
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
MESTRADO EM FÍSICA

RELAXAÇÃO MAGNETO-ÓPTICA EM CRISTAIS
LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS

Ivan Marcelo Laczkowski

*Dissertação de Mestrado apresentada
ao Departamento de Física da Univer-
sidade Estadual de Maringá.*

Maringá, junho de 2005

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
MESTRADO EM FÍSICA

RELAXAÇÃO MAGNETO-ÓPTICA EM CRISTAIS
LÍQUIDOS LIOTRÓPICOS

Ivan Marcelo Laczkowski

*Dissertação de Mestrado apresentada
ao Departamento de Física da Univer-
sidade Estadual de Maringá.*

Orientador: Prof. Dr. Paulo Ricardo Garcia G. Fernandes

Co-orientadora: Prof(a). Dr(a). Hatsumi Mukai

Maringá, junho de 2005

Sumário

Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Abstract	v
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 HISTÓRIA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS	1
1.2 CRISTAIS LÍQUIDOS	3
1.3 MESOFASES LÍQUIDAS-CRISTALINAS	3
1.3.1 FASES NEMÁTICAS (N)	4
1.3.2 FASES ESMÉTICAS (S)	4
1.3.3 FASES COLESTÉRICAS (N*)	5
1.3.4 FASES COLUNARES	5
1.4 CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS	6
1.5 FERROFLUIDOS	7
1.6 PARÂMETRO DE ORDEM	8
1.7 ONDAS ELETROMAGNÉTICAS	9
1.8 BIRREFRINGÊNCIA	10
1.9 OBJETIVOS DO TRABALHO	10
2 CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS	12
2.1 BIRREFRINGÊNCIA INDUZIDA POR FLUXO	12
2.2 ORIENTAÇÃO DE DIPOLOS EM CAMPO MAGNÉTICO	13
2.3 EQUAÇÃO DE BERNOULLI	18

2.3.1	RESOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DIFERENCIAL	19
3	MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1	AMOSTRAS UTILIZADAS	23
3.1.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	24
3.2	DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL	25
3.2.1	METODOLOGIA	29
3.3	REOLOGIA	30
3.3.1	TÉCNICA REOLÓGICA	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
4.1	TRANSMITÂNCIA ÓPTICA	32
4.2	VISCOSIDADE	44
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	48
	Referências Bibliográficas	49
	Anexo - 1	51

AGRADECIMENTOS

- Professor Paulo Ricardo G. Fernandes pela orientação;
- Professora Hatsumi Mukai pela co-orientação e pelas sugestões;
- Professora Suhaila Maluf Shibli pelas diversas amostras de cristal líquido liotrópico a base de CsPFO enviadas;
- Laboratório de Cristais Líquidos pela disponibilização de sua infra-estrutura;
- Universidade Estadual de Maringá (UEM);
- CNPq e Fundação Araucária pelo suporte financeiro.

RESUMO

Neste trabalho fizemos um estudo óptico do comportamento de fluidos submetidos a um campo magnético pulsado. Esses fluidos foram dopados com diferentes concentrações de ferrofluido e as amostras opticamente isotrópicas estudadas foram: água, glicerina e cristal líquido na fase isotrópica. O cristal líquido utilizado é uma mistura de laurato de potássio (26,89%), decanol (6,39%) e água (66,72%). As transições de fase dessa amostra, sem ferrofluido, em função da temperatura são: LAM (12,0 °C), ISO (50,0 °C), onde LAM e ISO denotam as fases lamelar e isotrópicas, respectivamente. Cada amostra dopada é encapsulada independentemente em uma cubeta de vidro com seção retangular de 9,5mm × 5,0mm (caminho óptico) × 43,5mm (altura). As células são cuidadosamente seladas para evitar gradientes de concentração na amostra. E, para medidas de transmitância de luz, a mistura dopada é colocada entre polarizadores cruzados. A transmitância óptica é medida usando uma técnica padrão com laser *He-Ne* ($\lambda = 632,8nm$) e um fotodiodo conectado a um osciloscópio (Tektronix TDS 3012). Para ordenar o ferrofluido no interior da amostra é aplicado um campo magnético pulsado perpendicularmente ao feixe de luz do laser. O campo magnético de aproximadamente 600G é uma onda quadrada com frequência controlada por um gerador de função (Standford Research System DS335). A faixa de frequência do campo magnético é de 0,1Hz até 2,0Hz. Os resultados experimentais são avaliados por meio de um modelo descrito pela equação de Bernoulli. Discute-se, também, os tempos de relaxação das partículas de ferrofluido quando o campo magnético é desligado. Além disso, medimos a viscosidade de amostras liotrópicas em função da temperatura utilizando um reômetro "cone-plate".

ABSTRACT

In this work we are studying the optical behavior of fluids when submitted to an external magnetic field. These isotropic fluids are doped with different concentrations of ferrofluid. More specifically, three optically isotropic fluids have been studied: water, glycerine and liquid crystal in the isotropic phase. The liquid crystal is a mixture of potassium laurate (26.89% wt) decanol (6.39% wt) and water (66.72% wt). The phase transitions of this mixture (without ferrofluid) as a function of temperature determined by optical technique are: LAM (12.0 °C) ISO (50.0 °C) where LAM is lamellar phase and ISO is isotropic phase. Each doped samples is, independently, encapsulated in a sample holder made of glass with a rectangular section shape with 9.5mm x 5.0mm (optical path) x 43.2mm (height). The cells are carefully sealed to avoid concentration gradients in the sample. The doped mixture is placed between crossed polarizers. The optical transmittance is measured using a standard technique with a He-Ne laser ($\lambda = 632.8$ nm) and a photodiode connected to an oscilloscope (Tecktronix TDS 3012). In order to promote an alignment of the ferrofluid into the sample a pulsed magnetic field is applied perpendicularly to the laser beam. The magnetic field of about 600G is a square wave with the frequency controlled by a function generator (Stanford Research system DS335). The frequency range of the magnetic field is from 0.1Hz to 2.0Hz. The experimental results are interpreted by means of Bernoulli's approach and a characteristic time is discussed when the magnetic field is turned off. Furthermore we measured viscosity of the lyotropic samples as a function of temperature by using cone-plate rheometer.

INTRODUÇÃO

1.1 HISTÓRIA DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

"Entre 1850 e 1888, pesquisadores trabalhando em diferentes campos tais como química, biologia, medicina e física encontraram várias substâncias que se comportavam de forma muito estranha quando passavam da fase sólida para líquida. Notava-se que as propriedades ópticas desses materiais mudavam descontinuamente com o aumento da temperatura. Em 1877, Otto Lehmann, especialista em óptica de cristais, usava um microscópio de luz polarizada acoplado a um sistema de aquecimento para estudar as transições de fase de várias substâncias. Neste mesmo período, Lehmann encontrou uma substância que mudava de um líquido claro para um líquido turvo antes de se cristalizar completamente, mas acreditou que era uma simples transição de fase imperfeita de líquido para sólido.

Em 1888, o botânico austríaco Friedrich Reinitzer, interessado na função biológica do colesterol nas plantas, descobriu um fenômeno semelhante àquele observado por Lehmann quando tentava caracterizar de forma correta a fórmula e o peso molecular do colesterol, substância que era desconhecida até então. Reinitzer procurando determinar o ponto de fusão dessa substância notou que ela em vez de passar diretamente da fase sólida para a fase líquida a uma determinada temperatura, como as substâncias até então conhecidas, passava por uma fase intermediária com aparência de um líquido turvo em $145,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, depois um líquido claro e em seguida um líquido transparente em $178,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esse fenômeno permanecia após vários processos de purificação. Reinitzer enviou uma amostra desse material a Lehmann sugerindo que esse fluido turvo era uma nova fase da matéria. Após análise desse material, Lehmann se convenceu de que se tratava realmente

de uma nova fase da matéria, a qual ele chamou de cristal líquido. Uma fase que está entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico¹, dividindo as propriedades de ambas as fases.

Até 1890 todas as substâncias líquidas cristalinas investigadas ocorriam naturalmente e foi então que o primeiro cristal líquido sintético, p-azoxyanisole, foi produzido por Gatterman e Ritschke. Conseqüentemente muitos cristais líquidos foram sintetizados e nos dias atuais é possível produzir cristais líquidos com propriedades específicas e materiais previamente determinados.

No início do século passado George Freidel conduzindo muitos experimentos em substâncias líquidas cristalinas foi o primeiro a explicar os efeitos de orientação por campo elétrico e também a presença de defeitos em cristais líquidos. Em 1922 ele propôs uma classificação para os cristais líquidos baseada nas diferentes formas de ordenamento das moléculas de cada substância.

Entre 1922 e a Segunda Guerra Mundial, Oseen e Zöcher desenvolveram as bases matemáticas para o estudo das fases líquidas cristalinas. Depois que iniciou a guerra muitos cientistas acreditavam que as características importantes dos cristais líquidos haviam sido descobertas. Somente por volta de 1950 com trabalhos de Brown nos Estados Unidos, Christiakoff na Rússia, Gray e Frank na Inglaterra que os cristais líquidos voltaram a despertar o interesse dos pesquisadores novamente. Maier e Saupe formularam uma teoria microscópica para cristais líquidos. Frank e mais tarde Leslie e Ericksen desenvolveram teorias do contínuo para sistemas estáticos e dinâmicos e em 1968 cientistas da RCA construíram o primeiro mostrador de cristal líquido. Em 1960, Pierre-Gilles de Gennes, físico teórico francês, quando trabalhava com magnetismo e supercondutividade despertou interesse por materiais líquidos cristalinos e descobriu fascinantes analogias entre cristais líquidos e supercondutividade, bem como materiais magnéticos e ganhou o prêmio Nobel em 1991. Desde então, os trabalhos de Pierre-Gilles de Gennes exercem grande influência no moderno desenvolvimento da ciência dos cristais líquidos. O interesse em cristais líquidos cresceu muito desde então, em parte pelo grande número de fenômenos que eles exibem e também pelo grande interesse comercial em virtude da grande importância dos mostradores de informação (LCDs)."[1]

¹Substância cujas moléculas estão completamente desordenadas.

1.2 CRISTAIS LÍQUIDOS

Cristais líquidos são substâncias que se apresentam em um estado físico diferente dos três estados mais comuns conhecidos (sólido, líquido e gasoso). Esse estado físico corresponde a um grau de organização molecular intermediário entre a fase sólida cristalina e a fase líquida isotrópica, figura 1.1. As moléculas dos cristais líquidos têm geralmente uma forma especial: pelo menos uma das suas dimensões é maior do que as outras. Essas moléculas podem ser alongadas (de formato cilíndrico), em forma de disco, de tábua, de banana, ou assumir formas ainda mais bizarras como a forma de um chapéu ou de uma pirâmide. Entre as principais características dos cristais líquidos destacam-se: a tendência que as moléculas têm de apontar ao longo de um eixo comum chamado de *diretor*², estrutura molecular tipo bastão, de eixo longo com razoável rigidez, *dipolos* fortes e/ou facilmente polarizáveis.

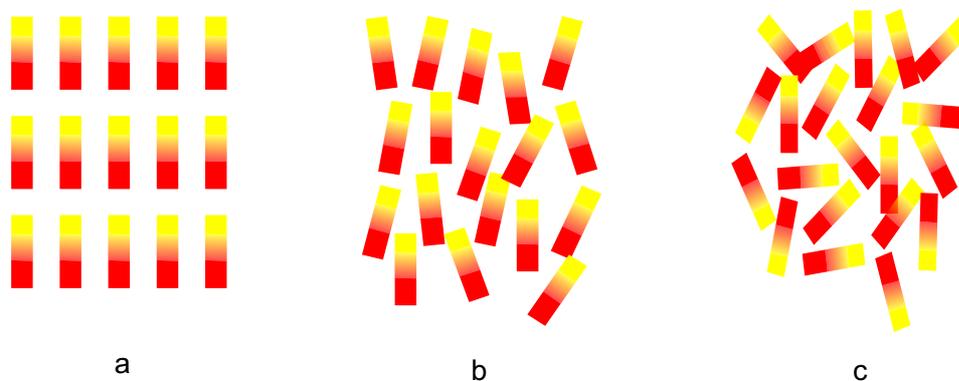


Figura 1.1: Representação esquemática de um (a) sólido cristalino, (b) de um cristal líquido e de um (c) líquido isotrópico, respectivamente.

1.3 MESOFASES LÍQUIDAS-CRISTALINAS

Uma *fase* de uma substância é uma forma da matéria que é homogênea no que se refere à composição química e ao estado físico[2]. Assim, temos as fases sólida, líquida e

²vetor unitário que está associado à direção molecular preferencial em substâncias líquidas cristalinas

gasosa de uma substância, e temos também diversas fases sólidas, como as formas alotrópicas branca e vermelha do fósforo.

A maior parte dos cristais líquidos apresentam *polimorfismo*, ou seja, observa-se mais de uma fase ou subfases no composto líquido cristalino. Para descrever essas subfases emprega-se o termo *mesofase*. As duas mesofases principais são as fases nemática e esmética, porém, dependendo de como as moléculas se organizam no interior do material podemos identificar também, outras fases bem características.

1.3.1 FASES NEMÁTICAS (N)

Um cristal líquido está na fase *nemática*[3] quando suas moléculas apresentam ordem orientacional de longo alcance, porém, nenhuma ordem posicional. Note na figura 1.2, que as moléculas apontam horizontalmente, ao longo do diretor, mas estão arranjadas sem nenhuma ordem posicional particular.

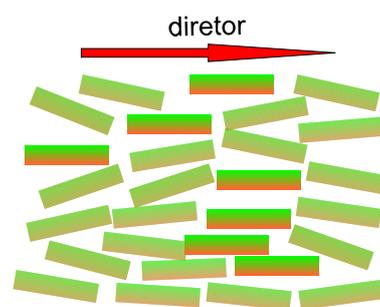


Figura 1.2: Cristal líquido nemático.

1.3.2 FASES ESMÉTICAS (S)

Na fase *esmética*[3], as moléculas, em geral, mantêm a ordem orientacional dos nemáticos, mas tendem, elas próprias, a se arranjar em camadas ou planos, figura 1.3. As moléculas nesta fase mostram um grau de *ordem translacional* ausentes em um cristal líquido nemático. Devido ao maior ordenamento das moléculas nesta fase, podemos dizer que a fase esmética está mais próxima do sólido cristalino que a fase nemática.

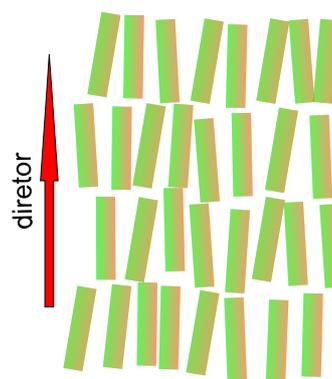


Figura 1.3: Cristal líquido esmético.

1.3.3 FASES COLESTÉRICAS (N*)

A fase cristal líquido *colestérico* (ou *nemático quiral*)[3] é composta de moléculas contendo um centro quiral. As forças intermoleculares que favorecem o alinhamento entre moléculas, leva à formação de uma estrutura cujo diretor gira helicoidalmente em uma seqüência de planos nemáticos que formam esta fase, figura 1.4.

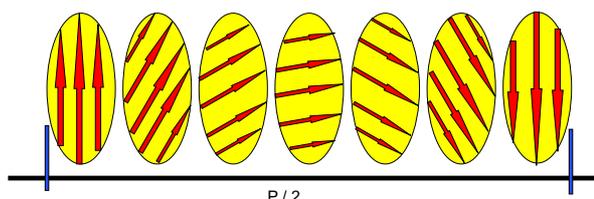


Figura 1.4: Representação esquemática de um cristal líquido colestérico, $passo = p/2$.

Uma característica importante das mesofases colestéricas é o *passo* (p). O passo é definido como a distância na qual o diretor dá um giro completo a partir de uma determinada posição. A principal propriedade desses cristais líquidos é a reflexão seletiva da luz com comprimento de onda igual ao comprimento do passo da amostra. Devido a isso, essas mesofases são usadas para construir sensores de temperatura.

1.3.4 FASES COLUNARES

As **fases colunares**, descobertas em 1977 pelo pesquisador indiano Sivaramakrishna Chandrasekhar, são uma classe das *fases líquidas cristalinas*, cujas unidades básicas apresentam formato discótico no lugar de bastão. Essas mesofases são caracterizadas pelo tipo de empilhamento das moléculas (*nemático discótico por exemplo*). O Arranjo das moléculas nas colunas e das próprias colunas dão origem a novas mesofases. Descobertas recentes mostram a existência de cristais líquido colunares com estruturas não discóticas.

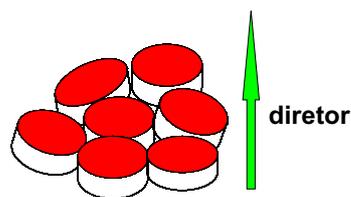


Figura 1.5: Cristal líquido colunar.

1.4 CLASSIFICAÇÃO DOS CRISTAIS LÍQUIDOS

Cristais líquidos podem ser classificados em duas categorias principais: cristais líquidos *termotrópicos* e cristais líquido *liotrópicos*[4, 3].

Cristais Líquidos Termotrópicos: são substâncias orgânicas formadas por moléculas de cadeia longa, podendo ser constituído por apenas um único tipo de molécula ou por uma mistura de substâncias com estrutura molecular diferentes. O termo *termotrópico* deve-se ao fato de que as diferentes transições líquidas cristalinas envolvendo estas mesofases ocorrem mediante variação de temperatura.

Cristais Líquidos Liotrópicos: são mesofases geralmente formadas por solvente, (geralmente água), e compostos sólidos denominados surfactantes. Os surfactantes têm como característica comum serem constituídos por moléculas, conhecidas como *moléculas anfifílicas*, que possuem uma parte polar (*cabeça polar*) ligada a uma (ou mais) cadeia carbônica longa (*cauda parafínica*) não-polar, figura 1.6 (a). A cabeça polar é *hidrofílica*, altamente solúvel em água ou em outro solvente polar, enquanto a outra porção, a cauda parafínica, é *lipofílica* (ou hidrofóbica), altamente solúvel em hidrocarbonetos ou solventes apolares. Portanto, compostos anfifílicos (anfi = ambos e filis = ter afinidade por) são caracterizados por terem afinidade simultânea por fases aquosas e oleosas[5]. Em diluição extrema, as moléculas anfifílicas estão distribuídas uniformemente em toda a solução. Entretanto, quando aumentamos a concentração do surfactante, agregados de moléculas começam a se formar. Estes aglomerados de moléculas anfifílicas são denominados *micelas*, figura 1.6 (b), e podem assumir várias formas e dimensões.

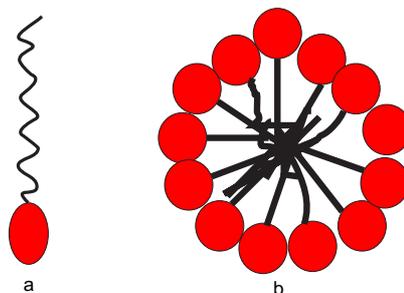


Figura 1.6: Representação esquemática de uma (a) molécula anfifílica e uma (b) micela respectivamente.

Portanto, cristais líquidos liotrópicos não são substâncias puras. Suas unidades básicas são as *micelas* e suas diferentes transições de fase dependerão tanto da temperatura como também da concentração do solvente no qual as micelas estão distribuídas. Cristais líquidos liotrópicos apresentam ainda, as fases **lamelares**, **hexagonal** e **cúbica**. As fases *lamelares* (L) apresentam as moléculas anfifílicas dispostas em camadas contendo água entre as camadas adjacentes. As fases *Hexagonais* são formadas por micelas cilíndricas, arranjadas paralelamente umas as outras em uma disposição hexagonal no espaço. Na fase *cúbica*, as micelas têm formato esférico e formam um arranjo cúbico de corpo centrado com água preenchendo os espaços entre as unidades.

1.5 FERROFLUIDOS

Os ferrofluidos são parte de uma nova classe de materiais magnéticos. Eles consistem em nanopartículas magnéticas dispersas e estabilizadas em um líquido carreador. Apresentam propriedades fluidas e magnéticas, por isso possuem grande importância tecnológica. Entre suas diversas aplicações, pode-se mencionar algumas, tais como: instrumentos para memória óptica, lubrificantes em discos magnéticos, tintas magnéticas, etc.

A estabilização dos ferrofluidos é possível mediante o recobrimento das partículas magnéticas com moléculas de um surfactante de cadeia longa, figura 1.7. A tarefa do surfactante é produzir a repulsão necessária para vencer a intensa atração de Van der Waals de curto alcance, o que de outra forma, resultaria em uma agregação de partículas e a conseqüente instabilidade coloidal que dá lugar à precipitação.

As propriedades magnéticas do ferrofluido dependem principalmente do tamanho, da concentração de partículas e das propriedades do campo magnético aplicado. Quando nenhum campo é aplicado sobre o ferrofluido os momentos magnéticos das partículas estão distribuídos aleatoriamente, e assim, o material não possui nenhuma magnetização. Com um campo aplicado ao ferrofluido os momentos magnéticos das partículas se orien-

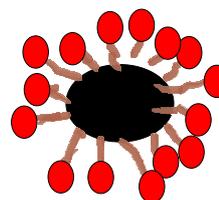


Figura 1.7: Representação esquemática de partículas de ferrofluido. Um surfactante recobrindo uma partícula de magnetita.

tam ao longo das linhas do campo quase que instantaneamente, e dessa forma, o fluido fica magnetizado. A magnetização responde imediatamente às mudanças do campo aplicado e quando o campo é removido os momentos das partículas voltam a ocupar posições aleatórias rapidamente. Se o campo aplicado é oscilatório, então o campo fará o ferrofluido polarizar na mesma frequência. Além disso, ferrofluidos se tornam birrefringentes quando um campo magnético é aplicado perpendicular ao sentido de propagação da luz que o incide (Efeito Cotton-Mouton)[6].

1.6 PARÂMETRO DE ORDEM

É possível caracterizar uma fase considerando-se o grau de ordenamento das partículas constituintes (moléculas, por exemplo) da substância. O ordenamento das moléculas de cristal líquido depende principalmente da temperatura, porém pode ser manipulado por forças de natureza mecânica, magnética ou elétrica. Para dizer o quanto um material está ordenado define-se o *parâmetro de ordem escalar* (S), que varia entre 0 e 1.

Se indicarmos o eixo maior de uma molécula como sendo dado por um vetor \vec{k} fazendo um ângulo θ com o vetor diretor \vec{n} , conforme indicado na figura 1.8, então o parâmetro de ordem escalar S será definido[7, 8] da seguinte forma:

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{2} \langle (\vec{k} \cdot \vec{n})(\vec{k} \cdot \vec{n}) - 1 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \end{aligned} \quad (1.1)$$

A média $\langle \rangle$ é tomada sobre todas as moléculas contidas no sistema. Esse parâmetro de ordem é suficiente para descrever sistemas líquidos cristalinos que apresentam simetria cilíndrica. Em sistemas onde não há essa simetria o parâmetro de ordem assume uma forma tensorial[9]. Valores típicos do parâmetro de ordem de um cristal líquido estão na faixa de 0,3 a 0,9[4].

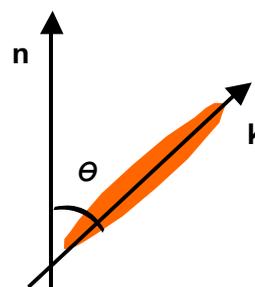


Figura 1.8: Representação esquemática de uma molécula líquida cristalina formando um ângulo θ com o vetor diretor (\mathbf{n}).

1.7 ONDAS ELETROMAGNÉTICAS

A radiação eletromagnética visível (*luz*) é amplamente utilizada nos laboratórios ligados à física da matéria condensada. Técnicas ópticas são empregadas, geralmente, na determinação das funções-resposta macroscópicas das mesofases líquidas-cristalinas, ou outras substâncias de interesse. Feixe de *laser* desempenha um papel de destaque.

A teoria eletromagnética, já bem estabelecida e descrita pelas equações de Maxwell, considera a luz uma *onda transversal*, na qual as direções de vibração dos campos elétrico e magnético são perpendiculares à direção de propagação. Dizemos que uma onda eletromagnética é *plano-polarizada* (ou *linearmente polarizada*) quando as vibrações do vetor \vec{E} são paralelas entre si, em todos os pontos ao longo da onda. Em cada um desses pontos, a oscilação do vetor \vec{E} e a direção de propagação determinam um plano, chamado *plano de polarização*: em uma onda plano-polarizada, todos esses planos são paralelos[10, 11]. Diferentemente, ondas *não-polarizadas* apresentam planos de vibração orientados aleatoriamente em torno da direção de propagação.

Considerando um meio linear e isotrópico, onde são válidas as equações de Maxwell e no qual não existem cargas livres ou correntes obtemos as equações de onda para os campos elétrico e magnético[11].

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \vec{0} \quad \text{e} \quad \nabla^2 \vec{B} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \vec{B}}{\partial t^2} = \vec{0}, \quad (1.2)$$

onde $v = c/n$ e $n = \sqrt{\epsilon\mu}$ é o *índice de refração*.

A onda harmônica plana $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$ é uma solução da equação de onda para o campo elétrico, desde que $\omega = v|\vec{k}|$, onde \vec{k} é o *vetor de onda*, o qual está na direção de propagação da onda ($|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$).

Pode-se adotar a notação de números complexos para escrever as soluções das equações 1.2 na forma,

$$\vec{E} = \text{Re} \left[\vec{E}_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \right] \quad \text{e} \quad \vec{B} = \text{Re} \left[\vec{B}_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \right], \quad (1.3)$$

onde \vec{E}_0 e \vec{B}_0 são vetores constantes e Re indica a parte real da expressão entre colchetes. Deste modo, as equações 1.3 representam ondas harmônicas planas linearmente polarizadas. É válido lembrar que os campos físicos, elétrico e magnético, são dados pelas partes reais dos campos complexos que aparecem nas equações.

1.8 BIRREFRINGÊNCIA

Quando o índice de refração independe da direção de propagação através do meio e do estado de polarização da luz, dizemos que o meio no qual ela se propaga é *opticamente isotrópico*. Muitos sólidos cristalinos, contudo, são opticamente anisotrópicos, o que significa que eles têm mais de um índice de refração.

Quando a luz passa através de um meio anisotrópico em certas direções, o raio emergente é dividido em dois raios paralelos. O desdobramento em dois do raio transmitido é chamado *dupla refração* e dizemos que o meio é *birrefringente*. Existe uma direção de incidência particular para a qual não existe dupla refração. Esta direção, característica do cristal, é chamada *eixo óptico*.

Devido à sua natureza anisotrópica, as mesofases líquidas cristalinas exibem o fenômeno de dupla refração com dois índices refrativos principais. Quando a luz se propaga na direção do diretor, em uma mesofase, todas as suas componentes de polarização percorrem o meio com a mesma velocidade $v_o = \frac{c}{n_o}$, onde n_o é o *índice de refração ordinário*, o qual é descrito pela lei de Snell. A direção do diretor é o eixo óptico das mesofases líquidas cristalinas. Quando a luz se propaga na direção perpendicular ao eixo óptico, em geral, há duas velocidades de propagação. O campo elétrico de uma *luz polarizada* perpendicular (ou paralelo) ao eixo óptico percorre o meio com velocidade de $v_o = \frac{c}{n_o}$ (ou $v_e = \frac{c}{n_e}$, onde n_e é chamado de *índice de refração extraordinário*, o qual não obedece a lei de Snell). A *birrefringência*[11] (anisotropia óptica) é definida como sendo a diferença numérica entre os índices de refração extraordinário e ordinário $\Delta n \equiv n_e - n_o$.

Um cristal líquido na fase isotrópica não possui ordem orientacional de longo alcance 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 posicional[12], possuindo, assim, uma dada birrefringência.

1.9 OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo principal deste trabalho é estudar o comportamento óptico de amostras líquidas cristalinas, na fase isotrópica, dopadas com diferentes concentrações de ferrofluido, quando submetidas a um campo magnético pulsado. Além disso, pretendemos determinar,

experimentalmente, a viscosidade dos fluidos estudados. A partir dos resultados experimentais, pretende-se obter os tempos de relaxação das partículas de ferrofluido quando o campo magnético é desligado.

Quanto à organização, a dissertação está assim dividida: no Cap. 2 desenvolvemos os princípios teóricos relacionados com indução de birrefringência em liomesofases isotrópicas, comportamento de dipolos magnéticos na presença de um campo magnético externo, bem como, o modelo teórico utilizado para análise dos resultados obtidos pela técnica de transmitância óptica de luz polarizada. No Cap. 3 apresentamos as amostras utilizadas e as técnicas de preparação das mesmas. Descrevemos, também, o arranjo experimental utilizado para as medidas de transmitância óptica e viscosidade. O Cap. 4 contém os resultados experimentais e análise dos mesmos. As conclusões e algumas perspectivas de continuidade e complementação do tema abordado encontram-se no Cap. 5. A publicação científica elaborada com base nos resultados de parte do presente trabalho, está no ANEXOS - 1.

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

2.1 BIRREFRINGÊNCIA INDUZIDA POR FLUXO

"As características do fluxo de fluidos complexos e, em particular, dos cristais líquidos têm sido investigadas por muitos pesquisadores através de técnicas essencialmente ópticas. Os cristais líquidos possuem um regime de fluxo complexo, pois há o acoplamento entre dois tipos de movimento: 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 "shear¹ flux²": o efeito de cisalhamento numa fase lamelar liotrópica (dodecil sulfato de sódio, pentanol, água e dodecanol); a transição de fase induzida por "shear" em polímeros; o crescimento dinâmico de polímeros num "shear flux" e a dinâmica do "shear" crítico induzido na solução micelar de tetra-ethylene glycol n-decyllether. Koppi e colaboradores 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 para o entendimento da física desses processos dinâmicos. Uma de suas predições 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:

¹shear = cisalhamento

²flux = fluxo

$$\delta n = \frac{A}{(T - T_c^*)} \left| \frac{\partial v}{\partial z} \right| \quad (2.1)$$

onde T é a temperatura, T^* é a temperatura de transição de segunda ordem e A é uma constante. Martinoty e colaboradores verificaram essa divergência em cristal líquido termotrópico (PAA) na fase isotrópica próximo à transição nemática. Peuvrel e Navard verificaram birrefringência induzida por fluxo em solução polimérica líquida cristalina na fase isotrópica. Um fenômeno similar foi observado em cristais líquidos liotrópicos³, 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 (cita-se como exemplo o tempo de relaxação e a viscosidade) essas duas classes de cristais líquidos apresentam diferenças importantes. Diferentemente dos cristais líquidos termotrópicos e dos cristais líquidos poliméricos, os cristais líquidos liotrópicos não possuem muitos estudos dinâmicos nesse sentido."[13]

2.2 ORIENTAÇÃO DE DIPOLOS EM CAMPO MAGNÉTICO

Quando um campo magnético \vec{B} é aplicado a um material magnético, ocorrem basicamente dois fenômenos. No primeiro, os elétrons que se movem nas órbitas eletrônicas ou através dos átomos, moléculas, etc. que constituem o material originam dipolos magnéticos induzidos que se orientam de tal forma que produzem um campo magnético no sentido oposto ao do campo externo. Assim, a intensidade do campo magnético total \vec{B}_{int} dentro da amostra é reduzida. Isso é o que ocorre no *diamagnetismo*. O segundo fenômeno que aparece consiste no alinhamento dos momentos de dipolo magnético eletrônicos intrínsecos no mesmo sentido que o do campo externo, aumentando a intensidade do campo no interior da amostra. Isso é o *paramagnetismo*. Em ambos os casos, os momentos de dipolo

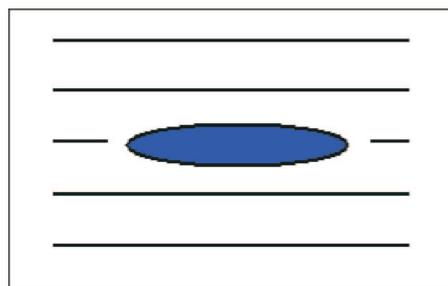


Figura 2.1: Representação esquemática de um dipolo magnético alinhado com um campo magnético externo.

em ambos os casos, os momentos de dipolo

³Para uma mistura de (KL/DeOH/H₂O).

intrínsecos do material podem se orientar na direção do campo magnético externo aplicado, como indicado na figura 2.1. Porém, essa orientação não é perfeita, porque ela sofre a influência da temperatura do sistema, que tende a destruir o alinhamento. Ocorre uma competição entre o campo magnético externo e a temperatura do sistema, e a configuração que os dipolos adquirem é aquela que minimiza sua energia. A energia, E , de interação relevante no caso dos dipolos magnéticos intrínsecos é dada pela seguinte relação:

$$E = -\vec{m} \cdot \vec{B}$$

que, para o caso de um dipolo magnético, (m), elementar, torna-se

$$E = -\mu_o m H \cos(\theta)$$

sendo \vec{H} relacionado ao campo magnético por $\vec{B} = \mu_o \vec{H}$

Em um caso mais específico, podemos tratar o ferrofluido utilizado neste trabalho, que são partículas com momento de dipolo magnético permanente, como sistemas paramagnéticos, uma vez que, ferrofluidos respondem de forma imediata a qualquer campo magnético externo aplicado. Se o ferrofluido estiver diluído em um meio então a interação entre partículas pode ser negligenciada[14]. Neste caso, podemos utilizar a equação de Boltzmann para determinar a probabilidade de encontrar um dipolo com uma certa energia E . A equação de Boltzmann é dada por

$$P(E) = C e^{-\beta E} \quad ,$$

onde C é uma constante de normalização e $\beta = \frac{1}{K_B T}$ com K_B sendo a constante de Boltzmann e T a temperatura.

Temos que,

$$P(E) = C e^{\beta \mu_o m H \cos(\theta)} .$$

Para determinar o valor médio do momento de dipolo magnético na direção do campo externo devemos determinar a seguinte grandeza

$$\langle m \cos(\theta) \rangle .$$

O valor médio de uma grandeza qualquer x é dada por

$$\langle x \rangle = \frac{\int x(\xi)P(\xi) d\xi}{\int P(\xi) d\xi}$$

onde $P(\xi)$ é a distribuição de probabilidades a que a grandeza x está sujeita.

Reunindo todas as expressões acima, o valor médio de $m \cos(\theta)$ fica, adotando coordenadas esféricas para fazer a integrais,

$$\langle m \cos(\theta) \rangle = \frac{\int m \cos(\theta) e^{\beta\mu_o m H \cos(\theta)} \text{sen}(\theta) d\theta d\phi}{\int e^{\beta\mu_o m H \cos(\theta)} \text{sen}(\theta) d\theta d\phi}$$

a integral em ϕ é imediata, resultando em 2π . Podemos, então, reescrever a expressão para obter seu resultado,

$$\langle m \cos(\theta) \rangle = \frac{\int m \cos(\theta) e^{\beta\mu_o m H \cos(\theta)} \text{sen}(\theta) d\theta}{\int e^{\beta\mu_o m H \cos(\theta)} \text{sen}(\theta) d\theta}$$

Vamos definir

$$\alpha = \beta\mu_o m H \tag{2.2}$$

e

$$x = \alpha \cos \theta ; dx = -\alpha \text{sen} \theta d\theta$$

$$\theta_1 = 0 \Rightarrow x_1 = \alpha$$

$$\theta_2 = \pi \Rightarrow x_2 = -\alpha$$

e assim, obteremos, para o denominador,

$$\begin{aligned} \int_0^\pi e^{\beta\mu_o m H \cos(\theta)} \text{sen} \theta d\theta &= - \int_\alpha^{-\alpha} e^x \frac{dx}{\alpha} \\ &= -\frac{1}{\alpha} [e^x]_\alpha^{-\alpha} \\ &= \frac{1}{\alpha} [e^\alpha - e^{-\alpha}] \end{aligned}$$

$$\int_0^\pi e^{\beta\mu_o m H \cos(\theta)} \text{sen} \theta d\theta = \frac{2}{\alpha} \text{senh} \alpha$$

O numerador torna-se,

$$\int_0^\pi m \cos(\theta) e^{\beta\mu_0 m H \cos(\theta)} \operatorname{sen}(\theta) d\theta = - \int_\alpha^{-\alpha} \frac{m\mu_0 H \beta \cos \theta}{\mu_0 H \beta} e^x \frac{dx}{\alpha}$$

$$\int_0^\pi m \cos(\theta) e^{\beta\mu_0 m H \cos(\theta)} \operatorname{sen}(\theta) d\theta = \frac{1}{\beta\mu_0 H \alpha} \int_{-\alpha}^\alpha x e^x dx$$

Para resolver essa integral é necessário fazer as seguintes substituições,

$$u = x \Rightarrow du = dx$$

$$dv = e^x dx \Rightarrow v = e^x$$

e assim,

$$\int_0^\pi m \cos(\theta) e^{\beta\mu_0 m H \cos(\theta)} \operatorname{sen}(\theta) d\theta = \frac{1}{\beta\mu_0 H \alpha} \left[(x e^x)_{-\alpha}^\alpha - \int_{-\alpha}^\alpha e^x dx \right]$$

$$\int_0^\pi m \cos(\theta) e^{\beta\mu_0 m H \cos(\theta)} \operatorname{sen}(\theta) d\theta = \frac{1}{\beta\mu_0 H \alpha} [\alpha e^\alpha + \alpha e^{-\alpha} - (e^\alpha - e^{-\alpha})]$$

$$\int_0^\pi m \cos(\theta) e^{\beta\mu_0 m H \cos(\theta)} \operatorname{sen}(\theta) d\theta = \frac{2}{\beta\mu_0 H \alpha} [\alpha \cosh \alpha - \sinh \alpha]$$

Reunindo, portanto, numerador e denominador, encontramos,

$$\begin{aligned} \langle m \cos \theta \rangle &= \frac{\frac{2}{\beta\mu_0 H \alpha} [\alpha \cosh \alpha - \sinh \alpha]}{\frac{2}{\alpha} \sinh \alpha} \\ &= \frac{1}{\beta\mu_0 H} \frac{\alpha \cosh \alpha - \sinh \alpha}{\sinh \alpha} \\ &= \frac{m}{\beta\mu_0 H m} (\coth \alpha - 1) \\ \langle m \cos \alpha \rangle &= \frac{m}{\alpha} (\alpha \coth \alpha - 1) \end{aligned}$$

ou

$$\langle m \cos \alpha \rangle = m \left(\coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (2.3)$$

O termo entre parênteses é conhecido como *função de Langevin*.

Agora podemos obter a *magnetização*⁴ do ferrofluido. O vetor magnetização é uma grandeza macroscópica e neste trabalho será referenciado pela letra \vec{M} . Se tivermos N dipolos magnéticos dispersos no sistema, a magnetização média será

$$M = N \langle m \cos \theta \rangle = Nm \left(\coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (2.4)$$

onde $\alpha = \beta \mu_o m H = \frac{\mu_o m H}{K_B T}$ como já foi definido pela relação 2.2. É interessante analisar alguns casos limites. Quando o campo H é muito intenso ou quando a temperatura é muito baixa, $\alpha \gg 1$ e a função de Langevin aproxima-se de 1, de forma que nesses limites,

$$M \approx Nm \quad (2.5)$$

e assim, o sistema atinge a magnetização de saturação. Indicando que o sistema dopado com ferrofluido está completamente alinhado com o campo externo aplicado. Porém, quando o campo externo aplicado é de baixa intensidade $\alpha \ll 1$. A função de Langevin deve ser, então, aproximada e para fazer isso aplicamos a série de Taylor. Depois da expansão da co-tangente hiperbólica cujo cálculo não será demonstrado aqui, obtemos que,

$$M \approx Nm \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{\alpha}{3} - \frac{1}{\alpha} \right)$$

ou

$$M \approx \frac{N \alpha m}{3}.$$

Substituindo, α já definido pela relação 2.2, e lembrando que $\beta = \frac{1}{K_B T}$ obtemos a relação para a magnetização, dada por,

$$M \approx \frac{N \mu_o m^2}{3 K_B T} H. \quad (2.6)$$

Observando a relação 2.6 notamos que a magnetização é diretamente proporcional à intensidade do campo externo aplicado e inversamente proporcional à temperatura. Isso indica que a temperatura está o tempo todo "tentando" desmanchar a orientação que o

⁴Magnetização significa momento de dipolo magnético por unidade de volume.

campo magnético aplicado induz nas partículas de ferrofluido. Agora podemos ir além e questionar. O que ocorre se desligarmos o campo externo? - A experiência mostra que a orientação das partículas de ferrofluido será destruída. Então, é importante responder de que forma isso acontece ou em quanto tempo essa orientação induzida deixará de existir. Um modelo utilizando a equação de Bernoulli se ajusta muito bem aos dados experimentais.

2.3 EQUAÇÃO DE BERNOULLI

Para análise dos dados experimentais é necessário considerar o fato de que as medidas obtidas por transmitância de luz polarizada apresentam limite inferior e superior na intensidade transmitida. A transição de um limite para outro ocorre de forma contínua. Assim, devemos ter um modelo que leva em conta essas propriedades que o sistema físico impõe. A função que melhor se ajusta aos dados experimentais é aquela que descreve um crescimento logístico, a qual pode ser obtida por meio da equação diferencial de *Bernoulli*, cuja forma geral é

$$\frac{dy}{dx} + P(x)y = Q(x)y^n \quad (2.7)$$

Se temos $y = I$, $P(x) = -kA$, $Q(x) = -k$, $x = t$ e $n = 2$, então, 2.7 assume a forma

$$\frac{dI}{dt} = kI(A - I) \quad (2.8)$$

onde:

$I = I(t)$ é associado à transmitância óptica;

t será uma variável temporal;

k é uma constante diferente de zero;

A é uma transmitância óptica relativa.

2.3.1 RESOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DIFERENCIAL

Para resolver (2.8) separam-se as variáveis, obtendo

$$\frac{dI}{I(A - I)} = k dt$$

logo

$$\int \frac{dI}{I(A - I)} = k \int dt \quad (2.9)$$

Usando as constantes a e b podemos escrever o integrando à esquerda como soma de frações parciais, obtendo

$$\begin{aligned} \frac{1}{I(A - I)} &= \frac{a}{I} + \frac{b}{A - I} \\ &= \frac{aA - aI + bI}{I(A - I)} \\ &= \frac{I(b - a) + aA}{I(A - I)} \\ 1 &= I(b - a) + aA \end{aligned}$$

Usando as condições que se

$$b - a = 0 \qquad aA = 1$$

$$b = a \qquad a = \frac{1}{A}$$

$$b = \frac{1}{A}$$

assim,

$$\begin{aligned}\int \frac{dI}{I(A-I)} &= \frac{1}{A} \int \left(\frac{1}{I} + \frac{1}{A-I} \right) dI \\ &= \frac{1}{A} (\ln|I| - \ln|A-I|) + C_1\end{aligned}$$

Logo, de (2.9), temos

$$\frac{1}{A} (\ln|I| - \ln|A-I|) = kt + C_2$$

$$\ln|I| - \ln|A-I| = Akt + AC_2$$

$$\ln|A-I| - \ln|I| = -Akt - AC_2$$

$$\ln \left| \frac{A-I}{I} \right| = -Akt - AC_2$$

$$\left| \frac{A-I}{I} \right| = e^{-Akt-AC_2} \quad ; B = e^{-AC_2}$$

$$\left| \frac{A-I}{I} \right| = Be^{-Akt}$$

Como $0 < I < A$; $\frac{A-I}{I} > 0$. Assim sendo, podemos omitir as barras de valor absoluto

$$A-I = BIe^{-Akt}$$

$$I + BIe^{-Akt} = A$$

$$I(1 + Be^{-Akt}) = A$$

$$I = \frac{A}{1 + Be^{-Akt}}$$

e chegar em

$$I(t) = \frac{A}{1 + Be^{-Akt}} \quad (2.10)$$

onde A e B são constantes positivas.

Tomando os limites para t tendendo para $\pm\infty$, obtemos os seguintes resultados:

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} I(t) = A \quad (\text{A é uma assíntota horizontal})$$

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} I(t) = 0$$

$$I(0) = \frac{A}{1+B}$$

$$t = \frac{1}{Ak} \ln B \quad (\text{Ponto de inflexão})$$

Curvas características da função $I(t)$

Com $A = 1$, $B = 1$.

$$I(t) = \frac{1}{1+e^{-t}} \quad (\text{Função de ajuste na Primeira forma}(k = 1))$$

$$I(t) = \frac{1}{1+e^t} \quad (\text{Função de ajuste na Segunda forma}(k = -1))$$

Os nomes *Primeira forma* e *Segunda forma* servem apenas para diferenciar $I(t)$ quando k é negativo.

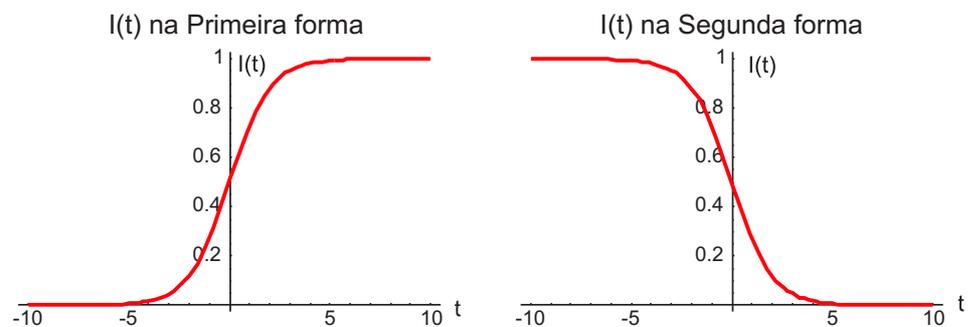


Figura 2.2: Curvas da função $I(t)$ na *Primeira forma*($k = 1$) e *Segunda forma*($k = -1$) respectivamente.

Fazendo

$$A = I_m - I_0$$

$$B = 1$$

$$K = -\frac{t - t_0}{A\tau}$$

e substituindo na equação 2.10 obtemos que,

$$I(t) = \frac{I_m - I_0}{1 + e^{(t-t_0)/\tau}} + I_0 \quad (2.11)$$

onde:

$I(t)$ é a intensidade de luz transmitida em função do tempo;

I_m é a intensidade máxima de luz transmitida;

I_0 é a intensidade mínima de luz transmitida;

t_0 é o tempo quando $I(t)$ atinge o ponto médio;

t é o tempo associado;

τ é uma constante de tempo da função $I(t)$.

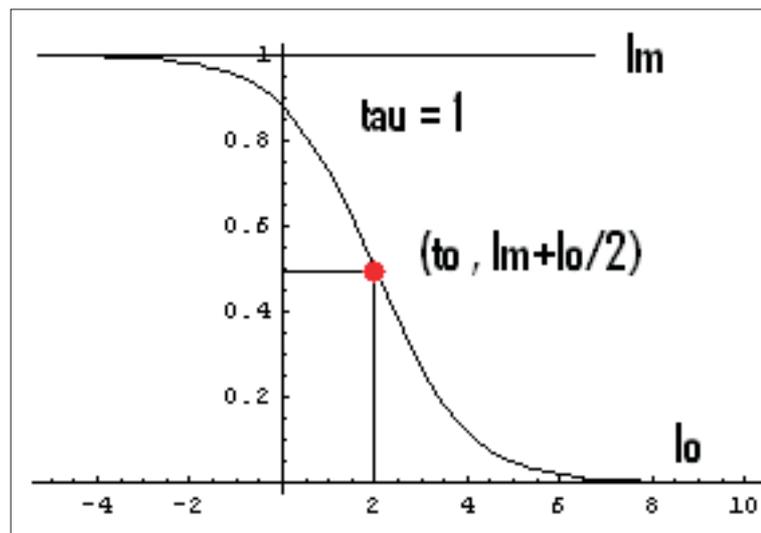


Figura 2.3: Curva típica utilizada para ajustar os pontos experimentais obtidos neste trabalho.

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 AMOSTRAS UTILIZADAS

As amostras anisotrópicas utilizadas, conforme tabela 3.1, foram: (I) uma mistura binária feita de Perfluor-Octanoato de Césio (CsPFO) e água e (II_a) uma mistura ternária feita de Laurato de Potássio (KL), Decanol (DeOH) e água. A mistura (I) possui uma transição N-ISO (N - fase nemática, ISO - fase isotrópica) em torno de 30.0 °C. A mistura (II) possui uma fase nemática entre as fases isotrópicas ISO₁ e ISO₂. As temperaturas das transições ISO₁ - N - ISO₂ estão em torno de 15.0 °C e 42.0 °C, respectivamente. Mudando a concentração da mistura (II), ver diagrama de fases, figura 3.1, obtemos uma fase ISO entre duas fases lamelares, mistura (II_b): L₁ e L₂ em torno de 12.0 °C e 50.0 °C, respectivamente. As transições de fase dessas misturas como função da temperatura foram determinadas usando-se a técnica de microscopia óptica de luz polarizada. Os fluidos isotrópicos utilizados como amostra padrão foram: água destilada e deionizada e glicerina bidestilada 99,5 %.

AMOSTRAS UTILIZADAS

Amostra	H ₂ O	CsPFO	DeOH	KL	Fases
I	42,20 % wt	57,80 % wt	-	-	N - ISO
II _a	68,46 % wt	-	6,24 % wt	25,30 % wt	ISO ₁ -N - ISO ₂
II _b	66,72 % wt	-	6,39 % wt	26,89 % wt	L ₁ - ISO - L ₂

Tabela 3.1: Componentes necessários para obter as misturas líquidas cristalinas utilizadas neste trabalho, bem como seus pesos percentuais.

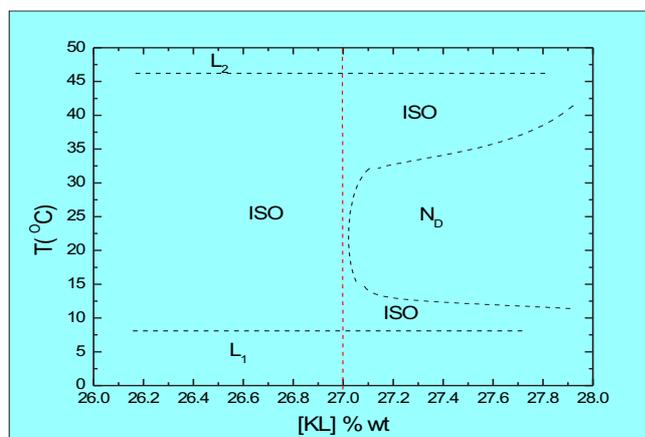


Figura 3.1: Esboço do diagrama de fases para uma mistura de KL-DeOH-H₂O. Para este diagrama a quantidade de decanol (DeOH) é mantida fixa em 6,39 % wt. Para outras quantidades desse componente as transições poderão sofrer deslocamentos tanto para a esquerda quanto para a direita, bem como o surgimento de novas fases.

Outro material usado para compor as amostras é o ferrofluido (FF). O ferrofluido utilizado (*EMG707, FERROTEC CO*) para dopar as amostras é uma preparação comercial de Fe₃O₄ (*magnetita*) em água. Este ferrofluido surfactado tem uma boa miscibilidade com as amostras, ou misturas liotrópicas, usadas neste trabalho.

3.1.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os componentes das amostras são quantificados cuidadosamente por meio de uma balança eletrônica com precisão de cinco casas decimais, (Mettler Toledo AT201). Em seguida, são agitados mecanicamente e submetidas a uma centrífuga para expulsar bolhas, e dessa forma, obter uma mistura liotrópica homogênea.

Para as medidas de transmitância óptica de luz polarizada utilizou-se amostras dopadas com ferrofluido. Cada amostra dopada é encapsulada em uma cubeta de vidro, com dimensões $x = 10 \text{ mm}$, $y = 10 \text{ mm}$, $z = 40 \text{ mm}$ e seladas para evitar gradientes de concentração na mistura. As concentrações de ferrofluido, (**c**), utilizadas em cada amostra variam de $0,1 \mu\text{l/ml}$ até $0,5 \mu\text{l/ml}$. Essas concentrações se referem ao volume de ferrofluido pelo volume de amostra. Para determinar o volume de ferrofluido necessário para cada *ml* de amostra utiliza-se uma microseringa Hamilton de $0,5 \mu\text{l}$ de capacidade. Para as medidas de viscosidade foram utilizadas amostras **sem** a presença de ferrofluido.

3.2 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

A técnica experimental utilizada para *indução de ordem* no interior de *fases isotrópicas* para estudo da *birrefringência induzida* consiste na orientação do diretor de cada grão de ferrofluido (FF) no interior das amostras. Essa ordenação dos grãos de FF foi induzida a partir de um campo magnético externo. O campo magnético é produzido com um *par de bobinas* construído para esse fim[15]. O campo magnético produzido na região central entre as bobinas possui intensidade de ≈ 600 Gauss¹.

A figura 3.2 mostra o comportamento do campo magnético em função da frequência para uma faixa de $0,0$ Hz até $100,0$ Hz. Nota-se que o campo magnético não se mantém constante. Isso indica que devemos procurar uma região onde o campo mantém a sua uniformidade independentemente de qual seja a frequência aplicada. Como estamos interessados em frequências inferiores a $2,0$ Hz podemos desprezar qualquer comportamento de campo que ocorra fora da faixa de interesse.

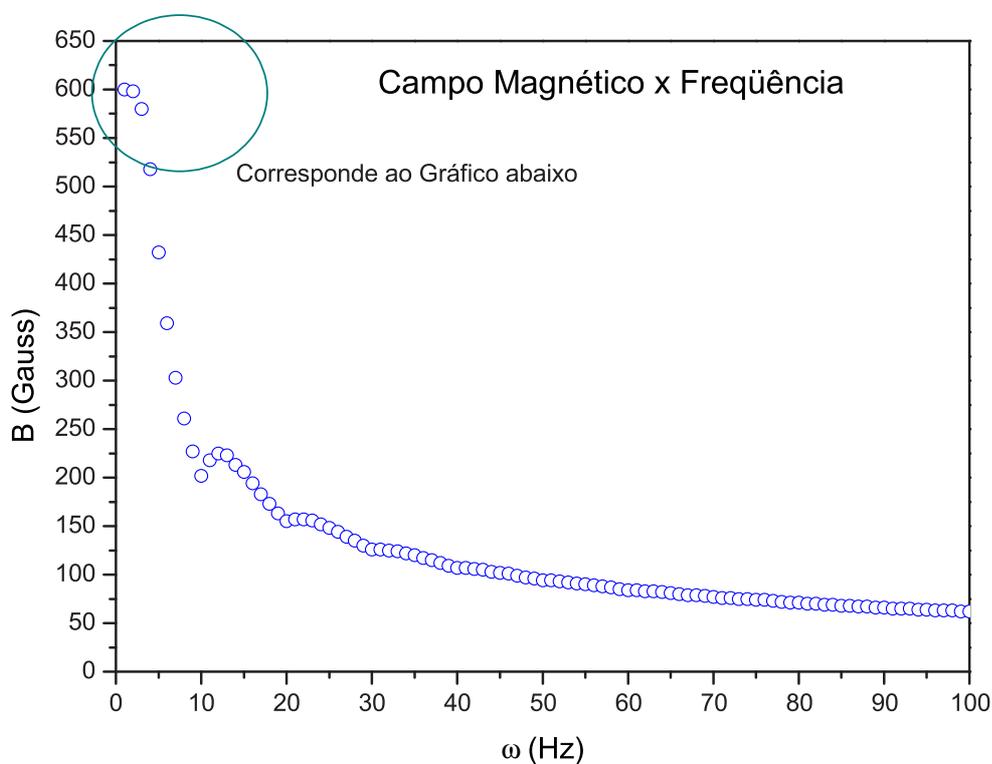


Figura 3.2: Decaimento do campo magnético em função da frequência.

¹Esse valor para a intensidade do campo foi determinado por meio de um gaussímetro.

A região delimitada por uma circunferência na figura 3.2 é uma ampliação que dá origem à figura 3.3 que representa o comportamento do campo magnético em uma faixa de frequência de $0,0\text{ Hz}$ até $5,0\text{ Hz}$. Nota-se que o campo apresenta boa uniformidade entre $0,0\text{ Hz}$ e $2,0\text{ Hz}$. Para que as medidas de transmitância óptica não se tornassem exaustivas escolhemos trabalhar com uma frequência fixa que corresponde a $1,0\text{ Hz}$, veja a linha pontilhada na figura 3.3.

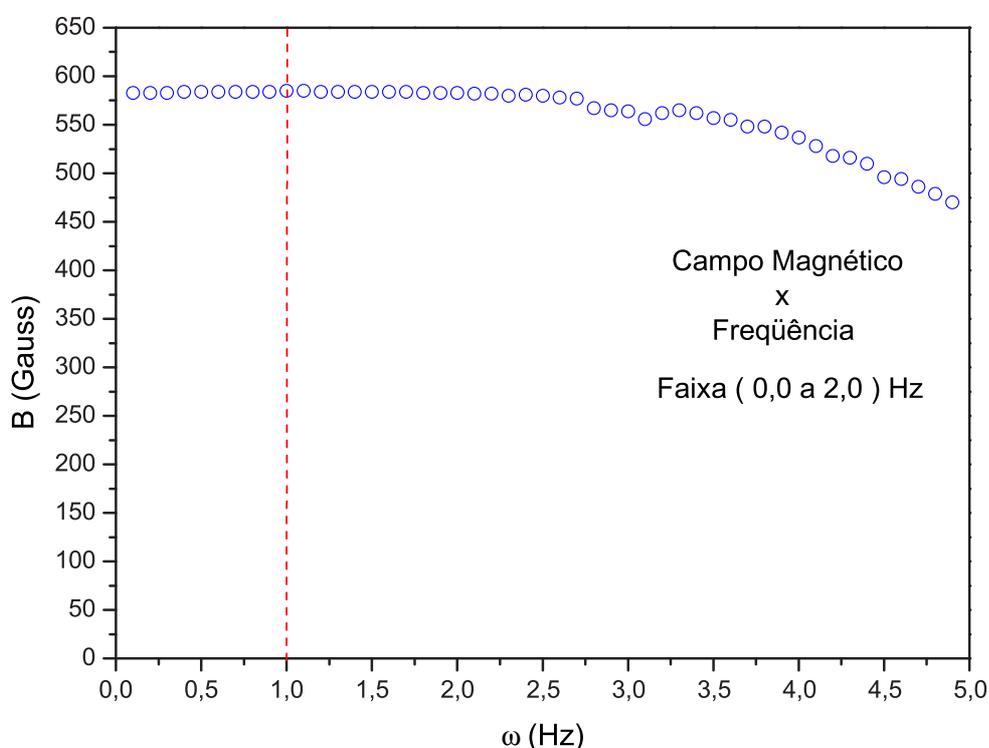


Figura 3.3: Intensidade do campo magnético em função da frequência.

A figura 3.4 mostra o comportamento do campo magnético como função do tempo. Observe que o campo magnético apresenta uma queda suave em sua intensidade a partir do momento que ligamos o par de bobinas e atinge um valor aproximadamente constante após um determinado tempo. Pela análise desse gráfico, figura 3.4, decidimos que as medidas de transmitância óptica deveriam ser realizadas após 60 min. a partir do instante no qual o par de bobinas fosse ligado.

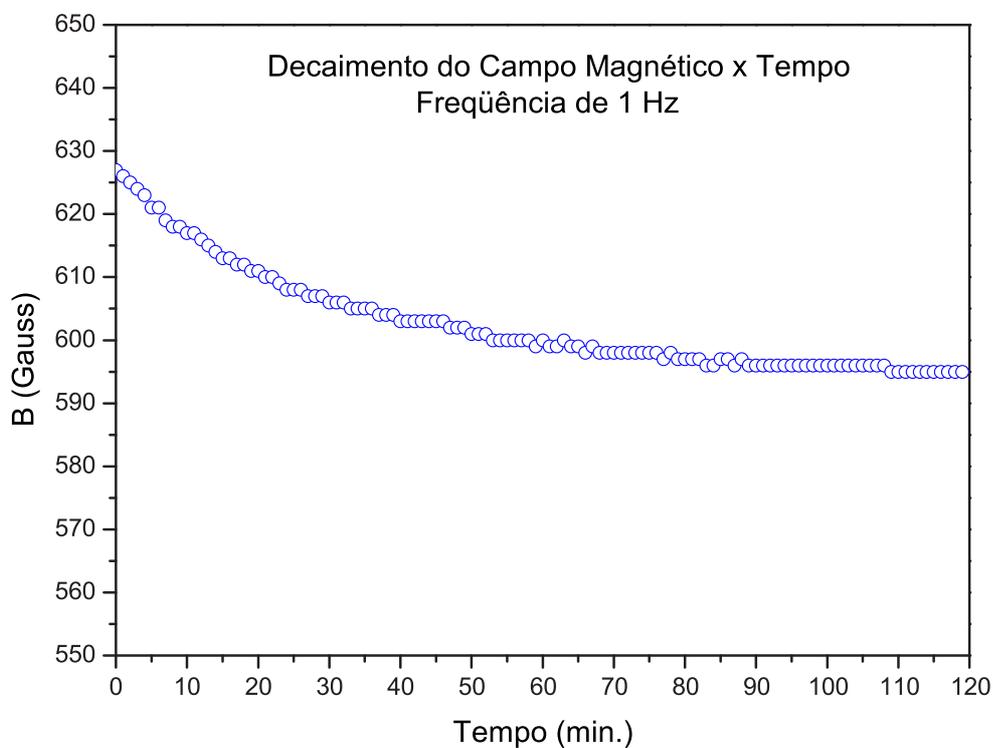


Figura 3.4: Decaimento do campo magnético em função do tempo.

A figura 3.5 representa o campo magnético pulsado aplicado nas amostras dopadas com ferrofluido. Sua intensidade está indicada em unidades de *Volts* porque esse gráfico é obtido por meio de um osciloscópio. A figura 3.6 mostra como é a queda do campo e o ajuste que se faz pelo modelo descrito pela equação 2.11 para se obter o valor do tempo de relaxação. Neste caso, obtemos um tempo de relaxação de aproximadamente 9 ms .

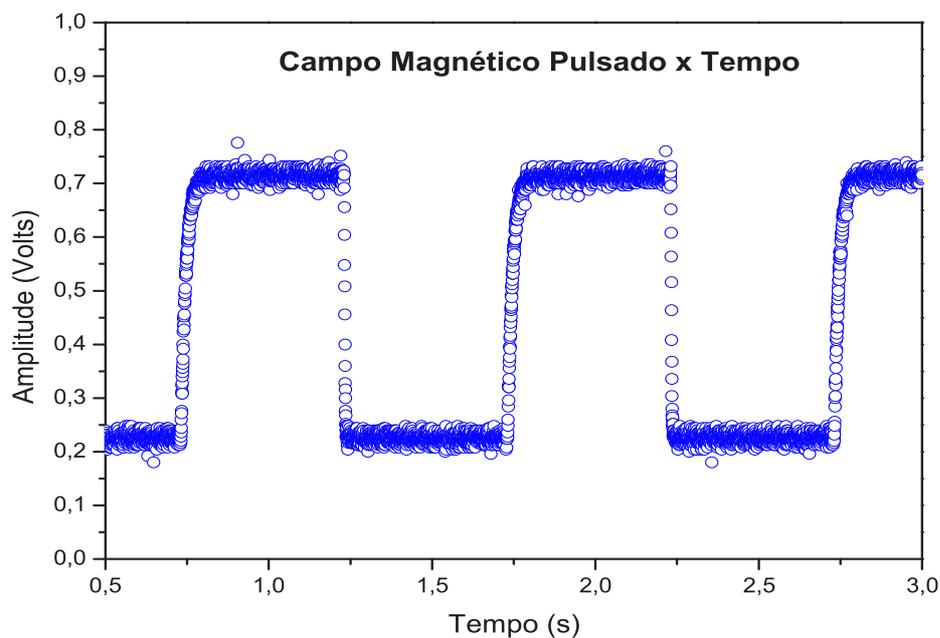


Figura 3.5: Representação do campo magnético pulsado que se aplica nas amostras.

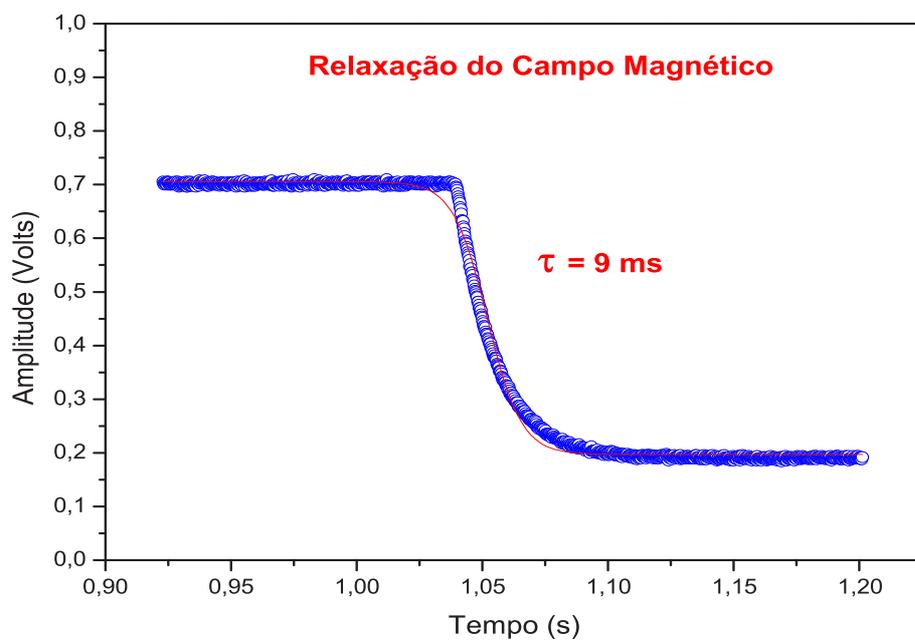


Figura 3.6: Ajuste da queda do campo magnético necessário para se obter seu tempo de relaxação.

3.2.1 METODOLOGIA

Conforme figura 3.7, um feixe de luz laser *He-Ne* ($\lambda = 632,8nm$) com uma seção circular de aproximadamente 3 mm de diâmetro cruza a mistura que está entre polarizadores cruzados, em um ângulo de polarização igual a 45 graus. Esse feixe de luz é captado por um fotodiodo ligado a um osciloscópio (Tektronix, modelo TDS 3012). As vibrações mecânicas são produzidas no interior da amostra a partir da movimentação dos grãos de ferrofluido controladas pelo campo magnético externo. O controle de frequência de pulsação do campo é feito utilizando um gerador de funções (Stanford Research Systems, modelo DS335), e a onda emitida é do tipo quadrada. O sistema de refrigeração e aquecimento consiste em um porta amostras de alumínio com uma abertura retangular em seu centro, onde se coloca a cubeta com a amostra. No interior do porta amostras circula água termostatzada (precisão de $0,1^{\circ}C$). Todo o sistema está isolado termicamente a fim de evitar gradientes de temperatura no interior da amostra.

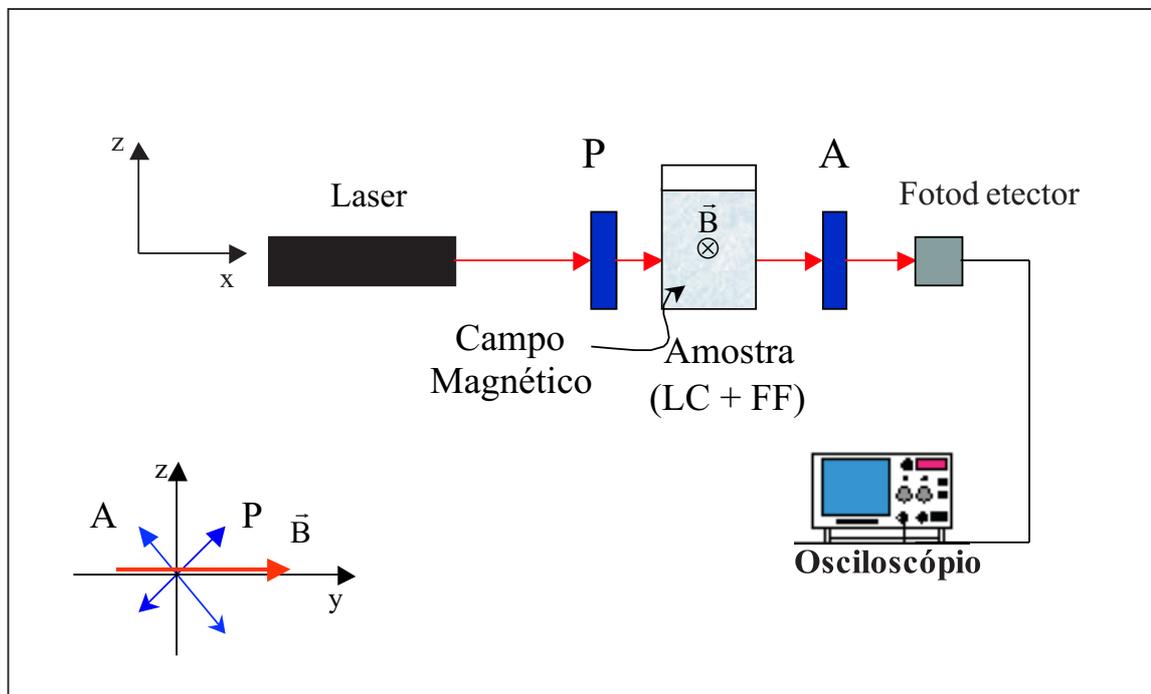


Figura 3.7: Esquema experimental para determinar a intensidade de luz transmitida pelas amostras estudadas. Os ângulos do polarizador e do analisador estão a 45° e -45° respectivamente em relação ao eixo z .

3.3 REOLOGIA

O estudo reológico dos materiais no estado sólido ou em solução nos permite obter informações muito importantes a respeito das propriedades de escoamento e deformação dos materiais. Dessa forma, podemos avaliar duas componentes que atuam na deformação de um material sob a influência de uma tensão mecânica, que em geral atuam concomitantemente, a *elasticidade* e a *viscosidade*. Um sólido perfeito é completamente elástico, enquanto que um líquido perfeito é completamente viscoso. No entanto, o comportamento mecânico da grande maioria dos materiais, em níveis variáveis, é regido tanto por uma contribuição conservadora elástica, quanto por uma contribuição dissipativa viscosa.

A viscosidade, sendo um ramo da reologia, representada pela letra grega η , pode ser considerada como a medida da resistência de um material à fluência. A unidade de viscosidade no sistema CGS é *Poise* (P), que corresponde a $\frac{\text{dyna}}{\text{cm}^2} \cdot s$. A unidade no sistema SI é *Pascal* $\times s$ ($Pa \cdot s$), que corresponde à $\frac{N}{m^2} \cdot s$. A relação entre as duas unidades é: $1 cP = 1 mPa \cdot s$. Em geral, os valores de viscosidade variam amplamente com a temperatura, e diminuem a medida que a temperatura aumenta.

A caracterização reológica dos cristais líquidos permite avaliar propriedades mecânicas que estão relacionadas à dinâmica dos sistemas fluidos, tais como tempos característicos de relaxação, constantes elásticas, difusão, etc.

3.3.1 TÉCNICA REOLÓGICA

Neste trabalho realizamos medidas de viscosidade em função da temperatura utilizando a técnica reológica *cone-plate*[16]. Nessa técnica, utiliza-se uma superfície plana sobre a qual uma certa quantidade de amostra é depositada(0,5ml). Sobre essa amostra um cone gira com velocidade angular controlada, gerando um torque que é medido por meio da deformação de uma mola. Os parâmetros reológicos da amostra estão associados às características do cone usado, da velocidade angular e do torque. A figura 3.8 mostra como é o arranjo experimental relevante para medir viscosidade pela técnica *cone-plate*.

As amostras avaliadas estão indicadas na página 23. O reômetro utilizado foi um (Brookfield LV DV III CP)[17] com *spindles*² CP51 e o CP40 exclusivamente para a água. Os valores da viscosidade foram obtidos via interface RS232 e o controle de temperatura

²Spindles são cones com dimensões e propriedades características que devem ser utilizados conforme o tipo de amostra cuja viscosidade deseja-se medir.

foi realizado com um banho térmico Haake K20 (precisão $\approx 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$)

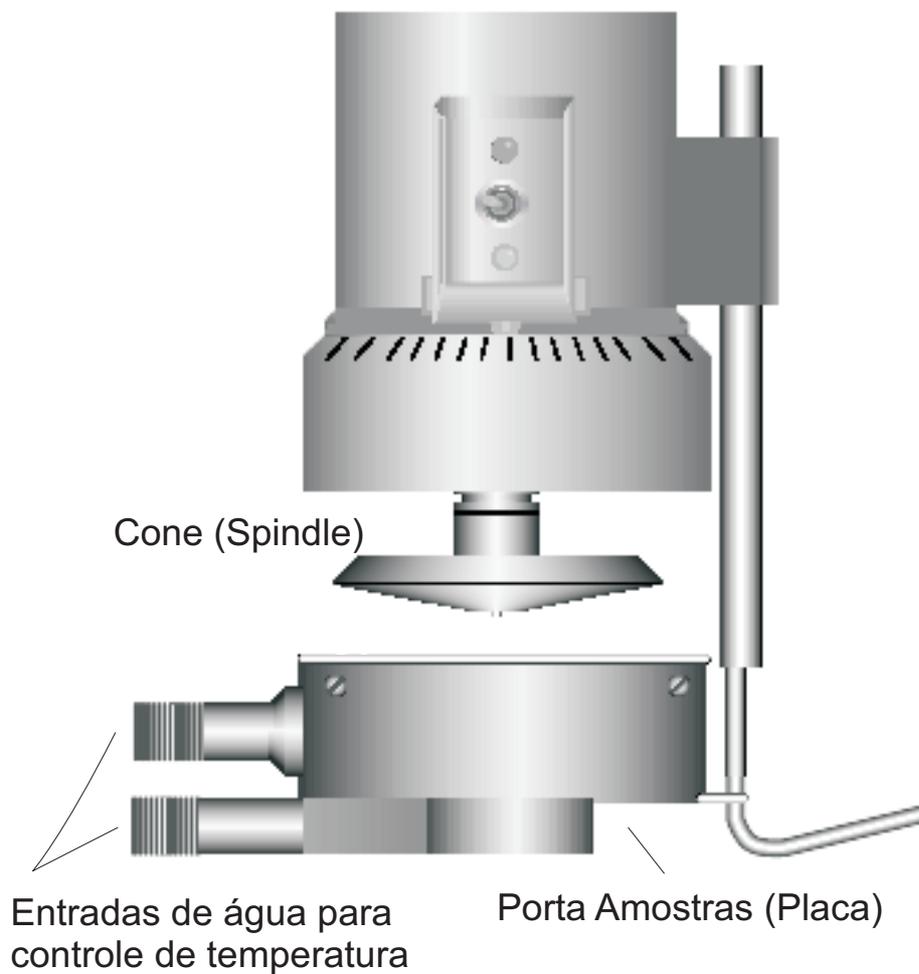


Figura 3.8: Aparato experimental para obtenção das medidas de viscosidade.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 TRANSMITÂNCIA ÓPTICA

Medidas de transmitância óptica em cristais líquidos liotrópicos na fase isotrópica foram realizadas como função do tempo e da concentração de ferrofluido, (Amostra - II_b), na fase isotrópica. Para efeito de comparação, medidas de transmitância óptica foram realizadas em amostras de água nas mesmas condições. Resultados típicos obtidos por transmitância de luz são mostrados nas figuras 4.1, 4.2 e 4.4. As figuras 4.3 e 4.5 mostram como é o processo de relaxação das partículas de ferrofluido no interior das amostras quando temos LC + FF e água + FF.

Os resultados experimentais foram modelados por meio da equação de Bernoulli cuja resolução está na seção 2.3.

Os tempos de relaxação (τ) dos grãos de ferrofluido no interior das amostras foram obtidos por meio da equação 2.11 com auxílio de um programa de computador (*Microcal Origin 7.0*). As figuras 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9 mostram os ajustes ("fit") dos pontos experimentais para um processo de decaimento da intensidade de luz transmitida para as misturas formadas por (LC + FF) e (água + FF) quando o campo magnético externo é desligado.

Os tempos de relaxação como função da concentração de ferrofluido estão ilustrados na figura 4.10. Nota-se que os valores de (τ) para uma amostra de cristal líquido em função da concentração de ferrofluido permanece praticamente constante, enquanto que para amostras de água dopadas com ferrofluido, na mesma concentração, há uma variação acentuada. Mais especificamente, para as amostras de água, nota-se que o tempo de rela-

xação varia entre $(0,41 \pm 0,02)ms$ a $(0,72 \pm 0,02)ms$. Para o cristal líquido, (τ) apresenta um tempo de $(0,41 \pm 0,01)ms$.

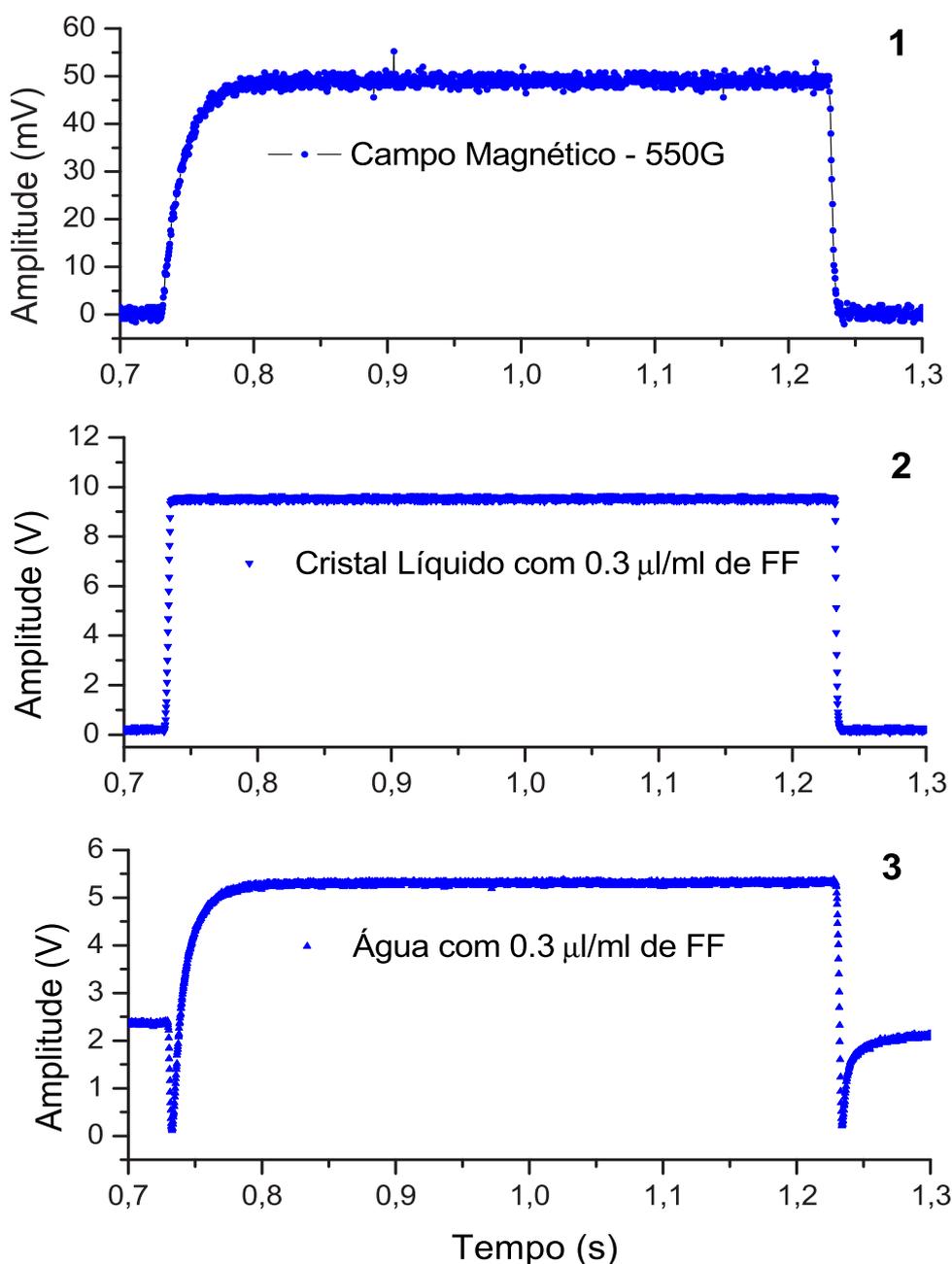


Figura 4.1: Dados experimentais obtidos por medidas de transmitância de luz. No gráfico 1 temos o comportamento do campo magnético pulsado onde é possível ver como é o seu processo de elevação e queda. No gráfico 2 temos um sinal típico de transmitância de luz para a amostra - II_b + FF, na fase isotrópica, e no gráfico 3 temos um sinal típico de transmitância de luz para uma amostra de água + FF.

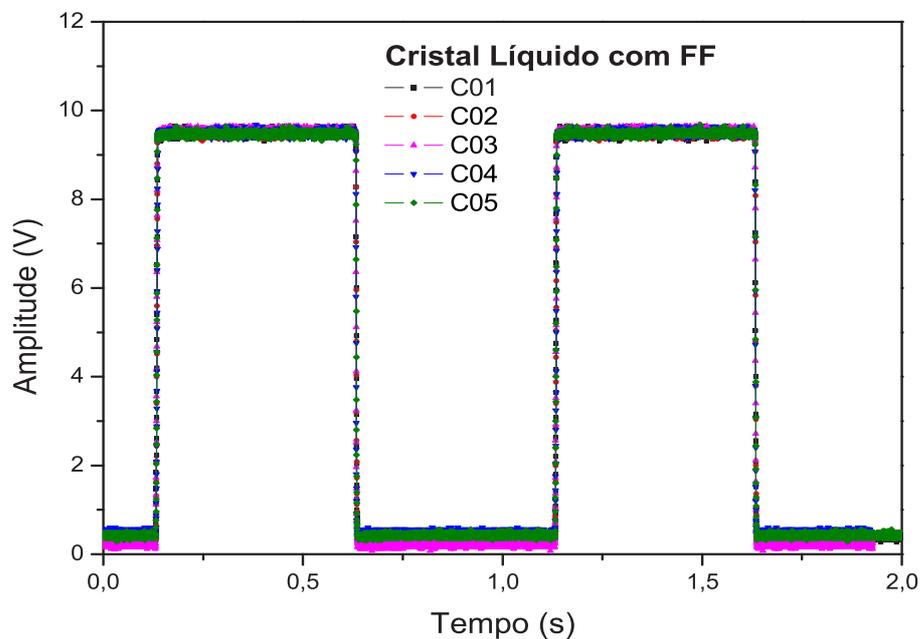


Figura 4.2: Dados experimentais obtidos por medidas de transmitância de luz para a Amostra - Π_b + FF, na fase isotrópica, dopada com diferentes concentrações de FF. Não observamos grandes variações de intensidade de luz transmitida em função da concentração de ferrofluido.

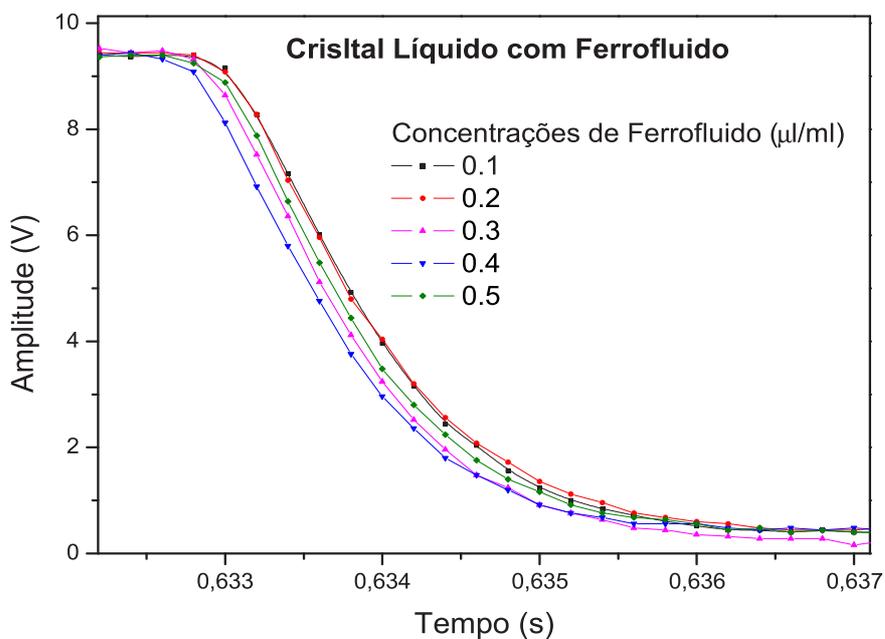


Figura 4.3: Processo de relaxação das partículas de ferrofluido para a Amostra - Π_b + FF, na fase isotrópica, quando temos diferentes concentrações de ferrofluido.

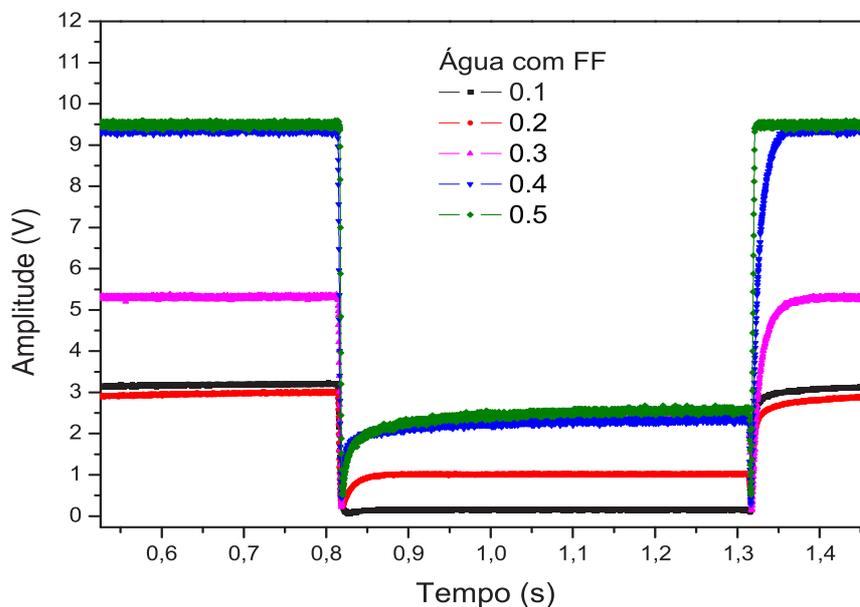


Figura 4.4: Dados experimentais obtidos por medidas de transmitância de luz para amostra de água dopada com diferentes concentrações de FF. É possível observar grandes variações de intensidade de luz transmitida em função da concentração de ferrofluido.

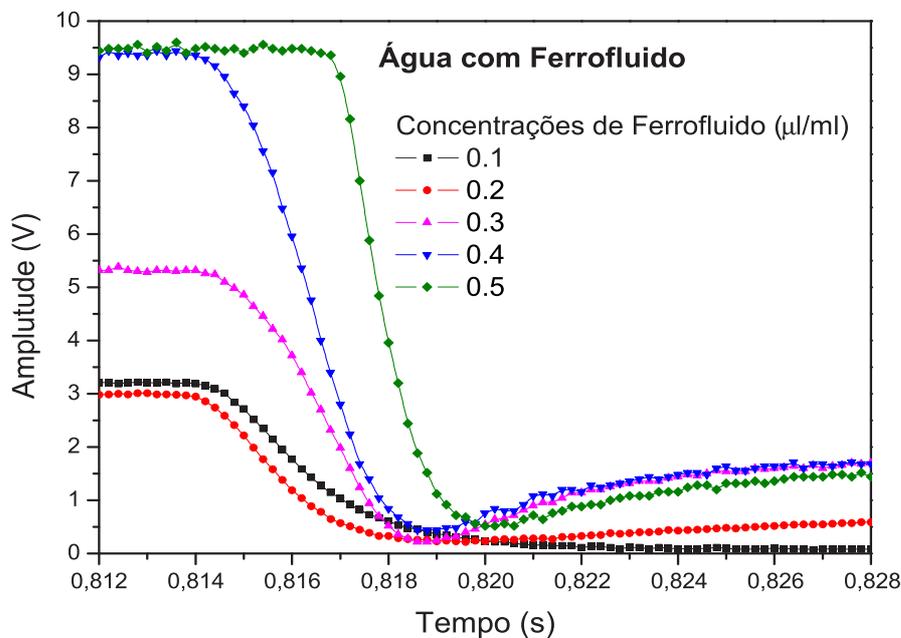


Figura 4.5: Processo de relaxação das partículas de ferrofluido para amostras de água quando temos diferentes concentrações de ferrofluido.

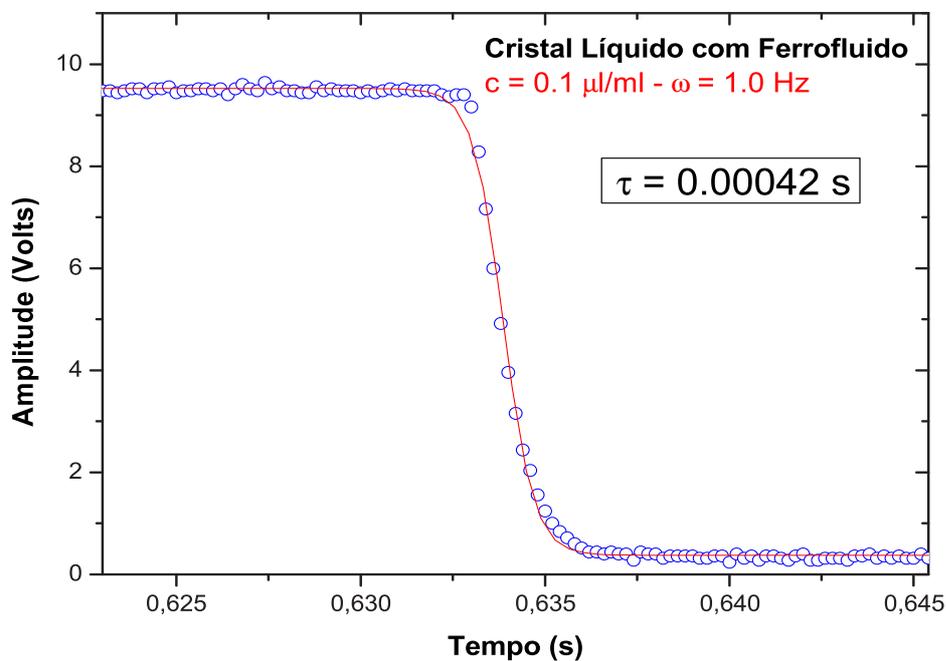


Figura 4.6: Dados experimentais obtidos por medidas de transmitância de luz ajustados pela equação 2.11. (Amostra - Π_b + FF) na fase isotrópica.

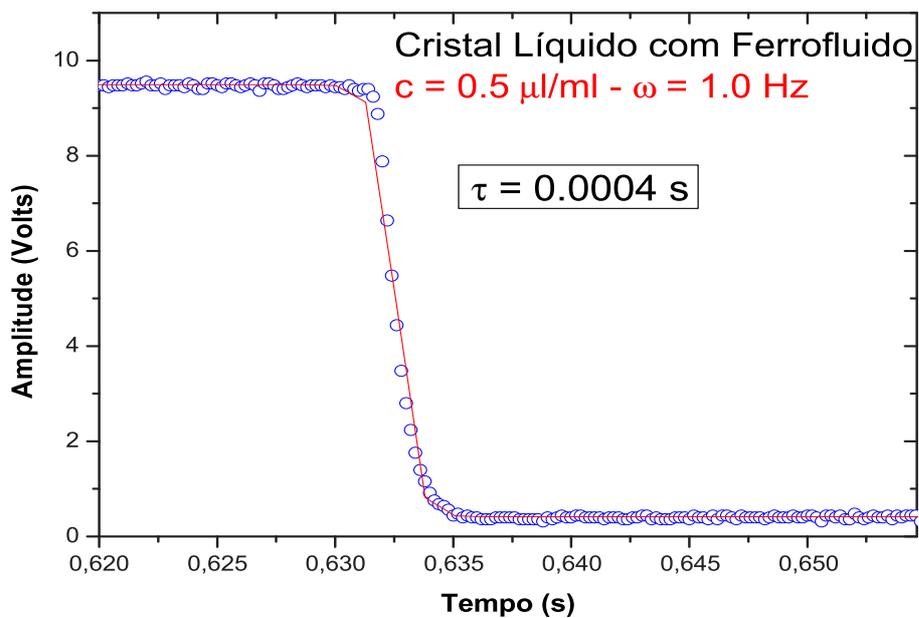


Figura 4.7: Dados experimentais obtidos por medidas de transmitância de luz ajustados pela equação 2.11. (Amostra - Π_b + FF) na fase isotrópica.

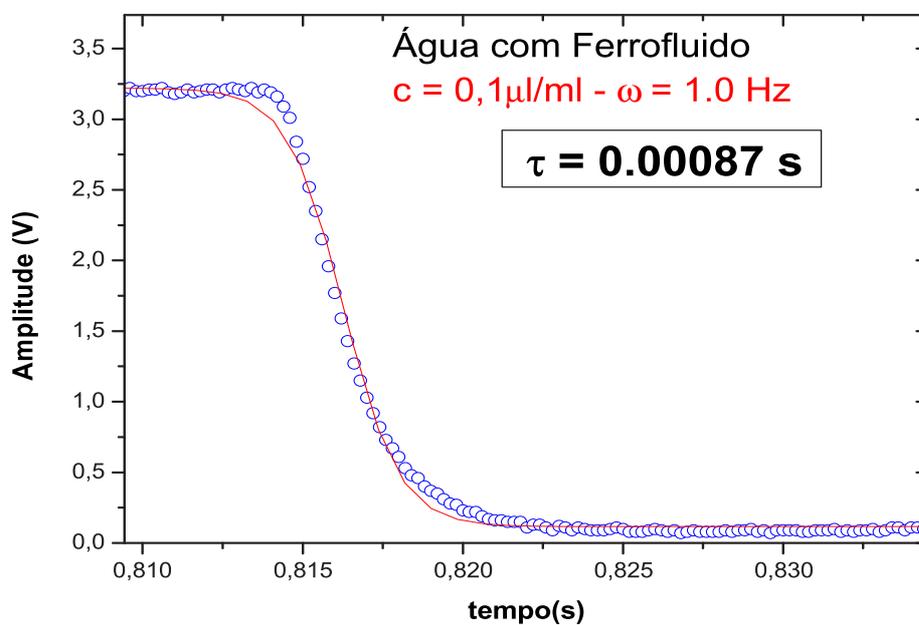


Figura 4.8: Dados experimentais obtidos por medidas de transmitância de luz ajustados pela equação 2.11 para uma amostra de água dopada com FF.

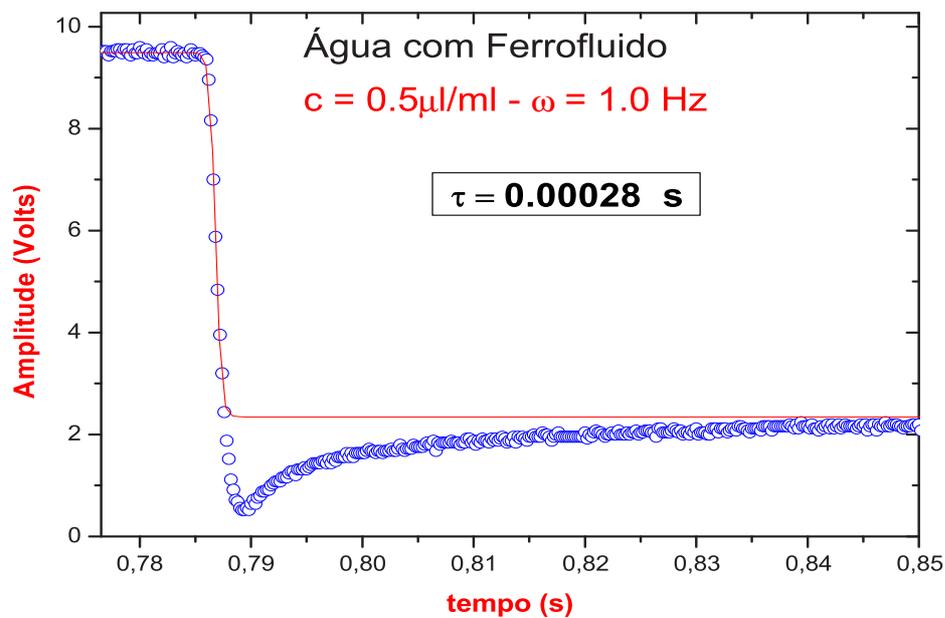


Figura 4.9: Dados experimentais obtidos por medidas de transmitância de luz ajustados pela equação 2.11 para uma amostra de água dopada com FF.

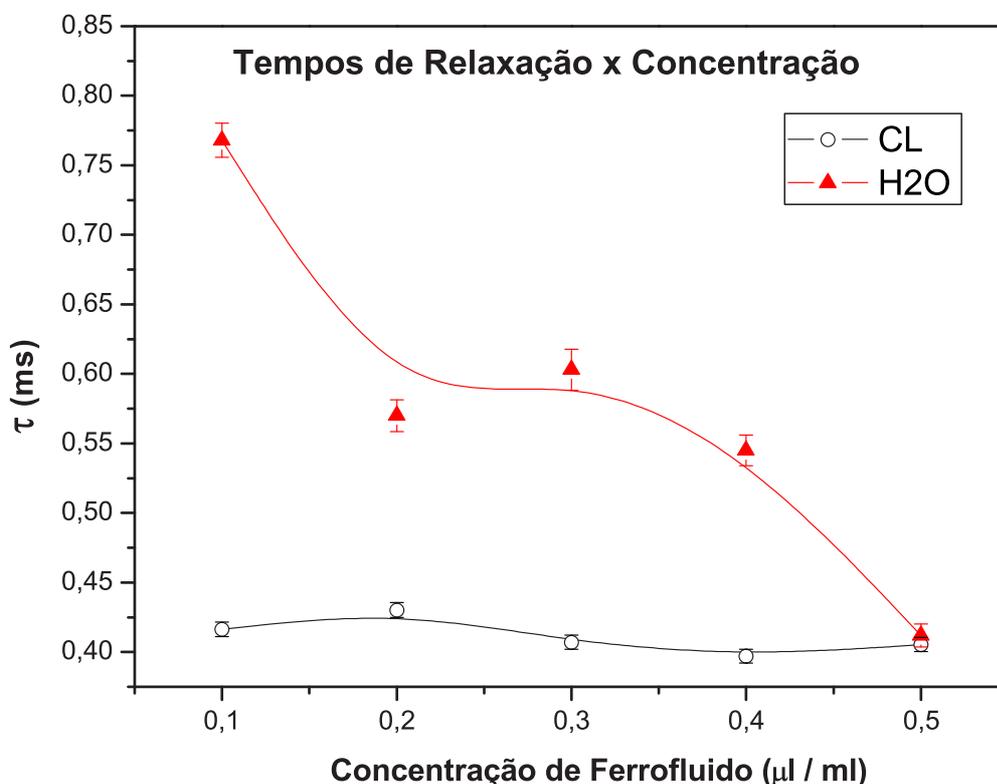


Figura 4.10: Tempos de relaxação, τ , das partículas de ferrofluido em função da concentração obtidos a partir do ajuste das curvas de transmitância luz.

Esses resultados ainda não são totalmente conclusivos, pois se observarmos a figura 4.9 notamos que há um mínimo de intensidade de luz transmitida cujo ajuste não descreve todo o comportamento da transmitância de luz em função do tempo. Isso ocorre tanto para amostras de água quanto para amostras de cristal líquido. Acreditamos que esse mínimo de intensidade esteja relacionado com a natureza estrutural dos constituintes básicos de cada fluido. Porém, a partir dos ajustes descritos pela equação 2.11, é possível determinar os tempos de relaxação dos grãos de ferrofluido no interior das amostras mesmo que ele não ajuste a região de menor intensidade de luz transmitida.

Medidas de transmitância óptica também foram feitas para amostras de glicerina e cristal líquido liotrópico a base de CsPFO, (amostra I). Porém, essas amostras apresentaram um comportamento inesperado e ao mesmo tempo muito interessante. Primeiro,

realizamos medidas de transmitância óptica sem a presença de amostras entre o par de bobinas e notamos que o campo magnético induz uma certa polarização no ar, como pode ser visto na figura 4.11. Para amostras não dopadas com FF este sinal não aparece, podendo, portanto, ser desprezado para sinais obtidos a partir de amostras dopadas.

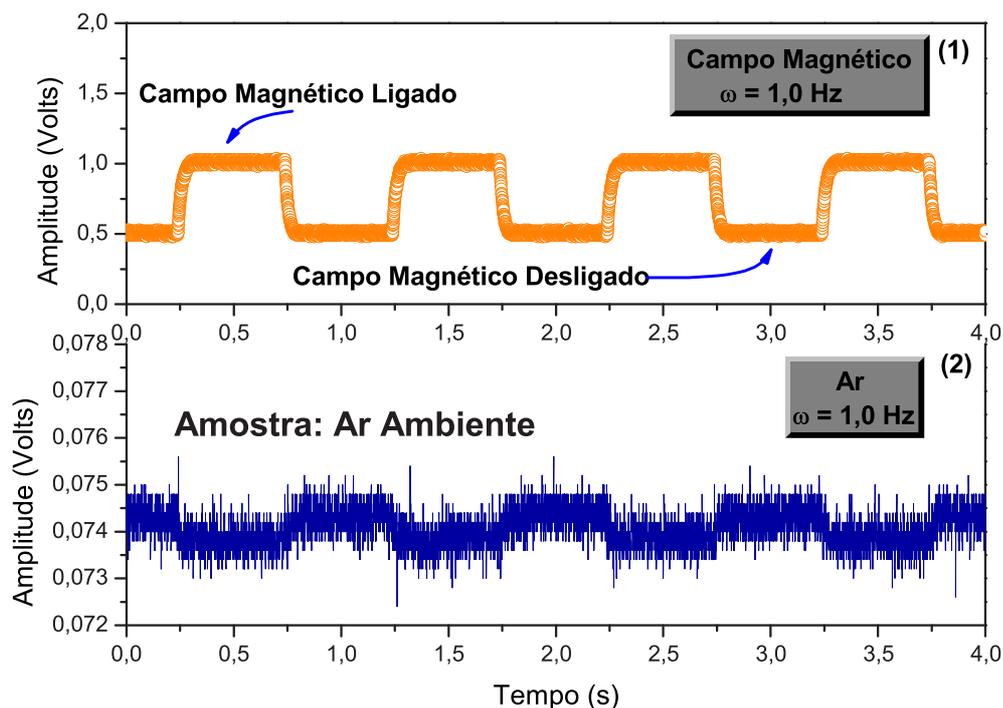


Figura 4.11: Gráfico onde observa-se uma certa polarização do ar quando o campo magnético está ligado.

Para amostras de glicerina os resultados encontrados nos deixou bastante surpresos, pois nota-se que para amostras dopadas com uma concentração inferior a $0,3 \mu\text{l/ml}$ o sinal de transmitância óptica apresenta oposição de fase em relação ao campo magnético aplicado. A figura 4.12 mostra o comportamento do campo, gráfico 1, e o sinal de transmitância emitido pela amostra, gráfico 2. Percebe-se, que, quando o campo é ligado ocorre diminuição na intensidade de luz transmitida e quando o campo é desligado ocorre aumento de luz transmitida. Isso pode ser visto, claramente, no instante de tempo igual a 5 s. Desligando o campo aplicado o sinal de transmitância aumenta.

Por outro lado, quando temos concentrações superiores a $0,3 \mu\text{l/ml}$ não observamos esta oposição de fase e temos resultados típicos, ou seja, iguais àqueles observados para as amostras II_b e água. A figura 4.13 ilustra o comportamento do sinal emitido pela amostra, gráfico 2, em relação ao campo aplicado, gráfico 1, e não observa-se diferença de fase, descrita no parágrafo anterior. Esses resultados foram obtidos para três amostras distintas.

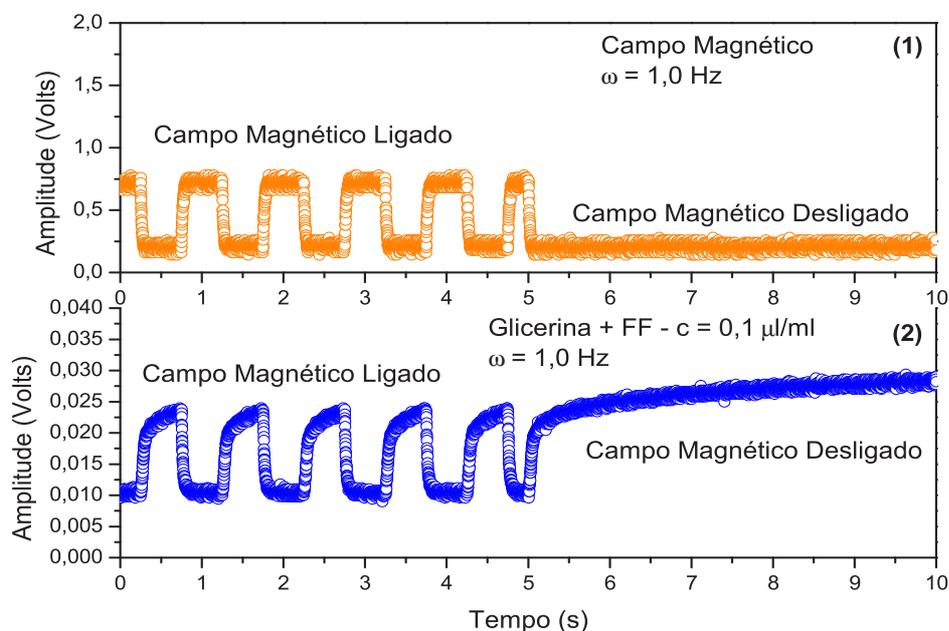


Figura 4.12: Comportamento do campo magnético aplicado, gráfico 1, e o sinal de transmitância óptica emitido pela amostra de glicerina, gráfico 2, para uma concentração de $0,1 \mu\text{l/ml}$.

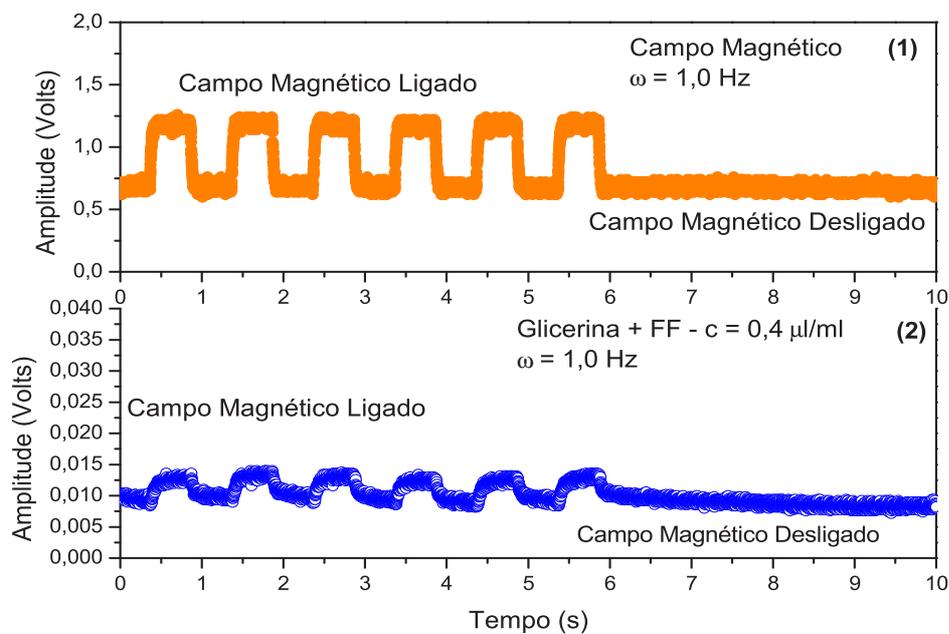


Figura 4.13: Comportamento do campo magnético aplicado, gráfico 1, e o sinal de transmitância óptica emitido pela amostra de glicerina, gráfico 2, para uma concentração de $0,4 \mu\text{l/ml}$.

As medidas de transmitância óptica para as amostras de cristal líquido a base de CsPFO apresentaram resultados semelhantes àqueles observados para as amostras de glicerina com baixa concentração de FF. Porém, neste caso, observa-se oposição de fase do sinal transmitido pela amostra em relação ao campo aplicado para todas as concentrações de FF adotadas (de $0,1 \mu\text{l/ml}$ até $0,5 \mu\text{l/ml}$). Na figura 4.14 podemos observar o comportamento do sinal de transmitância de luz, gráfico 2, em relação ao campo aplicado, gráfico 1. No instante de tempo igual a 9 s , nota-se que há queda na intensidade de luz transmitida quando o campo está ligado e aumento de luz transmitida quando o campo é desligado.

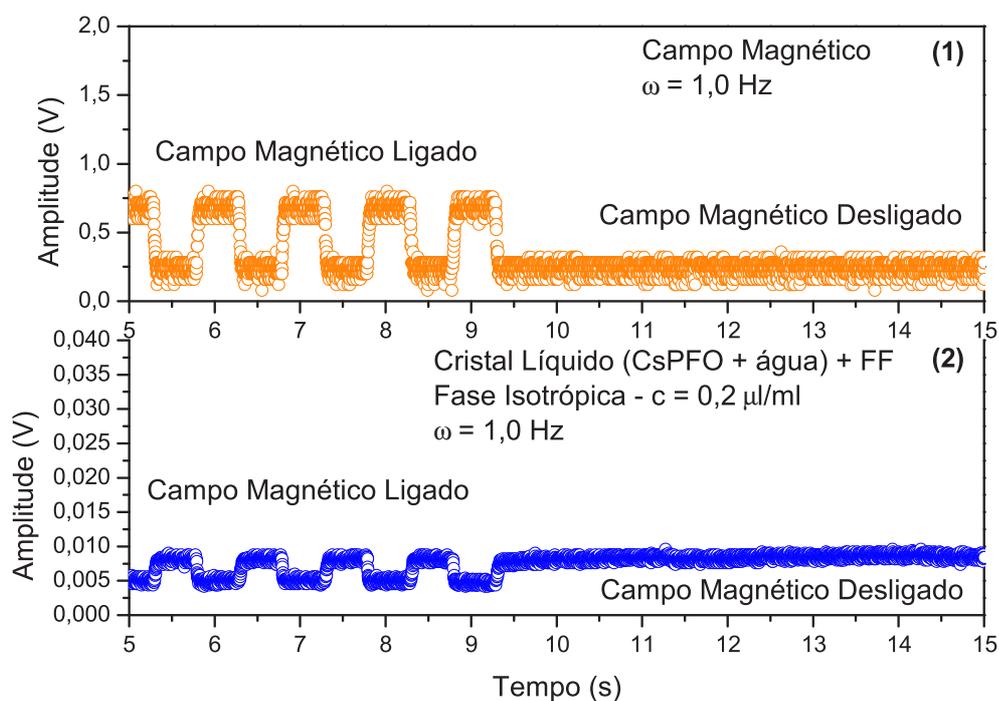


Figura 4.14: Comportamento do campo magnético aplicado, gráfico 1, e o sinal de transmitância óptica emitido pela amostra de cristal líquido (CsPFO + água), gráfico 2, para uma concentração de $0,2 \mu\text{l/ml}$.

Levados pela curiosidade, e principalmente pelos resultados obtidos, procuramos investigar melhor as amostras de cristal líquido a base de laurato de potássio, decanol e água, amostra II_b para verificar se em alguma concentração específica de FF o sinal de transmitância óptica apresentava os mesmos efeitos que as amostras de cristal líquido a

base de CsPFO, (amostra - I), e glicerina. Realizamos, novamente, medidas de transmitância para todas as concentrações adotadas, (de $0,1 \mu\text{l/ml}$ até $0,5 \mu\text{l/ml}$) e não observamos nenhuma mudança de fase do sinal transmitido em relação ao campo magnético aplicado, veja a figura 4.15.

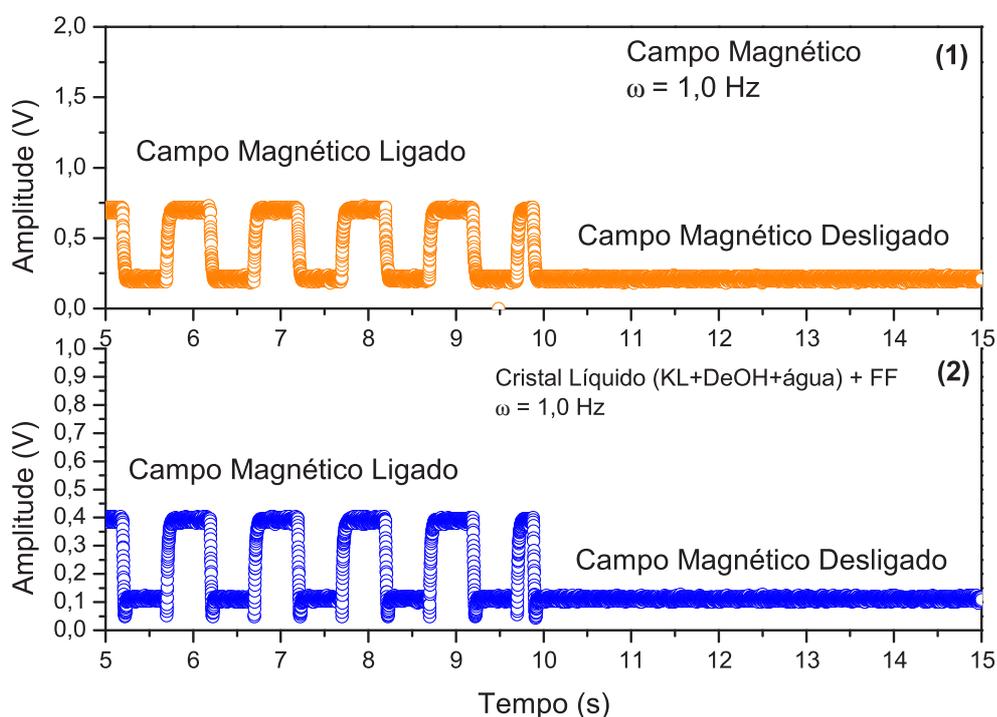


Figura 4.15: Comportamento do campo magnético aplicado, gráfico 1, e o sinal de transmitância óptica emitido pela amostra de cristal líquido (KL + DeOH + água), gráfico 2, para uma concentração de $0,2 \mu\text{l/ml}$.

Como última tentativa, decidimos manter uma das amostras dopada com $0,2 \mu\text{l/ml}$ em repouso para que ocorresse decantação de parte do FF disperso em seu interior e, conseqüentemente, obter uma amostra cuja concentração fosse inferior a $0,1 \mu\text{l/ml}$. Após 24h em repouso, medimos a transmitância de luz da amostra (KL-DeOH-água) e obtivemos o resultado ilustrado pela figura 4.16. Observando a figura, nota-se que ocorre oposição de fase entre o sinal de transmitância de luz emitido pela amostra, gráfico 2, em relação ao campo magnético aplicado, gráfico 1. Esse resultado nos deixou bastante satisfeitos, e foi um dos motivos que nos levou a medir viscosidade para essas amostras. Para as amostras de água foram realizados os mesmos testes, porém nenhuma inversão de fase entre luz

transmitida e campo magnético aplicado foi observada.

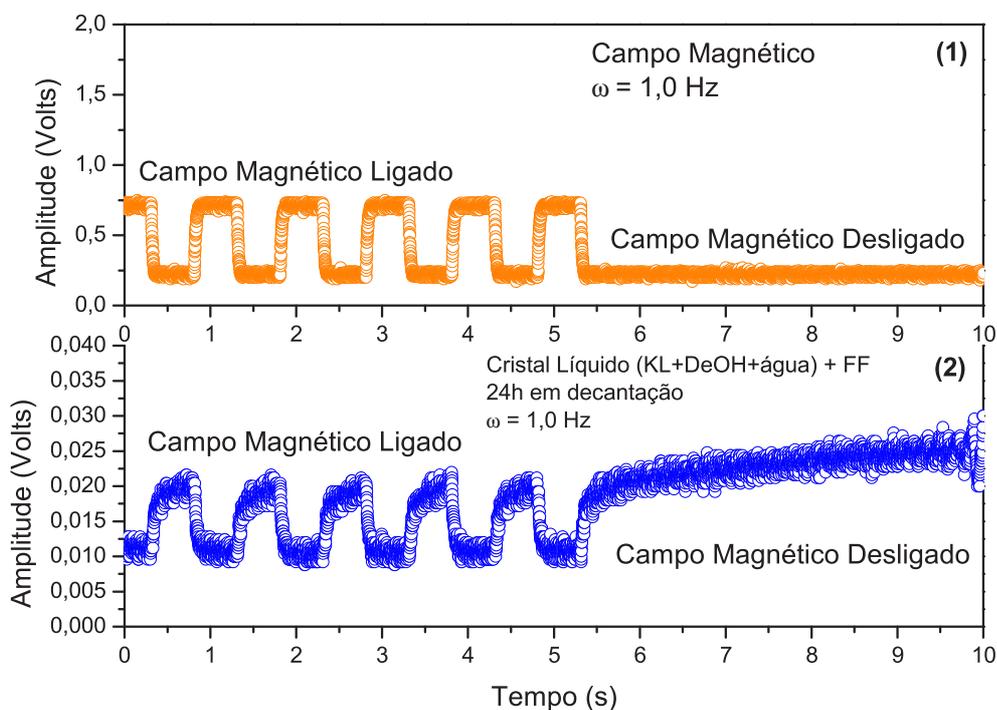


Figura 4.16: Comportamento do campo magnético aplicado, gráfico 1, e o sinal de transmitância óptica emitido pela amostra de cristal líquido(KL + DeOH + água), gráfico 2. Essa amostra tinha inicialmente uma concentração igual a $0,2 \mu\text{l/ml}$ e permaneceu em repouso por um dia.

Devido a esses efeitos inesperados, foi decidido a não realização de estudos sobre tempos de relaxação das partículas de ferrofluido para essas amostras, pois, ainda, é necessário um estudo maior com a finalidade de obter uma compreensão mais detalhada sobre o que está ocorrendo realmente no interior desses fluidos quando dopados com FF e submetidos a um campo magnético pulsado.

4.2 VISCOSIDADE

Nesta seção, apresentamos os resultados obtidos para o comportamento da viscosidade como função da temperatura para as amostras listadas na tabela 3.1. Vale lembrar que, para as medidas de viscosidade, as barras de erro correspondem a $\pm 3\%$ do valor da medida.

Nas figuras 4.17 e 4.18 observamos o comportamento da viscosidade como função da temperatura para as amostras de água e glicerina, respectivamente. Esses dois materiais são fluidos isotrópicos e apresentam um comportamento típico, no qual a viscosidade diminui com o aumento da temperatura, estando de acordo com a literatura existente[18]. Além disso, para a mesma faixa de temperatura, nota-se que os valores de viscosidade da glicerina são muito maiores que os apresentados pela água.

A importância de se medir a viscosidade da água e da glicerina está no fato de que esses dois fluidos isotrópicos foram tomados, por nós, como fluidos padrão, e, dessa forma, podemos fazer comparações com as amostras líquidas cristalinas na fase isotrópica.

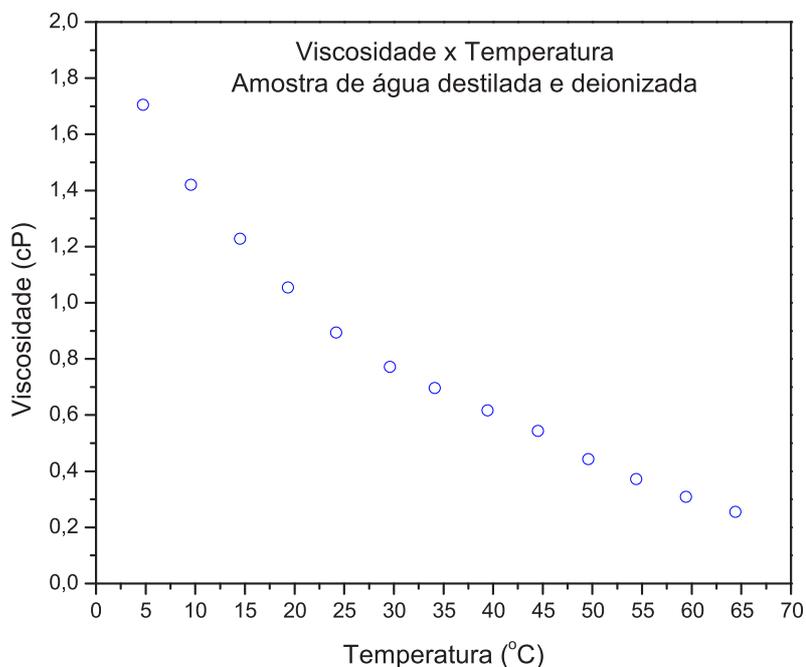


Figura 4.17: Viscosidade versus temperatura para uma amostra de água destilada e deionizada.

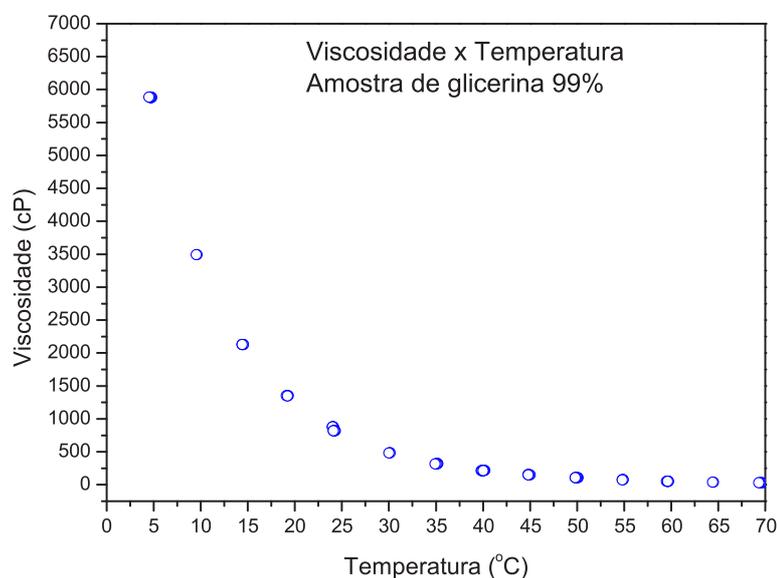


Figura 4.18: Viscosidade versus temperatura para uma amostra de glicerina bidestilada 99,5 %.

Para as amostras de cristal líquido liotrópico, o comportamento da viscosidade, no entanto, apresenta um comportamento completamente diferente daquele apresentado pelas amostras de água e glicerina quando ocorre um aumento de temperatura. É importante lembrar que, aqui, as barras de erro também correspondem a $\pm 3\%$. A figura 4.19 mostra o comportamento da viscosidade como função da temperatura para a amostra II_b . As setas verticais separam as regiões onde há diferentes graus de ordenamento e indicam as temperaturas nas quais ocorrem as transições de fase. Nesta amostra temos as transições $L_1 - ISO - L_2$ onde (L) indica fase *Lamelar*. Portanto, nota-se que há duas fases lamelares entre uma fase isotrópica.

A figura 4.20 mostra o comportamento da viscosidade como função da temperatura amostra II_a). Observa-se que a viscosidade apresenta um comportamento um tanto diferente daquele indicado na figura 4.19, no entanto, estão de acordo com resultados publicados na literatura [13, 19]. As setas verticais indicam as diferentes temperaturas onde ocorrem transições de fase. Nessa amostra temos as transições $ISO_1 - N_D - ISO_2$. A semelhança que se nota em ambos os gráficos é o aumento da viscosidade quando as amostras sofrem um processo de aquecimento.

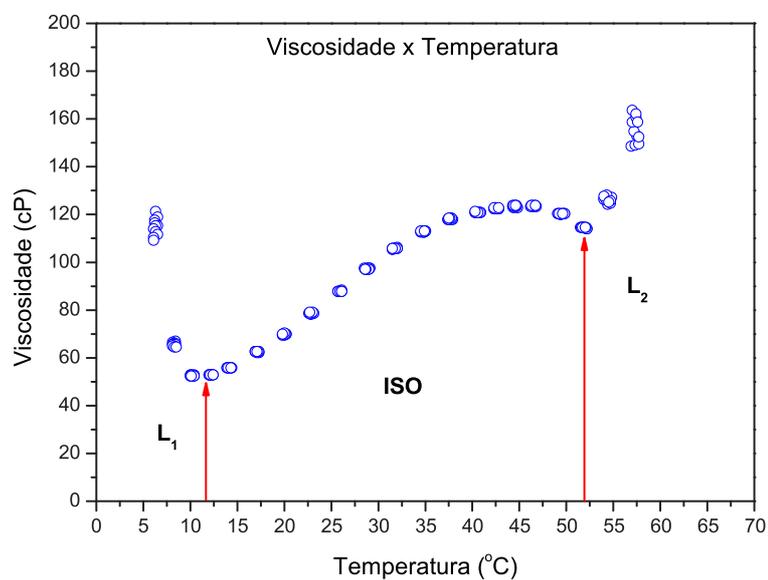


Figura 4.19: Viscosidade versus temperatura para uma amostra de cristal líquido liotrópico, (Amostra II_b).

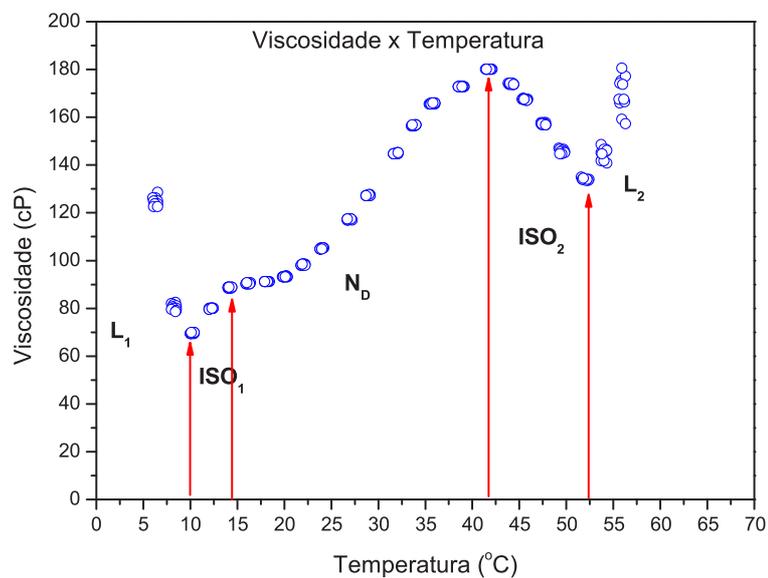


Figura 4.20: Viscosidade versus temperatura para uma amostra de cristal líquido liotrópico, (Amostra II_a).

A mistura binária de CsPFO (*cesium-perfluoro-octanoate*) e água são conhecidas por formar micelas discóticas em uma grande faixa de concentração[20]. Para concentrações acima de 20 % *wt* de CsPFO em água observa-se as fases liotrópicas I - N - L como função da temperatura.

A figura 4.21 CsPFO: 42,2% *wt*, H₂O: 57,8% *wt*, (Amostra - I), mostra o comportamento da viscosidade em função da temperatura para um cristal líquido liotrópico, porém este cristal líquido é diferente dos outros dois representados nas figura 4.19 e 4.20. Ele apresenta apenas uma transição de fase N-ISO de primeira ordem. As fases nemática e isotrópica apresentam comportamentos típicos, pois há decréscimo nos valores da viscosidade quando ocorre um aumento de temperatura. Mais uma vez, as barras de erro correspondem a $\pm 3\%$ do valor do ponto.

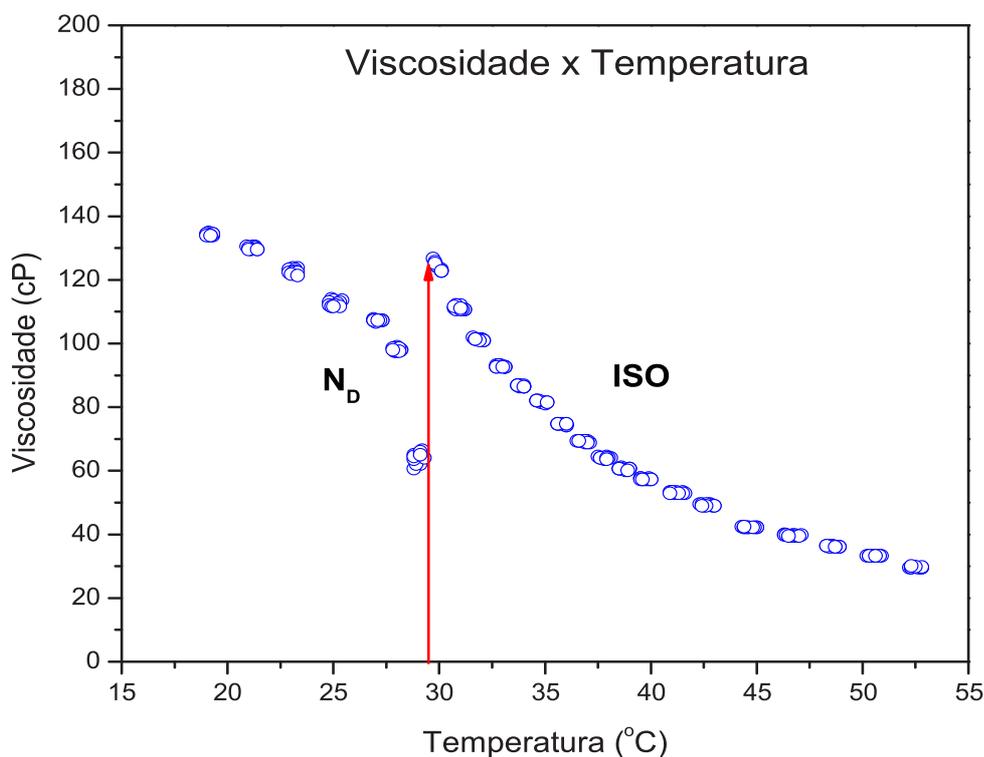


Figura 4.21: Viscosidade versus temperatura para uma amostra de cristal líquido liotrópico, (Amostra I). Nota-se claramente a transição de primeira ordem N-ISO.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho determinamos o tempo característico do efeito magneto-óptico em misturas liotrópicas e na água em função da concentração de ferrofluido. O efeito magneto-óptico ocorrido em fases isotrópicas da mistura liotrópica KL/DeOH/água é maior quando comparado com a água. O aumento da transmitância é atribuído às diferenças de estruturas moleculares da mistura liotrópica e da água.

Para amostras de água, o tempo de relaxação da transmitância de luz varia de $(0,42 \pm 0,02) \text{ ms}$ até $(0,72 \pm 0,02) \text{ ms}$. Para o cristal líquido, o tempo de relaxação é de $(0,42 \pm 0,01) \text{ ms}$. Para a concentração de $0,5 \mu\text{l/ml}$ de ferrofluido, obtém-se praticamente o mesmo tempo característico tanto para a água quanto para o cristal líquido. Esse resultado é uma indicação que o processo de relaxação independe da estrutura molecular desses dois fluidos(água e cristal líquido).

No que diz respeito à viscosidade, a mistura KL/DeOH/água apresenta um comportamento contínuo nas transições isotrópico-lamelar. Na transição N-Isotrópico da mistura CsPFO/água ocorre uma descontinuidade no comportamento da viscosidade.

Como perspectiva desse trabalho propomos:

O estudo da descontinuidade da viscosidade na transição N-Isotrópico da mistura CsPFO/água;

A investigação da inversão do sinal de transmitância de luz nas amostras de CsPFO/água quando comparadas com a mistura KL/DeOH/água. E o comportamento de relaxação óptica.

Referências Bibliográficas

- [1] <http://www.nobelprize.org>
- [2] Atkins, P. W., *Físico Química*, Sexta Edição, L. T. C., Rio de Janeiro, (1999).
- [3] Chandrasekhar, S., *Liquid Crystals - Second Edition*, Cambridge University Press, (1992).
- [4] de Gennes, P. G. and Prost, J., *The Physics of Liquid Crystal - Second Edition*, Clarendon Press Oxford, (1993).
- [5] Laughlin, R. G., The Aqueous Phase Behavior of Surfactants. *In Colloid Science*, Volume 6. Academic Press, London, (1996).
- [6] A. Cotton, H. Mouton, C. R. Acad. Sci. Paris 145 (1907) 220.
- [7] P. G. de Gennes, *The Physics of Liquid crystals*, Clarendon Press, Oxford, (1974).
- [8] P. G. de Gennes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **12**, 193 (1971).
- [9] Khoo, Iam-Choon, *Liquid Crystals Physical Properties and Nonlinear Optical Phenomena*, John Wiley & Sons, Inc.
- [10] Halliday, David, Resnick, Robert e Walker, Jearl, *Eletromagnetismo - Volume 3*, Quarta Edição, L. T. C., Rio de Janeiro (1960).
- [11] Max Born, M. A., Dr. Phil., F.R.S. and Wolf, Emil, *Principles of Optics*, Pergamon Press, Fifth Edition, (1975).
- [12] Priestley, E. B., Peter J., Sheng, Ping, *RCA Laboratories*, Princeton, New Jersey, (1975).

- [13] Fernandes, Paulo R. G., *Dissertação de Mestrado*, IFUSP, (1990).
- [14] Larson, Ronald G., *The Structure and Rheology of Complex Fluids*, Oxford University Press (1999).
- [15] Souza Filho, N. E. and Fernandes, P. R. G., *Trabalho de Iniciação Científica*, Universidade Estadual de Maringá - UEM, (2000).
- [16] Gebhard, Schramm, *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*, (HAAK).
- [17] Brookfield Engineering Laboratories, Inc. 11 Commerce Boulevard, Meddleboro, MA 02346 -1031 USA. Internet: www.brookfieldengineering.com.
- [18] Winsor, P. A., Binary and Multicomponent Solutions of Amphiphilic Compounds, *Chem. Rev.*, **68**(1):1-38, (1968).
- [19] Roy, M., Clymer, J. P. MC and Keyes, P. H., *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett. Sect. (GB)*, Vol 1, n. 1-2, 25(1985).
- [20] Shin, S. T., and Kumar, Satyendra, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 8 (1991).

ANEXOS - 1