{\eta_\alpha(\mathbf{q})}, \quad \alpha = 1, 2. \quad (2.8)$$

Por meio dessa equação podemos observar os primeiros indícios sobre a regra de seleção, além de perceber que os modos são cooperativos, ou seja, quando $\alpha = 1$ a taxa de relaxação se refere às distorções de *splay-bend* e quando $\alpha = 2$ trata-se das distorções de *twist-bend*. Nota-se também que as flutuações do tipo *bend* são projetadas ao longo do vetor de onda, ou seja, paralela ao vetor de espalhamento $\mathbf{q}$ (ver definição de $\mathbf{q}$ em 1.7). Por outro lado, as distorções de *splay* e *twist* são projetadas de modo ortogonal ao vetor de onda $\mathbf{q}$. Essas

2. Fundamentação Teórica

informações são muito úteis na determinação de geometrias em medidas de espalhamento de luz dinâmico. Falaremos mais sobre a regra de seleção no próximo capítulo. Na equação 2.7, podemos perceber que ela admite solução do tipo $n_\alpha(\mathbf{q}, t) \approx e^{-\Gamma_\alpha t}$. Desse modo, é evidente que as flutuações do diretor decaem exponencialmente com o tempo sendo Γ_α a taxa característica média dos decaimentos. A técnica de DLS nos permite determinar Γ_α . É importante mencionar que $\Gamma_\alpha = 1/\tau_\alpha$, sendo τ_α os tempos característicos desses decaimentos que, em cristais líquidos liotrópicos, está na faixa entre $0,1 \mu s$ e $1 s$.

Além disso, na expressão 2.8, o termo $\eta_\alpha(\mathbf{q})$ é o coeficiente de viscosidade associado aos dois modos hidrodinâmicos. Deduzir as expressões para essas componentes entrópicas não é o objetivo desta tese porém, é conveniente dizer que, segundo a descrição do modelo ELP, elaborado por Ericksen, Leslie e Parodi [17], as expressões para $\eta_\alpha(\mathbf{q})_1$ e $\eta_\alpha(\mathbf{q})_2$ são:

$$\eta_1 = \gamma_1 - \frac{(q_\perp^2 \alpha_3 - q_\parallel^2 \alpha_2)^2}{q_\perp^4 \eta_b + (q_\perp q_\parallel)^2 (\alpha_1 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5) + q_\parallel^4 \eta_c} \quad (2.9)$$

$$(2.10)$$

$$\eta_2 = \gamma_1 - \frac{q_\parallel^2 \alpha_2^2}{q_\perp^2 \eta_a + q_\parallel^2 \eta_c}, \quad (2.11)$$

nas quais η_a , η_b e η_c são as viscosidades de Miesowicz [49], α_1 , α_2 , α_3 , α_4 e α_5 são os coeficientes de Leslie, e γ_1 é a viscosidade rotacional. Existe uma vasta literatura sobre o modelo ELP e uma boa referência é o livro *The Static and Dynamic Continuum Theory of Liquid Crystal*, de Iain W. Stewart [50]. Voltando às equações 2.9 e 2.11, é interessante avaliar a dependência em $\mathbf{q}$. Isto é especialmente interessante para as medidas de DLS, sendo possível escolher determinada geometria como, por exemplo, $q_\parallel \rightarrow 0$, que simplifica a observação dos modos hidrodinâmicos. Neste caso, as equações simplificam e assumem as seguintes forma:

$$\eta_1 = \gamma_1 - \frac{\alpha_3^2}{\eta_b}; \quad \eta_2 = \gamma_1. \quad (2.12)$$

Fica claro, portanto, que ao aniquilar a componente $q_\parallel$ (associada às distorções de *bend*), a viscosidade do modo 1 ($\alpha = 1$) está relacionada às distorções do tipo *splay*, somente. Já η_2 é basicamente a viscosidade rotacional γ_1 , associada às distorções puras de *twist*. Desse

2. Fundamentação Teórica

modo, as taxas das relaxações 2.8 das duas distorções se resumem:

$$\Gamma_1 = \Gamma_{splay} = \frac{K_1 q_\perp^2}{\gamma_1 - \frac{\alpha_3^2}{\eta_b}}; \quad \Gamma_2 = \Gamma_{twist} = \frac{K_2 q_\perp^2}{\gamma_1}. \quad (2.13)$$

Supondo $K_1 = K_2$, nessa configuração, é evidente que $\Gamma_1 > \Gamma_2$, uma vez que o termo de dissipação de Γ_1 é diminuído de $\frac{\alpha_3^2}{\eta_b}$, em comparação à Γ_2 . Tal correção na viscosidade dos modos é denominada efeito *backflow* (para mais informações, o leitor pode conferir as seguintes referências [50, 52, 53, 54]). Se considerarmos o caso em que $q_\perp \rightarrow 0$, veremos que existe um termo análogo ($\frac{\alpha_2^2}{\eta_c}$) para as distorções do tipo *bend*. Falaremos mais sobre esse efeito nas medidas de DLS na seção 4.2. A teoria ELP ainda diz que as viscosidade de Miesowicz podem ser escritas em termos dos coeficientes de Leslie, de modo que, $\eta_a = \frac{\alpha_4}{2}$; $\eta_b = \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_6$; $\eta_c = -\alpha_2 + \alpha_4 + \alpha_5$.

A Figura 2.5 mostra as representações das três componentes de viscosidades de Miesowicz. As Figura 2.5 (a) está relacionada ao coeficiente η_c , na qual $\mathbf{n}_0$ é ortogonal à velocidade e ao gradiente de velocidade do fluido carreador. A Figura 2.5 (b) mostra as características do sistema relacionadas ao coeficiente η_a . Nessa situação, $\mathbf{n}_0$ é paralelo à velocidade do fluido e perpendicular ao gradiente de velocidade. Por fim, a representação de η_b é mostrada na Figura 2.5 (c), na qual $\mathbf{n}_0$ está paralelo ao gradiente de velocidade e perpendicular às velocidades. Essas análises e simplificações são importantes para a escolha adequada da geometria de espalhamento nas medidas de DLS. Na próxima seção falaremos sobre a seção de choque de nemáticos e discutiremos a regra de seleção de modos hidrodinâmicos.

Figura 2.5.: Representação gráfica das viscosidades de Miesowicz (a) η_c , (b) η_a e (c) η_b .

2.2. Seção de Choque em Nemáticos Uniaxiais: Regra de Seleção

Caracterizar as flutuações das distorções nemáticas separadamente talvez seja o maior desafio experimental, envolvendo questões de alinhamento da amostra, bem como a geometria de espalhamento. A escolha adequada da geometria dos polarizadores no experimento de DLS permite separar os modos e analisá-los individualmente. A regra de seleção pode ser observada através da expressão da seção de choque diferencial em nemáticos uniaxiais [51].

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{\Delta\varepsilon\omega^2}{4\pi c^2} \right)^2 \sum_{\alpha=1}^2 \langle |n_{\alpha}(\mathbf{q})|^2 \rangle (i_{\parallel} f_{\alpha} + i_{\alpha} f_{\parallel})^2, \quad (2.14)$$

na qual

$$\langle |n_{\alpha}(\mathbf{q})|^2 \rangle = \frac{V k_B T}{(K_{\alpha} q_{\perp}^2 + K_3 q_{\parallel}^2)}. \quad (2.15)$$

Na equação 2.14, $\Delta\varepsilon$, ω , c e V são, respectivamente, a anisotropia da constante dielétrica do meio ($\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$), a frequência angular da luz, a velocidade da luz incidente e o volume amostral. O termo $\langle |n_{\alpha}(\mathbf{q})|^2 \rangle$ se refere à média térmica das componentes de Fourier, $n_1(\mathbf{q})$ e $n_2(\mathbf{q})$. A direção de polarização da luz incidente e espalhada é descrita, respectivamente, por i e f . Os termos $i_{\parallel}$ e $f_{\parallel}$ são as componentes paralelas à direção de $\mathbf{n}_0$, ou seja, $\mathbf{i} \cdot \mathbf{n}_0$ e $\mathbf{f} \cdot \mathbf{n}_0$. Os termos i_{α} e f_{α} são as componentes de polarização da luz incidente e espalhada, respectivamente, ao longo dos eixos $\hat{e}_1$ e $\hat{e}_2$, quando $\alpha = 1$ ou 2 (ver Figura 2.6). Para entender melhor o funcionamento da regra de seleção, vejamos um exemplo. Suponha uma amostra de cristal líquido nemático confinada em uma célula de vidro de seção transversal retangular, como mostra a Figura 2.6. Nesse exemplo, a direção média do diretor $\mathbf{n}_0$ está alinhada de modo ortogonal à superfície da célula, assim $\mathbf{n}_0 \parallel \hat{e}_3$, configurando o alinhamento homeotrópico. Os vetores $\mathbf{k}_i$ e $\mathbf{k}_f$ são os vetores de onda da luz incidente e espalhada, respectivamente. O plano de espalhamento é definido pelos vetores $\mathbf{q}$ e $\mathbf{n}_0$. Nessa geometria, o vetor diretor e o vetor de espalhamento $\mathbf{q}$ são

2. Fundamentação Teórica

ortogonais. Assim, a componente paralela do vetor de espalhamento é nula ($q_{\parallel} = 0$). Portanto, nessa configuração (geometria simétrica), as deformações de *bend* não serão detectadas; somente as deformações de *splay* e *twist* devem ser selecionadas, dependendo da direção de polarização da luz incidente e do analisador. A questão agora é: como separar as flutuações de *splay* das flutuações de *twist*? Para responder essa pergunta, vejamos a Figura 2.6. Ela mostra a geometria denominada “despolarizada”, na qual a polarização da luz incidente está na direção de $\hat{e}_2$ e o analisador pertence ao plano de espalhamento, tal que $\mathbf{i} \cdot \mathbf{f} = 0$. Na eq. 2.14, portanto, o termo $i_{\parallel}$ é nulo, pois $\mathbf{i} \cdot \mathbf{n}_0 = 0$. Os únicos termos sobreviventes são as componentes $f_{\parallel} = \sin(\theta/2)$ e $i_2 = 1$. Dessa forma, apenas a componente de Fourier referente às flutuações de *twist* sobreviverá. Podemos verificar que, se a polarização da luz incidente for paralela ao eixo $\hat{e}_1$, apenas a componente da distorção de *splay* será selecionada.

Figura 2.6.: Esquema de espalhamento de luz em amostra de cristal líquido confinada em uma célula com seção transversal retangular. O diretor nemático está alinhado de modo homeotrópico. As flutuações de *twist* são detectadas em geometria despolarizada enquanto que as flutuações de *splay* são observadas em geometria polarizada.

A tabela 2.1 mostra as diversas geometrias de polarização da luz incidente e espalhada, representadas pelas siglas VV, HH, VH e HV, em função do posicionamento do diretor nemático. Para facilitar a compreensão vejamos o caso VH, no qual a polarização da luz incidente é vertical (V), enquanto que a componente horizontal (H) de luz espalhada é detectada. Além disso, a tabela mostra a seleção de modos em função da posição do diretor nemático. Nos casos homeotrópico e planar $\mathbf{n}_0 \parallel \mathbf{q}$, o diretor é posicionado no plano de espalhamento, de modo que $\mathbf{n}_0 \perp \mathbf{q}$ e $\mathbf{n}_0 \parallel \mathbf{q}$, respectivamente. Por fim, no caso planar $\mathbf{n}_0 \perp \mathbf{q}$, o diretor é posicionado perpendicularmente ao plano de espalhamento. Dessa

2. Fundamentação Teórica

Tabela 2.1.: Regra de seleção dos modos hidrodinâmicos em função da polarização do arranjo experimental de DLS, para três tipos de alinhamentos do campo nemático; Homeotrópico, Planar $n_0 \parallel q$ e Planar $n_0 \perp q$.

	Polarizado		Despolarizado	
	VV	HH	VH	HV
Homeotrópico	splay	<i>twist</i>	twist	<i>twist</i>
Planar $\mathbf{n}_0 \parallel \mathbf{q}$	<i>proibido</i>	bend	<i>bend</i>	<i>bend</i>
Planar $\mathbf{n}_0 \perp \mathbf{q}$	<i>proibido</i>	<i>proibido</i>	splay-twist	<i>splay-twist</i>

forma, segundo a regra de seleção (eq. 2.14), é possível observar que, em homeotrópico, os modos puros de *splay* e *twist* são observados quando em detecções polarizada (VV) e despolarizada (VH), respectivamente. Já no alinhamento planar $\mathbf{n}_0 \parallel \mathbf{q}$, as flutuações do tipo *bend* podem ser vistas em ambas as geometrias de polarização (polarizada e despolarizada). Por fim, existe uma geometria particular na qual é possível observar as relaxações de *splay* e *twist*, simultaneamente. Na tabela 2.1, os modos indicados em negrito são as geometrias utilizadas nas medidas de DLS apresentadas nesta tese.

2.3. Função de Autocorrelação

Além do fator de estrutura, $S(\vec{q})$, e de forma, $F(\vec{q})$, determinados a partir de experimentos de SLS (*Static Light Scattering*), que trazem informações sobre as características espaciais de espalhadores [55], a técnica de espalhamento de luz também é capaz de avaliar processos dinâmicos, por meio da função de autocorrelação da intensidade de luz espalhada, determinada pelos experimentos de DLS (*Dynamic Light Scattering*) [55, 56]. As análises da função autocorrelação permitem determinar tempos característicos relacionados às flutuações térmicas do diretor nemático, ou seja, flutuações na permissividade elétrica do meio, como discutido na seção anterior. No caso dos experimentos de DLS, temos acesso à função de autocorrelação das intensidades de luz espalhada, porém, é conveniente falarmos sobre a função de autocorrelação de primeira ordem, $G_1(\mathbf{q}, \tau)$, associada às flutuações do campo elétrico $\mathbf{E}$. Tal expressão pode ser escrita na forma

$$G_1(\mathbf{q}, \tau) = \langle E^*(\mathbf{q}, t) E(\mathbf{q}, t + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T E^*(\mathbf{q}, t) E(\mathbf{q}, t + \tau) d\tau, \quad (2.16)$$

em que, dada uma direção definida pelo vetor de espalhamento $\mathbf{q}$, $E^*(\mathbf{q}, t)$ é o complexo conjugado do campo elétrico da onda espalhada pelo sistema no instante t e $E(\mathbf{q}, t + \tau)$ é o campo espalhado pelo mesmo sistema no instante $t + \tau$ (τ é um incremento ao tempo de medida). Os *brackets* denotam a média temporal. Uma vez que o campo elétrico espalhado está relacionado a processos aleatórios, em regime estacionário [56], suas propriedades independem das condições iniciais do sistema e, portanto, a função de autocorrelação pode ser escrita como

$$G_1(\mathbf{q}, \tau) = \langle E^*(\mathbf{q}, t) E(\mathbf{q}, t + \tau) \rangle = \langle E^*(\mathbf{q}) E(\mathbf{q}, \tau) \rangle. \quad (2.17)$$

Note que, quando o tempo de autocorrelação $\tau \rightarrow 0$, a função $G_1 \rightarrow \langle |E|^2 \rangle$, ou seja, $G_1 \rightarrow \langle I \rangle$ (I é a intensidade do campo elétrico). Além disso, para um tempo de autocorrelação muito maior que o tempo característico das flutuações do campo (τ_c), espera-se que $E(\mathbf{q}, 0)$

2. Fundamentação Teórica

Figura 2.7.: Gráfico típico de uma função de autocorrelação do campo elétrico, $G_1(\mathbf{q}, \tau)$, de um processo estocástico.

e $E(\mathbf{q}, \tau)$ estejam descorrelacionados, assim,

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle E^*(\mathbf{q}, 0) E(\mathbf{q}, \tau) \rangle = \langle E^*(\mathbf{q}, 0) \rangle \langle E(\mathbf{q}, \tau) \rangle = \langle E(\mathbf{q}) \rangle^2. \quad (2.18)$$

Uma primeira aproximação pode ser considerada de modo que, em um sistema guiado por processos estocásticos, a função de autocorrelação decai exponencialmente com o tempo, $\sim e^{-\tau\Gamma}$, de um valor máximo $\langle |E|^2 \rangle$ para $\langle E \rangle^2$, com uma taxa de decaimento $\Gamma = 1/\tau$. A Figura 2.7 mostra tal comportamento. Essa aproximação é válida quando consideramos um volume amostral subdividido em volumes menores com dimensões inferiores ao comprimento de onda da luz. Se não houver vínculos entre esses volumes, a intensidade de luz espalhada e detectada, ou simplesmente o campo elétrico em uma dada região no espaço será fruto da superposição dos campos espalhados pelos centros espalhadores. Além disso, para essa aproximação ser válida, considera-se flutuações aleatórias (variáveis aleatórias), de modo que o campo elétrico resultante também seja uma variável aleatória que, segundo o teorema central do limite, apresenta uma distribuição Gaussiana [56].

Devido ao método de detecção utilizado nos experimentos de DLS, não temos acesso direto

2. Fundamentação Teórica

à função de autocorrelação do campo elétrico, mas à função de segunda ordem, $G_2(\mathbf{q}, \tau)$, que está relacionada à intensidade de luz espalhada pelo sistema. A função G_2 pode ser escrita da seguinte forma, uma vez que a intensidade de luz é $I(\mathbf{q}, t) = E^*(\mathbf{q}, t) \cdot E(\mathbf{q}, t)$:

$$\begin{aligned} G_2(\mathbf{q}, \tau) &= \langle E^*(\mathbf{q}, t) E(\mathbf{q}, t) E^*(\mathbf{q}, t + \tau) E(\mathbf{q}, t + \tau) \rangle \\ &= \langle I(\mathbf{q}, t) I(\mathbf{q}, t + \tau) \rangle = \langle I(\mathbf{q}, 0) I(\mathbf{q}, \tau) \rangle, \end{aligned} \quad (2.19)$$

em que, $I(\mathbf{q}, t)$ e $I(\mathbf{q}, t + \tau)$ são as intensidades de luz medidas no instante t e logo após, no instante $t + \tau$, respectivamente. A intensidade de luz é proporcional ao número de fótons detectado pela fotomultiplicadora (PMT) e depende da eficiência quântica da PMT. Na prática, a PMT transforma a energia de um quantum (fóton) em um pulso elétrico, i.e., em um fotoelétron, segundo um fator de conversão característico que depende de sua eficiência quântica. Os sinais elétricos são, então, enviados ao correlacionador (circuito eletrônico que efetua uma varredura nos tempos de correlação, τ). Os valores das autocorrelações são armazenados nos canais do correlacionador que analisa as contagens de fótons em intervalo de tempo finito (τ), isto é, são efetuadas contagens em "janelas" de tempo com duração finita, da ordem de 10^{-9} s. As autocorrelações normalizadas do campo elétrico e da intensidade de luz são, respectivamente,

$$g_1(\mathbf{q}, \tau) = \frac{G_1(\mathbf{q}, \tau)}{\langle I \rangle} \quad e \quad g_2(\mathbf{q}, \tau) = \frac{G_2(\mathbf{q}, \tau)}{\langle I \rangle^2}. \quad (2.20)$$

Vejamos um exemplo simples ilustrado na Figura 2.8 (a), que mostra a flutuação na contagem de fótons detectados ao longo do tempo. Considera-se que o sistema esteja no estado estacionário, tal que os valores flutuem em torno de uma média. A Figura 2.8(b) mostra que, em cinco aferições, foram detectados um, dois, zero, dois e três fótons, respectivamente. Os valores das autocorrelações são determinados para diferentes tempos de correlação, τ , mais precisamente, tempos múltiplos ($\tau, 2\tau, 3\tau, \dots, n\tau$). Assim, utilizando a equação para $g_2(\mathbf{q}, \tau)$, teremos os seguintes resultados para os três primeiros tempos de

2. Fundamentação Teórica

Figura 2.8.: (a) Flutuação na contagem de fótons em torno de um valor médio. (b) Contagem de fótons para cada aferição realizada dentro das janelas amostrais.

correlação;

Tempo de correlação	Função de autocorrelação
τ	$g_2(\tau) = \frac{1 \times 2 + 2 \times 0 + 0 \times 2 + 2 \times 3}{4} = 2$
2τ	$g_2(2\tau) = \frac{1 \times 0 + 2 \times 2 + 0 \times 3}{3} = 1,3$
3τ	$g_2(3\tau) = \frac{1 \times 2 + 2 \times 3}{2} = 4$

Este é um exemplo do cálculo aproximado da função de autocorrelação, obtido pela técnica de DLS. No entanto, conhecer essa função é de grande valia para diversos problemas em estatística nas quais procura-se determinar, dentro de um certo intervalo, o nível de correlação de uma determinada variável. No caso da correlação de fótons, é conveniente falarmos sobre algumas características do regime de detecção, que pode ser do tipo homódino ou heteródino, dependendo de alguns aspectos relacionados ao arranjo experimental.

2.3.1. Regime Homódino

De modo geral, o regime homódino é caracterizado pela detecção de uma elevada parcela de luz espalhada pela amostra e uma pequena parcela de luz local [55], fruto de espalhamento nas interfaces do porta amostra e defeitos na amostra, tal que, $I_{\text{espalhada}} \gg I_{\text{local}}$. Considerando que o espalhamento de luz é um processo aleatório, e que o sistema se

2. Fundamentação Teórica

encontra em um regime estacionário, a função de autocorrelação da intensidade de luz pode ser expressa segundo a relação de Siegert normalizada [56]

$$g_2(\tau) = \frac{G_2(\tau)}{\langle I \rangle^2} = 1 + \beta |g_1(\tau)|^2, \quad (2.21)$$

em que $\langle I \rangle^2 = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle I(0)I(\tau) \rangle$. β é um fator que depende da área de coerência do sistema. Em um experimento tipicamente homódino, β assume valores próximos a 1. $g_1(\tau)$ é a função de autocorrelação do campo elétrico normalizada, $G_1(\tau)/\langle I_e \rangle$.

Diversos fatores experimentais podem alterar o regime de detecção, tais como a potência da luz que atravessa a amostra, a área de coerência, a abertura da íris de detecção e o ângulo de espalhamento, medidas realizadas em baixo ângulo ($< 10^\circ$) tendem ao regime heteródino. A geometria do porta-amostra (cubeta) também contribui, pois deve-se considerar o espalhamento local gerados pelas interfaces e defeitos [57]. A geometria de polarização e a potência da luz espalhada também são fatores importantes. Veremos, por exemplo, que medidas realizadas com polarizadores cruzados (**geometria despolarizada**) tendem a apresentar um carácter homódino, frente às medidas realizadas com polarizadores paralelos (**geometria polarizada**). A detecção simultânea de fótons espalhados pela amostra e fótons espalhados pelas interfaces do sistema pode alterar o regime de detecção. Se a intensidade de luz local for elevada dizemos que o sinal é heteródino.

2.3.2. Regime Heteródino

O regime heteródino é caracterizado pela superposição dos sinais locais (oscilador local) e o espalhado (proveniente da amostra) [55, 56]. Dessa forma, o campo elétrico da luz espalhada resultante é descrito pela superposição,

$$\mathbf{E}_{total} = \mathbf{E}_{local} + \mathbf{E}_{espalhado}. \quad (2.22)$$

Adotando a notação $\mathbf{E}_{total} = \mathbf{E}_t$, $\mathbf{E}_{local} = \mathbf{E}_l$ e $\mathbf{E}_{espalhado} = \mathbf{E}_e$, a função de autocorrelação das intensidades de luz é então representada por,

$$G_2(\tau) = \langle I(0)I(\tau) \rangle, \quad (2.23)$$

$$G_2(\tau) = \langle |E_t(0)|^2 |E_t(\tau)|^2 \rangle, \quad (2.24)$$

$$G_2(\tau) = \langle E_t^*(0)E_t(0)E_t^*(\tau)E_t(\tau) \rangle. \quad (2.25)$$

Substituindo a equação 2.21 em 2.24,

$$G_2(\tau) = \langle (E^*(0)_l + E^*(0)_e)(E(0)_l + E(0)_e)(E(\tau)_l + E(\tau)_e)(E^*(\tau)_l + E^*(\tau)_e) \rangle$$

O resultado é uma expressão com dezesseis termos. Se considerarmos as flutuações dos campos $\mathbf{E}_{local}$ e $\mathbf{E}_{espalhado}$ descorrelacionadas [56], essa expressão pode ser simplificada, e a função $G_2(\tau)$ pode ser representada como,

$$G_2(\tau) = (I_l + I_e)^2 + 2I_l I_e g_1(\tau) + I_e^2 |g_1(\tau)|^2, \quad (2.26)$$

em que $I_l = \langle |E_l|^2 \rangle$ e $I_e = \langle |E_e|^2 \rangle$. O primeiro termo do lado direito da equação 2.26 é a linha base (B)¹, definida quando $\tau \rightarrow \infty$. O segundo termo é a contribuição do sinal heteródino e o terceiro termo é a contribuição homódina. No caso em que a intensidade

¹É evidente que a função de autocorrelação pode ser normalizada tal que B = 1, assim como sugere a relação de Siegert.

2. Fundamentação Teórica

local é muito elevada, i.e., $I_l \gg I_e$, a contribuição homódina, $I_e^2 + I_e^2 g_1^2(\tau)$, é muito pequena e pode ser desprezada. Nesse caso, o regime de detecção é puramente heteródino e podemos extrair o tempo característico (τ_c) do decaimento exponencial diretamente de $g_1(\tau)$. Por outro lado, quando a intensidade luz local é muito inferior à intensidade de luz espalhada, i.e., $I_e \gg I_l$, os termos I_l^2 e $2I_l I_e g_1(\tau)$ podem ser desconsiderados e o regime é puramente homódino. O tempo característico é, então, determinado segundo a relação de Siegert, como descrito na seção anterior.

2.3.3. Identificação do Regime: Homódino ou Heteródino

A principal dificuldade encontrada ao analisar curvas de autocorrelações temporais é identificar o regime de detecção, uma vez que a superposição dos sinais ocorre e depende de diversos fatores já mencionados. Uma maneira de avaliar o regime de detecção, para esse tipo de medida foi proposto por Mireille Delaye, em 1978 [58]. Essa aproximação também está descrita na tese de M. B. Lacerda Santos [42]. Trata-se de um método aproximado em que se define uma razão $R = A/B$, sendo A a amplitude do sinal superamortecido e B a sua linha base, $\approx (I_l + I_e)^2$. A seguir, considera-se um sinal misturado, tal que o resultante seja a soma das parcelas puramente homódina e heteródina:

$$A(\tau)e^{-\tau/\tau_a} = A_{hom}e^{-2\tau/\tau_c} + A_{het}e^{-\tau/\tau_c} \quad (2.27)$$

$$\Rightarrow A(\tau) = e^{-\tau(1/\tau_c - 1/\tau_a)}(A_{het} + A_{hom}e^{-\tau/\tau_c}). \quad (2.28)$$

No limite de $\tau \rightarrow 0$, temos

$$A(0) = A_{het} + A_{hom}. \quad (2.29)$$

Ao compararmos essa expressão com a equação 2.26, vemos que

$$A(0) = A = A_{het} + A_{hom} = 2I_l I_e + I_e^2. \quad (2.30)$$

2. Fundamentação Teórica

Essa hipótese permite estimar a razão $R = A/B$:

$$R = \frac{A}{B} = \frac{A_{het} + A_{hom}}{(I_l + I_e)^2} \quad (2.31)$$

$$\Rightarrow R = \frac{2I_l I_e + I_e^2}{(I_l + I_e)^2} \quad (2.32)$$

$$\Rightarrow R = 1 - \frac{1}{(1 + \alpha)^2}, \quad (2.33)$$

em que $\alpha = I_e/I_l$. A equação 2.33 permite estimar a razão entre as intensidades dos sinais espalhado (I_e) e local (I_l) a partir da razão entre a amplitude do sinal obtido experimentalmente e sua linha base. Dessa forma, quando $R \rightarrow 0$, pode-se dizer que o regime de detecção é puramente heteródino e, por outro lado, quando $R \rightarrow 1$, o regime é dito homódino puro. O critério adotado em nossas análises se baseia nessa aproximação. Um sinal é considerado puramente homódino se R estiver entre 0,8 e 1; caso contrário, considera-se o sinal heteródino.

3

Procedimentos Experimentais

Este capítulo descreve os procedimentos experimentais envolvidos na montagem do arranjo óptico de DLS. A metodologia e os materiais utilizados para a calibração do sistema também estão descritos neste capítulo. Além disso, neste capítulo ainda consta a descrição metodológica do preparo das misturas liotrópicas uniaxiais. Detalhes sobre os experimentos complementares, medidas de transmitância óptica e determinação de K_3/χ_a , também estão descritos no presente capítulo.

3.1. Espalhamento de Luz Dinâmico: Arranjo

Experimental

O arranjo experimental do DLS foi construído no Laboratório de Espalhamento de Luz, do Grupo de Fluidos Complexos (GFCx) do IF-USP, com a colaboração do Professor Dr. Ítalo Marcos Nunes de Oliveira, da Universidade Federal de Alagoas - UFAL. A arquitetura do arranjo de DLS se baseia no experimento apresentado na tese de doutoramento de Sunil K. Sharma, da *Kent State University* [40]. O aparato é composto por um laser contínuo DPSS (*diode-pumped solid-state*), com comprimento de coerência maior que 60 metros, com baixo ruído. O laser, fabricado pela empresa Coherent, modelo verdi V6, produz um feixe, polarizado, monocromático ($\lambda = 532$ nm), Gaussiano, com diâmetro médio igual a 1,5 mm (no critério de $1/e^2$; esse valor pode variar conforme a potência do equipamento). Sua potência máxima é 6 W, porém a faixa utilizada nos experimentos de DLS foi de 0,5 W a 1,5 W. Em medidas realizadas a altos ângulos ($> 20^\circ$) foi necessário aumentar a potência do laser de afim de proporcionar melhor estatística de detecção. Em baixos ângulos ($< 20^\circ$) utilizou-se potências na faixa 0,5 - 1 W.

A Figura 3.1 mostra o esquema do arranjo experimental que, além do dispositivo *LASER*, é composto por: (1) arranjo vertical de espelhos planos, utilizado para girar a polarização da luz. Os espelhos metálicos utilizados nessa montagem apresentam refletividade maior que 99%, na faixa entre 488-694 nm. A polarização da luz na saída do tubo de emissão do dispositivo laser é vertical. Quando se deseja rotacionar sua polarização a um ângulo de 90° , utiliza-se a configuração do arranjo como representado no esquema. No entanto, quando deseja-se conservar a polarização do feixe de luz, é necessário utilizar espelhos planos auxiliares indicados por (2). Nessa configuração, é necessário remover o espelho (3) e deixar o feixe de luz seguir a trajetória óptica. Além disso, o arranjo de DLS é composto por, um filtro espacial (4), um polarizador Newport (5), modelo 10LP-VIS-B, de alta precisão na faixa espectral entre 400 e 700 nm, com tolerância máxima ao dano

Figura 3.1.: Esquema experimental do arranjo óptico de DLS composto por: fonte *LASER*, (1) conjunto vertical de espelhos planos, (2) espelhos planos, (3) espelho plano removível, (4) filtro espacial, (5) polarizador, (6) lente convergente, (7) íris, (8) porta amostra e goniômetro, (9) arranjo óptico de detecção composto por uma íris, polarizador e posicionador de fibra óptica, (10) divisor de feixe, (11) fotomultiplicadoras, (12) eletrônica de autocorrelação de sinais elétricos e, por fim, (13) interface gráfica.

3. Procedimentos Experimentais

de 1 W/cm^2 , uma lente convergente (6) com distância focal de 150 mm e (7) íris, um porta amostra (8) posicionado no goniômetro. O goniômetro possui uma precisão angular de $0,01^\circ$ e foi fabricado pela empresa Hubber, modelo 415. No centro do goniômetro foi projetado o posicionador de amostras bidimensional que permite alterar a região irradiada. A temperatura da amostra é e monitorada com o auxílio de um multímetro *Minipa*.

O arranjo óptico de detecção (9), que está fixado no braço móvel do goniômetro, é composto por uma íris (a), um analisador (b) e o (c) posicionador de fibra óptica. Com relação a este último, trata-se de um conjunto óptico com uma lente objetiva de aumento 20x e uma fibra óptica monomodo com conexão tipo faca posicionada sobre o foco da lente. Esse sistema otimiza a detecção da luz espalhada pela amostra, proporcionando melhores taxas de contagem de fótons. Todo o sistema de detecção está apoiado sobre um elevador, que possibilita ajustar a altura desse conjunto de modo independente ao sistema de fixação da amostra. A fibra óptica está acoplada a um divisor de feixes (10), modelo FBS-532-Y-50/50-APC-100/100, fabricado por *Schäfter+Kirchhof*, que fraciona a luz em duas parcelas com mesma intensidade luminosa. Após o divisor de feixes, as duas fibras são, então, conectadas às (11) fotomultiplicadoras (*photomultiplier tube - PMT*), fabricadas por *Correlator Inc.*. A PMT transforma a energia luminosa (fóton) em energia elétrica (fotocorrente) e exibem uma saturação na contagem de fótons quando próximo de valores $> 990 \times 10^3$ fótons/s. Os sinais elétricos são interpretados pelo correlacionador (12), modelo Flex02-01D, fabricado por *Correlator Inc.*. Com esse dispositivo é possível investigar flutuações rápidas, na ordem de dezenas de nanossegundos, pois possui um tempo de autocorrelação mínimo de 1,5625 ns. Por fim, os resultados dos experimentos foram obtidos por meio de uma interface gráfica (13) fornecida pelo mesmo fabricante da eletrônica de autocorrelção. O tratamento e os ajustes dos dados experimentais foram realizados com o auxílio do *software* livre Qtiplot [41].

As medidas de DLS apresentadas nesta tese foram realizadas com base nos cálculos

3. Procedimentos Experimentais

da autocorrelação cruzada, que mistura os sinais descorrelacionados das duas PMTs. Esta estratégia foi adotada com o objetivo de minimizar o efeito eletrônico denominado *afterpulsing* que está relacionado às reflexões eletrônicas dentro do tubo de detecção, que produz um sinal espúrio com tempo de vida na faixa entre $10ns$ e $1\mu s$. Este fenômeno intrínseco pode prejudicar as interpretações dos espectros de autocorrelação.

Filtro Espacial

Figura 3.2.: Perfil do feixe antes (a) e após (b) a filtragem. As imagens foram obtidas com o auxílio de uma câmera CCD.

O filtro espacial é um dispositivo que atenua os ruídos gerados por partículas espalhadoras suspensas na atmosfera do laboratório e minimiza as distorções do feixe de luz. Essas distorções podem ser geradas por imperfeições nos espelhos ou até mesmo por partículas de poeira depositadas sobre eles. O filtro espacial é um dispositivo simples, composto por uma lente objetiva e um pequeno orifício circular (*pinhole*) posicionado sobre o foco da lente. Além disso, o filtro proporciona maior circularidade ao feixe garantindo um perfil Gaussiano. As Figura 3.2 (a) e (b) mostram os perfis do feixe sem e com a utilização do filtro, respectivamente. É possível notar uma maior circularidade no feixe filtrado. A circularidade, C , é definida como a razão entre os dois raios principais da elipse a , b . O feixe é dito perfeitamente circular quando $C = 1$, ou seja, $a = b$. Sem filtro, a circularidade do feixe era de 0,865 e, após a filtragem, a circularidade passou a ser 0,937.

3. Procedimentos Experimentais

A caracterização do perfil do feixe foi feita com uma câmera CCD.

Uma desvantagem associada ao uso do filtro espacial é a diminuição da intensidade de luz que incide sobre a amostra. Para diminuir as perdas, deve-se escolher o conjunto lente-*pinhole* que respeite a relação

$$d_0 = 2 \frac{\lambda f}{D} \quad (3.1)$$

em que d_0 é o diâmetro do *pinhole*, λ é o comprimento de onda da luz incidente, f é a distância focal da lente objetiva e D é o diâmetro do feixe incidente. Essa relação pode ser obtida por meio da expressão que descreve a cintura de um feixe Gaussiano ao longo do eixo óptico de uma lente convergente (ver referência [59]).

Em nosso arranjo, escolhemos uma objetiva com aumento de 10 vezes, uma distância focal de 16,5 mm e um *pinhole* com diâmetro de 10 μm . A Figura 3.3 mostra as franjas de difração geradas pelo dispositivo. Tais franjas são barradas por uma íris posicionada entre a lente e a amostra sobre o goniômetro. Desta forma, apenas o centro Gaussiano do feixe incide sobre a amostra posicionada sobre o foco da lente.

Figura 3.3.: Anéis de difração gerados pelo processo de filtragem do feixe. A abertura da íris, (7) na Fig. 3.1, ajustada para barrar as franjas de difração.

3.2. Preparação das Amostras

Esta seção relata os principais aspectos dos materiais e dos métodos utilizados na preparação das amostras analisadas. Inicialmente, se descreve as etapas de preparação das amostras-padrão usadas para a calibração do DLS. Em seguida, o leitor encontrará informações sobre a preparação das misturas liotrópicas uniaxiais e o doping com ferrofluido.

3.2.1. Amostras-Padrão

A calibração do experimento de DLS foi realizada com base nas análises de duas amostras-padrão. Essas amostras são soluções aquosas de nanoesferas de poliestireno (PS) em regime de super diluição. Uma delas contém nanoesferas de 20 ± 2 nm de diâmetro, e a outra nanoesferas de 200 ± 5 nm. Essas soluções são comercialmente produzidas pelo fabricante *ThermoScientific* e certificadas pela *National Institute of Standards and Technology* (NIST). As nanoesferas apresentam uma densidade igual a $1,05 \text{ g/cm}^3$ e índice de refração de, aproximadamente, 1,59 (25°C). A concentração volumétrica de nanoesferas em cada solução comercial é de 1 %(v/v).

Com base nas soluções comerciais, duas amostras foram preparadas diluindo-as em água (padrão Milli-Q). Esse procedimento foi realizado em tubos de quartzo cilíndricos com diâmetro de 10 mm e altura de 51 mm. Assim, as concentrações volumétricas finais das soluções foram: (i) amostra **A**: 0,025 %(v/v) (nanoesferas com diâmetro médio de 20 nm). (ii) amostra **B**: 0,0005 %(v/v) (nanoesferas com 200 nm de diâmetro). Essas concentrações foram escolhidas de modo a garantir uma boa estatística de fótons na medidas de DLS, respeitando o regime de super diluição. Dessa forma evita-se aglomeração de partículas, minimizando efeitos de espalhamentos múltiplos.

3.2.2. Preparação das Misturas Liotrópicas

Esta seção descreve os materiais e a metodologia empregada na preparação de sete diferentes amostras liotrópicas, sendo quatro misturas na fase N_D (nemática discótica) e três na fase N_C (nemática calamítica), a 20 °C. As misturas na fase N_D foram estudadas por meio das técnicas de DLS e transmitância, enquanto que as misturas na fase N_C foram investigadas pelas técnicas de DLS, transmitância óptica e determinação da razão K_3/χ_a . O processo de preparação das misturas teve a colaboração do Professor Dr. Erol Akpinar, da Universidade de Abant İzzet Baysal, Turquia.

Materiais

Sete misturas liotrópicas foram preparadas, tanto na fase N_C quanto na fase N_D , a 20 °C. Especificamente na fase N_D , trata-se de uma mistura ternária e três quaternárias. A clássica mistura ternária [28, 60] é constituída por laurato de potássio (KL), 1-decanol e água. Esta amostra está representada pela sigla Nd3 e apresenta as seguintes transições de fase em função da temperatura: $N_D \rightleftharpoons N_B \rightleftharpoons N_C$ em 22°C e 27°C, respectivamente. A fase N_D se estende até a temperatura de 15 °C. As fases e suas transições foram determinadas por meio de análises de conosopia laser [60] e microscopia óptica de luz polarizada. As misturas quaternárias, estudadas primeiramente por Erol Akpinar et al. [61], estão aqui representadas pelas siglas Nd4a, Nd4b e Nd4c. Estas misturas são compostas por laurato de potássio, sulfato de potássio, 1-decanol e água. As relações estequiométricas estão representadas na Tabela 3.1. A principal diferença entre elas é a fração de sal (K_2SO_4). A amostra Nd4a apresenta 0,25%, em Mol, enquanto que as misturas Nd4b e Nd4c têm frações maiores, de 0,38 e 0,50%, em Mol, respectivamente. As estequiometrias foram ajustadas de modo a garantir a fase N_D , à temperatura de 20 °C.

O grupo de amostras que apresenta mesofase N_C , a 20 °C, é formado por uma mistura ternária (Nc3) e duas quaternárias (Nc4a e Nc4b). Assim como a amostra Nd3, a mistura

3. Procedimentos Experimentais

Nc3 também é composta por laurato de potássio, 1-decanol e água, diferindo apenas em suas proporções. As misturas quaternárias, Nc4a e Nc4b, são compostas por laurato de potássio, sulfato de potássio, 1-decanol e água. A Tabela 3.1 mostra as relações estequiométricas dessas misturas. Elas foram preparadas para determinar o comportamento da razão K_3/χ_a em função da concentração de sal. Tais experimentos nos auxiliarão nas interpretações dos resultados obtidos nas análises de DLS. Para isso, foi necessário alinhar as amostras (o campo diretor das amostras) utilizando um campo magnético externo. Em geral, essas mesofases líquido cristalinas exibem baixa anisotropia de susceptibilidade diamagnética, da ordem de 10^{-6} cgs ($4\pi \times 10^{-6}$ S.I.), sendo necessário campos magnéticos intensos (≈ 10 kG) para alcançar um satisfatório grau de alinhamento. Uma forma de contornar isso é adicionar nanopartículas magnéticas (ferrofluido) às misturas liotrópicas e assim facilitar o processo de alinhamento [17, 31]. Antes de falarmos sobre o preparo dos ferronemáticos, vejamos a metodologia empregada na preparação das misturas liotrópicas.

Metodologia de Preparação das Misturas

Os componentes das misturas foram cuidadosamente colocados em um tubo de ensaio de vidro com tampa rosqueável, respeitando a estequiometria indicada na Tabela 3.1. A preparação das amostras respeitou a seguinte ordem: O tubo de ensaio, previamente lavado e seco em estufa, a 60°C , foi posicionado sobre a bandeja da balança semi-analítica. O laurato de potássio foi a primeira substância a ser introduzida, seguido do álcool (1-decanol), água e, por fim, se adicionou sulfato de potássio (no caso das misturas quaternárias). Essa ordem favoreceu o processo de homogeneização realizado por meio de um agitador de tubos. Após a primeira etapa de homogeneização, as amostras foram levadas à centrífuga por 30 minutos a uma velocidade angular de 4000 rpm. Em seguida, foram agitadas novamente e retornaram à centrífuga. Esse processo se repetiu até a homogeneização. Por fim, as misturas apresentaram um aspecto homogêneo e livre de bolhas. Nesse passo é importante verificar o fundo do tubo para garantir a total mistura do álcool, isso requer algum cuidado e muitas vezes é necessário aquecer um pouco o tubo ($< 70^\circ\text{C}$), e repetir os procedimentos

3. Procedimentos Experimentais

Tabela 3.1.: Composições das misturas liotrópicas uniaxiais expressas em Mol/Mol e m/m.

Amostras	Fase	Composição (% Mol/Mol)				Composição (% m/m)			
		KL	K ₂ SO ₄	1-decanol	H ₂ O	KL	K ₂ SO ₄	1-decanol	H ₂ O
Nd3	N_D	2,98	-	1,23	95,79	27,0	-	7,4	65,6
Nd4a	N_D	3,23	0,25	1,22	95,30	28,3	1,6	7,1	63,0
Nd4b	N_D	3,23	0,38	1,21	95,18	28,1	2,4	7,0	62,5
Nd4c	N_D	3,22	0,51	1,22	95,05	27,8	3,2	7,0	62,0
Nc3	N_C	3,23	-	1,22	95,55	28,7	-	7,2	64,1
Nc4a	N_C	3,24	0,077	1,23	95,46	28,6	0,5	7,2	63,7
Nc4b	N_C	3,24	0,154	1,22	95,39	28,5	1,0	7,1	63,4

anteriores. No caso das misturas quaternárias, nas quais o sal K_2SO_4 é dissolvido, é importante observar se houve a sua completa dissolução. As amostra ferronemáticas foram preparadas com base nas misturas de CLL. Vejamos agora a metodologia empregada no preparo dos ferronemáticos.

3.2.3. Preparação dos Ferronemáticos

Os ferronemáticos foram preparados com base nas misturas ternárias clássicas, Nd3 e Nc3, adicionando pequenas quantidades de nanopartículas magnéticas, em diferentes concentrações. Neste trabalho, utilizamos a solução coloidal comercial, ferrofluido (FF), modelo EMG 607, da empresa *FerroTech Corporation*. Essa solução coloidal, aquosa, é constituída por nanopartículas de magnetita, com dupla camada de surfactação, cujo diâmetro hidrodinâmico médio é 10 ± 2 nm, como apresentado no capítulo 1, Figura 1.6(b).

O volume de FF adicionado às misturas respeitou o limite de $1 \mu L$ de solução comercial de FF para cada 2 mL de mistura liotrópica. No caso da incorporação em fase discótica, quatro concentrações distintas foram avaliadas; 3,5; 7; 19 e 38 (10^{12} grãos/mL). Essas amostras foram batizadas por Nd3F12, Nd3F712, Nd3F13- e Nd3F13+, respectivamente. Já nas amostras calamíticas, as concentrações investigadas foram: 3,5 e 7 (10^{12} grãos/mL). Estas amostras estão identificadas por Nc3F12 e Nc3F712, respectivamente. Estas baixas

3. *Procedimentos Experimentais*

concentrações foram escolhidas de modo a favorecer o alinhamento nemático, guiado por campo magnético e, além disso, evitar a formação de aglomerados magnéticos que poderiam interferir nas medidas de DLS. Discutiremos mais sobre isso no próximo capítulo. Vejamos agora um detalhe importante sobre a preparação, especificamente sobre a dissolução de FF no CL, na qual não deve ser realizada em recipiente de vidro. As misturas foram feitas em tubos de teste *ependorf*. Algumas experiências mal sucedidas foram realizadas em tubos de vidros porém, existe grande afinidade entre as nanopartículas e as paredes dos tubos, alterando a estequiometria da mistura ferronemática. Por isso, evita-se utilizar tubos de vidro na diluição dos grãos magnéticos.

3.3. Medidas Complementares

Duas medidas complementares às medidas de DLS foram realizadas: as medidas para determinar a razão K_3/χ_a e medidas de transmitância óptica. Elas auxiliaram as investigações sobre os efeitos da incorporação de sal e de nanopartículas magnéticas sobre as flutuações orientacionais do diretor nemático.

3.3.1. Determinação da Razão K_3/χ_a

Os procedimentos experimentais aqui descritos se baseiam nos estudos realizados por [63, 64], bem como nos experimentos presentes na tese do Professor Dr. Antônio José Palangana [65]. Antes de descrever tais procedimentos, é conveniente ressaltar que essas são medidas auxiliares às medidas de DLS porém, devido às limitações experimentais, apenas as amostras que apresentam fase calamítica a 20 °C, foram analisadas. A preparação das misturas liotrópicas foi realizada conforme o procedimento descrito na seção 3.2.2. Nanopartículas magnéticas (Fe_3O_4) foram adicionadas às misturas liotrópicas, na proporção de 2 μ L da pré-solução, para cada 1 mL da mistura. Segundo F. Brochard e P. G. de Gennes [31], o limite teórico inferior para a concentração de coloides em cristais líquidos é 10^8 grãos/mL. Dependendo da espessura da amostra, abaixo dessa concentração não há uma ação efetiva das nanopartículas. Após a homogeneização, as misturas liotrópicas foram introduzidas, por efeito de capilaridade, em *microslides* com 20 mm de comprimento, 2,5 mm de largura e 200 μ m de espessura e suas extremidades foram vedadas com uma resina epóxi fotocurável. Em seguida, as amostras foram posicionadas entre os polos de um eletroímã, de modo que houvesse paralelismo entre as linhas de campo magnético e as paredes do *microslide*. Após um período típico de cinco horas sob um campo de magnitude de 6,3 kG, o alinhamento planar homogêneo foi obtido, no qual o diretor nemático estava paralelo às linhas do campo e às superfícies do *microslide*. O alinhamento foi verificado por meio de microscopia óptica de luz polarizada. Após isso, as amostras retornaram ao campo magnético de forma que houvesse ortogonalidade entre o campo e o diretor

3. Procedimentos Experimentais

nemático. Nesse estágio, o campo magnético induz um torque sobre o diretor nemático que tende a se orientar paralelamente ao campo externo. As texturas de paredes são formadas nesse estágio. A caracterização das texturas foi feita por meio de microscopia óptica de luz polarizada e com o auxílio de uma câmera CCD acoplada ao microscópio. As imagens foram analisadas com o auxílio do *software* ImageJ.

3.3.2. Avaliação do Alinhamento Nemático.

As medidas de espalhamento são sensíveis ao alinhamento pelo campo nemático, desse modo, é conveniente dar uma atenção especial à qualidade do alinhamento das misturas. Nesse sentido, realizamos medidas auxiliares de transmitância óptica em mesofases uniaxiais. Para essas medidas, um microscópio *Leitz* foi equipado com um conjunto de polarização (polarizador e analisador) e um detector fotodiodo passivo, cujo ruído de fundo é menor que 0,1%. A Figura 3.4 (a) mostra o arranjo experimental, onde é visto o detector acoplado ao microscópio (I), a platina (II) e o dispositivo para as aferições. As amostras foram posicionadas na platina como mostra a Figura 3.4 (b). Apesar de simples, essas medidas requerem atenção especial à acomodação horizontal das amostras sobre a platina. Para garantir isso, utilizou-se um nível de bolha circular colocado sobre a cubeta, antes de iniciar as aferições, garantindo o alinhamento do

Figura 3.4.: (a) arranjo óptico composto por um detector fotodiodo (I) acoplado ao microscópio óptico *Leitz*. A amostra é posicionada na platina (II) e a leitura da medida de luminosidade é realizada pelo módulo de detecção (III). (b) detalhes da amostra acomodada na platina.

3. Procedimentos Experimentais

sistema.

Antes de prosseguir, consideraremos um sistema óptico simples que represente o arranjo experimental descrito, composto por um polarizador e um analisador. Entre eles é colocada uma amostra na fase N_D , na qual o diretor flutua entorno do eixo $\hat{e}_z$, eixo óptico do microscópio. A Figura 3.5 mostra tal representação. Dessa forma, veremos a extinção máxima de luz na ocular do microscópio quando $\mathbf{n}_0$ estiver paralelo ao eixo $\hat{e}_z$, caracterizando um perfeito alinhamento homeotrópico. Caso contrário, quando existe um ângulo θ , entre o diretor e o eixo óptico $\hat{e}_z$, haverá componentes do diretor no plano xOy que permitirão a passagem da luminosidade quando girarmos a amostra entorno do eixo óptico $\hat{e}_z$. Com base nesse efeito, é possível monitorar o alinhamento do campo diretor antes de efetuar as medidas de DLS.

Figura 3.5.: Representação gráfica do diretor nemático uniaxial na base ortonormal adotada nos experimentos de transmitância de luz. p_x e p_y são as direções de polarização da luz transmitida e incidente, respectivamente.

As medidas foram realizadas da seguinte maneira; após a preparação, as misturas ferronemáticas foram levadas ao campo magnético e lá permaneceram por, no máximo, 24 horas. A magnitude do campo aplicado variou conforme as amostras, como será mostrado no próximo capítulo. Em seguida, as amostras foram acomodadas sobre a platina, que por sua vez foi rotacionada em ϕ , a fim de localizar as posições de máxima e de mínima

3. *Procedimentos Experimentais*

transmitâncias. A razão entre elas foi então monitorada em função do tempo de exposição ao campo. No caso das fases N_D , a intensidade de luz transmitida foi máxima no início do processo de alinhamento e mínima ao final dos experimentos, comportamento típico de alinhamento homeotrópico. Já nos casos das fases N_C , a intensidade luminosa é uma constante, mínima, no início e máxima ao final do experimento, característica típica de alinhamento planar. Além disso, o processo de desalinhamento natural (térmico, deixando as amostras repousarem durante algumas horas) dessas amostras também foi monitorado e os resultados dessas medidas podem ser vistos no próximo capítulo. É importante frisar que, durante as medidas, as amostras não estavam sujeitas a ação do campo externo. O tempo de cada aferição foi de, aproximadamente, 2 minutos.

4

Resultados e Discussões

Este capítulo apresenta os resultados obtidos nos experimentos de DLS, realizados em amostras-padrão, misturas liotrópicas nemáticas e ferronemáticas uniaxiais N_C e N_D . Além disso, neste capítulo ainda consta com os resultados obtidos em medidas auxiliares: determinação da razão K_3/χ_a e medidas de transmitância de luz. Iniciaremos analisando os resultados da calibração do experimento de DLS.

4.1. DLS em Amostras-Padrão: Calibração

A Figura 4.1 mostra as flutuações típicas das contagens de fótons espalhados, a 90° , pelas soluções aquosas de nanoesferas de poliestireno com diâmetros de 200 nm e 20 nm.

4. Resultados e Discussões

Figura 4.1.: Flutuações típicas das contagens de fótons espalhados durante as análises de DLS realizadas em soluções aquosas com diferentes de nanoesferas de poliestireno. A contagem da amostra com esferas de 200 nm está representada em preto e a contagem referente à amostra com 20 nm está representada em vermelho.

Observa-se que as flutuações são aleatórias em ambos os casos, porém são mais intensas na amostra que contém partículas maiores. Neste caso, a contagem média de fótons é $\approx 4,6 \times 10^3$ fótons/s. Já na solução com nanoesferas de 20 nm a contagem média foi $\approx 3,4 \times 10^3$ fótons/s.

A Figura 4.2 mostra os espectros de autocorrelação das intensidades de ambas as amostras. Um comportamento superamortecido pode ser observado nos dois sinais, o que caracteriza um processo aleatório. As linhas contínuas são os melhores ajustes realizados considerando uma simples exponencial, conforme discutido na seção 2.3,

$$g_2(\tau) = B + Ae^{-\Gamma\tau}. \quad (4.1)$$

A partir dos ajustes, determinamos a taxa de decaimento exponencial Γ que foi de $2,1 \pm 0,1$ kHz e $22,1 \pm 0,2$ kHz para as amostras com 200 nm e 20 nm, respectivamente. Os erros foram estimados com base nos desvios do parâmetro de ajuste Γ . Em seguida, estima-se os coeficientes de difusão (D) das partículas na água, uma vez que $\Gamma = Dq^2$, sendo $|\mathbf{q}| = (4\pi n/\lambda)\sin(\theta/2)$, na qual $n = 1,33$ é o índice de refração no meio (considera-se o índice de refração da água a 20 °C); λ é o comprimento de onda da luz incidente (532

Figura 4.2.: Espectros de autocorrelação de fótons das amostras-padrão. Os triângulos vermelhos representam a amostra de 20 nm e os círculos pretos representam a amostra com 200 nm. As linhas contínuas são melhores ajustes realizados considerando uma exponencial simples.

nm) e θ é o ângulo de espalhamento (90°). Dessa forma, calcula-se o raio hidrodinâmico das nanoesferas, com base no modelo teórico de espalhamento elástico de luz em sistemas superdiluídos, não interagentes, para partículas esféricas. A relação de Stoke-Einstein [62]

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}, \quad (4.2)$$

nos permite determinar o raio hidrodinâmico, R , conhecendo alguns parâmetros, a saber, a temperatura ($T = 20^\circ\text{C}$), a viscosidade do solvente (água) (η) e a constante de difusão (D) das partículas no meio; k_B é a constante de Boltzman. Portanto, utilizando a equação 4.2, os valores dos raios hidrodinâmicos das partículas são, aproximadamente $9,5 \pm 0,6$ e $98,5 \pm 0,7$ nm. Esses resultados sugerem diâmetros de $19,0 \pm 1,2$ e $197,0 \pm 1,4$ nm, respectivamente, e estão próximos aos valores fornecidos pelo fabricante (20 ± 2 nm e 200 ± 3 nm), o que nos permite atestar a calibração de nosso sistema de medidas. Após a calibração, estamos aptos às medidas em sistemas mais complexos, como nos cristais líquidos. Porém, antes disso, falaremos sobre as medidas auxiliares usadas para a

determinação da razão K_3/χ_a .

4.2. Cristais Líquidos Liotrópicos

4.2.1. Determinação de K_3/χ_a

Estes experimentos têm por objetivo verificar a influência dos íons K^+ e SO_4^- sobre a constante elástica da distorção *bend*, K_3 , das misturas quaternárias (ver tabela 3.1, na página 58). Os resultados e discussões apresentados nesta seção serão utilizados na interpretação dos resultados dos experimentos de DLS.

Figura 4.3.: (a) Textura típica das distorções periódicas do tipo *bend* em amostras na fase calamítica. (b) Perfil de intensidade de luz traçado ao longo da textura, i.e, traçado na horizontal.

4. Resultados e Discussões

A Figura 4.3 (a) mostra uma micrografia típica, entre polarizadores cruzados, da textura obtida após o procedimento experimental descrito na seção 3.3.1. A distância entre duas franjas escuras sucessivas é definida como a metade da periodicidade (P) da distorção *bend* [63]. A periodicidade foi, então, determinada pela análise das micrografias. A Figura 4.3 (b), mostra o perfil da intensidade de luz ao longo da linha demarcada. É possível observar os máximos e mínimos de intensidade luminosa e, para determinação de $P/2$, aferimos a distância entre dois vales consecutivos, como mostra a Figura 4.3 (b).

Figura 4.4.: Medidas das periodicidades P em função do campo magnético H , aplicado nas misturas liotrópicas, com diferentes concentrações iônicas. O gráfico mostra o comportamento linear de P^{-2} em função de H^2 .

Segundo o modelo proposto por T. Kroin e A. M. Figueiredo Neto [63], que considera a distorção *bend* induzida por um campo magnético externo $\mathbf{H}$, existe uma relação linear entre P^{-2} e H^2 , dada por

$$P^{-2} = \frac{1}{4\pi^2} \frac{\chi_a}{K_3} H^2, \quad (4.3)$$

em que o inverso do coeficiente angular é justamente o termo de nosso interesse. Essa informação é extraída diretamente da Figura 4.4; cada ponto representa a média entre dez medidas de $P/2$. As barras de erro representam os respectivos desvios-padrão. As retas são

4. Resultados e Discussões

os melhores ajustes realizados conforme a equação 4.3. No caso da amostra ternária (Nc3), o valor da razão K_3/χ_a é 279 ± 29 dyn. Esse resultado é compatível com o encontrado na literatura (300 dyn), obtido em misturas liotrópicas semelhantes [63, 64]. Com relação às misturas quaternárias (Nc4a e Nc4b), os resultados mostram uma ligeira diminuição: 247 ± 30 e 240 ± 22 , respectivamente, o que é melhor observado na Figura 4.5. Nota-se que os valores são praticamente constantes e as variações estão dentro das barras de erro. Esse resultado mostra que, se a razão K_3/χ_a é praticamente constante, é razoável considerar que a constante elástica independe da concentração iônica, bem como χ_a , pois estão intimamente relacionadas às propriedades das moléculas anfifílicas (laurato de potássio e 1-decanol). Segundo a literatura [64, 66, 67], o valor de χ_a é da ordem de 10^{-9} cgs. Consideraremos, portanto, a hipótese de que as constantes elásticas, K , independem da concentração iônica, pelo menos dentro da faixa avaliada.

Figura 4.5.: Comportamento de K_3/χ_a em função da concentração iônica (ϕ) das diferentes misturas liotrópicas (Nc3, Nc4a e Nc4b).

4.2.2. Espalhamento de Luz Dinâmico

Nesta seção apresentamos os resultados das medidas de DLS realizadas em misturas liotrópicas com diferentes concentrações iônicas. Primeiramente, é importante mencionar que as amostras foram alinhadas antes dos experimentos de DLS. O alinhamento homeotrópico das fases N_D foi realizado por meio de campo magnético uniforme, com intensidade de ≈ 6 kG. Devido às características singulares da fase N_D , na qual $\mathbf{n}_0 \perp \mathbf{H}$, construímos um dispositivo que rotaciona as amostras, durante o alinhamento, com o propósito de quebrar a degenerescência orientacional de n_0 . Após esse procedimento, as amostras foram levadas ao experimento de DLS. O alinhamento das amostras foi constantemente monitorado, durante as análises de DLS, no entanto, quando constatada a perda do alinhamento, as amostras retornaram ao campo magnético. Estes procedimentos garantiram bons resultados experimentais. Iniciaremos esta seção com as discussões dos resultados da mistura clássica Nd3 e, em seguida, discutiremos as misturas quaternárias.

Mistura ternária - Nd3

A Figura 4.6 (a) mostra os sinais típicos de autocorrelações da amostra ternária clássica, Nd3, obtidos em $q = 6.03 \times 10^6 m^{-1}$, a $20^\circ C$. O sinal lento, representado por circunferências, foi obtido em geometria despolarizada e está relacionado às flutuações térmicas da distorção elástica do tipo *twist*. O sinal rápido, representado por quadrados, foi obtido em geometria polarizada e está relacionado às flutuações do tipo *splay*. É interessante observar que as flutuações de *splay* são cerca de dez vezes mais rápidas que as de *twist*. Esse comportamento corrobora as observações realizadas por Lacerda Santos et al. [43]. As curvas no gráfico são ajustes realizados com base na equação 2.21, uma vez que o regime de detecção pode ser considerado homódino, como fora discutido na seção 2.3. Dos ajustes se extraem os tempos característicos das flutuações ($\tau_c = 1/\Gamma$). A dependência angular desses sinais também foi investigada. A Figura 4.6 (b) mostra que, em ambos os casos, *splay* e *twist*, a relação entre as taxas de relaxação (Γ) e q^2 é linear. Esse comportamento é típico de flutuações hidrodinâmicas e pode ser descrito pela equação 2.8. As retas no gráfico (b) são

4. Resultados e Discussões

Figura 4.6.: (a) Função de autocorrelação $g_2(\tau)$ dos sinais polarizado e despolarizado da amostra clássica Nd3. (b) Comportamento da taxa de relaxação dos modos *splay* e *twist* em função do módulo do vetor de espalhamento (q) ao quadrado.

os ajustes realizados com base nessa equação, cujo coeficiente angular é o coeficiente de difusão do modo hidrodinâmico, uma vez que, em geometria simétrica, temos:

$$D_{splay} = \frac{K_1}{\eta_{splay}} \quad \text{e} \quad D_{twist} = \frac{K_2}{\eta_{twist}}. \quad (4.4)$$

Os valores calculados de D_{splay} e D_{twist} são, 9.6 ± 0.2 e 1.40 ± 0.04 , em unidade de $\times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, respectivamente. Esses resultados estão muito próximos aos encontrados na literatura [43], e garantem a confiabilidade das medidas aqui apresentadas.

Misturas quaternárias

As Figuras 4.7 (a) e (b) mostram as autocorrelações típicas das misturas liotrópicas quaternárias, Nd4a, Nd4b e Nd4c, em detecção despolarizada e polarizada, respectivamente. A principal diferença entre essas misturas é a concentração iônica, como foi mostrado na Tabela 3.1. Em geometria despolarizada trata-se de flutuações nemáticas do tipo *twist*, obtidas em $q = 7,94 \times 10^6 m^{-1}$. Já em geometria polarizada observamos as relaxações do modo *splay* puro, em $q = 4,04 \times 10^6 m^{-1}$.

Esses sinais foram obtidos em regime de detecção praticamente heteródino, no qual há forte contribuição de luz estática na intensidade. As amplitudes dos sinais mostrados na Figura 4.7 (a) são maiores comparadas às da Figura 4.7 (b). Avaliando o tipo de regime de detecção, homódino ou heteródino, é possível dizer que, para a mistura Nd4c, $R \approx 0,6$, mostrando que esse é o sinal mais homódino dentre os apresentado. Por outro lado, as duas curvas mais heteródinas exibem $R \approx 0,1$, e podemos considerá-los sinais puramente heteródinos (ver Figura 4.7 (b), misturas Nd4a e Nd4c). No caso dos sinais polarizados, a mistura Nd4b apresentou $R \approx 0,38$, valor maior que os encontrados nas demais misturas. As linhas sólidas são os melhores ajustes são os melhores ajustes realizados segundo a equação 2.26 Dos ajustes determinamos Γ_{splay} e Γ_{twist} , bem como seus respectivos desvios. As difusividades dos modos foram determinadas através das análises dos gráficos na Figura 4.8.

A Figura 4.8 (a) se refere à amostra com menor concentração iônica, Nd4a, e as Figuras 4.8 (b) e (c) mostram a dependência angular das amostras com maior concentração iônica, Nd4b e Nd4c, respectivamente. Assim como na mistura ternária, as taxas de relaxação dos modos, Γ_{splay} e Γ_{twist} , exibem um comportamento linear em relação a q^2 . Desse modo, foi possível calcular os coeficientes de difusão das misturas liotrópicas, como amostra a Tabela 4.1.

Os valores de D_{splay} aumentam na medida em que a concentração iônica cresce. Os

4. Resultados e Discussões

Figura 4.7.: Função de autocorrelação $g_2(\tau)$ dos sinais (a) despolarizados e (b) polarizados das amostras quaternárias Nd4a, Nd4b e Nd4c. As linhas contínuas são os ajustes efetuados com base na equação 2.26.

resultados mostram que a difusividade D_{splay} da amostra Nd4a é quase duas vezes a difusividade da mistura ternária clássica. É possível notar também que D_{splay} das misturas mais concentradas aumentam, em comparação à mistura Nd4a. Tal tendência à saturação precisa ser melhor investigada. Por outro lado, D_{twist} tende a diminuir com a adição do sal, a mistura com maior concentração iônica exibiu uma difusividade cerca de uma ordem de grandeza menor comparada à mistura ternária clássica, Nd3.

Esse curioso comportamento pode ser entendido considerando-se a aproximação de uma

4. Resultados e Discussões

única constante elástica de modo que $K_1 = K_2 = K$. Para essa aproximação, supõe-se que a constante elástica independa da concentração iônica, como foi sugerido na página 69, e que seu valor seja $K \approx 2 \times 10^{-11} N$ [64]. Além disso, considerando o modelo de IBM, essa aproximação parece razoável, uma vez que as distorções do tipo *bend*, em N_C , se assemelham às distorções de *splay*, em fase N_D [54]. Nesse contexto, é razoável supor que a variação das difusividades está relacionada, principalmente, aos processos dissipativos e, portanto, às variações das viscosidades dos modos hidrodinâmicos. Para estimar o efeito do sal sobre as viscosidades γ_1 e η_{splay} , vejamos as equações 4.4. Utilizando os valores de D_{splay} e D_{twist} , mostrados na tabela 4.1, podemos estimar o comportamento das viscosidades em

Figura 4.8.: Comportamento linear entre as taxas de relaxação das distorções elásticas *splay* e *twist* em função de q^2 , das misturas liotrópicas Nd4a (a), Nd4b (b) e Nd4c (c).

4. Resultados e Discussões

Tabela 4.1.: Valores das constantes de difusão dos modos hidrodinâmicos das misturas liotrópicas na fase nemática discótica.

Amostras	%(<i>m/m</i>) <i>deK</i> ₂ <i>SO</i> ₄	<i>D</i> _{<i>splay</i>} (10 ⁻¹² <i>m</i> ² / <i>s</i>)	<i>D</i> _{<i>twist</i>} (10 ⁻¹² <i>m</i> ² / <i>s</i>)	<i>D</i> _{<i>splay</i>} / <i>D</i> _{<i>twist</i>}
Nd3 [43]	—	11,5	1,6	7,2
Nd3	—	9,6 ± 0,2	1,40 ± 0,04	6,9
Nd4a	1,6	19,0 ± 0,5	1,25 ± 0,05	15
Nd4b	2,4	55 ± 3	0,18 ± 0,05	305
Nd4c	3,2	44 ± 3	0,11 ± 0,05	400

função da concentração molar de sal. As Figuras 4.9 (a) e (b) mostram, respectivamente, os valores calculados para η_{splay} e $\eta_{twist} = \gamma_1$. Observa-se que a viscosidade de *splay* diminui em função da concentração de sal e, aparentemente, atinge um limite inferior. Em contra partida, γ_1 aumenta com a concentração de sal. Além disso, segundo as equações

Figura 4.9.: Comportamento da viscosidade do modo *splay* (a) e do modo *twist* (b) em função da concentração de sal (*K*₂*SO*₄).

da nematodinâmica, na representação da ELP, tais viscosidades podem ser escritas como:

$$\eta_{twist} = \gamma_1 \quad \text{e} \quad \eta_{splay} = \gamma_1 - \frac{\alpha_3^2}{\eta_b}, \quad (4.5)$$

4. Resultados e Discussões

na qual γ_1 é a viscosidade rotacional, α_3 e η_b são os coeficientes de viscosidade de Leslie e Miesowicz, respectivamente [49]. É interessante notar que o termo $-\frac{\alpha_3^2}{\eta_b}$ corresponde a uma correção na relação de η_{splay} que diminui a viscosidade do modo. Esse termo é responsável por minimizar os efeitos dissipativos dessas flutuações e favorecer a difusão do modo, o que se denomina *backflow*. Em um trabalho realizado por Pieranski et al. [53] este efeito foi abordado em transições de Fréedericksz de geometrias *bend* e *splay*. Eles observaram que, assim como o fluxo induz a orientação do diretor nemático, a reorientação do mesmo induz fluxo. Este fluxo altera as dissipações internas, diminuindo a viscosidade efetiva do modo *splay* e diminuindo o tempo característicos (τ) das flutuações. Um efeito semelhante é previsto teoricamente [53, 50] para as flutuações do tipo *bend*.

Tabela 4.2.: Valores das viscosidades, γ_1 e η_{splay} , e do efeito de *backflow*, $|\Delta\eta|$, das misturas liotrópicas na fase nemática discótica. Os cálculos foram realizados considerando a aproximação de uma constante elástica ($K = 2 \times 10^{-11} N$) [64].

Amostras	$\gamma_1(Pa \ s)$	$\eta_{splay}(Pa \ s)$	$\sim \Delta\eta (Pa \ s)$
Nd3	$14,3 \pm 0,4$	$2,08 \pm 0,04$	$12,2 \pm 0,4$
Nd4a	$16,0 \pm 0,6$	$1,05 \pm 0,03$	$14,9 \pm 0,6$
Nd4b	110 ± 31	$0,36 \pm 0,02$	$109,6 \pm 30,8$
Nd4c	180 ± 83	$0,45 \pm 0,03$	$179,5 \pm 82,6$

A tabela 4.2 mostra os valores calculados das viscosidades, γ_1 e η_{splay} e os valores absolutos do termo de *backflow*, $|\Delta\eta| = \eta_{splay} - \eta_{twist} = \alpha_3^2/\eta_b$. Os resultados mostram que $|\Delta\eta|$ aumenta em até uma ordem de grandeza com a concentração de sal. Na representação do IBM, é possível realizar uma discussão qualitativa sobre a influência do sal no sistema micelar. O aumento da viscosidade rotacional, γ_1 , pode estar relacionado com o aumento nas dimensões das micelas [68] em função da concentração iônica, ou até mesmo as interações intermicelares, uma vez que na presença de íons, há diminuição no comprimento de Debye e, portanto, diminuição da distância média entre micelas vizinhas [69]. Os íons dissociados nas misturas liotrópicas tendem a povoar as camadas aquosas e atuam como um ponte, favorecendo a interação entre as micelas. Esse mecanismo parece diminuir os efeitos dissipativos associados às distorções de *splay*, diminuindo a viscosidade do modo,

4. Resultados e Discussões

como pode ser visto na Tabela 4.2. Isto ocorre pois há um aumento na contribuição do efeito de *backflow* com o aumento da concentração iônica. Como não há tal efeito na viscosidade associada às distorções de *twist*, não observamos queda nos valores de γ_1 , pelo contrário, nota-se um aumento, atingindo o valor máximo 180 Pa s, para a mistura Nd4c.

4.3. Ferronemáticos Liotrópicos

4.3.1. Transmitância: Avaliação do Alinhamento

Os resultados sobre os experimentos de transmitância óptica apresentados nessa seção complementam as análises de DLS, nos permitindo monitorar, em mais detalhes, o processo de alinhamento por campo magnético, bem como o desalinhamento dessas misturas. É importante ressaltar que, durante as medidas de DLS, as amostras permaneceram alinhadas.

A Figura 4.10 mostra o comportamento típico da razão entre as intensidades máxima (I_{max}) e mínima (I_{min}) da luz transmitida pelas amostras, em função do tempo de exposição ao campo magnético. Esta razão está relacionada ao parâmetro de ordem das mesofases uniaxiais, apresentado na seção 1.2. A Figura 4.10 (a) mostra o comportamento da mistura ternária clássica Nd3 (ver tabela 3.1), sem partículas magnéticas, ao longo do processo de alinhamento homeotrópico. Para isso, a amostra foi exposta ao campo magnético homogêneo com magnitude de, aproximadamente, 8 kG. É interessante notar que a razão entre as intensidades decai exponencialmente, atingindo o valor mínimo (1,01) após 6,5 horas de exposição ao campo. Este valor perdurou, em média, mesmo após 24 horas de exposição ao campo, indicando o limite para o alinhamento dessa mistura.

Por outro lado, na amostra ferronemática, Nd3F12, esta razão atinge valores menores Figura 4.10 (b). Isso ocorre pois, a intensidade de luz transmitida através da amostra, posicionada entre polarizadores cruzados, é mínima quando $\mathbf{n}_0 \parallel \hat{e}_z$ (ver Figura 3.5). No caso ideal, no qual o diretor exibe um alinhamento homeotrópico perfeito, não há como distinguir as intensidades máxima e mínima, elas assumem o mesmo valor e, portanto, a razão entre elas deve ser um. Tal comportamento foi observado na mistura ferronemática Nd3f12 e pode ser visto na Figura 4.10 (b). Nota-se que $I_{max}/I_{min} \rightarrow 1,00$ após 8,5 horas de exposição a um campo magnético bem mais fraco, ≈ 200 G. Este resultado é interessante e mostra que a incorporação de partículas magnéticas facilita o processo de alinhamento do diretor como previsto na literatura [31]. Além disso, é evidente que a

4. Resultados e Discussões

amostra Nd3F12 apresentou um alinhamento mais efetivo, quando comparado à mistura Nd3, como vemos na Figura 4.11. Estas imagens mostram as texturas das misturas após a ação do campo, e foram obtidas posicionando as amostras entre polarizadores cruzados. A Figura 4.11 (a) retrata a textura da mistura liotrópica sem FF, enquanto que a Figura 4.11 (b) mostra a textura da mistura Nd3F12. Como podemos notar, a textura da Figura 4.11 (a) apresenta regiões coloridas, características de distorções locais no alinhamento do diretor, enquanto que a Figura 4.11 (b) mostra a textura extremamente uniforme, indicando elevada qualidade no alinhamento do campo nemático, como havíamos observado nas medidas de transmitância.

Assim como nas misturas discóticas, o alinhamento do campo nemático das fases N_C também foi monitorado, como mostra a Figura 4.12 (a). Este gráfico típico é obtido através de medidas realizadas com a amostra Nc3. Nesse caso, o diretor que inicia aleatoriamente

Figura 4.10.: Evolução temporal de $I_{\max}/I_{\min}$, das amostras Nd3 (a) e Nd3F12 (b). Os gráficos internos mostram a evolução temporal de $I_{\max}/I_{\min}$ durante o processo de relaxamento (desalinhamento) das amostras.

4. Resultados e Discussões

distribuído no espaço tende ao alinhamento planar com a ação do campo magnético externo. Nas condições iniciais, a razão I_{max}/I_{min} é mínima e representa a aleatoriedade na orientação do diretor. Após atingir o completo alinhamento planar, o diretor se acomoda no plano xOy (ver Figura 3.5). Dessa forma, quando $\mathbf{n}_0 \parallel \hat{e}_x$ (ou $\mathbf{n}_0 \parallel \hat{e}_y$) observa-se a mínima luminosidade. Por outro lado, quando o diretor é girado 45° em relação aos eixos do plano observa-se a máxima luminosidade. Na Figura 4.12, a região entre zero e 240 minutos representa o processo de alinhamento no campo nemático, enquanto que os demais pontos retratam a relaxação da amostra, livre da ação do campo externo. É possível ver que a amostra atinge o estado alinhado após 140 minutos, aproximadamente. As medidas de DLS em mesofases N_C foram realizadas após as amostras atingirem este estado de alinhamento. A Figura 4.12 (b) mostra a textura da amostra Nc3, sendo possível observar uma região central que exibe alinhamento planar. Assim, o diretor ($\mathbf{n}_0$) se encontra paralelo ao campo magnético externo ($\mathbf{H}$). É importante dizer que apenas a região central da amostra é de interesse para as medidas de DLS. Caminhando para as bordas da amostra, observa-se

Figura 4.11.: Duas texturas de amostras liotrópicas na fase discótica, alinhadas por campo magnético durante 24 horas. Amostras posicionadas entre polarizadores cruzados. (a) amostra sem partículas magnéticas, alinhada sob a ação do campo com magnitude de 8 kG. (b) amostra dopada com $3,5 \times 10^{12}$ grãos/mL, alinhada por campo, com magnitude de 200 Gauss.

Figura 4.12.: (a) Evolução temporal de $I_{\text{máx}}/I_{\text{mín}}$ durante o processo de alinhamento planar de Nc3. A linha sólida é um guia para os olhos. (b) Imagem que mostra a textura da fase calamítica, na qual existe uma região central com $\vec{n}_0$ paralelo ao campo magnético externo $\vec{H}$.

distorção na orientação de $\vec{n}_0$, devido ao ancoramento mecânico do diretor nas paredes laterais da cubeta. Tais distorções estão representadas na parte inferior da Figura 4.12 (b).

A caracterização do alinhamento foi realizada em todas as amostras ferronemáticas analisadas, além das misturas ternárias clássicas Nc3 e Nd3. As amostras foram levadas ao experimento de DLS somente após tais medidas que, de certa forma, definem um protocolo para avaliar a qualidade do alinhamento do campo diretor. Foi estabelecido, portanto, que para garantir a regra de seleção, as mesofases N_D , já alinhadas, devem apresentar $I_{\text{máx}}/I_{\text{mín}} \approx 1,00$ para as análises de DLS. Já para as mesofases calamíticas, um bom alinhamento corresponde à razão $I_{\text{máx}}/I_{\text{mín}} \approx 3,40$.

4.3.2. Espalhamento de Luz Dinâmico em Ferronemáticos

Liotrópicos

Iniciaremos as discussões com as mistura ferronemáticas na fase N_D e, em seguida, serão apresentados e discutidos os resultados referentes a fase N_C . Quanto às fases discóticas, foram investigadas flutuações orientacionais relacionadas às distorções elásticas de *splay* e *twist*. Já na fase calamítica, foram observadas flutuações dos três modos normais de distorção elástica, *splay*, *twist* e *bend* (veja a tabela 2.1 para identificar as geometrias de espalhamento).

Mesofase N_D

A Figura 4.13 mostra os resultados obtidos na mistura Nd3, sem partículas magnéticas. Na Figura 4.13 (a), apresentamos as curvas de autocorrelação da intensidade de luz, em regime despolarizado, para diferentes ângulos de espalhamento. As linhas contínuas são os melhores ajustes realizados com base em duas exponenciais; uma delas está associada ao sinal rápido, próximo a 1 ms, e a outra é associada ao decaimento lento, entre 10 e 100 ms. Segundo os ajustes, foi possível determinar as taxas dos decaimentos exponenciais e verificar a dependência angular desses parâmetros. O sinal rápido não apresentou clara dependência angular, como podemos ver no gráfico interno da Figura 4.13 (b). Esse sinal pode estar relacionado às flutuações escalares do campo nemático. Por outro lado, os sinais lentos apresentaram dependência angular, e o comportamento linear de Γ_{twist} em função de q^2 está retratado na Figura 4.13 (b). Desse modo, foi possível determinar a constante de difusão dessas distorções, através do ajuste linear baseado na equação 2.13. Segundo o ajuste, $D_{twist} = (1,37 \pm 0,05) \times 10^{-12} m^2/s$. Análises semelhantes foram realizadas com os sinais polarizados, utilizados na determinação da constante de difusão de *splay*, Figura 4.14. Na Figura 4.14 (a) é visto um sinal de DLS típico, que apresenta uma relaxação na região de frações de milissegundos. A linha contínua é o melhor ajuste realizado com uma exponencial e, através dela, foi possível observar a dependência linear do parâmetro

4. Resultados e Discussões

Γ_{splay} em função de q^2 , como mostra a Figura 4.14 (b). A linha contínua representa o melhor ajuste linear que, assim como no caso das distorções de twist, segundo os ajustes, $D_{splay} = (1,8 \pm 0,2) \times 10^{-11} m^2/s$.

As difusividades D_{splay} e D_{twist} também foram determinadas para as misturas ferro-nemáticas. No caso da amostra Nd3F12, que tem uma concentração de partículas de $3,5 \times 10^{12}$ grãos/mL, as autocorrelações típicas podem ser vistas na Figura 4.15. As

Figura 4.13.: (a) Autocorrelação da mistura Nd3 em detecção despolarizada, para diferentes ângulos de espalhamento. As linhas contínuas representam os melhores ajustes realizados com duas exponenciais. (b) Comportamento linear da taxa de relaxação de *twist* em função de q^2 . O gráfico interno mostra a dependência angular da frequência característica do sinal lento.

Figura 4.14.: (a) Espectro de autocorrelação polarizado da amostra Nd3 obtido no ângulo de espalhamento de 25°. A linha contínua representa o melhor ajuste de uma simples exponencial. (b) Comportamento linear da taxa de relaxação de *splay* em função de q^2 . A linha contínua é o melhor ajuste realizado com a equação 2.13

4. Resultados e Discussões

Figura 4.15.: (a) Espectro de autocorrelação típico da amostra Nd3F12, obtido em geometria despolarizada. A linha contínua é o melhor ajuste realizado com base em uma exponencial simples. (b) Autocorrelação em detecção polarizada obtida com a mesma amostra. A linha contínua representa o ajuste de duas exponenciais.

Figuras 4.15 (a) e (b) trazem os sinais despolarizado e polarizados, respectivamente. As linhas contínuas são os melhores ajustes realizados com uma simples exponencial (no caso do sinal despolarizado) e dupla exponencial (sinal polarizado). Através dessas análises foi possível verificar o comportamento linear das taxas de relaxação em função de q^2 , como podemos ver na Figura 4.16. A Figura 4.16 (a) mostra o comportamento de Γ_{splay} ,

Figura 4.16.: Comportamento linear de Γ_{splay} (a) e Γ_{twist} (b) em relação à q^2 . Os resultados foram obtidos por meio das medidas de DLS, com a mistura Nd3F12.

enquanto que a Figura 4.16 (b) retrata o comportamento de Γ_{twist} . As linhas contínuas são os melhores ajustes linear com as equações 2.13 e, por meio deles, foi possível determinar

4. Resultados e Discussões

as difusividades; $D_{splay} = (1,0 \pm 0,2) \times 10^{-11} m^2/s$ e $D_{twist} = (1,1 \pm 0,1) \times 10^{-12} m^2/s$. É importante dizer que, assim como nos sinais polarizados apresentados anteriormente, o sinal lento, presente a partir de 1 segundo, não exibiu dependência angular. A amos-

Figura 4.17.: (a) e (b) autocorrelações das medidas de DLS na mistura Nd3F712 para determinar as flutuações de *splay* e *twist*, respectivamente. As linhas contínuas são os melhores ajustes realizados com duas exponenciais (a), e uma exponencial simples (b). (a) mostra o sinal rápido associado à flutuações de *splay* e, o gráfico interno, retrata o espectro completo, incluindo o sinal lento que não apresentou dependência angular.

tra Nd3F712 também foi analisada e, assim como as misturas anteriores, foi possível determinar as difusividades das distorções de *splay* e *twist*. A Figura 4.17 mostra sinais típicos, obtidos através das medidas de DLS, em geometrias polarizada (a) e despolarizada (b). A Figura 4.17 (a) mostra detalhes da região dominada por flutuações rápidas. O espectro completo está representado no gráfico interno e, assim como os sinais polarizados apresentados, este também exibe um decaimento lento, na faixa de segundos. O sinal rápido, na região $\approx 1ms$, apresentou dependência angular como mostra na Figura 4.18. A linha contínua representa o melhor ajuste com duas exponenciais. A Figura 4.17 (b) mostra a relaxação na faixa entre 10 ms e 100 ms, comportamento similar aos apresentados pelas amostras Nd3 e ND3F12. Tal relaxação está associada às flutuações direcionais do modo *twist* puro. A linha contínua é o melhor ajuste com uma única exponencial. Através dos ajustes, foi possível determinar os parâmetros Γ_{splay} e Γ_{twist} , e verificar o comportamento linear desses parâmetros em função de q^2 .

A Figura 4.18 mostra a dependência angular dos sinais de espalhamento da mistura

4. Resultados e Discussões

Nd3F12. As linhas contínuas são os melhores ajustes lineares que nos permitem determinar as difusividades $D_{splay} = (1,1 \pm 0,1) \times 10^{-11} m^2/s$ e $D_{twist} = (1,0 \pm 0,1) \times 10^{-12} m^2/s$. Estes valores são muito próximos aos encontrados nas misturas Nd3 e Nd3F12 e indicam pequenas variações nas difusividades, quando incorporamos pequenas quantidades de partículas magnéticas nas misturas liotrópicas. No entanto, em concentrações maiores, o processo de alinhamento por campo magnético induz a formação de aglomerados de partículas formando microagulhas, que prejudicam a detecção da luz espalhada nas medidas de DLS, principalmente em geometria polarizada.

Figura 4.18.: (a) e (b) Comportamento linear de Γ_{splay} e Γ_{twist} , respectivamente. Os resultados foram obtidos por meio das medidas de DLS com a amostra Nd3F712. As linhas contínuas são os melhores ajustes realizados com base na equação 2.13.

A Figura 4.19 mostra uma sequência de micrografias referente à amostra Nd3F13—, posicionada entre dois polarizadores cruzados. Nestas micrografias, o diretor nemático se encontra no alinhamento homeotrópico, no qual o eixo diretor está ortogonal aos eixos de polarização. A Figura 4.19 (a) retrata uma região repleta de microagulhas próximas a um defeito. A Figura 4.19 (b) foi obtida rotacionando a amostra em um ângulo de 45° em relação à imagem da Figura 4.19 (a). É possível observar pouca variação na luminosidade da textura homeotrópica (textura de fundo), indicando boa qualidade no alinhamento do campo nemático. Em contra partida, observa-se grande alteração na luminosidade da região de defeito. As Figuras 4.19 (c) e (d) retratam os detalhes das

4. Resultados e Discussões

Figura 4.19.: A figura mostra uma sequência de micrografias da amostra Nd3F13, entre polarizadores cruzados. Em toda as imagens o diretor se encontra no alinhamento homotrópico, ou seja, o eixo diretor, $\mathbf{n}_0$, está ortogonal aos eixos de polarização, assim como mostra o esquema na figura. As imagens (a) e (b) retratam uma região repleta de microagulhas próximas a um defeito. A imagem (b) foi obtida rotacionando a amostra em 45° . As imagens (c) e (d) retratam os detalhes das microagulhas na fronteira da região de defeito.

microagulhas na fronteira da região de defeito, onde é possível observar o forte acoplamento mecânico entre as microagulhas e o campo nemático. Além disso, na Figura 4.19 (d), é possível ver deflexões nas microagulhas que transitam entre as duas regiões, indicando variações na orientação do campo nemático nas diferentes regiões. Com relação às medidas de DLS nas misturas mais concentradas, Nd3F13– e Nd3F13+, apenas os sinais despolarizados foram analisados, portanto, apenas a difusividade D_{twist} foi determinada, como mostra a Figura 4.20. Nela, pode-se observar uma curva de autocorrelação típica, Figura 4.20 (a), bem como a dependência angular desse sinal, Figura 4.20 (b). Segundo as análises baseadas nos melhores ajustes representados pelas linhas contínuas, foi possível determinar o valor da difusividade do modo *twist* puro, $D_{twist} = (1,1 \pm 0,1) \times 10^{-12} m^2/s$.

4. Resultados e Discussões

A Figura 4.21 mostra o resultado das medidas de DLS da amostra Nd3F13+ e, assim como nas análises anteriores, foi possível determinar o valor da difusividade do modo *twist* puro, $D_{twist} = (1,0 \pm 0,2) \times 10^{-12} m^2/s$. As difusividades encontradas nas misturas Nd3F13- e Nd3F13+ são muito semelhantes às encontradas nas misturas Nd3, Nd3F12 e Nd3F712. Estes resultados reforçam a hipótese de que as difusividades das distorções nemáticas não são significativamente afetadas pela incorporação de pequenas quantidades de nanopartículas.

Figura 4.20.: Resultados obtidos em medidas de DLS, com a mistura Nd3F13-. (a) Curva de autocorrelação típica, relacionada às flutuações de *twist* puro. A linha contínua mostra o melhor ajuste utilizando uma exponencial simples. (b) dependência angular de Γ_{twist} .

Com relação ao sinal polarizado, sua identificação foi bastante prejudicada na medida em que se eleva a concentração de partículas nas misturas. Apenas o sinal difusivo foi detectado, na faixa de segundos, como mostra a Figura 4.22. Este sinal já havia sido observado nas medidas anteriores e não apresenta clara dependência angular. O mesmo foi observado na amostra Nd3F13+, inviabilizando a determinação confiável das difusividades de *splay*. Além disso, é interessante relatar a formação de um padrão de difração formado após o feixe de luz atravessar a amostra (ver Figura C.1, no anexo C). Segundo a metodologia utilizada no alinhamento homeotrópico das mesofases N_D , o campo magnético favorece a formação de agulhas que se alinham paralelamente ao

4. Resultados e Discussões

Figura 4.21.: (a) Espectro de DLS típico, obtido em regime despolarizado, da amostra Nd3F13+. A linha contínua representa o melhor ajuste utilizando uma exponencial. (b) Comportamento linear de Γ_{twist} em função de q^2 .

campo magnético aplicado. Esse efeito explica a formação da banda de difração na direção vertical, quando um feixe de luz atravessa a amostra. No entanto, o padrão observado se modifica ao longo do tempo, sugerindo alterações na microestrutura da mistura. A hipótese primeira sugere o enovelamento das microagulhas, na ausência do campo externo, durante o processo de relaxação da orientação de $\mathbf{n}_0$.

Figura 4.22.: Espectro de DLS típico, obtido em regime polarizado, com a amostra Nd3F13-. Não é possível observar sinais rápidos, característicos das flutuações orientacionais do eixo diretor, apenas o sinal lento é observado.

Voltando às análises das difusividades terminadas, é conveniente avaliar a razão entre D_{splay} e D_{twist} , haja vista a discussão realizada por Lacerda Santos et al. [42], juntamente com resultados experimentais presentes na literatura [17]. Segundo a literatura,

4. Resultados e Discussões

$D_{splay}/D_{twist} \approx 7$, na fase N_D . Para verificar isso, vejamos as equações 2.13, nas quais as difusividades de *splay* e *twist* são, respectivamente, $\frac{K_1}{\eta_b}$ e $\frac{K_2}{\gamma_1}$. Considerando a aproximação clássica de uma constante elástica, $K_1 = K_2 = K$, a razão entre as difusividades se torna $\frac{\gamma_1}{\eta_b}$. Dessa forma, escrevemos a razão entre a viscosidade rotacional e a viscosidade de Miesowicz, cuja representação pode ser vista na Figura 2.5 (c). Seguindo as aproximações propostas em [42]; $\eta_b \approx \alpha_3 \approx \gamma_1 - \eta$, onde η é a viscosidade média do meio. Usando essas aproximações, é possível dizer que $\frac{D_{splay}}{D_{twist}} \approx 1 + \frac{\eta}{\alpha_3}$. Se considerarmos a hipótese $D_{splay}/D_{twist} \approx 7$, é razoável dizer que $\frac{\eta}{\alpha_3} \approx 7$. Concluindo, considerando $\eta = 0.1 \text{ poise}$ [66], observamos que $\alpha_3 \approx 0,01 \text{ poise}$. Este resultado concorda, em ordem de grandeza, com os encontrados na literatura (ver [17], página 210). No caso do cristal líquido termotrópico PAA (*p-azoxyanisole*) $\alpha_3 \approx 0,024 \text{ poise}$. Portanto, é razoável supor que a razão entre as difu-

Figura 4.23.: Razão D_{splay}/D_{twist} em função da concentração de partículas magnéticas (ϕ_f). Para a mistura Nd3 obtivemos $D_{splay}/D_{twist} \approx 13$.

sividades seja ≈ 7 . Nesse sentido, a Figura 4.23 mostra o comportamento de D_{splay}/D_{twist} em função da concentração de partículas (ϕ_f) de algumas mistura analisadas. Segundo nossos resultados, os valores flutuam entorno de 10, atingindo o valor máximo (≈ 13) encontrado na mistura com concentração de $\approx 10^{10}$ grãos/mL. Esse resultado é semelhante ao da mistura clássica, sem partículas magnéticas (ver Tabela 4.3, $D_{splay}/D_{twist} \approx 13$).

4. Resultados e Discussões

O valor médio entre os pontos no gráfico (9,95) é próximo aos encontrados na literatura [42].

A Tabela 4.3 mostra os valores das difusividades D_{splay} e D_{twist} de todas as misturas estudadas. É possível perceber que não existe notáveis alterações nos valores das difusividades, no entanto, as difusividades de *splay* são uma ordem de grandeza maiores que as difusividades de *twist*. Nossos resultados indicam que as flutuações térmicas do campo diretor não são drasticamente afetadas pela incorporação de pequenas quantidades ($< 10^{12}$ grãos/mL) de FF, no entanto, nota-se uma ligeira tendência de D_{splay} diminuir com a concentração de FF. Por outro lado, D_{twist} não se mostrou sensível à presença das nanopartículas. Vejamos agora como as partículas magnéticas afetam as flutuações orientacionais na mesofase N_C .

Tabela 4.3.: Valores das difusividades D_{splay} e D_{twist} das misturas ferronemáticas em fase N_D .

Amostras	$\phi_f (\times 10^{12} \text{ grão/mL})$	$D_{splay} (10^{-11} \text{ m}^2/\text{s})$	$D_{twist} (10^{-12} \text{ m}^2/\text{s})$
<i>Nd3</i> [43]	—	1,15	1,6
<i>Nd3</i>	—	$1,7 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,3$
<i>Nd3F12</i>	3,0	$1,0 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$
<i>Nd3F712</i>	7,0	$1,1 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$
<i>Nd3F13</i> —	19,0	—	$1,1 \pm 0,1$
<i>Nd3F13</i> +	38,0	—	$1,0 \pm 0,1$

Mesofase N_C

O campo nemático nessa mesofase foi alinhado na geometria planar, sendo possível determinar as difusões relacionadas aos três modos normais de distorção elástica. Três amostras foram analisadas; a mistura ternária clássica Nc3, e duas misturas ferronemáticas, Nc3F12 e Nc3F712, com concentrações 3,5 e 7 (10^{12} grãos/mL), respectivamente. Iniciaremos as discussões com a mistura Nc3. A Figura 4.24 mostra os resultados das medidas de DLS em geometria depolarizada, posicionando o diretor paralelo ao vetor de espalhamento $\mathbf{q}$. Nessa geometria observa-se as flutuações do tipo *bend*. Trata-se de um sinal forte, bem definido, geralmente na faixa entre 0,1 ms e 10 ms, dependendo do ângulo de espalhamento. A Figura 4.24 (a) mostra curvas de autocorrelação em função de $\mathbf{q}$. Os sinais se deslocam para a esquerda na medida em que o vetor $\mathbf{q}$ aumenta. As linhas contínuas são os melhores ajustes realizados com uma exponencial. Foi possível observar uma clara dependência linear de Γ_{bend} em função de q^2 , como mostra a Figura 4.24 (b). A linha contínua representa o melhor ajuste linear cujo coeficiente angular é $D_{bend} = (4,0 \pm 0,1) \times 10^{-11} m^2/s$.

Figura 4.24.: (a) sinais despolarizados obtidos em análises de DLS, com a amostra Nc3, para diferentes ângulos de espalhamento. As linhas contínuas são os melhores ajustes realizados com uma exponencial. (b) Comportamento tipicamente linear de Γ_{bend} , em função de q^2 . A partir dele, foi possível $D_{bend} = 4,0 \pm 0,1$ ($10^{-11} m^2/s$).

Além de D_{bend} , as difusividades D_{splay} e D_{twist} também foram determinadas. Para isso, foi utilizada uma geometria especial, na qual é possível observar as flutuações das duas distorções, *splay* e *twist*, simultaneamente. Nessa geometria, o diretor é acomodado

4. Resultados e Discussões

Figura 4.25.: (a) sinais despolarizados obtidos em análises de DLS, com a amostra Nc3, para determinação de D_{splay} e D_{twist} . A linha contínua representa o melhor ajuste utilizando duas exponenciais. (b) Dependência linear de Γ_{splay} e Γ_{twist} em função de q^2 . A partir dele, foi possível estimar o valor de $D_{splay} = 2,6 \pm 0,7$ ($10^{-11}m^2/s$) e $D_{twist} = 2,1 \pm 0,5$ ($10^{-12}m^2/s$).

de modo normal ao plano de espalhamento e observa-se o sinal despolarizado (veja a seção sobre a regra de seleção). A Figura 4.25 mostra os resultados das medidas de DLS. A Figura 4.25 (a) mostra uma curva de autocorrelação típica, onde é possível ver dois decaimentos bem definidos, um sinal rápido, na região de 1 ms, associado às distorções de *splay*, e um sinal lento em 100 ms, relacionado às distorções de *twist*. A curva contínua é o melhor ajuste realizado com duas exponenciais. A Figura 4.25 (b) mostra o comportamento linear de Γ_{splay} e Γ_{twist} em função de q^2 . As linhas contínuas são os melhores ajustes que possibilitaram determinar as constantes de difusão dos dois modos normais, $D_{splay} = (2,6 \pm 0,7) \times 10^{-11}m^2/s$ e $D_{twist} = (2,1 \pm 0,5) \times 10^{-12}m^2/s$.

No caso da mistura Nc3F12, as medidas de DLS forneceram $D_{bend} = (2,5 \pm 0,2) \times 10^{-11}m^2/s$. A Figura 4.26 (a) mostra resultados típicos das flutuações associadas ao modo *bend* puro. A linha contínua é o melhor ajuste realizado com uma exponencial. A dependência angular desse sinal foi analisada e o resultado se encontra na Figura 4.26 (b). Nota-se um comportamento praticamente linear de Γ_{bend} em função de q^2 . O valor de D_{bend} encontrado é ligeiramente menor que o valor da amostra Nc3, sem partículas. Além de D_{bend} , as difusividades D_{splay} e D_{twist} também foram determinadas: $(3,4 \pm 0,6) \times 10^{-11}m^2/s$ e $(3,2 \pm 0,5) \times 10^{-12}m^2/s$, respectivamente. A Figura 4.27 (a) mostra os sinais de

4. Resultados e Discussões

Figura 4.26.: (a) sinal despolarizado obtido com a amostra Nc3F12, para determinação de D_{bend} . A linha contínua representa o melhor ajuste utilizando uma exponencial. (b) Dependência linear de Γ_{bend} em função de q^2 .

autocorrelação obtidos em diferentes ângulos de espalhamento. As linhas contínuas são os melhores ajustes realizados com duas exponenciais. Uma exponencial se ajusta sobre valores na região próxima a 2 ms e a outra exponencial se ajusta na faixa entre 10 ms e 100 ms. A Figura 4.27 (b) mostra o comportamento dos parâmetros Γ_{splay} e Γ_{twist} , em função de q^2 . Através de ajustes lineares foi possível determinar as difusividades.

Figura 4.27.: (a) sinais despolarizados obtidos em análises de DLS, com a amostra Nc3F12, para determinação de D_{splay} e D_{twist} . As linha contínua representa o melhor ajuste utilizando duas exponenciais e, através deles foi possível determinar as frequências características Γ_{splay} e Γ_{twist} . (b) Dependência linear de Γ_{splay} e Γ_{twist} , em função de q^2 .

Por fim, mostraremos os resultado das medidas de DLS realizadas na mesofase Nc3F712, na qual apresenta um concentração de partículas de 7×10^{12} grãos/mL. A Figura 4.28

4. Resultados e Discussões

(a) mostra uma curva de autocorrelação típica de flutuações orientacionais do modo *bend* puro. Essas flutuações têm tempos característicos na ordem de frações de milissegundos. Flutuações desse tipo, em fase N_C , exibem menores dissipações associadas ao efeito *backflow*. Em linhas gerais, como a fase N_D apresenta anisotropia de susceptibilidade magnética negativa, $\chi_a < 0$, existe uma simetria entre duas das viscosidade de Miesowicz, η_b^{bend} e η_c^{splay} . Por esse motivo, os maiores valores de difusividades foram observadas para D_{splay}^{ND} e D_{bend}^{NC} . Essa simetria é conhecida [42, 54] e pode ser vista por meios de nossas medidas, como mostram as Tabelas 4.3 e 4.4.

Figura 4.28.: (a) sinal despolarizado obtido com a amostra Nc3F712, para determinação de D_{bend} . A linha contínua representa o melhor ajuste utilizando uma exponencial simples. (b) Dependência de Γ_{bend} em função de q^2 .

A Tabela 4.4 mostra um pequeno aumento de D_{splay} com a incorporação de $3,5 \cdot 10^{12}$ grãos/mL de partículas magnéticas. Esse valor diminui para $(3,0 \pm 0,2) \times 10^{-11} m^2/s$ quando a concentração de partículas é $7,0 \cdot 10^{12}$ grãos/mL. Os valores de D_{twist} também oscilaram atingindo o valor máximo, $(3,2 \pm 0,5) \times 10^{-12} m^2/s$, para a mistura com concentração intermédia (Nd3F12). No caso das difusividades D_{bend} , observamos a tendência de queda, partindo de $(4,0 \pm 0,1) \times 10^{-12} m^2/s$, para a mistura Nd3, atingindo o valor mínimo, $(2,5 \pm 0,2) \times 10^{-12} m^2/s$, para a mistura Nd3F12. Em suma, os resultados indicam que as difusividades D_{splay} e D_{twist} podem ser favorecidas pela incorporação de pequenas quantidades de partículas magnéticas ($3,5 \times 10^{12}$ grãos/mL), por outro lado, a difusividade D_{bend} é prejudicada pela presença das nanopartículas. Apesar dessas variações, os desvios

4. Resultados e Discussões

Tabela 4.4.: Valores das difusividades D_{splay} , D_{twist} e D_{bend} das misturas ferronemáticas, na fase N_C .

Amostras	$D_{splay} (10^{-11}m^2/s)$	$D_{twist} (10^{-12}m^2/s)$	$D_{bend} (10^{-11}m^2/s)$
Nc3	$2,6 \pm 0,7$	$2,1 \pm 0,5$	$4,0 \pm 0,1$
Nc3F12	$3,4 \pm 0,6$	$3,2 \pm 0,5$	$2,5 \pm 0,2$
Nc3F712	$3,0 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,2$

das difusividades são da ordem de 10-20%, sendo menores para as difusividades do modo *bend*. A presença das nanopartículas levou a uma diminuição de D_{bend} em relação à amostra sem FF. Houve, também, uma tendência de aumento de D_{splay} em relação à amostra sem partículas.

Com relação aos erros nos valores das difusividades, os maiores desvios foram observados na mistura Nd3 que, de certo modo, podem estar relacionados à qualidade do alinhamento nemático da mistura, como visto nas análises de microscopia óptica de luz polarizada. Esses resultados são bastante interessantes e mostram a importância do alinhamento das amostras para as medidas de DLS e, além disso, indicam que a incorporação de pequenas quantidades de grãos magnéticos auxiliam as medidas de espalhamento de luz dinâmico. Não há relatos na literatura sobre tal comportamento porém, sabe-se [31, 70] que essas partículas magnéticas não alteram de modo significativo as temperaturas de transição de fase.

5

Conclusões

A etapa de montagem do arranjo óptico de correlação de fótons foi realizada com sucesso. A metodologia de calibração do experimento se mostrou eficiente, uma vez que os valores dos raios hidrodinâmicos das partículas-padrão são muito próximos aos valores fornecidos pelo fabricante, estando dentro da incerteza estimada.

Com relação às medidas realizadas em CL, para determinação da razão K_3/χ_a , foi possível observar que a incorporação de íons K^+ e SO_4^{-2} nas misturas não alterou de modo significativo os valores de K_3/χ_a . Este resultado foi fundamental para as interpretações dos resultados de DLS. Medidas de transmitância óptica de luz polarizada também foram realizadas para qualificar o alinhamento das amostras. Dessa forma, garantimos os critérios de seleção dos modos hidrodinâmicos nos experimentos de DLS.

5. Conclusões

Os resultados de DLS obtidos em uma mistura ternária clássica (Nd3) corroboram com os resultados encontrados na literatura [42]. Estes resultados dão credibilidade ao nosso sistema óptico, nos deixando confortáveis para explorar novos sistemas. Outro ponto interessante, ainda sobre as medidas de DLS em misturas liotrópicas, está relacionado ao efeito dos íons sobre as difusividades dos modos puros de *splay* e *twist*. Observou-se o aumento de D_{splay} e a diminuição de D_{twist} quando há o aumento da concentração iônica das misturas liotrópicas. Assim, a presença de íons nas camadas aquosas sugerem o favorecimento da difusão do modo *splay* e prejudica a difusão de *twist*. Realizamos algumas estimativas considerando a clássica aproximação de uma constante elástica e, além disso, consideramos que as constantes elásticas independem da concentração iônica, como vimos nas medidas de K_3/χ_a . Nesse cenário, os efeitos observados devem estar relacionados às dissipações viscosas, ou seja, às viscosidades aparentes dos modos hidrodinâmicos. Sendo assim, a viscosidade $\eta_{splay} = \gamma_1 - \frac{\alpha^2}{\eta_b}$ diminui com o acréscimo da concentração iônica, enquanto que $\eta_{twist} = \gamma_1$ aumenta. Seguindo a teoria ELP, foi também possível estimar a razão entre os coeficientes de Leslie e Miesowicz, termo responsável pelo efeito de *backflow* ($|\Delta\eta| = \frac{\alpha^2}{\eta_b}$). Segundo o modelo teórico, esse efeito não é visto nas distorções do tipo *twist* e, de acordo com os resultados aqui apresentados, $\frac{\alpha^2}{\eta_b}$ tende a aumentar com a concentração iônica, minimizando a viscosidade η_{splay} . Esse comportamento deve estar relacionado com as interações intermicelares mediadas pelos íons no solvente, que interagem com as paredes hidrofílicas das micelas, gerando um efeito de blindagem eletrostática, favorecendo a aproximação entre micelas vizinhas. Ao considerar o modelo de IBM, no qual as micelas possuem uma simetria ortorrômbica, é razoável supor que as flutuações térmicas do diretor nemático sejam afetadas pelo efeito de blindagem eletrostática, e que a presença de íons na camada intermicelar possa favorecer as flutuações de uma distorção nemática e prejudicar a outra, uma vez que o efeito de *backflow* atua apenas nos modos *splay* e *bend*.

Por fim, investigamos o comportamento das difusividades, D_{splay} , D_{twist} e D_{bend} , em

5. Conclusões

misturas ferronemáticas uniaxiais, em função da concentração de nanopartículas magnéticas. Os resultados de DLS em mesofases N_D mostraram que as difusividades D_{splay} e D_{twist} não apresentaram consideráveis mudanças com o aumento da concentração nanopartículas. Entretanto, notamos uma tendência à diminuição de D_{splay} com o aumento de ϕ_f . As análises dos sinais polarizados das misturas mais concentradas, amostras Nd3F13($\mp$), foram prejudicadas pela formação de microagulhas. No caso das medidas de DLS em fase N_C , foi possível observar pequenas variações nos valores das difusividades. Observamos a tendência de diminuição de D_{bend} , em amostras com nanopartículas, comparando com a amostra sem elas (Nc3). Pudemos estimar a concentração máxima de grãos magnéticos dispersos em fase nemática como sendo $\approx 10^{12}$ grãos/mL. Abaixo dessa concentração, não há interferências devido à difusão de aglomerados de nanopartículas, e os sinais obtidos retratam apenas as flutuações orientacionais do diretor nemático. Portanto, é possível concluir que incorporações de pequenas quantidades de FF, em CLL, favorece o alinhamento do campo nemático, facilitando a seleção dos modos hidrodinâmicos e, portanto, as medidas de DLS.

Referências Bibliográficas

- [1] A.M.Figueiredo Neto, L. Liebert, and A.M. Levelut. Study of ferrocholesteric discotic and calamitic lyotropic by optical microscopy and X-ray diffraction. *J. Physique* **45** (1984) 1505-1512.
- [2] Hans Frauenfelder, Gregory A. Petsko, and Demetrius Tsernoglou. Temperature-dependent X-ray diffraction as a probe of protein structural dynamics. *Nature* **280** (1979) 558-563.
- [3] Oswaldo Sala. Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho. *Livro* **2^a ed.** (2008).
- [4] Pierre Bouguer. *Livro* Essai d'optique sur la gradation de la lumière. pg. 16-22 (1729).
- [5] J.H. Lambert. Photometry, or, On the measure and gradations of light, colors, and shade. pg. 391 (1760).
- [6] A. Beer. Determination of the absorption of red light in colored liquids. *Annalen der Physik und Chemie* pg. 78-88, **86** (1852).
- [7] J.D. Ingle Jr., S.R. Crouch. Spectrochemical Analysis. *Livro*, New Jersey (1988).
- [8] M.Kh. Grishchuk. *Journal of Applied Spectroscopy* **15** (1971).
- [9] W.E. Woodmansee. Aerospace Thermal Mapping Applications of Liquid Crystals. *Applied Optics* **7** (1968).

Referências Bibliográficas

- [10] Flat-panel displays: Cracking up. *Revista virtual The Economist* www.economist.com (Acessado em Fevereiro de 2013).
- [11] V. Fréedericksz and V. Zolina, Forces causing the orientation of an anisotropic liquid, *Faraday Soc.* **29** (1933) 919-930.
- [12] F.M. Leslie, Distortion of Twisted Orientation Patterns in Liquid Crystals by Magnetic Fields, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **12**(1970) 57-72.
- [13] W. Helfrich and M. Schadt, Swiss Patent No 532,261, 4th December 1970.
- [14] Pauline B. Geraghty, David Attwood, Jhon H. Collett e Yogesh Dandiker. *Pharmaceutical Research*, **13**, 8 (1996).
- [15] Olga Vashchenkoa, Vlada Pashynskab, Marina Kosevichb, Valentina Panikarskaa e Longin Lisetski. *Molecular Crystals an Liquid Crystals*, **547**, 1 (2011).
- [16] Friedrich Reinitzer, *Monatsheft für Chemie (Wien)* **9** (1888) 421-41.
- [17] P.G. de Gennes e J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd. ed. (Clarendon Press, Oxford, 1993).
- [18] Antonio M.Figueiredo Neto and Silvio R.A. Salinas *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals*, 1nd. ed. (University Press, Oxford, 2005).
- [19] Iam-Choon Khoo, *Liquid Crystals: Physical Properties and Nonlinear Optical Phenomena*, 1nd. ed. (Jonh Wiley & Sons, Inc., 1995).
- [20] B.J. Forrest and L.W. Reeves, *Chem. Rev.* **81** (1981) 1.
- [21] L.A. Madsen, T.J. Dingemans, M. Nakata e E.T. Samulski. *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004).
- [22] K.D. Lawson and T.J. Flautt, *J. Amer. Chem. Soc.* **89** (1967) 21.
- [23] G. Fridel, *Annals, Phys.* **18** (1922) 273.

Referências Bibliográficas

- [24] K. Radley, L.W. Reeves and A.S. Tracey, *J. Phys. Chem* **80** (1976) 174.
- [25] Y. Hendrikx e J. Charvolin. Strutural relation between lyotropic phases in the vicinity of nematic phases. *J. Physique* **42** (1981).
- [26] F. Fujuwara, L.W. Reeves, M. Suzuki and J.A. Vanin, *Solution Chemistry of Surfactants*, 1nd. ed. Plenum N. Y. vol.1 (1979) 77.
- [27] J. Charvolin, A.M. Levelut and E.T. Samulski, *J. Physique Lett.* **40** (1979) L-587.
- [28] Figueiredo Neto, A.M., Liébert, L. and Galerne, Y., *J. Phys.Chem.* **89** (1985) 3737. (1980) 1000.
- [29] R.E.Rosensweig, *Ferrohydrodynamics*, Cambrige Univ. Press, *Cambrige*, 1985.
- [30] C. Scherer e A.M. Figueiredo Neto, *Ferrofluids: Properties and Aplications*, *Brazilian Journal of Physics.* **35** (2005) 718.
- [31] F. Brochard e P.G. de Gennes *J. Physique*, **31** (1970) 691.
- [32] L. Liebert and A. Martinet, Couplig between nematic lyomesophases and ferrofluids. *Journal de Physique Lettres*, **40** (15), (1979).
- [33] P. Chatelain, *Acta Cryst.*, **1** (1948) 315.
- [34] P.G. de Gennes, *Compt. Rend.*, **266B** (1968) 15.
- [35] G. Durand, L. Leger, F. Rondelez e M. Veyssie. Orsay Liquid Crystal Group, *Phys. Rev. Lett.*, **22** (1969) 1361-63.
- [36] T.W. Stinson e D. Litster. *Phys. Rev. Lett.*, **30** (1973).
- [37] E. Jakeman, P.N. Pusey and J.M. Vaughan. *Optics Comunications* **17** (1976).
- [38] Redouane Borsali, Do Y. Yoon e R. Pecora. *J. Phys. Chem. B* **102** (1998).
- [39] K. Neupane, S. W. Kang, S. Sharma, D. Carney, T. Meyer, G. H. Mehl, D. W. Allender, Satyendra Kumar e S. Sprunt. *Phys. Rev. Lett.*, **97** (2006).

Referências Bibliográficas

- [40] Sunil K. Sharma. Dynamic Light Scattering Studies of Layer Fluctuation in Freely Suspended Smectic Liquid Crystal Films. 2007, Tese.
- [41] <http://www.qtiplot.com/> (último acesso em julho de 2015).
- [42] M.B. Lacerda Santos, PhD thesis, Université Paris-Sud, Centre D'Orsay, 1985.
- [43] M.B. Lacerda Santos, Y. Galerne e G. Durand, *J Physique*, **46** (1985) 933.
- [44] Martin Čopič, Tadeja Ovsenika e Marko Zgonika, *Liquid Crystals*, **2** (1987).
- [45] F. Nallet, D. Roux e J. Prost. *J. Physique*, **50** (1989).
- [46] D. Filip, I. Costa, J.L. Figueirinhas e M.H. Godinho. *Revista Mexicana de Física S* **52** (2006).
- [47] Frédéric Mondiot, Jean-Christophe Loudet, Olivier Mondain-Monval e Patrick Snabre *Phys. Rev. E* **86** (2012).
- [48] D. Forster, Hydrodynamic fluctuations, broken symmetry, and correlation functions. *Addision Wesley* (1983).
- [49] M. Miesowiz. *The three conefficients of anisotropic liquids*, *Nature*, **158** (1946).
- [50] Iain W. Stewart, The static and dynamic continuum theory of liquid crystals: A mathematical introduction. Livro, *Taylor & Francis* (2004).
- [51] W.H. de Jeu. Physical properties of liquid crystalline materials. *Gosrdon e Breach*, **Livro** (1980).
- [52] P. Pieranski, F. Brochard and E. Guyon. Static and Dynamic Behavior of a Nematic Liquid Crystal in a Magnetic Field Part I: Static Results. *Journal de Physique*, **33** (1972).
- [53] P. Pieranski, F. Brochard and E. Guyon. Static and Dynamic Behavior of a Nematic Liquid Crystal in a Magnetic Field Part II: Dynamics. *Journal de Physique*, **34** (1973).

Referências Bibliográficas

- [54] M.B. Lacerda Santos, and M.A. Amato, *The European Physical Journal B*, **7**, 393-400 (1999).
- [55] B.J. Berne and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering, with applications to chemistry, biology, and physics*, (Wiley New York, 1976).
- [56] C.S. Johnson Jr. and Don A. Gabriel, *Laser Light Scattering*, (Dover New York, 1994).
- [57] B. Kuppa and J. Straus, Dynamic light scattering: An efficient method to determine thermal diffusivity of transparent fluids *Experimental Thermal and Fluid Science*, **6** (1993) 28-38.
- [58] M. Delaye, PhD thesis, Université Paris-Sud, Centre D'Orsay, 1978.
- [59] A.E. Siegman, LASERS, *University Science Books* (1986).
- [60] Yu, L.J. and Saupe, A., *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 1000.
- [61] E. Akpınar, D. Reis and A.M. Figueiredo Neto *Liq. Crysts.* **39** (2012) 881.
- [62] A. Einstein, "Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen". *Annalen der Physik* 322 (8): 549–560 (1905).
- [63] T. Kroin and A. M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. A* **36**, R2987 (1987).
- [64] T. Kroin, A.J. Palangana and A.M.Figueiredo Neto *Phys. Rev. A* **39** (1989) 5373.
- [65] Antonio José Palangana *Tese de Doutorado*, IFUSP Universidade de São Paulo (1991).
- [66] T. Haven, D. Armitage, and A Saupe, *J. Chem. Phys.*, **75**, 352 (1981).
- [67] M. Stefanov and A Saupe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **108**, 309 (1984).
- [68] A. Saupe, S.Y. Xu, S. Plumley, Y.K. Zhu, and P. Photinos, *Physica A*, **174**, 195 (1991).

Referências Bibliográficas

- [69] H.S. Park, S.W. Kang, L. Tortora, Y. Nastishin, D. Finotello, S. Kumar, and O.D. Lavrentovich, 16307 *J. Phys. Chem. B*, **112**, 16307 (2008).
- [70] V. Berenjnov, V. Cabuil, R. Perzynski, Yu. Raikher. *J. Phys. Chem. B*, **102** (1998).

Obtenção da expressão para $\langle |n_\alpha(\mathbf{q})|^2 \rangle$

Iremos mostrar a origem da equação 2.15, partindo da energia livre de distorção elástica.

$$F = \frac{1}{2} \int \{K_1(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + K_2(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + K_3(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2\} d\mathbf{r}, \quad (\text{A.1})$$

considerando uma amostra nemática na qual o diretor está alinhado paralelamente ao eixo z . As flutuações serão descritas pelas componentes n_x e n_y do diretor nemático. Em coordenadas cartesianas, a equação A.1 pode ser escrita como

$$F = \frac{1}{2} \int \left\{ K_1 \left(\frac{\partial n_x}{\partial x} + \frac{\partial n_y}{\partial y} \right)^2 + K_2 \left(\frac{\partial n_x}{\partial y} - \frac{\partial n_y}{\partial x} \right)^2 + K_3 \left[\left(\frac{\partial n_x}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial n_y}{\partial z} \right)^2 \right] \right\} d\mathbf{r}. \quad (\text{A.2})$$

A. Obtenção da expressão para $\langle |n_\alpha(\mathbf{q})|^2 \rangle$

Neste ponto, é conveniente escrever as componentes n_x e n_y em termos das componentes de Fourier. Assim,

$$n_x(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} \tilde{n}_x(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}, \quad (\text{A.3})$$

e

$$n_y(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} \tilde{n}_y(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}, \quad (\text{A.4})$$

cujas transformações inversas são

$$\tilde{n}_x(\mathbf{q}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{r}} n_x(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}, \quad (\text{A.5})$$

e

$$\tilde{n}_y(\mathbf{q}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{r}} n_y(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}, \quad (\text{A.6})$$

nas quais V é o volume amostral e $\mathbf{r} \in V$. Derivando as equações A.5 e A.6 em relação a x , y e z , temos

$$\frac{\partial n_x}{\partial x} = \sum_{\mathbf{q}} \tilde{n}_x(\mathbf{q}) i q_x e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}, \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{\partial n_x}{\partial y} = \sum_{\mathbf{q}} \tilde{n}_x(\mathbf{q}) i q_y e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}, \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{\partial n_x}{\partial z} = \sum_{\mathbf{q}} \tilde{n}_x(\mathbf{q}) i q_z e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}, \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{\partial n_y}{\partial y} = \sum_{\mathbf{q}} \tilde{n}_y(\mathbf{q}) i q_y e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}, \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{\partial n_y}{\partial x} = \sum_{\mathbf{q}} \tilde{n}_y(\mathbf{q}) i q_x e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}, \quad (\text{A.11})$$

A. Obtenção da expressão para $\langle |n_\alpha(\mathbf{q})|^2 \rangle$

$$\frac{\partial n_y}{\partial z} = \sum_{\mathbf{q}} \tilde{n}_y(\mathbf{q}) i q_z e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}. \quad (\text{A.12})$$

Substituindo essas equações em A.2 e rearranjando os termos, obtemos a expressão para a energia de distorção elástica em termos das componentes de Fourier

$$F = \frac{1}{2} V^{-1} \sum_{\mathbf{q}} \{ K_1 |n_x(\mathbf{q}) q_x + n_y(\mathbf{q}) q_y|^2 + K_2 |n_x(\mathbf{q}) q_y - n_y(\mathbf{q}) q_x|^2 + K_3 q_z^2 [|n_x(\mathbf{q})|^2 + |n_y(\mathbf{q})|^2] \}. \quad (\text{A.13})$$

É conveniente considerar que o vetor de espalhamento está contido no plano xOz e, portanto, sua componente q_y é nula. As demais componentes são $q_x = |\mathbf{q}| \sin \theta = q_\perp$ e $q_z = |\mathbf{q}| \cos \theta = q_\parallel$. Desta forma, a equação A.13 pode ser escrita como

$$F = \frac{1}{2} V^{-1} \sum_{\mathbf{q}} \{ K_1 |n_x(\mathbf{q}) q_\perp|^2 + K_2 |n_y(\mathbf{q}) q_\perp|^2 + K_3 q_\parallel^2 [|n_x(\mathbf{q})|^2 + |n_y(\mathbf{q})|^2] \}. \quad (\text{A.14})$$

Renomeamos $(n_x, n_y) \rightarrow (n_1, n_2)$, tal que

$$F = \frac{1}{2} V^{-1} \sum_{\mathbf{q}} \{ |n_1(\mathbf{q})|^2 (K_1 q_\perp^2 + K_3 q_\parallel^2) + |n_2(\mathbf{q})|^2 (K_2 q_\perp^2 + K_3 q_\parallel^2) \}. \quad (\text{A.15})$$

A equação A.15 mostra a existência de duas contribuições à energia de distorção elástica, uma relacionada às deformações do tipo *splay* e *bend* e a outra relacionada ao acoplamento das distorções de *twist* e *bend*. Uma forma mais sucinta de expressar isso é

$$F = \frac{1}{2} V^{-1} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\alpha=1}^2 |n_\alpha(\mathbf{q})|^2 (K_\alpha q_\perp^2 + K_3 q_\parallel^2). \quad (\text{A.16})$$

Usando o teorema da equipartição de energia, no qual $k_B T/2$ é a energia térmica atribuída a cada grau de liberdade do diretor nemático, temos

$$\frac{1}{2} k_B T = \left\langle \frac{1}{2} V^{-1} |n_\alpha(\mathbf{q})|^2 (K_\alpha q_\perp^2 + K_3 q_\parallel^2) \right\rangle, \quad (\text{A.17})$$

A. Obtenção da expressão para $\langle |n_\alpha(\mathbf{q})|^2 \rangle$

na qual k_B é a constante de Boltzman, T é a temperatura do sistema e os $\langle \dots \rangle$ indicam a média térmica. Dessa forma, as médias das flutuações térmicas por componente (n_1 e n_2) do diretor podem ser expressas por

$$\langle |n_1(\mathbf{q})|^2 \rangle = k_B T V (K_1 q_\perp^2 + K_3 q_\parallel^2)^{-1} \quad (\text{A.18})$$

e

$$\langle |n_2(\mathbf{q})|^2 \rangle = k_B T V (K_2 q_\perp^2 + K_3 q_\parallel^2)^{-1}. \quad (\text{A.19})$$

B

Seção de Choque de Nemáticos Uniaxiais

Agora, iremos calcular a seção de choque diferencial do espalhamento elástico em nemáticos, como foi mostrado na equação [2.14](#). Normalmente, o cálculo para um material anisotrópico é complexo, pois o índice de refração do meio depende da direção de propagação da luz; no entanto, simplificaremos, considerando o limite no qual a propagação da luz ocorre através de um meio com baixa anisotropia dielétrica ($\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$).

Iniciaremos supondo uma onda plana de amplitude E_0 e polarização $\hat{i}$, que se propaga

Figura B.1.: Representação do processo espalhamento de luz. A luz incidente é representada pelo vetor de onda k_i , com polarização $\hat{i}$. O centro espalhador é representado pelo momento de dipolo elétrico $\vec{P}$ ($\mathbf{P}$). A luz espalhada é representada pelo vetor de onda k_f , com polarização $\hat{f}$.

da direção de $\mathbf{k}_i$, como mostra a Figura B.1, representada pelo campo elétrico incidente:

$$\mathbf{E}_{\text{in}} = E_0 e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} \hat{i}, \quad (\text{B.1})$$

que induz um dipolo oscilante $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ no volume amostral, descrito por

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \epsilon_0 (\overleftrightarrow{\epsilon} - \mathbf{1}) \mathbf{E}_{\text{in}}, \quad (\text{B.2})$$

na qual ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo, $\mathbf{1}$ é a matriz identidade e $\overleftrightarrow{\epsilon}$ é o tensor dielétrico do meio. O detector está posicionado longe do centro espalhador, de tal modo que $\mathbf{R}$ é muito maior que as dimensões da amostra e $\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{R} = \mathbf{k}_f \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r})$. É interessante observar que a medida de espalhamento de luz é macroscópica, uma vez que a permissividade elétrica é uma grandeza macroscópica.

O campo elétrico na posição distante $\mathbf{r}'$ devido ao espalhamento ocorrido em $\mathbf{r}$ pode ser descrito como:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \frac{k^2}{R} e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{R}} \mathbf{P}_{\perp}, \quad (\text{B.3})$$

na qual $k = \bar{n}\omega/c$, sendo $\bar{n}$ o índice de refração médio, ω a frequência angular e c a velocidade da luz. $\mathbf{R}$ é o vetor que descreve a distância entre o dipolo e o detector; $\mathbf{P}_{\perp}$ é a componente de $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ normal ao vetor $\mathbf{k}_f$. O campo elétrico que chega ao detector é, portanto, a superposição dos campos oriundos de todos os dipolos contidos no volume

B. Seção de Choque de Nemáticos Uniaxiais

espalhador. Assim, o campo resultante $\mathbf{E}_f(\mathbf{r}') = E(\mathbf{r}')\hat{f}$ é a integral no volume amostral,

$$\mathbf{E}_f(\mathbf{r}') = \int E(\mathbf{r}', \mathbf{r})\hat{f}d^3\mathbf{r} \quad (\text{B.4})$$

$$\mathbf{E}_f(\mathbf{r}') = \frac{k^2}{R} \int e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{R}_f} \cdot \mathbf{P}_\perp d^3\mathbf{r}. \quad (\text{B.5})$$

Substituindo a equação B.2 em B.5

$$\mathbf{E}_f(\mathbf{r}') = \frac{k^2}{R} \int e^{i\mathbf{k}_f \cdot (\mathbf{r}' - \mathbf{r})} \hat{f} \cdot [\epsilon_0(\overleftrightarrow{\epsilon} - \mathbf{1}) \cdot \mathbf{E}_{\text{in}}]_\perp d^3\mathbf{r} \quad (\text{B.6})$$

$$\mathbf{E}_f(\mathbf{r}') = \frac{\epsilon_0 k^2 E_0}{R} e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}'} \int \hat{f} \cdot (\overleftrightarrow{\epsilon} - \mathbf{1}) \cdot \hat{i} e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f) \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r}, \quad (\text{B.7})$$

na qual $\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f = -\mathbf{q}$, sendo $\mathbf{q}$ o vetor de espalhamento. Assim, a equação B.7 se torna

$$\mathbf{E}_f(\mathbf{r}') = \frac{\epsilon_0 k^2 E_0}{R} e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}'} \int \epsilon_{if}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r}, \quad (\text{B.8})$$

na qual o tensor dielétrico, $\overleftrightarrow{\epsilon}$, foi escrito em termos de suas componentes de polarização, tal que, $\hat{f} \cdot \overleftrightarrow{\epsilon} \cdot \hat{i} = \epsilon_{if}$. Explicitamente,

$$\epsilon_{if} = \bar{\epsilon} + \Delta\epsilon(n_i n_f - \delta_{if}/3), \quad (\text{B.9})$$

em que $n_i = \mathbf{n} \cdot \hat{i}$ e $n_f = \mathbf{n} \cdot \hat{f}$ são as componentes de polarização do diretor nemático. Note que o termo $\bar{\epsilon}$ é a contribuição isotrópica e o termo $\Delta\epsilon(n_i n_f - \delta_{if}/3)$ é a parcela anisotrópica da permissividade elétrica do meio. Considerando as flutuações orientacionais do diretor nemático em torno de uma posição de equilíbrio $\mathbf{n}_0$, ou seja, $\delta\mathbf{n} = \mathbf{n} - \mathbf{n}_0$ e, substituindo essa relação na equação B.9, temos

$$\delta\epsilon_{if} = \Delta\epsilon[(\mathbf{n}_0 \cdot \hat{i})(\hat{f} \cdot \delta\mathbf{n}) + (\mathbf{n}_0 \cdot \hat{f})(\hat{i} \cdot \delta\mathbf{n})]. \quad (\text{B.10})$$

Escrevendo a flutuação nemática em termos de suas componentes, ou seja, $\delta\mathbf{n} = \mathbf{e}_1 n_1(\mathbf{q}) + \mathbf{e}_2 n_2(\mathbf{q})$, e substituindo em B.10, chegamos à expressão para a flutuação da

B. Seção de Choque de Nemáticos Uniaxiais

permissividade elétrica do meio

$$\delta\epsilon_{if} = \Delta\epsilon \sum_{\alpha=1}^2 n_{\alpha}(\mathbf{q})(i_{\alpha}f_{||} + i_{||}f_{\alpha}), \quad (\text{B.11})$$

na qual $i_{||} = \mathbf{n}_0 \cdot \mathbf{i}$ e $f_{||} = \mathbf{n}_0 \cdot \mathbf{f}$. Pode-se notar que, na equação B.8, considerando as flutuações da permissividade elétrica, a integral é essencialmente a transformada de Fourier de $\delta\epsilon_{if}(\mathbf{r})$, e pode ser substituída pela equação B.11. Desse modo, o campo elétrico resultante em $\mathbf{r}'$ é

$$\mathbf{E}_f(\mathbf{r}') = \frac{\epsilon_0 k^2 E_0}{R} e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}'} \int \delta\epsilon_{if}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \quad (\text{B.12})$$

$$\mathbf{E}_f(\mathbf{r}') = A \left(\frac{E_0}{R} \right) e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}'}, \quad (\text{B.13})$$

na qual A é a amplitude de espalhamento. Portanto, para o feixe que se propaga na direção $\mathbf{k}_f$, a seção de choque diferencial por unidade de ângulo sólido é

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \langle |A|^2 \rangle = C \sum_{\alpha=1}^2 \langle |n_{\alpha}(\mathbf{q})|^2 \rangle (i_{\alpha}f_{||} + i_{||}f_{\alpha})^2, \quad (\text{B.14})$$

sendo $C = \left(\frac{\Delta\epsilon k^2 V}{4\pi} \right)^2$.

Formação de microagulhas

Representação da geometria de espalhamento nas medidas de DLS nas amostras Nd3F13⁻ e Nd3F13⁺. Devido à elevada concentração de FF é possível observar o padrão de difração da luz transmitida. Esse padrão retrata o fator de estrutura de microagulhas alinhadas porém, prejudica a observação das flutuações do diretor nemático.

Figura C.1.: A figura mostra a imagem de difração formada durante as análises de DLS das amostras ferronemáticas Nd3F13– e Nd3F13+. O esquema mostra a orientação das microagulhas dentro da amostra com alinhamento homeotrópico. Observa-se o padrão de difração da luz transmitida através da amostra. Esse padrão retrata o fator de estrutura das microagulhas dispersas no cristal líquido.

Trabalhos Publicados

1 - C.L.S. Risi, A.M. Figueiredo Neto, E. Akpınar e M.B. Lacerda Santos. "Dynamic light scattering and viscosity measurements in a ternary and quaternary discotic lyotropic nematic liquid crystal: Tuning the backflow with salt". *Physical Review E* 88 (2) (2013).

2 - Celso L. S. Risi, A.M. Figueredo Neto, Paulo, R.G. Fernades, Anderson R. Sampaio, Erol Akpınar e Marcus B.L. Santos. "Shear viscosity and rheology of ternary and quaternary lyotropic liquid crystals in discotic and calamitic nematic phases". *Rheologica Acta* 54 (6) 529 (2015).

3 - Em preparação: "Dynamic Light Scattering in Lyotropic Ferronematics."

Dynamic light scattering and viscosity measurements in a ternary and quaternary discotic lyotropic nematic liquid crystal: Tuning the backflow with salt

C. L. S. Risi* and A. M. Figueiredo Neto

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 66318, 05314-970 São Paulo, São Paulo, Brazil

E. Akpınar

Department of Chemistry, Arts and Sciences Faculty, Abant İzzet Baysal University, 14280 Bolu, Turkey

M. B. Lacerda Santos

Instituto de Física, Universidade de Brasília, 70919-970 Brasília, Distrito Federal, Brazil

(Received 20 April 2013; revised manuscript received 5 July 2013; published 26 August 2013)

Using a dynamic light scattering technique, we measure the damping rate of thermal fluctuations of the nematic director for the so-called disklike nematic N_D phase of both the ternary lyotropic K-laurate-1-decanol- H_2O system and the quaternary one of similar composition except for the addition of salt (K_2SO_4). By varying the scattering angle in suitable geometries and polarizations, we are able to measure the orientational diffusivities associated with the pure deformations of splay and twist. A previous study made in the N_D phase of the same ternary system yielded a large deviation between the splay and twist diffusivities. The effect was then interpreted in terms of the anisotropy between their associated viscosities due to induced flows, or backflow. In the present work we observe a strong increase of the backflow as an effect of the added salt. In addition, we make auxiliary measurements of shear viscosity and magnetic instabilities, which help to characterize the effect of the salt in the orientational diffusivities as they are mixed quantities involving elastic constants and viscosity coefficients.

DOI: [10.1103/PhysRevE.88.022506](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.88.022506)

PACS number(s): 61.30.Cz, 61.30.Eb, 78.35.+c, 61.30.St

I. INTRODUCTION

Depending on the nature of its basic units, liquid crystals (LCs) are divided into two main classes, namely, thermotropic and lyotropic LCs [1,2]. Classical thermotropic LCs are made of elongated molecules, widely known from industrial applications such as LC displays. In contrast, lyotropic LCs [3] are mixtures of amphiphilic molecules and a solvent, usually water. In moderate concentrations, aqueous solutions of amphiphilic molecules tend to form micelles, which may give rise to nematic phases. All three theoretically predicted types of nematic phases [4] have been found in lyotropic systems. The two uniaxial nematic phases are the discotic N_D and the calamitic N_C [5] phases and the third one is the biaxial N_B phase. The N_B phase has been found in the ternary system consisting of K-laurate, 1-decanol, and water [6] as an intermediate phase between the uniaxial ones. Incidentally, further structural studies [3] seem to favor the so-called intrinsic biaxial micelle (IBM) model, which proposes that the three kinds of lyotropic nematic phases would be different long-range orientational arrangements of micelles of basically the same orthorhombic symmetry.

It is known that some of the main physical properties of lyotropic and thermotropic nematic liquid crystals are quite similar. In particular, the orders of magnitude of the elastic constants for lyotropic and thermotropic nematics are the same [1,3]. Besides, for most nematic LCs, elastic constants show a relatively weak anisotropy, regardless of the class they belong to.

Thermal fluctuations of the orientational director are at the origin of the strong scattering of light observed in nematic liquid crystals. Assuming a uniaxial nematic phase, let us denote its optical axis by the unit vector $\mathbf{n}_o$, which specifies the average direction of alignment. Following de Gennes, the fluctuations of the local director $\mathbf{n}$ may be decomposed into two normal modes [7], defined in terms of the plane $(\mathbf{n}_o, \mathbf{q})$, where $\mathbf{q}$ is a wave vector associated with a Fourier component of the fluctuations. Thus the normal modes δn_1 and δn_2 are respectively parallel and perpendicular to the plane $(\mathbf{n}_o, \mathbf{q})$, that is (see Fig. 1 of [8]),

$$\mathbf{n} = \mathbf{n}_o + \delta n_1 \mathbf{e}_1 + \delta n_2 \mathbf{e}_2. \quad (1)$$

Here δn_1 and δn_2 are modes made of a combination of splay and bend deformations and twist and bend deformations, respectively. The relaxation rates Γ of the director fluctuations were initially measured [9] by light beating or photon correlation techniques, yielding information about elastic and viscous properties of LC systems. For a nematic phase, Γ_i is given by

$$\Gamma_i = \frac{1}{\eta_i(\mathbf{q})} (K_i q_\perp^2 + K_3 q_\parallel^2), \quad (2)$$

where $i = 1, 2$ refer to the above-defined fluctuation modes, $q_\parallel$ and $q_\perp$ are respectively the components of the scattering wave vector $\mathbf{q}$ parallel and normal to the optical axis $\mathbf{n}_o$. Finally, K_1 , K_2 , and K_3 are the Frank elastic constants for splay, twist, and bend deformations, respectively.

Symmetric scattering geometries may lead to simpler formulas. As an example, for $\mathbf{q} \perp \mathbf{n}_o$ (see Fig. 1), depolarized scattering provides information about pure deformations of twist, giving

$$\Gamma_{\text{twist}} = \frac{K_2}{\eta_{\text{twist}}} q^2 \equiv D_{\text{twist}} q^2, \quad (3)$$

*celsorisi@usp.br

FIG. 1. Symmetric-scattering geometry around the nematic director. In homeotropic alignment, ordinary-extraordinary polarization yields detection of the pure twist fluctuations. Schematic view of the N_D phase, according to the intrinsically biaxial micelle model [3].

where $\eta_{\text{twist}} \equiv \gamma_1$ is the rotational viscosity coefficient [10] and q is related to the (internal) scattering angle θ according to $q = 2k_L n \sin(\theta/2)$, where $k_L = 2\pi/\lambda$ is the laser wave vector and n is the mean refractive index of the medium. Indeed, by a certain choice of geometries and polarizations, photon correlation measurements allow determination of the so-called diffusivities D_{splay} , D_{twist} , and D_{bend} given by relationships analogous to Eq. (3), that is, an elastic constant divided by a viscosity coefficient.

Rayleigh scattering, or more specifically dynamic light scattering (DLS), experiments have been performed on both thermotropic [9] and lyotropic [11,12] uniaxial nematics, yielding measurements of orientational diffusivities. By probing two different geometries, a large deviation between the corresponding diffusivities may be found. Whenever it occurs, such a large anisotropy could hardly be attributed to elastic constants. Therefore, we can focus our attention on the viscosity coefficients only. For classical thermotropic nematics, it is well known that one usually has $\eta_{\text{bend}} \ll \gamma_1$. This result can be explained in terms of the nematodynamic equations thanks to a backflow effect [1,13], which means that induced flows assist the bend fluctuations of the elongated rods, reducing the internal dissipation. In principle, the splay fluctuations would also benefit from a reduction on its associated friction coefficient, but the weak coupling with the flow parallel to $\mathbf{n}_0$ actually makes such a reduction negligible.

The latter appearance of lyotropic nematics brought new elements to the matter. As seen above, they present not a single but two types of uniaxial nematic phases. Light scattering measurements in the N_D phase yielded [11] $D_{\text{splay}} \sim 7D_{\text{twist}}$. Such a large deviation cannot be explained by the usually modest anisotropy between the elastic constants K_1 and K_2 . (If K_3 were involved, a larger deviation, of a factor of 2 or 3, could be expected, but it is still not enough to explain the quoted anisotropy on the diffusivities.) Thus this clearly indicates that $\eta_{\text{splay}} \ll \gamma_1$. Therefore, regarding the backflow

effect, the lyotropic discotic nematic shows a reversed behavior compared to the classical thermotropic nematic made of rod-like molecules as well as to the lyotropic calamitic nematic [8].

This reversal between splay and bend was explained by the authors of Ref. [11] in terms of the interchange of the role played by the basic units of the phases (assumed to be disks and cylinders) in each of the two uniaxial nematic phases. That is, splay in N_D looks like bend in N_C (see Fig. 3 of Ref. [8]). For further discussion see also Ref. [14].

Though being a rather old subject, Rayleigh scattering of liquid crystals remains a potentially vast field but still lacks basic knowledge in its scarce literature. For instance, very few papers present data allowing us to separate the effect of viscosities and elastic constants in the measured diffusivities. As a step in this direction, in the present paper we report combined DLS and (shear) viscosity measurements of the N_D phase of two kinds of lyotropic mixtures, namely, ternary and quaternary ones. The latter was recently prepared in our laboratory [15,16] and features the addition of a salt on the classical ternary system mentioned above. Although the strong effect of adding salt to lyotropic mixtures has been known for a long time regarding structural properties [3], much less is known about the influence of salt on the dynamic behavior of these materials. Our results show that salt influences both DLS and viscosity measurements, which opens possibilities of controlling the properties of lyotropic liquid crystals.

The paper is organized as follows. Section II is devoted to the experimental aspects of the samples and techniques employed. Section III discusses the background of DLS theory. The results and a discussion are presented in Sec. IV. Section V provides a summary.

II. EXPERIMENT

A. Sample preparation for light scattering experiments

Regarding light scattering and viscosity measurements, four lyotropic liquid crystal samples were prepared, all of them presenting the N_D phase through a temperature interval of several $^{\circ}\text{C}$ to approximately 20°C . One sample is of the classical ternary mixture already mentioned [6,17] of potassium laurate (KL), 1-decanol, and H_2O , with a composition of 27.0, 7.4, and 65.6 wt.%, respectively (or 2.98, 1.23, and 95.79 mol%), hereafter called Nd3. This mixture exhibits a phase sequence, as a function of the temperature: $N_D \leftrightarrow N_B \leftrightarrow N_C$ at 22°C and 27°C , respectively. The N_D phase was observed until (decreasing) temperatures of about 15°C . The phases and phase transitions were determined by use of convergent laser light (conoscopy) [5] and optical microscopy observations. The remaining samples are different quaternary mixtures [16], namely, the KL- K_2SO_4 -1-decanol- H_2O mixture. Notice here two features: first the presence of salt (potassium sulfate) and second that we have kept the same cosurfactant 1-decanol of the classical mixture in the particular quaternary system chosen. The three quaternary samples, hereafter called Nd4a, Nd4b, and Nd4c, have increasing salt concentrations of 1.6, 2.4, and 3.2 wt.% or, equivalently, 0.25, 0.38, and 0.51 mol%. The full compositions of the four samples are displayed in Table I. Next we discuss additional auxiliary samples that we have prepared for elastic constant determinations.

TABLE I. Composition (in mol%) of the different nematic mixtures investigated.

Sample	Composition (mol%)			
	K-laurate	K ₂ SO ₄	1-decanol	water
Nd3	2.98		1.23	95.79
Nd4a	3.23	0.25	1.22	95.30
Nd4b	3.23	0.38	1.21	95.18
Nd4c	3.22	0.51	1.22	95.05

B. Determination of the ratio K_3/χ_a

In this section the experimental details of the K_3/χ_a determination are described. We employed the method proposed by Kroin and Figueiredo Neto [18] to measure this ratio in nematic calamitic N_C phases. In spite of our main concern in this paper with the N_D phase, we expect that these auxiliary measurements allow us to gain some knowledge of how the elastic constant (in the spirit of the one-constant approximation [1]) behaves as salt is added into the lyotropic mixture.

Three lyotropic mixtures were prepared for this investigation, one ternary and two quaternary. The ternary mixture (Nd3) is composed of K-laurate, 1-decanol, and water (28.7, 7.2, and 64.1 wt.%, or 3.23, 1.22, and 95.55 mol%), with the phase sequence as a function of the temperature starting from the isotropic I phase, $I \leftrightarrow N_C \leftrightarrow I$ at 15 °C and 47 °C, respectively. The two quaternary mixtures Nd4a and Nd4b are composed of K-laurate, K₂SO₄, 1-decanol, and water, 28.6, 0.5, 7.2, and 63.7 wt.% (or 3.24, 0.077, 1.23, and 95.46 mol%) and 28.5, 1.0, 7.1, and 63.4 wt.% (or 3.24, 0.16, 1.22, and 95.39 mol%), respectively. These stoichiometries were chosen so that the mixtures presented the N_C phase at 20 °C. Flat glass microslide cells (20 mm long, 2.5 mm wide, and 200 μ m thick) were used in these experiments. The ends of the microslides were sealed with a photoreactive epoxy resin. After this process the samples were subjected to a magnetic field ($H \approx 6.5$ kG) positioned along the length of the cell for 6 h. In this condition the nematic director orients parallel to $\mathbf{H}$. A polarized light microscope was used to check the sample alignment. After complete sample alignment is achieved, the microslides were positioned so that an angle of 90° was formed between the previous aligned director and the external magnetic field. In this condition the nematic director is normal to $\mathbf{H}$ and tends to reorient to the parallel alignment. This experimental procedure leads to the formation of a texture with periodic inversion walls, which depends on the field strength. The periodicity of the walls P was measured in a cross-polarized microscope. Several amplitudes of $\mathbf{H}$ were used, from 4.0 to 6.4 kG. From the data of the periodicity lengths as a function of the magnetic field strength we were able to calculate the ratio K_3/χ_a for each sample. Finally, as the literature lacks data about the effect of salt on the diamagnetic anisotropy of the micelles, we assume such an effect as negligible, at the expense of an additional error introduced in our semiquantitative estimates. Adopting $\chi_a \sim 3 \times 10^{-9}$ cgs (a typical value for lyotropic LCs [18]), this allows us to determine K_3 for each sample.

C. Light scattering cell and sample alignment

For light scattering experiments, samples were placed into a rectangular Hellma cuvette, with a 1-mm-thick optical path. The cuvette was cleaned in an ultrasonic bath, using successively acetone, ethyl alcohol, and distilled water. The cuvette stayed in each bath for 30 min. A final bath used warm distilled water (at 70 °C), which allowed efficient drying by simple evaporation. Before the scattering experiments, the LC cell was placed in a magnetic field (7 kG) for 8 h. The homeotropic alignment was achieved by positioning the largest wall planes of the cuvette parallel to the magnetic field. Due to the negative magnetic susceptibility anisotropy of the N_D phase, the nematic director orients perpendicular to the field. In order to break the degeneracy we used a device that periodically rotates the sample holder of an angle of 90°, back and forth, around an axis perpendicular to the magnetic field. With this procedure, the nematic director orients parallel to this rotation axis, perpendicular to the magnetic field. The perfect orientation of the sample was checked by optical microscopy and conoscopic fringe inspection. Only when the sample presented a perfect homeotropic alignment was it used in the DLS measurements.

D. Light scattering setup

Once the alignment process was finished, the sample was positioned on the goniometer in the DLS setup. Figure 2 shows a sketch of the setup. The light source was a low-noise diode-pumped continuous laser from Coherent, model Verdi V6, with a 532-nm wavelength. The range of output power used in the DLS experiments was from 1 to 2 W. The maximum and minimal values of the scattering-vector modulus $|\mathbf{q}|$ achieved in our measurements were, in units of 10^6 m^{-1} , $|\mathbf{q}_{\max}| = 13.3$ and $|\mathbf{q}_{\min}| = 2.0$. In the measurement with the higher q it was necessary to increase the output laser power in order to improve the photon-count statistics.

The laser beam passed through a spatial filter (SF), yielding a clean output beam of Gaussian profile, with a diameter of around 1 mm. The SF device blocked much of the light; only about 15% crossed through the SF.

At the sample position the incident beam had a power of about 1–3 mW, depending on the incident angle. There was no relevant thermal effect in this condition. The filtered beam was then linearly polarized by polarizer P1 (Newport, model No. 10LP-VIS-B) and focused into the sample.

The light scattered by the sample (at a chosen angle θ_{ext}) passes through a pinhole with a diameter smaller than the typical ones of the light spots on the region where light

FIG. 2. Dynamic light scattering setup: LS, laser; SF, spatial filter; P1 and P2, polarizers; I1 and I2, irises; S, sample; FP, fiber positioner; D, detector; and C, correlator.

is collected. This coherent area condition is important to ensure a good optical beating signal [19]. Then the scattered light passed through an analyzer (P2) to define the final polarization $\mathbf{f}$ and was collected by a monomode optical fiber placed in the fiber positioner (FP). The fiber was coupled to the photomultipliers (D), which transmit the signals to the correlator (C), from Correlator Inc. The correlator calculates in real time the normalized autocorrelation function $g_2(\vec{q}, \tau)$, where τ is the delay correlation time (discussed further in the following). The lowest value of τ reached by our correlator was 1.56 ns. The acquisition time of the correlation experiments was about 10 min with a typical sample time of about 250 ms.

All measurements were done at room temperature, 20.0 °C (± 0.3 °C). This temperature is far enough from phase transitions to avoid significant contribution from pretransitional fluctuations [20] to the scattering signal.

In order to implement the scattering geometry of Fig. 1, suppose that the incident laser beam, along $\mathbf{k}_i$, traverses the sample cell making an (internal) angle of $\theta/2$ with respect to the glass windows normal (z axis). The selection of the scattered wave vector $\mathbf{k}_f$ direction follows an optical alignment procedure that uses the reflected beam from the cell, yielding the symmetrical geometry of Fig. 1 as well as enabling a precise definition of the (horizontal) scattering plane ($\hat{e}_2, \hat{e}_3$). As $|\mathbf{k}_i| \approx |\mathbf{k}_f|$ ($\equiv |\mathbf{k}|$), due to the low birefringence of lyotropic nematics ($\Delta n \sim 10^{-3}$), this results in $\mathbf{q}$ perpendicular to the z axis. In order to calculate $|\mathbf{k}|$ inside the LC medium we use a (mean) refractive index of $n = 1.38$, which is determined for a lyotropic mixture of neighboring concentrations [11].

Finally, for depolarized DLS measurements we used the incident laser beam vertically polarized, yielding an ordinary incoming polarization, as indicated in Fig. 1. For polarized scattering, in contrast, we used the incident laser beam horizontally polarized, yielding an extraordinary incoming polarization.

E. Viscosity

The shear viscosity of the mixtures was measured by using a viscometer Anton Paar, model SVM 3000. Samples were injected in a tube that rotates at a constant angular velocity. In the tube there was a hollow lightweight rotor, located in the center of the tube, that rotates during the measurement. The rotor reaches a constant angular velocity, which is monitored by a Hall-effect sensor.

The sample temperature was controlled by a Peltier thermostat, with a stability of 0.005 °C. All the measurements were performed at 20 °C. A cleaning protocol was followed before each experiment. First, the cylindrical sample holder was heated up to 60 °C. Then the tube was filled with ethyl alcohol and the viscometer was turned on. An air pump was used to remove the alcohol from the tube. This procedure was repeated five times. After the evaporation of the alcohol, the temperature was set to 20 °C and, after thermal stabilization, the tube was filled with the lyotropic mixture.

III. DYNAMIC LIGHT SCATTERING THEORY

A. Autocorrelation functions

Beyond the structure $S(\vec{q})$ and form factors $F(\vec{q})$, which bear static information, the autocorrelation functions provide

dynamic information about the sample, as they are sensitive to thermal fluctuations of the dielectric tensor of the scattering medium [19]. Such fluctuations in turn can originate from fluctuations in local properties such as density and concentration. In the case of a nematic LC, fluctuations of the nematic director are a major source of light scattering [1]. Theoretically, the simplest quantity that provides information about temporal fluctuations of a linearly polarized optical field $\mathbf{E}(\vec{q}, t) \cdot \mathbf{f} [\equiv E(t)$, for short] is the (normalized) first-order autocorrelation function $g_1(\vec{q}, t)$, which we write for simplicity as [19]

$$g_1(\vec{q}, \tau) = \frac{\langle E^*(\vec{q}, t) E(\vec{q}, t + \tau) \rangle}{\langle |E|^2 \rangle}, \quad (4)$$

where the angular brackets stand primarily for time average, but are equivalent to the thermal average in the case of ergodic systems, and $|E|^2$ is to be identified with the instantaneous light intensity $I(\vec{q}, t)$.

However, by the nature of the detection process, one does not have direct access to this amplitude correlation function. Instead, one can measure the intensity (second-order) correlation function, which is defined by the normalized function [19]

$$g_2(\vec{q}, \tau) = \frac{\langle I(\vec{q}, t) I(\vec{q}, t + \tau) \rangle}{\langle I(\vec{q}, t) \rangle^2}, \quad (5)$$

where $I(\vec{q}, t)$ and $I(\vec{q}, t + \tau)$ are the light intensities scattered by the sample at a time t and $t + \tau$, respectively, for a given wave vector $\vec{q}$. Here an important simplification arises whenever the optical field is a superposition of contributions from different subregions of the scattering volume that are independent of each other. In such a condition (a so-called Gaussian random process), the random variable has a Gaussian distribution and it can be shown [19] that g_1 and g_2 are linked by the Siegert relationship $g_2(\tau) = 1 + |g_1(\tau)|^2$.

B. Detection regimes

In a homodyne regime, that is, a physical situation in which a pure dynamic optical field signal $E_S(t)$ (which carries information about the hydrodynamic behavior of the sample) beats with itself, one has direct access to $g_2(\vec{q}, \tau)$. In contrast, in a heterodyne regime, there is a coherent beating between static and dynamic electric fields at the detector level. This static component, the so-called local oscillator [19] $E_{LO}(t)$, may result from a variety of sources such as stray light, dust, or, in the case of LC, microdefects.

Concerning the temporal dependence of our correlation functions, notice that in an overdamped scenario, as in the case of nematic LCs [1], one expects that any fluctuating variable X of interest is governed by a diffusion equation, that is, $\partial \delta X / \partial t = D \nabla^2 \delta X$, where δX is a deviation of X from its average value $\langle X \rangle$. For a given Fourier component q , the solution for this equation is $\delta X(t) = \delta X(0) e^{-t/\tau_c}$, where $\tau_c = 1/Dq^2$ is the characteristic relaxation time. Thus it follows that g_1 is proportional to $\langle \delta X(0) \delta X(t) \rangle$ and so $g_1 = A_{\text{het}} e^{-t/\tau_c}$, where A_{het} is the signal amplitude coefficient for heterodyne detection, as it will become clear below [Eq. (7)]. Finally, by using the Siegert relation seen above, one finds that in the pure homodyne case the correlation function $g_2(\tau)$ has an

exponential decay behavior as well, but with a characteristic time $\tau_c/2$:

$$g_2(\mathbf{q}, \tau) = 1 + A_{\text{hom}} e^{-2\tau/\tau_c}. \quad (6)$$

Now turning again to the homodyne-heterodyne duality, assume that a portion of static laser light $E_{\text{LO}}(t)$ (the local oscillator) interferes with the dynamic signal $E_S(t)$. The resulting optical beating means that one must insert the sum $E_{\text{LO}}(t) + E_S(t)$ into the intensity correlation $\langle I(t)I(t + \tau) \rangle$. The result contains 16 terms [19,21], but only the slow time varying terms (and the dc terms) contribute to the time average. One arrives at

$$\langle I(t)I(t + \tau) \rangle = (I_{\text{LO}} + I_S)^2 + 2I_{\text{LO}}I_S g_1(\tau) + I_S^2 |g_1(\tau)|^2, \quad (7)$$

where $I_{\text{LO}} = \langle |E_{\text{LO}}|^2 \rangle$, $I_S = \langle |E_S|^2 \rangle$, and we have used the Siegert relation.

Notice that when the local oscillator is much stronger than the signal, i.e., $|E_{\text{LO}}| \gg |E_S|$, the homodyne contribution $I_S^2 g_2 [=I_S^2 + I_S^2 g_1^2(\tau)]$ can be neglected. Thus, in this case we have a pure heterodyne regime and the autocorrelation function measures directly τ_c .

Of course, the question remains of how to deal with mixed homodyne and heterodyne situations. In the context of an experiment such as ours (that is, Rayleigh scattering in LCs), one might suppose that, at low angles ($\theta < 10^\circ$), the signal tends to be a pure heterodyne one. For higher angles, in contrast, one can expect that some mixture with a homodyne signal may occur, mainly in the case of depolarized light signals, which normally contains much less stray light.

Assuming a single-exponential process, the main difference is that the homodyne contribution has one-half of the characteristic time of the heterodyne one. A two-exponential fit is unable to resolve two components of characteristic times that differ by a factor of 2 between them.

Actually, the criterion to quantify heterodyne and homodyne contributions makes use of the baselines. First, notice that the Siegert relationship suggests a baseline $B = 1$ for a pure homodyne signal, which is essentially due to a dc contribution [19]. (Actually, a shot-noise term has to be added, as it can be seen in the full treatment of the problem, considering the photoelectron statistics [21]. Nevertheless, the shot-noise contribution is easily overlooked, as it affects only the accumulation channels on a very short time scale.) Next, the baseline B for a heterodyne signal can of course be normalized to one, but then one must have $B \gg A_{\text{het}}$ because of additional dc contributions from Eq. (7).

Now we discuss how to treat the case of a small homodyne contribution. In order to correct these data (typically within $\sim 10\%$) we use an approximate method [22] that can be summarized as follows. Let us define the ratio R between the amplitude A of our mixed signal and the baseline B , i.e., $R = A/B$. For a single-exponential process we may set

$$A_{\text{hom}} e^{-2t/\tau_c} + A_{\text{het}} e^{-t/\tau_c} = A(t) e^{-t/\tau_A}, \quad (8)$$

where

$$A(t) = e^{-(1/\tau_c - 1/\tau_A)t} (A_{\text{het}} + A_{\text{hom}} e^{-t/\tau_c}). \quad (9)$$

The approximation consists of replacing $A(t)$ by $A(0)$, which can only be valid if $A_{\text{hom}} \ll A_{\text{het}}$. Hence $A(0) = A_{\text{het}} +$

$A_{\text{hom}} = 2I_{\text{LO}}I_S + I_S^2$, where we used Eq. (7) in the considered approximation. Thus one can deduce the ratio $R = A/B$ as being

$$R = \frac{2I_{\text{LO}}I_S + I_S^2}{(I_{\text{LO}} + I_S)^2} = 1 - \frac{1}{(1 + \alpha)^2}, \quad (10)$$

where $\alpha \equiv I_S/I_{\text{LO}}$. The inverse relationship allows us to know α for a given R . Regarding the characteristic times, we know that $R = 0$ (the pure heterodyne case) corresponds to $\tau_A/\tau_c = 1$, while for $R = 1$ (pure homodyne) one has $\tau_A/\tau_c = 0.5$. For the intermediate cases the final step of the method consists of a numerical procedure [22] of simulating the sum of Eq. (8) for different τ_c values and then extracting τ_A through a single-exponential fit. A practical graphic device (Abacus, reproduced in Fig. 4 of Ref. [8]) can be generated, giving directly the correction factor τ_A/τ_c as a function of R .

C. Selection rules

Let us recall the main results of the hydrodynamic theory of light scattering by orientational fluctuations [1,9]. In the so-called polarized geometry (i.e., with both the electric field of the incident beam $\mathbf{E}_i$ and the one of the detected scattered beam $\mathbf{E}_f$ in the scattering plane), we expect to detect fluctuations of mode 1, namely, a superposition of splay and (in-plane) bend deformations. Now consider the symmetric scattering geometry that we have implemented according to Fig. 1. As seen above, in this arrangement the nematic director lies in the scattering plane defined by $\hat{e}_1$ and $\hat{e}_3$. Moreover, in this geometry the wave vector $\mathbf{q}$ is normal to the nematic director and parallel to $\hat{e}_1$. There is no parallel (to the director) component of the wave vector ($q_{\parallel} \approx 0$). In these conditions, mode 1 is reduced to pure splay fluctuations. However, rigorously speaking, the scattering cross section for mode 1 in this symmetric geometry is zero, according to a selection rule that can be easily deduced from the cross section formula given in Ref. [23], namely,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = A \sum_{\alpha=1}^2 \langle |n_{\alpha}(\mathbf{q})|^2 \rangle (i_{\alpha} f_{\parallel} + i_{\parallel} f_{\alpha})^2, \quad (11)$$

where $i_{\alpha} = \mathbf{i} \cdot \hat{e}_{\alpha}$, $f_{\alpha} = \mathbf{f} \cdot \hat{e}_{\alpha}$, and the angular brackets denote thermal average. Nonetheless, as will be seen in Sec. IV, a weak (noisy) but useful polarized signal can be detected, presumably leaky by residual misalignments in our scattering geometry and polarization adjustments.

Now turning to the depolarized configuration, that is (in the ordinary-extraordinary case that we use), the one in which the electric field of the incident beam is perpendicular to the scattering plane and that of the detected scattered beam is in the scattering plane, we obtain mode 2, reduced to pure twist fluctuations because of our symmetric scheme. Now the selection rule is favorable and we obtain a strong twist signal.

D. Relaxation rates

As seen in the Introduction, by particularizing Eq. (2) to our symmetric scattering geometry of Fig. 1 one can expect, for mode 2, pure twist fluctuations detected in the (ordinary-extraordinary) depolarized configuration, with relaxation rates

FIG. 3. Sketch of the backflow mechanism.

Γ_{twist} , given by Eq. (3). Similarly, for the (extraordinary-extraordinary) polarized configuration Eq. (2) predicts, for mode 1 in the symmetric geometry, pure splay fluctuations with relaxation rates given by

$$\Gamma_{\text{splay}} = \frac{K_1}{\eta_{\text{splay}}} q^2 \equiv D_{\text{splay}} q^2. \quad (12)$$

E. Backflow

The backflow mechanism has been known for a long time for classical nematics made of rodlike molecules [1,2]. Some particularities applying to disklike objects (eventually, micelles) are discussed in Refs. [11,14]. Here we only summarize the main facts.

Figure 3 illustrates how the flow vortex of a disk rotating with angular velocity ω ($=|d\mathbf{n}/dt|$) can be decomposed into two pure shear flows, one parallel and the other perpendicular to the disk plane. This is important in order to analyze how individual vortices interfere for each of the pure deformations we are dealing with. For instance, in the case of splay ($\mathbf{q} \perp \mathbf{n}_o$) the shear flows parallel to the disks cancel by interference. In contrast, the shear flows perpendicular to the disks interfere constructively to give a macroscopic backflow. (For a better visualization the reader may find it helpful to consider equal phase planes, as in Fig. 3 of Ref. [8].) The backflow tends to suppress relative motions of the micelles. The residual dissipation comes from the local shear parallel to the disk (or plate) plane. The resulting splay viscosity is $\eta_{\text{splay}} \sim \eta$.

In the case of twist, in contrast, there is no backflow, as the interference is totally destructive. (Notice that here too $\mathbf{q} \perp \mathbf{n}_o$, but full vortices belong to any equal phase plane that one wants to consider.) Therefore, twist fluctuations are subject to the full dissipation of a single micelle rotating in the bulk fluid, that is, $\eta_{\text{twist}} \sim \gamma_1$. Moreover, an estimate of γ_1 is made in Ref. [11] (by extending an argument due to Helfrich [24]), namely, $\gamma_1 \sim \eta D^3/a^3$, where a and D are the micelle thickness and diameter, respectively. For our ternary sample (Nd3) available x-ray data [3] give $D \approx 6$ nm and $a \approx 2$ nm, yielding $\gamma_1 \sim 10\eta$.

Finally, in the case of bend, only the friction from shear flows parallel to the plate faces is suppressed by the backflow. The viscosity reduction must be of the order of η compared to γ_1 . In other words, we expect that the bend and twist viscosities are comparable.

In terms of the nematodynamic equations, one may summarize this discussion of the compared viscosities of pure twist, splay, and bend deformations in a discotic nematic phase by the relationships

$$\eta_{\text{twist}} = \gamma_1, \quad \eta_{\text{splay}} = \gamma_1 - \frac{(\alpha_3)^2}{\eta_b}, \quad \eta_{\text{bend}} = \gamma_1 - \frac{(\alpha_2)^2}{\eta_c}, \quad (13)$$

where the Leslie α and Miesowicz viscosity coefficients follow the same notations as in Ref. [1]. In the last two expressions the backflow effect is accounted for by the negative terms. An evaluation of these backflow terms in the cases of splay and bend is given in Ref. [11], yielding $\gamma_1 - \eta$ and η , respectively.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

A. Determination of the ratio K_3/χ_a

Figure 4 shows the experimental results of bend distortion experiments. Each value of the periodicity length P represents a mean value of ten independent measurements. The error bars are the standard deviations. Our results are consistent with the predicted [18] linear behavior of P^{-2} as a function of H^2 :

$$P^{-2} = \left(\frac{1}{4\pi^2} \frac{\chi_a}{K_3} \right) H^2. \quad (14)$$

Linear fits to these data allow us to determine the K_3/χ_a ratio for the different mixtures at the N_C phase. In the case of the Nc3 sample, we find $K_3/\chi_a = 279 \pm 29$ dyn, which is consistent with the value previously obtained in a similar mixture [18]. The quaternary mixtures (Nc4a and Nc4b) show a slight decrease in the K_3/χ_a values: 247 ± 30 and 240 ± 22 dyn, respectively. The experiment shows that there is a slight tendency to decrease the K_3/χ_a values with the addition of salt in the mixture, with respect to the original ternary mixture value. However, with the higher salt concentrations used in the N_D samples the effect (not measured here) could be more pronounced. The anisotropy of diamagnetic susceptibility of the lyotropic mesophase is mainly due to the amphiphilic molecules present in the micelles (i.e., the KL and the alcohol).

The sign of χ_a changes, depending on the particular uniaxial nematic phase N_C or N_D ; however, its absolute value lies in the range from about 2×10^{-9} to about 10^{-8} cgs units in different lyotropic mixtures (with main amphiphile KL, phase N_C [25]; sodium decylsulfate, phase N_C [25]; or decylammonium chloride, phase N_D [26,27]). Moreover, assuming that in lyotropic mixtures with two amphiphiles, which present the nematic phases, the IBM model [3] applies and orientational fluctuations of intrinsically orthorhombic micelles give rise to the different nematic phases, it is reasonable to assume that χ_a is approximately constant in all the samples investigated. In this framework, since the value of the ratio K_3/χ_a obtained in

FIG. 4. Plots of the inverse squared field-induced periodicity length as a function of the magnetic field, enabling the determination of K_3/χ_a .

TABLE II. The DLS measurements of the orientational diffusivities D_{splay} ($=K_1/\eta_{\text{splay}}$) and D_{twist} ($=K_2/\gamma_1$) at 20 °C of the discotic nematic samples and the ratio between these diffusivities. The last column shows the shear viscosity measurements η of the same samples at the same temperature. The DLS data quoted from the literature for comparison (row 2) were taken at 19 °C.

Sample	D_{splay} (10^{-12} m ² /s)	D_{twist} (10^{-12} m ² /s)	$D_{\text{splay}}/D_{\text{twist}}$	η (mPa s)
Nd3	9.6 ± 0.2	1.40 ± 0.04	6.9	90.5 ± 0.5
Nd3 [11]	11.5	1.6	7.2	
Nd4a	19.0 ± 0.5	1.25 ± 0.05	15	204 ± 2
Nd4b	55 ± 3	0.18 ± 0.05	305	339 ± 4
Nd4c	44 ± 3	0.11 ± 0.05	400	465 ± 1

our experiment is also approximately constant as a function of the salt concentration, it is reasonable to assume that the value of the elastic constant $K_3 \sim 2 \times 10^{-11}$ N also does not depend on the salt concentration and the particular phase (N_C or N_D). These considerations will be important in the discussion of the DLS experimental results.

B. Viscosity data

As explained in Sec. II, we have measured the shear viscosity of the ternary sample Nd3 and the quaternary ones Nd4a, Nd4b, and Nd4c, at 20 °C. The results are presented in the last column of Table II, as well as in Fig. 8(a). Notice that the shear viscosity increases monotonically as the salt content of the lyotropic mixture increases.

C. Dynamic light scattering

1. Ternary mixture

Figure 5(a) shows the polarized and depolarized autocorrelation signals from the Nd3 mixture. From the respective single-exponential fit [Eq. (6), taking the pure homodyne approximation] we extract the characteristic times τ_c of the twist (≈ 254 ms) and the splay relaxations (≈ 35 ms) for $\mathbf{q} = 6.03 \times 10^6 \text{ m}^{-1} \hat{e}_3$. Such results, with splay fluctuations much faster than twist ones, are consistent with the backflow effect. Figure 5(b) shows the relaxation rates of splay $\Gamma_{\text{splay}} = D_{\text{splay}} q^2$ (high frequencies) and twist $\Gamma_{\text{twist}} = D_{\text{twist}} q^2$ (low frequencies) as a function of q^2 . For all graphs like these we have plotted the mean values of the relaxation rates over five measurements taken for each scattering angle, as well as the corresponding standard deviations.

TABLE III. Viscosities $\tilde{\gamma}_1$, $\tilde{\eta}_{\text{splay}}$, and $|\tilde{\Delta\eta}|$ (backflow) estimated from diffusivity data (at 20 °C) according to the first step of the hypothesis (single K value) and viscosities γ_1 , η_{splay} , and $|\Delta\eta|$ (backflow) estimated from diffusivity data (at 20 °C) according to the second step of the hypothesis [$K(\phi)$; see the text].

Sample	K (10^{-11} N)	$\tilde{\gamma}_1$ (Pa s)	$\tilde{\eta}_{\text{splay}}$ (Pa s)	$ \tilde{\Delta\eta} $ (Pa s)	$K(\phi)$ (10^{-11} N)	γ_1 (Pa s)	$\eta_{\text{splay}} \equiv \eta$ (Pa s)	$ \Delta\eta $ (Pa s)
Nd3	2	14.3	2.1	12	0.0869	0.621	0.0905	0.531
Nd4a	2	16.0	1.1	15	0.388	3.10	0.204	2.90
Nd4b	2	110	0.4	110	1.86	103	0.339	102.7
Nd4c	2	180	0.5	180	2.05	186	0.465	185.5

FIG. 5. (a) Splay (polarized) and twist (depolarized) autocorrelation signals measured in the ternary Nd3 sample. The solid lines correspond to single-exponential fits to Eq. (6), with $\mathbf{q} = 6.03 \times 10^6 \text{ m}^{-1} \hat{e}_3$. (b) Relaxation rates of pure splay (high-frequency) and twist (low-frequency) fluctuations as a function of q^2 . Solid lines are linear fits whose slopes determine the orientational diffusivities.

From the linear fits one can extract the diffusivities D_{splay} and D_{twist} , which are shown in Table II. From them one can derive the corresponding splay and twist viscosities, provided the respective elastic constants are known. As this knowledge is scarce in the literature, we assume the one-elastic-constant approximation, i.e., $K_1 \sim K_2 \sim K_3 \sim 2 \times 10^{-11}$ N [25]. The viscosity coefficients resulting from this initial procedure appear in Table III as $\tilde{\eta}_{\text{splay}}$ and $\tilde{\eta}_{\text{twist}}$ ($=\tilde{\gamma}_1$). Our values agree with those previously published for a similar lyotropic mixture [11].

2. Quaternary mixtures

Figure 6 shows typical depolarized [Fig. 6(a)] and polarized [Fig. 6(b)] autocorrelation signals from the three quaternary mixtures. Figure 6(a) refers to the twist fluctuations at $\mathbf{q} = 7.94 \times 10^6 \text{ m}^{-1} \hat{e}_1$ and Fig. 6(b) to the splay fluctuations at $\mathbf{q} = 4.04 \times 10^6 \text{ m}^{-1} \hat{e}_1$. The solid lines are fits performed according to Sec. III B using a Levenberg-Marquardt algorithm. From the fits the values of the relaxation rates Γ_{splay} and Γ_{twist} and the respective standard deviations were determined. In order to obtain D_{splay} and D_{twist} we plotted the relaxation rates as a

FIG. 6. (a) Typical depolarized autocorrelation signals from the quaternary mixtures leading to the relaxation time of the twist mode at $\mathbf{q} = 7.94 \times 10^6 \text{ m}^{-1} \hat{\mathbf{e}}_1$. (b) Typical polarized autocorrelation signals from the quaternary mixtures with the characteristic signal for the pure splay mode at $\mathbf{q} = 4.04 \times 10^6 \text{ m}^{-1} \hat{\mathbf{e}}_1$. Solid lines are fits from using $g_2(\mathbf{q}, \tau) = 1 + A_{\text{het}} e^{-\tau/\tau_c}$.

function of q^2 (Fig. 7) and performed the corresponding linear fits, as described for the ternary mixture.

Autocorrelation data of Fig. 6(a), all taken at a moderately high angle value $\theta = 28.2^\circ$, have some homodyne character that can be quantified by the parameter R defined in Sec. III B. Thus the curve for the Nd4c sample is the most homodyne among all shown in Fig. 6, with $R \approx 0.6$. By using the graphic device Abacus we obtain a correction factor $\tau_A/\tau_c \approx 0.9$.

FIG. 7. Relaxation rates of pure splay (high-frequency) and twist (low-frequency) fluctuations as a function of q^2 for the quaternary mixtures (a) Nd4a, (b) Nd4b, and (c) Nd4c. Solid lines are linear fits.

In contrast, the two lowest curves of Fig. 6(b), with $R \approx 0.1$, can be considered as pure heterodyne, within an error of $\sim 1\%$. The higher curve (sample Nd4b), in contrast, with $R \approx 0.38$, has a surprisingly high homodyne level for a rather low angle value $\theta = 14.2^\circ$. This indeed is to be indebted to a certain trick, which consists of a slight adjustment of the detector optical fiber positioner in order to minimize the local oscillator.

Finally, we mention the presence of a nondiffusive (i.e., q -independent) weak fast signal (~ 3 ms), which can arise in either polarized or depolarized light. This signal is not always seen; depending on the wave vector, it may be not detected. A possible interpretation for that signal, in terms of micellar fluctuations, is discussed in Ref. [28]. In this paper we shall not be concerned with it.

However, this fast signal may disturb the measurement of the characteristic time τ_c for slow fluctuations. In such situations we have performed two fits, namely, one with a single exponential, considering the slow signal only, and the other with two exponentials, covering both fast and slow signals. By comparing the two fits we could establish an uncertainty of 12–15 % on the τ_c value under analysis.

Now we analyze the results from the addition of the salt in the originally ternary lyotropic mixture, i.e., sample Nd4a: Our results (Table II) indicate that D_{splay} in the salty mixture is about twice the value of that in the ternary mixture; however, D_{twist} slightly decreases with respect to the value measured in the ternary mixture. Both tendencies are (coarsely) confirmed by analyzing the values of these parameters as a function of the salt concentration, i.e., increasing the salt concentration in the quaternary mixtures, D_{twist} tend to decrease and D_{splay} tend to increase. With respect to D_{splay} , the value obtained with the mixture with the higher salt concentration (Nd4c) showed a small decrease with respect to the former mixture (Nd4b), indicating a possible saturation behavior. The ratio $D_{\text{splay}}/D_{\text{twist}}$ increases with the salt concentration in the sample, a behavior similar to the one of the shear viscosity η (see Table II).

Given the lack of detailed data on elastic constants, we have to adopt hypotheses. We shall do this in two steps. In the first one we assume that the same elastic constant approximation taken for the ternary system applies everywhere, yielding the first-step estimates for $\tilde{\eta}_{\text{splay}}$ and $\tilde{\gamma}_1$ (see Table III). We can see that $\tilde{\gamma}_1$ rises strongly for increasing amounts of salt in the sample [see Fig. 8(c)], a behavior also seen in the shear viscosity measurements.

In contrast, notice that the viscosity $\tilde{\eta}_{\text{splay}}$ decreases as the salt concentration increases [see Fig. 8(a)] until reaching a value practically equal to the shear viscosity at $\phi = 0.38$ mol %. In this approximation, $D_{\text{splay}}/D_{\text{twist}} \sim \gamma_1/\eta_{\text{splay}}$, increasing with the salt concentration in the sample. The backflow term $\Delta\eta = -\alpha_3^2/\eta_b$ may be calculated from our data as a function of salt concentration, in the one-elastic-constant approximation. The absolute value $|\Delta\eta|$ increases as a function of the salt concentration [see Table III; we omit the graphics of $|\Delta\eta|$ as it looks very nearly like the one of γ_1 ; see Fig. 8(c)], reaching values about one order of magnitude bigger than that of the ternary mixture (salt-free).

Next, in the second step of the procedure we use the shear viscosity η measurements to improve upon the first step of the approach. As we have seen above, $\tilde{\eta}_{\text{splay}}$ shows a strong

FIG. 8. (a) Squares denote the initial estimates of the splay viscosity $\tilde{\eta}_{\text{splay}}$ versus the molar fraction ϕ of salt (K_2SO_4) obtained from D_{splay} diffusivities according to the first step of the procedure (see the text). Triangles denote the shear viscosity η measured in this work, as a function of the molar fraction of salt. (b) Two versions of the one elastic constant approximation. Squares denote fixed value for all ϕ (step 1) and triangles denote $K(\phi)$ obtained after identifying $\eta_{\text{splay}} \equiv \eta$ (step 2). (c) Rotational viscosity coefficient versus ϕ . Squares denote $\tilde{\gamma}_1$ of step 1 and triangles γ_1 of step 2.

initial decrease with increasing ϕ before reaching practically the same values as η . As that initial decrease is a quite odd behavior, we now point out that a much more reasonable hypothesis is to assume that the true η_{splay} is to be identified with the shear viscosity η at each ϕ value. Therefore, according to this view, we should attribute the initial decrease of $\tilde{\eta}_{\text{splay}}$ rather to an initial increase of the elastic constant $K(\phi)$. That is, in this second step we are going to adopt a ϕ -dependent one-elastic-constant approximation. For instance, for the Nd4a sample we identify $\eta_{\text{splay}} \equiv \eta = 0.204$ Pa s, which implies $K(\phi = 0.25 \text{ mol}\%) = D_{\text{splay}} \eta_{\text{splay}} = 19 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s} \cdot 0.204 \text{ Pa s} = 3.88 \times 10^{-12} \text{ N}$. The same procedure applied to all samples yielded the $K(\phi)$ values listed in Table III [see Fig. 8(b)].

Both hypotheses (steps 1 and 2) comprise some distortions, e.g., the $K(0)$ value for Nd3 is too low. Nevertheless, the step-2 procedure seems to give more consistent results for three reasons. First, it avoids that behavior of η_{splay} that decreases for increasing ϕ , which is physically difficult to explain. Second, $K(\phi)$ first increases with the salt concentration before reaching a saturation plateau [see Fig. 8(b)]. There are theoretical reasons to support such a behavior, as we shall briefly discuss below. Third, the step-2 value of the rotational viscosity γ_1 for the ternary sample (much less than the $\tilde{\gamma}_1$ of the step-1 hypothesis) agrees quite well with a direct measurement by Kim [29] (~ 0.7 Pa s) in the same lyotropic system.

Now turning to the second reason, by considering the IBM model it is possible to qualitatively discuss the role of the salt in the nematic micellar arrangement. In the lyotropic

nematic mixtures investigated, micelles present locally an orthorhombic symmetry and are piled up in a pseudolamellar structure [3,30]. Orientational fluctuations of correlation volumes degenerate the symmetry axis perpendicular to the biggest micellar surface and the macroscopic-uniaxial discotic symmetry arises. The salt added to the original ternary mixture dissociates into ions, which are located in the aqueous region of the sample, between the micelles. The increase of the shear viscosity η and rotational (or twist) viscosity γ_1 of the mixtures for increasing salt content may indicate an increase of the dimensions of the micelles [31] and/or an augmentation of the steric micelle-to-micelle interaction (this is due to the decrease of the Debye length and the consequent decrease of the intermicellar distance [32]). The ions from the salt may act like a bridge between neighboring micelles, increasing their electrostatic interaction and hydrogen bonds.

Further studies are necessary to clarify the hypothetical connection between an increase of the salt concentration and an increase of the micellar size. Perhaps a useful hint here results from noticing that the behavior of $K(\phi)$ of Fig. 8(b) bears a resemblance to a theoretical prediction [33] (see the inset of Fig. 1 therein) based on the special case of a pure Nehring-Saupe interaction [33] (see references therein).

V. CONCLUSION

We have investigated the behavior resulting from the addition of salt in a ternary lyotropic mixture presenting the discotic nematic phase, combining DLS and (shear) viscosity measurements. The splay diffusivity initially increases with the increase of the salt concentration and seems to reach an asymptotic behavior. In contrast, the twist diffusivity decreases as the salt concentration increases. In order to estimate the behavior of the corresponding viscosities, we have introduced hypotheses in a two-step approach, regarding the elastic constants. The resulting viscosity estimates yielded a η_{splay} strongly dependent on each hypothesis made. In contrast, the rotational (twist) viscosity coefficient γ_1 showed to be much less sensitive to such hypothetical considerations [see Fig. 8(c)]. Similarly, the backflow term increases as the salt concentration increases, until reaching values about one order of magnitude bigger than that of the ternary mixture (salt-free sample). A possible origin for these behaviors of the viscosity and backflow terms could be attributed to the electrostatic and hydrogen bond interaction between neighboring micelles due to the presence of dissociated ions. Our results show that salt influences both DLS and viscosity measurements, which opens possibilities of controlling the properties of lyotropic liquid crystals.

ACKNOWLEDGMENTS

It is a pleasure to thank Professor I. M. N. de Oliveira for helpful discussions, D. Reis for assistance with the liquid crystal mixture preparations, and A. R. Leite for technical support. We wish to thank Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CNPq, FAPESP, INCT-FCx, NAP-FCx, and The Scientific and Technological Research Council of Turkey (TÜBİTAK) for financial support.

- [1] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed. (Clarendon, Oxford, 1993).
- [2] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*, 2nd ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- [3] A. M. Figueiredo Neto and S. R. A. Salinas, *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals: Phase Transitions and Structural Properties* (Oxford University Press, Oxford, 2005).
- [4] M. J. Freiser, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 1041 (1970).
- [5] Y. Galerne and J. P. Marcerou, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2109 (1983).
- [6] L. J. Yu and A. Saupe, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1000 (1980).
- [7] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* (Ref. [1]), p. 141.
- [8] M. B. Lacerda Santos and M. A. Amato, *Eur. Phys. J. B* **7**, 393 (1999).
- [9] G. Durand, L. Leger, F. Rondelez, and M. Veyssie (Orsay Liquid Crystal Group), *Phys. Rev. Lett.* **22**, 1361 (1969).
- [10] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* (Ref. [1]), p. 206.
- [11] M. B. Lacerda Santos, Y. Galerne, and G. Durand, *J. Phys. (Paris)* **46**, 933 (1985).
- [12] M. Čopič, T. Ovsenik, and M. Zgonik, *Liq. Cryst.* **2**, 643 (1987).
- [13] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals* (Ref. [2]), p. 162.
- [14] S. Fraden and R. B. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 3122 (1986).
- [15] E. Akpınar, D. Reis, and A. M. Figueiredo Neto, *Eur. Phys. J. E* **35**, 50 (2012).
- [16] E. Akpınar, D. Reis, and A. M. Figueiredo Neto, *Liq. Cryst.* **39**, 881 (2012).
- [17] A. M. Figueiredo Neto, L. Liébert, and Y. Galerne, *J. Phys. Chem.* **89**, 3737 (1985).
- [18] T. Kroin and A. M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. A* **36**, R2987 (1987).
- [19] B. J. Berne and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering* (Wiley, New York, 1976).
- [20] M. B. Lacerda Santos, Y. Galerne, and G. Durand, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 787 (1984).
- [21] H. Z. Cummins and H. L. Swinney, in *Progress in Optics*, edited by E. Wolf (North-Holland, Amsterdam, 1970), Vol. VIII.
- [22] M. Delaye, Ph.D. thesis, Université Paris-Sud, 1978.
- [23] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* (Ref. [1]), Chap. 3.
- [24] W. Helfrich, *J. Chem. Phys.* **50**, 100 (1969).
- [25] T. Kroin, A. J. Palangana, and A. M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. A* **39**, 5373 (1989).
- [26] T. Haven, D. Armitage, and A. Saupe, *J. Chem. Phys.* **75**, 352 (1981).
- [27] M. Stefanov and A. Saupe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **108**, 309 (1984).
- [28] M. B. Lacerda Santos and G. Durand, *J. Phys. (Paris)* **47**, 529 (1986).
- [29] Du-Rim Kim, *J. Kor. Phys. Soc.* **35**, 345 (1999).
- [30] A. M. Figueiredo Neto, Y. Galerne, A. M. Levelut, and L. Liebert, *J. Phys. Lett.* **46**, 499 (1985).
- [31] A. Saupe, S. Y. Xu, S. Plumley, Y. K. Zhu, and P. Photinos, *Physica A* **174**, 195 (1991).
- [32] H. S. Park, S. W. Kang, L. Tortora, Y. Nastishin, D. Finotello, S. Kumar, and O. D. Lavrentovich, *J. Phys. Chem. B* **112**, 16307 (2008).
- [33] P. A. de Castro, A. J. Palangana, and L. R. Evangelista, *Phys. Rev. E* **60**, 6195 (1999).