

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-IFUSP



305M810T2523

***BIRREFRINGENCIA INDUZIDA POR
GRADIENTES DE VELOCIDADES NA
FASE ISOTRÓPICA DE UM CRISTAL
LÍQUIDO LIOTRÓPICO***

Paulo Ricardo Garcia Fernandes

Cheriza Joubert Lima
Prof. Iberê Luiz Caldas
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

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

Banca Examinadora :

Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto (Orientador)-USP - São Paulo

Prof. Dr. Diomar da Rocha Santos Bittencourt - USP - São Paulo

Prof. Dr. Luis Roberto Evangelista - UEM - Maringá

Prof. Dr. Mário Tenan - UNICAMP - Campinas

Prof. Dr. Wagner Figueiredo - UFSC - Florianópolis

São Paulo

1996



530.429
F363D
D
ex.1

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Fernandes, Paulo Ricardo Garcia

**Birrefringência Induzida por Gradientes de Velocidades
na Fase Isotrópica de um Cristal Líquido Liotrópico.**

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

**Área de Concentração: Física do Estado Sólido
Orientador: Prof. Dr. Antonio Martins Figueiredo Neto**

**Unitermos: 1. Birrefringência Induzida; 2. Cristal
Líquido Liotrópico; 3. Fase Isotrópica; 4. Reologia.**

USP/IF/SBI - 44/96

À minha esposa Clara
e ao meu filho Guilherme

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto pela sua dedicada e insistente orientação que me fez crescer como profissional e principalmente pela sua paciência que muito requisitei ao longo desse período;

Ao Prof. Dr. Jean Claude Bacri pela contribuição dada neste trabalho;

Ao Prof. Dr. José A. Vanin , à Prof^a. Dra. Maria Regina Alcântara pelo empréstimo do reômetro e à Zósia pela ajuda com as medidas de viscosidade;

Ao Prof. Dr. Antônio José Palangana pelo incentivo sempre presente durante todo esse período;

Ao Prof. Dr. Oscar M. Nassif pelas discussões a respeito do modelo teórico;

À Prof^a. Elisabeth A. de Oliveira pelas discussões e ajuda no laboratório desde meu ingresso na pós-graduação;

Ao Odair , Edu e Cacá pelo auxílio com a eletrônica; Ao Ângelo pela ajuda com a montagem da mesa óptica e acessórios mecânicos ; À Rita pela ajuda com as amostras; Ao Cláudio pela confecção do viscosímetro de Ostwald; Às oficinas mecânicas do IFUSP ; Ao IPT pelo fornecimento do óleo padrão OP-3;

Aos colegas do Grupo de Cristais Líquidos(Fluidos Complexos) do IFUSP;

À minha mãe e aos meus pais de São Paulo, Juvenal e Maria Elisa, que muito incentivaram minha formação acadêmica;

À Clara e ao Guilherme que me fizeram crescer como homem, marido e pai através do amor, dedicação e paciência;

Aos amigos : Cristina, Bida, Vanda, Stil, Marcos, Patrícia, Regina, Felipe, Nice, Deise, Ângelo, Gregório, Geni, Penha , Tia Emília, Beth, Joãozinho e Dr. João Fernandes que muito contribuíram, cada um a seu modo, para que esse trabalho se realizasse;

Ao CNPq e Capes pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Na fase isotrópica de um cristal líquido liotrópico induziu-se uma birrefringência a partir de gradientes de velocidades. Os gradientes são produzidos pelo movimento de queda de uma placa plana no interior da amostra.

O diagrama de fases (da mistura KL/DeOH/H₂O) em função da temperatura apresenta duas fases lamelares (L) limitando a fase isotrópica(I). A perturbação mecânica introduzida na fase isotrópica da mistura induz uma birrefringência que relaxa com um tempo característico, τ , da ordem de 10^{-2} s.

A birrefringência induzida por gradientes de velocidades na fase isotrópica é tratada como um processo de difusão de ordem no interior da mistura. Nesta proposição determina-se, experimentalmente, um comprimento característico, l (que informa sobre as propriedades de correlação entre as micelas), a partir de medidas de transmitância em função do tempo. Esse parâmetro é da ordem de 10^{-5} cm.

O comportamento de τ e l em função da temperatura indica a existência de uma fase nemática virtual (FNV) no domínio isotrópico.

ABSTRACT

The flow birefringence induced in a lyotropic mixture in the isotropic phase was produced by means of velocities gradients. The gradients are produced by the movement of a plate inside the sample.

As a function of temperature, the isotropic phase(I) is surrounded by two lamellar(L) phases in the phase diagram (mixture KL/DeOH/H₂O). The shear flow produced by a perturbation in the isotropic phase induces a birefringence which relaxes with a typical relaxation time, $\tau \sim 10^{-2}$ s.

The birefringence induced by velocities gradients is treated by means of an order diffusion process into the mixture. In this approach a characteristic length, l , (which informs about the correlation properties between the micelles) is experimentally obtained with the measurement of the transmittance as a function of the time. This parameter is about 10^{-5} cm.

The behavior of l and τ *versus* temperature indicate the existence of a virtual nematic phase(VNP) in the isotropic phase.

ÍNDICE

CAPÍTULO I

Introdução

	Página
1.1. Considerações Gerais	1
1.2. Cristais Líquidos Termotrópicos	2
1.3. Cristais Líquidos Liotrópicos	6
1.4. Fase Nemática	8
1.5. Fase Isotrópica	9
1.6. Birrefringência Induzida por Fluxo	11
1.7. Objetivos do Trabalho	12
1.8. Referências	14

CAPÍTULO II

Teoria

2.1. Teoria Clássica de Landau na região Crítica	16
2.2. Teoria de Landau-de Gennes	18
2.3. Relações Fenomenológicas de Onsager	21
2.4. Descrição Fenomenológica da Birrefringência Induzida	23
2.5. Referências	31

CAPÍTULO III

Técnicas, Arranjos Experimentais e Mesofases Estudadas

	Página
3.1. Óptica de Cristais	33
3.1.1. Propagação de Ondas Monocromáticas num meio anisotrópico	34
3.1.2. Indicatriz Uniaxial	35
3.1.3. Indicatriz Biaxial	37
3.1.4. Birrefringência	38
3.2. Tensões	39
3.3. Viscosidade	41
3.4. Lei de Poiseuille	43
3.5. Determinação da viscosidade utilizando um viscosímetro de Ostwald	44
3.6. Determinação da viscosidade utilizando um Reômetro(cone-placa)	47
3.7. Determinação da densidade utilizando um picnômetro	49
3.8. Arranjo Experimental para medidas de transmitância	50
3.8.1. Transmitância em função da direção da polarização da luz incidente	54
3.9. Microscopia Óptica de Luz Polarizada	55
3.10. Preparação das Amostras	58
3.11. Amostras Estudadas	59
3.12. Diagramas de Fases	60
3.13. Identificação de Texturas	65
3.14. Referências	68

CAPÍTULO IV

Resultados e Discussões

	Página
4.1. Medidas da Transmitância em função do tempo	69
4.1.1. Processo de Retirada do Campo Magnético	74
4.2. Transmitância em função da temperatura	78
4.4. Medidas da Densidade	87
4.5. Medidas da Viscosidade Efetiva usando um viscosímetro de Ostwald	89
4.6. Medidas de viscosidade Efetiva utilizando um Reômetro (cone-placa)	93
4.7. Coeficiente de Difusão	98
4.8. Comprimento característico, l , da birrefringência induzida por fluxo	99
4.9. Transmitância em função da direção da polarização da luz incidente	105
4.10. Topologia do Diretor	111
4.11. Referências	115

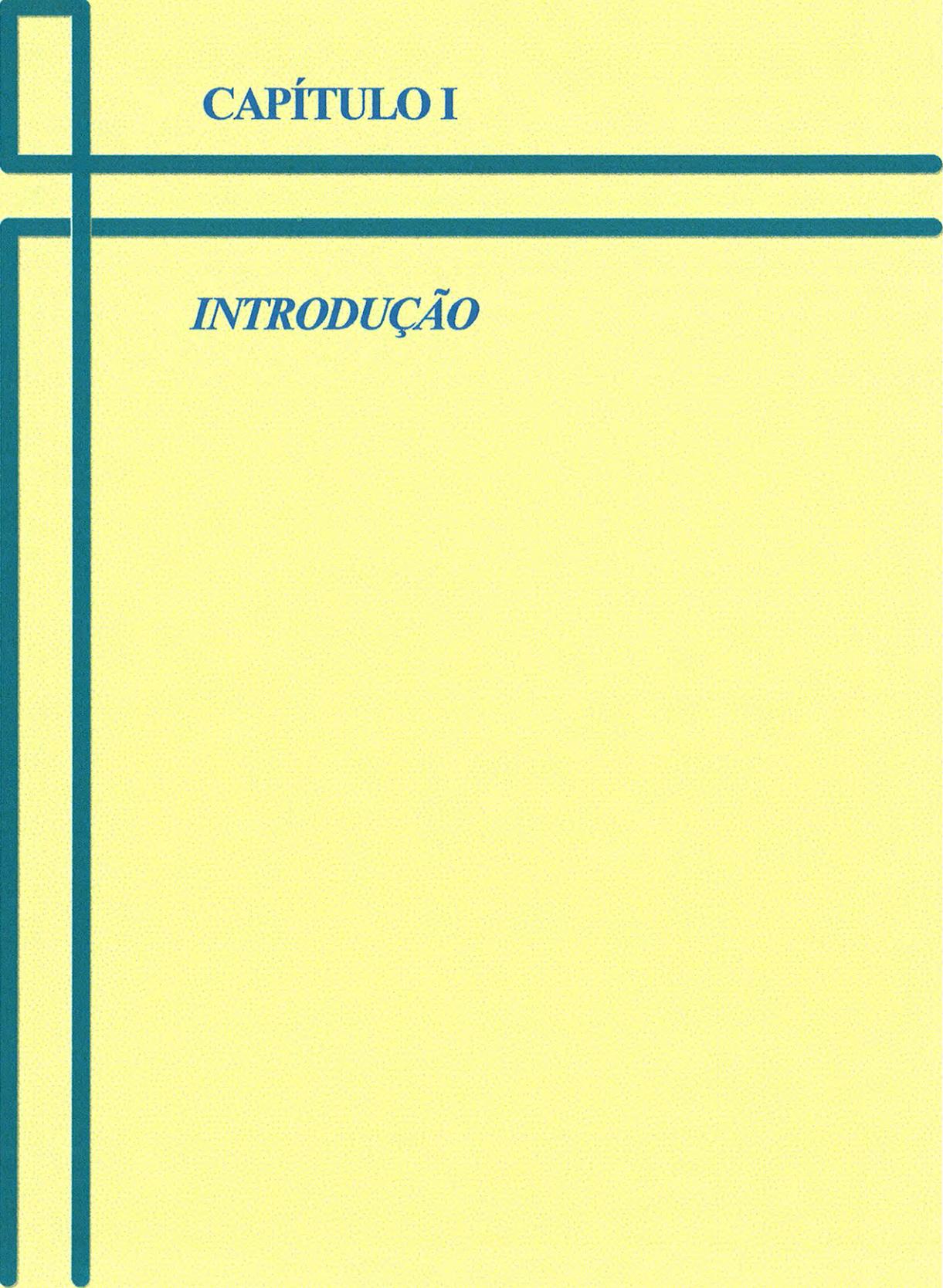
CAPÍTULO V

Conclusões e Perspectivas

5.1. Conclusões e Perspectivas	116
5.2 Referências	118

APÊNDICES

A - Solução da Equação de Difusão (Eq.[2.16]) quando a ordem inicial, $Q_0(z')$, é uma função do tipo exponencial	119
B - Relação entre intensidade de luz transmitida com o parâmetro de ordem (birrefringência)	120
C - Publicação parcial dos resultados experimentais	121



CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1. Considerações Gerais

Um cristal líquido é um estado intermediário da matéria entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico¹. Essas fases intermediárias são também, devido à Friedel², denominadas de fases mesomórficas ou mesofases³ e foram observadas primeiramente pelo botânico austríaco Friedrich Reinitzer em 1888 com a grande contribuição do físico alemão Otto Lehmann.

Um cristal líquido tem a fluidez típica dos líquidos isotrópicos e a característica típica dos sólidos: existência de algum tipo de ordem. A ordem num sólido cristalino é do tipo posicional de longo alcance caracterizada por um parâmetro de rede. Nos cristais líquidos em geral, há uma ordem do tipo orientacional de longo alcance

caracterizada pelo vetor diretor, \vec{n} e pela quantidade S (parâmetro de ordem microscópico escalar) que expressa a ordem orientacional local das moléculas. As transições do líquido isotrópico à fase cristalina passando pelas fases mesomórficas

podem ser descritas por \leftrightarrow S (parâmetro de ordem microscópico) ou \leftrightarrow Q (parâmetro de ordem macroscópico). O parâmetro de ordem microscópico escalar é definido por

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$$
, onde o símbolo $\langle \rangle$ representa a média espacial sobre as

configurações das moléculas e θ é o ângulo entre o eixo maior de qualquer molécula e o diretor local. Tem-se uma fase nemática ($S = 1$, $\theta = 0^\circ$) quando as moléculas estão perfeitamente orientadas e uma fase isotrópica ($S = 0$) quando essa orientação é

aleatória. O parâmetro de ordem macroscópico, \leftrightarrow Q, é obtido a partir de qualquer propriedade macroscópica como por exemplo, a suscetibilidade magnética, índice de

refração ou resposta dielétrica. Expressando \leftrightarrow Q em função da anisotropia diamagnética,

$$\Delta\chi, \text{ obtém-se : } Q_{\alpha\beta} = \frac{3}{2} \frac{\chi_{\alpha\beta}^a}{(\Delta\chi)_{\text{Max}}}$$
, na qual $\chi_{\alpha\beta}^a$ é a parte anisotrópica do tensor \leftrightarrow χ

e $\Delta\chi_{\text{Max}}$ é a máxima anisotropia diamagnética possível. O parâmetro de ordem será discutido em maiores detalhes no Capítulo II deste trabalho. Os cristais líquidos possuem

uma propriedade de alguns sólidos cristalinos: a existência de anisotropia óptica ou birrefringência que está associada à anisotropia dielétrica.

Os cristais líquidos são classificados, de uma forma geral, em duas grandes famílias: a dos termotrópicos e a dos liotrópicos. Na primeira, seus constituintes básicos são moléculas e as mesofases surgem principalmente em função da mudança de temperatura e, na segunda, seus constituintes básicos são denominados micelas⁴ (agregados moleculares) e suas fases mesomórficas surgem em função da variação na concentração relativa dos seus constituintes, da temperatura ou da pressão⁵. Do ponto de vista molecular, as moléculas anfifílicas, numa mistura liotrópica, possuem uma parte hidrofílica e uma ou mais cadeias hidrofóbicas enquanto que as moléculas que formam os cristais líquidos termotrópicos são, relativamente, insolúveis em água⁶.

Uma característica fundamental dos cristais líquidos é a natureza anisotrópica da forma de seus constituintes básicos (micelas e moléculas) como também a anisotropia de suas propriedades físico-químicas. Essa anisotropia se manifesta na resposta que esses materiais apresentam, quando submetidos a ação de campos externos.

A sua importância não se limita apenas à formulação de modelos teóricos, mas também se revela nas diversas aplicações tecnológicas que esses materiais possuem. Uma das principais aplicações⁷ tecnológicas dos cristais líquidos termotrópicos está no seu emprego em *displays* (LCD's).

Durante as últimas décadas, o interesse no estudo de cristais líquidos tem ajudado a entender os mecanismos de uma transição de fases^{1,3,4}. No entanto, a nível molecular muito ainda deve ser feito para entender e controlar as variáveis envolvidas.

1.2. Cristais Líquidos Termotrópicos

Cristais líquidos termotrópicos são materiais cujas transições de fases ocorrem essencialmente por variação da temperatura. Esses materiais são formados por moléculas anisométricas e possuem grande interesse tanto do ponto de vista da pesquisa básica quanto da aplicada. No que diz respeito às aplicações, os cristais líquidos

termotrópicos são aplicados, entre outras, principalmente na confecção de *displays* eletroópticos e sensores de temperatura.

Os cristais líquidos termotrópicos são classificados de acordo com a ordem que apresentam em: nemáticos, colestéricos e esméticos.

Os nemáticos apresentam ordem orientacional de longo alcance sem a existência de ordem translacional. As moléculas que constituem o cristal líquido nemático por serem, em geral, alongadas, podem ser aproximadas por bastões rígidos com seus eixos de simetria aproximadamente paralelos uns aos outros. Assim, a direção média de orientação das moléculas caracteriza a fase como opticamente uniaxial e fortemente birrefringente. A orientação média das moléculas pode ser obtida por efeito de parede ou por meio de campos magnéticos ou elétricos. A representação da orientação individual das moléculas se faz através de um vetor diretor \vec{n} . Macroscopicamente, um cristal líquido nemático pode ser representado por um único vetor \vec{n} , representando a orientação média das moléculas (ver figura 1.1).

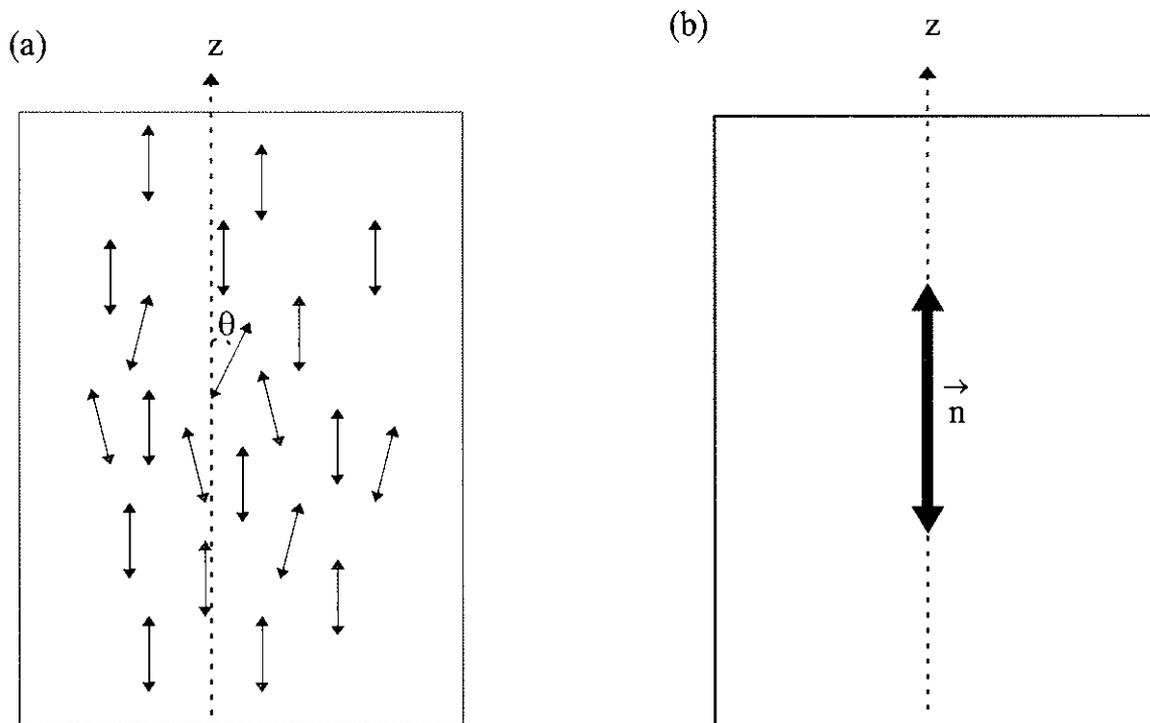


Figura 1.1. - Representação de um cristal líquido nemático uniaxial com :

- (a) orientação individual das moléculas; θ = ângulo entre uma molécula e a direção z.
- (b) orientação média das moléculas.

Os cristais líquidos colestéricos são constituídos de planos nemáticos com mudança na direção de orientação do vetor diretor, \vec{n} . Logo, essas fases possuem uma helicidade com o eixo da hélice numa direção normal à direção de orientação das moléculas. A helicidade de um colestérico é representada pelo passo da hélice. Assim, a fase nemática é um colestérico de passo infinito. As mesofases colestéricas são obtidas com moléculas que apresentam atividade óptica e as opticamente inativas (misturas racêmicas) geram fases nemáticas. A figura 1.2 representa, esquematicamente, um cristal líquido colestérico com a estrutura em hélice.

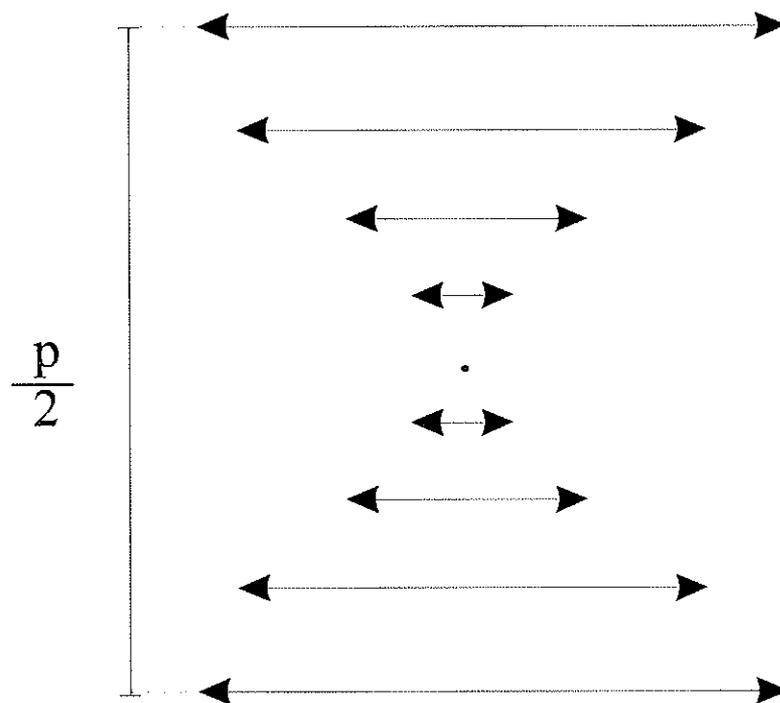


Figura 1.2 - Representação de um cristal líquido colestérico. p = passo da hélice.

Os cristais líquidos esméticos são materiais que apresentam um ordenamento translacional em camadas. No interior de cada camada os centros de massa das moléculas estão distribuídos sem ordem translacional, mas as moléculas anisométricas apresentam ordem orientacional. As moléculas (considerando bastões) estão orientadas com seu eixo maior numa dada direção. Portanto, os cristais líquidos esméticos, em relação à ordem, são interpretados como um ordenamento em camadas

com um líquido bidimensional no interior de cada camada. Em consequência da existência de uma ordem maior, os cristais líquidos esméticos são mais viscosos em relação aos nemáticos e colestéricos. Em relação à direção de orientação das moléculas no interior das camadas, os esméticos apresentam diversos tipos de estruturas. Dentro dessa classificação os tipos de esméticos mais usuais são: tipo A, B e C. As mesofases do tipo A possuem as moléculas orientadas perpendicularmente às camadas com seus centros de massa distribuídos nas camadas como um líquido isotrópico. Os esméticos do tipo C são semelhantes, em relação à orientação, ao esmético A com as moléculas inclinadas em relação às camadas. Os esméticos do tipo B não possuem grande fluidez como os esméticos A e C, pois os centros moleculares, em cada camada, estão organizados em volumes de correlação com ordem hexagonal. A figura 1.3 representa um cristal líquido esmético do tipo A e do tipo C.

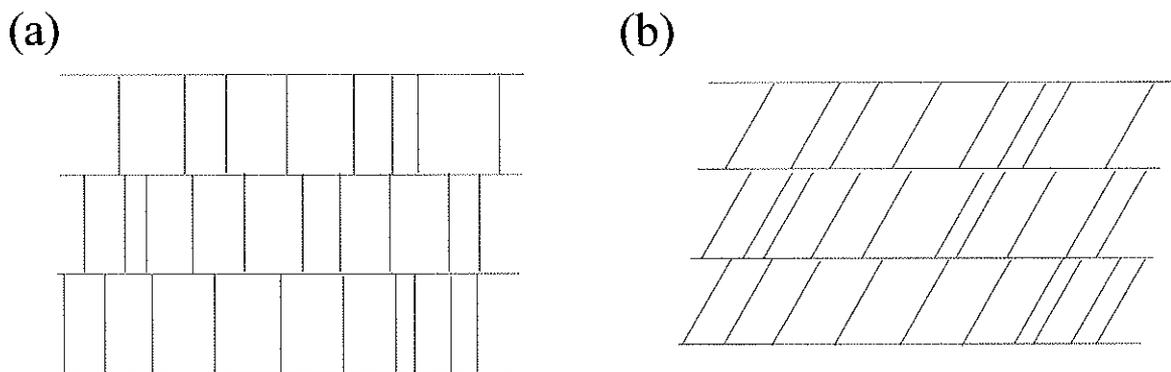


Figura 1.3 Figura esquemática de um cristal líquido esmético
(a) do tipo A ; (b) do tipo C

1.3. Cristais Líquidos Liotrópicos

Cristais líquidos liotrópicos são misturas de moléculas anfifílicas e água em condições apropriadas de concentração e temperatura³. As moléculas anfifílicas são caracterizadas por possuírem uma parte hidrofílica solúvel em água e outra parte hidrofóbica não solúvel em água. Os compostos anfifílicos são também conhecidos como surfactantes. Nos cristais líquidos liotrópicos, as transições de fases ocorrem com a mudança da temperatura^{3,4}, da concentração relativa dos constituintes da mistura e da pressão⁵. Os constituintes básicos desses materiais são agregados moleculares que se formam a partir de uma dada concentração crítica de moléculas anfifílicas e, à esses agregados dá-se o nome de micelas. As micelas podem assumir várias formas e dimensões dependendo da concentração da mistura e da temperatura. As formas micelares mais usuais em sistemas liotrópicos são as do tipo discótica e calamítica ou cilíndrica. Recentemente⁸, se propôs a estrutura biaxial para a micela onde as estruturas do tipo disco e calamítico são obtidas a partir de flutuações em torno dos eixos de simetria do objeto biaxial. A figura 1.4 ilustra a micela biaxial com os respectivos eixos de simetria. Na mistura de Laurato de Potássio, Decanol e Água, o volume micelar médio (incluindo a água existente entre as micelas) corresponde às dimensões : $A \cong 110 \text{ \AA}$, $B \cong 80 \text{ \AA}$ e $C \cong 49 \text{ \AA}$. E, as dimensões estimadas para a micela média equivale a: $A' \cong 85 \text{ \AA}$, $B' \cong 55 \text{ \AA}$ e $C' \cong 26 \text{ \AA}$.

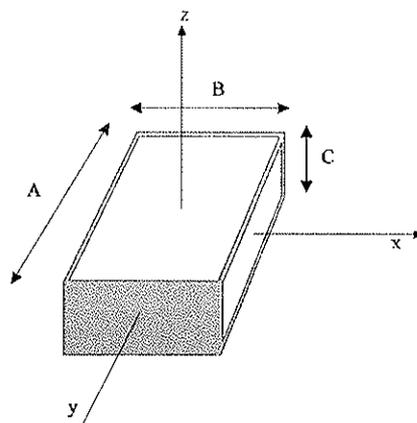


Figura 1.4 - Ilustração esquemática da micela biaxial com seus eixos de simetria; A,B e C correspondem às dimensões do volume micelar médio

Em relação à ordem os cristais líquidos liotrópicos são classificados em : nemáticos, colestéricos , lamelares, hexagonais e cúbicos.

As fases lamelares, análogamente às fases esmétricas termotrópicas, apresentam as moléculas anfifílicas dispostas em camadas contendo água entre as camadas adjacentes. A água fica entre as “cabeças polares” das camadas adjacentes, enquanto as cadeias parafínicas ficam num meio não polar. Fases do tipo lamelar possuem uma viscosidade e uma birrefringência muito alta em relação às fases nemáticas e colestéricas. Quando as camadas lamelares são fechadas estas formam unidades cilíndricas e pode-se ter, então, a chamada fase hexagonal. A figura 1.5 representa as fases lamelar e hexagonal.

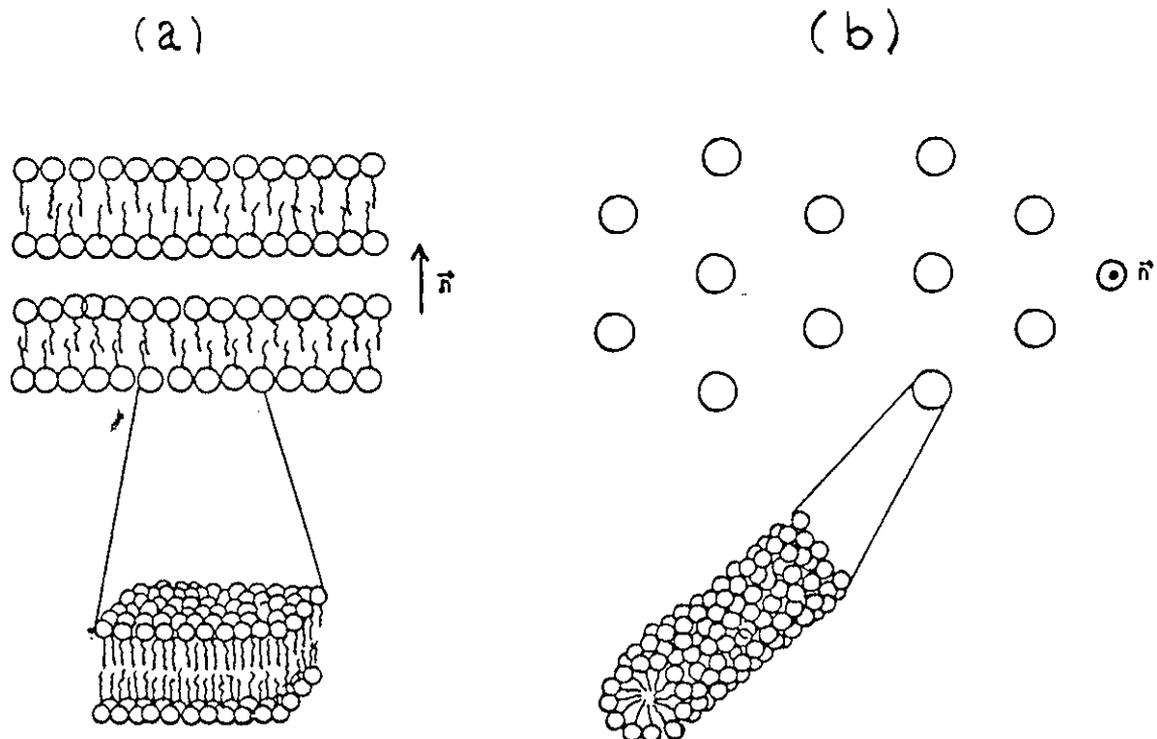


Figura 1.5.- Representação das fases: (a) lamelar (b) hexagonal

Do ponto de vista das aplicações tecnológicas, os cristais líquidos liotrópicos não possuem aplicações práticas como possuem os termotrópicos. O potencial de aplicações dos liotrópicos⁹ abrange quatro importantes áreas : detergentes, emulsificantes, óleos e tecnologia médica. Recentemente¹⁰, surgiu uma primeira proposta de aplicação tecnológica de sistemas liotrópicos. Essa proposta visa a utilização de cristais líquidos liotrópicos em sensores vibracionais ou qualquer outro dispositivo similar.

Neste trabalho utilizou-se misturas com uma fase isotrópica entre duas fases lamelares. Os diagramas de fases das misturas liotrópicas estudadas são aqueles representados no Capítulo II deste trabalho.

1.4. Fase Nemática

Um cristal líquido nemático é um fluido onde seus constituintes básicos (moléculas ou micelas) possuem uma ordem orientacional de longo alcance. A orientação das moléculas (ou micelas) pode ser descrita, de forma generalizada, por um tensor simétrico de segunda ordem expresso por $S_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \langle 3 i_{\alpha} j_{\beta} - \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} \rangle$, onde α e β correspondem aos eixos de coordenadas do sistema de referência do laboratório (x, y, z), \hat{i} e \hat{j} são os eixos principais da molécula (ou micela) e i_{α} , j_{β} são as projeções dos vetores unitários \hat{i} e \hat{j} nas direções α e β . As moléculas (ou micelas), quando orientadas com o auxílio de um campo externo, se alinham paralelamente umas às outras. Quando não há um campo externo para produzir o alinhamento, as moléculas (ou micelas) possuem uma orientação média produzida pelas paredes do capilar (ou do respectivo porta-amostras) que contém a amostra. Além da orientação de longo alcance, a fase nemática é caracterizada pela correlação posicional entre os centros de massa das moléculas(ou das micelas) análoga àquela de um líquido convencional³.

Algumas fases nemáticas são opticamente uniaxiais e nelas existe a equivalência dos estados \vec{n} e $-\vec{n}$ e, a direção desse vetor é arbitrária no espaço. Assim, essas fases podem ser expressas a partir de um parâmetro de ordem representado por um tensor simétrico de segunda ordem. As transições de fases do tipo Nemático(N)-Isotrópico(I) são transições de primeira ordem identificadas a partir da descontinuidade do parâmetro de ordem na temperatura de transição. Todas as transições de primeira ordem são reversíveis¹¹ e, no caso específico da transição N - I em cristais líquidos liotrópicos, observa-se a existência de histerese na temperatura de transição.

Por razões de simetria observa-se três tipos de nemáticos: dois uniaxiais e um biaxial¹². Os biaxiais são obtidos com constituintes básicos em forma de um paralelepípedo(ver figura 1.4). Galerne e Figueiredo Neto¹³ sugerem, para os nemáticos liotrópicos, um modelo de micela única com forma aproximada de um paralelepípedo(fig.1.4). Nesse modelo¹⁴, as fases nemáticas uniaxiais discótica(N_D) e calamítica(N_C) e a fase biaxial (N_{BX}) são obtidas a partir de flutuações orientacionais da micela em torno de seus eixos de simetria.

1.5. Fase Isotrópica

No estudo dos cristais líquidos e, especialmente nos cristais líquidos liotrópicos, a fase isotrópica não tem despertado tanto interesse como as fases mais ordenadas tais como a nemática. Uma das explicações para esse fato é a inexistência de ordem na fase isotrópica. Isso impossibilita a aplicação de qualquer teoria utilizada em cristais líquidos nas quais a ordem é o ponto fundamental. Logo, a fase isotrópica não mostra as inúmeras aplicações, do ponto de vista tecnológico, que as fases nemáticas(termotrópicas) apresentam.

Como descrito anteriormente, as fases líquido-cristalinas são caracterizadas pela existência de uma ordem orientacional de longo alcance e uma posicional de curto alcance. Essa ordem pode ser expressa pelo parâmetro de ordem escalar, S ou pelos

invariantes do tensor parâmetro de ordem, \overleftrightarrow{Q} . A partir do comportamento desse tensor em função da temperatura é possível estudar fenômenos existentes em cristais líquidos tais como as transições de fases. Numa transição de primeira ordem o parâmetro de ordem é descontínuo na temperatura de transição enquanto que numa transição de segunda ordem o parâmetro de ordem vai a zero continuamente⁴. As transições de fase I-N (isotrópico-nemático) são transições de primeira ordem caracterizadas pela descontinuidade do parâmetro de ordem na temperatura de transição. A fase isotrópica dos liotrópicos apresenta, nas proximidades da fase nemática, uma ordem pseudo-lamelar¹⁵.

Um cristal líquido na fase isotrópica não possui ordem orientacional nos seus constituintes básicos. Logo, a birrefringência (parâmetro óptico que possibilita a aferição dessa ordem) é nula. Já as mesofases apresentam ordem orientacional e/ou ordem posicional¹ possuindo assim uma dada birrefringência.

Os cristais líquidos termotrópicos apresentam diagramas de fases nos quais as transições para a fase isotrópica (transição de primeira ordem) ocorrem somente em altas temperaturas. Os cristais líquidos liotrópicos, especificamente a mistura de Laurato de Potássio (KL), Decanol (DeOH) e água, revelam em seu diagrama de fases a existência de fases reentrantes. Segundo Maier e Saupe, a fase isotrópica é esperada somente em altas temperaturas, pois com o aumento da entropia a fase ordenada (nemática) se dirige para um estado de desordem aumentando assim a simetria e originando tais fases (fases isotrópicas). A fase isotrópica na região de baixas temperaturas de um diagrama de fases de uma mistura liotrópica (KL/DeOH/H₂O) não é explicada através de modelos estatísticos usuais, onde a anisometria (ou anisotropia de forma) dos objetos básicos não depende da temperatura. A existência de fase isotrópica em baixas temperaturas numa mistura liotrópica é devida à anisometria da micela. Segundo o modelo proposto por de Oliveira e Figueiredo Neto¹⁶, a forma desse objetos microscópicos varia linearmente com a temperatura aproximando-se da forma esférica dando origem à ordem isotrópica. O diagrama de fases do sistema KL/DeOH/H₂O, até então, não apresentava evidências de diferenças fundamentais entre as duas fases isotrópicas existentes.

Nos cristais líquidos, tanto termotrópicos como liotrópicos, a birrefringência induzida por gradientes de velocidades na fase isotrópica diverge próximo à temperatura de transição. As propriedades dinâmicas de um cristal líquido (como

exemplo cita-se a birrefringência induzida por fluxo na fase isotrópica) são descritas quando se constroem relações lineares entre fluxos e forças termodinâmicas. Com um gradiente de velocidades, pode-se induzir uma birrefringência na fase isotrópica desses materiais. Há, aproximadamente, duas décadas e meia¹⁷ mostrou-se que um gradiente de velocidades na fase isotrópica de um cristal líquido termotrópico induz uma birrefringência. Recentemente¹⁸, observou-se um fenômeno similar em cristais líquidos liotrópicos(KL/DeOH/H₂O) indicando assim que do ponto de vista dos parâmetros estáticos os cristais líquidos termotrópicos e liotrópicos possuem o mesmo comportamento. Por outro lado, em relação a parâmetros dinâmicos (citam-se como exemplos o tempo de relaxação¹⁹ e a viscosidade) essas duas classes de cristais líquidos apresentam diferenças importantes.

1.6. Birrefringência Induzida por Fluxo

As características do fluxo de fluidos complexos²⁰ e, em particular, dos cristais líquidos⁴ têm sido investigada por muitos pesquisadores através de técnicas essencialmente ópticas²¹. Os cristais líquidos possuem um regime de fluxo complexo, pois há o acoplamento entre dois tipos de movimentos: os movimentos translacionais e os movimentos orientacionais das moléculas ou micelas.

Recentemente, consideráveis esforços foram feitos no estudo experimental de fluidos complexos micelares submetidos à deformações do tipo “shear flow”: o efeito do “shear” numa fase lamelar liotrópica²² (dodecil sulfato de sódio, pentanol, água e dodecanol); a transição de fases induzida por “shear” em polímeros²³; o crescimento dinâmico de polímeros num “shear flow”²⁴ e a dinâmica do “shear” crítico induzido na solução micelar de tetra-ethylene glycol n-decyllether²⁵. Koppi e colaboradores²⁶ observaram que o “shear” aumenta a temperatura de transição isotrópico-lamelar de um copolímero dibloco simétrico através de medidas reológicas e de espalhamento de nêutrons em baixo ângulo.

Do ponto de vista reológico, de Gennes deu contribuições essenciais^{27 28} para o entendimento da física desses processos dinâmicos. Uma de suas previsões⁴ é a divergência da birrefringência induzida por fluxo próximo à temperatura de transição T_C ; outra é a dependência de δn (birrefringência) com gradientes de velocidades existentes no interior de um cristal líquido termotrópico:

$$\delta n = \frac{A}{(T - T_C^*)} \left| \frac{\partial v}{\partial z} \right|, \quad [1.1]$$

onde T é a temperatura, T^* é a temperatura de transição de segunda ordem²⁹ e A é uma constante. Martinoty e colaboradores¹⁷ verificaram essa divergência em cristal líquido termotrópico(PAA) na fase isotrópica próximo à transição nemática. Peuvrel e Navard³⁰ verificaram birrefringência induzida por fluxo em solução polimérica líquida cristalina na fase isotrópica. Diferentemente dos cristais líquidos termotrópicos e dos cristais líquidos poliméricos, os cristais líquidos liotrópicos não possuem muitos estudos dinâmicos nesse sentido.

Instabilidades hidrodinâmicas induzidas por campos magnéticos³¹, de velocidades^{32,33} e térmicos³⁴ em cristais líquidos nemáticos uniaxiais têm sido estudadas tanto do ponto de vista teórico quanto do experimental.

1.7. Objetivos do Trabalho

Neste trabalho pretende-se estender o entendimento do efeito da birrefringência induzida por gradientes de velocidades na fase isotrópica de um cristal líquido liotrópico (primeiramente estudado no início da atual década¹⁸) investigando-o de forma sistemática. Será proposto um modelo fenomenológico que explique o efeito de acordo com os resultados obtidos.

Mediremos a densidade e a viscosidade efetiva de um cristal líquido liotrópico na fase isotrópica até as proximidades da transição Isotrópico-Lamelar(I-L). A viscosidade efetiva da fase isotrópica da mistura KL/DeOH/H₂O é desconhecida sendo

portanto, de grande importância a determinação da mesma. As medidas de viscosidade existentes na literatura são àquelas realizadas por Saupe e colaboradores³⁵ com a mistura $\text{DaCl}/\text{NH}_4/\text{H}_2\text{O}$. As medidas de densidade serão feitas com o uso de um picnômetro e as medidas de viscosidade serão obtidas com a utilização de um reômetro (tipo cone-placa) e parcialmente confrontadas com àquelas obtidas a partir do escoamento do fluido num tubo capilar (viscosímetro de Oswald).

Determinaremos o valor, ou a ordem de grandeza, do tempo de relaxação, τ , que caracteriza o efeito. Outro parâmetro importante a ser determinado é o comprimento característico, l , que caracteriza a dimensão típica em que o efeito ocorre.

Os sistemas liotrópicos considerados nesse estudo são, preferencialmente, aqueles que apresentam fases isotrópicas entre duas fases lamelares, pois estes apresentam o efeito da birrefringência induzida num largo intervalo de temperaturas. A indução da birrefringência será a partir de gradientes de velocidades produzidos com a queda de uma placa plana no interior da amostra. A identificação de texturas será através da técnica de microscopia óptica de luz polarizada e a determinação de τ e l será feita a partir de medidas de transmitância em função do tempo.

Uma das motivações desse trabalho é a possibilidade de uma provável aplicação tecnológica (sensores vibracionais) dos cristais líquidos liotrópicos, até então inexistente.

No Capítulo II está desenvolvida a teoria utilizada neste trabalho.

No Capítulo III estão as técnicas, arranjos e procedimentos experimentais e as mesofases utilizadas na investigação.

No Capítulo IV estão os resultados obtidos e a discussão dos mesmos.

No Capítulo V encontram-se as conclusões obtidas ao longo dessa investigação.

No apêndice A está a expressão da transmitância em função do tempo quando a função de ordem inicial é uma função exponencial.

No apêndice B mostra-se a relação entre intensidade de luz transmitida com o quadrado da birrefringência.

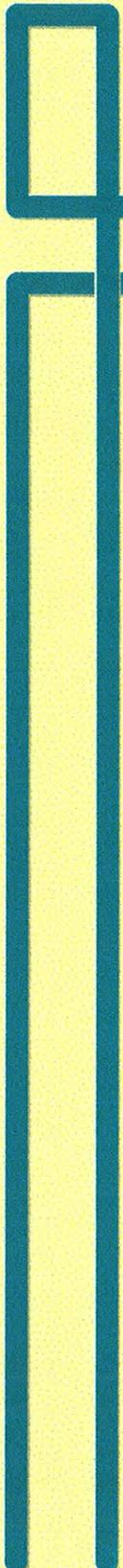
No apêndice C está a publicação¹⁹ parcial dos resultados experimentais que constam neste trabalho; O desenvolvimento teórico utilizado nesta investigação será objeto de uma futura publicação.

Nos Anexos encontram-se os resultados gráficos não apresentados no capítulo IV mas indispensáveis para a discussão do respectivo capítulo e essenciais para se atingir as conclusões do capítulo V.

1.7. REFERÊNCIAS

-
- ¹ Priestley, E. B. , Wojtowicz, Peter J. , Sheng , Ping, RCA Laboratories, Princeton, New Jersey (1975)
 - ² Friedel,G. Ann. Phys.(Leipzig) **4**, 273 (1922)
 - ³ Chandrasekhar, S., *Liquid Crystals*, Cambridge University Press (1992)
 - ⁴ de Gennes, P.G.,*The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press-Oxford, 2nded., (1993)
 - ⁵ Knisely, W. N., Physical Review A, **34**, 717 (1986)
 - ⁶ Pershan, P. S., *Structure of Liquid Crystal Phases*, Word Scientific (1988)
 - ⁷ L.E.Tannas Jr., Physics Today, **52**, Dezembro (1992)
 - ⁸ Galerne, Y., A.M. Figueiredo Neto, and L. Liebert, , J. Chem. Phys., **87**, 1851 (1987)
 - ⁹ Collings, Peter J., *Liquid Crystals - Nature's Delicate of Matter*, Adam Hilger (1990)
 - ¹⁰ PI 8801918 - Patente registrada junto ao INPI em 15/04/88 - Título : “Detector Sensível a vibrações utilizando cristais líquidos” - Universidade de São Paulo- USP
 - ¹¹ Gray, G. M., *Molecular Structure and the properties of Liquid Crystals*, Academic Press, London (1962)
 - ¹² Yu, L.J. and Saupe, Phys. Rev.Lett., **45**,1000 (1980)
 - ¹³ Figueiredo Neto, A.M., Galerne, Y. *et al*, J.Physique Lett., **46**, L-499 (1985)
 - ¹⁴ Figueiredo Neto, A. M., Tese de Livre Docência - IFUSP- São Paulo (1988)

-
- ¹⁵ Figueiredo Neto, A.M. Galerne, Y., Levelut, A.M. in “*Physics of Complex and Supermolecular Fluids*”, ed. S.Sofran and N. Clark, 347 (1987) ;
- ¹⁶ de Oliveira, M. J. and Figueiredo Neto, A. M., Phys. Rev. A, **34**, 3481 (1986)
- ¹⁷ Martinoty, P., Candau, S. and F. Debeauvais, Phys. Rev. Letters, **27**, 1123 (1971)
- ¹⁸ Fernandes, Paulo R. G. - Dissertação de Mestrado - IFUSP - São Paulo (1990)
- ¹⁹ Fernandes, Paulo.R.G., and Figueiredo Neto, A.M., Phys.Rev. E, **51**, 567 (1995)
- ²⁰ E. Dubois-Violette, Durand, G. Manneville, P. and Pieranski, *Liquid Crystals*,
supp.14, Solid State Physics, ed. L. Liebert, Acad. Press, N.Y. (1978)
- ²¹ Wahl, J. and Fisher, Optics Communications, **5**, 341 (1972)
- ²² Diat, Olivier, Roux, Didier and Nallet, F., J.Phys.II France, **3**, 1427 (1993)
- ²³ Wang, S.Q., J.Phys.Chem., **94**, 8382 (1990)
- ²⁴ Wang, S.Q., Macromolecules, **24**, 3004 (1991)
- ²⁵ Hamano, K. Yamashita, S. and Sengers, J.V., Phys. Rev. Lett., **68**, 3579 (1992)
- ²⁶ Koppi, K.A., Tirrel, M. and Bates, F.S., Phys.Rev.Lett, **70**, 1449 (1993)
- ²⁷ de Gennes , P. G., Phys. Rev. Lett., **A30**, 454 (1969)
- ²⁸ de Gennes, P.G. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **12**, 1123 (1971)
- ²⁹ Chandrasekhar, S., “*Liquid Crystals*”, Cambridge Monographs on Physics, Cambridge Univ. Press, London (1980)
- ³⁰ Peuvrel, E. and Navard, P., Liquid Crystals, **7**, 95 (1990)
- ³¹ Charvolin, J. and Hendrikx, Y., J. Phys.(Paris) Lett., **41**, 597 (1980)
- ³² Janossy,I.,Pieranski, P. and E. Guyon, Journal de Physique, **37**, 1105 (1976)
- ³³ Pieranski, P. and Guyon, E. Physical Review A, **9**, 404 (1974)
- ³⁴ Palangana, A.J., Depeyrot, J. and Figueiredo Neto, A.M., Phys. Rev. Lett., **65**, 2800 (1990)
- ³⁵ P.Photinos and A.Saupe, J.Chem.Phys., **90**, 5011 (1989)



CAPÍTULO II

TEORIA

2.1 Teoria Clássica de Landau na Região Crítica

A teoria de Landau é uma das mais elegantes especulações sobre a forma do potencial termodinâmico em torno de um ponto crítico¹. Essa teoria consiste em caracterizar o estado de equilíbrio de um sistema macroscópico utilizando um invariante espacial adimensional denominado parâmetro de ordem. Esse parâmetro, será expresso por \overleftrightarrow{Q} quando se tratar de um parâmetro de ordem tensorial ou pela letra Q quando se tratar de um parâmetro de ordem escalar. Ao descrever uma transição de fases, o parâmetro de ordem escalar, assume valores não nulos ($Q \neq 0$) em fases mais ordenadas e valor nulo ($Q = 0$) em fases desordenadas. Essa não é a única forma de definição para o parâmetro de ordem. Num sistema líquido-gás, por exemplo, é a diferença de densidade entre a fase líquida e a gasosa.

Nos cristais líquidos, utiliza-se, usualmente, o tensor \overleftrightarrow{Q} para expressar o parâmetro de ordem macroscópico e \overleftrightarrow{S} (parâmetro de ordem microscópico). A relação entre \overleftrightarrow{Q} e \overleftrightarrow{S} se dá através de alguma grandeza macroscópica como por exemplo o tensor suscetibilidade magnética $\overleftrightarrow{\chi}$ de cada molécula. O tensor \overleftrightarrow{Q} , no caso mais geral, é um tensor simétrico de segunda ordem². Devido à simetria desse tensor, é sempre possível encontrar um sistema de referência no qual ele é diagonal. Os elementos diagonais são os autovalores de \overleftrightarrow{Q} . Assim, \overleftrightarrow{Q} pode ser escrito como³:

$$\overleftrightarrow{Q} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}(x+y) & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(x-y) & 0 \\ 0 & 0 & x \end{pmatrix} \quad [2.1]$$

cumprindo a condição geral de parametrização : a de traço nulo . No caso de um cristal líquido liotrópico, essa condição de traço nulo não pode ser aplicada trivialmente⁴. Dessa forma, uma fase nemática biaxial é descrita quando os três autovalores são diferentes ($x \neq 0$ e $y \neq 0$). Uma fase nemática uniaxial é descrita quando $x \neq 0$ e $y = 0$ e a fase isotrópica quando $x = y = 0$. Num sistema de referência arbitrário, $Q_{\alpha\beta}$, em termos dos parâmetros x e y é dado por:

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{3}{2}x \left(n_{\alpha} n_{\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \right) - \frac{1}{2}y \left[m_{\alpha} m_{\beta} - \left(\hat{n} \times \hat{m} \right)_{\alpha} \left(\hat{n} \times \hat{m} \right)_{\beta} \right], \text{ onde } \hat{n},$$

\hat{m} e $\hat{n} \times \hat{m}$ são os autovetores ortogonais de \vec{Q} e x , $-\frac{1}{2}(x+y)$ e $-\frac{1}{2}(x-y)$ seus respectivos autovalores .

De acordo com a teoria de Landau¹ , para temperaturas em torno da temperatura de transição, as propriedades de um sistema em equilíbrio podem ser calculadas a partir de uma função que dependa do parâmetro de ordem. Essa função pode ser vista como uma generalização da energia livre para situações fora do equilíbrio. De uma forma geral, isso pode ser aplicado às transições de primeira e segunda ordem. De acordo com a hipótese de Landau, podemos representar a energia livre, F , como uma função de alguma variável termodinâmica (tal como a pressão, P e temperatura absoluta, T) como também do parâmetro de ordem. Quando o parâmetro de ordem for um vetor ou um tensor, F será função de seus invariantes.

Nas vizinhanças do ponto crítico , o parâmetro de ordem é pequeno o que permite uma expansão em série de potências do parâmetro de ordem (no caso escalar) ou de seus invariantes (no caso de vetores ou tensores). No caso escalar, F é escrito como:

$$F(T, Q) = F_0 + F_1 Q + F_2 Q^2 + F_3 Q^3 + \dots, \quad [2.2]$$

onde F_0, F_1, F_2, \dots são funções de T e P . Para sistemas com simetria de inversão, como os sistemas magnéticos, F será par em Q indicando a igualdade entre os dois estados (“spin up” e “spin down”). Assim, o potencial termodinâmico para sistemas com simetria de inversão é dado por:

$$F(T, Q) = F_0 + F_2 Q^2 + F_4 Q^4 + \dots \quad [2.3]$$

O estado de equilíbrio pode ser obtido do mínimo da energia livre em relação ao parâmetro de ordem, mantendo fixas a temperatura e a pressão. A teoria de Landau tem sido adaptada a uma grande variedade de transições de fases sustentando uma descrição unificada dos fenômenos críticos^{1,5,6} e, principalmente, revelando o papel da simetria nas transições de fases³.

2.2. Teoria de Landau-de Gennes

Um sistema físico, no qual ocorre uma transição de fases, é usualmente caracterizado por um parâmetro de ordem. Em cristais líquidos esse parâmetro de ordem é usualmente representado por um tensor \overleftrightarrow{Q} (tensor parâmetro de ordem macroscópico) ou \overleftrightarrow{S} (parâmetro de ordem microscópico). A transição de fases é observada pela descontinuidade ou continuidade desse parâmetro com a variação de um parâmetro intensivo (geralmente a temperatura). Quando a mudança do valor do parâmetro de ordem escalar^{2,3}, Q , ao variar a temperatura, for descontínua (Fig 2.1.a), a transição é dita de primeira ordem. Se a mudança do parâmetro de ordem for contínua em relação à temperatura, a transição é caracterizada como de segunda ordem (Fig 2.1.b).

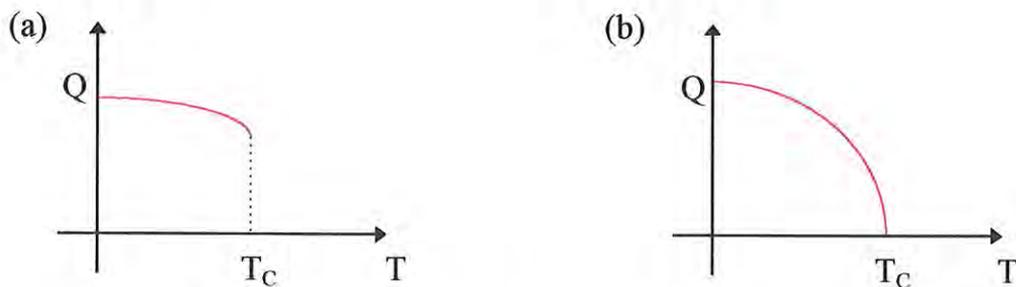


Figura 2.1 - Parâmetro de ordem Q em função da temperatura.

(a) Transição de primeira ordem (b) Transição de segunda ordem

T_C = Temperatura de transição de fases

de Gennes⁷ aplicou aos cristais líquidos a teoria de Landau⁸ para transição de fases expandindo, em torno da temperatura de transição, a energia livre, $F(Q,T)$, numa série de potências dos invariantes do tensor parâmetro de ordem, \overleftrightarrow{Q} . Assim, a energia livre é dada por³:

$$F(Q,T) = F_0 + \frac{1}{2} A \text{Tr}(\overleftrightarrow{Q}^2) - \frac{1}{3} B \text{Tr}(\overleftrightarrow{Q}^3) + \frac{1}{4} C \text{Tr}(\overleftrightarrow{Q}^4) + \frac{1}{5} D [\text{Tr}(\overleftrightarrow{Q}^2)][\text{Tr}(\overleftrightarrow{Q}^3)] + \frac{1}{6} E [\text{Tr}(\overleftrightarrow{Q}^2)]^3 + F [\text{Tr}(\overleftrightarrow{Q}^3)]^2 + \dots \quad [2.4]$$

onde $\text{Tr}(\overleftrightarrow{Q})$ é o traço do tensor \overleftrightarrow{Q} e F_0 é a energia livre, numa dada temperatura e pressão, do estado cujo parâmetro de ordem é nulo. Os coeficientes numéricos são introduzidos por conveniência. A expansão feita em [2.4] possui algumas propriedades, entre as quais: a inexistência de um termo linear em \overleftrightarrow{Q} , dando a possibilidade de uma fase isotrópica; a existência dos termos ímpares de ordem três e superiores, fazendo com que a transição Nemático-Isotrópico(N-I) seja de primeira ordem; a existência de dois termos independentes de sexta ordem, introduzindo a possibilidade de uma fase nemática biaxial e, a existência de uma transição de fase Nemático-Isotrópico(N-I) nas vizinhanças de $A = 0$.

O estado de equilíbrio pode ser obtido a partir do mínimo de energia livre em relação ao parâmetro de ordem numa dada temperatura e pressão. Fazendo $F = 0$ e $\frac{\partial F}{\partial Q} = 0$ na transição, a expressão [2.4], para parâmetro de ordem escalar, prediz uma transição N-I descontínua como ilustrada na figura 2.1.a. As fases desordenadas, que correspondem a $Q = 0$, possuem um mínimo de F somente se $A > 0$ e, as ordenadas, que correspondem a $Q \neq 0$, possuem um mínimo estável somente se $A < 0$. Sendo o parâmetro A positivo de um lado da transição e negativo do outro, ele será nulo na transição. Assim, em torno da temperatura de transição podemos escrever:

$$A = a(T - T^*)^y, \quad [2.5]$$

onde a e γ (na teoria de campo médio $\gamma = 1$) são constantes e T^* é uma temperatura próxima da temperatura de transição de primeira ordem denominada temperatura do ponto crítico ou temperatura de transição de segunda ordem. Para obter a expressão [2.5], considerou-se que os outros coeficientes numéricos da expansão em [2.4] independem da temperatura.

Representando a energia livre, F , como uma função do parâmetro de ordem escalar, Q , em várias temperaturas, obtém-se uma família de curvas⁷ como mostrado na figura 2.2.

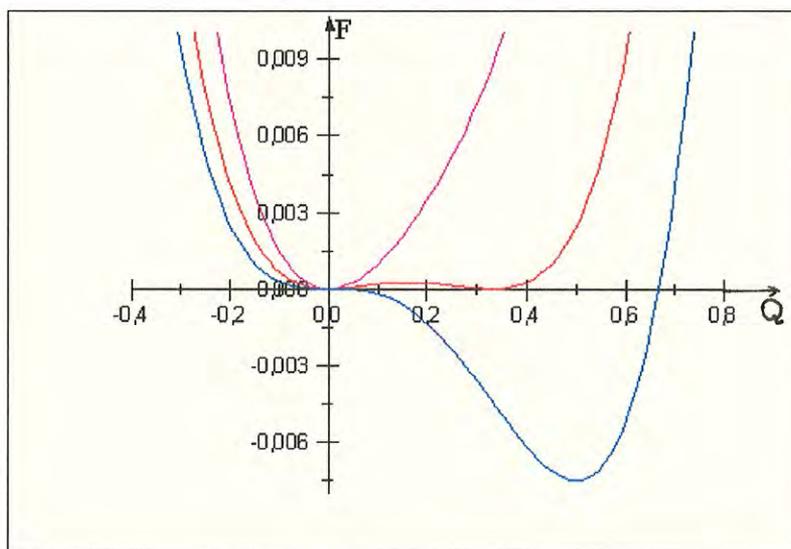


Figura 2.2. Densidade de Energia Livre como função do parâmetro de ordem escalar para três temperaturas: (a) $T > T_C$; (b) $T = T_C$; (c) $T = T^*$

Para $T > T_C$, o valor mínimo de F corresponde à fase isotrópica ($Q = 0$). Para valores ligeiramente acima de T_C , o mínimo da energia livre corresponde a uma fase isotrópica, porém há um mínimo local correspondendo a um possível estado nemático superaquecido³. Para $T < T_C$, o mínimo da energia livre corresponde à fase nemática ($Q \neq 0$) e, para temperaturas que estejam no intervalo $T^* < T < T_C$, o mínimo corresponde a uma fase nemática. Nesse intervalo há um mínimo local correspondendo a um possível estado isotrópico superresfriado³. Para $T = T_C$ temos uma coexistência da fase nemática com a fase isotrópica. As transições de fases caracterizadas por essa coexistência são ditas de primeira ordem. Para $T < T^*$, o mínimo da energia livre corresponde a uma fase

nemática. A fase isotrópica é completamente instável em relação à nemática. O mínimo local em $Q = 0$ não existe mais.

2.3. Relações Fenomenológicas de Onsager

No estudo da termodinâmica de processos irreversíveis⁹, é necessário definir certas quantidades que descrevam esses processos de forma apropriada. Esses parâmetros são basicamente de dois tipos: um que descreve a “força” que produz o processo e outro que descreve a resposta à essa força. Cabe salientar que o termo “força” não possui ligação com a força newtoniana. Essas “forças” são, por exemplo, um gradiente de temperatura, um gradiente de concentração ou um gradiente de potencial químico. As respostas à essas “forças” são certos fenômenos irreversíveis, como fluxo de calor ou fluxo de massa. De uma forma geral, qualquer “força” pode causar um “fluxo”. Representando as “forças” por X_i ($i = 1,2,3,\dots,n$) e os “fluxos” por J_i ($i = 1,2,3,4,\dots,n$), um fenômeno irreversível pode ser expresso pela relação fenomenológica :

$$J_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} X_k \quad \text{com } i=1,2,3,\dots,n, \quad [2.6]$$

onde os coeficiente L_{ik} são denominados coeficientes fenomenológicos. A matriz desses coeficientes é simétrica, isto é: $L_{ik} = L_{ki}$. Essas identidades⁹ são denominadas relações recíprocas de Onsager.

Do ponto de vista da termodinâmica de processos irreversíveis, os fluxos são consequências de “forças” aplicadas. Um desses fluxos⁹ é expresso pela variação temporal do parâmetro de ordem $Q_{\alpha\beta}$, ou seja:

$$R_{\alpha\beta} = \frac{\delta Q_{\alpha\beta}}{\delta t}, \quad \text{com } \alpha, \beta = 1, 2, 3 \quad [2.7]$$

na qual $\frac{\delta}{\delta t}$ representa a variação sobre uma linha de fluxo em relação ao restante do fluido e $R_{\alpha\beta}$ são as componentes do tensor $\overset{\leftrightarrow}{R}$. Considerando $Q_{\alpha\beta}$ como quantidade

infinitesimal de primeira ordem, a diferença entre $\frac{\delta}{\delta t}$ e a derivada parcial é desprezível.

Logo,

$$R_{\alpha\beta} \rightarrow \frac{\partial Q_{\alpha\beta}}{\partial t}$$

Um outro grupo importante de fluxos é o tensor de fluxo hidrodinâmico dado por:

$$e_{\alpha\beta} \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_{\beta}}{\partial x_{\alpha}} + \frac{\partial v_{\alpha}}{\partial x_{\beta}} \right) \quad [2.9]$$

sendo que num fluido incompressível $e_{\alpha\alpha} = 0$.

A força $\phi_{\alpha\beta}$ associada a $Q_{\alpha\beta}$ é obtida diretamente da expressão da energia livre:

$$\phi_{\alpha\beta} = - \frac{\delta F}{\delta Q_{\alpha\beta}} = - A(T) Q_{\alpha\beta} \quad [2.10]$$

e, a força associada à $e_{\alpha\beta}$ é $\frac{1}{2} \sigma_{\alpha\beta}$, onde $\sigma_{\alpha\beta}$ é o tensor de força viscosa. A partir disso, pode--se construir um conjunto de equações fenomenológicas⁹ relacionando fluxos e forças. A forma mais geral dessas equações, levando em conta a invariância rotacional e as relações de Onsager, é :

$$\frac{1}{2} \sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \eta e_{\alpha\beta} + \nu R_{\alpha\beta} \quad [2.11]$$

$$\phi_{\alpha\beta} = \nu e_{\alpha\beta} + \mu R_{\alpha\beta}$$

Em relação às dimensões das grandezas, percebe-se que $R_{\alpha\beta}$ e $e_{\alpha\beta}$ possuem dimensão de frequência, pois Q é adimensional. As grandezas ϕ , σ e conseqüentemente A possuem dimensão de pressão e os coeficientes η , μ e ν possuem dimensão de viscosidade.

2.4. Descrição Fenomenológica da Birrefringência Induzida

Os fundamentos do modelo de um meio contínuo para cristal líquido datam de 1920 com Oseen¹⁰ e Zöcher¹¹ que desenvolveram a teoria estática. Mais tarde, Franck¹² apresentou a teoria de curvatura elástica. A teoria dinâmica foi elaborada por Anzelius¹³ e Oseen, mas as leis de conservação e as equações descrevendo o comportamento mecânico do estado nemático deve-se à Ericksen^{14,15} e Leslie¹⁶. Assim, a dinâmica da fase nemática de um cristal líquido tem sido bem descrita a partir da teoria do contínuo de Ericksen, Leslie e Parodi, também conhecida como ELP^{17,18,19}. A teoria ELP é, essencialmente, um modelo macroscópico, baseado na mecânica clássica, que analisa o acoplamento entre os movimentos translacionais e os orientacionais num fluxo de um fluido orientado. Este fluido pode ser um cristal líquido nemático. Do ponto de vista experimental, o estudo do regime de fluxo desses materiais (cristais líquidos nemáticos) é mais complexo que um estudo similar num fluido isotrópico.

Nesta seção será descrito um modelo na qual a birrefringência é induzida por fluxo num cristal líquido liotrópico na fase isotrópica. Para tal, consideraremos o movimento de uma placa plana delgada imersa em um cristal líquido na fase isotrópica. A placa se move com sua normal sempre perpendicular à direção da velocidade. O sistema de referência do laboratório é definido com o eixo z paralelo à normal da placa. A velocidade da placa é definida como: $\vec{v} = v \vec{j}$ onde j é a direção perpendicular à normal da superfície da placa. Ao se mover, ela gera gradientes de velocidades no interior da amostra tornando-a birrefringente. Ao cessar o movimento, os gradientes de velocidades, $\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha}$, tornam-se nulos, mas a ordem local, nesse instante, é não uniforme.

Usando as relações [2.10] e [2.11] vemos que:

$$-\frac{\partial F}{\partial Q_{\alpha\beta}} = \frac{1}{2} v \left(\frac{\partial v_\alpha}{\partial x_\beta} + \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha} \right) + \mu \frac{d}{dt} Q_{\alpha\beta} \quad [2.12]$$

onde foram utilizadas as igualdades [2.7] e [2.9]

Considerando que no instante inicial ($t = 0$) a placa cessou seu movimento podemos afirmar que, a partir desse instante, o gradiente de velocidades no interior da amostra é nulo, ou seja, $e_{\alpha\beta} = 0$. Porém, há a propagação da ordem criada num instante anterior a $t = 0$. A relação [12] fica:

$$\frac{\partial F}{\partial Q_{\alpha\beta}} = -\mu \frac{d}{dt} Q_{\alpha\beta}, \quad [2.13]$$

onde $\frac{\partial F}{\partial Q_{\alpha\beta}}$ é uma derivada funcional. Com a equação [2.13] buscamos a função $Q(z)$ que maximiza a ação (ou minimiza a energia livre) entre dois instantes de tempo. Numa temperatura fixa, T , a energia livre é função do parâmetro de ordem escalar, $Q(z,t)$ e de seu gradiente, $\dot{Q}(z,t) = \frac{\partial Q(z,t)}{\partial z}$.

Escrevendo a integral de ação como:

$$F = \int_{z_1=0}^{z_2=\xi} f(Q(z), \dot{Q}(z)) dz,$$

ξ corresponde a uma dimensão típica do fenômeno. Utilizando as condições de contorno: $\overline{Q}_1 = Q_1$; próximo da placa ($z_1 = 0$) e $\overline{Q}_2 = 0$; distante da placa ($z_2 = \xi$), onde \overline{Q}_1 e \overline{Q}_2 são os valores que minimizam a ação na parametrização da função $Q(z)$, obtemos o valor de $Q(z,t)$ que é solução da equação de Euler- Lagrange²⁰ com $\dot{Q}(z,t) = \frac{\partial Q(z,t)}{\partial z}$.

Usando o formalismo de Ginzburg-Landau²¹ para a energia livre, ou seja, escrevendo a energia livre como função do parâmetro de ordem e de seu gradiente, no caso unidimensional, obtemos:

$$F = F_0 + \frac{1}{2} A Q^2 + \frac{1}{4} B Q^4 + \frac{1}{2} C \left(\frac{\partial Q}{\partial z} \right)^2 \quad [2.14]$$

onde $A = a(T - T^*)$, B e C são constantes positivas e Q o parâmetro de ordem escalar.

Na fase isotrópica, os termos dependentes do parâmetro de ordem são nulos. Dessa forma, temos:

$$F = \frac{1}{2} C \left(\frac{\partial Q}{\partial z} \right)^2 \quad [2.15]$$

Usando a expressão [2.15] em [2.13] e que na fase isotrópica $\frac{\partial F}{\partial Q} = 0$, obtemos:

$$\frac{\partial Q(z, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 Q(z, t)}{\partial z^2} \quad [2.16]$$

que representa uma equação de difusão para Q , onde $D = \frac{C}{\mu}$ é análogo ao coeficiente de difusão²² com dimensão $\frac{[L^2]}{[T]}$. Utilizando as unidades no c.g.s D é expresso em cm^2/s . A partir da equação [2.16] podemos descrever o processo de difusão do parâmetro de ordem, Q , no tempo e no espaço. A equação [2.16] está escrita para o caso unidimensional; difusão de ordem na direção z .

Expandindo $Q = Q(z, t)$ como uma integral de Fourier em relação às coordenadas vem:

$$Q(z, t) = \int Q_z(t) \exp(ikz) dk, \quad [2.17]$$

onde os coeficientes da expansão são dados por:

$$Q_z(t) = \frac{1}{2\pi} \int Q(z', t) \exp(-ikz') dz'$$

Substituindo [2.17] em [2.16] obtemos:

$$\int \frac{\partial Q_z(t)}{\partial t} \exp(ikz) dk = D \int Q_z(t) (ik)^2 \exp(ikz) dk$$

$$\int \left[\frac{\partial Q_z(t)}{\partial t} - D (ik)^2 Q_z(t) \right] \exp(ikz) dk = 0$$

$$\frac{\partial Q_z(t)}{\partial t} + D k^2 Q_z(t) = 0,$$

cuja solução é:

$$Q_z(t) = Q_{oz} \exp(-D k^2 t) \quad [2.18]$$

Usando [2.18] em [2.17] vem:

$$Q(z,t) = \int Q_{oz} \exp(-Dk^2 t) \exp(ikz) dk$$

onde:

$$Q_{oz} = \frac{1}{2\pi} \int Q_o(z') \exp(-ikz') dz'$$

Assim:

$$Q(z,t) = \frac{1}{2\pi} \iint Q_o(z') \exp[ik(z-z')] \exp[-Dk^2 t] dz' dk$$

Tomando somente a parte real da expressão acima temos:

$$Q(z,t) = \frac{1}{2\pi} \iint Q_o(z') \exp[-Dk^2 t] \cos[k(z-z')] dz' dk$$

$$Q(z, t) = \frac{1}{2\pi} \int Q_0(z') \sqrt{\frac{\pi}{Dt}} \exp\left[-\frac{(z-z')^2}{4Dt}\right] dz'$$

$$Q(z, t) = \sqrt{\frac{1}{4\pi Dt}} \int_{-\infty}^{+\infty} Q_0(z') \exp\left[-\frac{(z-z')^2}{4Dt}\right] dz' \quad [2.19]$$

que é a solução da equação de difusão [Eq. 2.16].

Em [2.19] $Q_0(z')$ é a função de distribuição do parâmetro de ordem no instante inicial ($t = 0$). Essa função nos dá a idéia da distribuição espacial do ordenamento, representado por Q , quando cessa o movimento da placa.

Essa função $Q_0(z')$ deve apresentar um máximo em $z' = 0$ e tender a zero quando $z' \rightarrow \infty$. Nesse ponto, consideraremos uma distribuição do tipo gaussiana para a função $Q_0(z')$ (Ver apêndice A), ou seja, uma função do tipo:

$$Q_0(z') = Q_0 e^{-\left(\frac{z'}{l}\right)^2} \quad [2.20]$$

onde l é um comprimento característico do problema (e não o comprimento de correlação).

O fato que nos leva a considerar esse tipo de solução para a distribuição inicial Q_0 é a similaridade que esta apresenta com a função exponencial nos limites $z' \rightarrow 0$ e $z' \rightarrow \infty$.

Usando a equação [2.20] em [2.19] obtemos:

$$Q(z,t) = \frac{Q_0 l}{\sqrt{4 D t + l^2}} \exp\left[-z^2/(4Dt + l^2)\right] \quad [2.21]$$

que é solução da equação de difusão (Eq.[2.16]). Para eliminar a dependência espacial da função $Q(z,t)$ integra-se essa função ao longo da direção z . Dessa forma, estamos somando todas as contribuições referentes a cada ponto do espaço (em nosso caso a direção z) num dado instante de tempo. O problema em questão é um problema dinâmico, onde há uma difusão de ordem através da amostra.

A intensidade de luz transmitida através da amostra, considerando-se um feixe de luz extenso, num dado instante de tempo, corresponde à soma de todas as contribuições individuais ao longo da direção perpendicular ao feixe de luz incidente (direção z). Sendo a intensidade de luz transmitida através de um material birrefringente(ver apêndice B) proporcional ao quadrado do parâmetro de ordem²³ (birrefringência), podemos escrever que:

$$I(t) = C \int_0^{\infty} Q^2(z,t) dz, \quad [2.22]$$

onde C é uma constante de proporcionalidade.

Na expressão [2.22], os limites da integral correspondem aos limites impostos pelo recipiente que contém a amostra. Substituindo [2.21] em [2.22] obtemos:

$$I(t) = \sqrt{\frac{\pi}{8}} C Q_0^2 \frac{l}{(4 D t + l^2)^{1/2}} \quad [2.23]$$

onde:

$Q_0 = Q(0,0)$;

$l =$ comprimento característico(em cm) ;

$D =$ coeficiente de difusão(em cm^2/s) e

$C =$ constante de proporcionalidade

Para ajustarmos a expressão [2.23] aos dados experimentais utilizaremos a seguinte relação:

$$I(t) = \frac{\Delta I \cdot l}{\left[4 D (t-t_0) + l^2\right]^{1/2}} + I_0, \quad [2.24]$$

onde $\Delta I = \sqrt{\frac{\pi}{8}} C Q_0^2 = I_{\max} - I_0$; I_0 é a intensidade de fundo experimental e I_{\max}

A figura 2.3 ilustra o comportamento da função $I(t)$ [Eq. 2.24] para três diferentes valores de l com o parâmetro D (coeficiente de difusão) fixo em $1,75 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$. Os valores de l (comprimento característico) foram alterados em uma ordem de grandeza a fim de se verificar o comportamento da função $I(t)$ diante dessas variações. A figura 2.4 ilustra o comportamento de I versus t [Eq. 2.24] para três valores de D mantendo l fixo em $6 \times 10^{-5} \text{ cm}$.

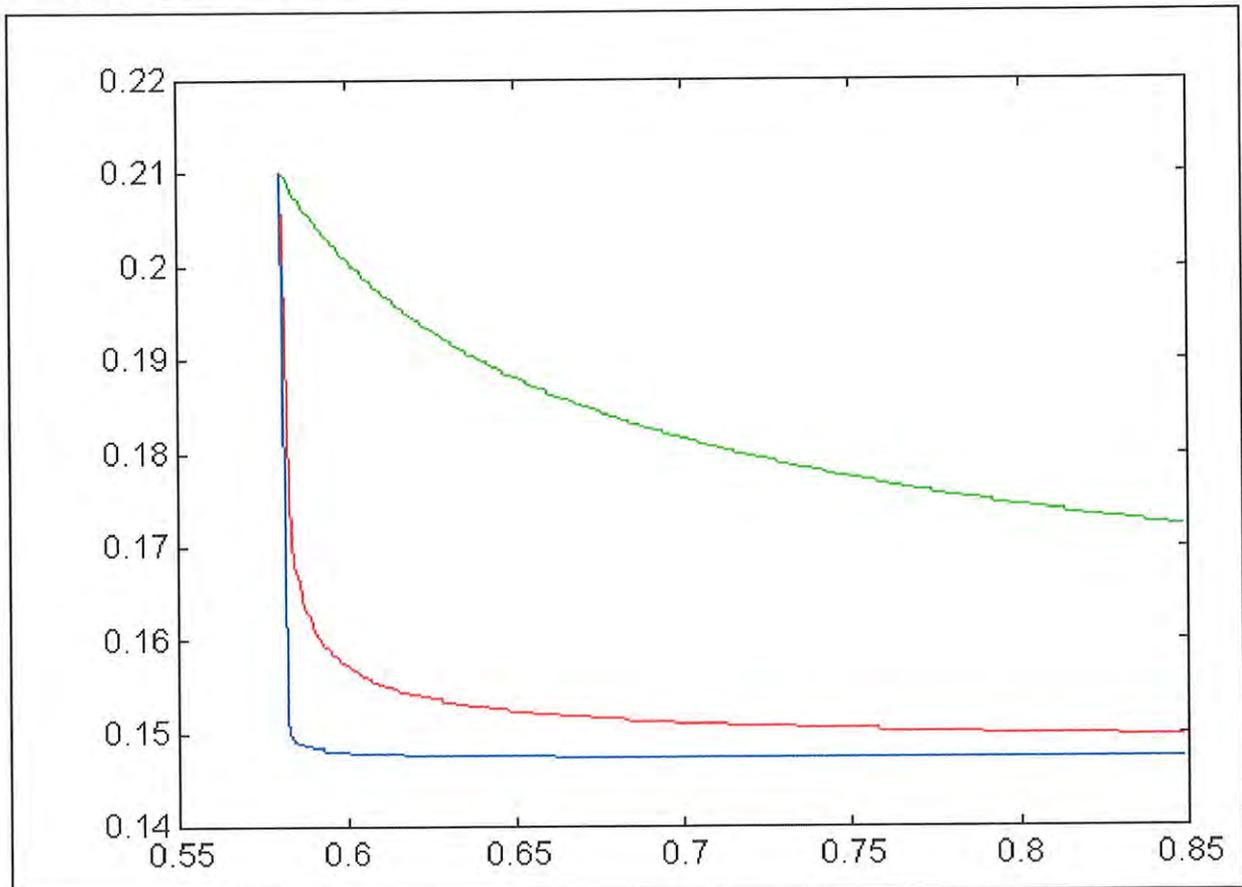


Figura 2.3 - Intensidade de luz transmitida em função do tempo para $D = 1,75 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$
— $l = 6 \times 10^{-4} \text{ cm}$, — $l = 6 \times 10^{-5} \text{ cm}$ e — $l = 6 \times 10^{-6} \text{ cm}$.

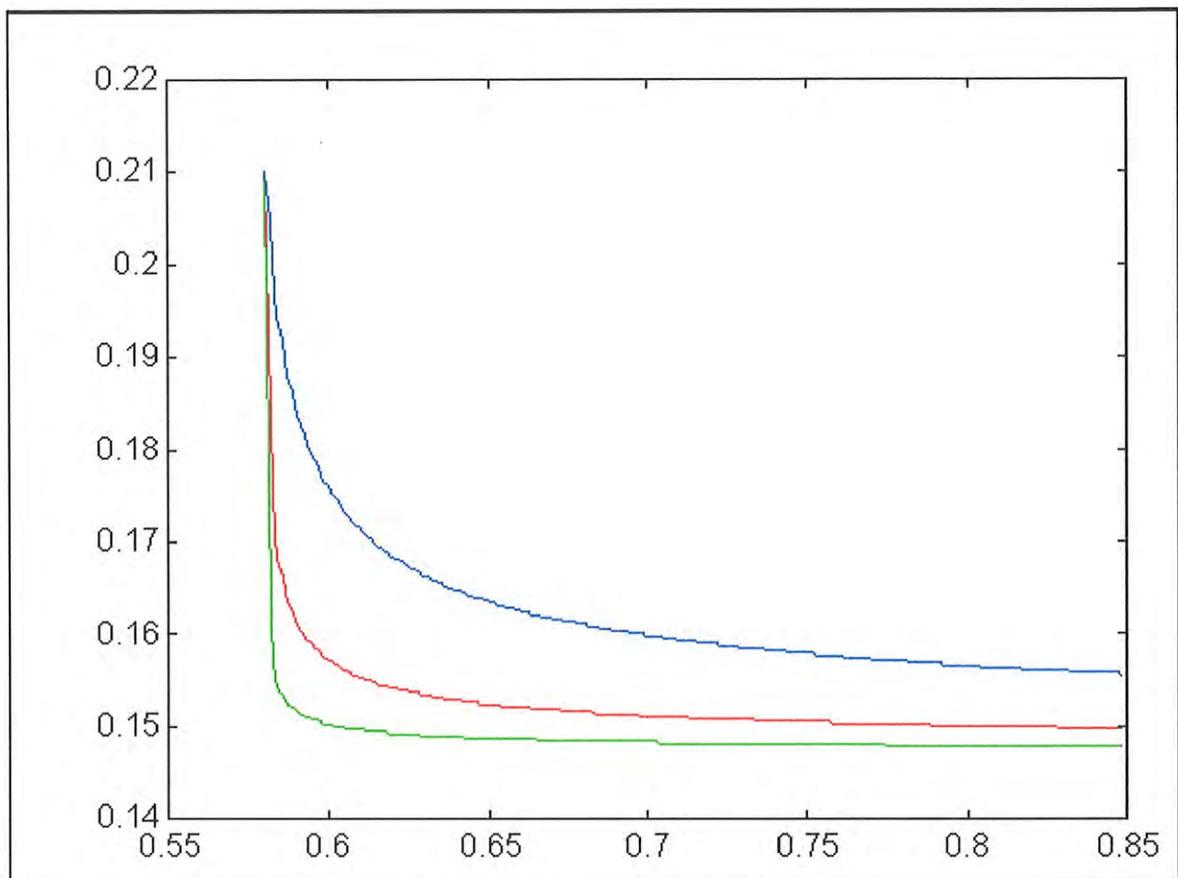


Figura 2.4 - Intensidade de luz transmitida em função do tempo para $l = 6 \times 10^{-5}$ cm e
 — $D = 1,75 \times 10^{-5}$ cm^2/s ; — $D = 1,75 \times 10^{-6}$ cm^2/s ; — $D = 1,75 \times 10^{-7}$ cm^2/s

2.5. REFERÊNCIAS

-
- ¹ Landau, L.D. and Lifshitz, E.M., *Statistical Physics*, 2nd Ed., Pergamon Press (1969)
- ² de Gennes, P. G. and Prost, J., *The Physics of Liquid Crystals*, 2nd ed., Oxford Un. Press, N.Y. (1993)
- ³ Gramsbergen, Egbert F., Longa, Lech and de Jeu, Wim H., *Phys. Reports*, **135**, 195 (1986)
- ⁴ Toledano, P. and Figueiredo Neto, A.M., *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 2216 (1994)
- ⁵ Stanley, H.E., *Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena*, Clarendon Oxford (1971)
- ⁶ Binney, J.J., Dowrick, N.J., Fisher, A.J. and Newman, M.E.J., *The Theory of Critical Phenomena - An Introduction to the Renormalization Group*, Oxford Science Publication (1995)
- ⁷ de Gennes, P.G., *Molecular Crystal and Liquid Crystals*, **12**, 193 (1971)
- ⁸ Landau, L.D. and Lifshitz, E.M., *Statistical Physics*, Part I, 3ed., Pergamon Oxford (1980)
- ⁹ Groot, S.R. de, “*Thermodynamics of Irreversible Processes*”, North-Holland (1951); Callen, H.B., “*Thermodynamics and a Introduction to Thermostatistics*“, 2nd. ed., Wiley (1985)
- ¹⁰ Oseen, C.W., *The Theory of Liquid Crystals*, *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 883 (1933)
- ¹¹ Zocher, *Trans. Faraday Soc.*, **29**, 945 (1933)
- ¹² Frank, F.C., *Disc. Faraday Soc.*, **25**, 19 (1958)
- ¹³ Anzelius, A., *Uppsala Univ. Arsskr., Mat. Och Naturvet*, 1 (1931)
- ¹⁴ Ericksen, J.L., *Arch.Rational Mech. Anal.*, **4**, 231 (1960)
- ¹⁵ Ericksen, J.L., *Trans. Soc.Rheol.*, **5**, 23 (1961)
- ¹⁶ Leslie, F.M., *Quat. J. Mech. Appl. Math.*, **19**, 357 (1966); *Advances in Liquid Crystals*, **4**, G.H. Brown, p.1, Academic, New York (1979)
- ¹⁷ Ericksen, J.L., *Phys.Fluids*, **9**, 1205 (1966); *Arch.Rational Mech. Anal.*, **4**, 231(1960)
- ¹⁸ Leslie, F.M., *Arch.Ration.Mech. Analysis*, **28**, 265 (1968); *Quat.J.Mech.Appl.Math.*, **19**, 357 (1966)

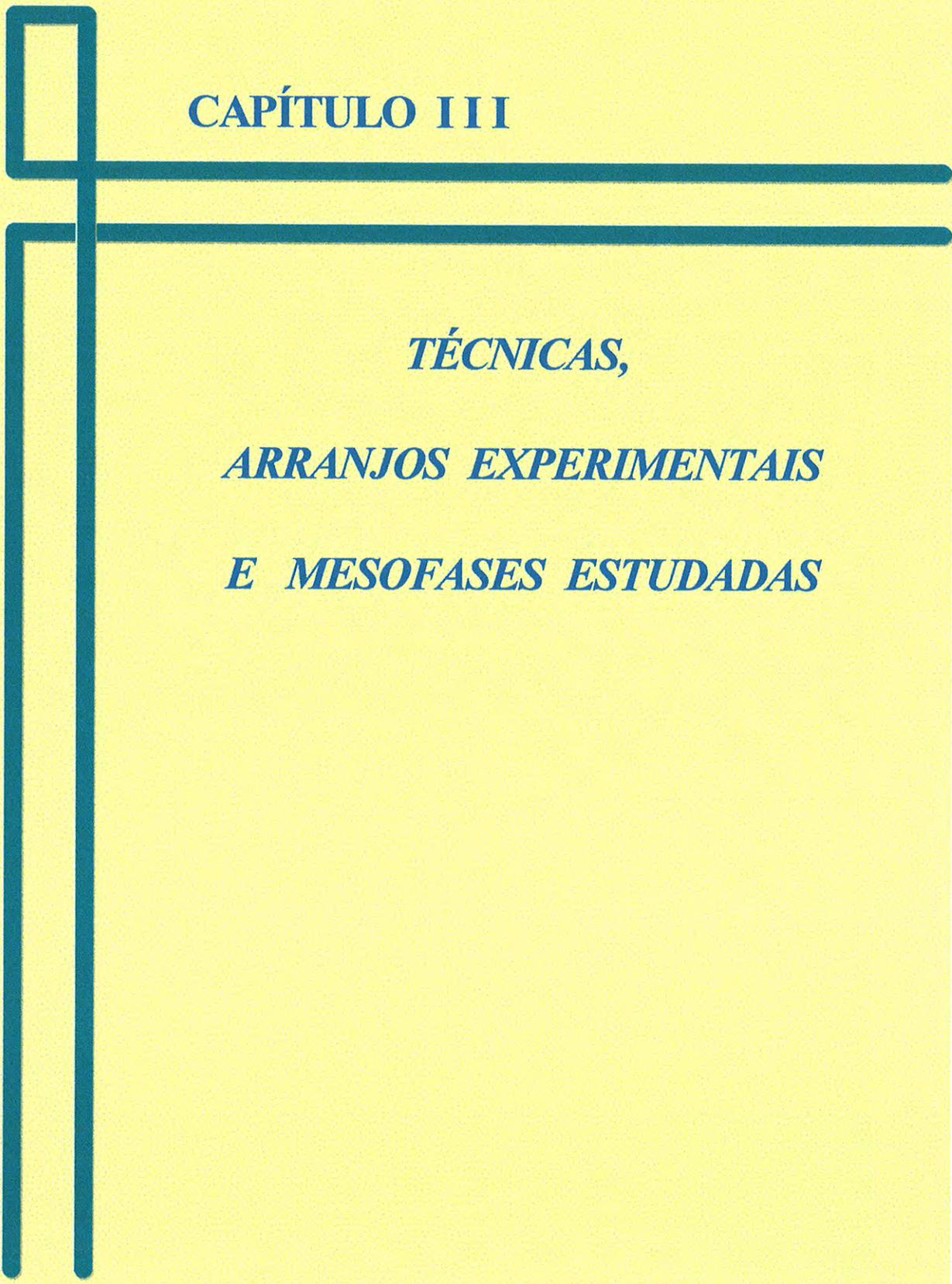
¹⁹ Parodi, O. J., *Phys(Paris)*, **31**, 581 (1970)

²⁰ Goldstein, Herbert, *Classical Mechanics*, 2nd ed., Addison-Wesley (1986)

²¹ Lynton, E.A., *Superconductivity*, 2nd edition, Methuen (1964)

²² Landau, L.D. and Lifshitz, E.M., *Fluid Mechanics*, 2nd ed., Pergamon Oxford (1987)

²³ Born, M. and Wolf, E., *Principles of Optics*, 5^a ed., Pergamon Press (1975)



CAPÍTULO III

***TÉCNICAS,
ARRANJOS EXPERIMENTAIS
E MESOFASES ESTUDADAS***

3.1. Óptica de Cristais

Os fenômenos decorrentes da interação da radiação eletromagnética com a matéria dependem tanto da radiação quanto do meio material¹. Trataremos de meios homogêneos, não condutores, magneticamente isotrópicos e eletricamente anisotrópicos. Assim, serão consideradas substâncias cujas excitações elétricas dependem da direção do campo elétrico. A relação entre o campo elétrico \vec{E} e o deslocamento elétrico \vec{D} , que descreve esse comportamento anisotrópico, envolve o tensor dielétrico $\leftrightarrow{\epsilon}$:

$$D_k = \sum_l \epsilon_{kl} E_l, \quad [3.1]$$

onde os subíndices k e l representam as três coordenadas espaciais x, y e z . O tensor $\leftrightarrow{\epsilon}$ é simétrico, de segunda ordem com seis componentes independentes. Assim, é possível encontrar um sistema de referência, fixo no material, que diagonaliza esse tensor e a expressão [3.1] fica:

$$D_k = \epsilon_{kk} E_k, \quad [3.2]$$

onde o subíndice indica a direção ($k = x, y, z$) na qual os vetores \vec{D} e \vec{E} são paralelos. As direções assim determinadas são denominadas autovetores de \vec{D} e as constantes $\epsilon_k = \epsilon_{kk}$ associadas à essas direções são denominadas autovalores de \vec{D} ou constantes dielétricas principais e relacionam-se entre si pela equação de um elipsóide no espaço:

$$\epsilon_x x^2 + \epsilon_y y^2 + \epsilon_z z^2 = \text{Constante} \quad [3.3]$$

O índice de refração para meios não magnéticos é dado por $n = \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}}$, onde

ϵ é a constante dielétrica do meio considerado e ϵ_0 a constante dielétrica do vácuo. Associadas às constantes dielétricas principais temos então os índices de refração principais. Esses índices estão relacionados pela equação de um elipsóide [Eq. 3.3] expressa, em coordenadas cartesianas, por:

$$n_x^2 E_x^2 + n_y^2 E_y^2 + n_z^2 E_z^2 = \frac{8\pi W_e}{\epsilon_0}, \quad [3.4]$$

em que $W_e = \frac{\vec{E} \cdot \vec{D}}{8\pi}$ corresponde à densidade de energia.

3.1.1. Propagação de Ondas Monocromáticas num meio anisotrópico

Ondas planas de frequência angular ω se propagando com velocidade de fase $v = \frac{c}{n}$ na direção do vetor de propagação, \vec{S} , são proporcionais a;

$$e^{i\omega \left(\frac{n}{c} (\vec{r} \cdot \vec{S}) - t \right)}$$

Utilizando [3.1] e as equações de Maxwell obtém-se um conjunto de equações lineares homogêneas que serão satisfeitas por valores não nulos somente se o determinante associado for nulo. Isso implica que uma certa relação deve ser satisfeita pelo índice de refração (que é expresso por $n = \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}}$), pelo vetor de propagação, \vec{S} e pelas constantes dielétricas principais:

$$E_k = \frac{n^2 S_k (\vec{E} \cdot \vec{S})}{n^2 - \mu \epsilon_k} \quad [3.5]$$

A partir da relação [3.5] obtém-se:

$$\frac{1}{n^2} = \frac{S_x^2}{n^2 - \mu \epsilon_x} + \frac{S_y^2}{n^2 - \mu \epsilon_y} + \frac{S_z^2}{n^2 - \mu \epsilon_z} \quad [3.6]$$

Reescrevendo essa expressão em termos das velocidades de propagação principais, $v_i = \frac{c}{\sqrt{\mu \epsilon_i}}$, onde $i = x, y$ e z e da velocidade de fase $v_p = \frac{c}{n}$ obtém-se a chamada equação de Fresnel:

$$\frac{S_x^2}{v_p^2 - v_x^2} + \frac{S_y^2}{v_p^2 - v_y^2} + \frac{S_z^2}{v_p^2 - v_z^2} = 0 \quad [3.7]$$

Na equação [3.7] só os valores positivos em v_p são considerados; o sinal negativo representa o sentido oposto de propagação. Para cada valor de v_p obtém-se relações entre as componentes do campo elétrico, e as relações envolvendo o vetor \vec{D} são obtidas a partir das equações [3.1]. Sendo as relações entre \vec{D} e \vec{E} reais, esses campos devem ser linearmente polarizados, o que equivale dizer que, num meio anisotrópico é permitido duas ondas planas monocromáticas com duas polarizações lineares diferentes e com duas diferentes velocidades de propagação. Esse fenômeno é conhecido como dupla refração.

3.1.2. Indicatriz Uniaxial

Num meio opticamente isotrópico uma onda de luz com uma dada frequência se propaga em todas as direções com a mesma velocidade. Usando a equação de Fresnel [Eq. 3.7] num cristal opticamente uniaxial, com eixo óptico na direção z ($v_x = v_y$) a equação [3.7] se reduz a :

$$\left(v_p^2 - v_o^2 \right) \left[\left(v_p^2 - v_e^2 \right) \sin^2 \theta \right] + \left[\left(v_p^2 - v_o^2 \right) \cos^2 \theta \right] = 0 , \quad [3.8]$$

onde v_o é a velocidade da onda ordinária e v_e a velocidade de propagação na direção z . As duas raízes da equação [3.8] são dadas por :

$$v_p'^2 = v_o^2 \tag{3.9}$$

$$v_p''^2 = v_o^2 \cos^2 \theta + v_e^2 \sin^2 \theta$$

As equações [3.9] indicam que um cristal uniaxial pode ser representado como um elipsóide de revolução. Portanto, existem duas ondas se propagando em um cristal uniaxial: uma denominada de onda ordinária que vibra perpendicularmente ao eixo óptico e outra denominada de onda extraordinária. A onda extraordinária vibra na seção principal (plano incluindo o eixo óptico) com uma velocidade que depende do ângulo (θ) entre a direção da onda plana e o eixo óptico. Na direção do eixo óptico, e somente nesta direção, toda onda com uma dada frequência (ou comprimento de onda) percorre o cristal como se ele fosse opticamente isotrópico. Quando a velocidade de propagação da onda ordinária é maior que a da onda extraordinária ($v_o > v_e$) o cristal é dito uniaxial positivo. Caso contrário ($v_o < v_e$) o cristal é dito uniaxial negativo². A figura 3.1 ilustra as seções principais das superfícies de velocidades de um cristal uniaxial positivo e negativo. Os índices de refração são proporcionais aos semi-eixos do elipsóide de revolução. Assim, o índice de refração associado às ondas extraordinárias são expressos por n_e e o associado às ondas ordinárias por n_o .

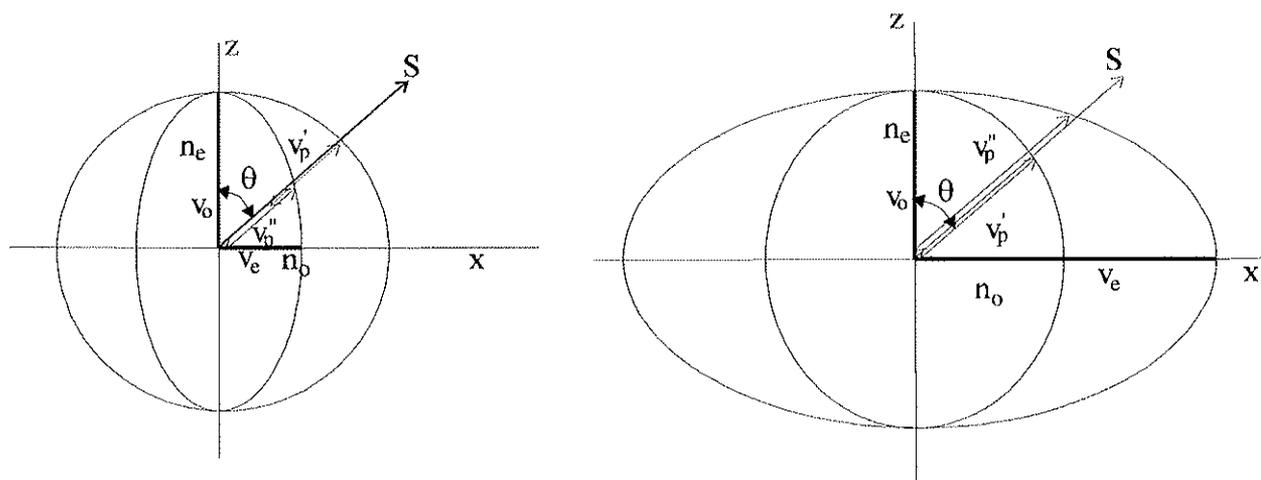


Figura 3.1. Superfície de velocidade de fase ;

n_o = índice de refração ordinário ; n_e = índice de refração extraordinário .

(a) $v_o > v_e$, Cristal uniaxial positivo ; (b) $v_o < v_e$, Cristal uniaxial negativo

3.1.3. Indicatriz Biaxial

Os cristais biaxiais^{1,2} caracterizam-se por possuírem três índices de refração diferentes. As relações entre esses índices vêm-se melhor numa indicatriz biaxial que é um elipsóide de revolução com três eixos e com três planos de simetria. É construído de tal forma que os três índices de refração principais de um cristal são iguais a seus três semi-eixos, perpendiculares entre si. A figura 3.2 ilustra as indicatrizes biaxiais². Existem dois planos de simetria, que interceptam a indicatriz biaxial, formando seções circulares. Os eixos ópticos primários são perpendiculares às seções circulares da indicatriz. Denomina-se plano óptico o plano xz, que contém os dois eixos ópticos separados por um ângulo de 2β . O ângulo β existente entre o eixo z e o eixo óptico pode ser escrito em função da velocidade de propagação das ondas no cristal biaxial:

$$\text{tag } \beta = \pm \sqrt{\frac{v_x^2 - v_y^2}{v_y^2 - v_z^2}}, \text{ e} \quad [3.10]$$

a velocidade de fase de uma onda propagando-se ao longo da direção definida por \vec{S} é dada por:

$$v_p^2 = \frac{1}{2} \left[v_x^2 + v_z^2 + (v_x^2 - v_z^2) \cdot \cos(\theta_1 \pm \theta_2) \right], \quad [3.11]$$

onde θ_1 e θ_2 são os ângulos formados entre \vec{S} (vetor de propagação) e os eixos ópticos. No caso específico de um cristal uniaxial $\theta_1 = \theta_2$. A figura 3.2 ilustra as seções principais (planos $x = 0$, $y = 0$ e $z = 0$) da superfície de velocidades de um cristal biaxial. Na figura 3.2a há uma circunferência externa e uma elipse interna. Na figura 3.2b há quatro pontos de interseção entre um círculo e uma elipse e na figura 3.2c há um círculo interno e uma elipse externa.

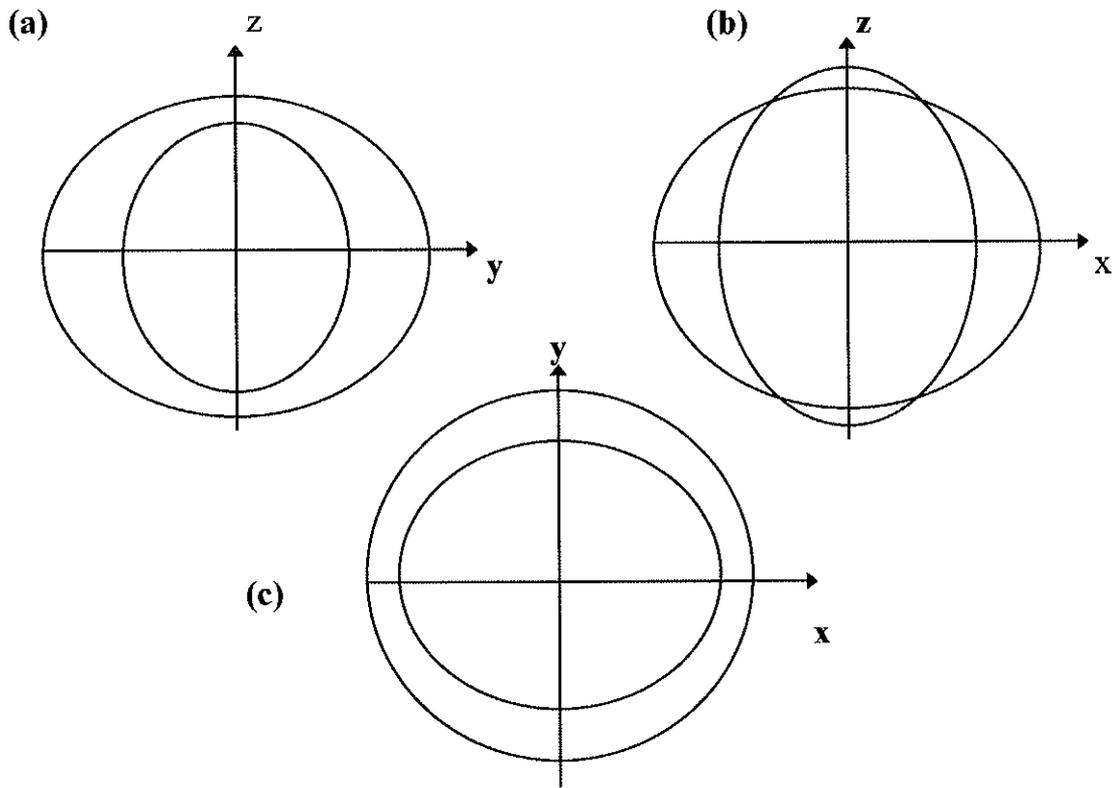


Figura 3.2 - Seções da superfície normal de um cristal biaxial.

(a) plano yz; (b) plano xz; (c) plano xy

3.1.4. Birrefringência

A birrefringência^{1,2,3,4}, ou dupla refração, é a diferença entre os índices de refração de um cristal. Esse efeito é percebido quando se incide uma onda plana não polarizada sobre um cristal anisotrópico. Na emergência dessas ondas, observa-se a existência de dois feixes refratados dos quais um obedece a lei de Snell e o outro não. O que obedece é chamado de raio ordinário e o que não obedece de raio extraordinário. A diferença de percurso óptico entre as ondas é dada por:

$$\Delta = n_2 d - n_1 d = d \Delta n \quad [3.12]$$

onde n_1 e n_2 são os índices de refração dos feixes refratados e d a espessura de material percorrida pelo raio extraordinário. Exprimindo a diferença de percurso em função do comprimento de onda, pode-se escrever a diferença de fase como:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} d \Delta n \quad , \quad [3.13]$$

onde $\Delta n = n_2 - n_1$ é a birrefringência do meio.

Em cristais uniaxiais, em que a direção de propagação da onda incidente não coincide com o eixo óptico, os raios ordinário e extraordinário são linearmente polarizados com polarizações em planos ortogonais. Se houver coincidência da onda incidente (direção de propagação) com o eixo óptico de um cristal uniaxial não haverá dupla refração. Nos cristais biaxiais, não há dupla refração se a direção de propagação for paralela a um dos eixos ópticos.

Os cristais líquidos são materiais que apresentam essa propriedade óptica. Na fase isotrópica, conforme visto no Capítulo II, a birrefringência desses materiais é nula. Porém é possível induzir esse efeito na fase isotrópica de um cristal líquido a partir de um gradiente de velocidades, conforme já descrito no Capítulo II.

3.2. Tensões

Chama-se de fluido⁵ toda substância que não é capaz de suportar tensão de cisalhamento quando está em equilíbrio. Os líquidos e os gases enquadram-se nesta definição. Chama-se de tensão às forças internas que agem através de qualquer superfície no interior de um dado material. Então, quando os efeitos viscosos são significativos, a tensão adquire seu caráter tensorial⁶. Para uma melhor compreensão será utilizada a figura 3.3.

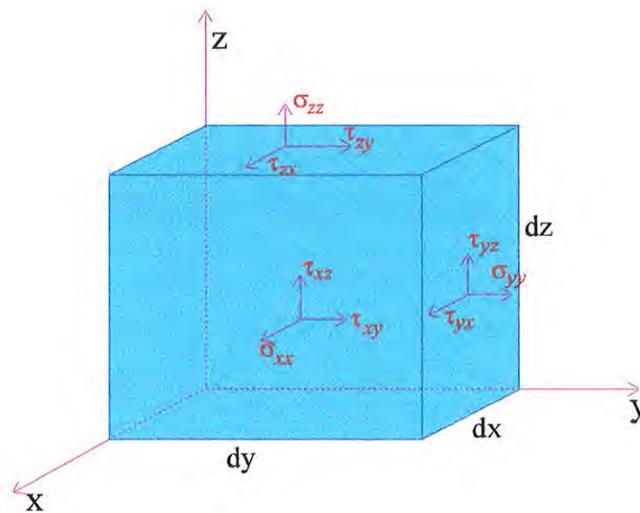


Figura 3.3 - Tensões num volume infinitesimal; σ_{ij} = tensões normais ; τ_{ij} = tensões tangenciais ou de cisalhamento; $i, j = x, y, z$.

As nove componentes escalares de um tensor são usualmente indicadas por uma matriz, ou seja:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix}$$

Assim, sempre que for possível desprezar os efeitos da viscosidade, haverá a nítida vantagem de tratamento com uma simples distribuição de pressão escalar no lugar de um campo tensorial. Na notação acima o primeiro índice indica a direção da normal ao plano associado com a tensão e o segundo índice indica a direção da tensão em si. σ_{ij} representam as tensões normais e τ_{ij} as tensões de cisalhamento.

Os cristais líquidos apresentam um regime de fluxo bastante complexo pois há o acoplamento do fluxo com a ordem orientacional típica desses materiais. Quando se aplica uma tensão de cisalhamento (“shear”) numa amostra de cristal líquido produz-se um gradiente de velocidades no interior da mesma que é perpendicular às placas que limitam a amostra. O perfil desse gradiente dependerá do tipo da geometria utilizada. A figura 3.4a ilustra um gradiente de velocidades com perfil linear que é típico da geometria

“*shear flow*” onde uma placa se move paralelamente em relação à outra. A figura 3.4b apresenta o perfil parabólico típico da geometria “*poiseuille flow*” em que o fluido escoou com uma velocidade, \vec{v} , entre duas placas(ou paredes) paralelas e estáticas. Em ambas as geometrias se obtém uma indução de birrefringência a partir dos gradientes de velocidades.

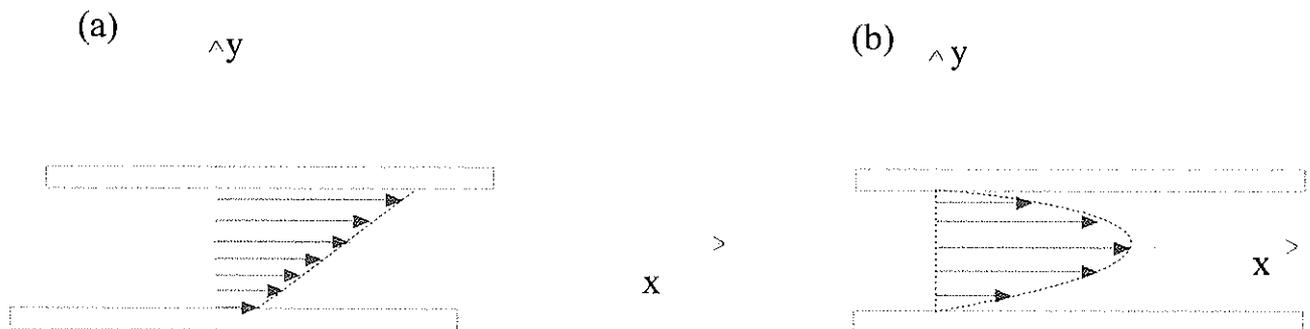


Figura 3.4 - (a) “*Shear Flow*” ; gradiente de velocidades com perfil linear
 (b) “*Poiseuille Flow*” ; gradiente de velocidades com perfil parabólico

3.3. Viscosidade

Para definir a viscosidade⁷ consideremos duas placas paralelas de área A separadas por uma pequena distância y , como ilustra a figura 3.4a. Imaginemos o sistema em repouso mas no instante $t = 0$ a placa de cima se move segundo a direção x com velocidade constante, \vec{v}_x . Ao longo do tempo o fluido adquire *momentum* e, finalmente, atinge o estado estacionário. Quando o estado estacionário é atingido, uma força constante \vec{F} é requerida para manter o movimento da placa superior. Essa força deve ser expressa como:

$$\frac{F}{A} = \mu \frac{dv_x}{dy} , \quad [3.14]$$

ou seja, a força por unidade de área é proporcional à diminuição da velocidade em y ; a constante de proporcionalidade, μ , é chamada viscosidade do fluido. A viscosidade é, portanto, uma propriedade do fluido⁸ que caracteriza a resistência que as moléculas do mesmo oferecem ao seu movimento relativo.

A tensão de cisalhamento exercida, na direção x (com y constante) na região de maior y é dada por τ_{yx} (ver figura 3.3) e a componente do vetor velocidade do fluido na direção x é dada por v_x . Então, em termos dessas variáveis escrevemos a equação 3.14 como:

$$\tau_{yx} = -\mu \frac{dv_x}{dy} \quad [3.15]$$

Essa equação expressa a lei de Newton da viscosidade e, fluidos que se comportam dessa forma são denominados fluidos newtonianos^{8,9}; os que não obedecem são não newtonianos. Dentro dos fluidos newtonianos podemos colocar os líquidos puros, soluções de solutos menores que macromoléculas e algumas soluções poliméricas. Nos não newtonianos podemos colocar fluidos como tintas, creme dental, ceras, etc. O estudo das deformações e fluxos de substâncias sob variadas condições de forças aplicadas é feito com o auxílio de reogramas. Um reograma que apresenta uma linearidade entre τ e $\dot{\gamma}$, onde $\dot{\gamma} = \frac{\partial v_x}{\partial y}$, indica que o fluido em questão é newtoniano. Quando não há linearidade entre τ e $\dot{\gamma}$ o fluido é dito não newtoniano. O cristal líquido utilizado neste trabalho (ver seção 3.11) é considerado um fluido newtoniano e as razões que levam à essa conclusão serão discutidas no próximo capítulo.

3.4. Lei de Poiseuille

A fim de obtermos a expressão que ilustra a lei de Poiseuille⁹ vamos considerar um escoamento estacionário de um fluido através de um tubo, disposto na horizontal, de secção transversal circular de raio a e comprimento l ¹⁰. Consideremos também que o escoamento seja laminar. Assim, as camadas de fluido são cilíndricas e a velocidade em todos os pontos é paralela ao eixo maior do tubo (eixo z). Como o fluxo é estacionário, a força de atrito viscoso deverá ser contrabalançada pela diferença de pressão entre as duas extremidades do tubo. Usando a componente z da equação do movimento e considerando que $v_z = v_z(r)$, $v_\theta = v_r = 0$ e $p = p(r, \theta, z)$ obtém-se a componente da velocidade na direção z (eixo do cilindro) expressa por:

$$v_z = \frac{\Delta p}{4 \mu l} (a^2 - r^2) \quad [3.16]$$

Utilizando [3.16] na expressão do fluxo total de fluido através do tubo:

$$\phi = \iint \rho v_z dS, \text{ onde } dS = r dr d\theta \quad [3.17]$$

obtém-se :

$$\frac{\phi}{\rho} = \frac{\pi \Delta p a^4}{8 \mu l} \quad [3.18]$$

onde:

ϕ = fluxo total de fluido através do tubo

a = raio do tubo

l = comprimento do tubo

Δp = diferencial de pressão no tubo

μ = viscosidade do fluido

ρ = densidade do fluido

A expressão [3.18] é conhecida como **lei de Poiseuille**.

A lei de Poiseuille é aplicada no viscosímetro de Ostwald que será descrito na próxima seção(seção 3.5).

3.5. Determinação da viscosidade utilizando um viscosímetro de Ostwald

O viscosímetro de Ostwald¹¹ consta de um tubo capilar AB com um bulbo na parte superior e outro na inferior(ver figura 3.5). O diâmetro do tubo capilar é de 0,5mm e seu comprimento de 63mm. Coloca-se o líquido pelo tubo de maior diâmetro e aspirando faz-se com que o líquido passe acima do traço C, e mede-se o tempo t que o volume V de líquido contido no bulbo leva para passar entre os traços C e C'. Deve-se tomar o cuidado de aspirar a amostra de forma lenta e contínua para evitar a formação de bolha no interior do viscosímetro. A distância entre os ponto C e C' é de 40mm e o volume mínimo de amostra é de 7ml. Com um volume inferior a 7ml de amostra não se obtém boas medidas de tempo de escoamento. O viscosímetro utilizado neste experimento foi confeccionado no Instituto de Física da USP e sua calibração foi feita com o uso de um óleo padrão (OP-3) fornecido pelo Departamento de Química do IPT. Os desvios introduzidos pelo viscosímetro na medida da viscosidade são corrigidos usando o fator de correção $\gamma' = 8,75 \times 10^{-3} T + 8,74 \times 10^{-1}$, onde T é a temperatura e γ' a viscosidade corrigida. A viscosidade do óleo padrão a $T = 25^\circ\text{C}$ estipulada pelo IPT é de $3,075 \times 10^{-2}$ poise e o valor obtido com o viscosímetro de Ostwald, já corrigido, na mesma temperatura foi de $3,060 \times 10^{-2}$ poise dando um erro de aproximadamente 0,5 % na viscosidade do óleo OP-3 a 25°C . Nas medidas de viscosidade do cristal líquido liotrópico na fase isotrópica foram admitidos os mesmos desvios(0,5%) obtidos com o óleo padrão do IPT nas respectivas temperaturas. Quanto aos algarismos significativos no valor da viscosidade do cristal líquido atribuiu-se os do óleo padrão OP-3.

O sistema de aquecimento e refrigeração da amostra se faz com um banho d'água. A temperatura desse banho é alterada a partir da circulação de água termostatzada no interior de uma serpentina que fica em torno do viscosímetro. A fim de garantir a estabilidade térmica no interior da amostra espera-se em torno de 15 minutos, após o banho ter atingido a temperatura desejada, para então medir o tempo de escoamento na respectiva temperatura. Dessa forma, se obtém variações de no máximo $0,2^\circ\text{C}$ nos

valores das temperaturas desejadas. A monitoração das temperaturas se faz com termômetros digitais com precisão de 0,1°C e sensores térmicos PT-100 . A fixação do viscosímetro se dá pela parte superior do mesmo e, todo o sistema é isolado termicamente. Os tempos de escoamento dos líquidos (cristal líquido e água) são medidos com cronômetro digital (Citizen) com precisão de 10⁻² s.

Sendo o viscosímetro de Ostwald um instrumento onde o escoamento do líquido é devido exclusivamente a ação da gravidade, podemos utilizar a lei de Pouseuille [Eq. 3.18] a fim de obter a viscosidade do cristal líquido liotrópico utilizado na investigação. Sendo o fluxo ou vazão de um dado líquido expresso por:

$$\phi = \frac{V}{t}, \quad [3.19]$$

onde V é o volume de fluido e t o tempo de escoamento desse volume V através de uma área de seção reta, obtém-se a expressão que permite determinar o valor absoluto da viscosidade inserindo a eq.[3.19] na [3.18] (lei de Poiseuille),

$$\mu = \frac{\pi \Delta p t a^4 \rho}{8 V l} \quad [3.20]$$

A determinação do valor absoluto de μ é de execução muito trabalhosa. Prefere-se realizar uma medida relativa da viscosidade medindo-se os tempos de escoamento, através de um mesmo tubo capilar, do líquido problema (cristal líquido) e de um líquido cuja viscosidade é conhecida(geralmente água). O escoamento é realizado com um mesmo volume para ambos os líquidos. Assim, aplicando-se a expressão [3.20] para os dois líquidos , obtém-se:

$$\frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{\rho_2}{\rho_1} \frac{t_2}{t_1}, \text{ onde} \quad [3.21]$$

μ_2 = viscosidade do líquido problema; cristal líquido liotrópico na fase isotrópica

μ_1 = viscosidade do líquido de referência ; água

ρ_2 = densidade do líquido problema; cristal líquido liotrópico na fase isotrópica

ρ_1 = densidade do líquido de referência ; água

t_2 = tempo de escoamento de um volume V de cristal líquido.

t_1 = tempo de escoamento de líquido de referência; água.

Sabendo os valores das densidade de ambos os líquidos, ρ_1 e ρ_2 , e a viscosidade de um deles, determina-se a viscosidade do cristal líquido. Para isso, medem-se os tempos de escoamento de um mesmo volume de ambos os líquidos num tubo capilar. A densidade do cristal líquido foi determinada com um picnômetro usando a água como líquido de referência. Esta técnica está descrita na seção 3.7.

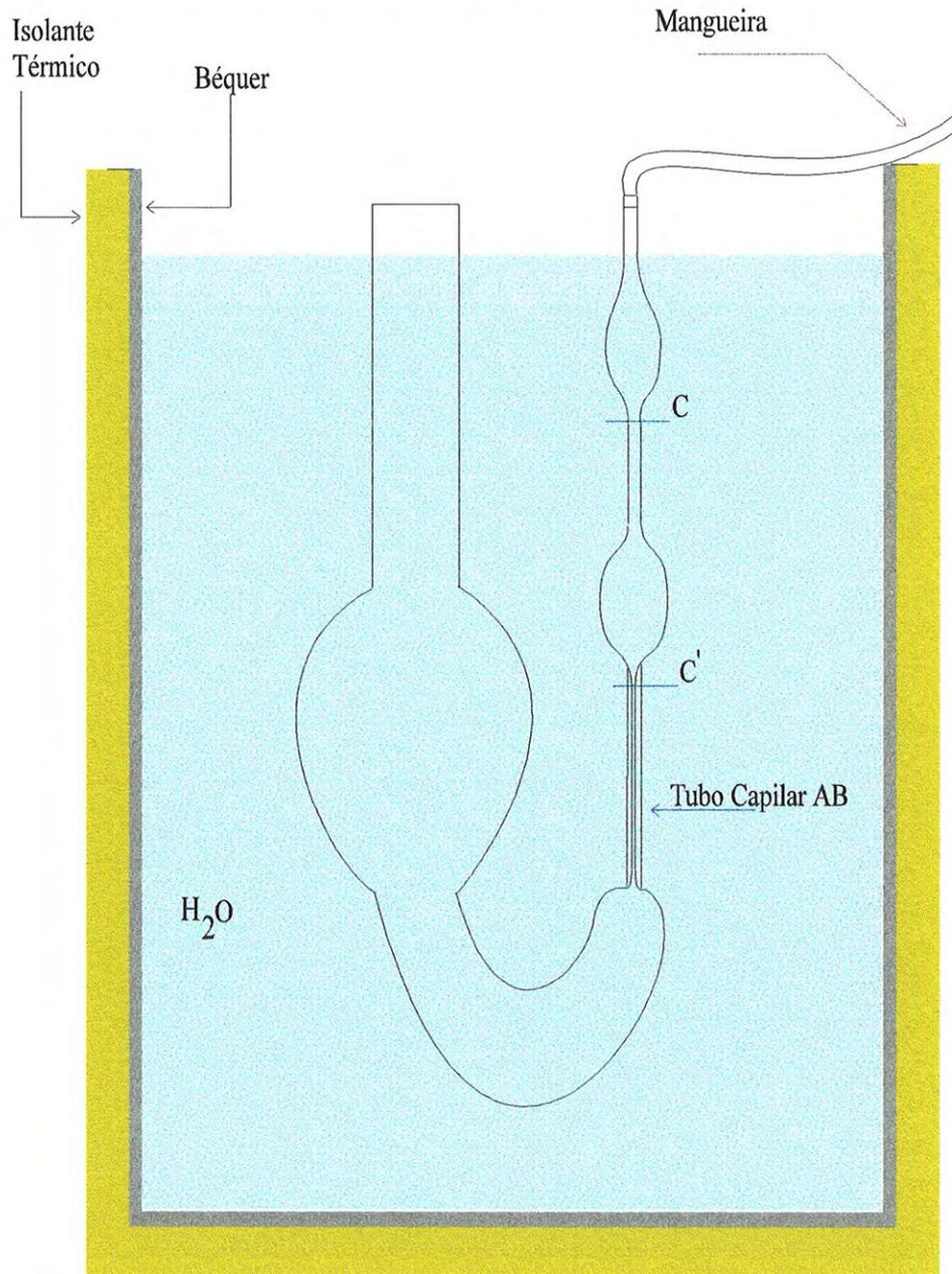


Figura 3.5 - Desenho esquemático do viscosímetro de Ostwald utilizado para medir a viscosidade do cristal líquido liotrópico na fase isotrópica.

3.6. Determinação da viscosidade utilizando um Reômetro (“cone-plate”)

Os cristais líquidos são fluidos cuja viscosidade assume valores entre 1poise a 1000 poise¹². A determinação da viscosidade de fluidos e, em especial, de cristais líquidos liotrópicos pode se dar com o uso de um reômetro¹³. O reômetro utilizado para determinar a viscosidade da mistura KL/DeOH/Água na fase isotrópica foi um Brookfield DV-II- modelo LV tipo cone-placa -“spindle”: CP-51- digital com controle de temperatura automatizado. Esse reômetro consiste de uma peça metálica com formato cônico cujo ápice(para baixo) é apoiado sobre uma superfície plana(ver figura 3.6) e a parte superior do cone é acoplada a um eixo vertical que roda com uma dada velocidade angular, ω . O espaço existente entre o cone e a placa é preenchido com um pequeno volume de amostra(aproximadamente 1 microlitro). A placa plana fica horizontalmente fixa e o cone gira sobre a mesma com uma velocidade de rotação associada à velocidade de rotação do eixo que o sustenta. O fuso(“spindle”) é controlado por um motor síncrono através de uma mola calibrada. A deflexão da mola é indicada por um ponteiro e dial(ou display digital). Utilizando várias velocidades de transmissão correlacionando as molas pode-se medir a viscosidade num grande intervalo de valores. O reômetro é ligado a um microcomputador e, o controle da velocidade de rotação do cone é feito através de um ‘software’ específico. Esse sistema(cone-placa) fica no interior de uma câmara fechada na qual circula água termostaticada cuja temperatura possui uma precisão 0,1°C . O erro nas medidas da viscosidade é de aproximadamente 1cp. O “shear rate” é definido como^{13,14} :

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{\text{tag } \theta} \omega = M \omega , \quad [3.22]$$

onde $\omega = \frac{2 \pi n}{60}$ é a velocidade angular em rad/s , $n =$ frequência do rotor em min^{-1} ,

$\theta =$ ângulo do cone em radianos e $M = \frac{1}{\text{tag } \theta}$ é o fator “shear rate” , ou seja, uma

constante particular do sistema cone-placa. Para $\theta \ll 1$ (geralmente $\theta \approx 0,0174$ rad),

$M \approx \frac{1}{\theta}$. Os ângulos θ são escolhidos de tal forma que para qualquer ponto da superfície

do cone a razão da velocidade angular e a distância à placa é uma constante, isto é, o “shear rate”, $\dot{\gamma}$, é constante da extremidade do cone ao raio R_c (raio do cone).

O “shear stress”, τ , é definido como¹⁴ :

$$\tau = \left(\frac{3}{2\pi R_C^3} \right) M_D = A M_D, \text{ onde :} \quad [3.23]$$

M_D = torque a ser medido (N/m)

R_C = raio externo do cone (m)

A = fator “shear stress”, isto é, uma constante particular do sistema cone-placa

τ = “shear stress” no cone (Pa)

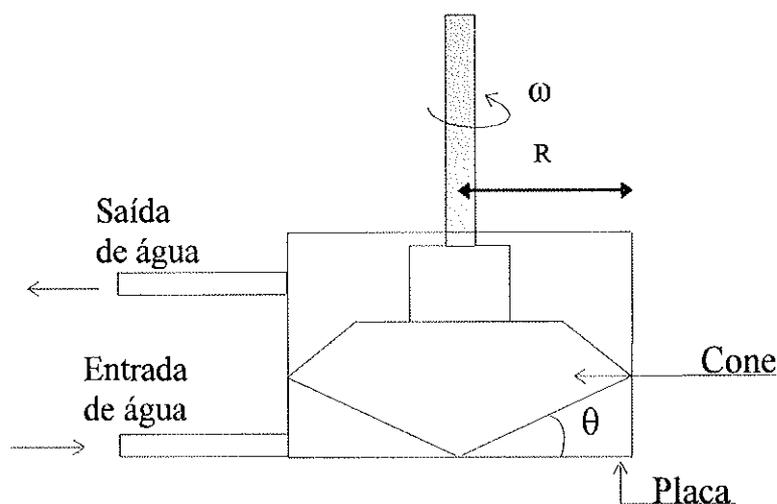


Figura 3.6 - Desenho esquemático do fuso (“spindle”) cone-placa no interior da câmara de aquecimento e refrigeração do reômetro utilizado nas medidas de viscosidade $\theta = 1,5^\circ$; “spindle” : CP-51.

A viscosidade em função das grandezas definidas nas expressões [3.22] e [3.23] é escrita como:

$$\mu = \frac{M_D}{\omega} \frac{A}{M} \quad [3.24]$$

expressa em Pa.s ou simplesmente :

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad [3.25]$$

A partir das medidas de “shear stress” *versus* “shear rate” podemos determinar a viscosidade de um fluido Newtoniano com o uso da expressão [3.25]¹⁴. A unidade de viscosidade dinâmica é pascal.segundo(Pa.s) ou poise.

3.7. Determinação da densidade utilizando um picnômetro

A densidade de uma dada substância é definida como a razão entre sua massa e o volume ocupado:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad [3.26]$$

Sabe-se que uma medida consiste em comparar uma grandeza com um padrão para essa grandeza. Na determinação de densidades é mais conveniente a comparação com a densidade de um líquido conhecido. Usualmente utiliza-se a água destilada pois dessa forma, a densidade da substância problema (crystal líquido)¹⁵ em relação à de um líquido padrão(água) é determinada por:

$$\rho = \frac{m}{M_p} \rho_p, \quad [3.27]$$

onde m e M_p são, respectivamente, as massas do líquido problema(crystal líquido) e do líquido padrão(água) que ocupam o mesmo volume, ρ e ρ_p são a densidade do crystal líquido(líquido problema) e da água (líquido padrão), respectivamente.

A realização dessas medidas envolve o uso de um frasco de volume fixo chamado picnômetro, de uma balança analítica e de um banho térmico. O procedimento para determinar a densidade de uma amostra de cristal líquido liotrópico na fase isotrópica requer paciência e deve seguir os seguintes passos: determina-se o volume do picnômetro em função da temperatura; mede-se, na balança analítica, a massa de amostra que extravassa o recipiente(devido à dilatação) mergulhando o picnômetro, contendo cristal líquido, num banho d'água na temperatura desejada; repete-se esse procedimento variando a temperatura do banho obtendo-se assim as massas do líquido problema(cristal líquido) em função da temperatura. Faz-se o mesmo utilizando água destilada no lugar do cristal líquido e assim tem-se a massa do líquido padrão em função da temperatura. Como a densidade da água em função da temperatura é conhecida¹⁶, a determinação da densidade do cristal líquido em função da temperatura a partir de [3.27] torna-se trivial.

3.8 Arranjo Experimental para Medidas de Transmitância

Para estudar a birrefringência induzida por fluxo, coloca-se a amostra numa cubeta de quartzo (Hellma) com dimensões típicas : $x = 12,6\text{mm}$, $y = 12,2\text{mm}$ e $z = 40\text{mm}$. Cubetas de vidro não são adequadas para esse tipo de medida pois algumas apresentam birrefringência cujo valor é desconhecido. As cubetas de quartzo possuem birrefringência de valor conhecido.

Para impedir as mudanças na composição da amostra em consequência da evaporação, foi confeccionada uma tampa de acrílico que possibilita uma boa vedação. Após fechar a cubeta com essa tampa, sela-se a mesma com parafilme deixando a amostra totalmente vedada em relação ao meio externo - a amostra fica em contato com o ar que há no interior da cubeta, pois a mesma é preenchida $\sim 3/4$ de seu volume interno total. Uma placa fina de aço com dimensões : $a = 8\text{mm}$, $b = 8\text{mm}$ e $c = 1\text{mm}$, onde $a // x$, $b // z$ e $c // y$, é colocada no interior da amostra a fim de produzir os gradientes de velocidades. A ação de um campo magnético externo mantém a placa de aço numa altura

fixa de 2mm. A altura na qual é posicionada a placa de aço está relacionada exclusivamente à amplitude do sinal que caracteriza a birrefringência da amostra. Essa altura variou de 1mm a 5mm, sendo, porém, mais utilizada a altura de 2mm a partir da base da cubeta.

O campo magnético que sustenta a placa de aço na posição desejada provém de um ímã permanente (NdFe) disposto a 5mm de distância em relação a parede da cubeta (plano xz -figura 3.7). A intensidade do campo magnético, na respectiva posição, é de aproximadamente 240G. Quando esse campo magnético é retirado, a placa cai por ação exclusiva da gravidade produzindo assim os desejados gradientes de velocidade no interior da amostra. O tempo de relaxação na retirada do campo magnético é de $0,8 \times 10^{-3}$ s. O movimento de queda da placa se dá com sua superfície (plano ab) em contato constante com a parede da cubeta(plano xz).

O sistema de aquecimento e refrigeração da amostra consiste de uma serpentina de cobre (espira com diâmetro $\phi = 8\text{cm}$) no interior de um recipiente de vidro(béquer) contendo um volume de aproximadamente 1,3 litros de água. No interior da serpentina circula a água termostalizada com precisão de $0,1^\circ\text{C}$. A cubeta contendo a amostra fica submersa na água e sua tampa na interface da água do béquer com o ar . Deve-se evitar o contato da tampa com a água a fim de impedir a alteração na composição da amostra com a possível introdução de água através da tampa. A fixação da cubeta é feita pela parte superior da mesma (com um suporte construído para esse fim) deixando-a geometricamente no centro do béquer que contém a água do banho e circundada pela serpentina. Uma das espiras da serpentina possui um pequeno desvio permitindo assim a passagem do feixe de luz através da mesma. Todo esse sistema é isolado termicamente para evitar gradientes de temperatura no interior da amostra. Um sensor térmico (PT-100), com precisão de $0,1^\circ\text{C}$, é colocado junto a uma das paredes da cubeta na altura correspondente àquela na qual a amostra é iluminada pelo laser(ver figura 3.7). Para superar o problema da instabilidade térmica na amostra, deixa-se passar quinze minutos após ter sido atingida a estabilidade térmica do banho d'água antes de se realizar uma tomada de dados.

O sistema que contém a amostra fica disposto entre dois polarizadores lineares capazes de rodar 360° , individualmente e independentemente , em torno do eixo normal à

superfície dos polarizadores, com precisão de $0,5^\circ$. O analisador fica cruzado em relação ao polarizador e este último posicionado a 45° segundo a direção x . Um feixe de luz laser (He-Ne, $\lambda = 6328 \text{ \AA}$) com uma seção circular $\sim 0,2\text{cm}$ é direcionado ao longo do eixo x , tangenciando a superfície da placa de aço. A luz emergente da amostra, após passar pelo analisador é detectada por um fotodiodo ligado a um microcomputador. O “software” de aquisição de dados (confeccionado para essa investigação) permite realizar 2000 medidas num intervalo de 2,5s. O intervalo de tempo entre duas aquisições é de 1,27ms e o tempo de resposta do fotodiodo é menor que 1ms. A aquisição de dados é feita de forma sincronizada com o corte do campo magnético que mantém a placa de aço na altura desejada. Durante as aquisições de dados o local é isolado das radiações visíveis cujos comprimentos de onda difiram daquele utilizado nos experimentos. Todo o arranjo experimental é montado sobre uma mesa isolada de vibrações externas. A figura 3.7a ilustra o arranjo experimental utilizado nos estudos da birrefringência induzida por fluxo. A figura 3.7b ilustra a atuação do campo magnético \vec{H} sobre a placa de aço no interior da amostra.

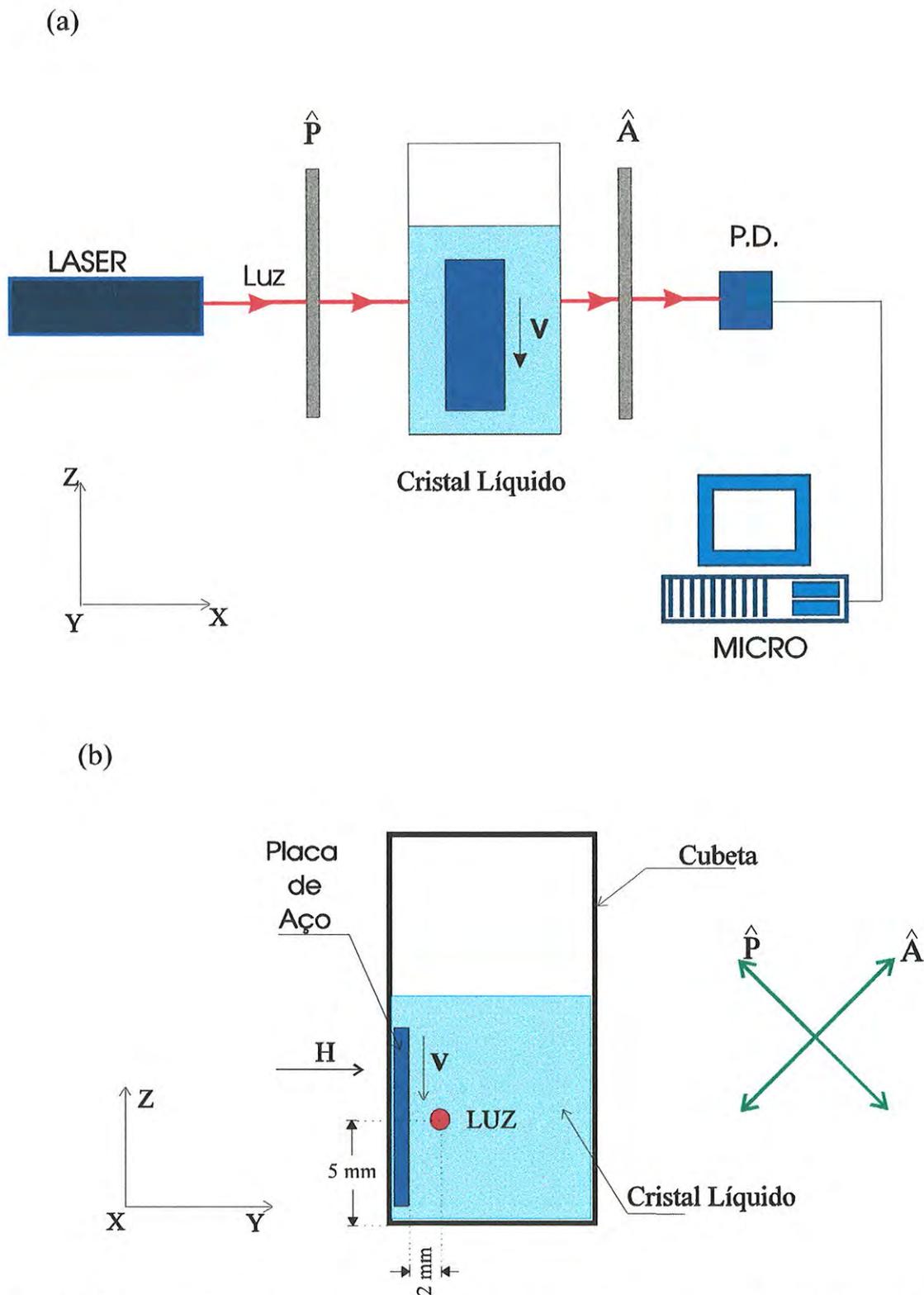


Figura 3.7 - (a) Desenho esquemático do arranjo experimental utilizado no estudo da birrefringência induzida por fluxo; PD = Fotodiodo. (b) Detalhe da cubeta com o campo magnético atuando sobre a placa de aço; \hat{P} = polarizador; \hat{A} = analisador; \mathbf{v} = vetor velocidade da placa de aço; \vec{H} = vetor campo magnético.

3.8.1 Transmitância em função da direção da polarização da luz incidente

Para se verificar a influência da direção da polarização da luz incidente na birrefringência induzida tomamos o arranjo ilustrado na figura 3.7a. A cubeta foi preenchida com uma amostra de cristal líquido liotropico na fase isotrópica com a respectiva concentração: 26,89% de KL(Laurato de Potássio), 6,39% de DeOH(Decanol) e 66,72% de água. No interior da cubeta se colocou uma placa de vidro rigidamente acoplada à uma placa de aço em sua extremidade superior(ver fig. 3.8). A placa de aço era utilizada apenas para mover a placa de vidro, no interior da amostra, utilizando um campo magnético. A placa de vidro deslocava-se de uma altura de aproximadamente 2mm em relação ao fundo da cubeta e o seu movimento de queda iniciava-se quando se cortava o campo magnético que atuava sobre a placa de aço acoplada. A interface cristal líquido-ar ficava acima do feixe de luz(aproximadamente 10mm do centro do feixe) e abaixo da extremidade superior da placa de vidro.

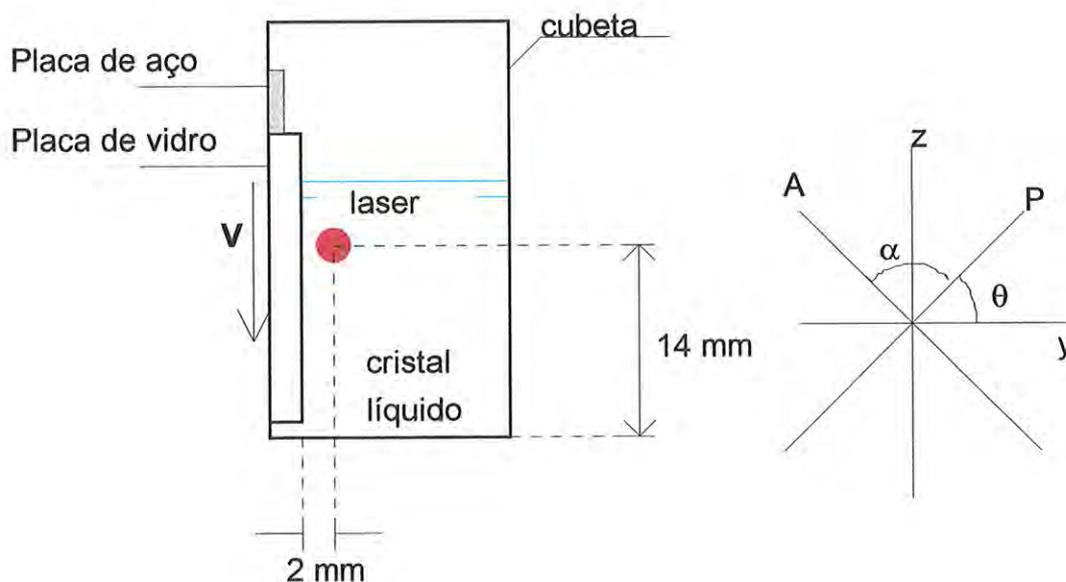


Figura 3.8 - Desenho esquemático do arranjo utilizado para determinar a transmitância em função da direção da polarização da luz incidente; Feixe de luz tangente à superfície da placa de vidro; P = polarizador ; A = analisador; v = vetor velocidade ; $\alpha = \pi/2$.

Os polarizadores ficavam sempre cruzados ($\alpha = \pi/2$ - Fig. 3.8) e o controle da direção da polarização incidente se dava através do polarizador. As direções utilizadas foram : $\theta = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ e 135° em relação ao eixo horizontal(eixo y - Fig. 3.8). Os ângulos 90° e 135° indicam direções ópticamente equivalentes e as medidas nessas direções mostrarão a equivalência dessas direções no que diz respeito ao efeito em estudo - birrefringência induzida na fase isotrópica. O feixe de luz (laser HeNe) é posicionado com seu centro a 2mm da superfície da placa de vidro e a 14mm em relação à base da cubeta (Fig. 3.8) As transmitâncias foram obtidas com duas geometrias: (1)com feixe de luz tangenciando a superfície da placa de vidro e (2) com o feixe de luz incidindo normal à superfície da placa de vidro. As medidas de transmitância em função da polarização incidente foram realizadas à temperatura ambiente ($T \sim 25^\circ\text{C}$).

3.9. Microscopia Óptica de Luz Polarizada

A microscopia óptica de luz polarizada(MOLP) é uma técnica experimental muito utilizada no estudo dos cristais líquidos . Esta técnica consiste basicamente em observar um filme fino de amostra entre dois polarizadores formando 90° entre si. Ao iluminarmos uma amostra birrefringente observamos figuras de interferência caracterizando o que se chama de textura¹⁷. Às texturas são associados os tipos de estrutura microscópica existentes na respectiva temperatura.

As medidas das temperaturas de transição de fases foram determinadas colocando a amostra de cristal líquido num capilar de seção transversal retangular de $100\mu\text{m}$ (pode-se utilizar os de $50\mu\text{m}, 150\mu\text{m}$ ou de $200\mu\text{m}$) de espessura e $\sim 1,0$ cm de comprimento. O capilar é colocado no interior de uma câmara fechada capaz de controlar a temperatura. A refrigeração é feita por meio de um banho d'água que circula no interior da câmara através de um tubo de cobre($\phi = 3\text{mm}$) e o aquecimento se faz através de uma resistência elétrica cujo controle da tensão de entrada é automatizado. O tempo de aquecimento é controlado a partir da potência dissipada na resistência. Portanto, é possível controlar

através do “software” a temperatura (T), o incremento de temperatura (ΔT) e a potência desejados. O sensor de temperatura fica numa base metálica sobre a qual é fixado o capilar. A câmara de aquecimento fica fixa na platina giratória do microscópio polarizado e isolada de gradientes térmicos no seu interior. Na parte superior do microscópio polarizado é acoplada uma máquina fotográfica possibilitando o registro fotográfico das transições de fases com suas respectivas texturas. A figura 3.9 ilustra a câmara de aquecimento e refrigeração (“Hot Stage”) como também a geometria utilizada nas observações das transições de fases a partir das mudanças de textura apresentada pela amostra.

Uma fase isotrópica quando observada no microscópio polarizador, apresenta uma textura acizentada que usualmente é caracterizada como de extinção. Já numa fase nemática não orientada há uma mistura de regiões “escuras” com regiões “claras”. Uma amostra orientada tipo discótica (N_D) apresenta uma textura denominada homeotrópica e, uma do tipo calamítica (N_C) possui textura do tipo planar.

A diferenciação da textura de uma amostra do tipo N_D em relação à textura de uma amostra isotrópica se faz pelas bordas do capilar ao girar o mesmo de 45° em relação aos polarizadores cruzados. Na fase isotrópica tanto as bordas quanto a região central do capilar ficam escuras. Um capilar contendo uma amostra orientada do tipo N_D apresenta as bordas claras e a região central homeotrópica quando girado de 45° em relação aos polarizadores cruzados. Se o mesmo capilar é colocado paralelo ao analisador ou ao polarizador tanto as bordas quanto a região central do capilar ficam escuras.

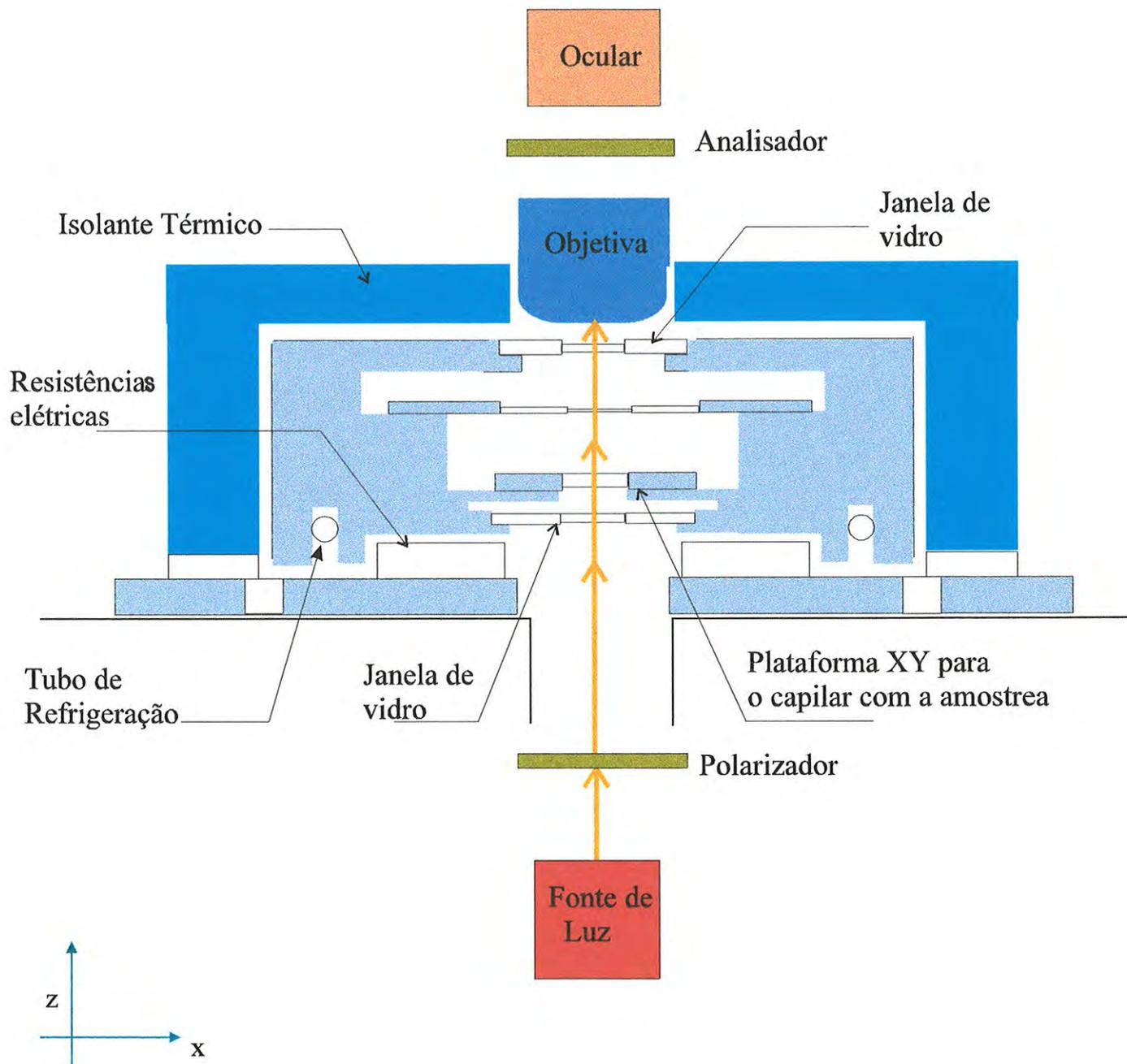


Figura 3.9 - Corte(plano xz) da câmara de aquecimento e refrigeração utilizada para determinar as temperaturas de transição de fases por meio da Microscopia Óptica de Luz Polarizada.

3.10. Preparação das Amostras

As amostras utilizadas neste estudo são misturas homogêneas de Laurato de Potássio, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{K}$, Decanol, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$, e Água, H_2O , destilada. O laurato de potássio é sintetizado no laboratório de química do Instituto de Física da USP, a água destilada possui a mesma origem e, o decanol é obtido dos laboratórios Merck. A mistura das substâncias é feita em tubos de ensaio(pyrex) previamente limpos. O processo de limpeza dos tubos de ensaio consiste numa lavagem inicial com água e sabão, alguns enxagües com solução sulfocrômica diluída e posteriormente outra lavagem com água destilada (aproximadamente dez enxagües). Após esse processo de lavagem, os tubos de ensaio são levados à estufa para secagem ficando, assim, prontos para o devido uso. Uma característica importante desses tubos é a existência de uma rosca em sua extremidade permitindo assim uma boa vedação ao serem fechados.

As massas de cada componente da mistura são pesadas numa balança analítica com uma precisão de 0,05%. A inserção de cada componente no interior do tubo de ensaio obedece a seguinte ordem: primeiro os sólidos(Laurato de Potássio) e depois os líquidos(Decanol e Água, respectivamente). Esta ordem de colocação das massas permite que o experimentador misture mais facilmente o surfactante como também busca impedir a rápida evaporação dos líquidos(água e decanol). Para realizar essa pesagem é necessário o uso de uma espátula - para colocar o laurato - duas pipetas(micropipetas ou microseringas) e todo o material necessário para a limpeza desses instrumentos, pois estes devem estar bem limpos a fim de impedir a contaminação das amostras.

A mistura dos componentes constituintes é feita primeiramente de forma manual onde o experimentador gira o tubo de ensaio (selado com parafilme) em torno de seu eixo maior buscando a homogeneização da mistura. Esse processo exige paciência, pois além de ser um pouco lento deve-se tomar o cuidado de impedir o contato da amostra com a parte interna da tampa utilizada na vedação do tubo de ensaio. Após esse primeiro processo de mistura, o tubo de ensaio é colocado repetidas vezes num agitador mecânico e posteriormente numa centrífuga, alternadamente, até a inteira homogeneização da mesofase. Durante o processo de agitação e centrifugação há a formação de espuma no interior da amostra. O melhor método para se retirar toda a

espuma formada na mistura é manter a amostra em repouso por aproximadamente 12 horas. O processo de confecção de uma amostra homogênea leva aproximadamente de dois a três dias. O cristal líquido assim obtido é colocado entre polarizadores cruzados para uma rápida verificação da existência ou não do efeito em estudo - a birrefringência induzida. Caso não exista o efeito desejado, altera-se a concentração dos componentes da mistura de forma a obtê-lo. Obtido o efeito, determina-se as temperaturas de transição com o uso de um microscópio óptico com luz polarizada.

3.11. Amostras Estudadas

As amostras utilizadas neste trabalho foram confeccionadas de acordo com o método descrito na secção 3.10. A tabela 1 ilustra algumas concentrações típicas das misturas com suas respectivas temperaturas de transição. Todas as amostras da tabela 1 apresentam o efeito da birrefringência induzida na região isotrópica e a sensibilidade das mesmas, isto é, a existência do efeito com um leve toque no tubo de ensaio, está vinculada à razão entre as concentrações molares de laurato de potássio(KL) e decanol(DeOH). As temperaturas de transição foram determinadas com o uso de um microscópio com luz polarizada, utilizando os procedimentos usuais que essa técnica requer. As fases representadas por I correspondem às fases isotrópicas e as representadas por L1 e L2 correspondem às fases lamelares em baixas e altas temperaturas, respectivamente. Neste trabalho, por simplicidade, utilizaremos L para representar uma fase lamelar. Na primeira coluna(da esquerda para a direita) da tabela 1 está o número da amostra expresso pela letra A. Na segunda, terceira e quarta colunas estão, respectivamente, as concentrações em peso de KL, DeOH e água. Na quinta coluna está a razão entre as concentrações molares de Laurato de Potássio e Decanol. Na sexta coluna descreve-se qualitativamente a sensibilidade de cada mistura e na sétima coluna estão as respectivas temperaturas de transição de fases.

A	KL (% em peso)	DeOH (% em peso)	H ₂ O (% em peso)	Razão Molar $\frac{[KL]}{[DeOH]}$	Sensibili- dade na região isotrópica	TRANSIÇÕES
1	24,23	5,29	70,48	3,04	Muito Boa	$L1 \xrightarrow{12,0^{\circ}C} I \xrightarrow{55^{\circ}C} L2$
2	24,84	5,25	69,91	3,14	Boa	$L1 \xrightarrow{10,5^{\circ}C} I \xrightarrow{55^{\circ}C} L2$
3	26,68	5,83	67,5	3,04	Boa	$L1 \xrightarrow{7,5^{\circ}C} I \xrightarrow{38,5^{\circ}C} L2$
4	26,89	6,39	66,72	2,79	Muito Boa	$L1 \xrightarrow{7,2^{\circ}C} I \xrightarrow{47,1^{\circ}C} L2$
5	32,06	7,61	60,33	2,8	Não Avaliada	$L1 \xrightarrow{8,7^{\circ}C} N_D \xrightarrow{47,1^{\circ}C} I \xrightarrow{60,0^{\circ}C} L2$

Tabela 1 - Concentrações típicas de misturas liotrópicas que apresentam o efeito da birrefringência induzida na fase isotrópica. I = Fase Isotrópica; L2= Fase lamelar em alta temperatura, L1= Fase Lamelar em baixa temperatura; N_D = Fase Nemática Discótica; KL = laurato de potássio; DeOH = decanol.

3.12. Diagramas de Fases

O diagrama de fases¹⁸ da mistura Laurato de Potássio(KL)/Decanol(DeOH) e Água foi primeiramente apresentado por Yu e Saupe¹⁹ mostrando, além das fases nemáticas discótica(N_D), calamítica (N_C) e biaxial (N_{BX}), duas fases isotrópicas: uma em alta temperatura (I2) e outra reentrante em baixa temperatura (I1). A existência de uma fase isotrópica reentrante foi descoberta^{19, 20} em cristais líquidos liotrópicos em 1980 e se deve à anisotropia de forma da micela^{21, 22}.

Na presente investigação construiu-se o diagrama de fases da mistura KL/DeOH/Água com o intuito de investigar em maior profundidade as fases isotrópicas

I1 e I2. Na construção do diagrama de fases colocou-se no eixo das ordenadas a temperatura e no das abscissas a porcentagem da concentração em massa de laurato de potássio, mantendo sempre constante a razão das concentrações molares entre laurato de potássio e decanol, $\frac{[KL]}{[DeOH]}$. As amostras foram obtidas segundo o procedimento descrito na seção 3.10 e, as temperaturas de transição foram determinadas através de microscopia óptica de luz polarizada onde à estrutura da fase associa-se uma textura. Figueiredo Neto *et al*¹⁸ determinaram também as temperaturas de transição dessa mistura liotrópica por difração de raios X.

As figuras 3.10, 3.11 e 3.12 ilustram os diagramas de fases construídos a partir da variação em massa da concentração do Laurato de Potássio mantendo constante as razões das concentrações molares entre o laurato e o decanol, $\frac{[KL]}{[DeOH]}$, nos valores de 1,9, 2,1 e 2,8, respectivamente. O erro absoluto das medidas de temperatura de transição de fases em função da concentração da mistura é do tamanho dos pontos representados nas respectivas figuras. Dessa forma, a ilustração das barras de erro nessas figuras tornou-se desnecessária.

Foi notado que o efeito da birrefringência induzida é mais intenso quando a razão molar está entre os valores de 2,8 e 3,0. Para os valores de 2,1 e 1,9 o efeito existe porém com menor nitidez. Assim, o diagrama de fases utilizado ao longo da investigação foi aquele com razão molar de 2,8 (figura 3.12). Nas fases isotrópicas o efeito da birrefringência induzida é mais acentuado em relação às fases nemáticas (N_D ou N_C), pois estas últimas já apresentam uma birrefringência impedindo um contraste que caracterize o efeito da birrefringência induzida.

Além das fases isotrópicas (I1 e I2) foram observadas fases ordenadas em alta ($T \sim 43^\circ\text{C}$) e baixa ($T \sim 10^\circ\text{C}$) temperaturas, geralmente fases lamelares (particularmente identificadas pela textura característica). Em consequência do ordenamento de seus constituintes básicos, a birrefringência das fases lamelares é muito alta. As transições das fases isotrópicas para a fase lamelar (I - L) são de primeira ordem onde a temperatura de transição é representada por uma faixa e não uma linha de transição. Na figura 3.12, a região do diagrama de fases onde a amostra apresenta uma

sensibilidade alta (caracterizada pela fácil indução da birrefringência) é aquela muito próxima da fase nemática com razão molar $\frac{[KL]}{[DeOH]} = 2,8$. Essa região está representada na figura por uma linha vertical contínua paralela ao eixo das temperaturas. As misturas com razões molares de 1,9 e 2,1 abaixo de $T=25^{\circ}C$ e $21,5^{\circ}C$, respectivamente se apresentam como microemulsões. As microemulsões são caracterizadas pela textura leitosa que apresentam. Essas regiões não foram investigadas por não serem a região de interesse deste trabalho.

As amostras 1,2,3 e 4 da tabela 1, são isotrópicas à temperatura ambiente ($T \sim 25^{\circ}C$) e apresentam o efeito da birrefringência induzida num intervalo relativamente grande de temperatura ($\sim 10^{\circ}C$ a $\sim 43^{\circ}C$). A amostra 5 da tabela 1, também apresenta o efeito da birrefringência induzida na região isotrópica compreendida entre as fases nemática(N_D) e lamelar(L_2). As texturas serão discutidas na próxima seção(seção 3.13) deste capítulo.

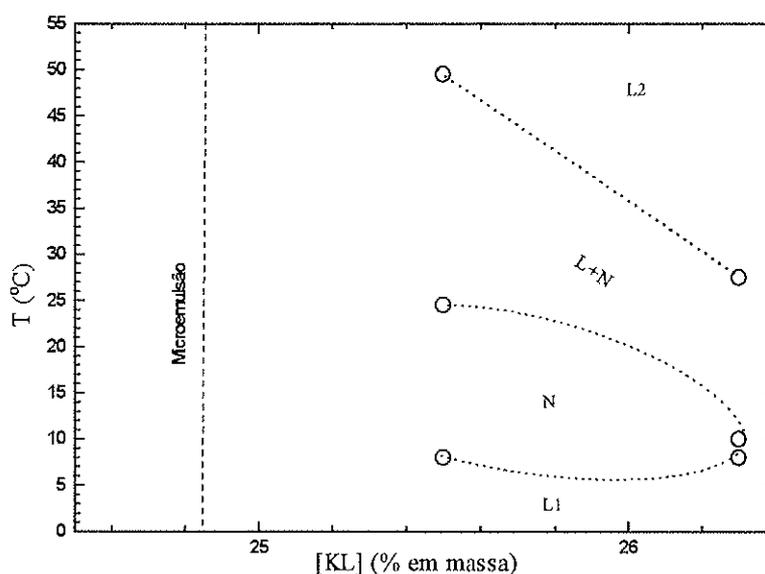


Figura 3.10. Diagrama de fases de uma mistura liotrópica : KL/DeOH/ H_2O . $\frac{[KL]}{[DeOH]} = 1,9$. L = Fase Lamelar ; L1 e L2 são Fases Lamelares em baixa e alta temperatura, respectivamente; N = Fase Nemática . As linhas pontilhadas são apenas para guiar os olhos. O lado esquerdo da linha vertical pontilhada corresponde a uma região na qual a mistura se apresenta como microemulsão.

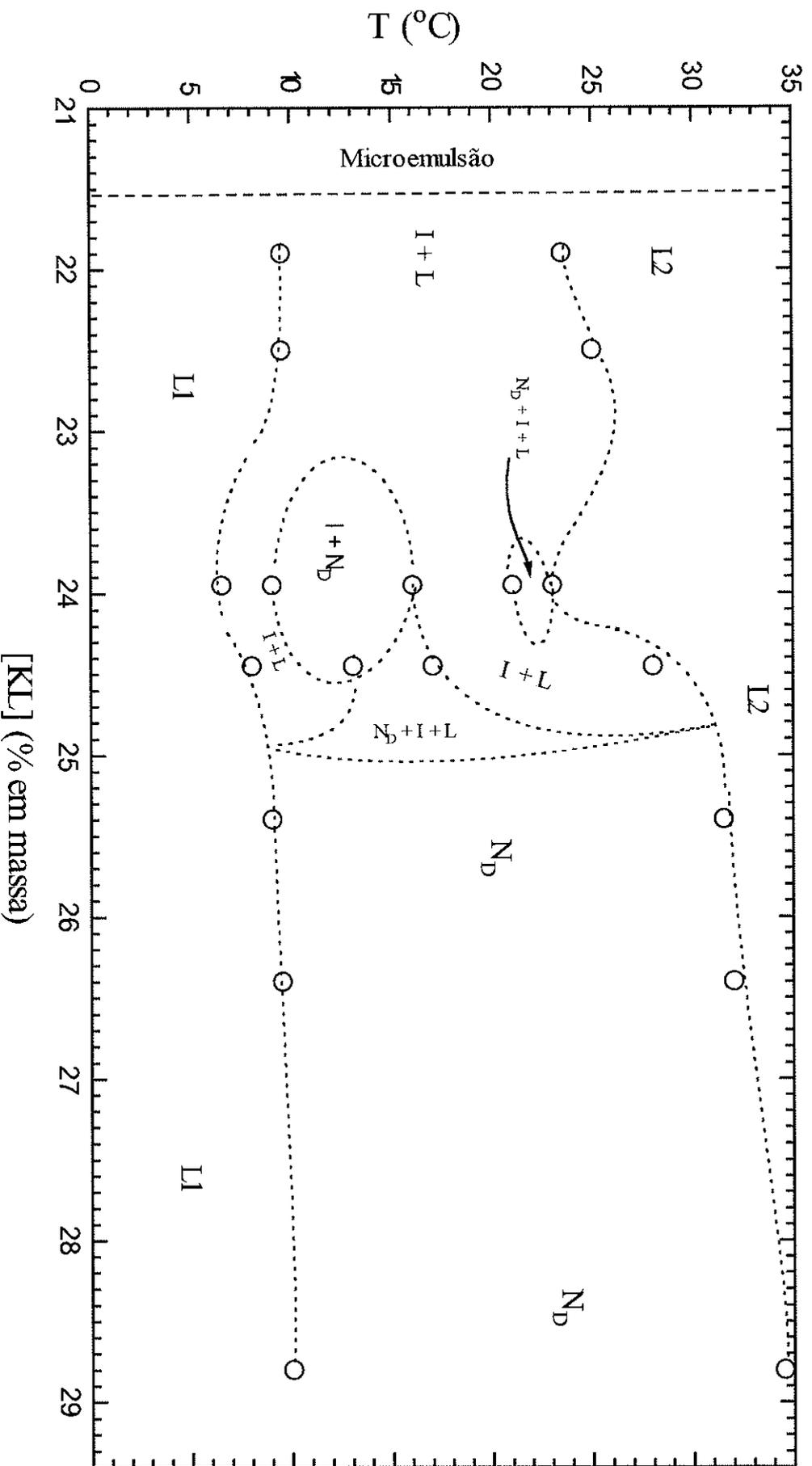


Figura 3.11 -Diagrama de fases de uma mistura liotrópica . $KL/DeOH/\text{Água}$; $\frac{[KL]}{[DeOH]} = 2,1$; I = Fase Isotrópica ; L = Fase Lamelar ; L1 e L2

são fases lamelares em baixa e alta temperatura, respectivamente; N_p = Fase Nemática discótica; As linhas pontilhadas são apenas para guiar os olhos. O lado esquerdo da linha vertical pontilhada corresponde a uma região na qual a mistura se apresenta como microemulsão.

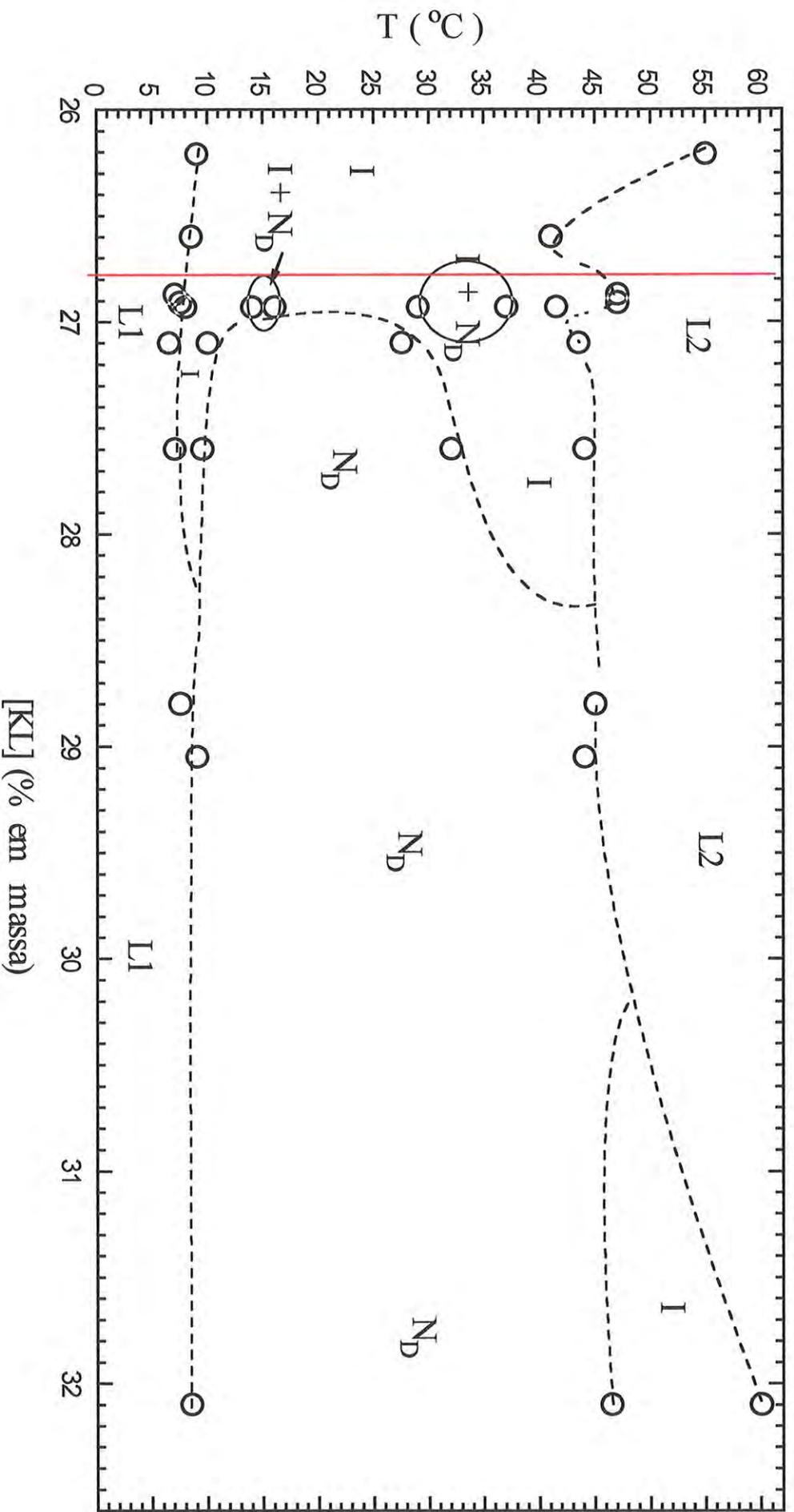


Figura 3.12 - Diagrama de fases de uma mistura liotrópica, KL/DeOH/H₂O; o = ponto experimental; As linhas tracejadas são apenas um guia para os olhos; $\frac{[KL]}{[DeOH]} = 2,8$. I = Fase Isotrópica ; L2 = Fase Lamelar em alta temperatura ; L1 = Fase Lamelar em baixa temperatura; N_D = Fase Nemática Discótica. A linha vertical contínua corresponde à região em torno da qual a amostra apresenta uma alta sensibilidade.

3.13. Identificação de Texturas

As sequências de fases em função da temperatura foram determinadas através das técnicas de microscopia óptica de luz polarizada. Na microscopia óptica de luz polarizada as amostras são colocadas em capilares com espessuras de 100 μm , 150 μm ou 200 μm . A espessura, na observação de texturas, não tem caráter significativo. O capilar contendo a amostra é selado com parafilme e inserido numa câmara com temperatura controlada por meio de resistência elétrica e banho d'água termostaticada ("Hot Stage"). O controle de temperatura na câmara é gerenciado por um computador com "software" específico. A câmara (ver figura 3.9) possui dois orifícios, que permitem a passagem da luz utilizada para observar a amostra, e fica sobre a platina giratória do microscópio. Assim, é possível analisar as texturas das fases líquido cristalinas em função da temperatura. As figuras 3.13, 3.14 e 3.15 ilustram texturas típicas das fases nemática discótica (N_D) não orientada, fase lamelar em alta temperatura (L2) e fase lamelar em baixa temperatura (L1), respectivamente. A fase isotrópica apresenta uma textura totalmente escura (extinção) quando observada entre polarizadores cruzados. Assim, não é conveniente ilustrar essa textura por meio de fotografia. Nas texturas das fases lamelares (L1 e L2) existem pontos com alta birrefringência (ver figuras 3.14 e 3.15) contrastando com um fundo da fase isotrópica (fundo escuro). Esses pontos brilhantes (alta birrefringência) permanecem inalterados quando a amostra é girada com o auxílio da platina do microscópio. Eles são bem definidos e surgem numa dada região da amostra ficando, após um certo tempo, uma textura quase homogênea de pontos brilhantes sobre um fundo escuro (fase isotrópica). As temperaturas de transição foram tomadas como sendo aquelas nas quais surge o primeiro ponto brilhante no interior da textura isotrópica. A mudança da temperatura (aumento ou diminuição) sempre se deu a partir da temperatura ambiente. As transições são reversíveis tanto na transição I-L1 (isotrópico - lamelar inferior) quanto na I-L2 (isotrópico - lamelar superior) porém apresentam histerese, ou seja a não coincidência das temperaturas das transições I-L e L-I, em T_C (temperatura de transição). A presença de histerese caracteriza a transição como sendo de primeira ordem.

A textura da fase lamelar em alta temperatura(L1)(ver fig.3.14), possui menor definição(menor contraste) em relação à textura da fase lamelar em baixa temperatura(L2)(ver fig.3.15). A textura da fase nemática discótica bem orientada, em geometria homeotrópica, apresenta textura similar à da fase isotrópica sendo diferenciada quando o capilar é disposto com suas bordas num ângulo de 45° em relação aos polarizadores cruzados. Nesta disposição, a borda do capilar que contém a amostra fica brilhante e o centro do capilar com textura homeotrópica. As fases isotrópicas são caracterizadas por apresentarem textura homogênea de cor negra em todo o capilar em qualquer disposição em relação aos polarizadores cruzados. A fase nemática não orientada(figura 3.13) quando girada de 45° em relação ao polarizador apresenta, além das bordas brilhantes, regiões de claro no centro do capilar que escurecem e regiões escuras que ficam claras.

Os diagramas de fases apresentados nas figuras 3.10,3.11 e 3.12 apresentam as texturas acima descritas e regiões com coexistência de fases. As coexistências observadas foram I-N_D (isotrópico-nemático discótico), I-L (isotrópico-lamelar) ou analogamente L-I (lamelar-isotrópico). Como o interesse desse trabalho é exclusivo às fases isotrópicas limitadas por fases com maior ordenamento(fases lamelares) e que apresentem o efeito da birrefringência induzida, não se deu maior atenção às outras regiões dos diagramas de fases apresentadas neste capítulo.

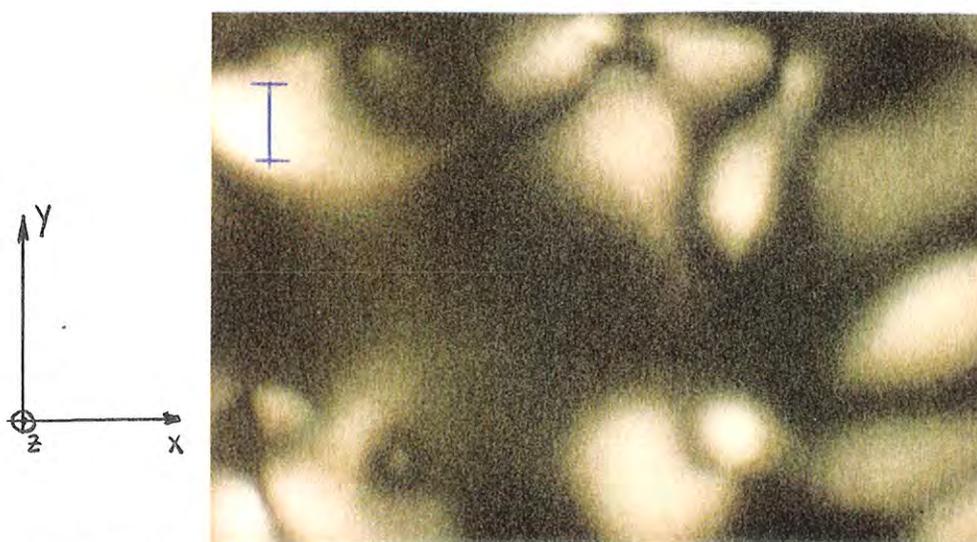


Figura 3.13 - Amostra de cristal líquido liotrópico entre polarizadores cruzados. Fase Nemática não orientada. $T = 30,8^\circ\text{C}$. Espessura do capilar = $150\mu\text{m}$. Eixo do capilar a 45° em relação ao analisador; $1\text{cm} = 100\mu\text{m}$.

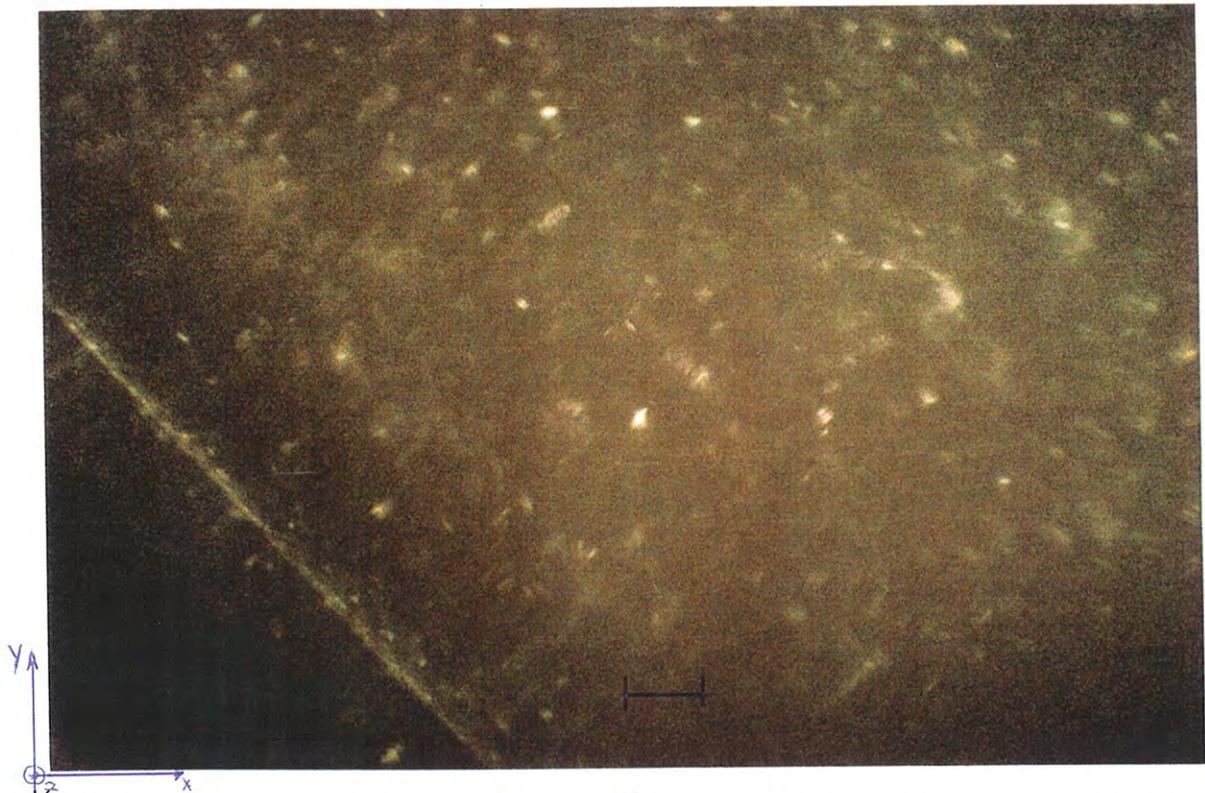


Figura 3.14 - Amostra de cristal líquido liotrópico observada entre polarizadores cruzados. Fase Lamelar (L2). $T = 44,5^{\circ}\text{C}$. Espessura do capilar = $150\mu\text{m}$. eixo do capilar a 45° em relação ao analisador . Os pontos claros são os que apresentam alta birrefringência. $1\text{cm} = 100\mu\text{m}$

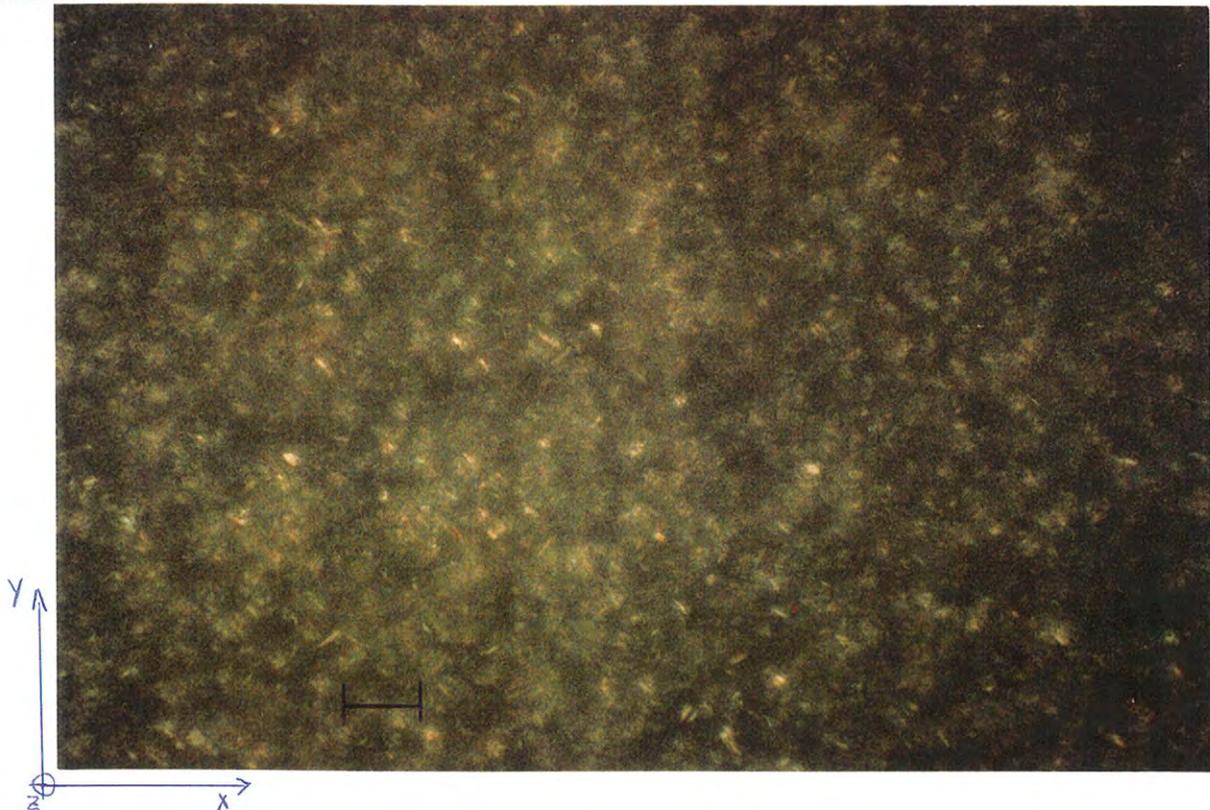
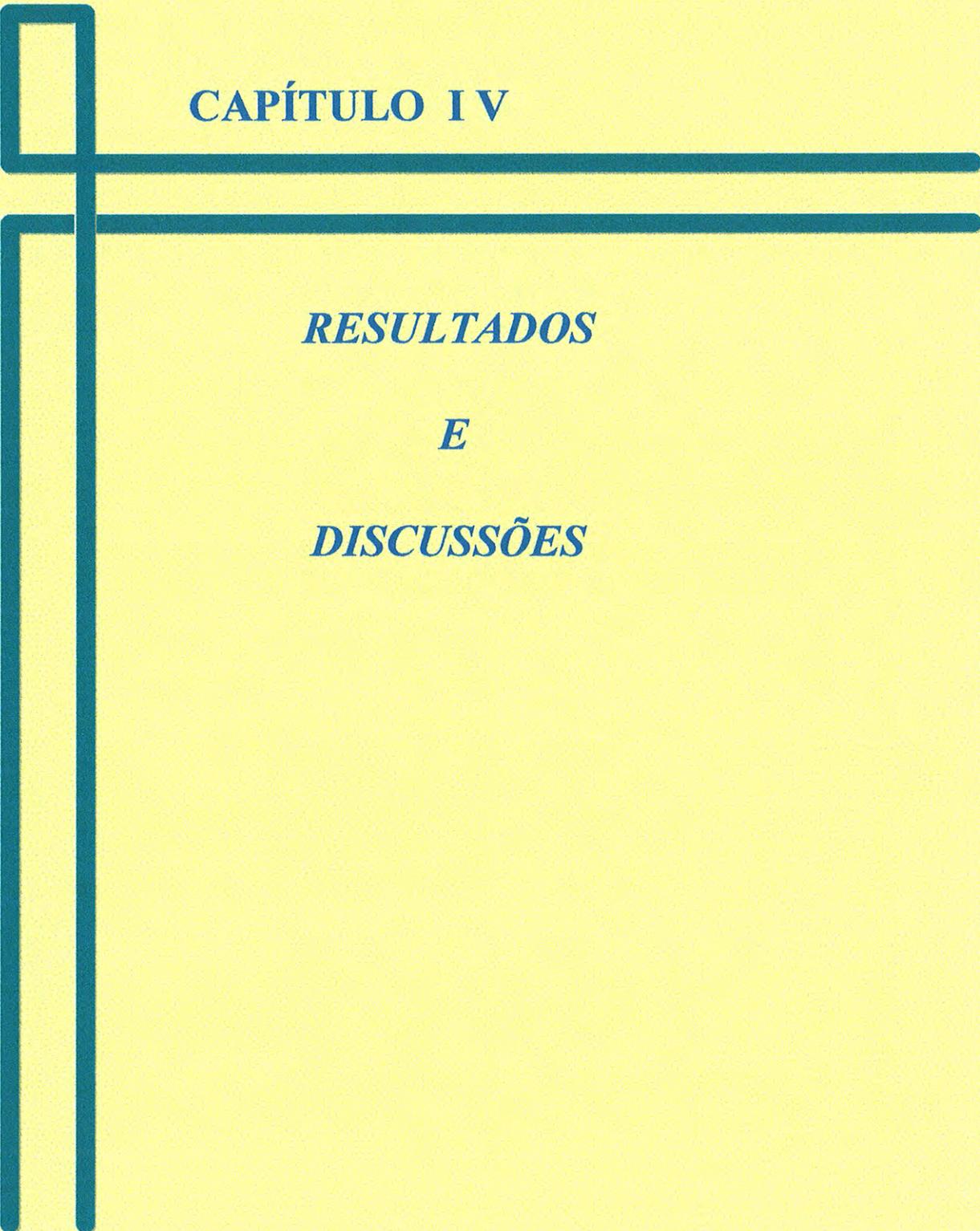


Figura 3.15 - Amostra de cristal líquido liotrópico observada entre polarizadores cruzados. Fase Lamelar (L1). $T = 7,8^{\circ}\text{C}$. Espessura do capilar = $150\mu\text{m}$. Eixo do capilar a 45° em relação ao analisador . Os pontos claros são os que apresentam alta birrefringência; $1\text{cm} = 100\mu\text{m}$

3.14. Referências

-
- ¹ Born and Wolf *Principles of Optics*, 15th Ed., Pergamon Press (1975)
- ² Wahlstrom, Ernest E., *Cristalografia Óptica*, Ao Livro Técnico (1969)
- ³ Jenkins, Francis A. and White, Harvey E., *Fundamentals of Optics*, 4th Ed., Mc Graw-Hill International Editions (1981)
- ⁴ E.Hecht and A.Zajac, *Optics*, Addison Wiley Pub. Co, Massachusetts (1974)
- ⁵ Daily, J.W, and Harleman, D.R.F., *Fluid Dynamics*, Addison-Wesley (1966)
- ⁶ Shames, Irving,H., *Mecânica dos Fluidos - Princípios Básicos*, Vol 1, Ed. Edgar Blücher, Brasília (1973)
- ⁷ Bird, Stewart, Lightfoot, *Transport Phenomena*, Wiley (1960)
- ⁸ Lamb, Sir Horace, *Hydrodynamics*, 6th Ed., Cambridge at the University Press (1932)
- ⁹ Symon, Keith, R., *Mecânica*, 4^a ed., Ed.Campus (1982)
- ¹⁰ Bird, R. Byron, Armstrong, Robert C. and Hassager, Ole, *Polymeric Liquids*, John Wiley & Sons (1987)
- ¹¹ Ross, Sydney, Morrison,I.D., *Colloidal Systems and Interfaces*, J.Wiley (1988)
- Ismael, Kamal,A.R., *Técnicas de Medidas e Instrumentação em Engenharia*, Unicamp, (1986)
- ¹² Zhou, E., Stefanov, M. and Saupe, A., *J. Chem. Phys.*, **88**, 5137 (1988)
- ¹³ Goodwin, J. W., *Solid/Liquid Dispersions*, Academic Press, London (1987)
- ¹⁴ Schramm, Gebhard, *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*, Gebrueder Haake GmbH, Federal Republic of Germany (1994)
- ¹⁵ Bastos,C.P. and Figueiredo Neto A.M., *Langmuir*, **7**, 2626 (1991)
- ¹⁶ *Handbook of Chemistry and Physics*, 69th Edition (1989)
- ¹⁷ Rosevear,F.B., *The Journal of the American Oil Chemists' Society*, **31**, 628 (1954)
- ¹⁸ Figueiredo Neto, A. M., Liebert, L. and Galerne, Y. *J. Phys. Chem.*, **89**, 3737 (1985)
- ¹⁹ Yu, L. J. and Saupe, A., *Phys. Rev. Lett.*, **15**, 1000 (1980)
- ²⁰ Galerne, Y., Figueiredo Neto, A. M. and Liebert, L. *Phys. Rev.*, **31**, 4047 (1985)
- ²¹ Buzano, C. and Evangelista, L. R., *Liquid Crystals*, **14**, 1209 (1993)
- ²² de Oliveira, M. J. and Figueiredo Neto, A. M., *Phys. Rev. A*, **34**, 3481 (1986)



CAPÍTULO I V

RESULTADOS

E

DISCUSSÕES

4.1 - Medidas da Transmitância em função do tempo

O estudo da birrefringência induzida por fluxo em cristal líquido liotrópico pode ser realizado a partir da análise da luz transmitida pela amostra quando esta está sujeita a um gradiente de velocidades.

Com o arranjo da figura 3.7, mediu-se a transmitância de uma amostra de cristal líquido liotrópico na fase isotrópica numa dada temperatura. A amostra isotrópica é inserida numa cubeta de quartzo e, ao se produzir gradientes de velocidade no interior da mesma, induz-se uma birrefringência possibilitando assim a detecção da luz transmitida. Os gradientes de velocidade existentes no interior da amostra são consequência da queda de uma fina placa de aço no interior da mesma. Essa queda se faz a partir do corte do campo magnético que a sustenta numa altura de $\sim 2\text{mm}$ (Essa altura pode variar desde décimos até a alguns milímetros). No instante em que se corta a ação do campo magnético que atua sobre a placa, no interior da amostra, a mesma cai, por ação exclusiva da gravidade, com sua superfície maior sempre paralela a uma das paredes da cubeta. Dessa forma, se produz movimentos hidrodinâmicos visualmente perceptíveis. Esses movimentos internos são observados com o auxílio de partículas de grafite ($\sim 10\mu\text{m}$) previamente introduzidas para esse fim. Ao cessar o movimento de queda da placa cessam também todos os movimentos, de natureza hidrodinâmica, no interior da amostra.

Um cristal líquido na fase isotrópica não apresenta transmitância de luz quando observado entre polarizadores cruzados. Portanto, a luz captada no fotodiodo colocado após o analisador é essencialmente a intensidade de fundo, I_0 . Ao se introduzir um fluxo (perturbação) no interior desse material induzimos uma birrefringência. Essa birrefringência é associada à transmitância da amostra a partir da expressão [B3] do apêndice B. Construindo-se o gráfico da intensidade de luz transmitida pela amostra em função do tempo obtemos uma relação como aquelas tipicamente mostradas nas figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4. Nessas figuras a amostra é uma mistura de 26,89% em massa de Laurato de potássio (KL), 6,34% em massa de Decanol (DeOH) e 66,77% em massa de água com transições de fases em $8,6^\circ\text{C}$ e $48,5^\circ\text{C}$ correspondendo, respectivamente, às duas transições Isotrópico-Lamelar existentes no equilíbrio. A relação entre as

concentrações molares é mantida em $\frac{[KL]}{[DeOH]} = 2,8$, pois com esse valor o efeito em estudo apresenta maior sensibilidade. O campo magnético do imã permanente é removido sistematicamente de uma altura e posição mantidas constantes em todas as aquisições. Dessa forma, a intensidade do campo magnético que atua sobre a placa, no interior da amostra, é sempre constante ($H \sim 200G$).

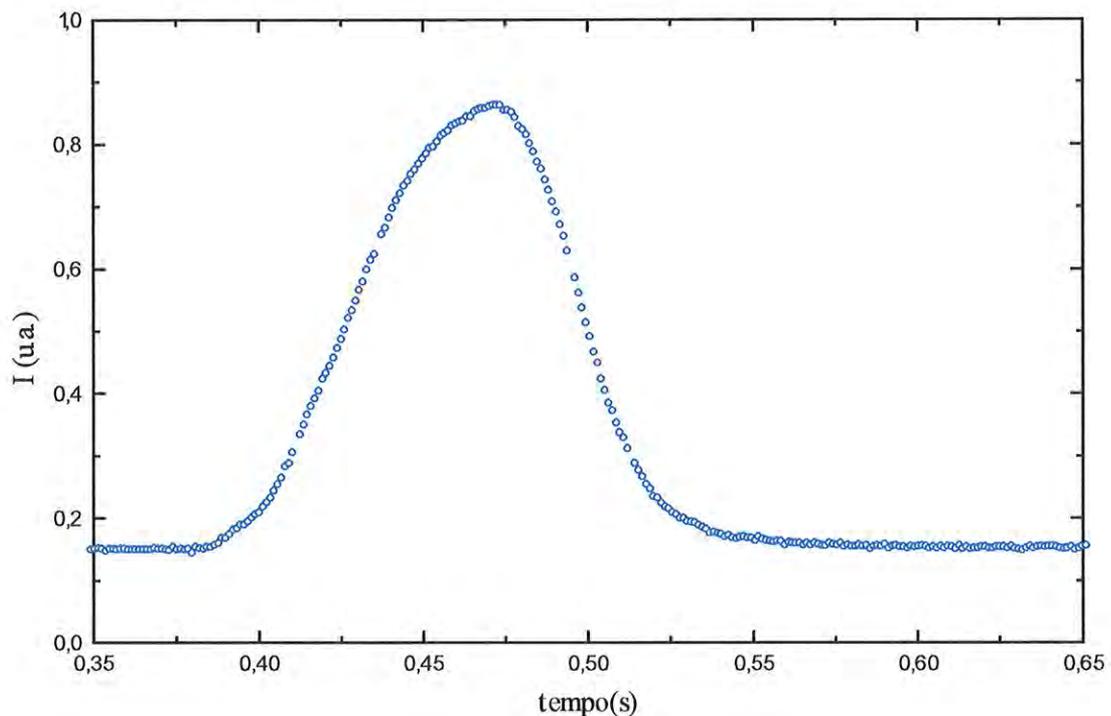


Figura 4.1 - Intensidade de luz transmitida por uma amostra de cristal líquido liotrópico na fase isotrópica em função do tempo; $T = 22,0\text{ }^{\circ}\text{C}$; KL/DeOH/H₂O ;

$$\frac{[KL]}{[DeOH]} = 2,8.$$

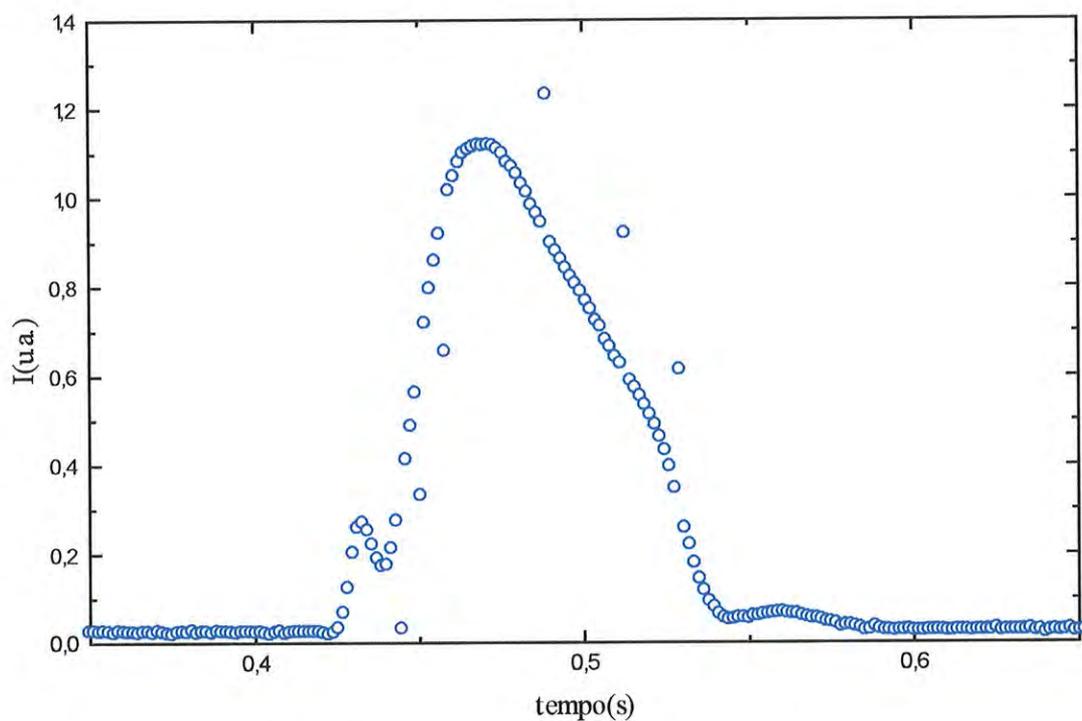


Figura 4.2 - Intensidade de luz transmitida por uma amostra de cristal líquido liotrópico na fase isotrópica em função do tempo ; $T = 21,3\text{ }^{\circ}\text{C}$; KL/DeOH/ H_2O ; $\frac{[\text{KL}]}{[\text{DeOH}]} = 2,8$.

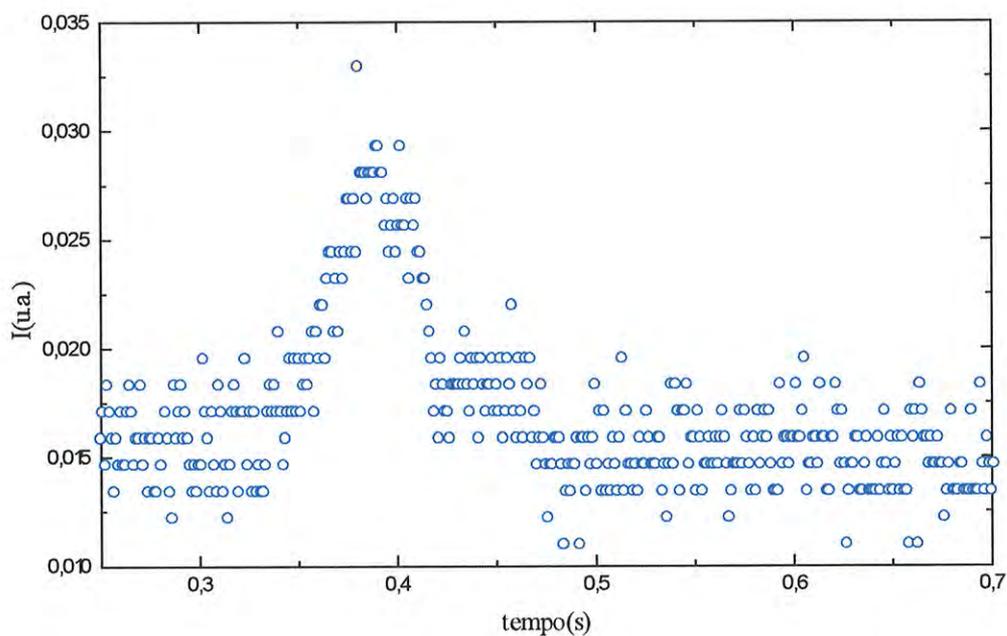


Figura 4.3 - Transmitância de um cristal líquido liotrópico na fase isotrópica em função do tempo ; $T = 12,5^{\circ}\text{C}$; KL/DeOH/ H_2O ; $\frac{[\text{KL}]}{[\text{DeOH}]} = 2,8$

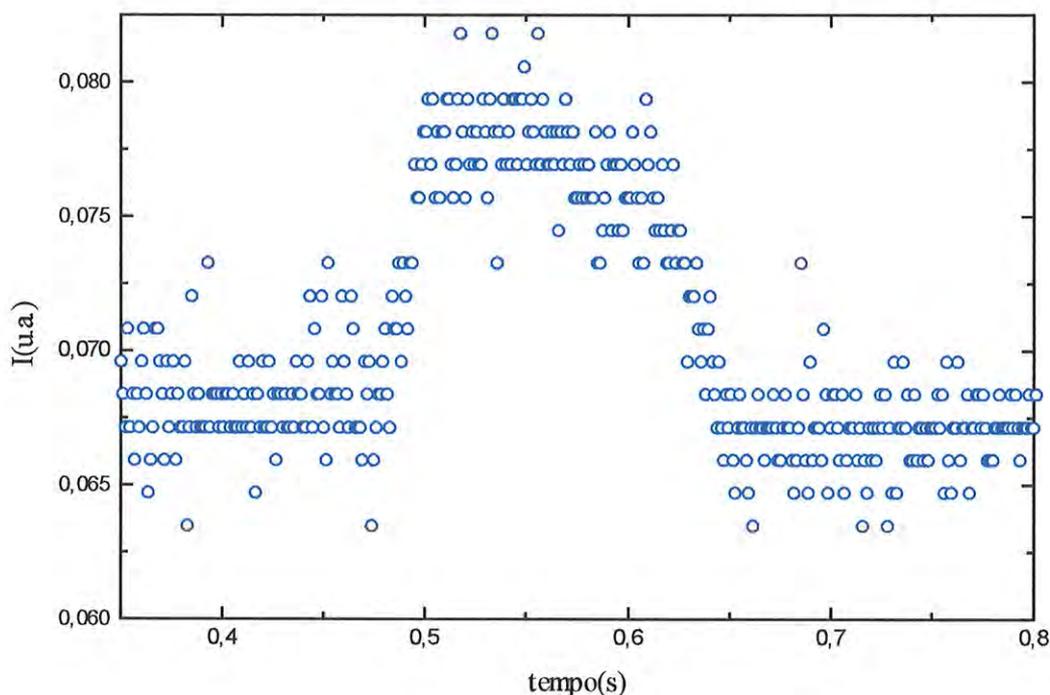


Figura 4.4 - Transmitância de um cristal líquido liotrópico na fase isotrópica em função

do tempo KL/DeOH/H₂O; T = 38,8°C ; KL/DeOH/H₂O ; $\frac{[KL]}{[DeOH]} = 2,8$

O programa de aquisição de dados (denominado Start) permite a realização de 2000 medidas com intervalo de 10^{-3} s entre duas aquisições consecutivas. O início do movimento de queda da placa se dá alguns instantes após o acionamento do sistema de aquisição de dados .

A dispersão dos pontos experimentais verificada nas figuras 4.3 e 4.4 se deve aos ruídos de natureza elétrico-eletrônica. A variação que se observa na forma das figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 deve-se às pequenas variações do movimento de queda da placa no interior da amostra. Na figura 4.3, o ruído, admitindo o valor de 0,016 u.a. como linha de base, corresponde aproximadamente a 13% do valor máximo da intensidade transmitida. Na figura 4.2, onde a transmitância é maior, o ruído corresponde aproximadamente a 3% do valor máximo da intensidade transmitida. A relação sinal - ruído existente em todos os gráficos de transmitância em função do tempo terá uma influência na obtenção dos

valores de τ (tempo de relaxação do sinal). Esses tempos serão tratados na seção 4.2 deste capítulo.

Mantendo a amostra em baixa temperatura ($T \sim 10^\circ\text{C}$) a indução de birrefringência só é perceptível quando as perturbações que induzem o efeito possuem grandes amplitudes. O mesmo ocorre em altas temperaturas ($T \sim 40^\circ\text{C}$). A amplitude do sinal de transmitância diminui à medida que nos aproximamos da fase lamelar. O valor da amplitude, $\Delta I = I_{\text{max}} - I_0$, da luz transmitida pela amostra a $22,0^\circ\text{C}$ (figura 4.1) é aproximadamente 50 vezes maior que a $12,5^\circ\text{C}$ (figura 4.3). Portanto, para ser possível a detecção do sinal de transmitância em baixas e altas temperaturas, a placa deverá cair, no interior da amostra, de alturas superiores a 2mm.

O gráfico da figura 4.5 mostra a transmitância da amostra em $T = 12,5^\circ\text{C}$ quando a placa percorre uma altura de 5mm e 2mm ao longo do comprimento maior da cubeta (direção z). Nota-se, a partir da figura 4.5, que em baixas temperaturas a indução da birrefringência não é acentuada quando as amplitudes da perturbação são pequenas ($h = 2\text{mm}$). Para se perceber algum sinal de transmitância nessas temperaturas é necessário aplicar perturbações com amplitudes maiores ($h = 5\text{mm}$). Nessa investigação deu-se maior atenção à relaxação do sinal do que às amplitudes. As altas amplitudes em temperaturas em torno da ambiente para pequenas perturbações no interior da amostra é um indicativo da viabilidade de utilização dos cristais líquidos liotrópicos em dispositivos capazes de detectar pequenas vibrações mecânicas.

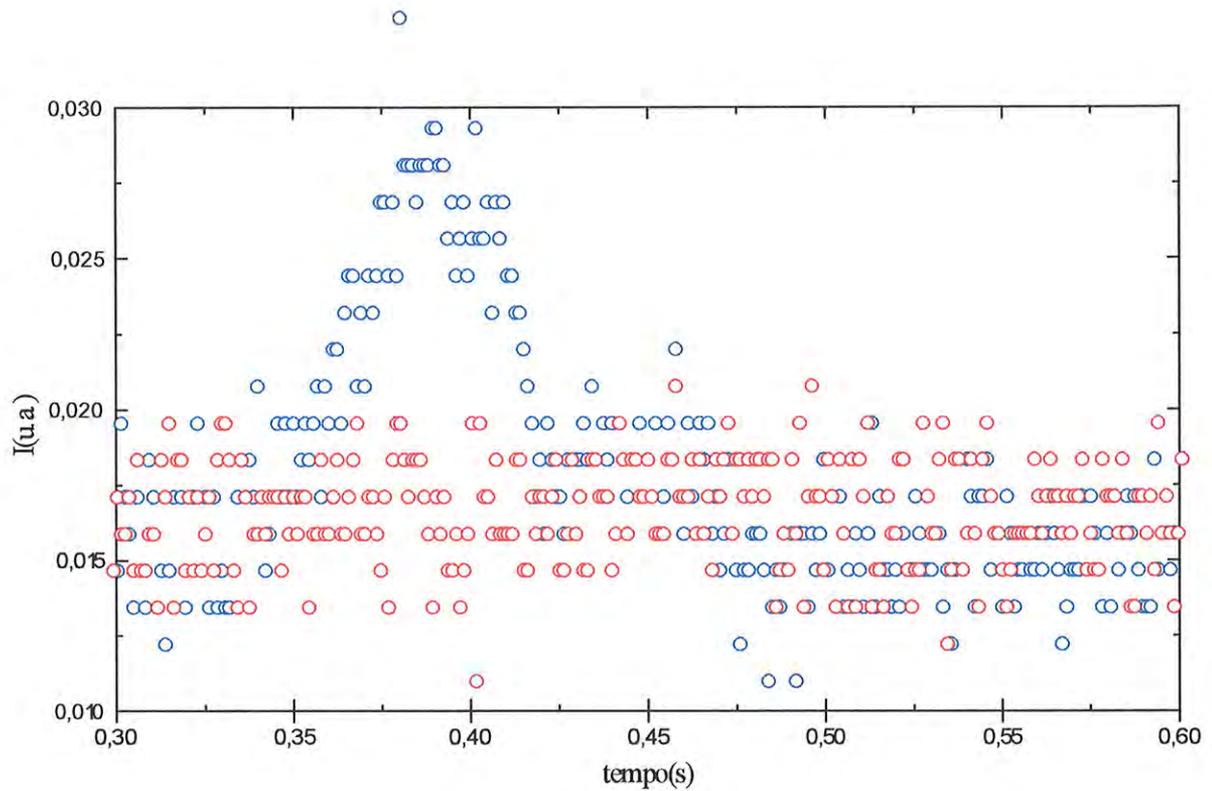


Figura 4.5 - Transmitância de uma amostra de cristal líquido liotrópico na fase isotrópica em função do tempo; $T = 12,5^{\circ}\text{C}$. Os gradientes de velocidade são produzidos com a queda livre de uma placa de uma altura h . :

$$\color{red}\circ : h = 2\text{mm} \quad ; \quad \color{blue}\circ : h = 5\text{mm} \quad ; \quad \frac{[\text{KL}]}{[\text{DeOH}]} = 2,8$$

4.1.1 - Processo de Retirada do Campo Magnético

A intensidade do campo magnético na posição da placa de aço produzido por um ímã permanente utilizado para mantê-la suspensa no interior da amostra decai à medida que nos afastamos da placa (ver figura 4.6). Os valores apresentados são valores médios de três medidas de campo magnético obtidos numa mesma distância, d . Os desvios, σ , ficaram em torno de 4,5% para as distâncias abaixo de 1,5cm. Para as maiores distâncias, os desvios foram praticamente nulos. Assim, o valor de campo magnético utilizado ao longo da investigação possui um erro de 4,5% o que corresponde a $\pm 11,5$ Gauss.

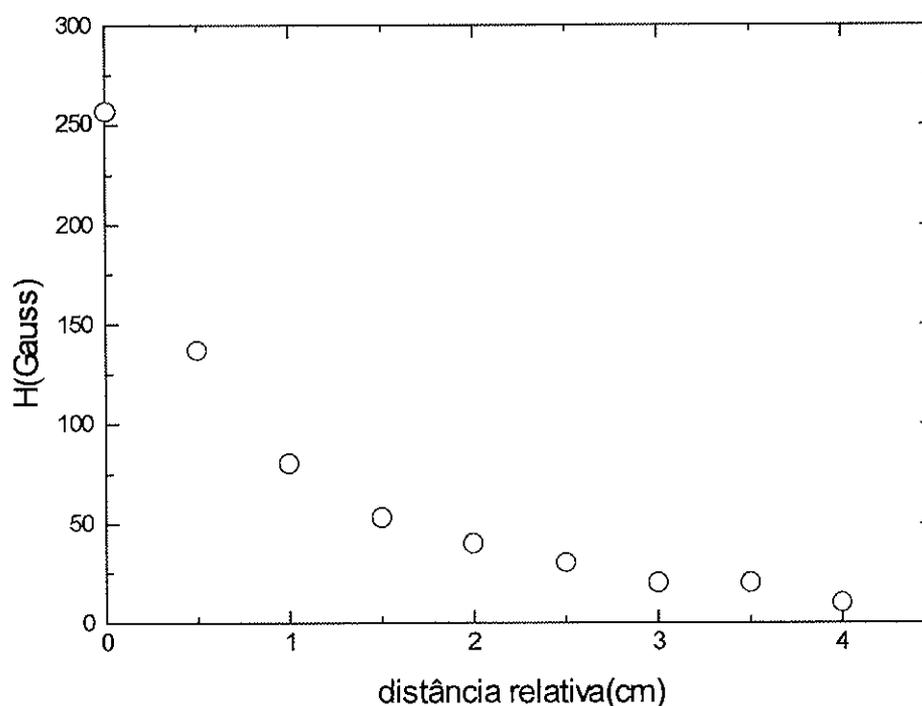


Figura 4.6 - Intensidade do campo magnético em relação à posição relativa placa de aço-imã.

Medindo o tempo de relaxação do sinal de transmitância da amostra em função da intensidade do campo magnético utilizado para suspender a placa de aço no interior da amostra, obtemos o gráfico da figura 4.7. Nessa figura, os pontos correspondem a valores médios de três medidas independentes de τ obtidos a partir das medidas de transmitância de luz à temperatura ambiente ($T \sim 23^\circ\text{C}$). A retirada do campo magnético foi sistematicamente realizada da mesma forma em todas as aquisições de dados. Os erros associados ao tempo de relaxação foram determinados a partir do seguinte critério: à máxima diferença entre a intensidade máxima obtida, I_{max} , e a intensidade de fundo, I_0 , atribuiu-se um peso máximo (igual a unidade) ao tempo de relaxação, τ , e um peso mínimo (igual a zero) ao erro, $\Delta\tau$, associado a esse tempo; para a mínima diferença entre o sinal e o ruído atribuiu-se um peso mínimo ao tempo de relaxação obtido através dos ajustes e um peso máximo ao erro, $\Delta\tau$, associado a esses

tempos. Dessa forma as barras de erro da figura 4.7 foram obtidas a partir da expressão:

$$\Delta\tau = p + \left[\left(1 - \frac{\Delta I}{\Delta I_{\max}} \right) \cdot p \right], \text{ onde } \Delta\tau \text{ é o desvio associado ao respectivo tempo}$$

de relaxação e p é o valor do peso associado à diferença das intensidades, ΔI .

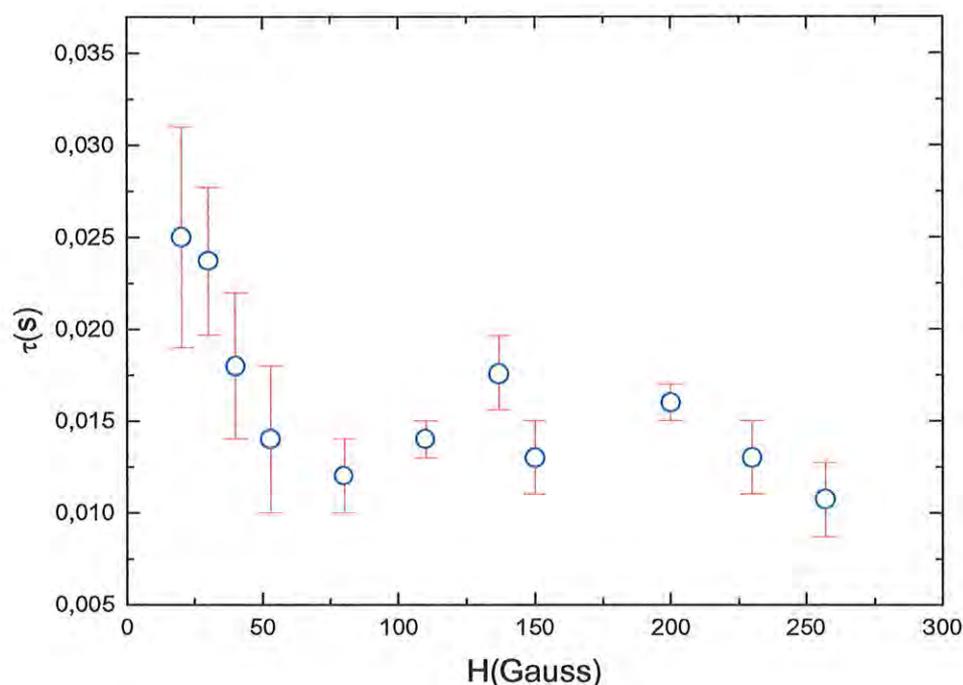


Figura 4.7 - Tempo de relaxação da transmitância de um cristal líquido liotrópico na fase isotrópica em função da intensidade do campo magnético.

A análise da figura 4.7 indica que para campos de sustentação entre 50G e 225G, τ é aproximadamente independente de H. Dessa forma, a escolha de $H \sim 200G$ para o campo de sustentação durante todo o experimento se justifica, uma vez que esse parâmetro não deve ser relevante para os resultados quantitativos a serem obtidos. As aquisições de intensidade de luz em função do tempo foram realizadas com $H \sim 200G$.

A figura 4.8 mostra o processo de retirada do campo magnético que atua sobre a placa no interior da amostra. Para realizar tal medida adotou-se o seguinte procedimento:

determina-se, com o gaussímetro, a intensidade do campo magnético ($H \sim 200$ G) numa determinada posição relativa à placa (1,5 cm) no interior da amostra. A partir daí retira-se o campo magnético (o ímã permanente é removido rapidamente das proximidades da amostra) e adota-se o procedimento já utilizado em todas as medidas de transmitância em função do tempo. Dessa forma se obtém a medida de H (por meio do gaussímetro) em função do tempo, que apresenta um comportamento tipo exponencial decrescente com um tempo de decaimento de $0,8 \times 10^{-3}$ s, aproximadamente dez vezes menor que o tempo característico de decaimento do sinal de transmitância da amostra (seção 4.2).

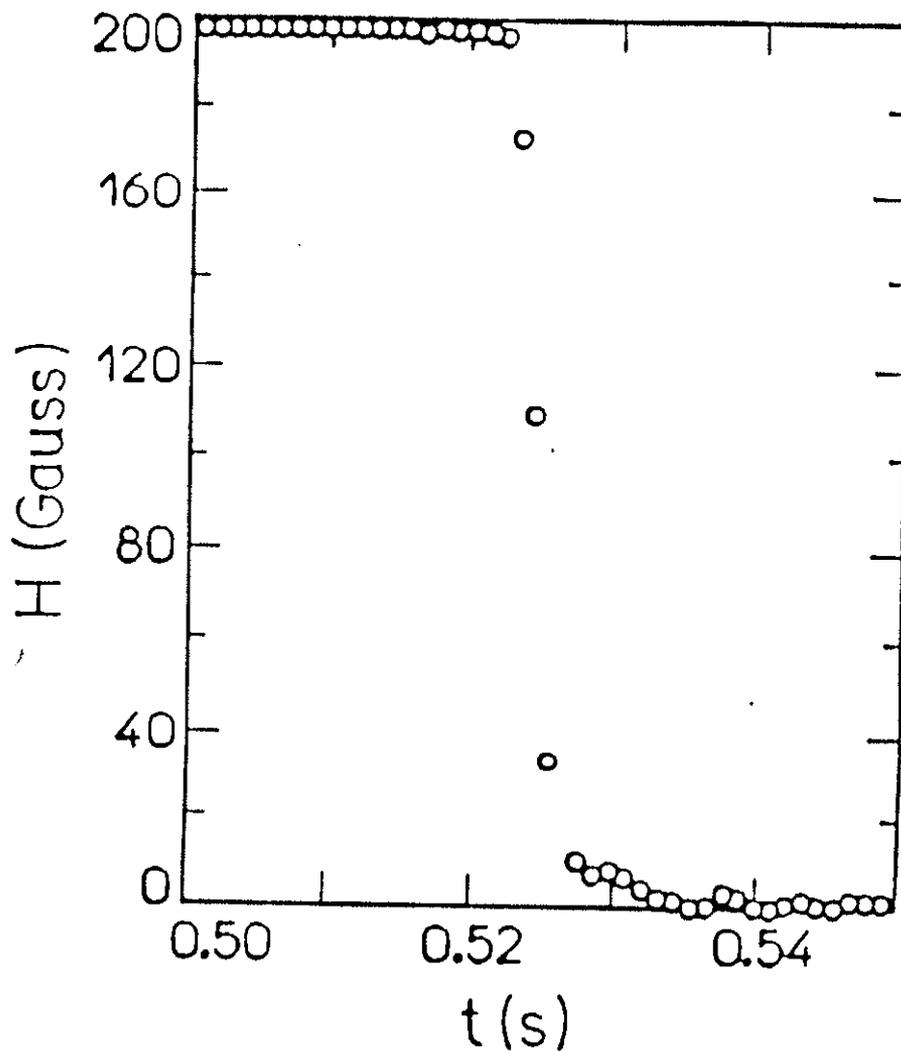


Figura 4.8 - Processo de retirada do campo magnético ($H = 200$ G) que atua sobre a placa no interior da amostra; Tempo de decaimento = $0,8 \times 10^{-3}$ s.

4.2 - Transmitância em função da temperatura

A mistura liotrópica em estudo é um sistema ternário(KL/DeOH/H₂O) com duas fases lamelares: uma em alta ($T \cong 43^{\circ}\text{C}$) e outra em baixa temperatura($T \cong 8^{\circ}\text{C}$) e uma fase isotrópica entre as fases lamelares (ver Capítulo III).

Usando o arranjo experimental da figura 3.7 (Capítulo III) obtém-se a intensidade de luz transmitida em função do tempo (figura 4.9) quando há um gradiente de velocidades no interior da amostra. O procedimento experimental é aquele descrito na seção 3.8 do Capítulo III. Os gradientes de velocidades estão na direção z que é perpendicular à direção do movimento da placa (direção x).

Os resultados obtidos estão tipicamente mostrados nas figuras 4.9, 4.10 e 4.11 onde os gráficos desenhados internamente indicam todo o processo de movimento da placa no interior da amostra e a região ampliada mostra somente a região de interesse, isto é, quando a placa já se encontra em repouso. Todas as aquisições mostraram um comportamento similar indicando sempre um decaimento de intensidade de luz transmitida após o término do movimento de queda da placa. As intensidades em questão não são originárias do movimento do fluido, pois o movimento do fluido cessa instantaneamente com a interrupção do movimento de queda da placa. Esse fato foi constatado colocando-se partículas de grafite com dimensões em torno de $10\mu\text{m}$ no interior da amostra.

O controle de temperatura se dava por meio de um banho térmico com precisão de $0,1^{\circ}\text{C}$ e tomava-se o cuidado de esperar aproximadamente 15 minutos, após ter atingido a temperatura desejada, para então efetuar aquisições na respectiva temperatura.

Nos gráficos das figuras 4.9, 4.10 e 4.11 a linha contínua corresponde a uma curva ajustada aos pontos experimentais. A curva é uma função do tipo exponencial : $I = a + b \cdot \exp [-(t - t_0)] / \tau$, onde τ é o tempo de relaxação do sinal obtido; a e b são constantes e t_0 é o instante inicial do ajuste. A constante a está relacionada com a diferença entre as intensidades máxima e mínima ($a = \Delta I = I_{\text{max}} - I_0$) e a constante b , com a intensidade mínima ou intensidade de fundo, I_0 . A intensidade de fundo corresponde ao valor médio das intensidades mínimas levando-se em conta a dispersão dos pontos experimentais quando não há gradientes de velocidades no interior da amostra. Essa

dispersão é verificada nas figuras típicas 4.9, 4.10 e 4.11. Na figura 4.11 a dispersão dos pontos experimentais é observada com maior clareza devido à pequena diferença entre o sinal, I , e o fundo, I_0 .

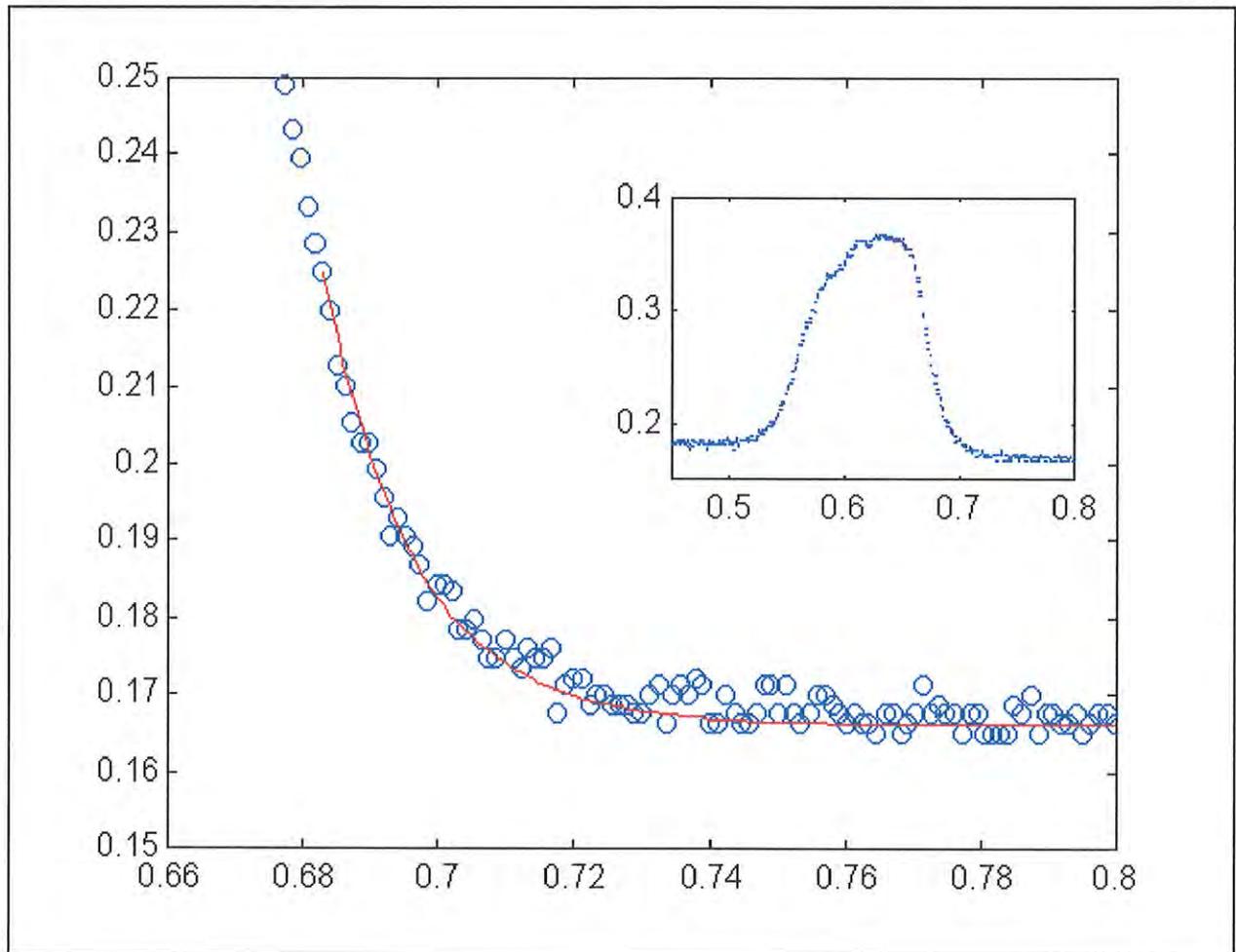


Figura 4.9 - Gráfico da transmitância em função do tempo de um cristal líquido liotrópico na fase isotrópica a $T = 14,0^{\circ}\text{C}$. Função de ajuste : $I = a + b.\exp[-(t - t_0)] / \tau$; $\tau = (1,35 \pm 0,15) \times 10^{-2} \text{ s}$; Amostra (KL/DeOH/H₂O) entre polarizadores cruzados.

Os tempos de relaxação foram determinados com o seguinte procedimento: inicia-se a aquisição de dados e, quase que simultaneamente, retira-se o campo magnético que sustenta a placa de aço no interior da amostra. Assim, obtém-se um sinal de transmitância análogo ao mostrado no quadro interno às figuras 4.9 ,4.10 e 4.11. O

primeiro instante de tempo com intensidade de luz transmitida diferente da intensidade de fundo corresponde ao instante no qual a placa inicia seu movimento de queda.

Considerando que a placa se desloca, no interior da amostra, de $\sim 2\text{mm}$ o tempo que ela necessita para atingir a base da cubeta é de $\sim 0,17\text{s}$. Decorrido esse intervalo de tempo o movimento de queda cessa e têm-se apenas a propagação da perturbação gerada, no interior da amostra. Portanto, o instante inicial t_0 considerado nos ajustes corresponde ao instante em que a placa cessou seu movimento de queda. Os tempos característicos de relaxação obtidos são da ordem de 10^{-2} s. Os desvios, $\Delta\tau$, foram obtidos a partir das três melhores curvas ajustadas aos pontos experimentais. Com variações superiores a esse desvio as curvas deixam de apresentar um bom ajuste. Na obtenção dos desvios(ver seção 4.11) considerou-se também o peso individual de cada aquisição; quanto maior a diferença entre a máxima amplitude, I_{max} , e o fundo, I_0 , menor é o peso atribuído ao erro em τ e, para menor ΔI maior o peso atribuído ao desvio, $\Delta\tau$.

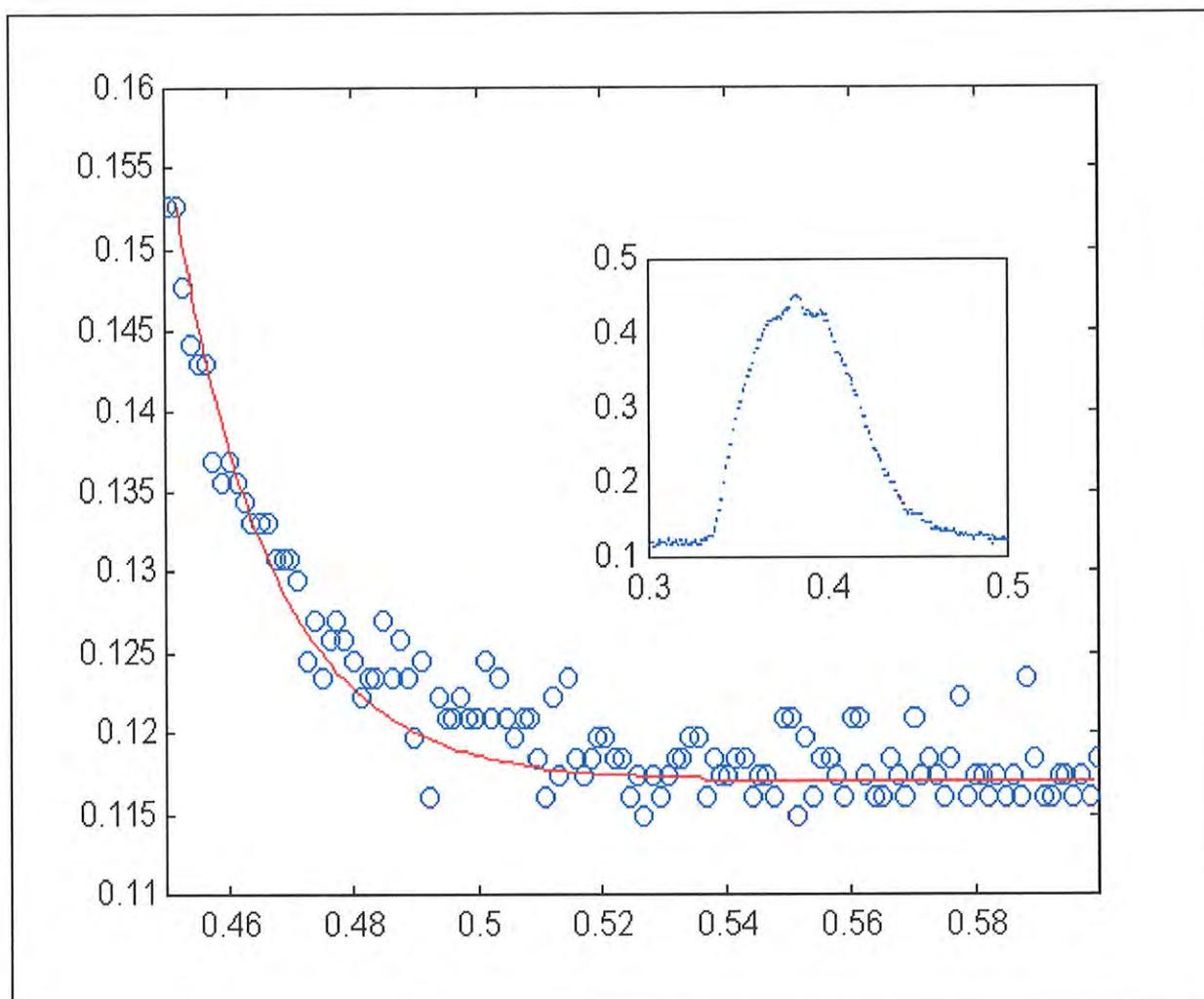


Figura 4.10 - Gráfico da transmitância em função do tempo de uma amostra de cristal líquido liotrópico na fase isotrópica, $T = 22,8^{\circ}\text{C}$. Amostra (KL/DeOH/H₂O) entre polarizadores cruzados. Função de ajuste : $I = a + b.\exp[-(t - t_0)] / \tau$; $\tau = (1,55 \pm 0,05) \times 10^{-2} \text{ s}$.

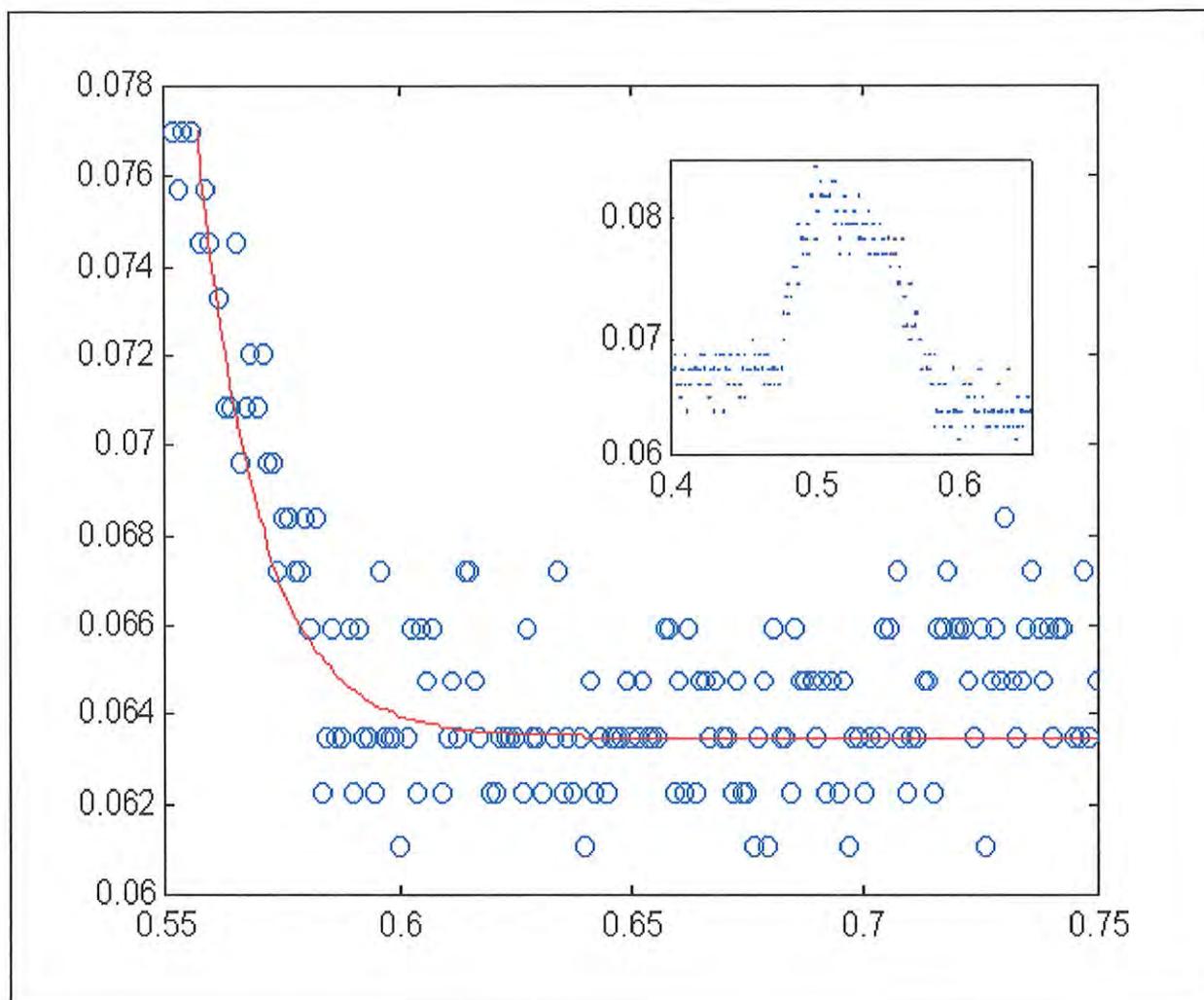


Figura 4.11 - Gráfico da transmitância em função do tempo de uma amostra de cristal líquido liotrópico na fase isotrópica; $T = 38,3^{\circ}\text{C}$. Amostra (KL/DeOH/H₂O) entre polarizadores cruzados. Função de ajuste : $I = a + b.\exp[-(t - t_0)] / \tau$; $\tau = (1,30 \pm 0,06) \times 10^{-2} \text{ s}$.

Construindo o gráfico dos tempos de relaxação em função da temperatura utilizando a placa plana no interior da amostra, obtém-se o gráfico da figura 4.12. Percebe-se que o tempo de relaxação aumenta nos extremos do gráfico como também na região central do mesmo. O aumento de τ nas temperaturas próximas às transições I-L (Isotrópico-Lamelar) pode ser interpretado como um efeito pré-transicional uma vez que estamos nos direcionando de uma fase sem ordenamento(I) para outra com ordenamento(L). Dessa forma, podemos interpretar esse efeito (em termos

microscópicos) sugerindo que ao nos direcionarmos às fases mais ordenadas há um aumento da correlação intermicelar.

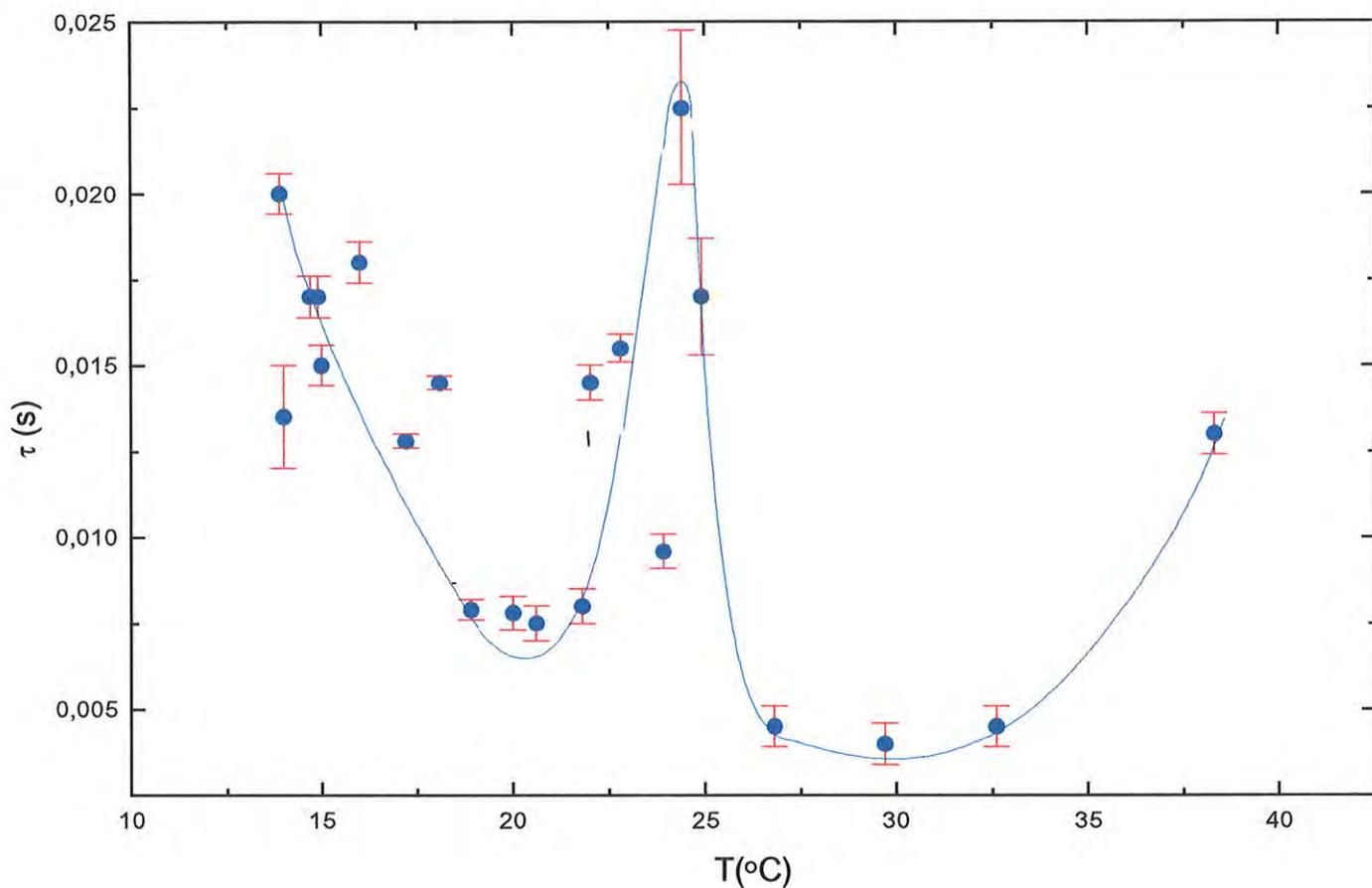


Figura 4.12 - Tempo de relaxação em função da temperatura na fase isotrópica de um cristal líquido liotrópico. Os fluxos são gerados a partir da queda de uma placa plana no interior da amostra; KL/DeOH/H₂O ; Transições : L1 $\xrightarrow{8,6^{\circ}\text{C}}$ I $\xrightarrow{48,5^{\circ}\text{C}}$ L2 ; A linha contínua é apenas para guiar os olhos.

O aumento do tempo de relaxação em torno de $23,0^{\circ}\text{C}$ é um fato totalmente inesperado, pois as grandezas físicas envolvidas na obtenção desse tempo (como densidade ou constantes elásticas) não apresentam anomalias em torno dessa temperatura, como veremos a seguir. Levando-se em conta que o aumento de τ se dá no sentido de fases mais ordenadas (como visto anteriormente nas transições I - L), esse pico em torno de 23°C pode ser interpretado como uma evidência de um incremento da ordem intermicelar nessa região. Assim, muito embora a fase isotrópica se estenda de 8°C a 48°C , o grau de desordem intermicelar não é o mesmo em todo o intervalo.

As concentrações relativas das diferentes substâncias que compõem a mistura liotrópica investigada aqui, a localizam em uma posição bastante particular do diagrama de fases (ver Fig. 3.12 do Capítulo III). Essa mistura está nas vizinhanças da região nemática do diagrama de fases, isto é, com uma pequena variação nas porcentagens dos componentes teríamos a presença de uma fase nemática. Associando esse fato à presença de um pico no gráfico de τ em torno de $T \sim 23^{\circ}\text{C}$ (que é uma evidência de tendência a um ordenamento intermicelar maior), interpretamos a existência do pico como a indicação de uma “fase nemática virtual - FNV”.

Utilizando o movimento horizontal de uma esfera, no interior de um tubo de ensaio contendo cristal líquido, no lugar do movimento de queda da placa plana numa cubeta contendo amostra obtém-se um resultado similar ao descrito acima. Esse resultado pode ser constatado a partir do gráfico da figura 4.13. Os tempos de relaxação são da ordem de 10^{-2} s. Utilizando objetos com outras formas além da esférica se obtém resultados similares.

Alterando a massa dos objetos esféricos utilizados não há alteração na ordem de grandeza dos tempos de relaxação do sinal de transmitância. A tabela 4.1 mostra os tempos de relaxação, τ , em função da massa, m , obtidos a partir do movimento desses objetos no interior de uma mistura de Laurato de potássio, Decanol e água à temperatura ambiente.

O tempo de relaxação médio que caracteriza o efeito em estudo foi obtido a partir da média ponderada dos tempos da tabela 4.1. Este tempo corresponde a $(2,3 \pm 0,4) \times 10^{-2}$ s. Os desvios em τ foram obtidos utilizando os mesmos critérios já descritos nesta seção (utilizando placa plana).

O peso do ajuste (terceira coluna da tabela 4.1) corresponde à variação de intensidade de luz transmitida, ΔI , e a expressão para o cálculo dos desvios em τ é aquela descrita na seção 4.1.1. A amostra utilizada no experimento com uma esfera de massa 1,83gramas possui transições em : $L1 \xrightarrow{8,0^{\circ}C} I \xrightarrow{37^{\circ}C} L2$.

$m (\times 10^{-2} \text{ g})$	tempo de relaxação $\tau (\times 10^{-2} \text{ s })$	Peso do ajuste	$\Delta I = I_{\max} - I_0$
1,83	$2,10 \pm 0,20$	1	0,45
6,38	$2,79 \pm 0,20$	0,51	0,23
13,47	$2,40 \pm 0,20$	0,11	0,048
44,16	$2,16 \pm 0,30$	0,47	0,21

Tabela 4.1 - Tempos de relaxação do sinal de transmitância em função da massa de uma esfera de aço responsável pelos gradientes de velocidades internos à amostra.

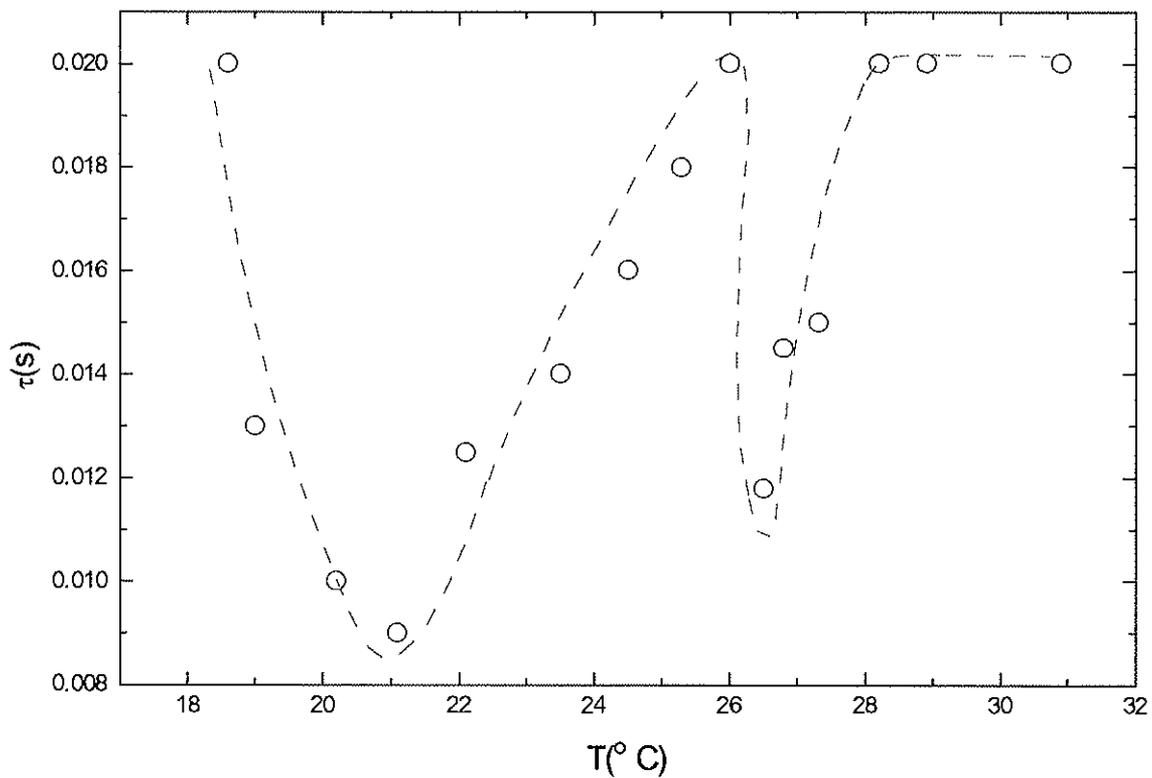


Figura 4.13 - Processo de relaxação do sinal de transmitância de uma amostra de cristal líquido liotrópico na fase isotrópica. Os fluxos são produzidos pelo movimento de uma esfera ($m = 1,83g$) no interior da amostra; A linha tracejada é apenas para guiar os olhos.

O gráfico da figura 4.13 mostra um aumento do tempo de relaxação à medida que nos aproximamos das regiões mais orientadas que são as fases lamelares. No meio da fase isotrópica ($T \sim 25^{\circ}C$) também ocorre um aumento de τ , similar ao aumento indicado na figura 4.12.

4.4 - Medidas da Densidade

Com o uso de um picnômetro (Seção 3.7 do Capítulo III) determinou-se a densidade de uma amostra de cristal líquido liotrópico na fase isotrópica no intervalo de 18°C a 32°C. A amostra é uma mistura de 27,38% em massa de Laurato de Potássio, 5,98% em massa de Decanol e 66,64 % em massa de água. Essa mistura à temperatura ambiente ($T \sim 23 \text{ }^\circ\text{C}$) é isotrópica e apresenta o efeito da birrefringência induzida por fluxo. Os valores de densidade foram obtidos a partir dos valores de $M \times T$ e $V \times T$, onde M , V e T são a massa de cristal líquido, o volume do picnômetro e a temperatura, respectivamente. A figura 4.14 ilustra a relação entre a densidade do cristal líquido na fase isotrópica com a temperatura (Fig. 4.14a) e, a densidade relativa da água referente ao mesmo intervalo de temperatura (Fig. 4.14b). Os valores da densidade relativa da água¹ são numericamente iguais aos valores da densidade absoluta em gramas por mililitro. Com o ajuste da função $\rho = A_0 + A_1 \cdot T$ aos dados da figura 4.14(a) determina-se os coeficientes de ajuste : $A_0 = 1,01523 \text{ g/ml}$ e $A_1 = -4,51436 \times 10^{-4} \text{ g/ml } ^\circ\text{C}$ com os respectivos desvios $\sigma_{A_0} = 0,00031 \text{ g/ml}$ e $\sigma_{A_1} = 0,00001 \text{ g/ml } ^\circ\text{C}$. Assim, determina-se a densidade do cristal líquido em qualquer temperatura dentro do intervalo considerado.

A figura 4.14(a) mostra que não há nenhum comportamento anômalo da densidade da amostra, na fase isotrópica, na região onde foi verificado o pico de τ versus T (região da FNV).

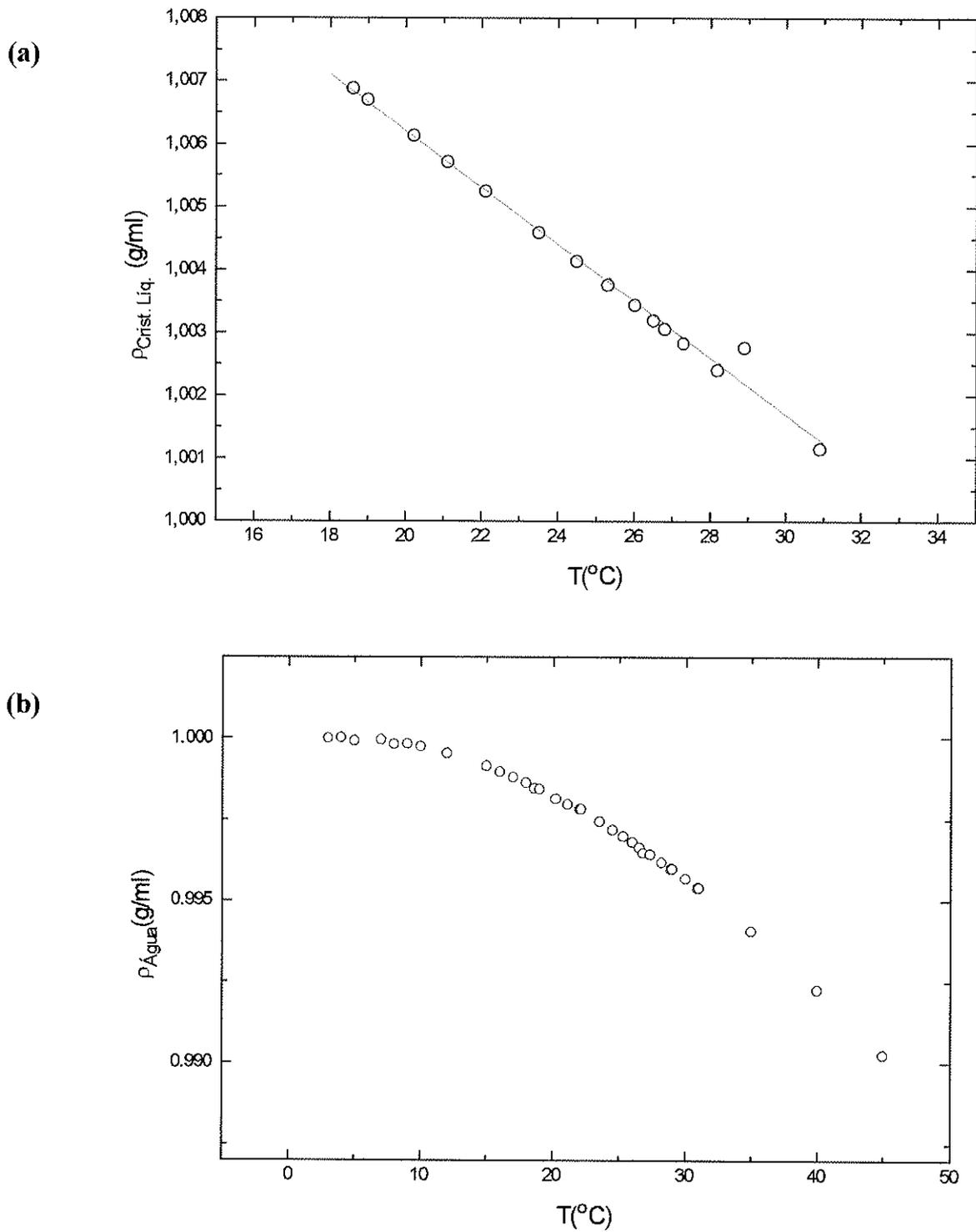


Figura 4.14 - (a) Densidade do cristal líquido liotrópico na fase isotrópica
 (b) Densidade da água em função da temperatura.

4.5 - Medidas da Viscosidade Efetiva usando um Viscosímetro de Ostwald

O valor da viscosidade rotacional efetiva de um cristal líquido liotrópico assume valores entre 1 e 1000 poises², sendo que 1 poise = 1g/cm.s.

Utilizando um viscosímetro de Ostwald (Seção 3.5 do Capítulo III) mediu-se a viscosidade efetiva de uma amostra de cristal líquido liotrópico na fase isotrópica e, com um reômetro (Seção do 3.6 do Capítulo III) determinou-se a viscosidade efetiva de uma amostra isotrópica a partir dos gráficos de “shear stress” (σ) versus “shear rate” ($\dot{\gamma}$).

As medidas de viscosidade efetiva a partir do escoamento capilar (viscosímetro de Ostwald) de uma amostra de cristal líquido foram realizadas segundo o procedimento descrito no Capítulo III.

A tabela 4.2 mostra os valores da viscosidade em função da temperatura de uma amostra de cristal líquido liotrópico na fase isotrópica. A amostra estudada possui a seguinte sequência de fases em função da temperatura : $L1 \xrightarrow{8^\circ C} I \xrightarrow{37^\circ C} L2$. Devido às limitações experimentais apresentadas na utilização desse viscosímetro, não foi possível medir a viscosidade em temperaturas próximas às transições. Dentre as dificuldades experimentais citamos como as mais relevantes: a existência de gradiente de temperatura entre a máquina controladora da circulação de água termostaticada e a serpentina no interior do banho d'água na qual estava o viscosímetro; esse gradiente era mais acentuado quando nos aproximávamos das baixas ($T \sim 15^\circ C$) e altas ($T \sim 35^\circ C$) temperaturas. Em torno da temperatura ambiente a diferença entre a temperatura da água termostaticada e a do banho do viscosímetro ficava em torno de $0,5^\circ C$. Outra dificuldade principalmente em baixa temperatura foi a condensação da água existente na atmosfera do laboratório na superfície externa do béquer que continha o viscosímetro dificultando a visualização do escoamento do fluido no interior do capilar.

As temperaturas indicadas na tabela 4.2 correspondem às do banho do viscosímetro medidas com um termômetro (PT-100) localizado próximo ao capilar do viscosímetro de Ostwald.

T (° C) ± 0,1°C	Viscosidade efetiva (μ) ± 0,005 poise	T (° C) ± 0,1°C	Viscosidade efetiva (μ) ± 0,005 poise
18,6	0,760	26,0	1,200
19,0	0,770	26,5	1,230
20,2	0,890	26,8	1,250
21,1	0,910	27,3	1,280
22,1	0,960	28,2	1,330
23,5	1,050	28,9	1,380
24,5	1,110	30,9	1,480
25,3	1,150		

Tabela 4.2 - Viscosidade efetiva em função da temperatura de um cristal líquido liotrópico na fase isotrópica obtida com um viscosímetro de Ostwald.

Usando a relação 3.21 (Capítulo III) entre as densidades, viscosidades e tempos de escoamento num tubo capilar (ver figura 3.5) determinamos os valores da viscosidade efetiva da mistura KL/DeOH/Água. Os valores da viscosidade dispostos na tabela 4.2 estão corrigidos segundo o fator de correção $\gamma'(T)$ dado por :

$$\gamma'(T) = 8,75 \times 10^{-3} \cdot T + 0,874, \text{ onde } T \text{ é a temperatura.} \quad [4.1]$$

A expressão [4.1] corresponde à calibração do instrumento (viscosímetro de Ostwald) utilizado nas medidas de escoamento do fluido problema (cristal líquido). O fluido utilizado como padrão na calibração do viscosímetro foi o óleo padrão OP-3 fornecido pelo IPT (USP).

A figura 4.15(a) mostra a viscosidade da água³ em função da temperatura e a 4.15 (b) a relação entre a viscosidade efetiva, μ , e a temperatura, T de um cristal líquido liotrópico na fase isotrópica.

A figura 4.15(b) mostra que a viscosidade do cristal líquido, na região isotrópica considerada, não apresenta anomalias em torno da temperatura ambiente e aumenta quando nos deslocamos para a região mais ordenada ($T = 32^\circ\text{C}$) que corresponde à fase

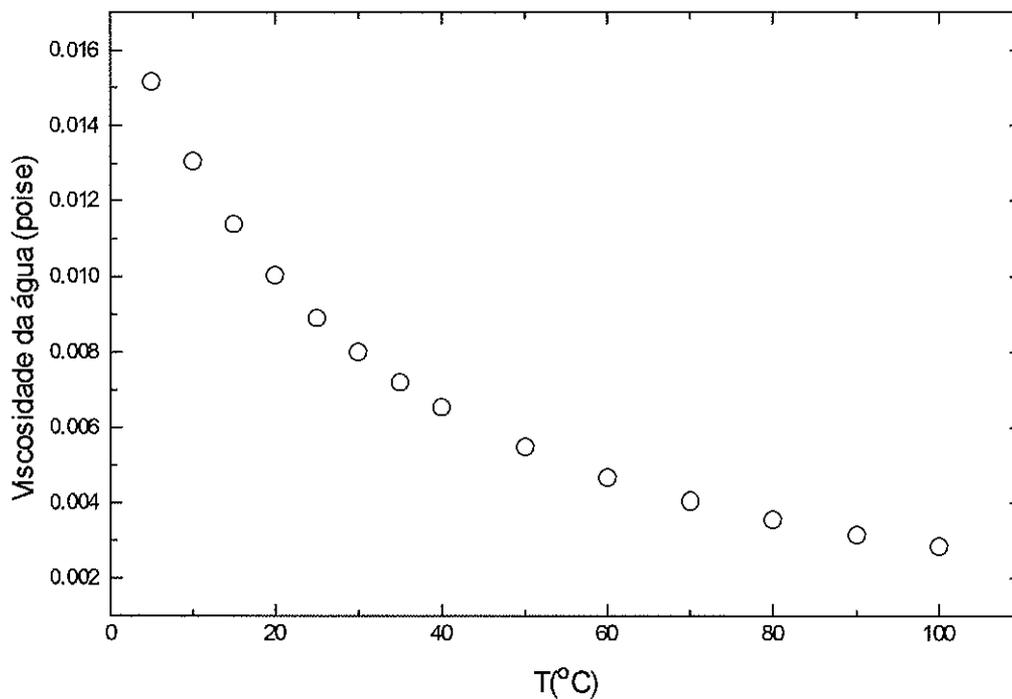
lamelar superior (L2) do diagrama de fases. Em relação à fase lamelar inferior(L1) do diagrama de fases não se observa um aumento na viscosidade porque não foi possível se efetuarem medidas da viscosidade para $T < 18^{\circ}\text{C}$ devido às dificuldades citadas anteriormente, mas ela deve aumentar.

Comparando a viscosidade do cristal líquido na fase isotrópica com a da água percebe-se que a primeira é da ordem de 100 vezes maior.

O crescimento da viscosidade, da mistura KL/DeOH/H₂O, quando nos dirigimos da fase isotrópica às regiões mais ordenadas(fases lamelares) da mesma é um comportamento que vai ao encontro dos resultados obtidos por Saupé² e colaboradores com uma mistura de Cloreto de decilamônia e água.

Para se determinar a viscosidade próximo à transição Isotrópico-Lamelar inferior ($T < 18^{\circ}\text{C}$) utilizou-se um reômetro do tipo cone-placa. Os resultados obtidos com essa técnica serão tratados na próxima seção(Seção 4.6) deste capítulo.

(a)



(b)

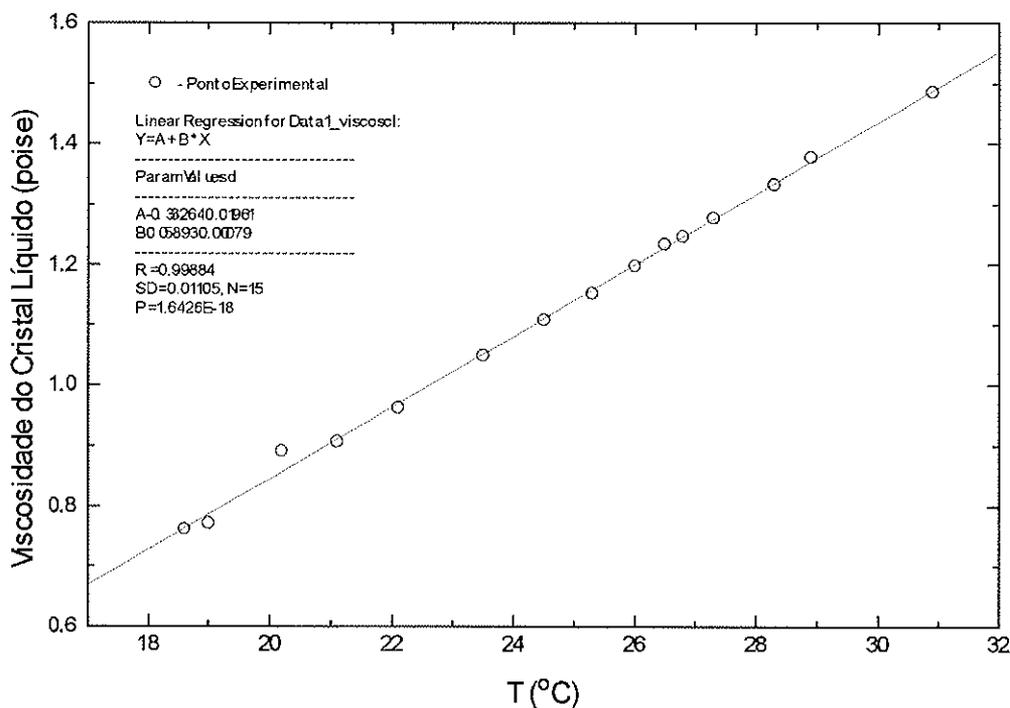


Figura 4.15 - (a) Viscosidade da água em função da temperatura (b) Viscosidade do cristal líquido liotrópico na fase isotrópica em função da temperatura. Medidas realizadas com um viscosímetro de Ostwald. L1 $\xrightarrow{8,0^{\circ}\text{C}}$ I $\xrightarrow{37,0^{\circ}\text{C}}$ L2

4.6 - Medidas de Viscosidade Efetiva utilizando um Reômetro (cone-placa)

As medidas de viscosidade efetiva utilizando um reômetro foram realizadas no laboratório de cristais líquidos do IQUSP, com um reômetro Brookfield - Modelo LV tipo cone-placa conforme descrito no Capítulo III. Os valores da viscosidade são valores médios obtidos a partir do modelo de Bingham⁴. O modelo de Bingham assume uma relação linear entre “shear stress”(σ) e “shear rate”(γ = $\frac{\partial \gamma}{\partial t}$) através da relação

$\sigma = \sigma_0 + \mu \dot{\gamma}$, onde μ representa a viscosidade efetiva do fluido em questão e σ₀ a tensão inicial, ou seja a tensão acima da qual o fluido se comporta como um fluido newtoniano. Os valores da terceira coluna(da esquerda para a direita) da tabela 4.3 foram obtidos a partir de um ajuste usando a função de Bingham descrita anteriormente. Os valores de viscosidade efetiva(segunda coluna) foram obtidos a partir de uma reta média entre os pontos do gráfico de “shear stress” versus “shear rate”. A amostra utilizada nessas medidas foi uma mistura ternária de KL/DeOH/Água com concentrações: KL = 26,75 %, DeOH = 6,36 % e H₂O = 66,88 %. As porcentagens são em massa. A fração molar (F = [KL]/[DeOH]) dessa mistura corresponde a 2,81 e as transições de fases localizam-se em: L1 $\xrightarrow{8,6^\circ\text{C}}$ I $\xrightarrow{48,5^\circ\text{C}}$ L2.

A figura 4.16 apresenta tipicamente a viscosidade efetiva em função do torque introduzido no “spindle” e a figura 4.17 a relação entre a tensão de cisalhamento e o gradiente de velocidades. O erro absoluto associado a cada medida corresponde a ± 1,0 cp. As barras de erros são praticamente do tamanho dos pontos desenhados nas figuras 4.16 e 4.17.

A viscosidade possui um valor praticamente constante tanto para um aumento quanto para uma diminuição no torque introduzido no fuso do reômetro. Os pontos iniciais da figura 4.16 são desprezados por indicarem a aceleração inicial introduzida no fuso, pois este inicia seu movimento a partir do repouso. Portanto, tomou-se o valor médio entre os pontos experimentais como o valor efetivo da viscosidade do cristal líquido liotrópico na fase isotrópica. A figura 4.17 mostra que a relação entre tensão de cisalhamento e o gradiente de velocidades pode ser interpretada como uma relação linear

e, portanto, o fluido em questão pode ser considerado como um fluido newtoniano. Dessa forma, pode-se afirmar que o cristal líquido liotrópico na fase isotrópica possui um comportamento típico de fluido newtoniano. Os valores assumidos para a viscosidade efetiva do cristal líquido foram aqueles obtidos a partir do modelo de Bingham(fig.4.17) pois os dados experimentais apresentam uma menor dispersão em relação aos da figura 4.16. Mesmo assim, os valores da viscosidade em função da temperatura, extraídos a partir de uma reta média ajustada aos dados da figura 4.16 e a partir do modelo de Bingham na figura 4.17, não apresentam discordância em ordem de grandeza .

T(°C) $\varepsilon = \pm 0,1^\circ\text{C}$	Viscosidade (cp) $\varepsilon = \pm 1,0 \text{ cp}$	Viscosidade (cp) Modelo de Bingham $\varepsilon = \pm 1,0 \text{ cp}$
5,8	43,0	30,9
8,5	34,0	24,4
10,5	28,5	28,1
15,5	36,5	35,8
17,5	40,0	39,8
18,5	42,0	41,8
20,5	45,5	45,2
23,1	47,5	47,5
25,1	50,0	50,0
27,3	51,7	51,0
30,3	54,0	53,6
35,3	65,0	57,8
40,3	66,0	55,4
45,3	110,0	75,9

Tabela 4.3 - Viscosidades de um cristal líquido liotrópico na fase isotrópica determinadas com um reômetro cone-placa.

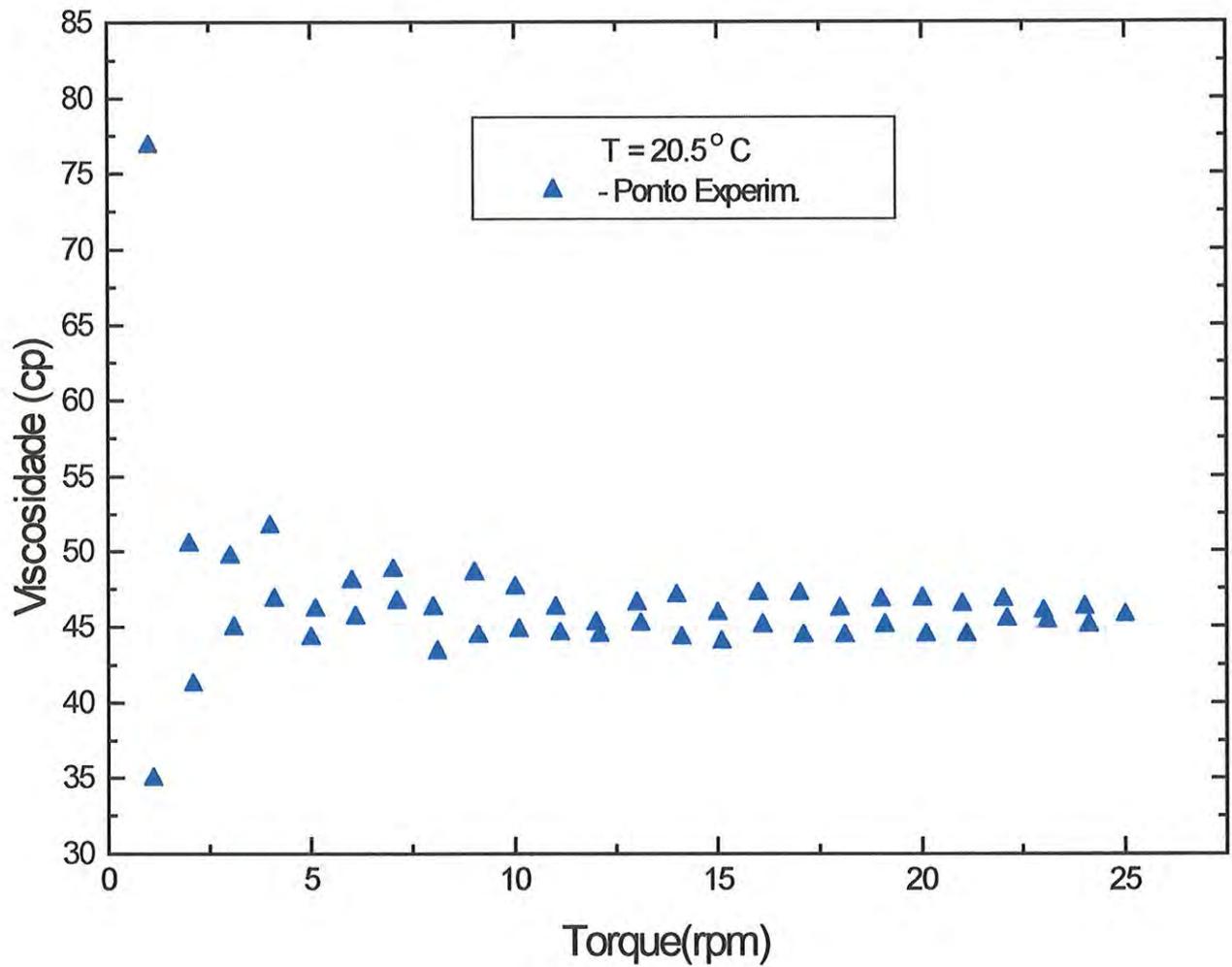


Figura 4.16 - Viscosidade efetiva de um cristal líquido liotrópico na fase isotrópica em função do torque introduzido no “spindle”. Valores obtidos com um reômetro cone - placa. T = 20,5°C; KL/DeOH/H₂O.

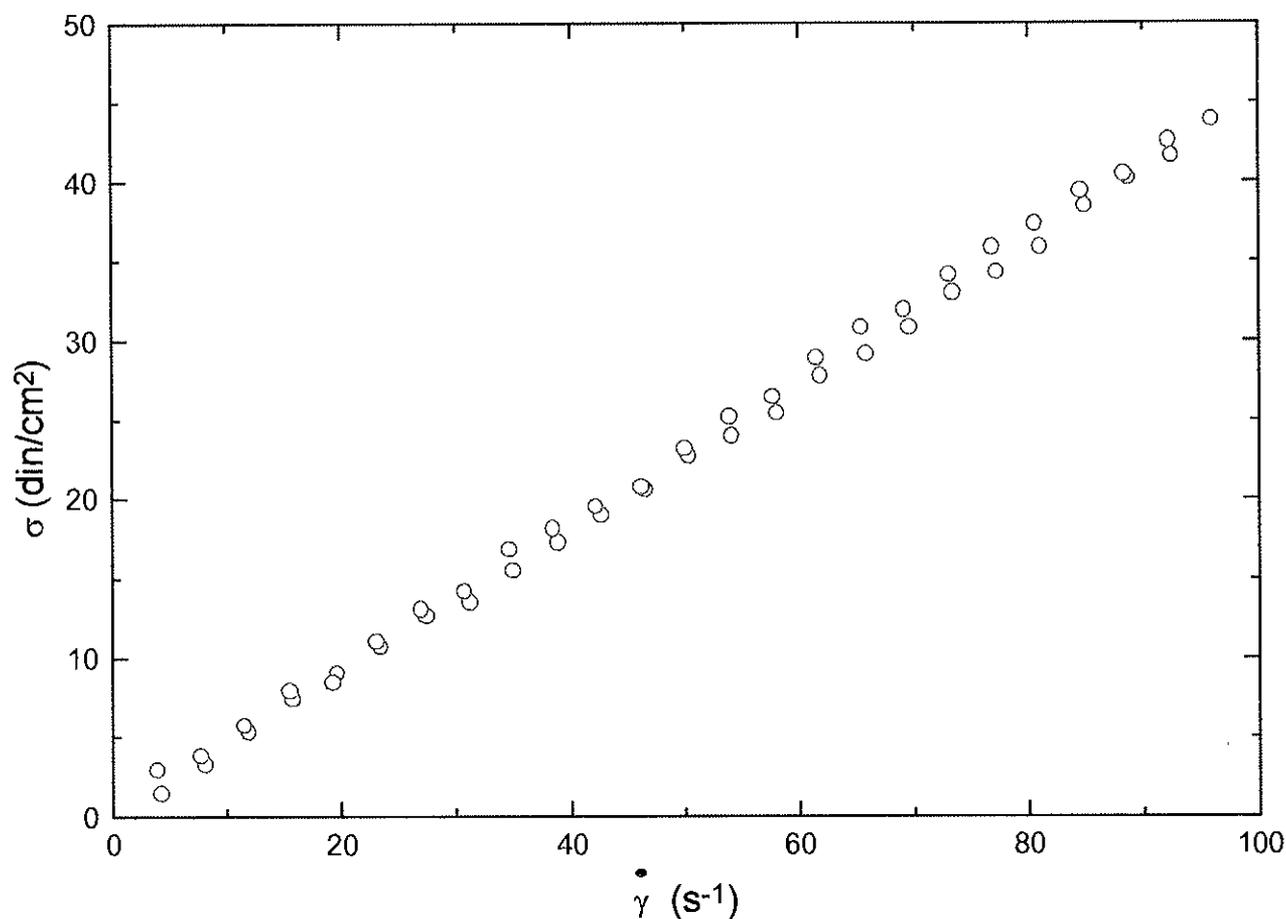


Figura 4.17 - Comportamento newtoniano de um cristal líquido liotrópico na fase isotrópica. KL/DeOH/H₂O ; T = 20,5°C ; $\mu = (45,5 \pm 1) \times 10^{-2}$ poise.

O comportamento da viscosidade em função da temperatura pode ser analisado a partir do gráfico da figura 4.18. Nesse gráfico observa-se que a viscosidade tende a aumentar quando nos aproximamos das fases mais ordenadas e possui um comportamento monótono na região correspondente à fase isotrópica. O comportamento crescente da viscosidade próximo às fases mais ordenadas está de acordo com aquele mostrado por Saupe numa mistura liotrópica com transição Nemático-Lamelar². Considerando o intervalo de temperatura entre 18° C e 32° C percebe-se que os valores da viscosidade obtidos com o reômetro podem ser considerados como similares aos obtidos com o viscosímetro de Ostwald no intervalo correspondente. Pequenas diferenças existentes entre os valores da viscosidade efetiva, μ , como também nas temperaturas de

transição de fases podem ser atribuídas às pequenas diferenças nas concentrações das amostras utilizadas nas respectivas experiências.

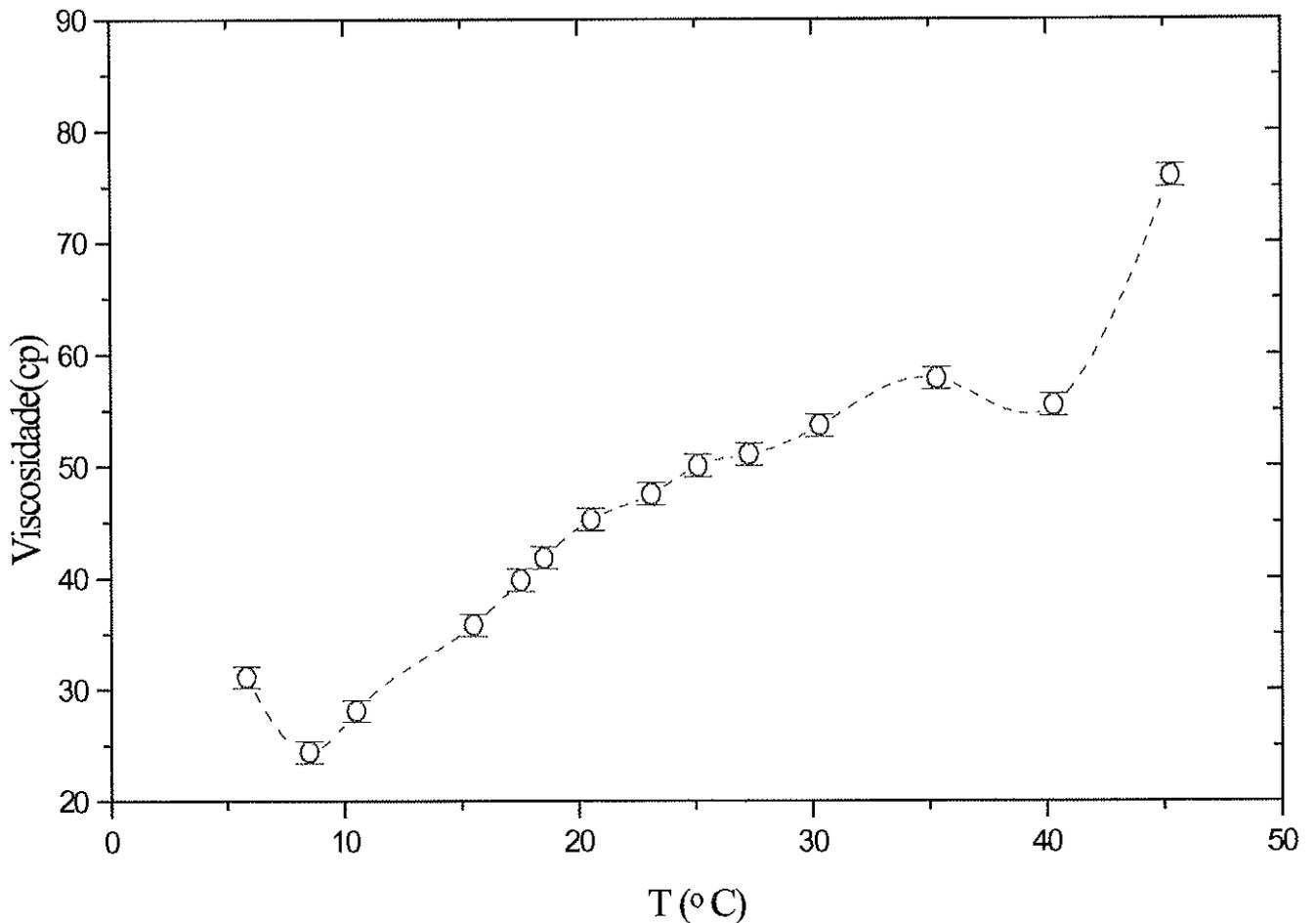


Figura 4.18 - Viscosidade de um cristal líquido liotrópico na fase isotrópica.

$L1 \xrightarrow{8,6^{\circ}C} I \xrightarrow{48,5^{\circ}C} L2$. A linha tracejada é apenas para guiar os olhos. A barra de erro corresponde a 1 cp.

Novamente, nota-se aqui a não existência de anomalias no gráfico de viscosidade versus T em torno de $T \sim 23^{\circ}C$, onde observa-se, experimentalmente, um aumento (pico) do tempo de relaxação, τ , conforme se vê na figura 4.12.

4.7 Coeficiente de Difusão

O coeficiente de difusão, D , é definido como a razão entre a constante elástica (K) e a viscosidade, μ , do cristal líquido em estudo. Esse coeficiente foi definido na Equação [2.16] do Capítulo II. No sistema c.g.s. o coeficiente D é expresso em din/poise . A partir do cálculo desse coeficiente é possível se extrair os valores do comprimento característico, l , definido a partir de uma distribuição do tipo gaussiana expressa na Equação [2.20] do Capítulo II.

Para calcular D utilizamos nossas medidas da viscosidade, μ (Fig. 4.18), e os valores de K (constante elástica) *versus* T da literatura². É importante salientar que para esse cálculo de D consideramos que o gradiente de velocidades provoca uma transição para uma fase do tipo nemática, na qual tem sentido o conceito de constante elástica não nula.

O comportamento de K (constante elástica) *versus* T (temperatura) da mistura KL/DeOH/Água foi considerado como sendo similar ao da mistura NH_4/DaCl obtido por Saupe e colaboradores². A justificativa para assumir essa similaridade nos valores da constante elástica é a existência de transição de uma fase menos ordenada (fase nemática) para outra mais ordenada (fase lamelar). Como na mistura com Laurato de Potássio (KL), Decanol (DeOH) e água ocorrem transições de uma fase sem ordem (fase isotrópica) para outra de maior ordenamento (fase lamelar) assumimos que a constante elástica deve apresentar o mesmo comportamento daquele obtido com NH_4/DaCl . A partir dos valores avaliados para a constante elástica e dos valores obtidos para a viscosidade (figura 4.18) determinou-se o coeficiente de difusão, D , em função da temperatura (figura 4.19).

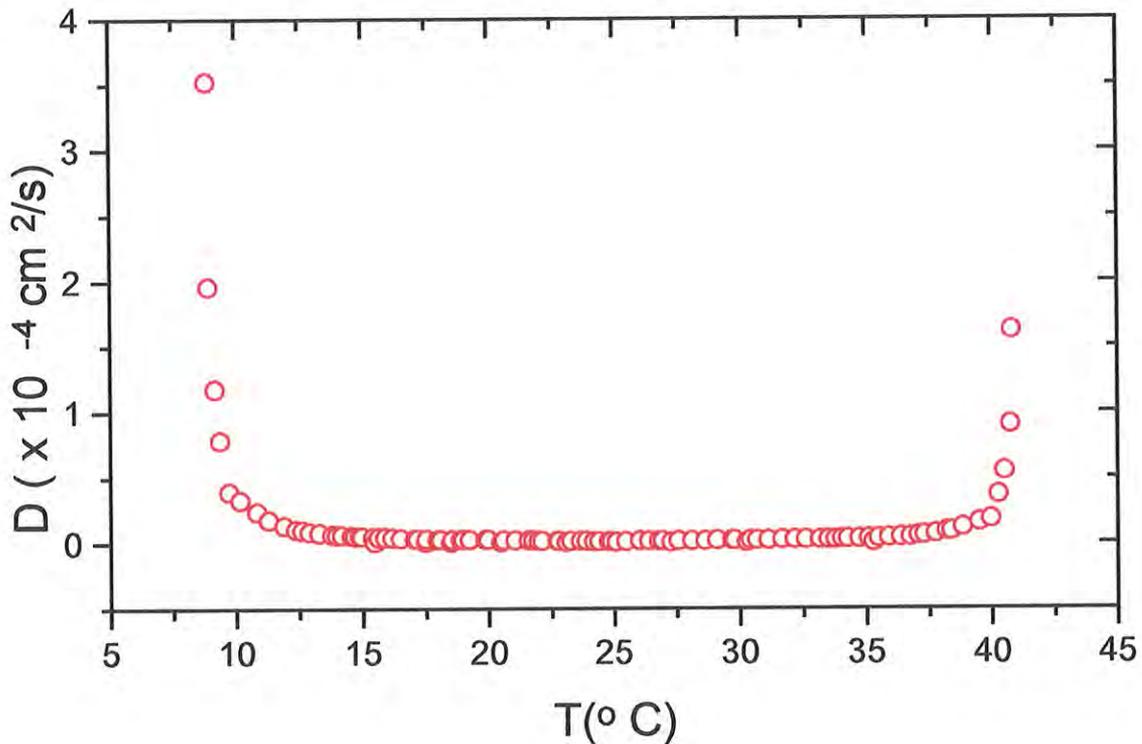


Figura 4.19 - Coeficiente de difusão, $D = K/\mu$, em função da temperatura.

4.8 - Comprimento característico, l , da birrefringência induzida por fluxo

O estudo da birrefringência induzida na fase isotrópica de um cristal líquido liotrópico é um assunto inédito na literatura e, até então, não havia um tratamento teórico que descrevesse tal efeito. O modelo proposto para a birrefringência induzida na fase isotrópica é regido por um processo de difusão de ordem no interior da amostra (ver Capítulo II). Nesse tratamento a intensidade de luz transmitida em função do tempo, $I(t)$, é função do comprimento característico, l . Esse comprimento caracteriza a dimensão típica na qual ocorre o efeito da birrefringência induzida por gradientes de velocidades. A expressão [2.24] do Capítulo II é obtida considerando a distribuição inicial de ordem, $Q_0(z')$, como uma distribuição do tipo gaussiana.

Considerando o movimento de queda da placa como fonte geradora da perturbação(fluxo) que irá se propagar no interior da amostra, as figuras 4.20, 4.21, 4.22 são representações típicas da transmitância da amostra em função do tempo. Para se obter os valores de l em função da temperatura ajustamos a equação [2.24] do Capítulo II aos valores experimentais de transmitância em função do tempo. O ajuste da função $I(t)$ obedeceu o seguinte procedimento: o primeiro instante de tempo com intensidade de luz transmitida diferente da intensidade de fundo corresponde ao instante no qual a placa inicia seu movimento de queda. Decorrido o tempo de queda da placa no interior da amostra ($t \sim 0,17s$) o movimento cessa e têm-se apenas a propagação da perturbação gerada. A partir desse instante inicia-se o ajuste da função $I(t)$ com o uso do programa Origin. Do ajuste extraem-se os comprimentos característicos, l , com o valor do chi-quadrado associado ao ajuste e o valor do desvio(σ) em l . Os valores de D utilizados na determinação dos comprimentos característicos em função da temperatura são aqueles da figura 4.19.

As figuras 4.20, 4.21 e 4.22 mostram a função $I(t)$ ajustada aos pontos experimentais para três temperaturas. Os ajustes obtidos em outras temperaturas encontram-se nos Anexos.



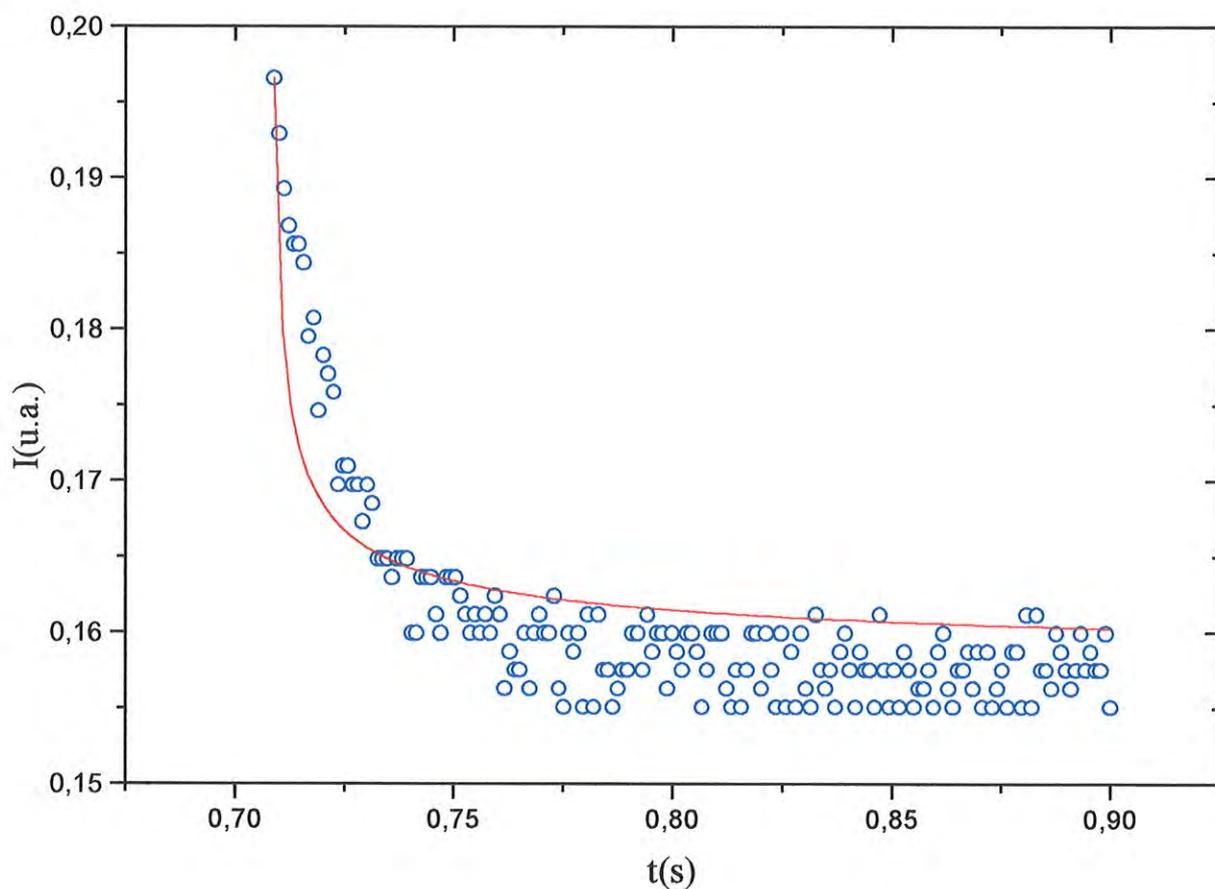


Figura 4.20 - Ajuste da função $I(t)$; $T = 17,2\text{ }^{\circ}\text{C}$; $l = 0,0001\text{ cm}$; $\sigma = 6,3 \times 10^{-6}\text{ cm}$
 $D = 2,64 \times 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}$; $\text{Chi}^2 = 1,9298 \times 10^{-5}$; $t_0 = 0,709\text{ s}$
 Intensidade máxima = $0,1966\text{ u.a.}$; Intensidade mínima = $0,1575\text{ u.a.}$

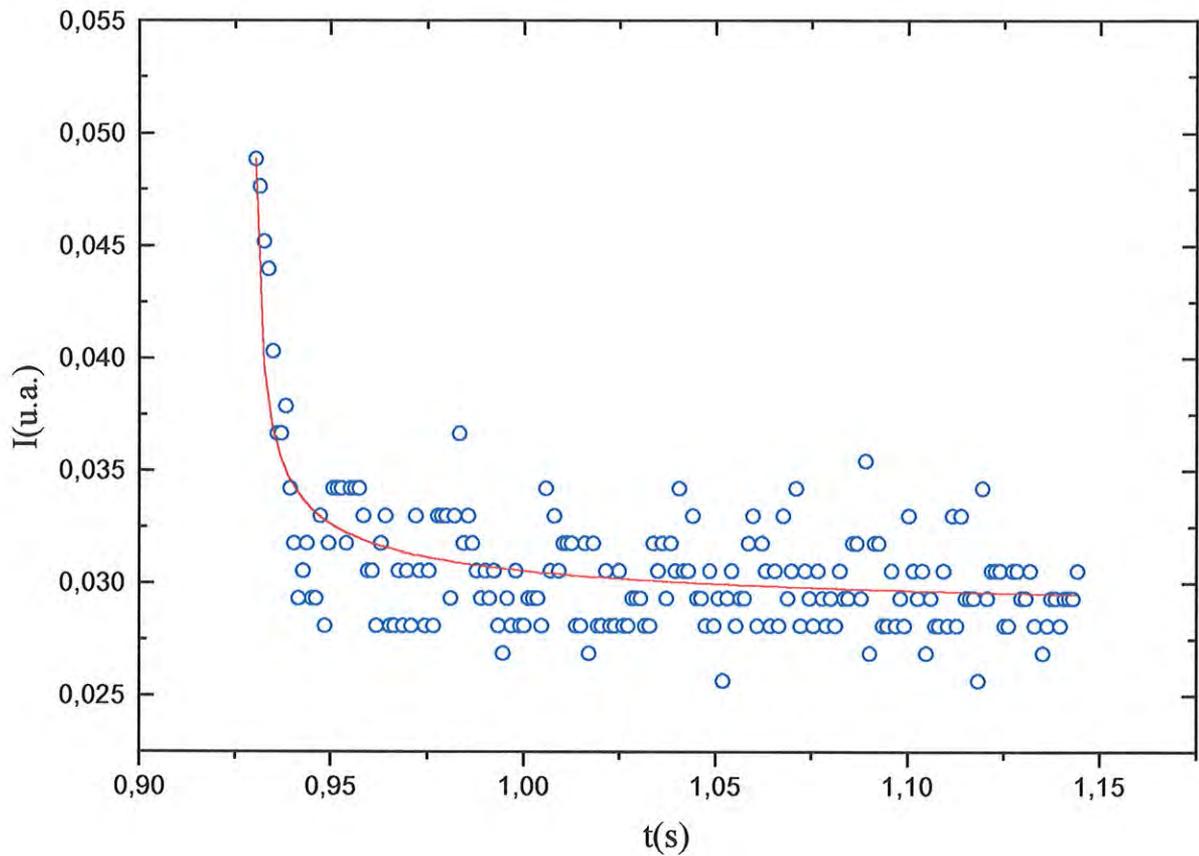


Figura 4.21 - Ajuste da função $I(t)$; $T = 26,8^{\circ}\text{C}$; $l = 6 \times 10^{-5} \text{ cm}$; $\sigma = 3,5 \times 10^{-6} \text{ cm}$
 $D = 1,01 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$; $\text{Chi}^2 = 4,4869 \times 10^{-6}$; $t_0 = 0,930 \text{ s}$;
 Intensidade máxima = $0,04884 \text{ u.a.}$; Intensidade mínima = $0,02808 \text{ u.a.}$

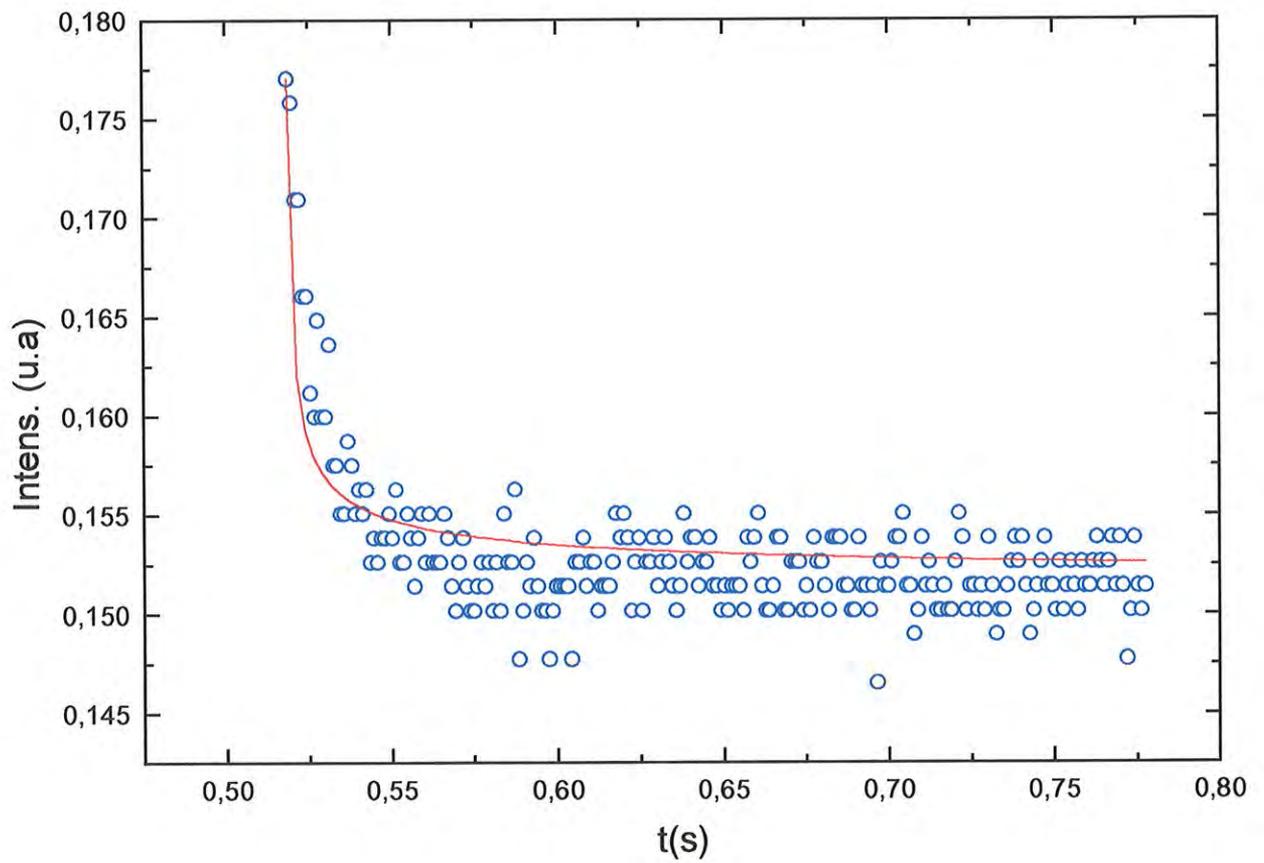


Figura 4.22 - Ajuste da função $I(t)$; $T = 18,1 \text{ }^\circ\text{C}$; $l = 7 \times 10^{-5} \text{ cm}$; $\sigma = 4,4 \times 10^{-6} \text{ cm}$
 $\chi^2 = 5,8158 \text{ E-}6$; $D = 2,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$; $t_0 = 0,519 \text{ s}$;
 Intensidade máxima = $0,17705 \text{ u.a.}$; Intensidade mínima = $0,1514 \text{ u.a.}$

A figura 4.23 apresenta os comprimentos característicos em função da temperatura, onde os valores de l foram extraídos dos ajustes da função $I(t)$ aos pontos experimentais. As barras de erro correspondem aos valores de σ determinados através do ajuste (figuras 4.20, 4.21 e 4.22).

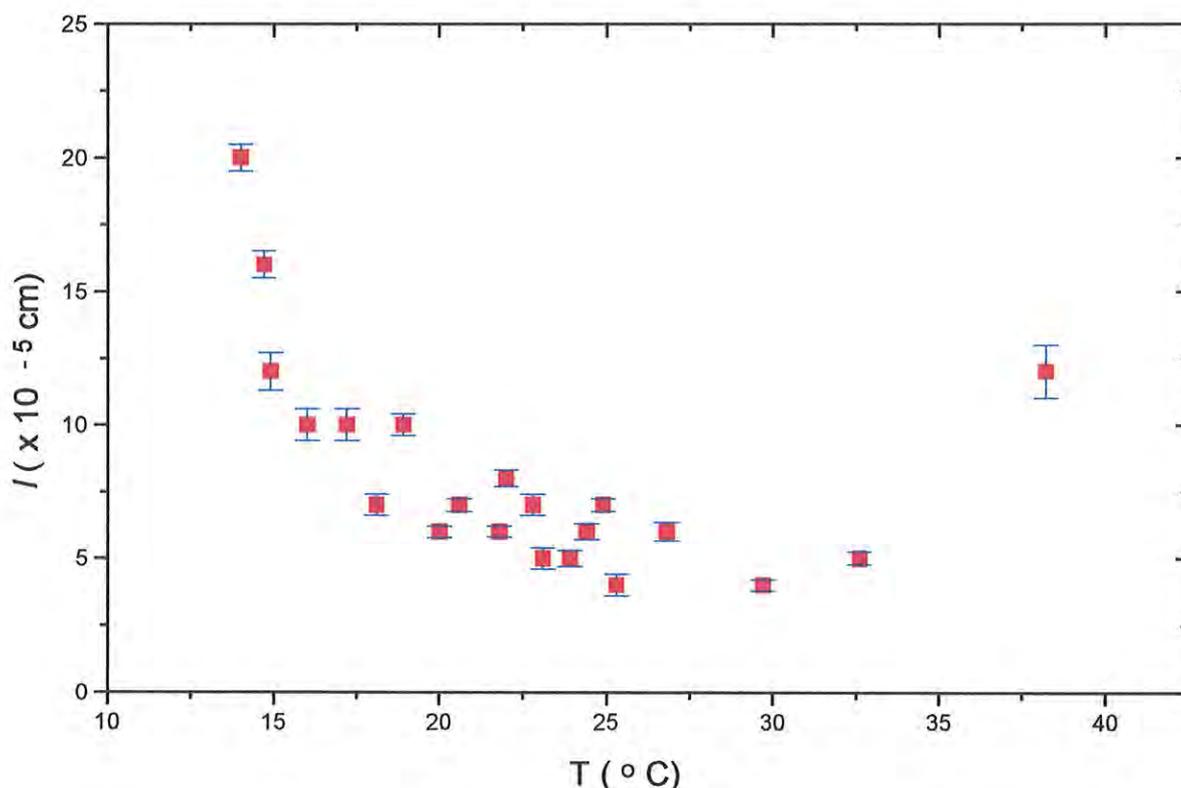


Figura 4.23 - Comprimento característico, l , em função da temperatura determinado a partir do modelo de difusão de ordem no interior da fase isotrópica de um cristal líquido liotrópico; KL/DeOH/H₂O; L1 $\xrightarrow{8,6^\circ\text{C}}$ I $\xrightarrow{48,5^\circ\text{C}}$ L2 .

O comprimento característico aumenta nas proximidades das fases lamelares e possui uma dispersão em seu valor na região central da fase isotrópica. O aumento do comprimento característico, l , que informa a respeito da dimensão na qual o efeito ocorre indica que há uma maior correlação intermicelar⁵ nas regiões isotrópicas próximas às transições para as fases lamelares. A região em que ocorre uma dispersão nos valores de l é a região em que há um aumento do tempo de relaxação(Figura 4.12).

4.9 Transmitância em função da direção da polarização da luz incidente

Utilizando o arranjo ilustrado na figura 3.7 e as geometrias da figura 3.8 da seção 3.8.1 do Capítulo III medimos a transmitância da mistura KL/DeOH/Água na fase isotrópica. As figuras 4.24, 4.25, 4.26 e 4.27 mostram a intensidade de luz transmitida, I , em unidades arbitrárias, em função do tempo, para $\theta = 0^\circ$, 45° , 90° e 135° (θ é o ângulo da direção da luz incidente em relação ao eixo horizontal). E, as figuras 4.28, 4.29 e 4.30 ilustram I_{xt} quando a luz incide normal à superfície da placa de vidro da figura 3.8 com os mesmos valores de θ acima citados.

Nota-se que a transmitância é mais acentuada quando a luz incide paralelamente à superfície da placa de vidro, ou seja, quando a direção de propagação da luz incidente é perpendicular aos gradientes de velocidades. Em relação à direção de polarização incidente, vemos que a direção $\theta = 90^\circ$ apresenta uma intensidade máxima em relação às outras direções. Assim, todas as medidas realizadas a partir do movimento de uma placa plana de aço no interior da amostra, analisada anteriormente, foram realizadas com o feixe de luz incidindo tangente à superfície da placa de aço e com a luz polarizada incidindo num ângulo $\theta = 45^\circ$. A escolha desse ângulo se deu em virtude da inexistência de um segundo tempo de relaxação como houve quando $\theta = 90^\circ$.

Os tempos de relaxação foram obtidos a partir de ajustes exponenciais do tipo $I = I_0 + b \cdot \exp [-(t - t_0) / \tau]$, onde I_0 corresponde à intensidade de fundo e b à diferença entre a máxima intensidade de luz transmitida e a intensidade de fundo; t_0 é o instante inicial do ajuste (instante em que a placa cessa seu movimento de queda) e τ é o tempo de relaxação.

Os gráficos internos às figuras 4.24, 4.25, 4.26 e 4.27 ilustram a transmitância da amostra em função do tempo com a escala de tempo expandida na respectiva região em que se encontra o sinal observado. As transmitâncias obtidas com a direção da polarização da luz incidente fixadas em 0° (figura 4.24) e 90° (figura 4.26) apresentaram um sinal com um aparente ruído em sua linha de fundo. Por esse motivo utilizou-se 45° (figura 4.25) para a direção da polarização da luz incidente a qual não apresentou tais ruídos.

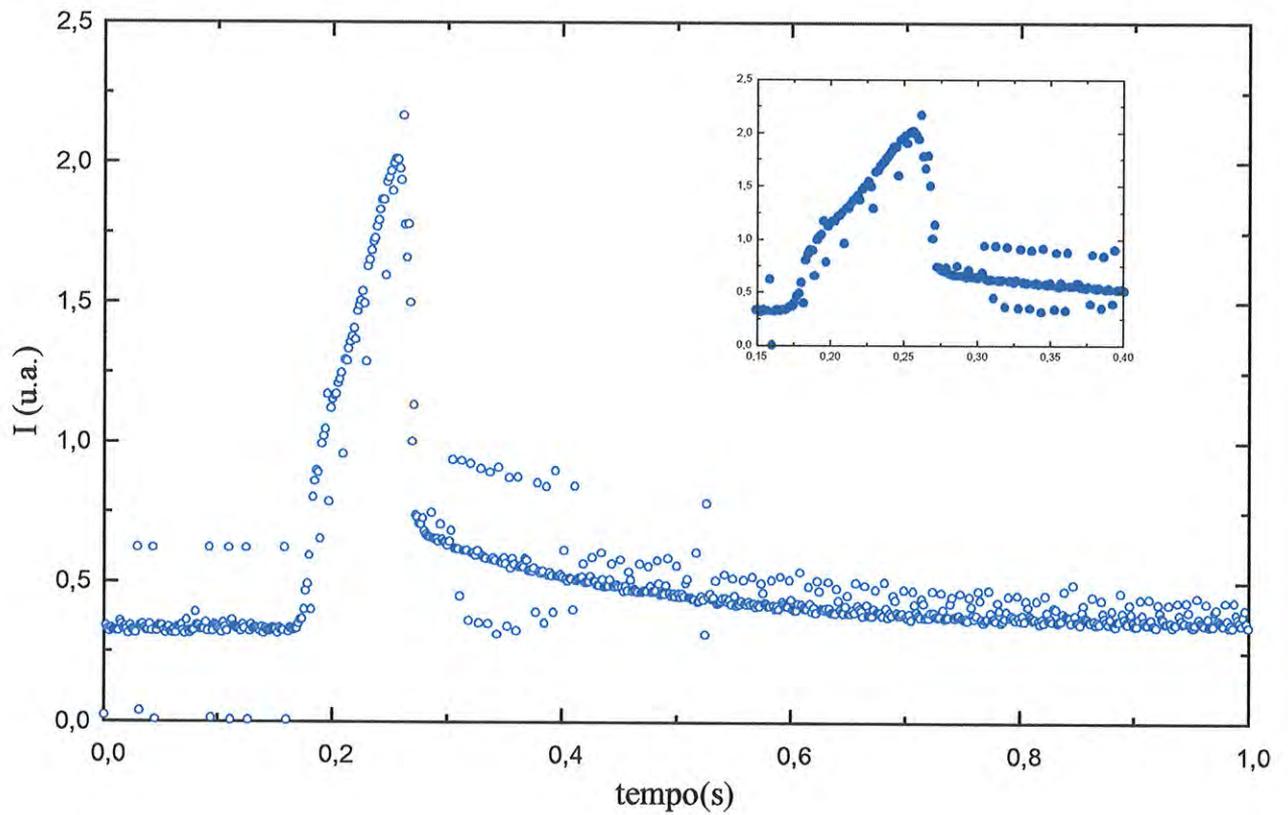


Figura 4.24 - Transmitância em função do tempo para feixe de luz incidente paralelo à superfície de uma placa de vidro no interior da amostra. Direção da polarização incidente, $\theta = 0^\circ$; KL/DeOH/H₂O.

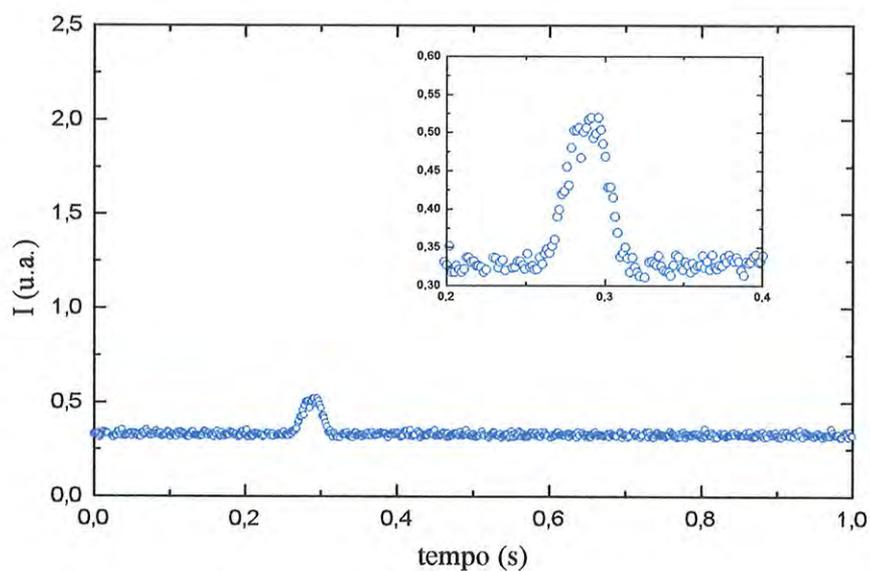


Figura 4.25 - Transmitância em função do tempo para feixe de luz incidente paralelo à superfície de uma placa de vidro no interior da amostra. Direção da polarização incidente, $\theta = 45^\circ$; KL/DeOH/H₂O.

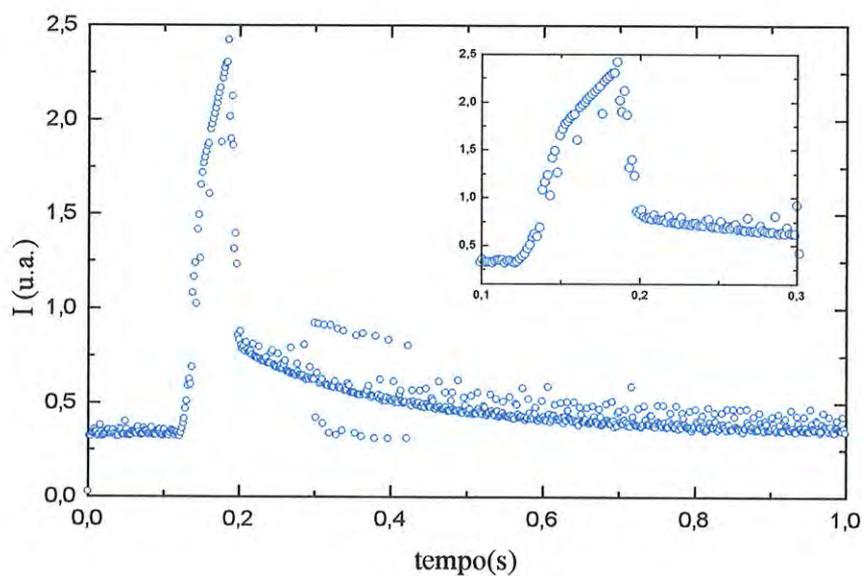


Figura 4.26 - Transmitância em função do tempo para feixe de luz incidente paralelo à superfície de uma placa de vidro no interior da amostra. Direção da polarização incidente, $\theta = 90^\circ$; KL/DeOH/H₂O.

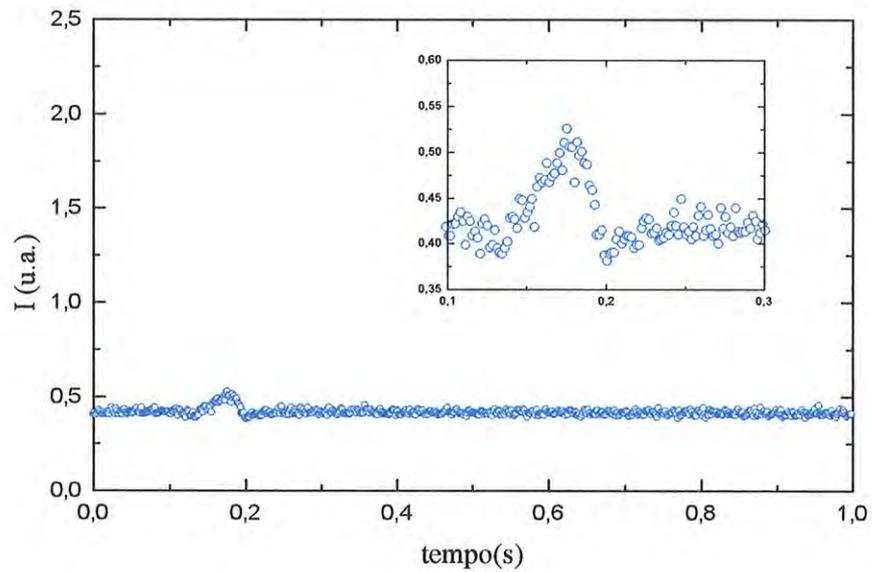


Figura 4.27 - Transmitância em função do tempo para feixe de luz incidente paralelo à superfície de uma placa de vidro no interior da amostra. Direção da polarização incidente, $\theta = 135^\circ$; KL/DeOH/H₂O.

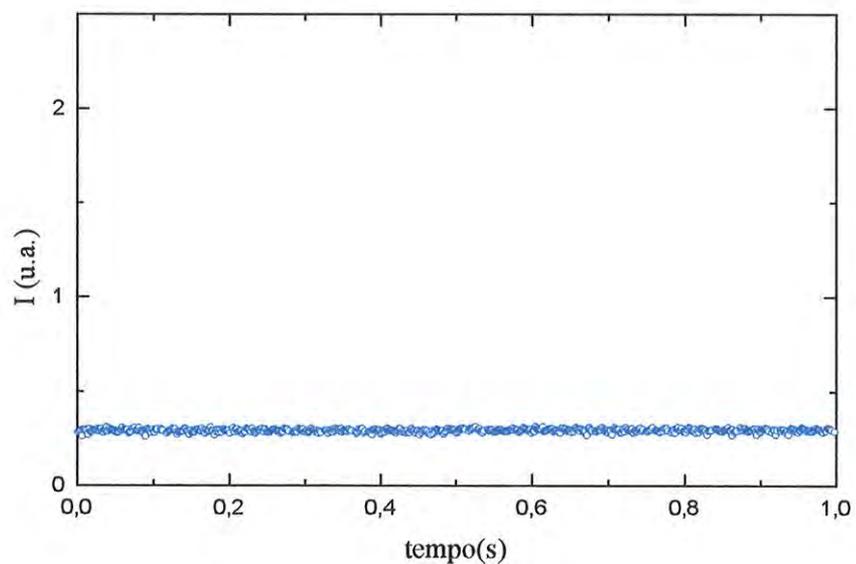


Figura 4.28 - Transmitância em função do tempo para feixe de luz incidente perpendicular à superfície de uma placa de vidro no interior da amostra. Direção da polarização incidente, $\theta = 0^\circ$; KL/DeOH/H₂O.

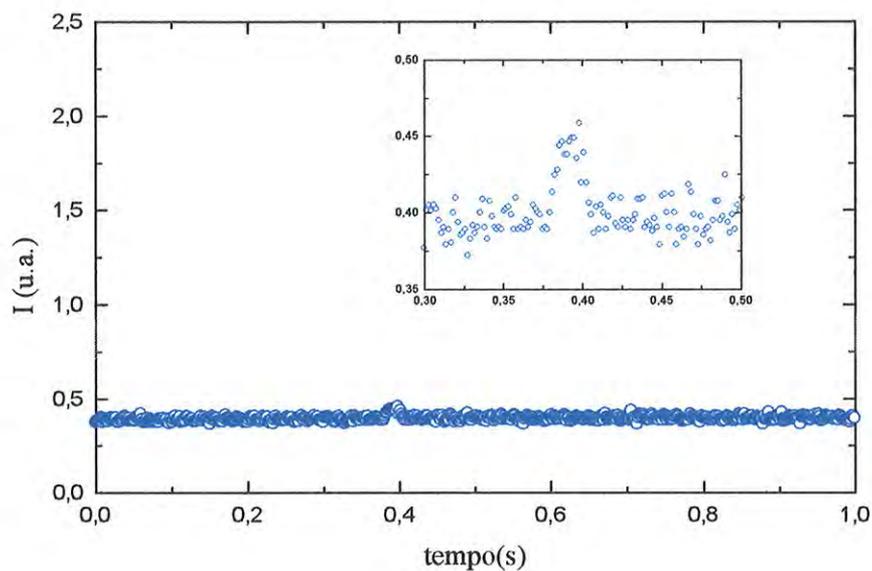


Figura 4.29 - Transmitância em função do tempo para feixe de luz incidente perpendicular à superfície de uma placa de vidro no interior da amostra. Direção da polarização incidente, $\theta = 45^\circ$; KL/DeOH/H₂O.

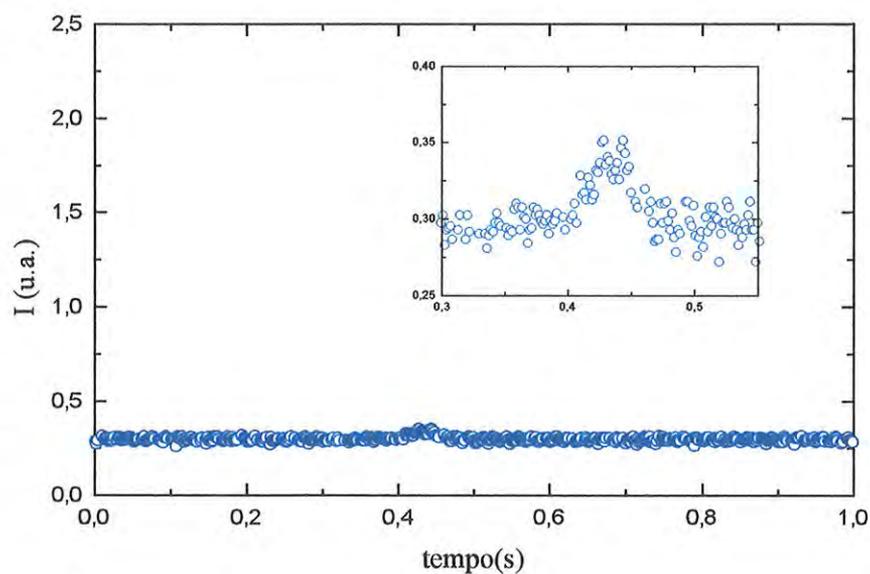


Figura 4.30 - Transmitância em função do tempo para feixe de luz incidente perpendicular à superfície de uma placa de vidro no interior da amostra. Direção da polarização incidente, $\theta = 90^\circ$; KL/DeOH/H₂O.

A tabela 4.4 mostra os tempos de relaxação obtidos a partir de ajustes à transmitância da amostra em função do tempo quando se altera a direção da polarização incidente. Na primeira coluna estão descritos os ângulos da polarização incidente, em relação à horizontal; na segunda coluna estão os tempos de relaxação expressos em milissegundos e na quarta coluna a geometria utilizada no experimento.

Polarização Incidente θ (°)	Tempos de relaxação τ ($\times 10^{-3}$ s) $\sigma = \pm 0,3$ ms	Geometria
0	$\tau_1 = 7,5$ $\tau_2 = 210,0$	Feixe de luz tangente à superfície da placa
45	$\tau = 3,7$	Feixe de luz tangente à superfície da placa
90	$\tau_1 = 9,7$ $\tau_2 = 210,0$	Feixe de luz tangente à superfície da placa
135	$\tau = 3,7$	Feixe de luz tangente à superfície da placa

Tabela 4.4 - Tempos de relaxação de uma mistura liotrópica na fase isotrópica

Quando a direção do feixe de luz é paralela à normal da placa de vidro percebe-se um sinal de luz transmitida de baixa amplitude ou igual ao fundo. Isso indica que nessa geometria não se percebe, de forma significativa, a existência de gradientes de velocidades.

Com a direção do feixe de luz perpendicular à normal da placa de vidro, o sinal de luz transmitida através da amostra revela uma amplitude maior do que aquela em outra geometria. Isso é uma indicação de que o gradiente de velocidade é maior na direção normal à placa.

A existência de dois tempos de relaxação (ver Anexos) num ângulo de polarização da luz incidente de 90° (ou equivalentemente 0°) indica que existem dois

processos de relaxação para essa geometria: um rápido e outro lento; o processo rápido com um tempo característico em torno de 200 ms e o lento com um tempo em torno de 10 ms. Esse fenômeno deverá ser objeto de estudo num futuro trabalho.

4.10 Topologia do diretor

A topologia do diretor foi qualitativamente estudada utilizando-se o arranjo experimental descrito no Capítulo III (Figura 3.8) que consta de uma placa de vidro rigidamente acoplada a outra de aço no interior da amostra. O fato do efeito em estudo ser rápido ($\sim 10^{-2}$ s) e a impossibilidade de fotografá-lo foram as principais dificuldades experimentais que não permitiram a realização de um estudo quantitativo.

O movimento da placa de vidro é controlado pela ação de um campo magnético sobre a placa de aço. A retirada do campo magnético faz com que a placa de vidro inicie seu movimento de queda no interior da amostra. A placa de vidro percorre uma distância de aproximadamente 2mm na direção vertical. Os movimentos existentes no interior da amostra durante o movimento de queda da placa foram observados com o auxílio de uma lente e mantendo a cubeta (contendo a amostra) entre polarizadores cruzados.

No interior da amostra inserimos pequenas partículas de grafite a fim de acompanharmos o movimento das mesmas quando se introduzem gradientes de velocidade no interior da mistura (KL/DeOH/H₂O). Na observação utilizamos duas direções de polarização da luz incidente : $\theta = 45^\circ$ e 90° em relação à direção horizontal e duas direções de incidência de luz : perpendicular e tangencial à superfície da placa de vidro. Os movimentos observados estão esquematicamente ilustrados na figura 4.31 onde as setas representam a direção média de orientação das partículas (representadas por pontos) em suas respectivas posições. Ao cessar o movimento de queda (ou de subida) da placa de vidro cessam os movimentos das partículas de grafite no

interior da amostra. Quando a placa de vidro retorna à sua posição anterior as partículas de grafite também retornam às suas antigas posições.

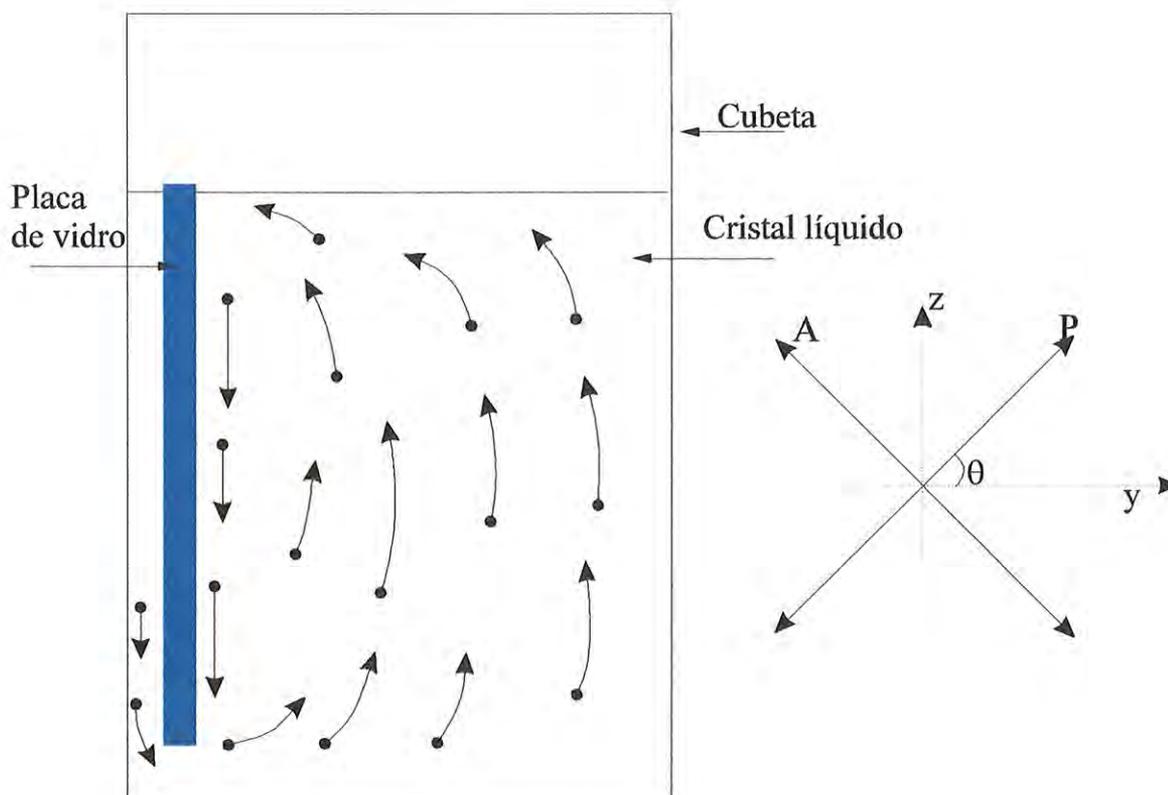


Figura 4.31 - Movimentos observados no interior de uma amostra de cristal líquido liotrópico (KL/DeOH/H₂O) na fase isotrópica na presença de gradientes de velocidades. As setas indicam a direção média do movimento das partículas de grafite no interior da amostra. Os pontos indicam as partículas de grafite; $\theta = 90^\circ$. Placa de vidro descendo.

Quando o feixe de luz incide perpendicularmente à superfície da placa de vidro e para $\theta = 90^\circ$ (ou equivalentemente $\theta = 0^\circ$) observamos regiões com luz transmitida e duas linhas escuras paralelas à placa de vidro (ver fig. 4.32). Essa textura é verificada

tanto para movimento de queda quanto para movimento de subida da placa de vidro no interior da amostra. Com polarização incidente de 45° , observa-se a mesma textura, porém com menor intensidade.

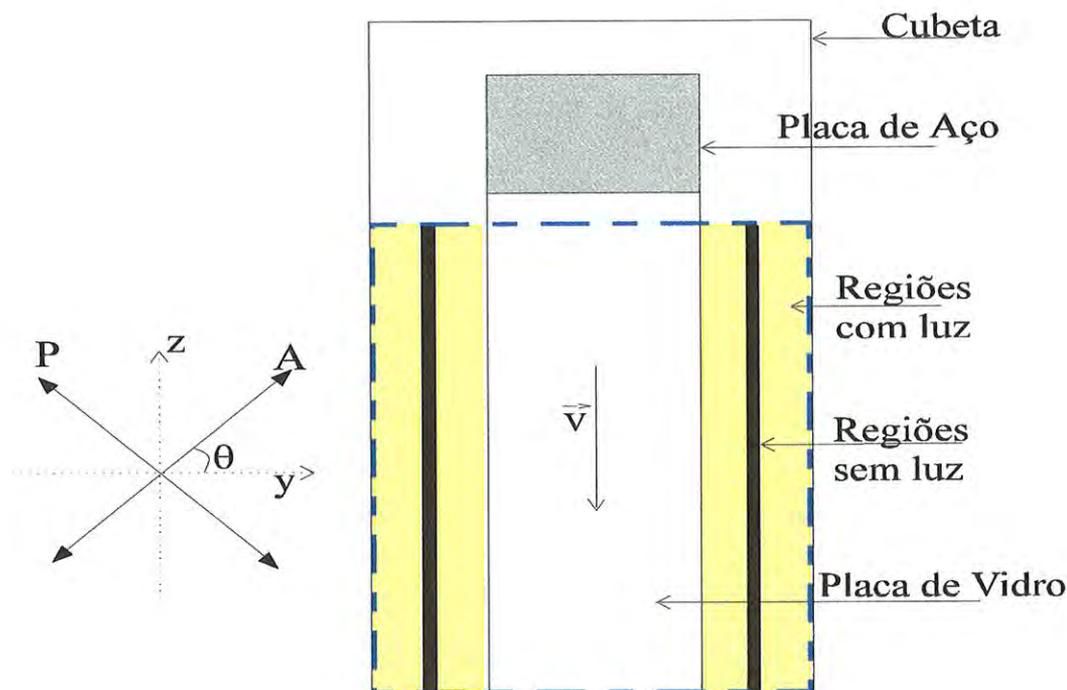


Figura 4.32 - Desenho esquemático da textura de um cristal líquido liotrópico (KL/DeOH/H₂O) na fase isotrópica quando há movimentos internos. Luz incidente perpendicular à superfície da placa de vidro; P = polarizador; A = analisador; $\theta = 90^\circ$ e 45° ; A seta indica o sentido do movimento da placa de vidro; A região tracejada corresponde à região de observação. \vec{v} = velocidade da placa de vidro

Quando a incidência de luz é tangencial à superfície da placa de vidro observa-se uma textura bastante diferenciada daquela indicada na figura 4.32. A figura 4.33 ilustra esquematicamente a textura observada utilizando as duas direções de polarização incidente: $\theta = 45^\circ$ e 90° . No desenho da figura 4.33 a região escura da textura observada é limitada por regiões com luz. A região central é sempre escura e as regiões próximas às paredes da cubeta possuem uma transmitância bastante acentuada em relação à região

central. A região em torno da placa de vidro é uma região com transmitância bastante alta.

Analisando as observações realizadas com as duas polarizações incidentes e com a luz incidindo tangencial e perpendicularmente à superfície da placa de vidro sugere-se uma estrutura de rolo formada no interior da amostra quando há gradientes internos de velocidades. As regiões que apresentam grandes gradientes de velocidades correspondem às regiões com transmitância alta (regiões com luz) e aquelas com pequenos gradientes (região central) correspondem às regiões com baixa transmitância (regiões escuras). Na figura 4.33 mostra-se a provável estrutura formada baseado no provável campo de velocidades existente no interior da amostra quando a placa está em movimento.

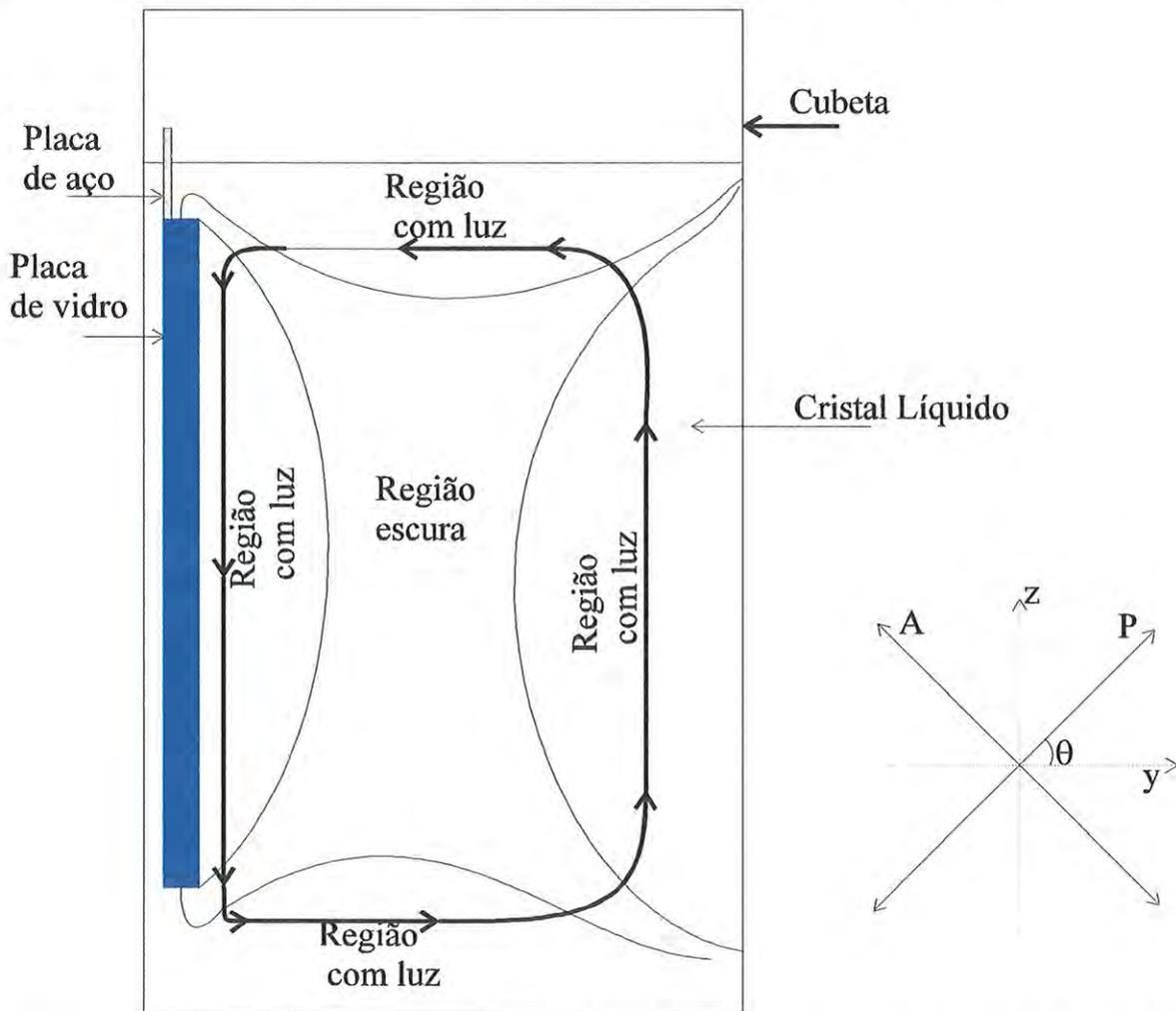
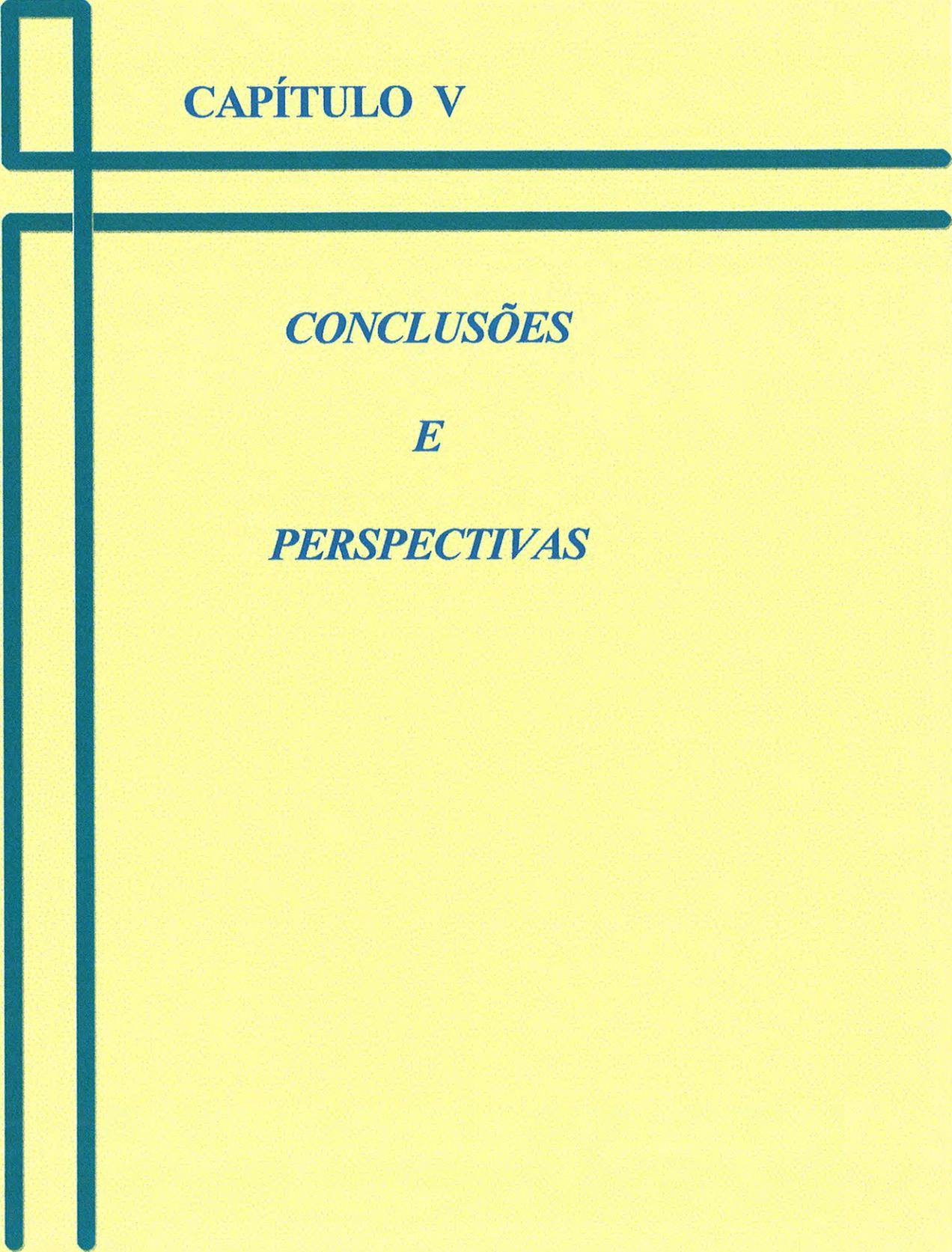


Figura 4.34 - Desenho esquemático da provável estrutura de rolo quando há gradientes de velocidades no interior da fase isotrópica de um cristal líquido liotrópico. Textura observada quando $\theta = 45^\circ$ e $\theta = 90^\circ$; P = polarizador; A = analisador; Placa de vidro descendo.

4.11. REFERÊNCIAS

- ¹ Handbook of Chemistry and Physics, 69th Edition (1989)
- ² Zhou, E., Stefanov, M. and Saupe, A., J. Chem. Phys., **88**, 5137 (1988)
- ³ Batchelor, G. K., *Fluid Dynamic*, Cambridge at the Univ. Press (1970)
- ⁴ Ross, Sydney and Morrison Douglas Ian, *Colloidal Systems and Interfaces*, Wiley (1988)
- ⁵ de Gennes, P. G., *The Physics of Liquid Crystals* - 2nd Ed., Clarendon Press- Oxford (1993)



CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

E

PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Do estudo da birrefringência induzida por gradientes de velocidades no interior da fase isotrópica de um cristal líquido liotrópico tiram-se as seguintes conclusões:

O fato de τ (tempo de relaxação) ser constante, em ordem de grandeza, em relação à temperatura nas medidas de transmitância em função do tempo é uma indicação de que não há uma linha de transição de fases entre as duas fases isotrópicas (I_1 e I_2) do diagrama de fases utilizado neste trabalho. Este resultado está de acordo com aqueles obtidos por Fernandes e Figueiredo Neto¹.

O efeito da birrefringência induzida na fase isotrópica é mais evidente quando as concentrações relativas da mistura a colocarem numa região próxima da fase nemática do diagrama de fases apresentado. Essa evidência se percebe pela transmitância da amostra quando há um gradiente de velocidades no seu interior. As amostras utilizadas neste estudo são mais sensíveis quando a razão molar $[KL]/[DeOH] \approx 2,8$. Essa sensibilidade está associada à capacidade da amostra transmitir luz com amplitudes altas a partir de fluxos (vibrações mecânicas) com baixas amplitudes. A relação entre a sensibilidade da amostra com o valor da razão molar $[KL]/[DeOH]$ não foi investigada de forma sistemática. Fica como proposta para trabalhos futuros investigar sistematicamente a natureza da relação entre a sensibilidade da amostra e a razão molar $[KL]/[DeOH]$.

A densidade do cristal líquido liotrópico ($KL/DeOH/H_2O$) é da ordem de 1g/ml entre 8°C e 32°C e a viscosidade dessa mistura é da ordem de 1 poise, ou seja, 100 vezes maior que a da água no mesmo intervalo de temperatura. Os valores da viscosidade estão, em princípio, em concordância com aqueles obtidos por Saupe e colaboradores².

O estudo topológico da birrefringência induzida foi um estudo qualitativo que trouxe uma idéia bastante clara a respeito da dinâmica existente no interior da amostra quando há um gradiente de velocidades. A formação de rolos no interior da mistura ratifica a proposta existente em trabalho pioneiro que investiga a birrefringência induzida nas fases isotrópicas da mistura $KL/DeOH/H_2O$. Um estudo de natureza quantitativa poderá ser feito num trabalho futuro.

O efeito da birrefringência induzida na fase isotrópica é um efeito real que ocorre caracterizado com um tempo de relaxação, τ , da ordem de 10^{-2} s e com um comprimento característico l da ordem de 10^{-5} cm ou 10^{-1} μ m. Este comprimento informa a dimensão na qual o efeito da birrefringência induzida pode ocorrer bem como dá uma idéia a respeito da correlação intermicelar. Tanto o comprimento característico, l , quanto o tempo de relaxação, τ , divergem nas proximidades das transições isotrópico-lamelar (I - L) existentes no diagrama de fases. Essa divergência é uma indicação de que há uma maior correlação intermicelar próximo às fases mais ordenadas. O parâmetro l , resulta de um modelo fenomenológico que propõe uma difusão de ordem no interior da amostra. Assim, determinamos dois parâmetros físicos que caracterizam o efeito em estudo: o comprimento e o tempo de relaxação.

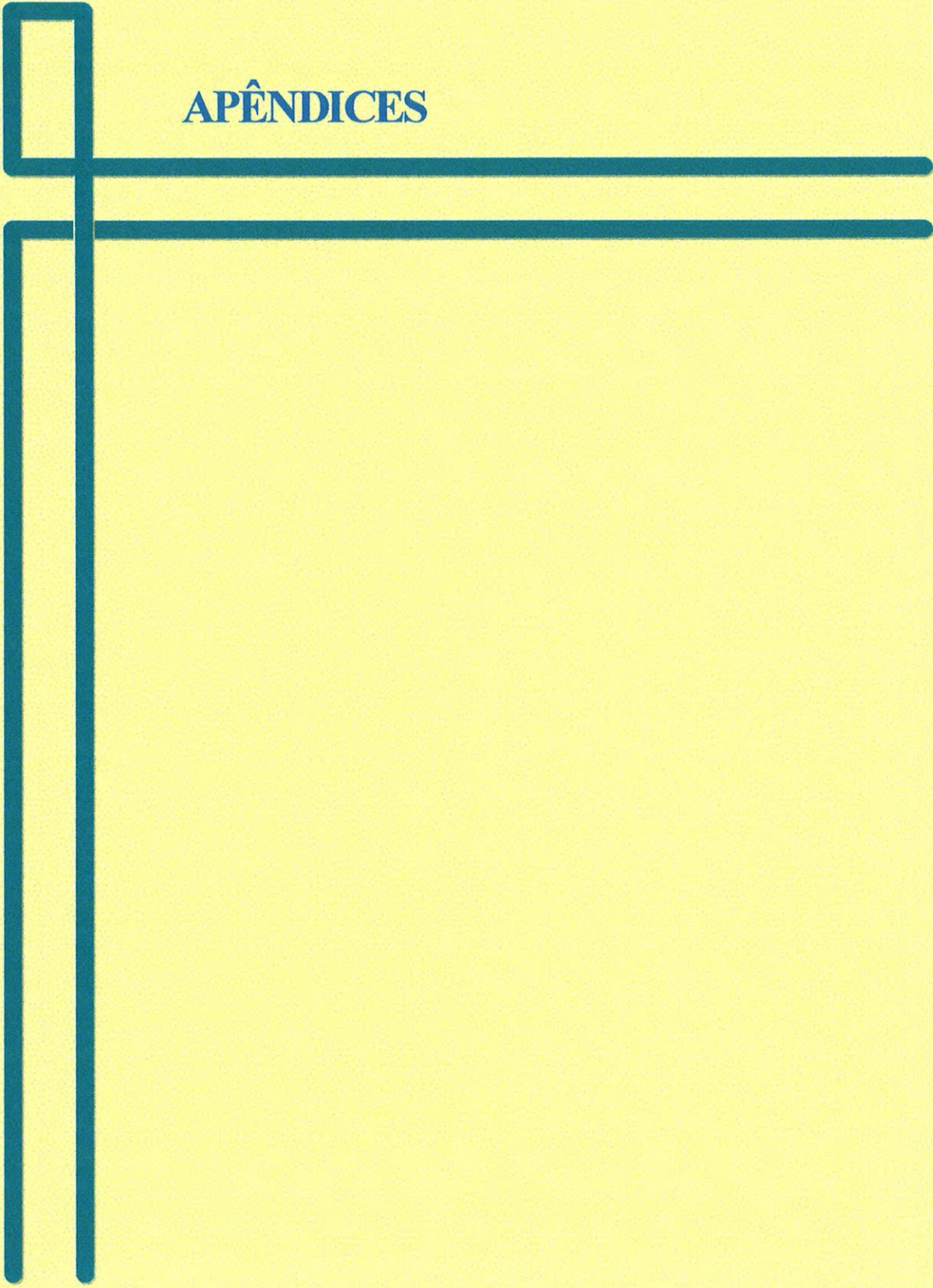
A existência de um pico acentuado em torno da temperatura ambiente na relação de τ *versus* a temperatura está sendo interpretada como a existência de uma fase nemática virtual (FNV) ; com uma pequena variação nas concentrações relativas da mistura utilizada tem-se uma fase nemática real.

A partir deste trabalho abrem-se perspectivas concretas de aplicações tecnológicas (tais como em sensores vibracionais ou dispositivos similares) utilizando cristais líquidos liotrópicos. Esta seria uma das primeiras aplicações utilizando misturas liotrópicas. Como perspectiva também deixa-se o fato de existirem dois tempos de relaxação nas medidas de transmitância em função do tempo quando a polarização da luz incidente é de 90° .

5.2. REFERÊNCIAS

¹ P.R.G.Fernandes - Dissertação de Mestrado - IFUSP - São Paulo (1990).

² Yu, J. and Saupe, A., Phys. Rev.Lett., **45**, 1000 (1980)



APÊNDICES

APÊNDICE A. - Solução da Equação de Difusão (Eq. [2.16]) quando a ordem inicial, $Q_0(z')$, é uma função do tipo exponencial.

Poderíamos supor uma distribuição do tipo exponencial para a função $Q_0(z')$ escrita como:

$$Q_0(z') = Q_0 \exp\left(-\frac{|z'|}{l}\right), \quad [\text{A-1}]$$

na qual l é definido como comprimento de correlação, Q_0 a ordem existente no instante inicial. Utilizando a equação [A-1] na equação [21] do Capítulo II, obtemos uma solução do tipo:

$$Q(z, t) = \frac{Q_0}{a} \exp(-z^2/a) \left[\exp(b^2/4a) \int_{\frac{b}{2\sqrt{a}}}^{\infty} \exp(-x^2) dx + \exp(-b^2/4a) \int_{\frac{b'}{2\sqrt{a}}}^{\infty} \exp(-x^2) dx \right] \quad [\text{A-2}]$$

na qual:

$$a = \frac{1}{4Dt}, \quad b = \frac{z}{4Dt} + \frac{1}{l}, \quad b' = \frac{z}{4Dt} - \frac{1}{l}$$

A resolução de [A-2] requer um trabalhoso cálculo computacional ao ajustar os resultados experimentais aos teóricos. Esse trabalho não se fez necessário frente aos satisfatórios resultados obtidos a partir de uma função gaussiana como a da equação [22] do Capítulo II.

APÊNDICE B. - Relação entre intensidade de luz transmitida com o parâmetro de ordem (birrefringência)

Considerando a geometria da figura A1 temos que a intensidade de luz transmitida, I , é expressa por¹ :

$$I = E^2 \left\{ \cos^2 \chi - \sin 2\phi \sin 2(\phi - \chi) \sin^2 \left(\frac{\delta}{2} \right) \right\} \quad [B1]$$

para $\chi = \pi/2$ vem:

$$I = E^2 \sin^2 2\phi \sin^2 \left(\frac{\delta}{2} \right), \quad [B2]$$

onde a diferença de caminho óptico, δ , é dado por:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} (n_2 - n_1) d, \quad \text{em que } d \text{ é a}$$

espessura do material, λ é o comprimento de onda da luz incidente e $(n_2 - n_1)$ é a birrefringência do material.

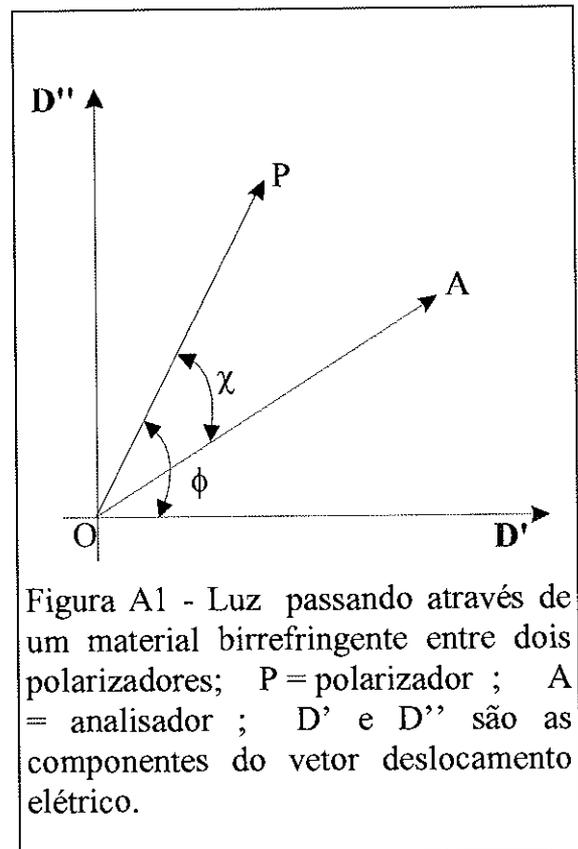
para $\delta \ll 1$ temos:
$$I = E^2 \sin^2 2\phi \left(\frac{\delta}{2} \right)^2$$

ou :

$$I = E^2 \sin^2 2\phi \cdot \left(\frac{2\pi}{\lambda} d \Delta n \right)^2 \quad [B3] \text{ em que } \Delta n = (n_2 - n_1)$$

Assim, temos que a intensidade de luz transmitida nas condições acima descritas é diretamente proporcional ao quadrado da birrefringência, ou seja :

$$I \propto \Delta n^2 .$$



¹ Born, M. and Wolf, E., *Principles of Optics*, 5nd Ed., Pergamon Press (1975)

APÊNDICE C. - Publicação parcial dos resultados experimentais

Flow birefringence in lyotropic mixtures in the isotropic phase

P.R.G. Fernandes and A.M. Figueiredo Neto

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 20516, 01498-970 - São Paulo, São Paulo, Brazil

(Received 8 June 1993; revised manuscript received 16 June 1994)

The flow-induced birefringence (δn) in lyotropic mixtures in the isotropic phase (ISO) was measured by means of optical techniques. As a function of temperature, the ISO is surrounded by two lamellar (LAM) phases. The shear flow produced by a perturbation in ISO induces a birefringent phase, which relaxes back to ISO with a typical relaxation time τ . τ increases near the transition to the more ordered LAM phases, and the behavior of τ versus temperature indicates the existence of a virtual nematic phase in the isotropic domain.

PACS number(s): 61.30.-v, 64.70.Md, 47.20.Ft

I. INTRODUCTION

Complex and supermolecular fluids [1] present remarkable dynamical properties. In particular, liquid crystals [2] have complex flow regimes because the translational motions are coupled to the orientational motions of the molecules or micelles.

Many experimentalists investigate the flow characteristics of these mesophases essentially by means of optical techniques [2-5].

More recently, considerable effort has been put in the experimental study of micellar complex fluids under shear flow: the shear-induced phase transitions of living polymers [6], the growth dynamic polymers in shear flow [7], and the shear-induced critical dynamics in the tetraethylene glycol *n*-decylether micellar solution [8]. Koppi and co-workers [9] observed that shear increases the isotropic-to-lamellar transition temperature in a symmetric diblock copolymer melt by means of rheological and small-angle neutron scattering measurements.

From the theoretical point of view, de Gennes gave outstanding contributions [2,10] to the understanding of the physics of these dynamical processes. One of his predictions [2] is the divergence of the flow-induced birefringence δn as the phase transition temperature (T_c) approaches and the dependence of δn with the molecular velocity gradient ($\frac{\partial v}{\partial z}$):

$$\delta n = \frac{A}{(T - T^*)} \left| \frac{\partial v}{\partial z} \right|,$$

where T is the temperature, T^* is the second-order transition temperature [3] and A is a constant. Martinoty and co-workers [11] verified this divergence in the 4,4'-di(methoxy)-azobenzene (PAA) thermotropic liquid crystal at the isotropic phase, near the nematic transition.

Peuvrel and Navard [12] report puzzling structures with eyelashes and chevron wakes of birefringence in a liquid crystalline polymer solution in the isotropic phase, induced by flow.

Differently from the thermotropic and polymeric liquid crystals, not many dynamical studies were performed with lyotropic liquid crystals [13] made by amphiphilic molecules and water. These systems, however, are very interesting since they present rich phase diagrams [13,14] as a function of temperature and the relative concentrations of each compound of the mixture. Magnetic field [15] and thermal [16] induced hydrodynamic instabilities in lyotropic uniaxial nematics have already been reported.

The nematic regions of the lyotropic liquid crystals phase diagram are usually surrounded [13] by isotropic domains. In some of these mixtures, in the isotropic phase, when the experimentalist handles a tube with this material inside, placed between crossed polarizers, after shaking it, a strong flow induced birefringence can be observed.

In this paper we present an experimental study of the flow-induced birefringence in the lyotropic mixture of potassium laurate, decanol, and water in the isotropic phase as a function of temperature.

II. EXPERIMENT

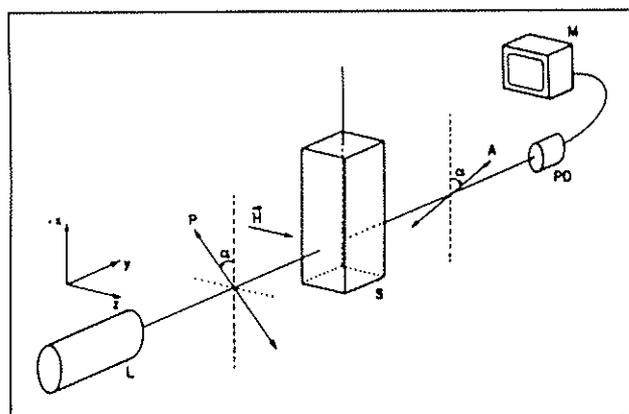
The lyotropic liquid crystals used in this work are mixtures [17] of potassium laurate (KL), decanol (DeOH) and water. The concentrations of each compound in weight % are 26.63 wt%, 6.36 wt%, and 67.01 wt%, respectively.

The phase sequence as a function of the temperature (T), determined by optical and x-ray scattering techniques are: LAM (8.5 °C) ISO (47.9 °C) LAM where ISO and LAM stand for the isotropic and lamellar phases, respectively.

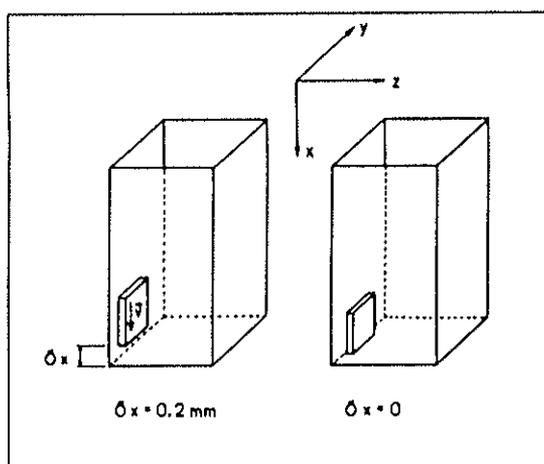
The setup used to measure the transmittance of the sample as a function of time is sketched in Fig. 1.

The lyotropic mixture is encapsulated in a rectangular Hellma glass cell of square section (1 cm \times 1 cm and 2 cm high). A stainless steel square plate of 0.8 cm \times 0.8 cm and 0.1 cm thick is placed inside the cell as shown in Fig. 1(b). A magnetic field of about 200 G keeps

the plate at rest, in the xy plane (at $z = 0$). When the field is switched off, the plate falls, keeping its big surface in the xy plane ($z = 0$). The movement of the plate along the x axis ($\delta x \sim 0.2$ mm; the typical time for the falling of the plate is 0.17 s) promotes a shear in the liquid crystals in contact with it. The cell is placed in a temperature controlled device ($\pm 0.5^\circ\text{C}$ stability), between crossed polarizers. The z axis of the laboratory frame is perpendicular to the square section of the plate, the y axis is the laser light propagation direction, and the x axis is the direction of the movement of the plate inside the cell. A laser beam (HeNe, $\lambda = 6328 \text{ \AA}$) with a circular cross section of about 0.2-cm diameter is directed along the y axis, tangentially to the square surface of the plate as a function of time. The photodiode is coupled to a PC. The time interval between two measured intensities is 1.27×10^{-3} s and the relaxation time of the photodiode is smaller than 1 ms. The computer software and the PC card allow us to accumulate about 2000 measurements in about 2.5 s.



(a)



(b)

FIG. 1. (a) Sketch of the setup used to measure the sample transmittance as a function of the time. L is the light source; P and A are the polarizer and the analyzer, respectively; $\alpha = 45^\circ$; S is the sample holder; PD is the photodiode and M is the computer. (b) Detail of the iron plate movement inside the sample holder.

III. RESULTS AND DISCUSSIONS

The methodology of the experiment is the following: first, $H (= 200 \text{ G})$ is applied and the plate inside the sample holder with the lyotropic mixture in the isotropic phase is at its rest position; after that, H is switched off and the plate falls to the bottom of the cell, always keeping its square surface parallel to the xy plane, the total displacement along the x axis is $\delta x \sim 0.2$ mm and the typical falling time is 0.17 s. The photodiode coupled to a PC measures the sample transmittance during the whole process until the velocity gradients which were generated by the movement of the plate vanish. Figure 2 shows the process of switching off the magnetic field applied on the plate as a function of time. The characteristic magnetic field decreasing time is 0.8×10^{-3} s, about 10 times smaller than the typical relaxation times of the sample transmittance.

Figure 3 shows a typical dependence of the sample transmittance as a function of time after the plate has stopped. The velocity gradients, due to the plate movement induce a flow birefringence. Once the shear flow has vanished, the magnitude of the director relaxes and the sample comes back to the isotropic phase. In order to obtain the characteristic relaxation times (τ), an exponential law $I = A + B \exp[-(t - t_0)/\tau]$ was used to fit the experimental data Fig. 3. The inset of Fig. 3 shows the whole process of the plate movement. At $t = 0.5$ s, H is switched off and at 0.67 s the plate stops. Figure 4 shows the relaxation time τ as a function of temperature in the ISO domain. The viscosity of the sample was measured as a function of T , using an Ostwald viscosimeter. Its value increases as temperature approaches the isotropic-to-lamellar phase transition at $T = 8.5^\circ\text{C}$ and $T = 47.9^\circ\text{C}$. In the middle of the ISO domain ($18^\circ\text{C} < T < 32^\circ\text{C}$), the viscosity presented a linear behavior. A similar result has been found [18] in another lyotropic nematic mixture near a lamellar phase transition. The increase of τ near the upper and lower temperature transitions to the lamellar phases is clearly observed in Fig. 4. This result indicates that the relaxation time of the birefringent phase induced by the flow in the ISO phase increases as T approaches the more ordered LAM

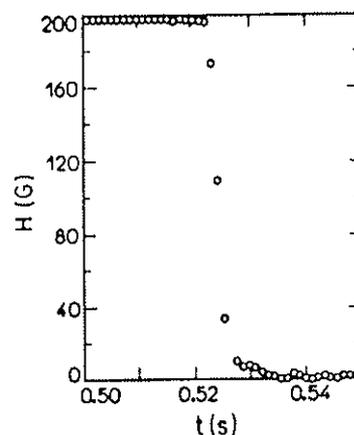


FIG. 2. Process of switching off the magnetic field $H = 200 \text{ G}$ applied on the plate.

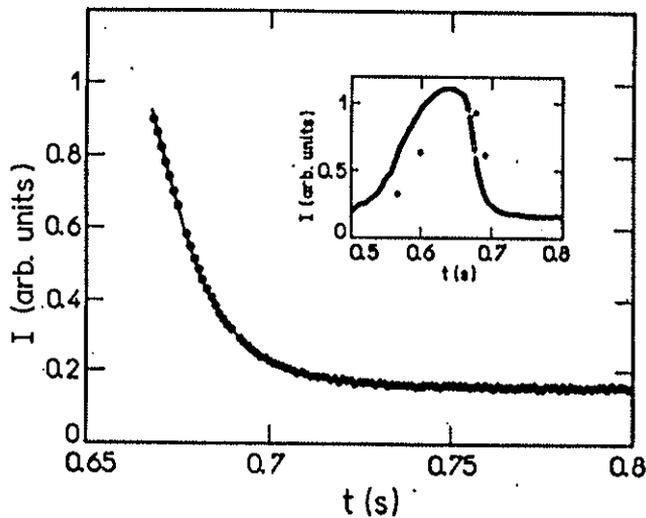


FIG. 3. Transmittance (I) in arbitrary units as a function of the time after the plate stops. $T = 17.2^\circ\text{C}$. The solid line is an exponential fit with $\tau = 12.8$ ms. The inset shows I during the whole process.

phases. The intermicellar correlations are expected to increase near the ISO-to-LAM transition. The relaxation of the flow-induced birefringence (measured by τ) becomes slower as T approaches the ISO-to-LAM transition temperatures. At this point we assume that in a first-order approximation, τ is qualitatively a measurement of the intermicellar correlation. The existence of a maximum in Fig. 4 near 24°C seems to be more intriguing. This increasing of τ near 24°C indicates that the isotropic phase in the temperature range of 8.5°C – 47.9°C could have different correlation properties between micelles. In particular, the maximum in τ versus T in the middle of the isotropic phase could indicate the existence of a "virtual nematic phase" (VNP). A real nematic phase could be produced by a little increase in the amphiphilic concentration in the sample as we experimentally checked. Let us take, for instance, a sample that has about 0.2 wt% plus KL and 1 wt% plus DeOH; it presents a calamitic nematic (N_c) phase at room temperature. On observing the usual topology of the lyotropic nematic phase diagrams [13,17], we have noticed that on increasing the water concentration (keeping wt % of DeOH constant), the nematic domain becomes smaller and it is always surrounded by an isotropic region. For a given concentra-

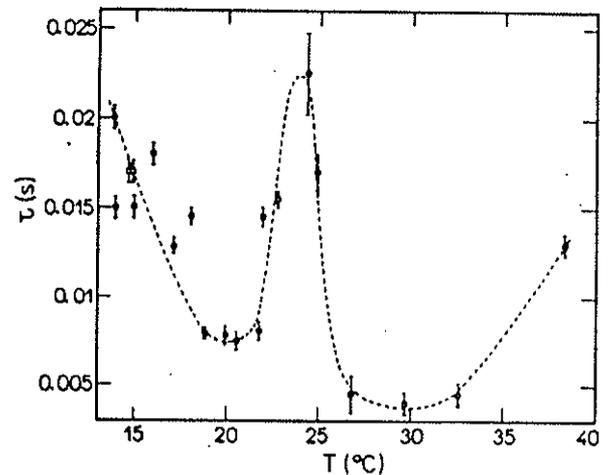


FIG. 4. Adjustable relaxation time τ (see text) as a function of temperature. The dashed line drawn is only a guide to the eyes.

tion, the nematic domain vanishes and only the isotropic domain remains. The sample investigated in this paper is very near this critical limit in water concentration and the analysis of the parameter τ indicates that the mixture tends to present a birefringent phase (probably a nematic phase), not really observed, a VNP.

IV. CONCLUSIONS

The flow produced by a perturbation in an isotropic lyotropic phase was studied. An adjustable parameter τ that informs about the extent of the correlation properties among the micelles was introduced and experimentally obtained. The analysis of the results indicate that τ increases near the isotropic-to-lamellar phase transition. The existence of a maximum in the curve τ versus T near 24°C was interpreted as an indication of a virtual nematic phase.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo and CNPq for financial support. It is also a pleasure to thank Professor Jean Claude Bacri for very helpful discussions.

- [1] E. Dubois-Violette, G. Durand, E. Guyon, P. Manneville and Pieranski, in *Liquid Crystals*, edited by L. Liebert, Solid State Physics Vol. 14 (Academic Press, New York, 1978).
- [2] P.G. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon, Oxford, 1974).
- [3] S. Chandrasekhar, *Cambridge Monographs on Physics* (Cambridge University Press, London, 1980).
- [4] R.S. Porter, E. M. Barrall II, and J.F. Johnson, *J. Chem. Phys.* **45**, 1452 (1966).
- [5] J. Wahl and F. Fisher, *Opt. Commun.* **5**, 341 (1972).
- [6] S.Q. Wang, *J. Phys. Chem.* **94**, 8382 (1990).
- [7] S.Q. Wang, *Macromol.* **24**, 3004 (1991).
- [8] K. Hamano, S. Yamashita, and J.V. Sengers, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3579 (1992).
- [9] K.A. Koppi, M. Tirrell, and F.S. Bates, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1449 (1993).
- [10] P.G. de Gennes, *Phys. Lett. A* **30**, 454 (1969); *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **12**, 193 (1971).
- [11] P. Martinoty, S. Candau, and F. Debeauvais, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1123 (1971).
- [12] E. Peuvrel and P. Navard, *Liq. Cryst.* **7**, 95 (1990).

- [13] L.J. Yu and A. Saupe, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1000 (1980).
- [14] Z.A. de Sant'Ana and A.M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. A* **46**, 7630 (1992).
- [15] J. Charvolin and Y. Hendrikx, *J. Phys. Lett. (Paris)* **41**, 597 (1980).
- [16] A.J. Palangana, J. Depeyrot, and A.M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2800 (1990).
- [17] A.M. Figueiredo Neto, L. Liebert, and Y. Galerne, *J. Phys. Chem.* **89**, 3737 (1985).
- [18] E. Zhou, M. Stefanov, and A. Saupe, *J. Chem. Phys.* **88**, 5137 (1988).

ANEXOS

Gráficos da transmitância, I (em unidades arbitrárias), em função do tempo utilizados no estudo da birrefringência induzida por gradientes de velocidades na fase isotrópica de um cristal líquido liotrópico. Os gráficos estão ordenados em ordem crescente de temperatura.

A amostra utilizada é uma mistura de KI/DeOH/H₂O com concentrações em torna daquelas mostradas na tabela I do Capítulo IV.

A curva ajustada corresponde à expressão [2.24] do Capítulo II, ou seja:

$$I(t) = \frac{\Delta I \cdot l}{\left[4 D (t - t_0)^2 + l^2\right]^{1/2}} + I_0, \text{ na qual}$$

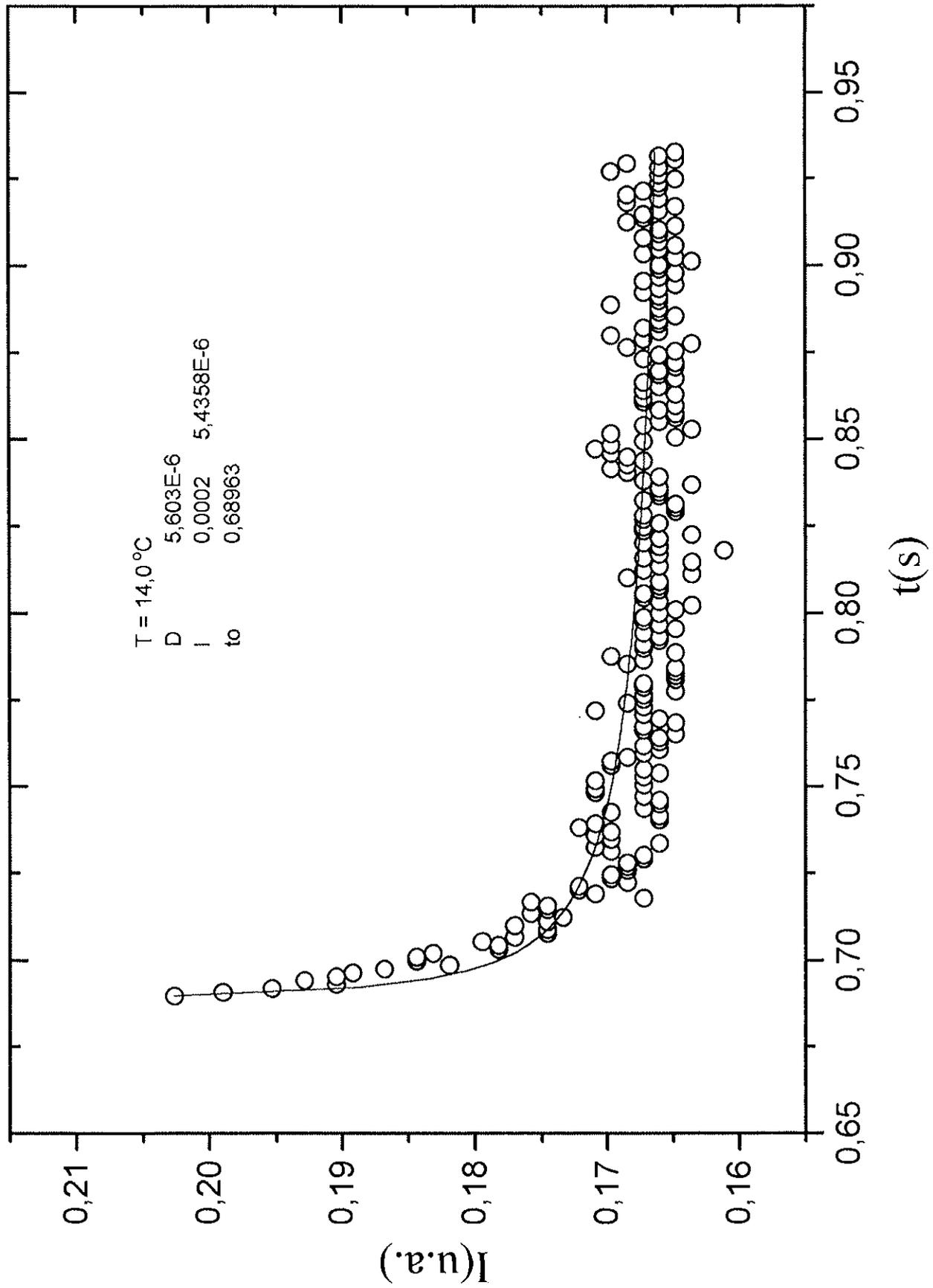
l = comprimento característico (em cm); D = coeficiente de difusão (em cm²/s), ΔI

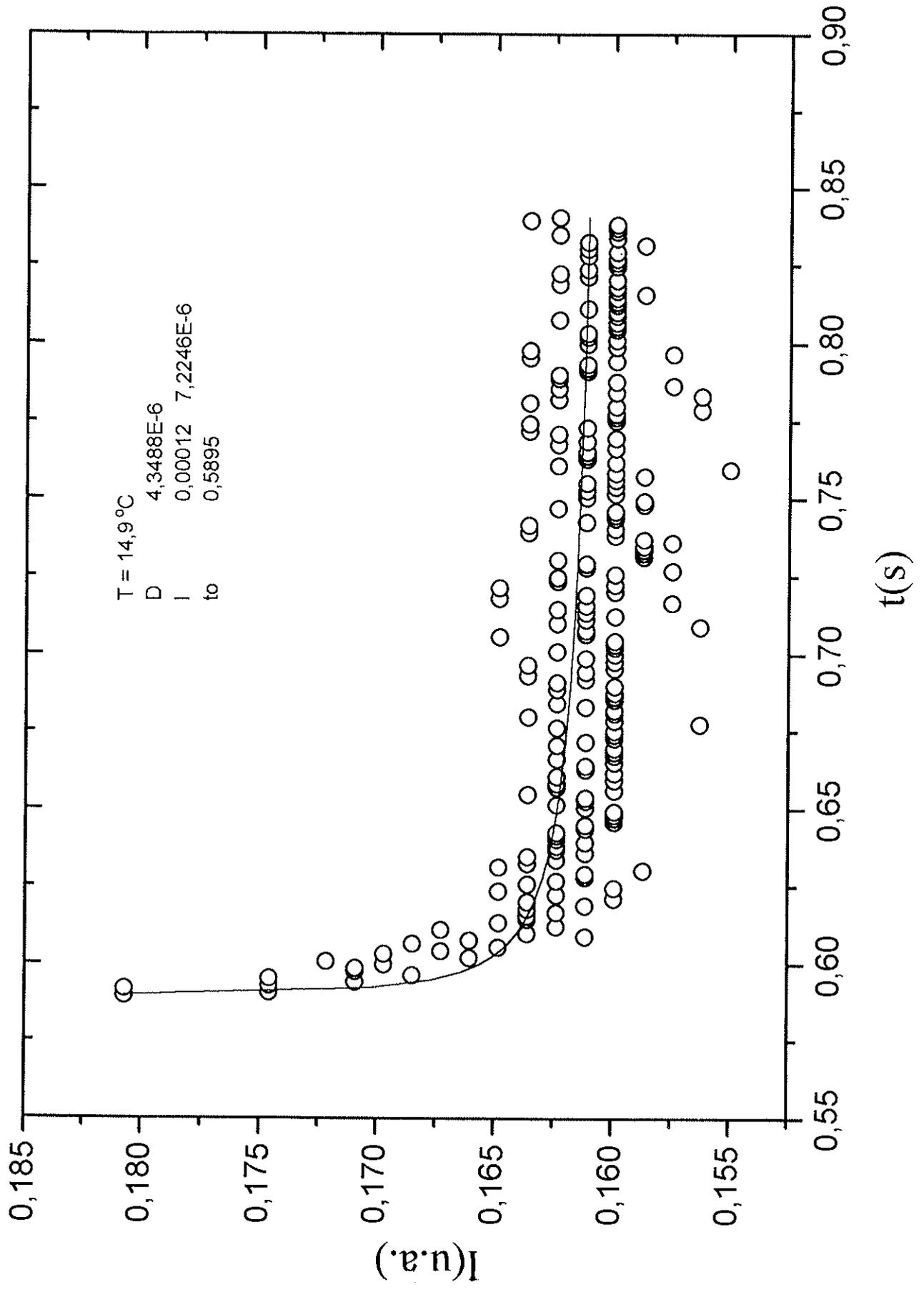
$= \sqrt{\frac{\pi}{8}} C Q_0^2 = I_{\max} - I_0$; I_0 é a intensidade de fundo experimental e I_{\max}

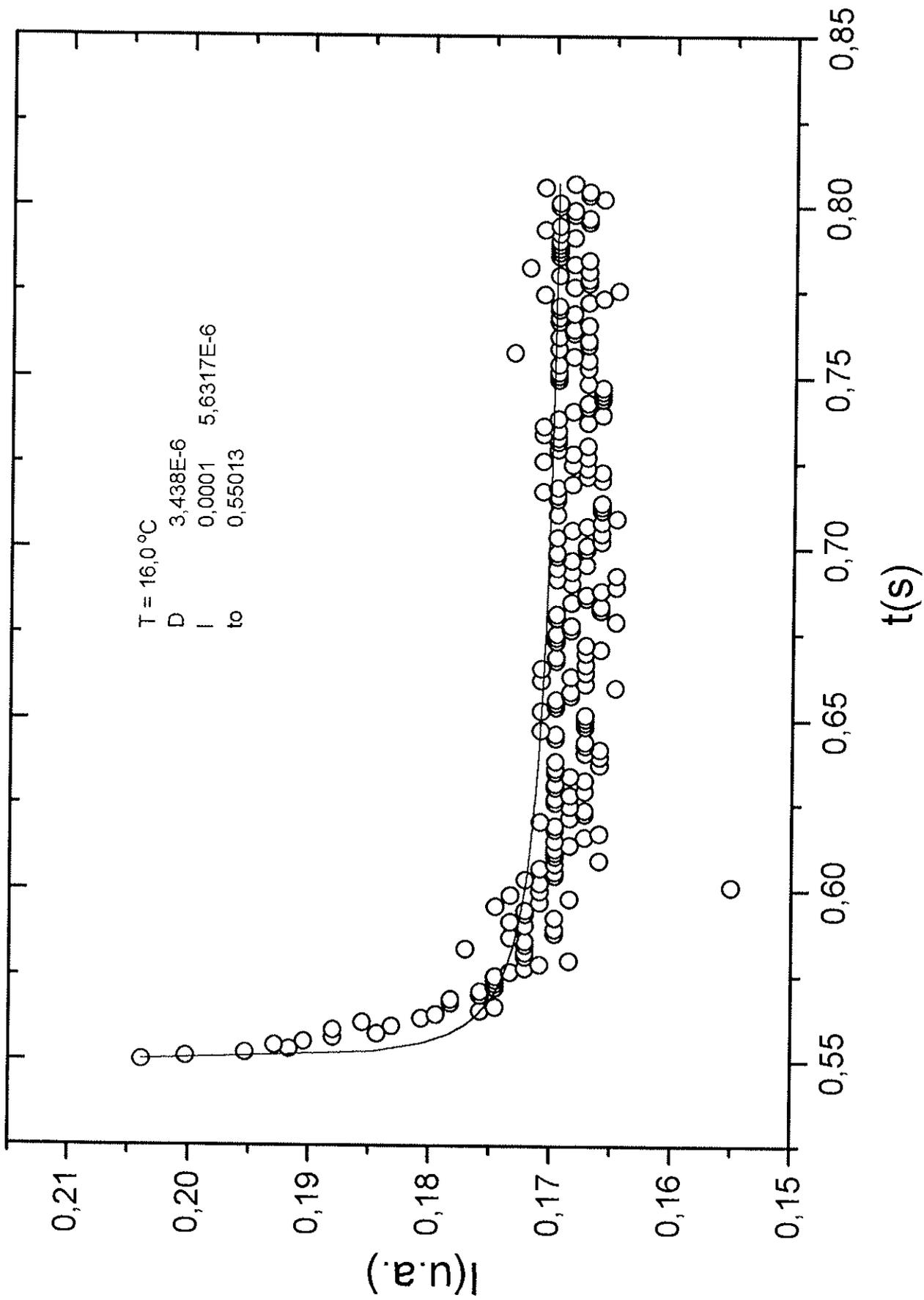
corresponde à intensidade transmitida no instante t_0 (instante em que a placa cessa o seu movimento de queda).

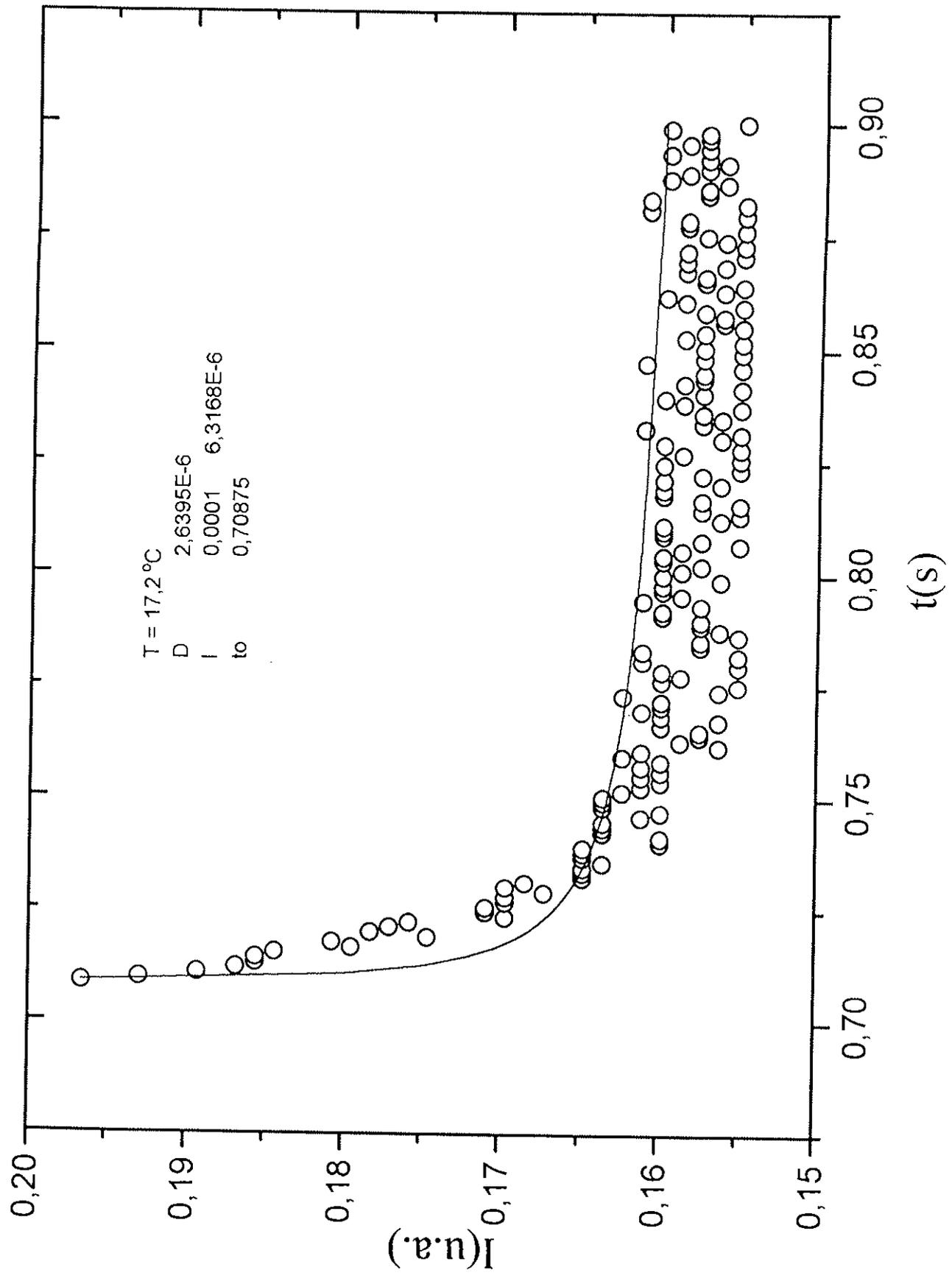
Assim, se obteve os valores do parâmetro l (comprimento característico) em função da temperatura.

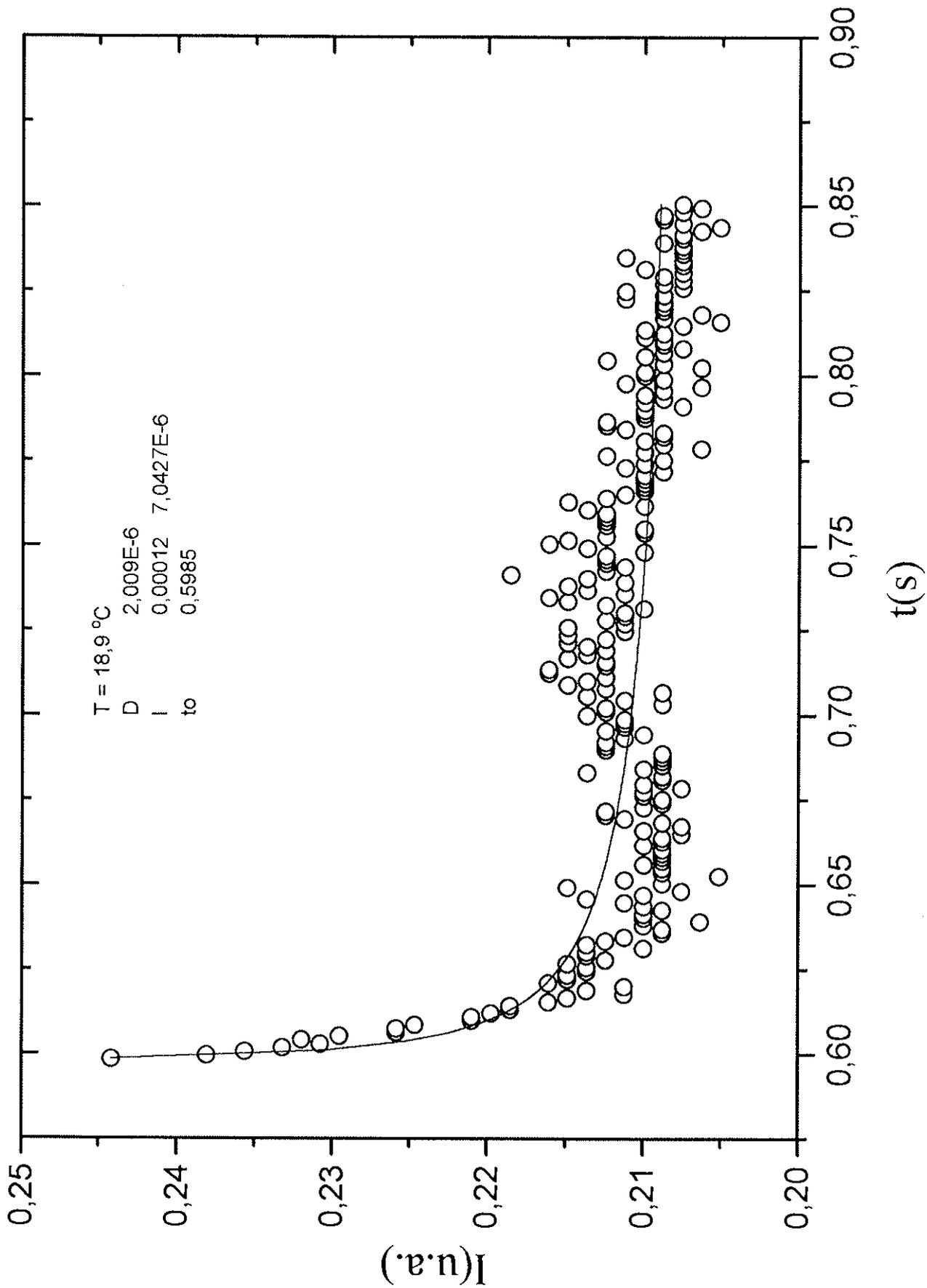
Os ajustes foram realizados com o programa Origin e as unidades das grandezas envolvidas estão expressas no c.g.s.

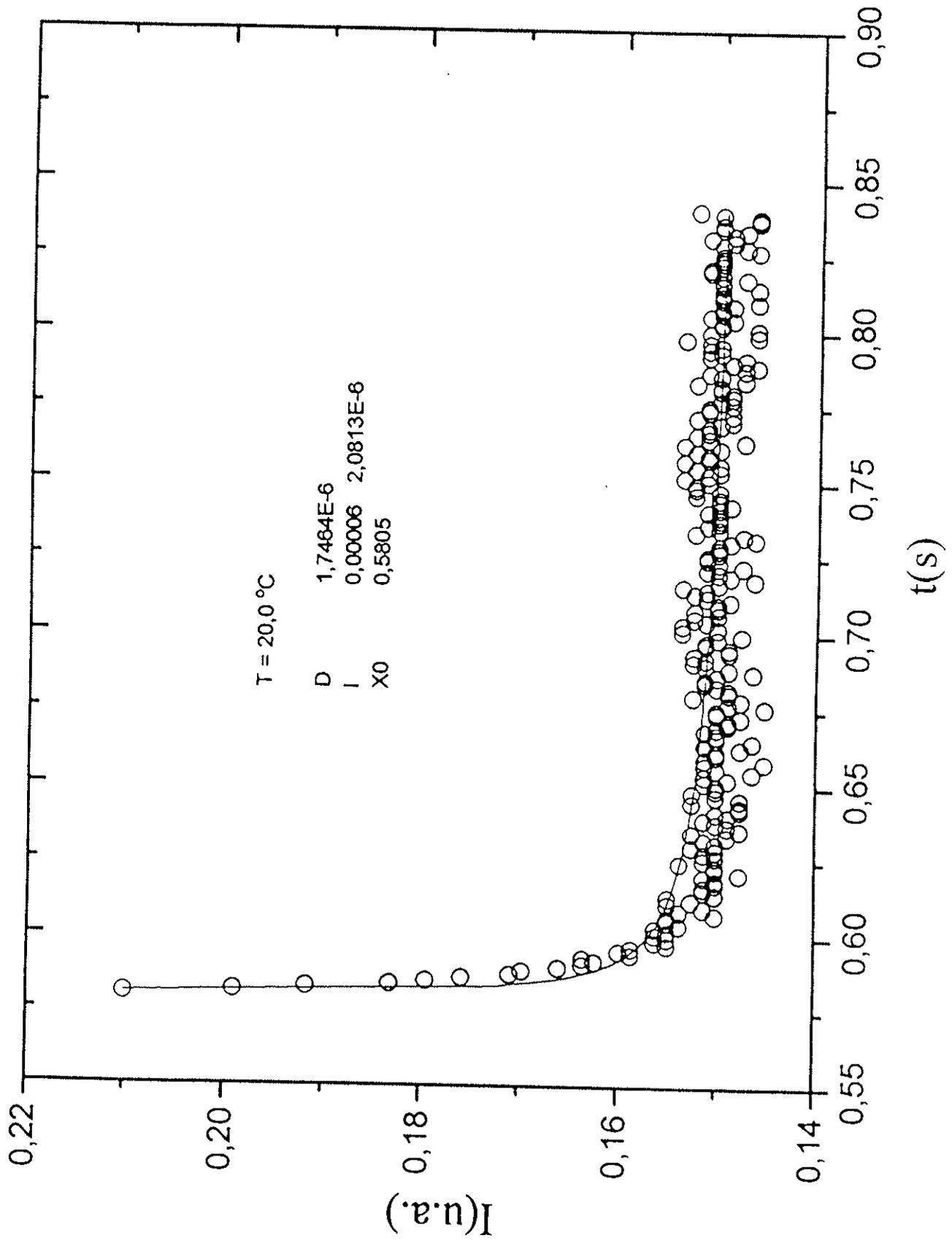


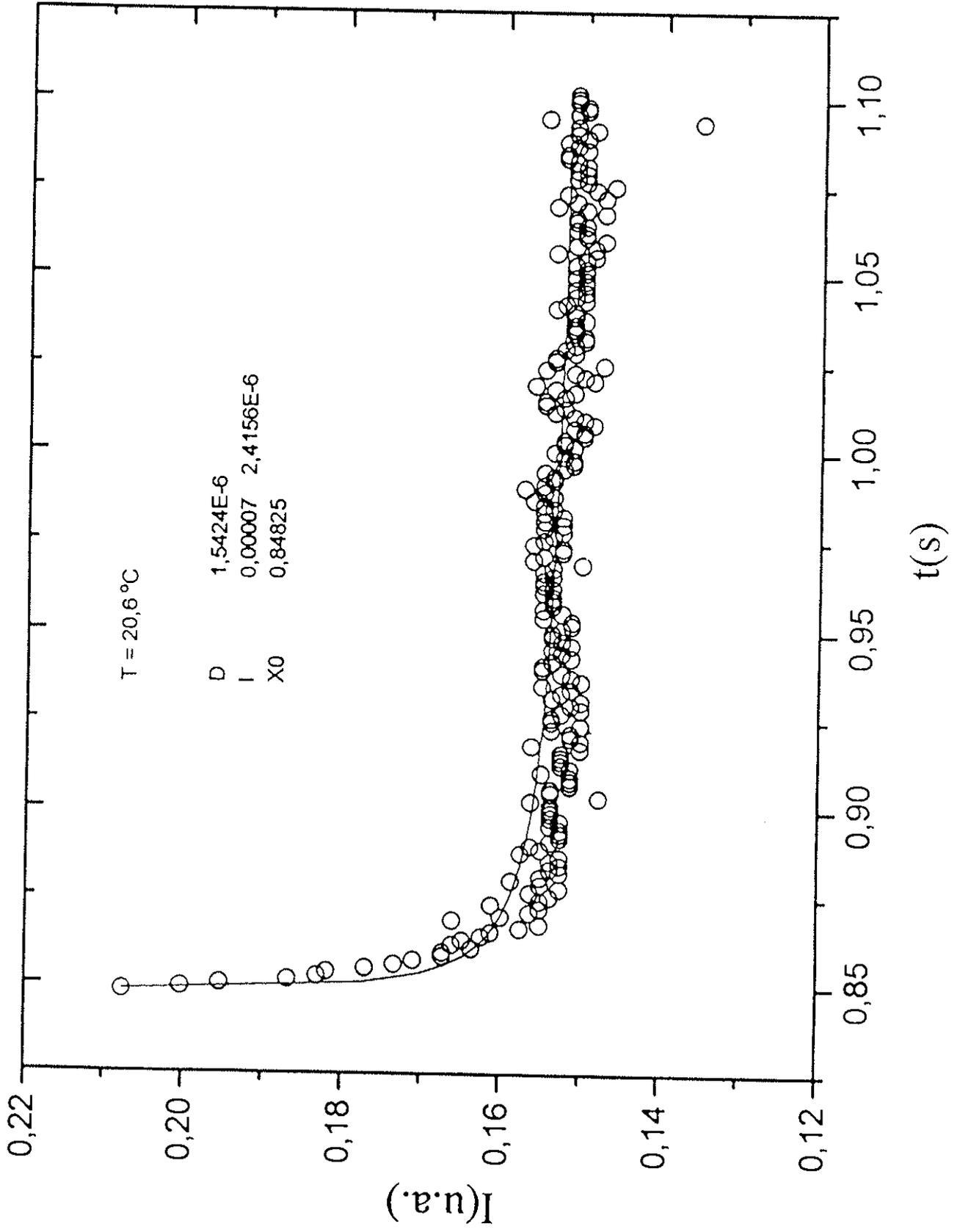


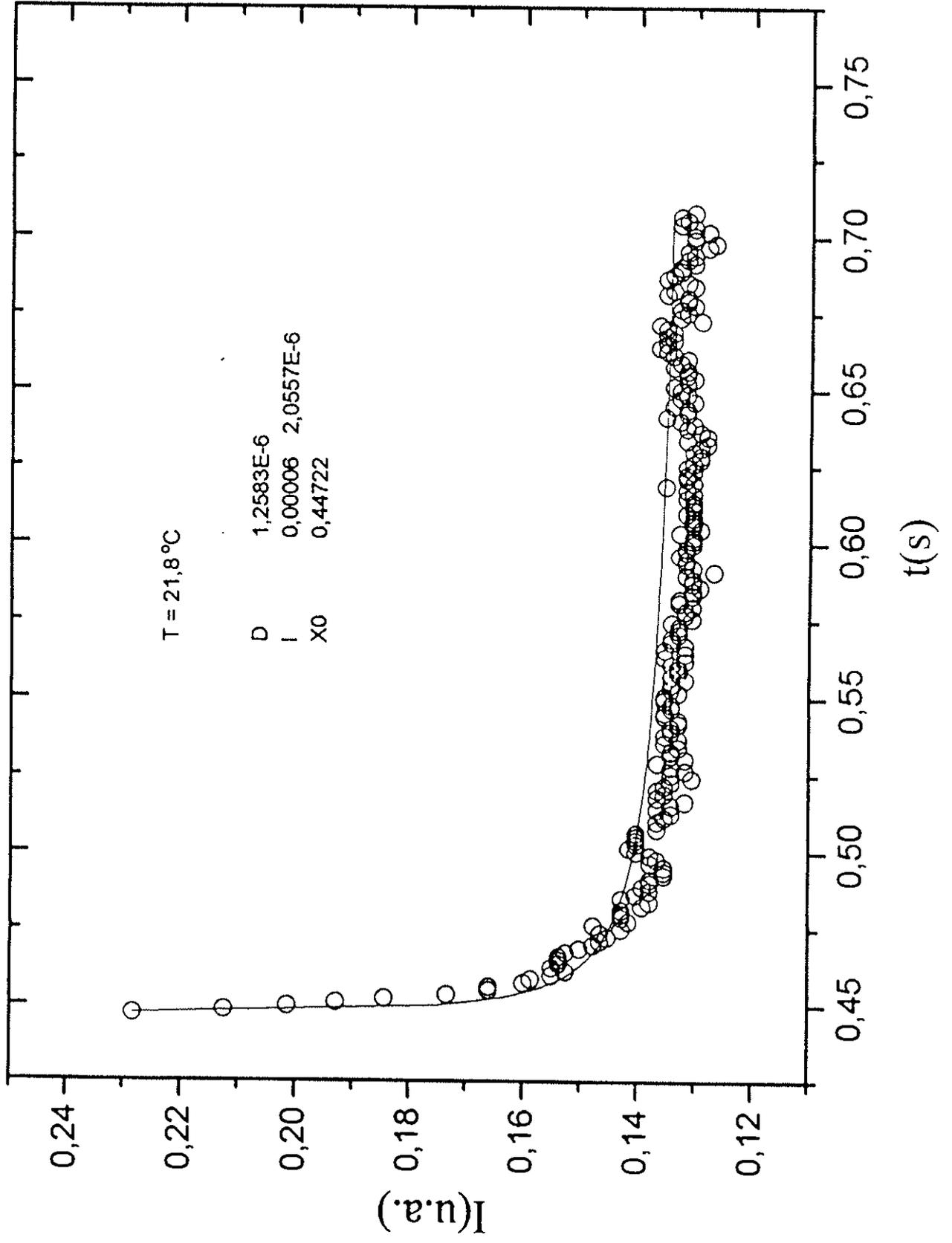


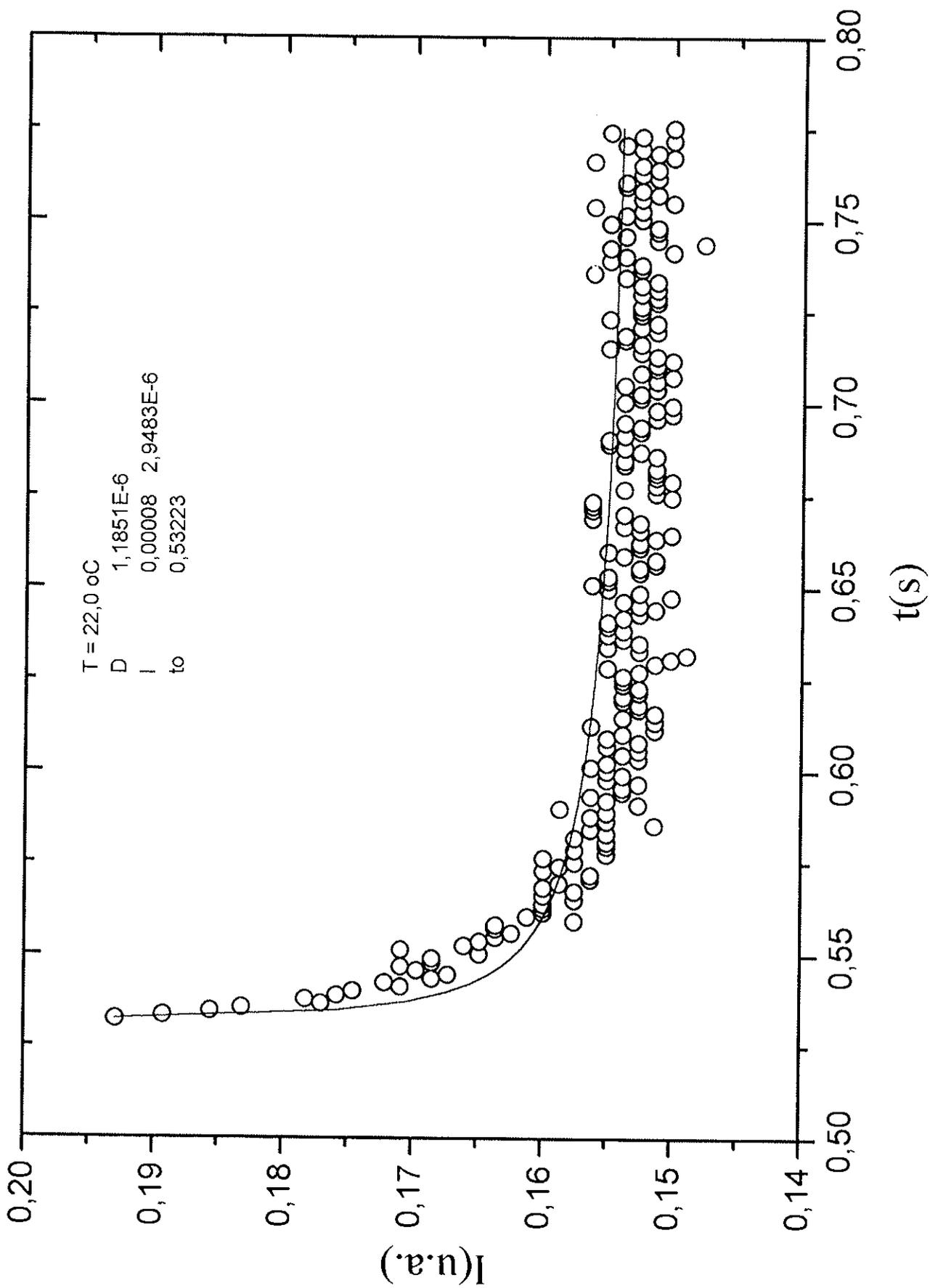


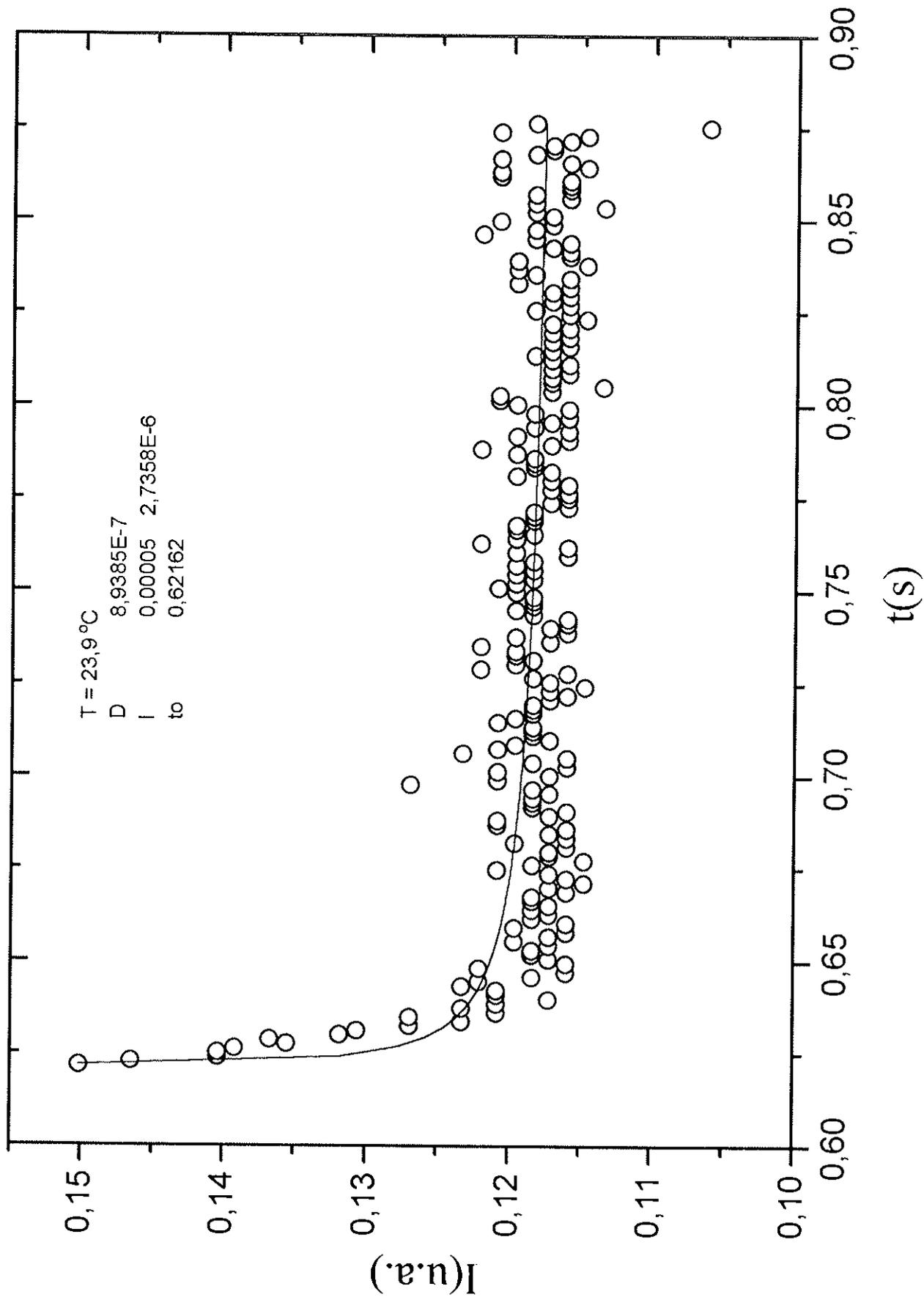


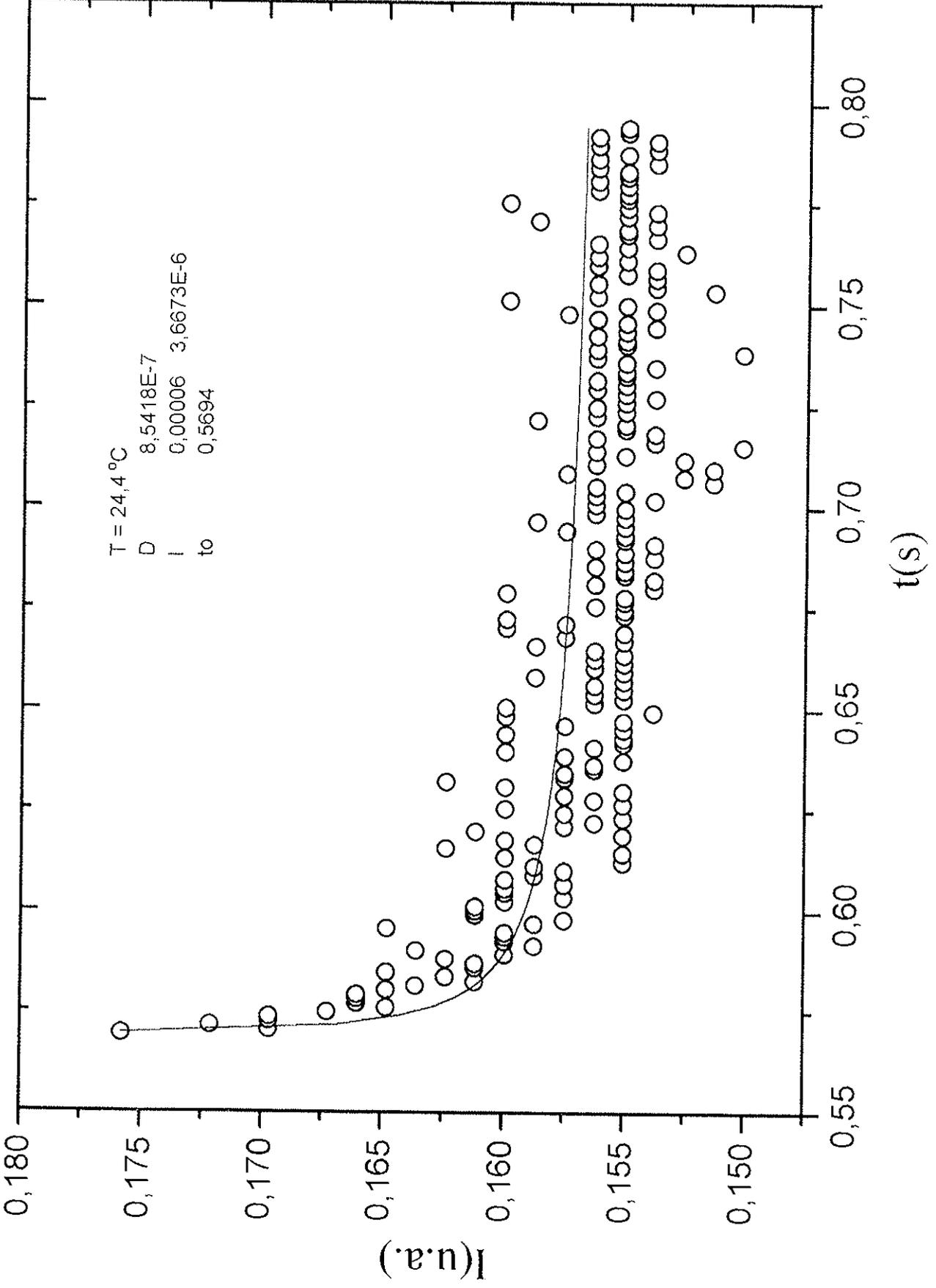


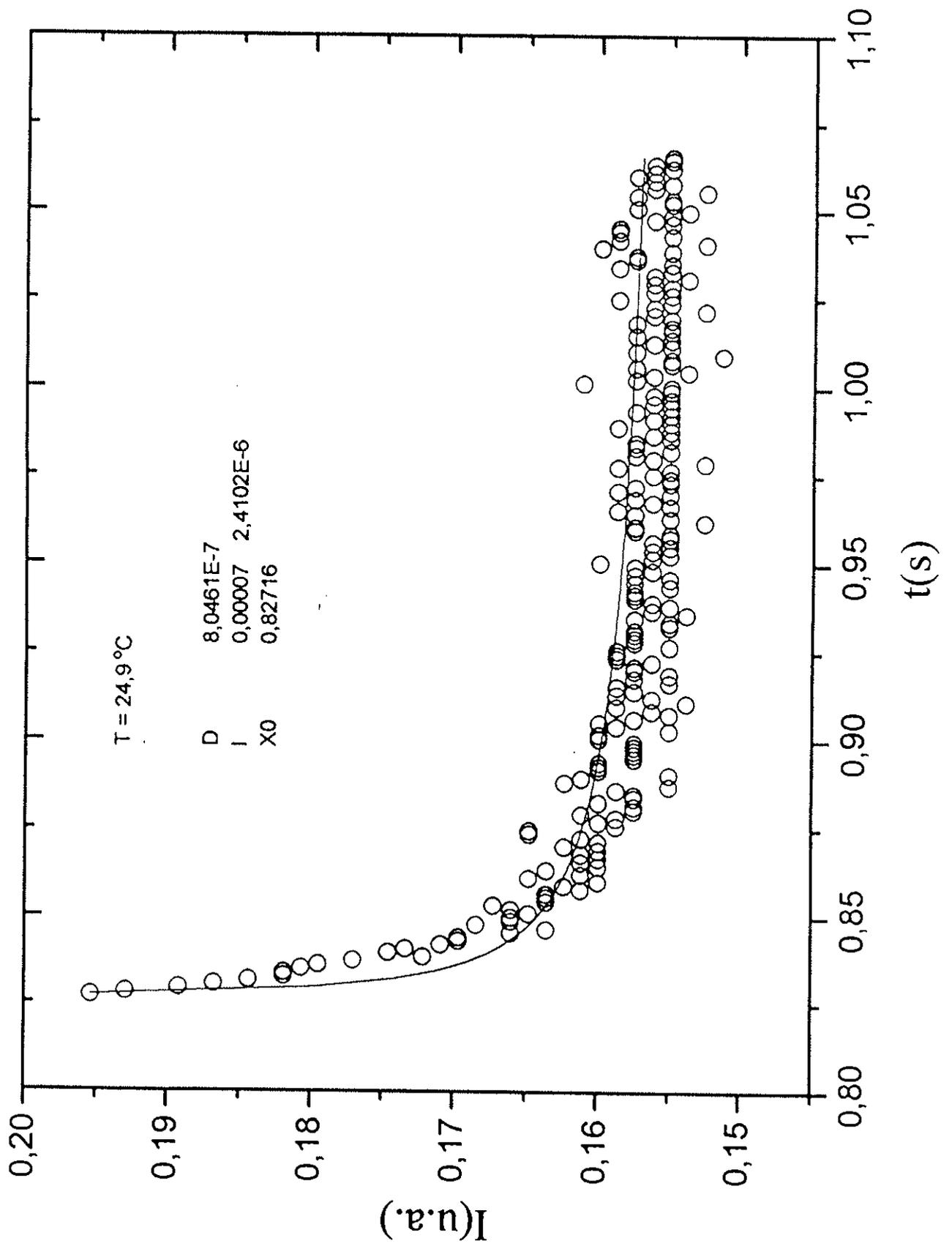


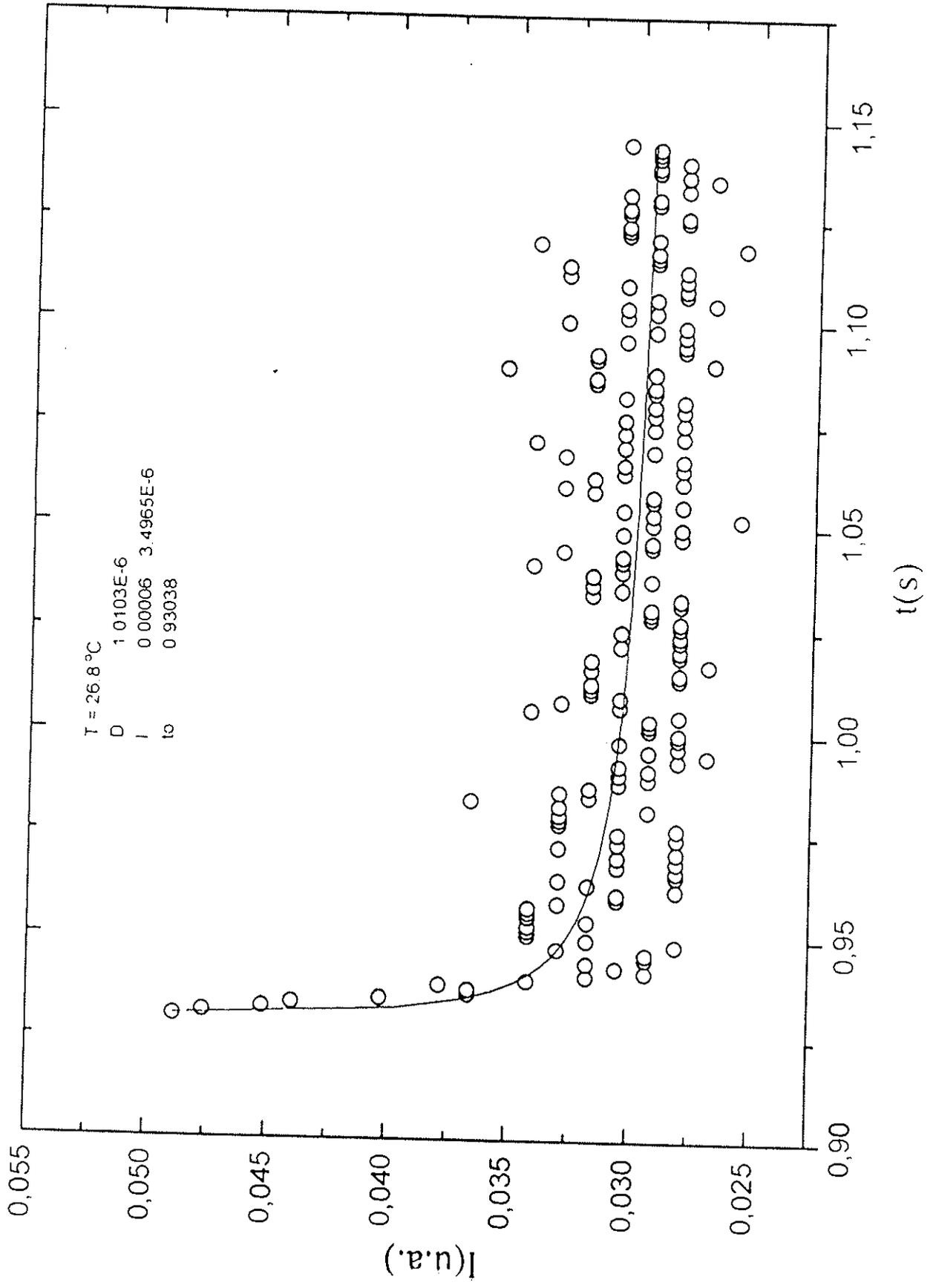


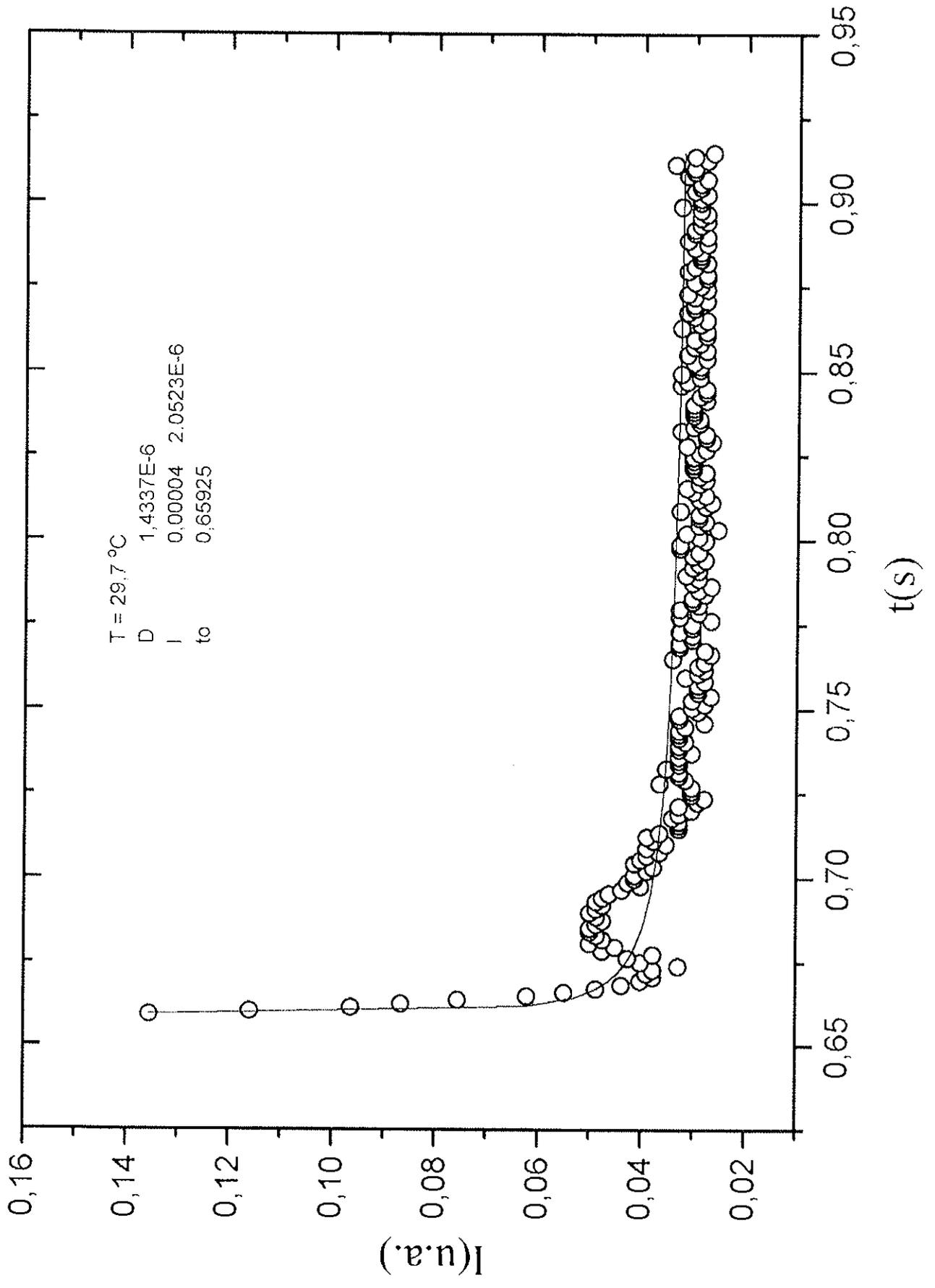


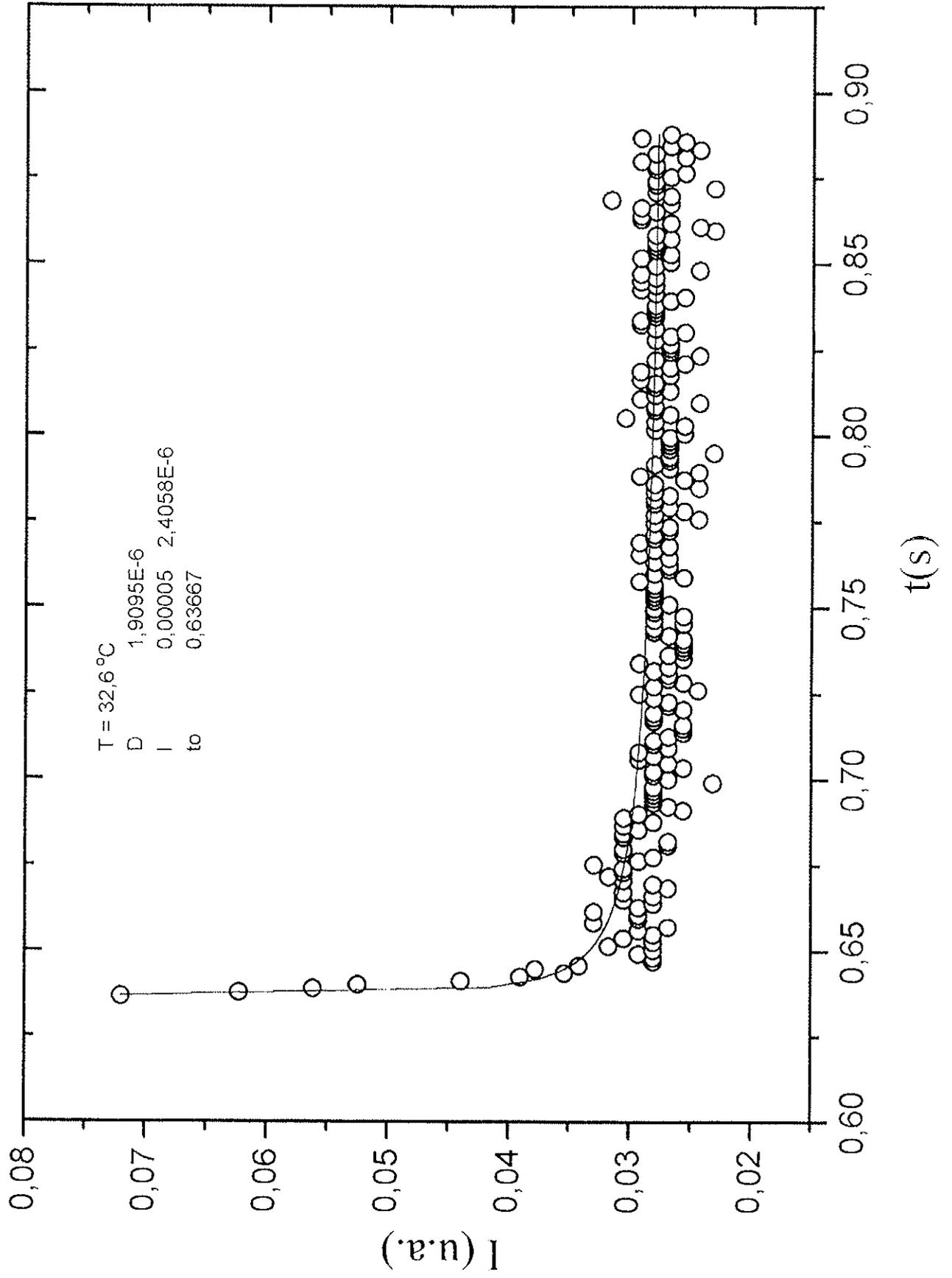


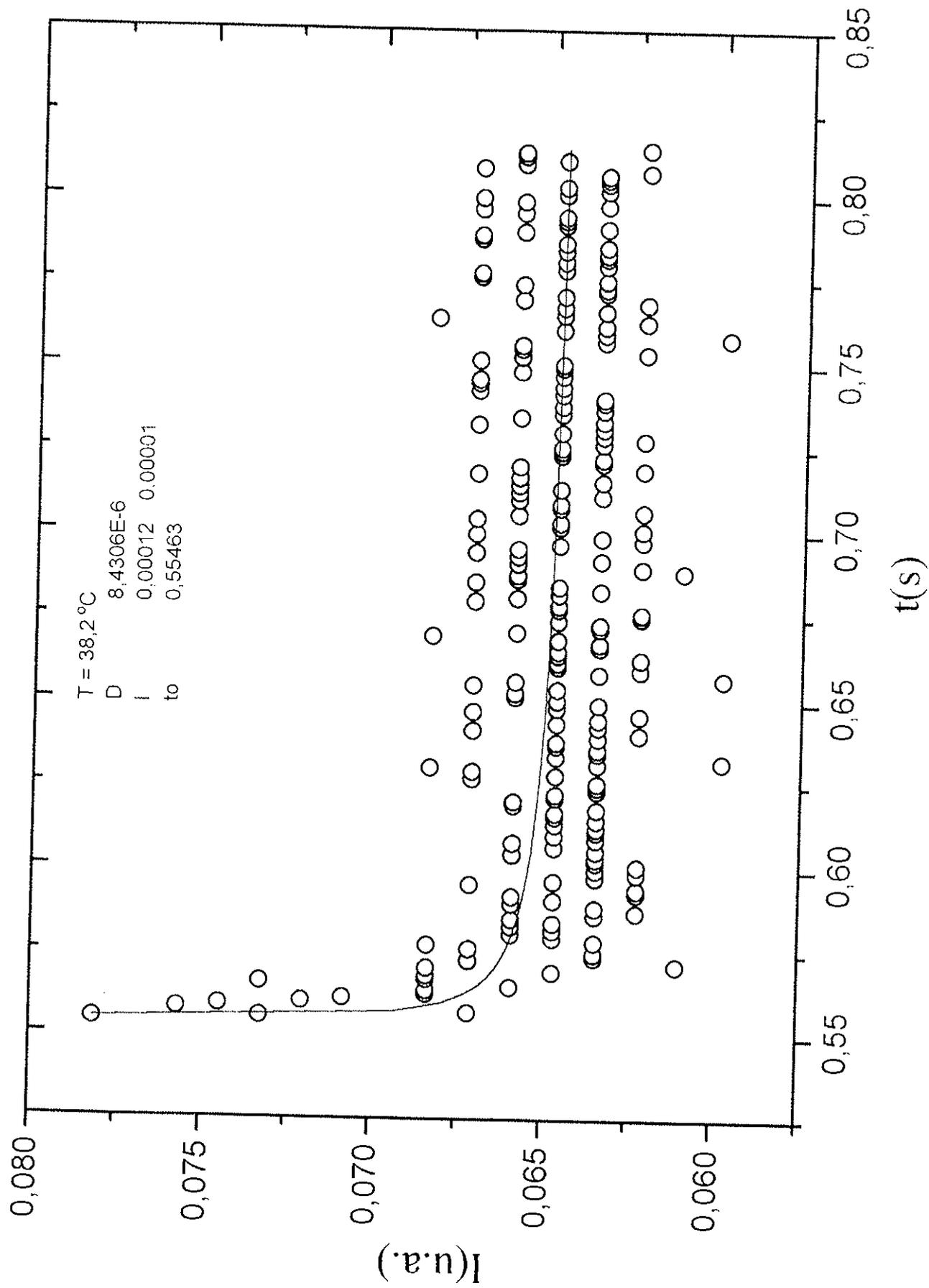










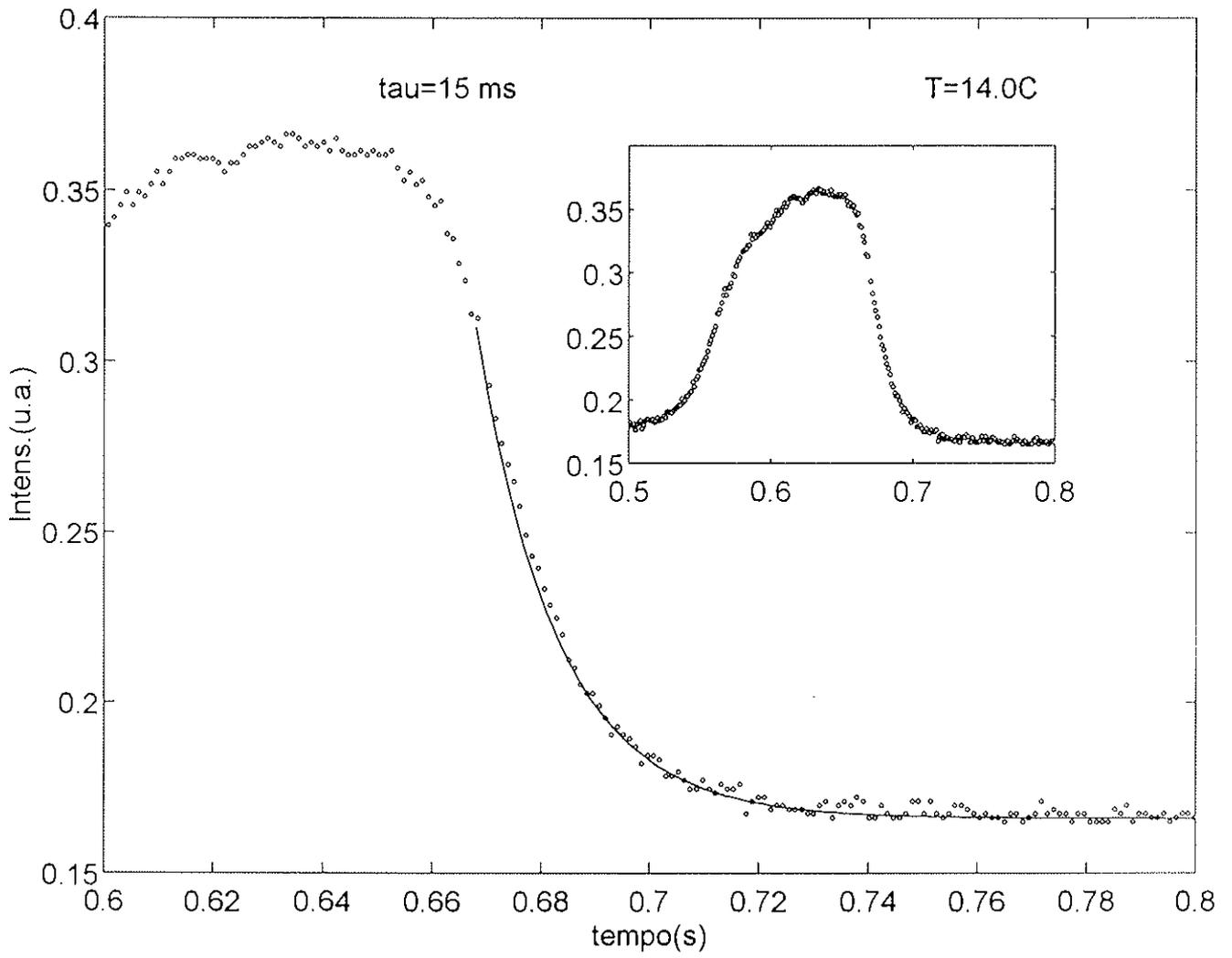


Obtenção dos tempos de relaxação, τ , em função da temperatura, a partir de uma função exponencial ajustada à intensidade de luz transmitida (em unidades arbitrárias) através de uma mistura liotrópica (KI./DeOH/H₂O) na fase isotrópica em função do tempo.

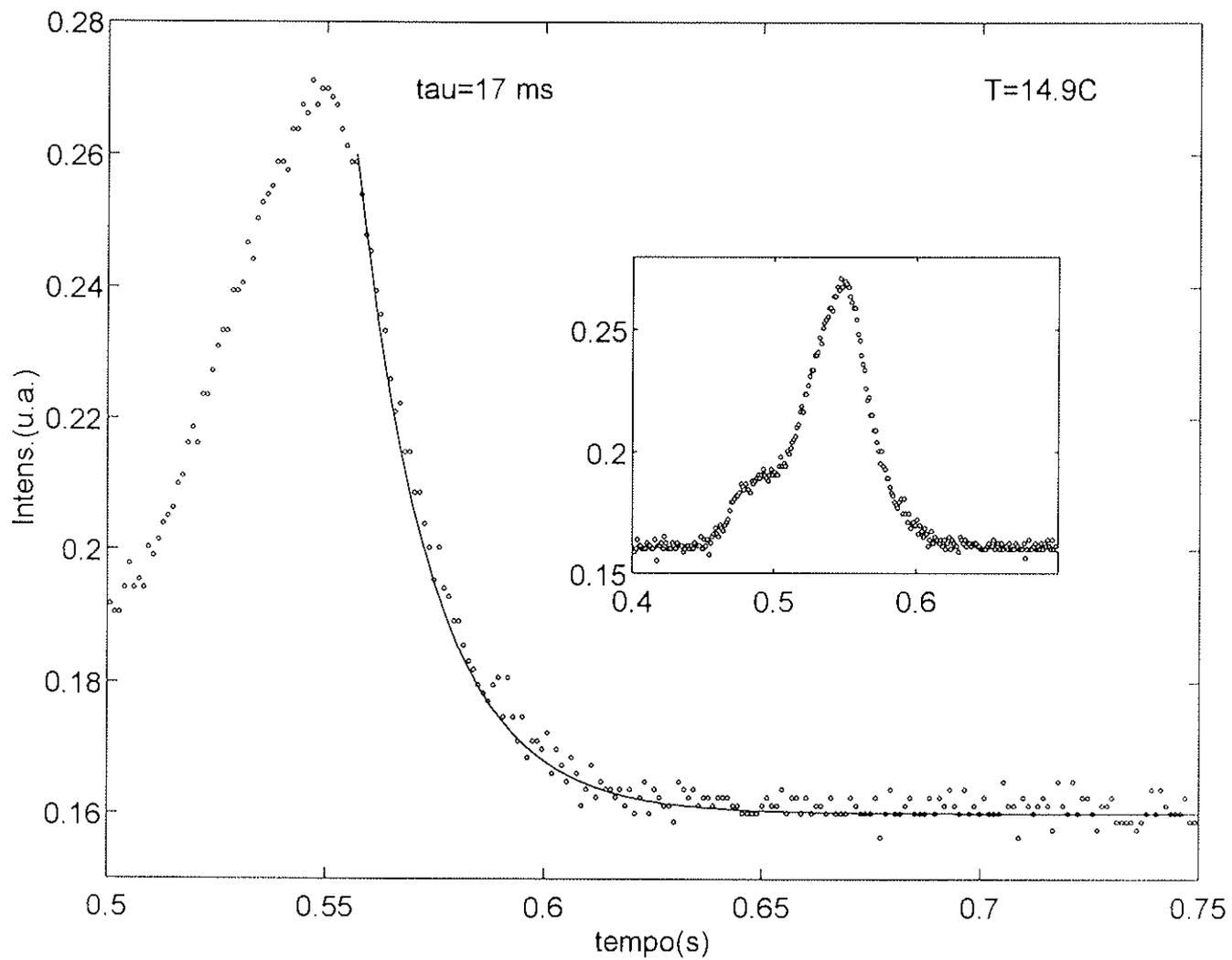
Os gráficos internos correspondem a todo o processo de movimento da placa plana (ver figura 3.7 do Capítulo III) no interior da amostra. A área de interesse corresponde à região ilustrada na figura maior na qual o eixo dos tempos se encontra expandido. Os gráficos estão ordenados em ordem crescente de temperatura e tau corresponde ao tempo de relaxação determinado através do ajuste.

Os gráficos D230211 e D230214 ilustram três curvas ajustadas aos dados experimentais. A partir dessas curvas extraímos os tempos médios descritos no Capítulo IV.

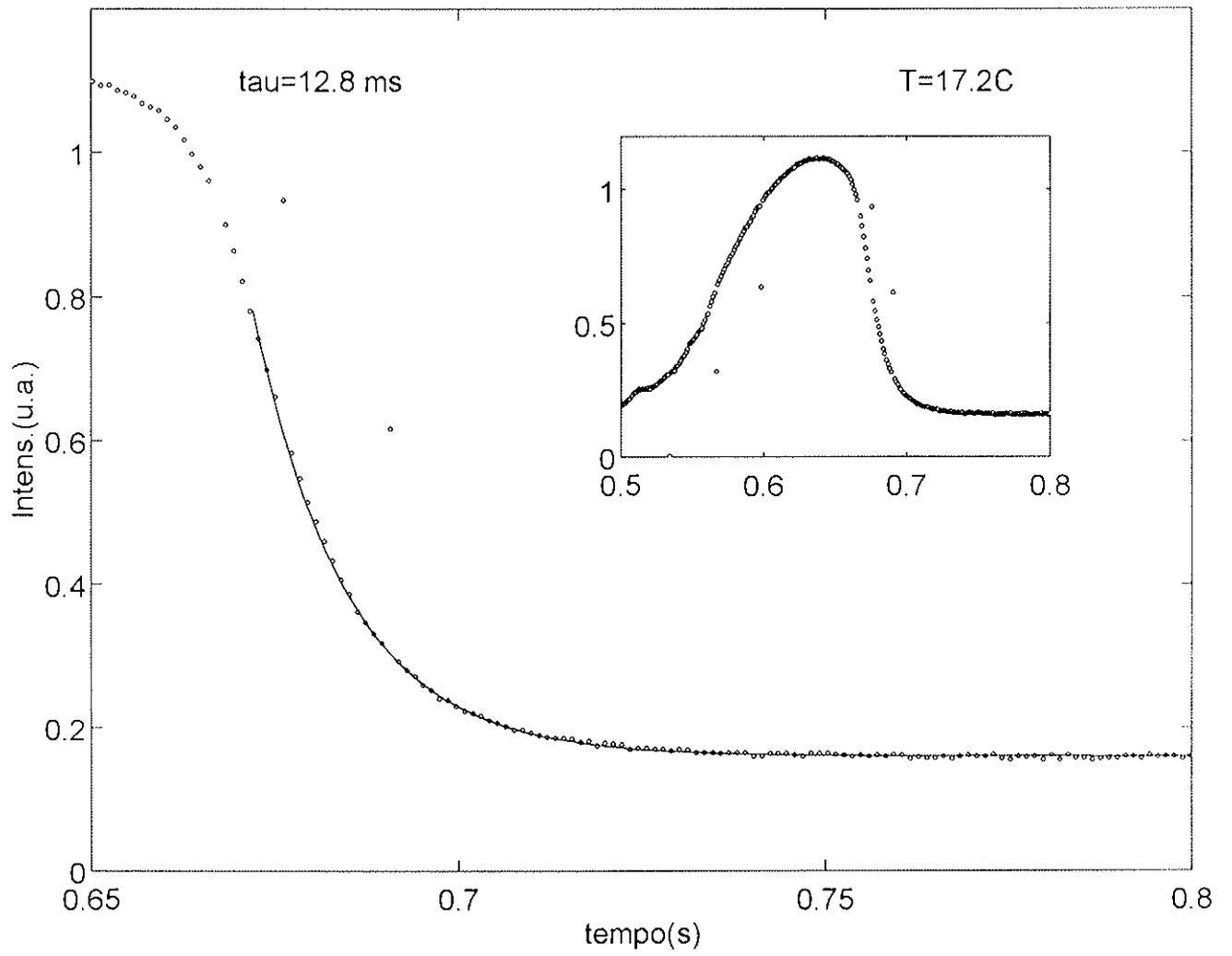
D230238.dat



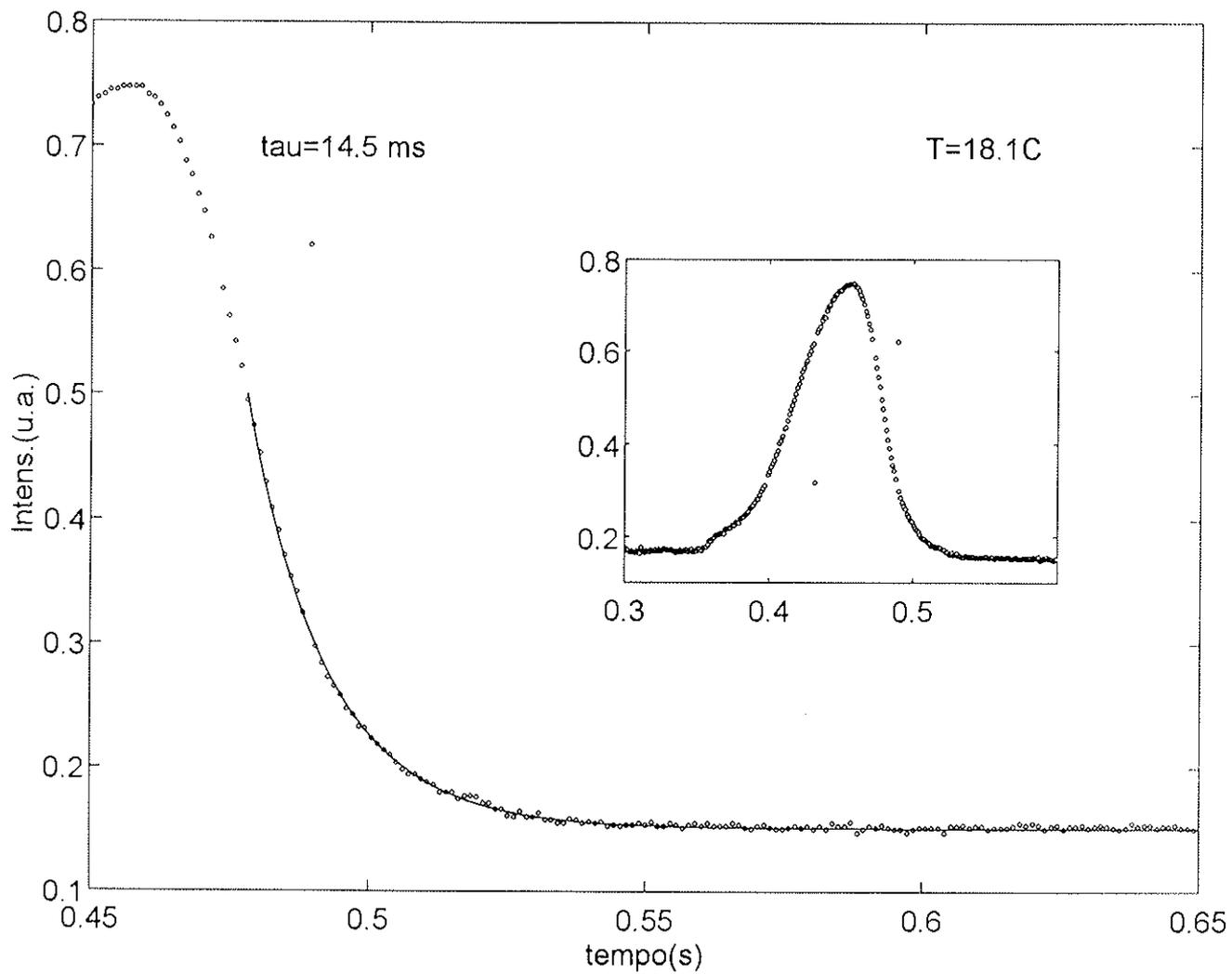
D230237.dat



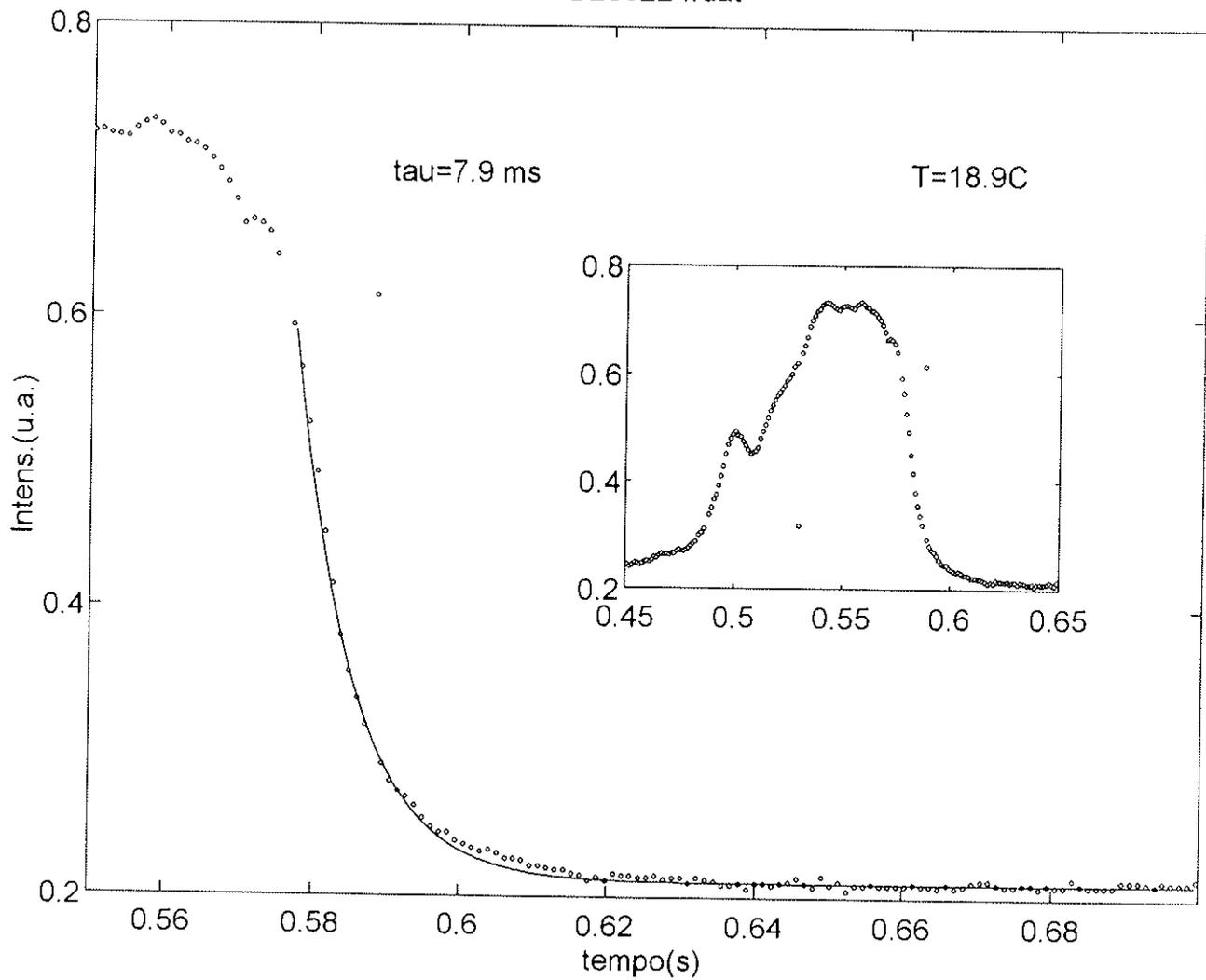
D230231.dat



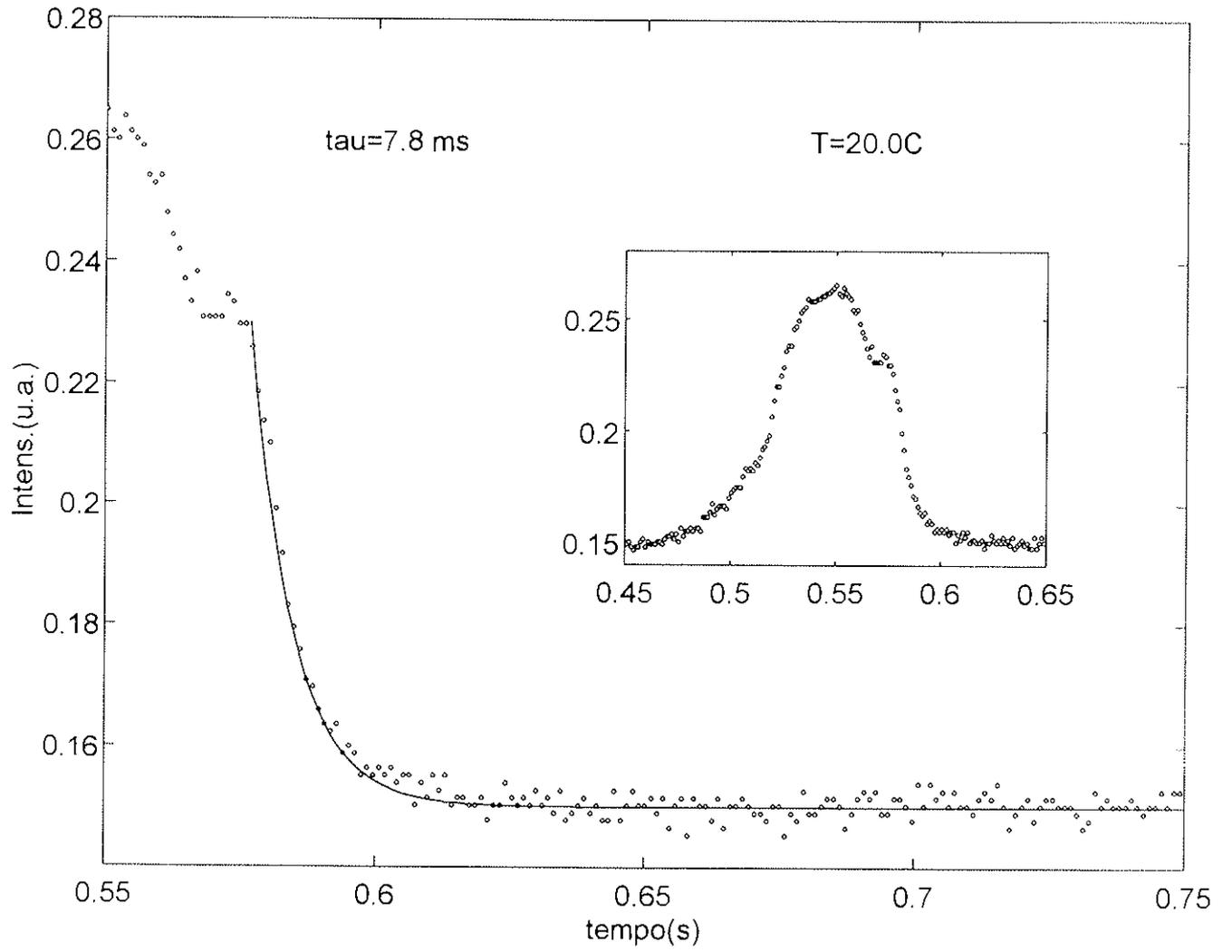
D230226.dat



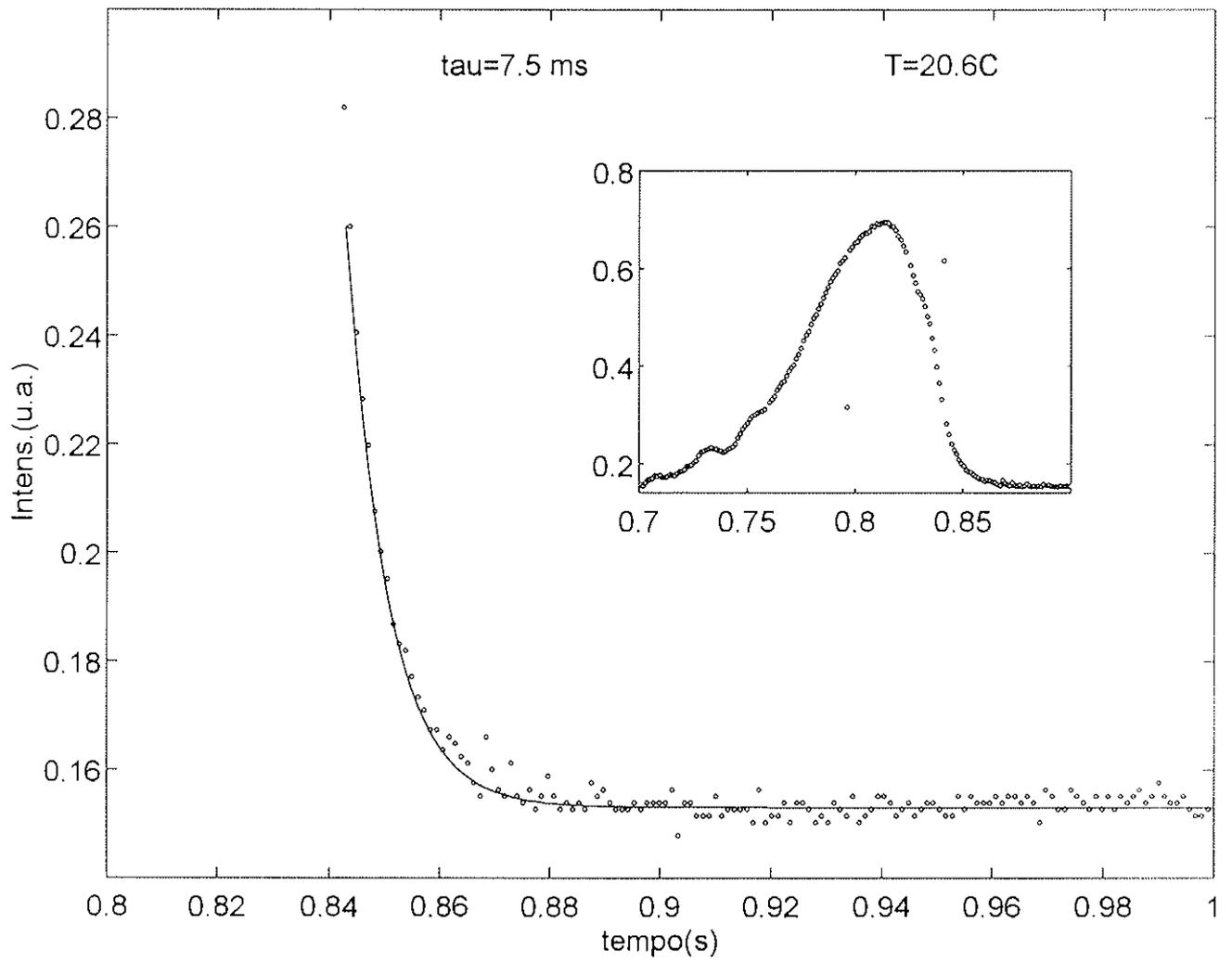
D230224.dat



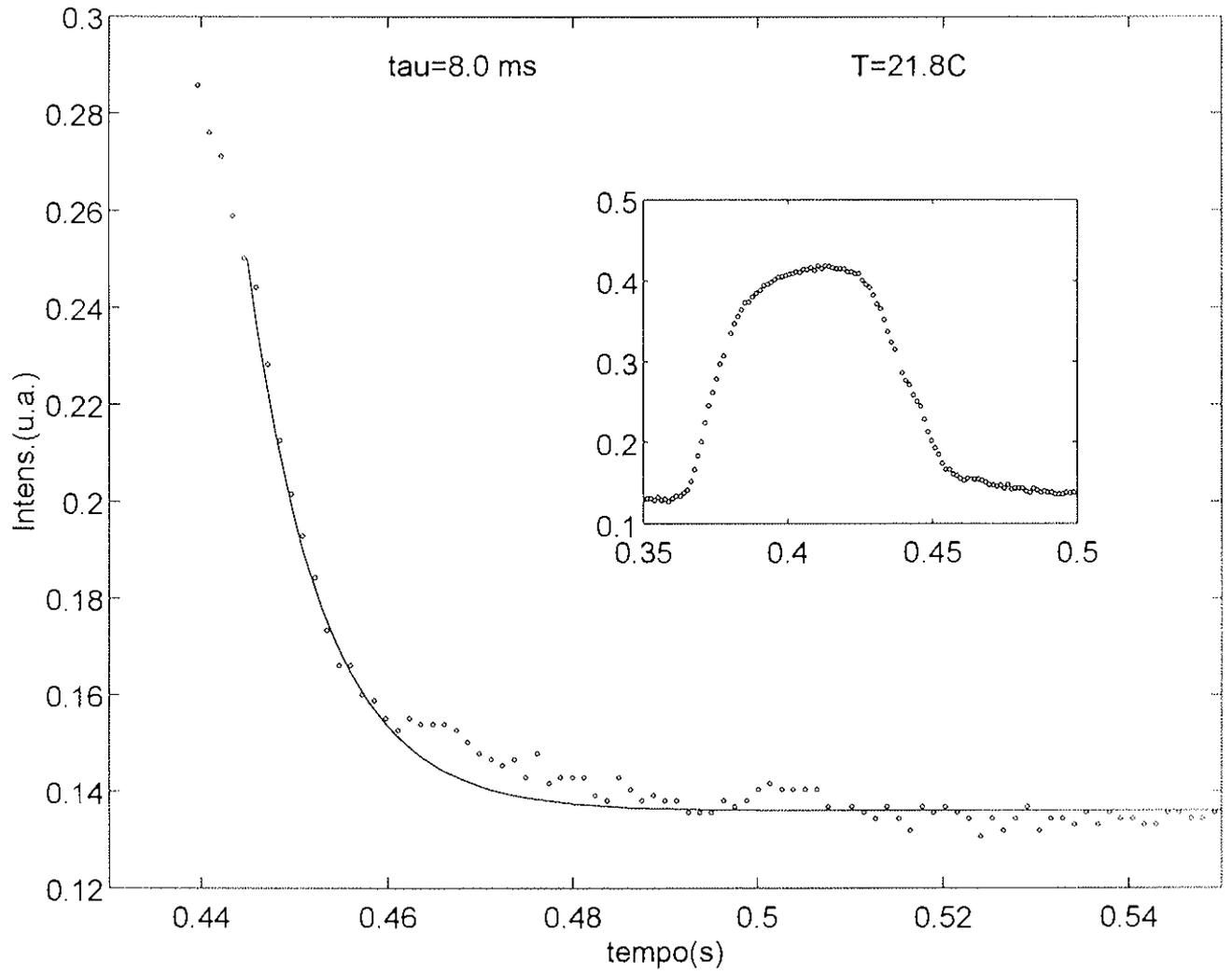
D230221.dat



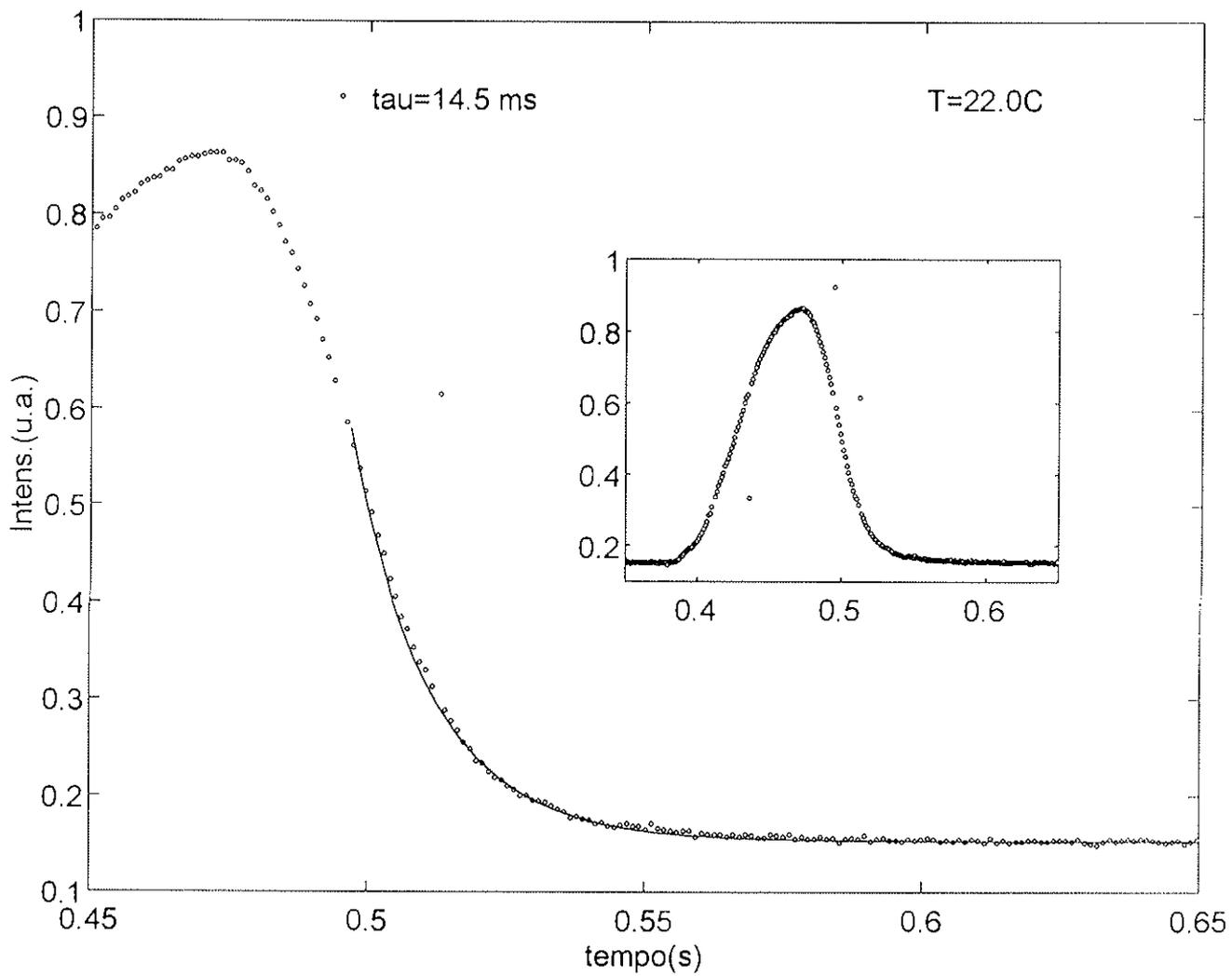
D230220.dat



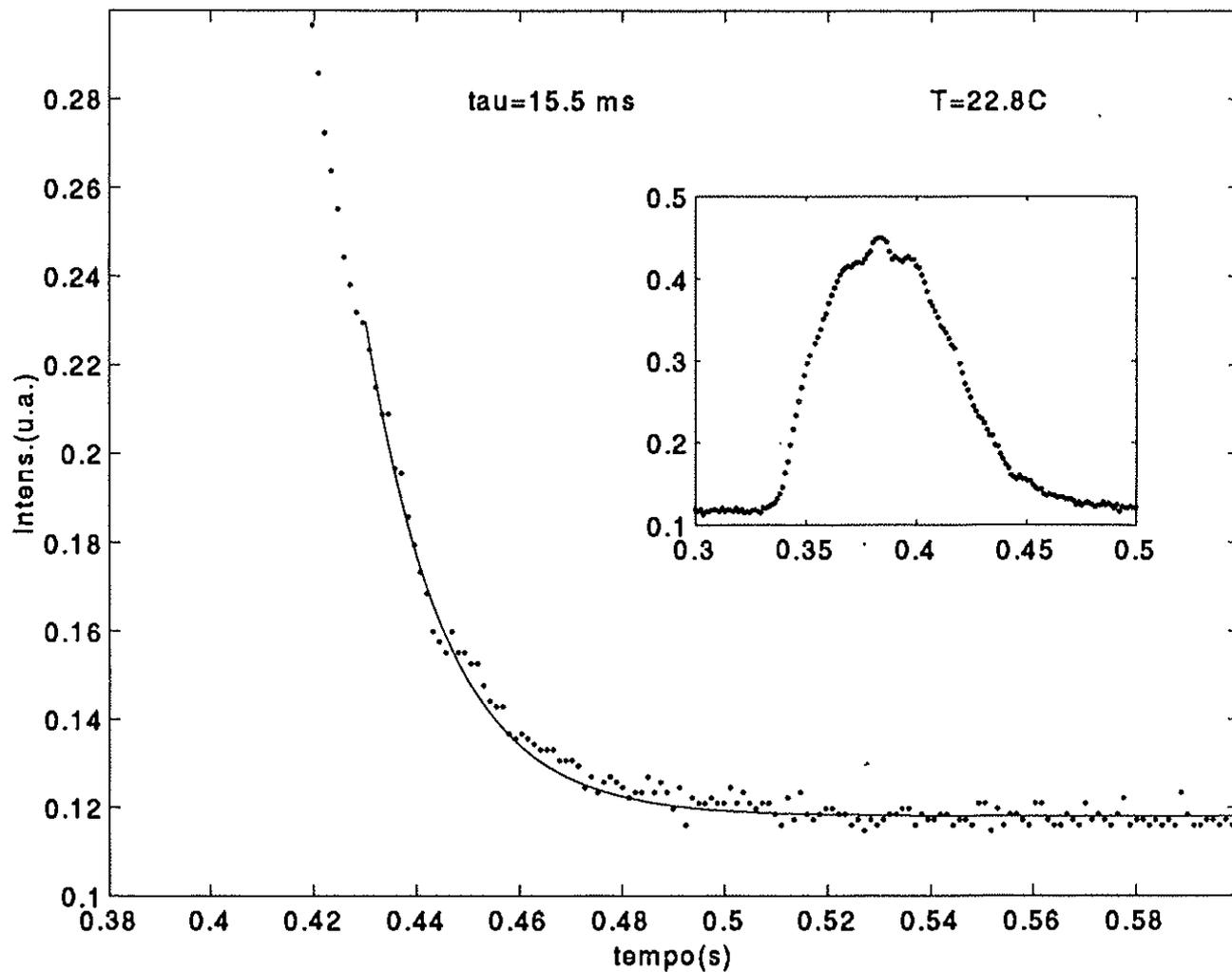
D030302.dat



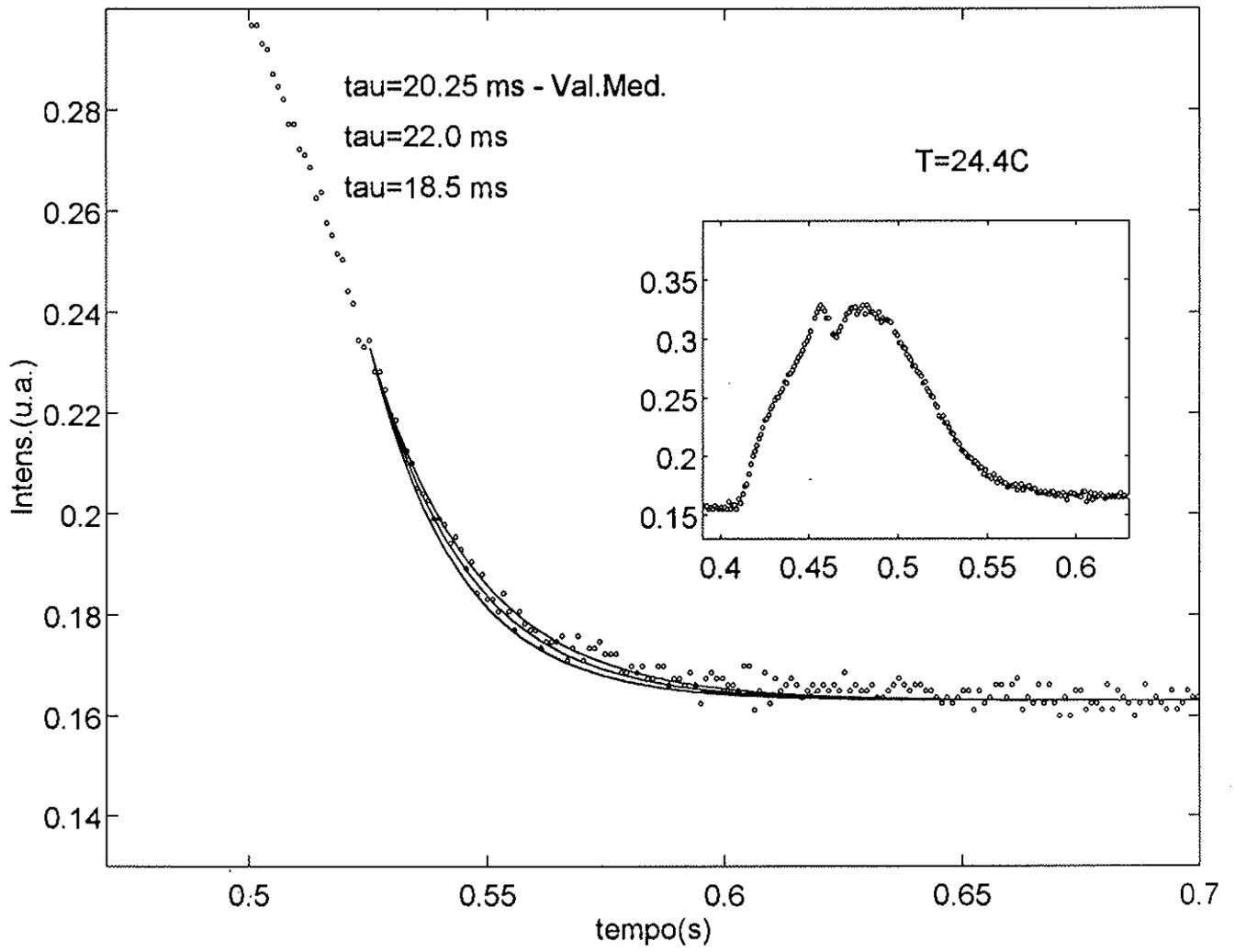
D230216.dat



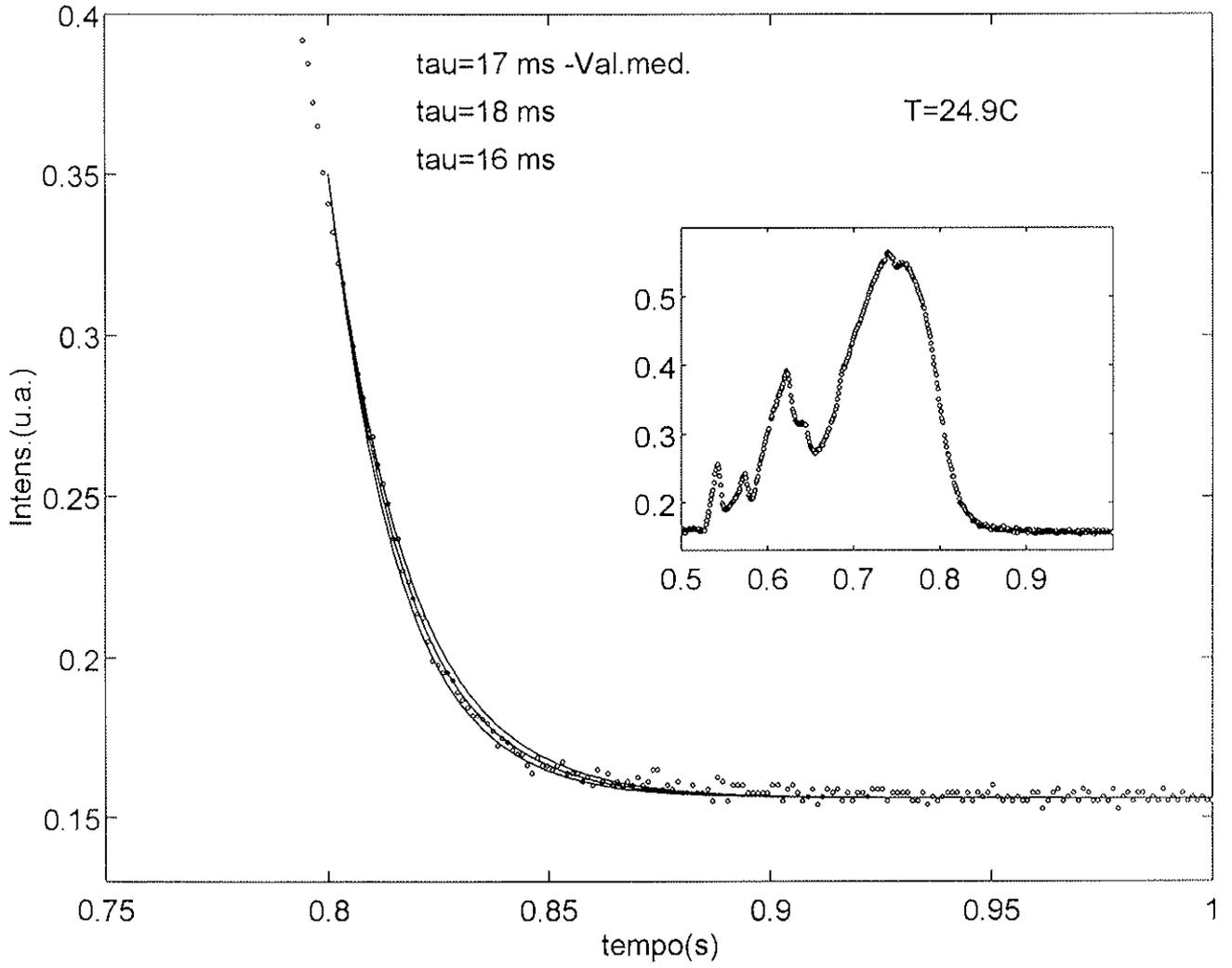
D030306.dat



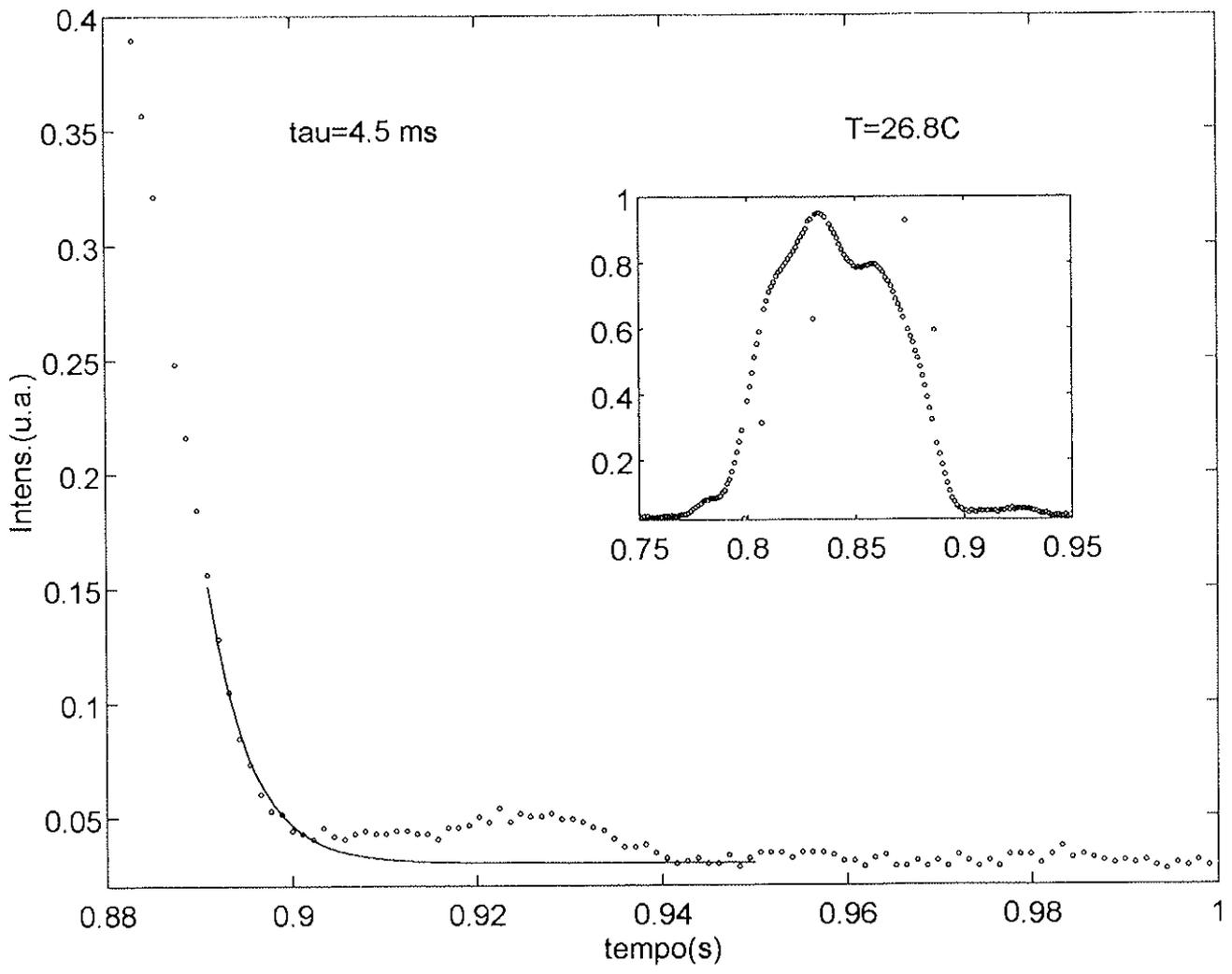
D230214.dat



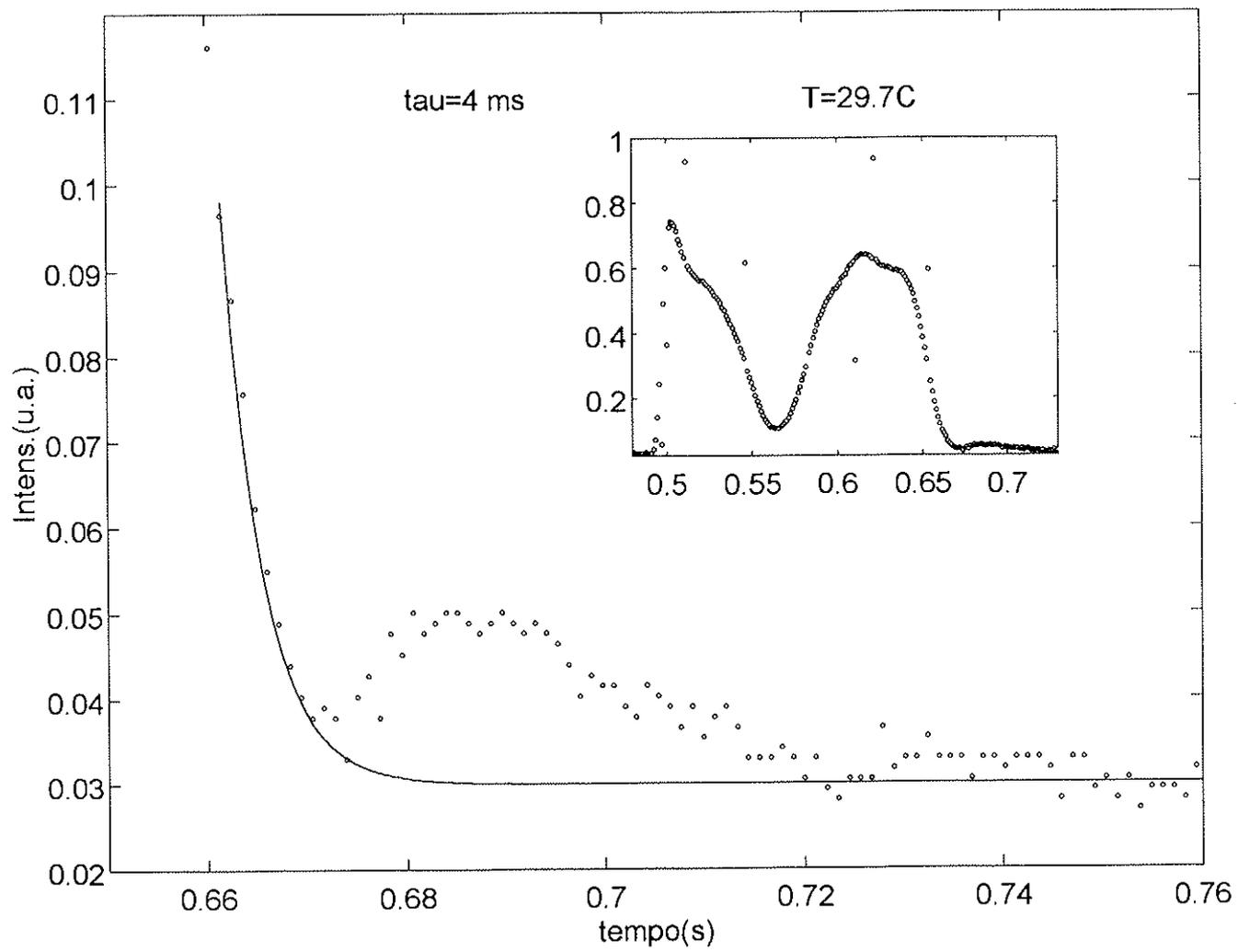
D230211.dat



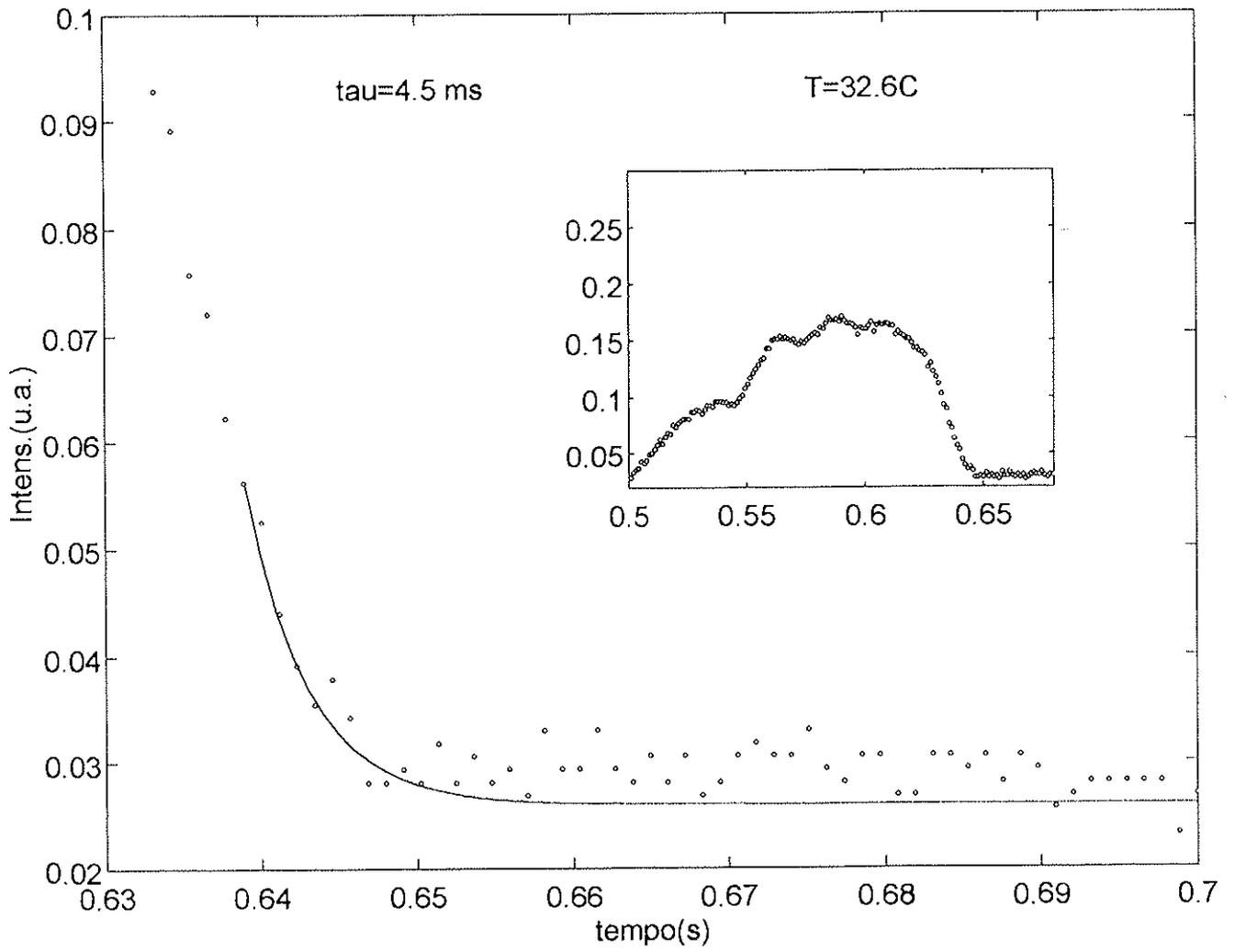
D181210.dat



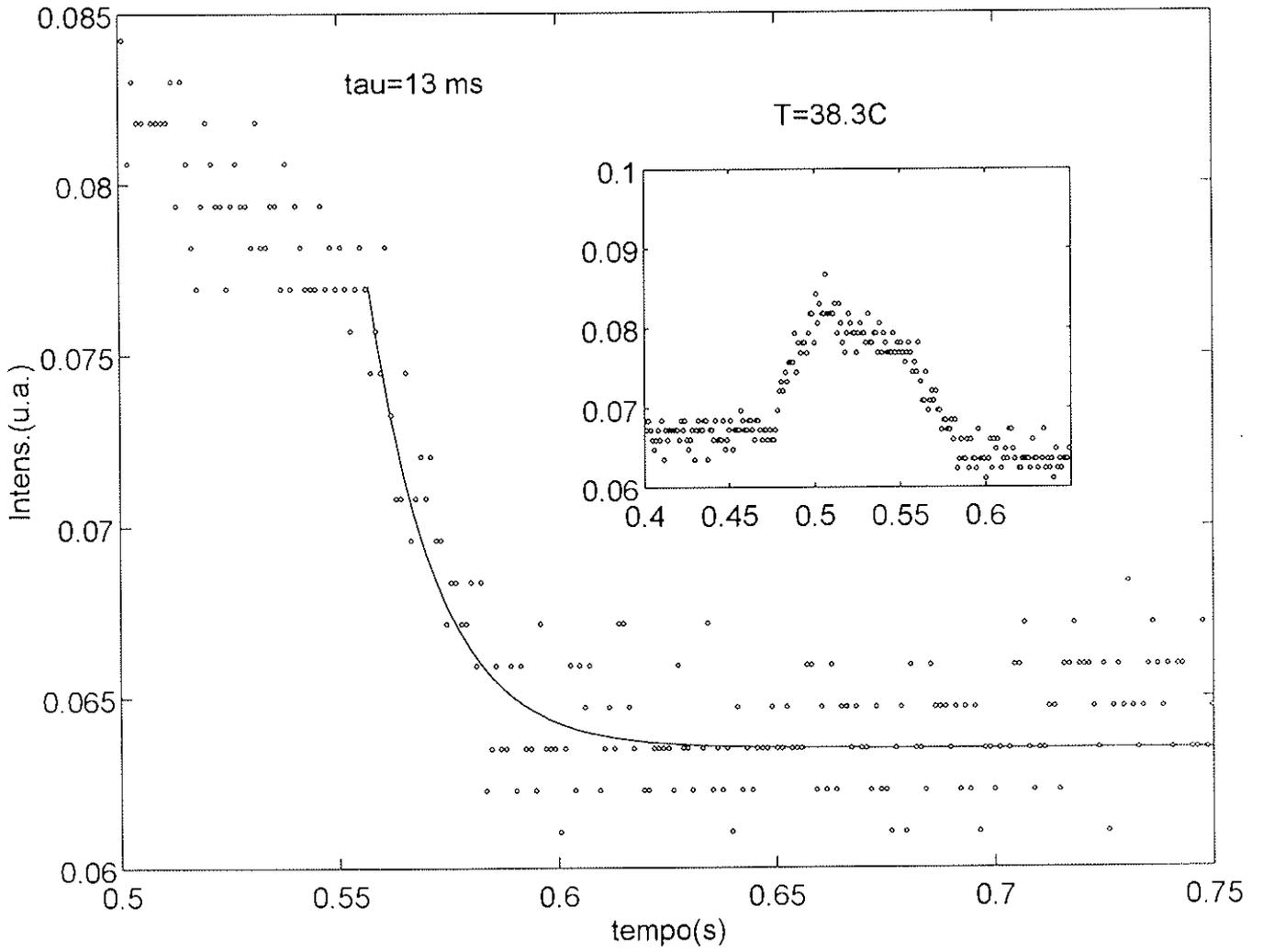
D181213.dat



D181217.dat



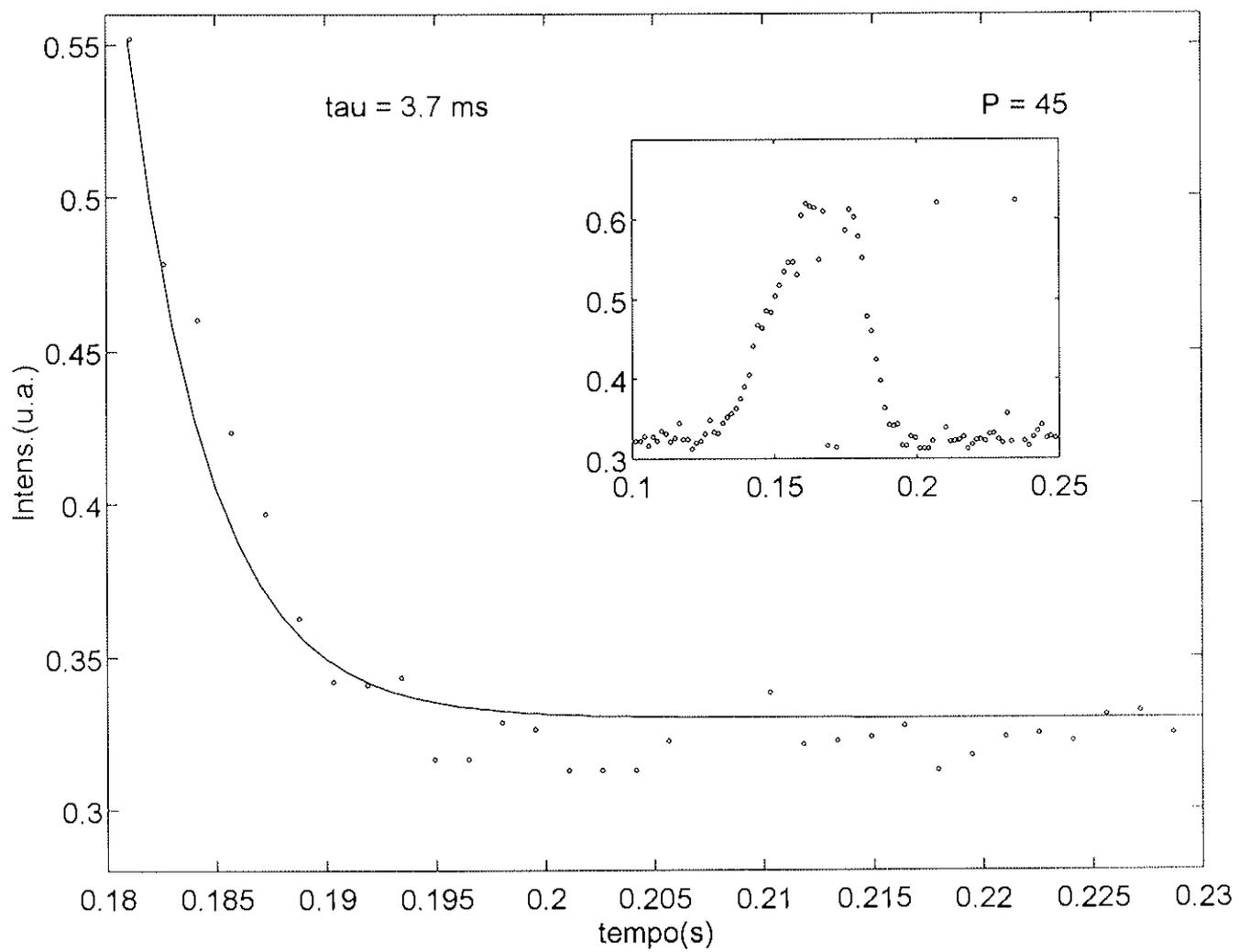
D181219.dat



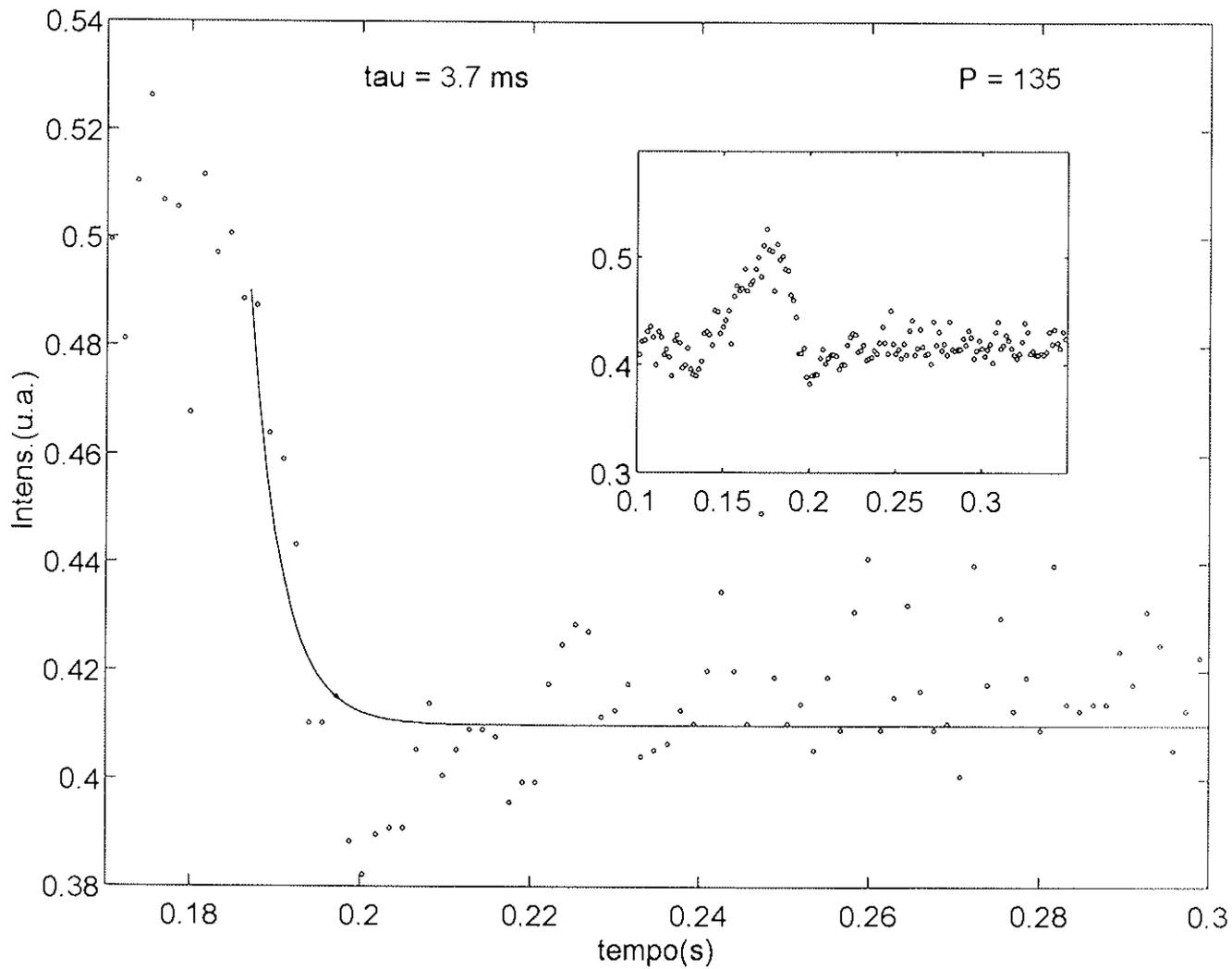
Medidas de transmitância, Intens. (em unidades arbitrárias), em função do tempo para diferentes direções de polarização, P , da luz incidente. A direção da polarização, P , da luz incidente é determinada a partir da horizontal e, está expressa em graus.

Ajustes de uma função exponencial para determinação dos tempos de relaxação. Os ajustes foram realizados com o programa Matlab.

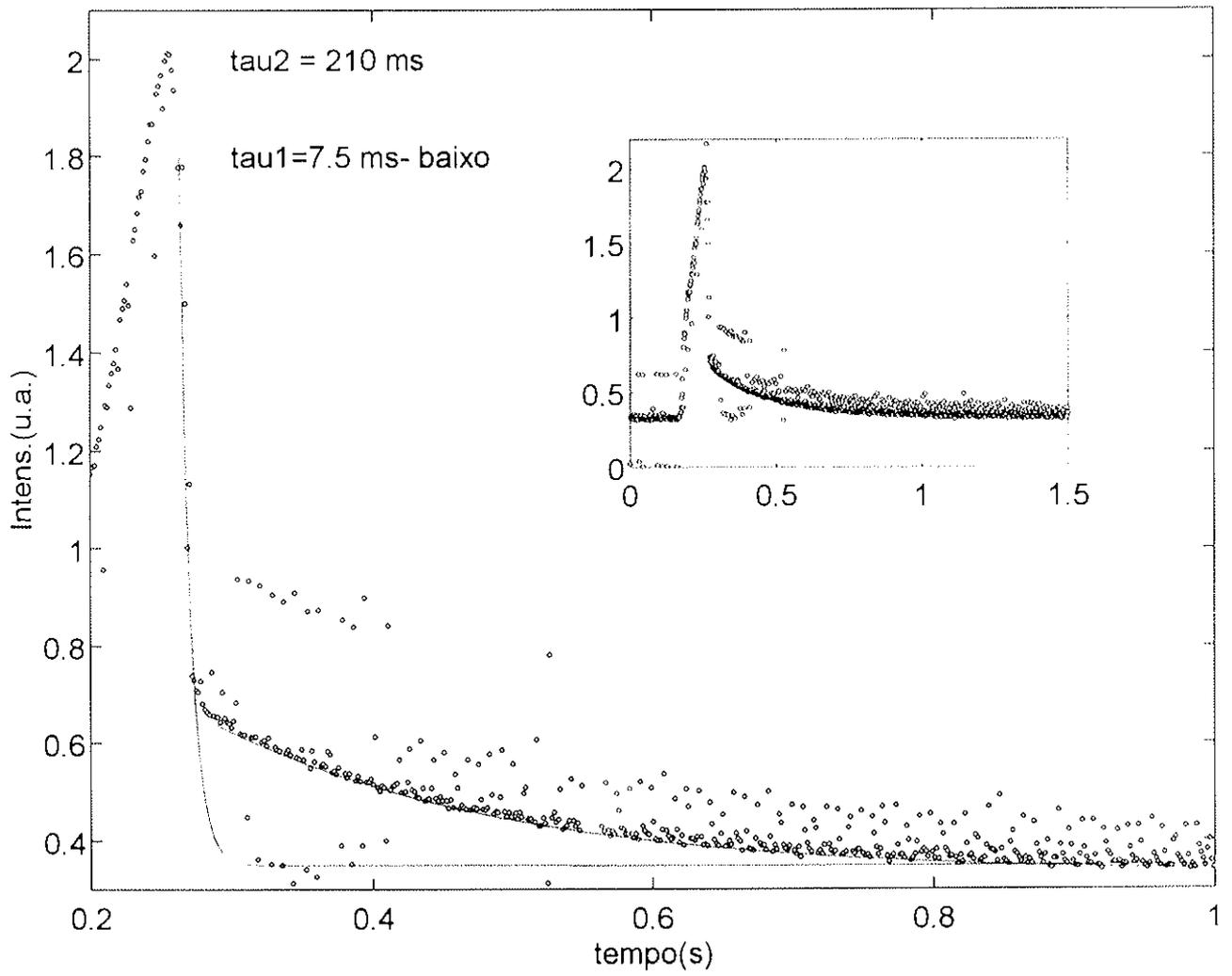
D230903.dat



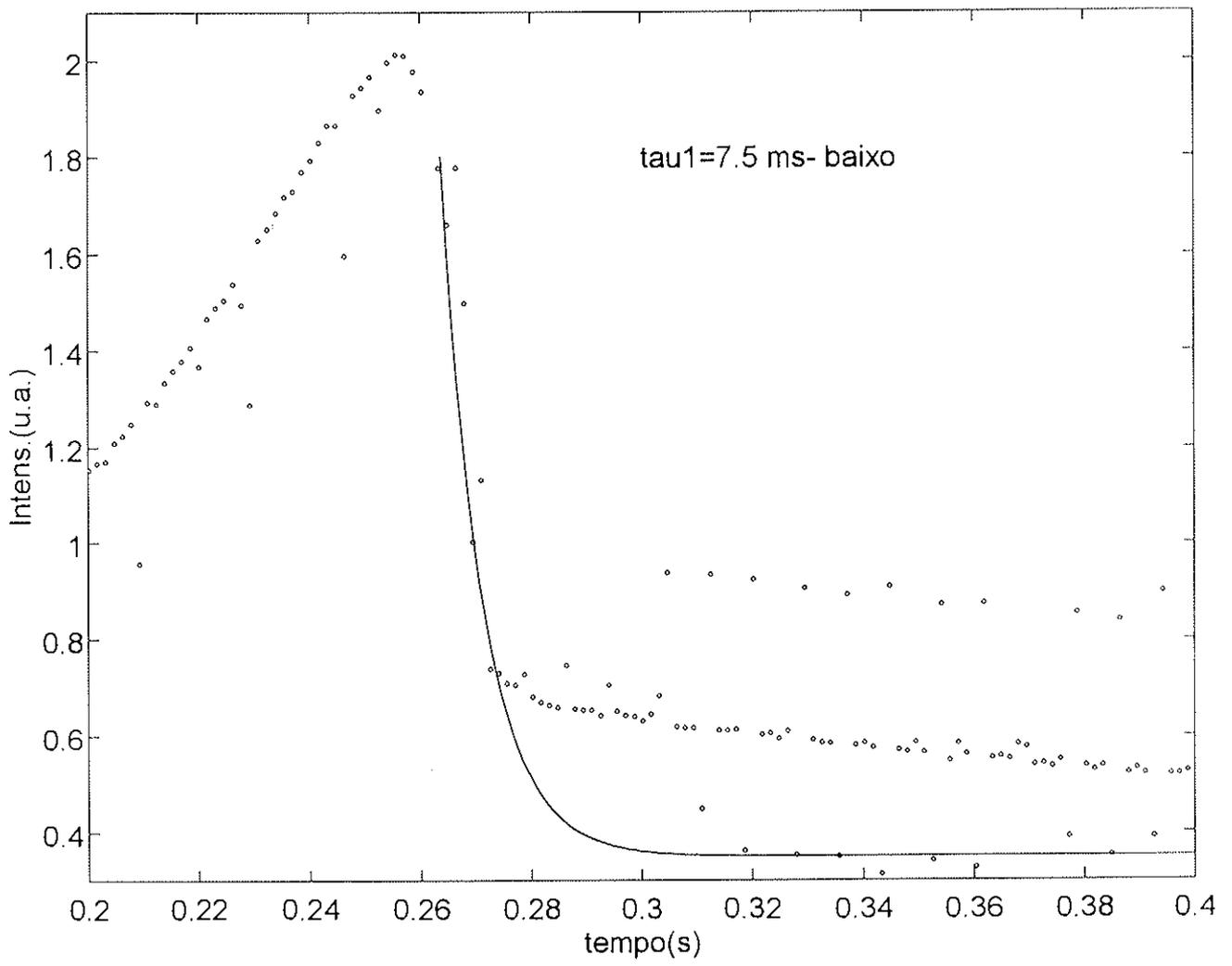
D230911.dat



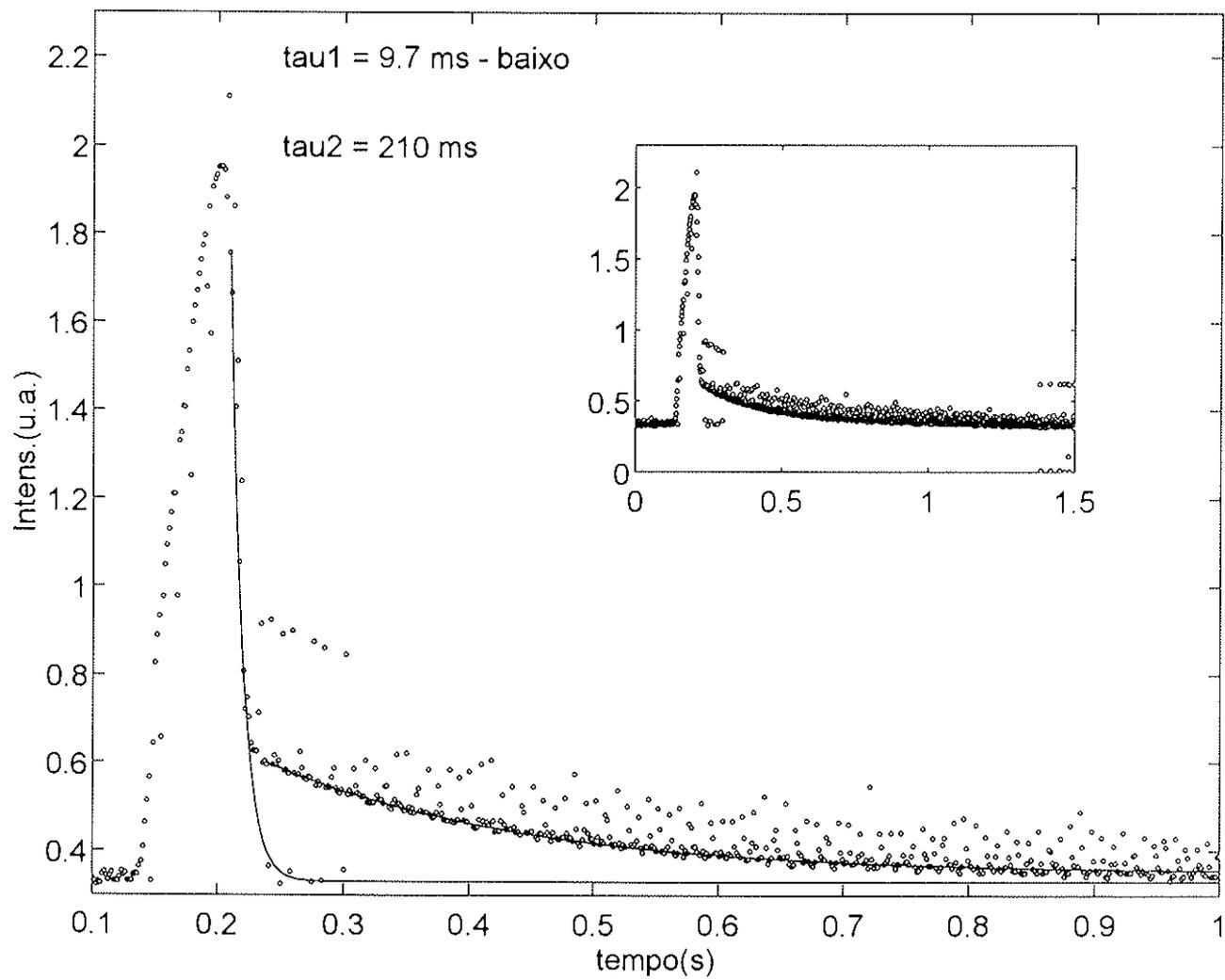
D230902.dat



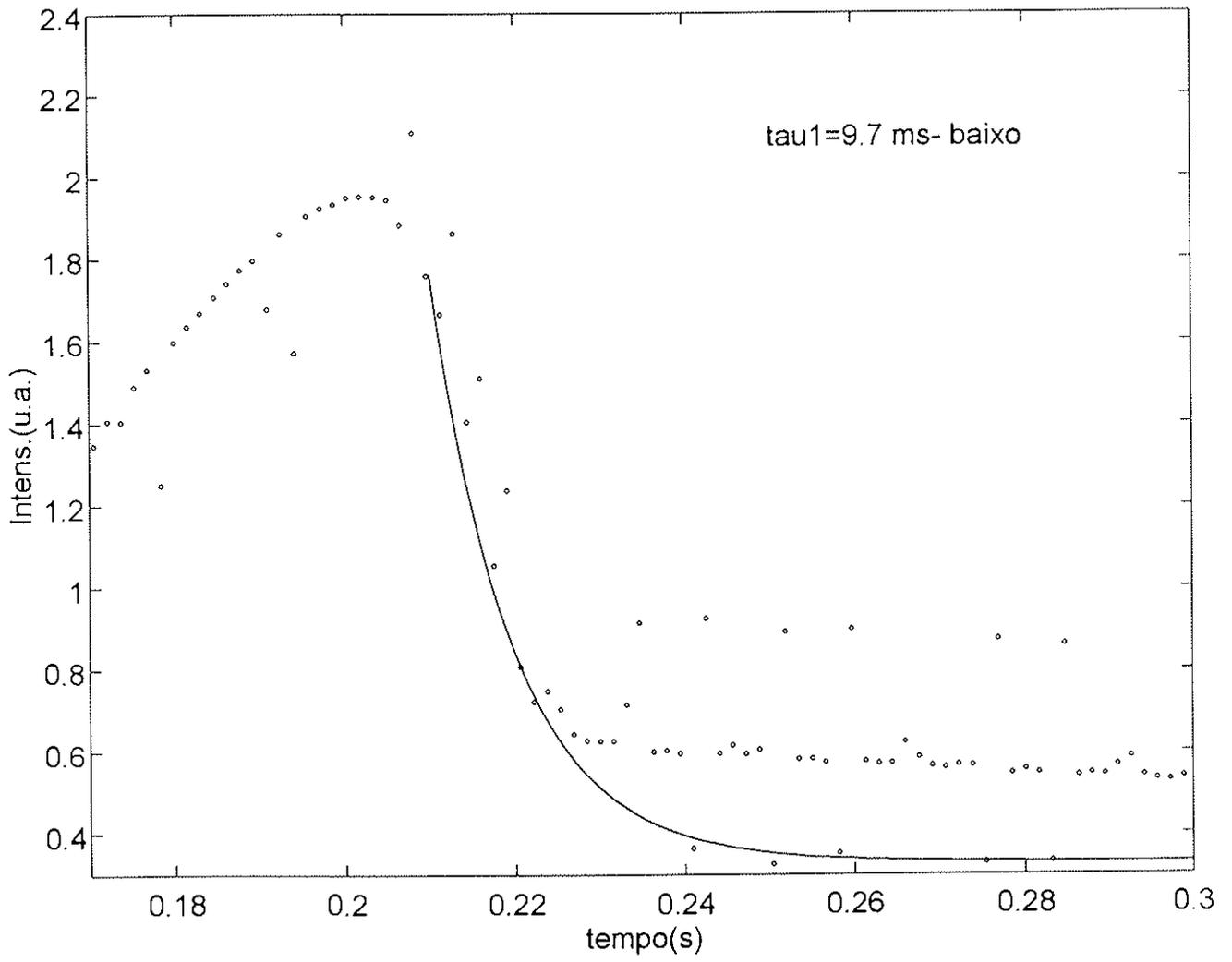
D230902.dat



D230906.dat



D230906.dat



D230906.dat

