



**UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE MARINGÁ**

**PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

---

**Davi Antunes de Oliveira**

***RESSONÂNCIA NA FASE ISOTRÓPICA DE  
CRISTAIS LÍQUIDOS***

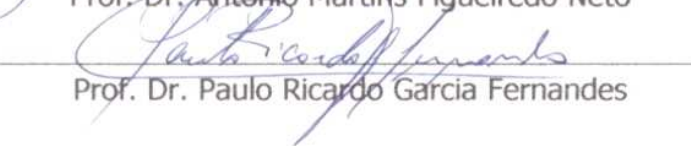
Este exemplar compreende a  
redação final da Dissertação de  
Mestrado defendida pelo aluno  
Davi Antunes de Oliveira

Maringá, 22 de junho de 2001.

Banca Examinadora:

  
Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista – presidente

  
Prof. Dr. Antônio Martins Figueiredo Neto

  
Prof. Dr. Paulo Ricardo Garcia Fernandes

---

Maringá-PR., Junho - 2001.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE  
MARINGÁ

**Ressonância na Fase Isotrópica de  
Cristais Líquidos**

Davi Antunes de Oliveira

Orientadores: Prof. Dr. Antonio José Palangana  
Prof. Dr. Paulo Ricardo Garcia Fernandes

Dissertação de mestrado apresentada  
ao curso de Mestrado em Física da  
Universidade Estadual de Maringá

Maringá, junho de 2001

# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

Data da defesa: 22 de junho de 2001

Membros da banca examinadora:

Prof. Dr. Antonio José Palangana (DFI/UEM)

Prof. Dr. Paulo Ricardo Garcia Fernandes (DFI/UEM)

Prof. Dr. Antonio Martins Figueiredo Neto (IF/USP)

Prof. Dr. Luis Roberto Evangelista (DFI/UEM)

Prof. Dr. Manoel Simões Filho (DFI/UEL)

Maringá, junho de 2001

Dedico à minha esposa, *Roselene*;  
às minhas filhinhas *Bruna* e *Camila*;  
aos meus pais *Moacir* e *Olivia*;

Desejo expressar os meus sinceros agradecimentos ao *Prof. Dr. Paulo Ricardo Garcia Fernandes*, pela sua paciência, amizade, incentivo, dedicação e principalmente, pela orientação dada neste trabalho.

## **Agradecimentos**

Agradeço à Deus por estar sempre perto nas minhas lutas, transmitindo-me segurança e paz.

Ao Prof. Dr. Antonio José Palangana pela amizade e contribuição dada para a realização deste trabalho;

Aos docentes do curso de Mestrado e do Departamento de Física pela paciência e amizade;

Aos técnicos da oficina mecânica do DFI, Marcio e Dirlei, por colaborar em sempre que necessário;

Ao laboratório de Fluidos Complexos do IF/USP pelo empréstimo da placa de um quarto de comprimento de onda e apoio na síntese do KL;

Aos meus amigos: Ricardo, por me auxiliar nas medidas de densidade e Ivan pela ajuda nos aparelhos eletroeletrônicos;

Ao Perceu Santoro pela amizade e paciência nas horas que precisei de sua valiosa colaboração;

Aos colegas do grupo de cristal líquido pela amizade e acolhida no grupo;

Ao Prof. Celso Gandolfo do Cefet/PR, pela amizade e por ter compreendido a eficácia deste trabalho;

Aos Professores de Física do Cefet/PR, pela amizade e por ter em assumido minhas atividades durante a realização deste trabalho;

Ao Cefet/PR, por ter concedido o afastamento de minhas atividades docentes e me apoiado financeiramente, para a concretização deste trabalho;

À CAPES e PADCT pela ajuda financeira;

A todos que direta ou indiretamente me apoiaram na realização deste trabalho;

<b>6 Birrefringência induzida por vibrações mecânicas</b>	<b>65</b>
6.1 Estado de polarização da luz emergente de um sistema ótico	65
6.2 Caracterização de um sistema ótico	67
6.3 Aquisição de dados e resultados	70
6.3.1 Arranjo experimental para aquisição de dados	70
6.3.2 Medidas da birrefringência ( $\Delta n$ ), usando uma placa de $\lambda/4$	71
6.3.3 Obtenção de birrefringência ( $\Delta n$ ), através de análises do efeito de ressonância	71
6.4 Resultados e discussão	72
6.4.1 Birrefringência ( $\Delta n$ ) induzida em função da frequência de vibração, $\omega$ , utilizando uma placa de $\lambda/4$	72
6.4.2 Birrefringência induzida ( $\Delta n$ ), em função da frequência de vibração, $\omega$ , obtida através do efeito de ressonância	75
6.5 Referências	78
<b>7 Conclusões e Perspectivas</b>	<b>79</b>

2.3.3	Dupla refração . . . . .	16
2.3.4	Interferência com placa de cristais . . . . .	16
2.3.5	Interferência com cristais uniaxiais . . . . .	18
2.4	Propagação da luz em meio anisotrópico . . . . .	19
2.5	Birrefringência induzida por fluxo . . . . .	21
2.6	Vibrações mecânicas . . . . .	22
2.7	Referências . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Técnicas Experimentais e Amostras Estudadas</b>	<b>25</b>
3.1	Microscopia óptica de luz polarizada . . . . .	25
3.2	Texturas . . . . .	26
3.2.1	Textura da fase isotrópica . . . . .	26
3.2.2	Textura das fases L1 e L2 . . . . .	27
3.3	Preparação das amostras . . . . .	29
3.4	Amostras analisadas . . . . .	30
3.5	Determinação das temperaturas de transição de fases . . . . .	30
3.6	Medidas de densidade . . . . .	31
3.6.1	Densímetro e métodos de medidas . . . . .	31
3.6.2	Coefficiente de expansão térmica . . . . .	34
3.6.3	Aquisição de dados . . . . .	34
3.8	Referências . . . . .	40
<b>4</b>	<b>Transmitância em função da frequência de vibração</b>	<b>41</b>
4.1	Arranjo experimental para medidas da intensidade de luz em função da frequência de vibração . . . . .	41
4.2	Aquisição de dados . . . . .	43
4.3	Discussão dos resultados . . . . .	44
4.4	Referências . . . . .	54
<b>5</b>	<b>Ressonância</b>	<b>55</b>
5.1	Tempo de decaimento ( $\tau_d$ ) . . . . .	55
5.2	Referências . . . . .	64



# Conteúdo

<b>Agradecimentos</b>	<b>iii</b>
<b>Resumo</b>	<b>vii</b>
<b>Abstract</b>	<b>viii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Cristais Líquidos Termotrópicos. . . . .	1
1.2 Cristais Líquidos Liotrópicos. . . . .	3
1.3 Fase Nemática. . . . .	4
1.4 Fase Isotrópica. . . . .	5
1.5 Motivação e objetivos. . . . .	6
1.6 Referências . . . . .	8
<b>2 Fundamentação teórica. . . . .</b>	<b>9</b>
2.1 Definição de um parâmetro de ordem. . . . .	9
2.2 Teoria de Landau - de - Gennes. . . . .	11
2.3 Óptica de cristais. . . . .	13
2.3.1 O tensor dielétrico de um meio anisotrópico. . . . .	13
2.3.2 Propagação da luz em cristais uniaxiais. . . . .	15

## RESUMO

Neste trabalho estudou-se a birrefringência induzida por vibrações mecânicas no interior da fase isotrópica de cristais líquidos.

A ressonância no interior da fase isotrópica de um cristal líquido liotrópico ocorre de  $0,2 \text{ Hz}$  a  $1\text{K Hz}$ . Verificou-se uma frequência natural em torno de  $20 \text{ Hz}$  que independe da concentração relativa da mistura e da temperatura.

Os tempos de decaimento dos picos de ressonância,  $\tau_d$ , foram experimentalmente determinados e seus valores são da ordem de  $1\text{s}$  para  $120 \text{ Hz}$  e  $10^{-1} \text{ s}$  para frequências de  $20 \text{ Hz}$  e  $60 \text{ Hz}$ . O comportamento de  $\tau_d$  em função da temperatura indica a existência de uma fase “nemática” induzida no interior da fase isotrópica no regime estacionário.

A birrefringência induzida por vibrações mecânicas no interior da fase isotrópica de cristais líquidos liotrópicos foi determinada, sendo da ordem de  $10^{-4}$ .

## ABSTRACT

In this work we have studied the birefringence induced by mechanical vibrations within a liquid crystals isotropic phase.

The resonance in that lyotropic liquid crystal isotropic phase occurs from  $0.2 \text{ Hz}$  to  $1\text{K Hz}$ . We have found a natural frequency about  $20 \text{ Hz}$  which has no dependence of temperature and relative concentration of the mixture.

The decay time of the resonance peaks,  $\tau_d$ , was experimentally obtained and its values have an order of  $1\text{s}$ , for  $120 \text{ Hz}$ , and  $10^{-1} \text{ s}$ , for both  $20 \text{ Hz}$  and  $60 \text{ Hz}$ . The behavior of  $\tau_d$  as a function of temperature indicates the existence of an induced “nematic” phase in the isotropic phase at stationary regime.

The birefringence induced by mechanical vibrations in the isotropic phase of a lyotropic liquid crystal is of the order of  $10^{-4}$ .

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Cristais líquidos termotrópicos

Há uma seletiva classe de materiais em que alterando-se a temperatura não ocorre transição de forma direta, mas seqüencial, ou seja, ocorrências de fases intermediárias. A descoberta deste estado intermediário é devido às pesquisas do botânico austríaco Friedrich Reinitzer [1]

F. Reinitzer, em 1888, notou que o Benzoato de Colesterila a 145,5°C não apresentava um ponto médio de fusão, mas tornava-se um fluido turvo, passando para um fluido transparente apenas a 178,5°C. Em 1889, Lehmann [2] fez uma averiguação sistemática de compostos orgânicos e observou propriedades similares às anteriormente encontradas em compostos derivados do colesterol. Verificou ainda que estes materiais se comportavam como um líquido em suas propriedades mecânicas e como sólido cristalino ao apresentar anisotropia em suas propriedades ópticas. Propôs então uma denominação a essas substâncias, chamando-as de cristais líquidos. Em 1922 G. Friedel [3] fez algumas avaliações das observações já propostas e então sugeriu que essa fase poderia ser caracterizada como substâncias mesomórficas. Em 1929, H. Zocher denominou essas fases líquido-cristalinas de “mesofases”.

As mesofases líquido-cristalinas podem ser divididas em dois grupos[4]: as mesofases termotrópicas e as liotrópicas.

Os cristais líquidos termotrópicos são constituídos por substâncias orgânicas, compostos por moléculas anisométricas (moléculas alongadas ou em formas de disco e bananas). Os parâmetros relevantes nas transições de fase são basicamente a temperatura e a pressão.

Os cristais líquidos termotrópicos são classificados em dois tipos: enantiotrópicos, e monotrópicos[5].

A importância dos cristais líquidos termotrópicos está nos aspectos da pesquisa básica e em aplicações tecnológicas, como confecção de dispositivos eletroópticos, sensores de temperatura e pressão. [4]

Os cristais líquidos termotrópicos são classificados conforme a estrutura e ordem local em: nemáticos, colestéricos e esméticos[6]. Os nemáticos apresentam ordem orientacional de longo alcance sem a existência de ordem translacional[6]. 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[5,6]. A orientação média das moléculas pode ser induzida por efeito de parede ou por meio de campos aplicados. A representação da orientação média das moléculas é expressa através de um vetor diretor,  $\vec{n}$  (fig. 1.1).



Figura 1.1 Orientação média das moléculas representada pelo vetor diretor.



Os colestéricos são constituídos de planos nemáticos com alteração na direção de orientação do diretor,  $\vec{n}$ . Portanto, 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 atividades óptica (levogira ou dextrógira) e as opticamente inativas (misturas racêmicas) geram fases nemáticas[6].

Os cristais líquidos esméticos são materiais que apresentam um ordenamento translacional em camadas e como consequência, sua viscosidade é maior que a das fases nemáticas e colestéricas[4]. As mesofases do tipo esmético A possuem as moléculas alinhadas com seus centros de massa espaçados de forma irregular (ordem líquida) no interior da camada. O comprimento da camada é da ordem do comprimento da molécula livre[4,6]. Os esméticos do tipo C são semelhantes ao esmético A, porém com as moléculas inclinadas em relação às camadas[6]. As mesofases do tipo esmético B não possuem grande fluidez como os esméticos A e C, porque os centros moleculares, em cada camada, estão organizados em volumes de correlação com ordem hexagonal[6].

## 1.2 Cristais líquidos liotrópicos

Cristais líquidos liotrópicos são misturas de moléculas anfífilas em solvente (geralmente água) em condições apropriadas de concentração e temperatura[6]. As moléculas anfífilas são caracterizadas por possuírem uma parte hidrofílica solúvel em água e outra parte hidrofóbica não solúvel em água. Os compostos anfífilos são também conhecidos como surfactantes. Nos cristais líquidos liotrópicos, as transições de fases ocorrem com: mudança da temperatura, [6,5] da concentração relativa dos constituintes da mistura e da pressão[7]. Os constituintes básicos desses materiais são agregados moleculares que se formam a partir de uma dada concentração crítica de moléculas anfífilas e, a esses agregados dá-se o nome de micelas. As micelas podem assumir várias formas e dimensões dependendo da concentração da mistura e a temperatura. Um exemplo desses sistemas é o decil sulfato de sódio, em água ou mistura de Laurato de Potássio, Decanol, e água.

Em relação à ordem, os cristais líquidos liotrópicos são classificados em: nemáticos, colestéricos, lamelares, hexagonais e cúbicos.[4] As fases lamelares apresentam as moléculas anfífilas 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 elevada em relação às fases nemáticas e colestéricas. Quando as camadas são fechadas estas formam unidades cilíndricas e pode-se ter, então a chamada fase hexagonal.

Em relação às aplicações tecnológicas, os cristais líquidos liotrópicos não possuem muitas aplicações, como os termotrópicos[8]. As aplicações dos liotrópicos consistem em quatro importantes áreas: detergentes, emulsificantes, óleos e, recentemente, tecnologia médica [9]. Essa proposta visa a utilização de cristais líquidos liotrópicos em sensores vibracionais ou qualquer outro dispositivo similar.

### 1.3 Fase nemática

Um cristal líquido nemático é um fluido onde seus constituintes básicos (moléculas ou micelas) possuem uma ordem orientacional de longo alcance, isto é as moléculas ou micelas se alinham paralelamente umas as outras [4]. A orientação das moléculas (ou micelas) pode ser descrita de forma generalizada, por um tensor simétrico de segunda ordem expresso por:

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

onde  $\alpha$  e  $\beta$  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 micelas) e  $i_{\alpha}, i_{\beta}$  são as projeções dos valores unitários  $\hat{i}$  e  $\hat{j}$  nas direções  $\alpha$  e  $\beta$ . 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 porta amostras no qual está contida a amostra. Além da ordem de longo alcance, a fase nemática é caracterizada pela

correlação posicional entre os centros de massa das moléculas (ou das micelas) análogo àquela de um líquido convencional[6].

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)  $\rightarrow$  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 reversíveis e, no caso específico da transição  $N \rightarrow I$  em cristais líquidos liotrópicos, observa-se a existência de histerese na temperatura de transição[10].

Por razões de simetria observa-se três tipos de nemático: dois uniaxiais e um biaxial[11].

Galerne e Figueiredo Neto[12] sugerem para os nemáticos liotrópicos, um modelo de micelas únicas com forma aproximada de um paralelepípedo. Nesse modelo, as fases nemáticas uniaxiais discóticas ( $N_d$ ) 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[13].

## 1.4 Fase Isotrópica

A fase isotrópica de um cristal líquido (CL) não apresenta ordem orientacional de longo alcance. Portanto, então esta é uma fase cuja birrefringência é nula. Embora a fase isotrópica apresenta  $\delta n = 0$  é possível induzir uma birrefringência não nula utilizando gradientes de velocidades no interior dessa fase. Tal fato foi verificado experimentalmente em cristais líquidos termotrópicos[14] como também para os liotrópicos [15].

A ordem existente num cristal líquido pode ser expressa pelo parâmetro de ordem escalar,  $S$  (microscópico) ou pelos invariantes do tensor parâmetro de ordem,  $\vec{Q}$  (macroscópico). A partir do comportamento desse tensor, em função da temperatura, é possível estudar as transições de fases que ocorrem em cristais líquidos. 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 continuamente [5].



As transições de fase  $I \rightarrow N$  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 Lamelar[16].

Segundo Maier e Saupe, a fase isotrópica em termotrópicos é esperada somente em altas temperaturas, pois com o aumento da entropia a fase ordenada (nemática) tende para um estado de desordem aumentando assim a simetria e originando tais fases (fases isotrópicas). Em relação aos cristais líquidos liotrópicos, a fase isotrópica na região de baixas temperaturas de um diagrama de fases de uma mistura liotrópica ( $KL / DeOH / H_2O$ ) não é explicada através de modelos estatísticos usuais. A existência da fase isotrópica em baixas temperaturas numa mistura liotrópica se deve à anisotropia da forma (ou anisotropia) da micela. Segundo o modelo proposto por de Oliveira e Figueiredo Neto [17], a forma desses objetos microscópicos varia linearmente com a temperatura aproximando-se da forma esférica originando a ordem isotrópica.

## 1.5 Motivação e objetivos

No final do século passado, iniciaram-se alguns estudos experimentais para tratar da indução de birrefringência por fluxo na fase isotrópica de cristais líquidos[14]. No que diz respeito aos liotrópicos, esse efeito foi estudado experimentalmente[16] e tratado teoricamente[18] como um efeito de difusão de ordem no interior da fase isotrópica. Recentemente, verificou-se a existência de ressonância na fase isotrópica de sistemas anisotrópicos. A partir de então, surgiram fortes perspectivas de aplicações tecnológicas para os cristais líquidos liotrópicos como sensores de vibrações mecânicas.

No sentido de ampliar a compreensão da ressonância e da birrefringência induzida na fase isotrópica e, buscar um melhor controle dos parâmetros relevantes para o aprimoramento do sensor vibracional (em desenvolvimento) e, buscar novas aplicações tecnológicas para os sistemas liotrópicos, pretende-se, nesse trabalho, caracterizar a birrefringência induzida por ressonância.

No Capítulo 1, é apresentada uma breve descrição dos cristais líquidos e motivação deste trabalho.

No Capítulo 2, é feita uma abordagem teórica de alguns conceitos os quais auxiliam na interpretação dos resultados experimentais.

No Capítulo 3, são apresentadas as técnicas experimentais e as amostras utilizadas para a realização deste trabalho.

No Capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos com as medidas de transmitância de luz e as respectivas discussões.

No Capítulo 5, é descrito o comportamento do tempo de decaimento.

No Capítulo 6, são apresentados os resultados de birrefringência induzida.

No Capítulo 7, estão as conclusões e as perspectivas.

- [1] F. Reinitzer, Mh. Chem., **9**, **421** (1888)
- [2] O. Lehmann, Z. Phys. Chem., **4**, **462** (1889)
- [3] G. Friedel, Annls, Phys **18**, **273** (1922)
- [4] E. B. Priestley, “*Introduction to Liquid Crystals*”, Plenum Press, New York, (1979)
- [5] P. G. de Gennes, “*The Physics of Liquid Crystals*”, 2<sup>nd</sup> ed., Clarendon, Oxford, (1993)]
- [6] S. Chandrasekhar, “*Liquid Crystals*”, Cambridge University Press, Cambridge (1980)
- [7] W. N. Knisely and P. H. Keyes, Phys. Rev. A **34**, **717** (1986)
- [8] Collings, Peter J., *Liquid Crystals- Nature's Delicate of Matter*, Adam Hilger (1990)
- [9] PI9805500 - Patente registrada junto ao INPI em 20/11/1998 - Título: “Sensor de vibrações mecânicas utilizando cristal líquido” - Universidade Estadual de Maringá UEM
- [10] Gray, G. M., *Molecular Structure and the properties of Liquid Crystals*, Academic Press, London (1962)
- [11] Yu, L. J. And Saupe, Phys. Rev. Lett., **45**, **1000** (1980)
- [12] Figueiredo Neto, A. M., Y. Galerne, A. M. Levelut and L. Liebert, J. Physique Lett. **46**, L – **499** (1985)
- [13] Figueiredo Neto A. M, Tese de livre Docência – IFUSP – São Paulo (1988)
- [15] Fernandes, P. R.G., and A. M. Figueiredo Neto., Phys. Rev. E., **51**, **567** (1995)
- [14] Martnoty, P., Candou, S. and J. Debeouvais, Phys. Rev. Ltters, **27**, **1123** (1971)
- [16] Figueiredo Neto, A.M. Galerne, Y., Levelut, A.M. in “*Physics of Complex and Supermolecular Fluids*”, ed. S. Sofron and N. Clark, **347** (1987)
- [17] de Oliveira, M. J. and Figueiredo Neto,A. M., Phys. Rev. A, **34**, **3481** (1986)]
- [18] Fernandes, P. R.G., and A. M. Figueiredo Neto., Phys. Rev. E., **56**, **6185** (1997)

# Capítulo 2

## Fundamentação teórica

### 2.1 Definição do parâmetro de ordem

A identificação de um parâmetro de ordem apropriado para cristais líquidos nemáticos pode ser feita considerando-se a estrutura e a simetria da fase[1].

A simetria da fase nemática é menor que a da fase isotrópica. Para que se possa representar a ordem de forma quantitativa, define-se um parâmetro de ordem que seja não nulo, na fase nemática e nulo na fase isotrópica.

Um parâmetro de ordem microscópico apropriado para determinar o grau de ordem orientacional da fase nemática é expresso por: [2,3]

$$S = \frac{1}{2} \langle (3 \cos^2 \theta - 1) \rangle, \quad (2)$$

onde  $S$  é definido como uma medida do alinhamento médio da fase e  $\theta$  é o ângulo que o eixo de simetria da molécula ou (micela) da mesofase nemática faz com o diretor  $\vec{n}$ . Portanto, para fases nemáticas perfeitamente ordenadas,  $S = 1$  e, para fases isotrópicas,  $S = 0$ .



Assim  $S$  está definido, de um ponto de vista microscópico, considerando uma média estatística do comportamento molecular individual.

Do ponto de vista macroscópico, o parâmetro de ordem pode ser diretamente relacionado a quantidades físicas determinadas experimentalmente, como a susceptibilidade magnética  $\chi$  ou a constante dielétrica  $\varepsilon$ . Considerando, como função resposta, a anisotropia de susceptibilidade magnética  $\chi_a$ , temos, para o líquido isotrópico,  $\chi_{\alpha\beta} = \chi\delta_{\alpha\beta}$ , com  $\alpha, \beta = x, y, z$  e  $\delta_{\alpha\beta}$  é o delta de Kroenecker. Logo, para o líquido isotrópico, a medida da susceptibilidade magnética dá como resultado valores iguais para os três componentes.

Para a fase nemática uniaxial e considerando o eixo  $z$  paralelo ao eixo de simetria da fase, tem-se:

$$\chi_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\parallel} \end{vmatrix} \quad (3)$$

onde  $\chi_{\perp}$ , representa a susceptibilidade perpendicular ao eixo óptico e  $\chi_{\parallel}$  a susceptibilidade paralela. Assim,  $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$  é a anisotropia de susceptibilidade diamagnética para fases nemáticas uniaxiais.

Quando um campo magnético é aplicado à amostra de cristal líquido, a resposta ao campo vai depender da magnitude e sinal de  $\chi_a$ . Para valores de  $\chi_a$  positivos as moléculas orientam-se paralelas ao eixo  $z$  e para valores negativos o alinhamento das moléculas é perpendicular ao eixo  $z$  (plano  $x - y$ ).

Do ponto de vista macroscópico, um parâmetro de ordem tensorial  $Q_{\alpha\beta}$ , pode ser definido em termos da função resposta susceptibilidade diamagnética, extraindo-se a parte anisotrópica de  $\chi_{\alpha\beta}$ [2,3]:

$$Q_{\alpha\beta} = G \left( \chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \sum \chi_{\gamma\gamma} \right) \quad (4)$$

O tensor  $Q_{\alpha\beta}$  é um tensor real, simétrico e de traço nulo em se tratando de Cristais Líquidos Termotrópicos. A constante de normalização  $G$  é definida convenientemente para se obter  $Q_{zz} = 1$ , em um sistema completamente ordenado.

Assim, com os eixos  $\alpha$  e  $\beta$  escolhidos convenientemente para diagonalizar o tensor, o parâmetro de ordem pode ser escrito, na sua forma mais geral, incluindo as possíveis simetrias da fase nemática, como[3]:

$$Q_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} Q_1 & 0 & 0 \\ 0 & Q_2 & 0 \\ 0 & 0 & -(Q_1 + Q_2) \end{pmatrix} \quad (5)$$

## 2.2 Teoria de Landau - de Gennes

Para um sistema físico em que ocorram transições de fase é usual caracterizá-lo por um ou mais parâmetros de ordem de longo alcance, sendo que esses parâmetros nos dão a informação do grau de organização das moléculas [3].

O estado do sistema pode ser descrito, para uma dada temperatura fixa, por um valor de equilíbrio do parâmetro de ordem e flutuações em torno desse valor. Isso pode ser conseguido, se for conhecida a forma da energia livre, em função do parâmetro de ordem  $\vec{Q}$  e da temperatura (considerando a temperatura o único parâmetro relevante na transição).

Assim, o valor de equilíbrio do parâmetro de ordem  $\vec{Q}$  é aquele que minimiza a energia livre,  $F(Q, T)$ .

A teoria de Landau foi proposta em 1937, para o estudo de transições de fase de segunda ordem. de Gennes estendeu a teoria para o estudo de transições de fase em cristais líquidos do tipo nemático-isotrópico[3].

Segundo Landau, para uma transição de fase de segunda ordem, próximo à temperatura de transição,  $T_c$ , a energia livre pode ser desenvolvida em uma série de potências do parâmetro de ordem, e de suas derivadas espaciais. Os coeficientes desse desenvolvimento são dependentes dos parâmetros pertinentes à transição de fase; no caso a temperatura.

A densidade de energia livre  $F(Q, T)$  pode ser escrita como:

$$F(Q, T) = f_0(T) + \lambda(T)Q + \frac{1}{2}A(T)Q^2 + \frac{1}{3}B(T)Q^3 + \frac{1}{4}C(T)Q^4 + \dots \quad (6)$$

onde  $Q$  é o parâmetro de ordem,  $T$  a temperatura,  $\lambda$ ,  $A$ ,  $B$  e  $C$  são os coeficientes do desenvolvimento que podem ser obtidos a partir de considerações gerais e  $f_0(T)$  é uma constante. Apenas o caso especialmente uniforme é considerado nesse desenvolvimento, ou seja, não foram levados em consideração os termos relativos às derivadas especiais de  $Q$ .

Para transições de segunda ordem, sempre é possível definir um parâmetro de ordem tal que  $Q = 0$  para  $T \geq T_c$ , ou seja, o estado desordenado corresponde ao mínimo de energia e para  $T < T_c$ , o estado de equilíbrio corresponde a  $Q \neq 0$ . A função  $F(Q, T)$  deve ser simétrica em torno de  $Q = 0$ , em uma transição de primeira ordem. Com base nessas considerações, os coeficientes de ordem ímpar na expressão (6) serão nulos,  $\lambda(T) = B(T) = 0$ .

Landau considerou que perto de  $T_c$  o coeficiente  $C(T)$  varia muito lentamente em função da temperatura comparada com  $A(T)$  e portanto deve ser considerado uma constante positiva.

Para fases a altas temperaturas ( $T > T_c$ ),  $A(T)$  é positivo e para fases a baixas temperaturas ( $T < T_c$ ),  $A(T)$  é negativo, o que implica em  $A$  ser nulo para  $T = T_c$ . Assim,  $A(T)$  pode ser escrito nas vizinhanças de  $T_c$ , como:

$$A(T) = a_0(T - T_c) \quad (7)$$

sendo  $a_0$  uma constante positiva.

Logo, a expressão (6) para a densidade de energia livre pode ser escrita como [3,4]:

$$F(Q, T) \cong f_0(T) + \frac{1}{2} a_0 (T - T_c) Q^2 + \frac{1}{4} C Q^4 \quad (8)$$

## 2.3 Óptica de Cristais

### 2.3.1 O tensor dielétrico de um meio anisotrópico

Os fenômenos decorrentes da interação da radiação eletromagnética com a matéria dependem tanto da radiação quanto do meio material.

Em grande parte deste texto considerar-se-á, que o meio é homogêneo, não condutor ( $\sigma = 0$ ) e magneticamente isotrópico, mas admitindo anisotropia elétrica, isto é, considera-se substâncias cuja excitação elétrica depende 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,  $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}$  e é dada por[5,6]:

$$D_k = \sum_l \epsilon_{kl} E_l \quad (9)$$

onde os sub-índices  $k$  e  $l$  representam as três coordenadas espaciais  $x, y, z$ . O tensor  $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}$  é simétrico, de segunda ordem com seis componentes independentes. Essa propriedade permite a existência de um sistema de referência fixo no meio material no qual:

$$\begin{aligned} D_x &= \epsilon_x E_x \\ D_y &= \epsilon_y E_y, \\ D_z &= \epsilon_z E_z \end{aligned} \quad (10)$$

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

$$\epsilon_x x^2 + \epsilon_y y^2 + \epsilon_z z^2 = cte \quad (11)$$

O índice de refração para meios não magnéticos é dado por  $n = \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}}$ , onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica do meio considerado e  $\epsilon_0$  a constante dielétrica no vácuo. Associadas as constantes dielétricas principais tem-se então os índices de refração principais. Esses índices estão relacionados pela equação de um elipsóide expressa, em coordenadas cartesianas, por[5]:

$$n_x^2 E_x^2 + n_y^2 E_y^2 + n_z^2 E_z^2 = \frac{8\pi W_e}{\epsilon_0} \quad (12)$$



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

Utilizando (9) nas equações de Maxwell obtém-se um conjunto de equações lineares homogêneas que serão satisfeitas por valores não nulos se e somente se o determinante associado for nulo. Isso implica que uma certa relação deve ser satisfeita pelo índice de refração, pelo vetor de propagação,  $\vec{S}$  e pelas constantes dielétricas principais[5]:

$$E_k = \frac{n^2 S_k (\vec{E} \cdot \vec{S})}{n^2 - \mu \epsilon_k} \quad (13)$$

A partir da relação (13) obtém-se

$$\frac{1}{n^2} = \frac{S_x^2}{n^2 - \mu \epsilon_x} + \frac{S_y^2}{n^2 - \mu \epsilon_y} + \frac{S_z^2}{n^2 - \mu \epsilon_z} \quad (14)$$

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 equação de

Fresnel[5]:

$$\frac{S_x^2}{v_p^2 - v_x^2} + \frac{S_y^2}{v_p^2 - v_y^2} + \frac{S_z^2}{v_p^2 - v_z^2} = 0 \quad (15)$$

Na equação (15) só os valores positivos em  $v_p$  são considerados; o sinal negativo representa o sentido oposto de propagação ( $-\vec{S}$ ). 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 (9) e (10). Sendo as relações entre  $\vec{D}$  e  $\vec{E}$  reais, os campos devem ser linearmente polarizados, o que equivale dizer que, em meios anisotrópicos, é permitido apenas duas polarizações lineares com duas diferentes velocidades de propagação, para uma onda monocromática se propagando nesse meio. Esse fenômeno é conhecido como dupla refração.

Uma vez que a densidade de energia associada à onda eletromagnética ( $W_e$ ) é calculada a partir do produto escalar entre os campos  $\vec{E}$  e  $\vec{D}$ , e usando (10) pode-se obter uma relação entre os componentes de  $\vec{D}$  e as constantes dielétricas principais[5]:

$$\frac{D_x^2}{\epsilon_x} + \frac{D_y^2}{\epsilon_y} + \frac{D_z^2}{\epsilon_z} = 8\pi W_e \quad (16)$$

Para um dado valor da densidade de energia, a equação (16) pode se reescrita como[5]:

$$\frac{x^2}{\epsilon_x} + \frac{y^2}{\epsilon_y} + \frac{z^2}{\epsilon_z} = 1 \quad (17)$$

onde  $\frac{D_x}{\sqrt{8\pi W_e}} = x$  e relações idênticas para  $y$  e  $z$ .

Essa equação define o elipsóide de ondas normais. Os semi-eixos desses elipsóides coincidem com as direções dos eixos dielétricos principais.

### 2.3.2 Propagação da luz em cristais uniaxiais

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 Fresnell (15) num cristal opticamente uniaxial com eixo óptico na direção  $Z(V_x = V_z)$  a equação (15), se reduz a[5]:

$$(v_p^2 - v_0^2)[(v_p^2 - v_e^2)\sin^2 \theta] + [(v_p^2 - v_0^2)\cos^2 \theta] = 0 \quad (18)$$

Onde  $v_0$  é a velocidade da onda ordinária e  $v_e$  a velocidade de propagação na direção  $z$ . As duas raízes da equação (16) são dadas por[4]:

$$\begin{aligned} v_p'^2 &= v_0^2 \\ v_p''^2 &= v_0^2 \cos^2 \theta + v_e^2 \sin^2 \theta \end{aligned} \quad (19)$$

As equações (19) 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 secção principal (plano incluindo o eixo óptico) com uma velocidade que depende do ângulo  $\theta$  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 da 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 e quando ( $v_o < v_e$ ) o cristal é dito uniaxial 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  $n_o$ .

### 2.3.3 Dupla refração

Quando uma onda plana não polarizada, proveniente do vácuo incide em uma superfície de um material anisotrópico podem existir, em geral, duas ondas refratadas com polarizações ortogonais entre si. Em cristais uniaxiais para quais a direção de  $\vec{S}$ , da onda incidente não coincide com o eixo óptico ( $\theta \neq 0^\circ$  e  $\theta \neq 90^\circ$ ), duas ondas linearmente polarizada se propagam no seu interior[5]: uma delas com polarização no plano perpendicular ao eixo óptico ( $z$ ) e à direção de propagação  $\vec{S}$ , dita ordinária; e a outra polarizada no plano que contém o eixo óptico e  $\vec{S}$ , dita extraordinária. No caso dos cristais biaxiais não ocorrerá a dupla refração se a direção de  $\vec{S}$  coincidir com um dos dois eixos ópticos.

### 2.3.4 Interferência com placa de cristais

Considere uma onda plana monocromática, linearmente polarizada que incide sobre uma lâmina de um cristal anisotrópico, de espessura  $d$ , com vetor  $\vec{S}$  perpendicular à

superfície desse cristal (Figura 2.2). No interior do meio anisotrópico o raio luminoso se subdivide em dois raios com diferentes velocidades de propagação: os vetores  $\vec{D}$  de cada onda são perpendiculares entre si e perpendiculares à direção normal à superfície do cristal. Depois de atravessar o cristal esses dois raios possuem uma defasagem de  $\delta$  [5].

Colocando-se um analisador linear no trajeto do feixe emergente do cristal podemos isolar as componentes de cada um dos raios em uma determinada direção e fazê-los interferir. Na (Figura 2.2) estão representadas as direções do polarizador, analisador e as direções dos vetores  $\vec{D}$  das ondas no interior do cristal,  $\varphi$  é o ângulo entre a direção de polarização e um dos vetores  $\vec{D}$ . A intensidade obtida por meio da interferência dessas duas ondas monocromáticas será[5,6]:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \delta, \quad (20)$$

onde os índices 1 e 2 se referem a cada uma das ondas.

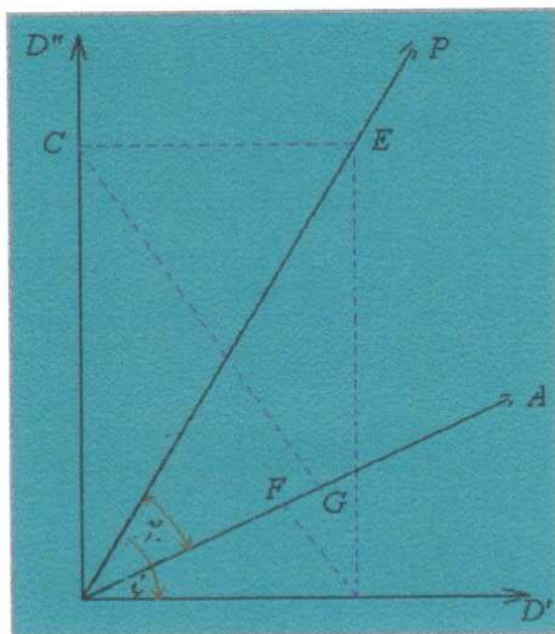


Figura 2.2 Construção da vibração das componentes transmitida por um polarizador e um analisador.



Em termos dos ângulos relevantes para o problema e da amplitude do campo elétrico de cada onda ( $\vec{E}$ ), a equação (20) pode ser reescrita como:

$$I = E^2 \left\{ \cos^2 x - \sin 2\varphi \sin 2(\varphi - x) \sin^2 \frac{\delta}{2} \right\}, \quad (21)$$

Uma das situações experimentais mais comum no estudo das propriedades ópticas os cristais é aquela na qual  $x = \frac{\pi}{2}$  ou seja, a direção de polarização perpendicular à do analisador. Nesse caso obtém-se[5]:

$$I = \vec{E} \sin^2 2\varphi \sin^2 \frac{\delta}{2}, \quad (22)$$

As curvas nas quais  $\varphi$  é constante são chamadas de isógiras e aquelas nas quais  $\delta$  é constante são denominadas isócronas.

### 2.3.5 Interferência com cristais uniaxiais

As relações (19) definem as velocidades  $v_p'^2$  e  $v_p''^2$  em cristais uniaxiais de modo que[5]:

$$v_p'^2 - v_p''^2 = (v_o^2 - v_e^2) \sin^2 \theta, \quad (23)$$

e em termos dos índices de refração pode ser reescrita como:

$$\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} = \left( \frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n_e^2} \right) \sin^2 \theta, \quad (24)$$

Nesse ponto, levando-se em conta que a birrefringência é pequena, comparada com os valores absolutos dos índices de refração, numa aproximação em primeira ordem vem[5]:

$$\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n''^2} = \frac{2(n'' - n')}{3^3}, \quad (25)$$

onde  $\bar{n}$  é o índice de refração médio. Utilizando-se a mesma aproximação para o lado direito da equação (24) fica:

$$n'' - n' = (n_e - n_o) \text{sen}^2 \theta, \quad (26)$$

A diferença de fase  $\delta$  obtida a partir da refração de uma onda plana monocromática (comprimento de onda  $\lambda$ ) no interior de uma lâmina de cristal uniaxial (espessura  $d$ ) é escrita como[5]:

$$\delta = \frac{2\pi d}{\lambda \cos \theta_2} (n_e - n_o) \text{sen}^2 \theta, \quad (27)$$

onde  $\theta_2$  é o ângulo de refração no interior do cristal. As superfícies de fase constante são definidas pela relação[5]:

$$\frac{d}{\cos \theta_2} \text{sen}^2 \theta = cte \quad (28)$$

As figuras de interferência observadas entre polarizadores cruzados apresentam um eixo de simetria infinito, paralelo ao eixo óptico. Dessa forma, se forem observadas franjas de interferência ao longo desse eixo, para distâncias grandes em comparação com a espessura do cristal, as isócronas serão circulares com o centro passando pelo eixo óptico.

## 2.4 Propagação da Luz em um meio anisotrópico

A propagação da luz num meio opticamente anisotrópico com orientação não uniforme, pode ser descrita dividindo o meio em  $M$  camadas finas com orientação uniforme[7]. Assim uma amostra de espessura  $d$  pode ser dividida em  $m$  camadas de espessura  $\zeta_j$ , com  $j = 1, 2, 3, \dots, m$ . Em cada camada a orientação do diretor em relação ao eixo  $x$  é dada pelo ângulo  $\theta_j$ .

Para um feixe de luz linearmente polarizado, com incidência normal, o campo elétrico incidente  $\vec{E}$  pode ser dividido em duas componentes, uma paralela  $\vec{E}_p$  e outra perpendicular  $\vec{E}_\perp$  ao diretor, que se propagam com velocidades diferentes.

Uma diferença de fase é introduzida entre dois raios (ordinário e extraordinário), propagando-se no meio.

Os cálculos da transmitância da luz incidindo normalmente na amostra de cristal líquido podem ser feitos usando as matrizes de Jones. Com isso, os componentes do campo elétrico incidente em notação matricial podem ser representadas por:

$$E = \begin{pmatrix} E_p \\ E_{\perp} \end{pmatrix} \quad (29)$$

Em cada camada  $j$ , há uma rotação do plano de polarização da luz, que pode ser expresso pela matriz:

$$R_j = \begin{pmatrix} \cos \beta_j & \text{sen } \beta_j \\ -\text{sen } \beta_j & \cos \beta_j \end{pmatrix} \quad (30)$$

Com  $\beta_j = \theta_j - \theta_{j-1}$  onde  $\theta_j$  caracteriza a direção de polarização da luz incidente em relação ao eixo  $x$ .

Assim os novos componentes do campo elétrico após a rotação da camada  $j$ , serão:

$$\begin{pmatrix} E'_p \\ E'_{\perp} \end{pmatrix} = R_j \begin{pmatrix} E_p \\ E_{\perp} \end{pmatrix} \quad (31)$$

A diferença de fase resultante da propagação da luz na camada  $j$  é dada por  $\delta_j$  e representada pela matriz  $D_j$ :

$$D_j = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{i\delta_j} \end{pmatrix} \quad (32)$$

Sendo  $\delta_j = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n \zeta_j$ , onde  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$  é a birrefringência do meio,  $\lambda$  o comprimento da onda da luz incidente e  $\zeta$  é a espessura da camada.

As componentes do campo  $E_p''$  e  $E_T''$  ao deixarem a camada  $j$  serão dados por:

$$\begin{pmatrix} E_p'' \\ E_T'' \end{pmatrix} = D_j \begin{pmatrix} E_p' \\ E_T' \end{pmatrix} \quad (33)$$

Estas operações são repetidas até a última camada  $m$ , onde o campo elétrico resultante será projetado na direção do analisador. Somente a componente paralela ao eixo do analisador será transmitida.

Portanto a amplitude do campo elétrico transmitido deve ser:

$$E_{pa} = E_{pm} \cos \beta_{m+1} + E_{Tm} \sin \beta_{m+1} \quad (34)$$

sendo  $\beta_{m+1} = \varphi - \theta_m$ , onde  $\varphi$  é o ângulo do analisador em relação ao eixo  $x$  do sistema de referência.

A intensidade da luz transmitida pode ser escrita como:

$$I = E_{pa} E_{pa}^* \quad (35)$$

e a transmitância normalizada pode ser expressa como:

$$I = \left( \frac{I' - I_{\min}}{I_{\max} - I_{\min}} \right) \quad (36)$$

## 2.5 Birrefringência induzida por fluxos

A transição nemático-isotrópico é uma transição de primeira ordem[3]. Muitos materiais termotrópicos, na fase isotrópica, apresentam alguns efeitos em torno da temperatura de transição  $T_c$ [3]. Dentre esses efeitos, pode-se citar: a birrefringência magnética, espalhamento inelástico de luz e a birrefringência por fluxo[3].

Considerando um fluxo de velocidade numa direção  $x$  e com um gradiente em  $z$  no interior de um cristal líquido isotrópico é possível induzir uma birrefringência. A birrefringência induzida pode ser expressa por[3]:

$$n_1 - n_2 = \tau(T) \frac{\partial v}{\partial z}, \quad (37)$$



onde  $\tau(T)$  tem dimensão de tempo e é muito maior que num líquido convencional[3].

## 2.6 Vibrações mecânicas

O estudo da vibração diz respeito às oscilações de corpos sujeitos à forças periódicas de excitação. Todos os corpos dotados de massa e elasticidade são capazes de vibrar. Deste modo, a maior parte das máquinas e estruturas está sujeita a certo grau de vibração e o seu projeto requer geralmente o exame do seu comportamento oscilatório.

Os sistemas oscilatórios podem ser, de um modo geral, caracterizados como lineares ou não-lineares.

Existem duas classes gerais de vibrações: livre e forçada. A vibração livre acontece quando um sistema oscila sob a ação de forças que lhe são inerentes e na ausência de qualquer força externa. As oscilações livres são descritas pela equação diferencial[8,10]

$$m\ddot{x} + \rho\dot{x} + kx = 0, \quad (38)$$

em que  $\rho\dot{x}$  é o termo de amortecimento.

No caso de vibração livre o sistema poderá vibrar com uma ou mais das suas frequências naturais, que são peculiares ao sistema dinâmico estabelecido pela distribuição de sua massa e rigidez.

Denomina-se vibração forçada quando ela ocorre sob a excitação de forças externas. A equação para um meio viscoso é dada por[8,9]:

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = F(t), \quad (39)$$

com  $\gamma = \rho/m$ ,  $\omega_0 = k/m$  e  $\rho > 0$ . A solução da Equação (39) é dada por  $x(t) = A(\omega)\cos[\omega t + \varphi(\omega)]$ , (40)

onde  $A(\omega)$  é a amplitude em função da frequência e  $\varphi(\omega)$  é a constante de fase da solução em função da frequência.

Quando a excitação  $F(t)$  é oscilatória, o sistema pode oscilar com a mesma frequência ou excitação. Quando isso ocorre forma-se o chamado estado ressonante[8,10].

Na ressonância, a amplitude de oscilação e a constante de fase são dadas por[8,10]:

$$A^2(\omega) \approx \left( \frac{F_0}{2m\omega_0} \right)^2 \frac{1}{\left[ (\omega - \omega_0) + \frac{\gamma^2}{4} \right]}, \quad (41)$$

Para  $\gamma \rightarrow 0$ ,  $A_{m\acute{a}x} \rightarrow \infty$ , o que caracteriza um amortecimento fraco.

E a constante de fase é dada por:

$$\varphi(\omega) \approx -\text{tg}^{-1} \left[ \frac{\gamma}{2(\omega_0 - \omega)} \right] \quad (42)$$

onde,  $\omega_0$  é a frequência natural do sistema e  $\gamma$  é o coeficiente de amortecimento.

Quando  $\omega = \omega_0$  obtém-se a máxima amplitude que é expressa por:

$$A^2_{m\acute{a}x} = A(\omega_0) = \frac{F_0}{m\omega_0\gamma} \quad (43)$$

O fator  $Q$  de um oscilador forçado amortecido é expresso por[8,10]:

$$Q = \frac{1}{2} \left( \frac{\omega}{\omega_0} + \frac{\omega_0}{\omega} \right) \frac{\omega_0}{\gamma} \quad (45)$$

Na ressonância ( $\omega = \omega_0$ ), obtém-se  $Q = \omega_0 / \gamma$ .

Uma relação importante válida para  $Q \gg 1$ , é  $\Delta\omega = 1/\tau_d$ [8,10].

- [1] Priestley, E.B., Woytowicz, Peter J., Shng, Ping, RCA Laboratórios, Princeton, New Jersey, (1975)
- [2] S. Chandrasekhar, "*Liquid Crystals*", Cambridge University Press, Cambridge (1980)
- [3] P. G. de Gennes, "*The Physics of Liquid Crystals*", 2<sup>nd</sup> ed., Clarendon, Oxford, (1993)]
- [4] E. B. Priestley, "*Introduction to Liquid Crystals*", Plenum Press, New York, (1979)
- [5] Born on Wolf "*Principles of Optics*", 15<sup>th</sup> Ed., Pergamon Press (1975)
- [6] J. P. Mathieu "*Optics*", Pergamon Press (1975)
- [7] E. A. Oliveira and A. M. Figueiredo Neto, Phys. Rev. E, **49**, 629 (1994)
- [8] H. J. Pain, *The Physics of Vibrations and Waves*, John Wiley & Sons Ltd, 1968
- [9] Symon, Keith, R., *Mecânica*, 4<sup>o</sup> ed., Ed. Campos, 1982
- [10] William T. Thomson, *Theory of Vibration with Applications*, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, New jersey, USA, 1973

## Capítulo 3

# Técnicas Experimentais e Amostras

### 3.1 Microscopia Ótica de Luz Polarizada

O microscópio ótico de luz polarizada (Figura 3.1), é um dos equipamentos muito utilizados em pesquisas de cristais líquidos. Este consiste de um polarizador de luz situado abaixo da platina e um analisador localizado acima da lente objetiva. A técnica de microscopia ótica de luz polarizada (MOLP) consiste em observar um filme fino de amostra entre polarizadores cruzados. Ao iluminarmos uma amostra birrefringente observamos figuras de interferência caracterizando o que se define como textura[1,2]. As texturas são associadas aos tipos de estrutura microscópicas existentes na amostra na respectiva temperatura.

Nesse trabalho utilizou-se um microscópio Leica modelo DM LP (Figura 3.1), com uma câmara fotográfica acoplada.

O controle de temperatura das amostras era efetuado utilizando uma câmara pelo qual circulava água termostaticada (0,01 °C).

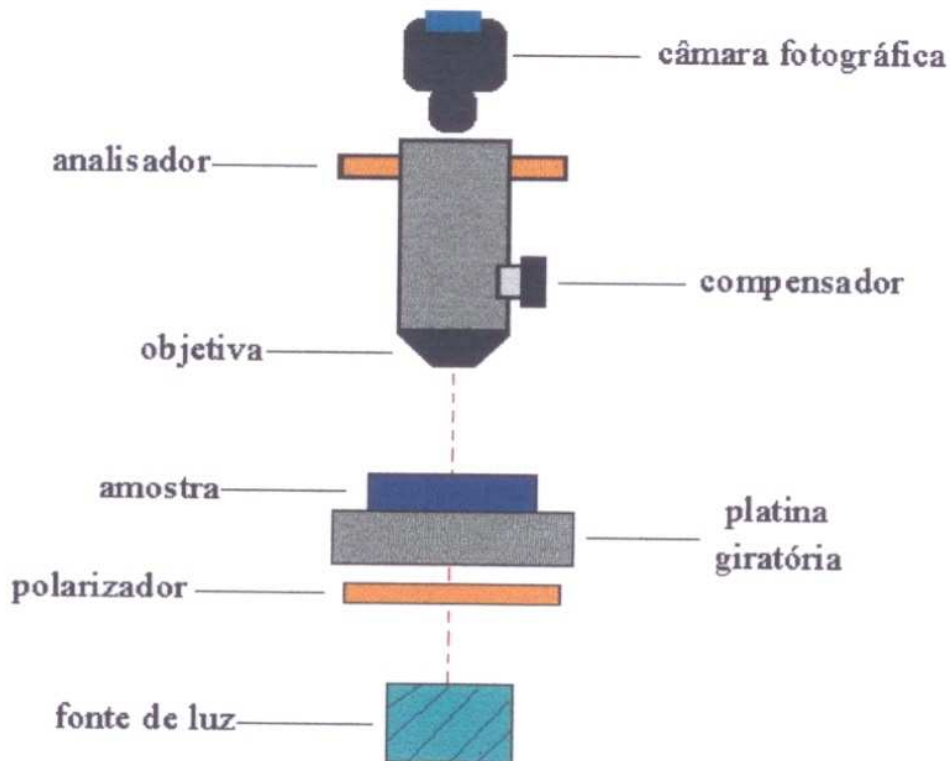


Figura 3.1 Microscópio óptico de luz polarizada

## 3.2 Texturas

O termo “*textura*” especifica a figura de uma camada fina de cristal líquido observada pelas lentes de um microscópio de luz polarizada.

As características apresentadas pelas texturas são causadas pela existência de diferentes tipos de defeitos que podem ser induzidos por agentes externos à mistura. Como exemplos desses agentes cita-se: a temperatura, campos magnéticos ou elétricos[1,3].

### 3.2.1 Textura da Fase Isotrópica

Observando um filme fino de cristal líquido na fase isotrópica entre polarizadores cruzados, vê-se como característica dessas fases uma textura acinzentada, que usualmente



é associada à extinção de luz transmitida, uma vez que as moléculas ou micelas não apresentam ordem orientacional nem posicional de longo alcance.

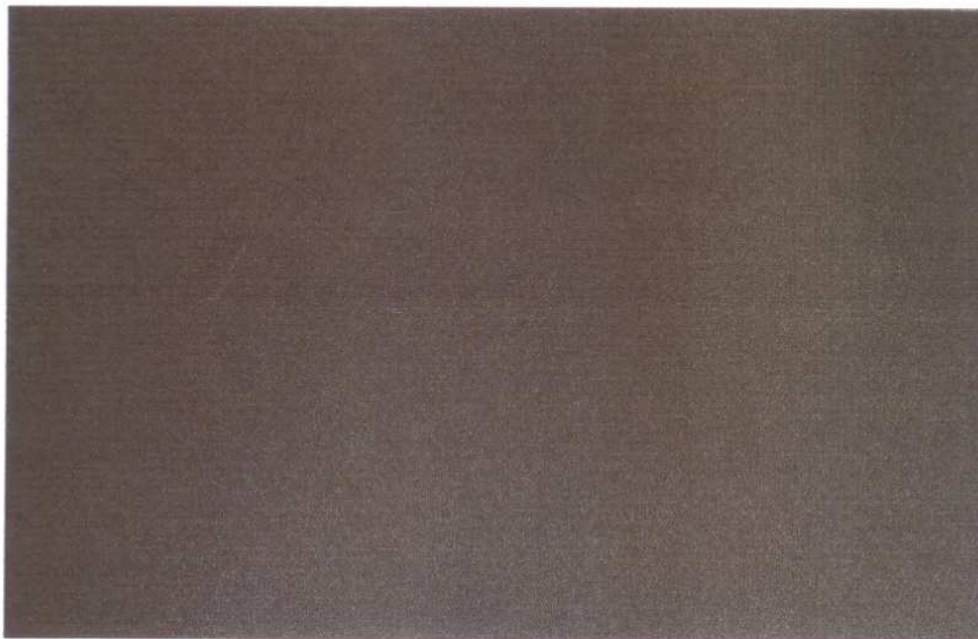


Figura 3.2 Textura da fase isotrópica da mistura KL / DeOH / H<sub>2</sub>O; T = 35 °C;

$$C = \frac{[KL]}{[DeOH]} = 2,90. \text{ Ampliação: (100 vezes)}$$

### 3.2.2 Textura das Fases L<sub>1</sub> e L<sub>2</sub>

As fases lamelares, aqui denominadas, L<sub>1</sub> e L<sub>2</sub>, são fases que apresentam um maior grau de ordenamento em relação à fase isotrópica. Em consequência deste ordenamento é possível analisá-las com técnicas ópticas, como: Microscopia Ótica de Luz Polarizada, Difração de RX e outras.

As fases lamelares são fases caracterizadas por moléculas (ou micelas) ordenadas em lamelas. Com isso, a ordem dessas fases é muito maior em relação às fases isotrópicas caracterizadas pela textura da Figura 3.2. As Figuras 3.3 e 3.4 ilustram a textura típica das fases lamelares L<sub>1</sub> e L<sub>2</sub> onde L<sub>1</sub> é a fase lamelar a baixa temperatura (~ 10 °C) e L<sub>2</sub> a fase lamelar em alta temperatura (~ 50 °C).

Nota - se a partir das texturas mostradas nas Figuras 3.3 e 3.4, que a fase  $L_1$  possui maior contraste onde os pontos claros indicam a formação de uma fase bem ordenada. A fase  $L_2$  possui uma textura similar à textura da fase  $L_1$ , porém com menor contraste.

A transição  $I \rightarrow L_2$  foi caracterizada como uma transição que apresenta muita variação na temperatura de transição,  $T_c$ , quando a concentração,  $C$ , da mistura é alterada de 0,72 %. Tal variação em  $T_c$  não foi observada na transição  $I \rightarrow L_1$ .



Figura 3.3 Textura da fase  $L_1$ ,  $T = 8.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ; KL / DeOH /  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $C = \frac{[KL]}{[DeOH]} = 2,90$ .

Ampliação: (100 vezes)



Figura 3.4 Textura da fase  $L_2$ ,  $T = 52,0 \text{ } ^\circ\text{C}$ ;  $\text{KL} / \text{DeOH} / \text{H}_2\text{O}$ ;  $C = \frac{[\text{KL}]}{[\text{DeOH}]} = 2.90$ .

Ampliação: (100 vezes)

### 3.3 Preparação das amostras

As amostras estudadas, foram preparadas com os seguintes compostos: 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 destilada e deionizada. A mistura das substâncias foi feita em tubos de ensaio, limpos e esterilizados. O processo de preparação dos tubos de ensaio, consiste numa lavagem com água destilada e detergente, em geral 5 vezes, depois enxaguando com acetona e posteriormente, água destilada. Após, os tubos de ensaio são levados à estufa a uma temperatura aproximadamente  $100^\circ\text{C}$ , em torno de 5 horas ficando assim em condições para o uso.

As massas de cada componente da mistura são medidas numa balança com precisão de  $0,01 \text{ mg}$ . Os tubos são selados com parafilme para evitar evaporações, ou contaminações.

A homogeneização da mistura é feita primeiramente de forma manual girando o tubo, evitando sempre o contato da mistura com a parte interna da tampa do tubo de ensaio.



Após esse processo manual, o tubo é agitado, num agitador mecânico e, posteriormente, colocado em uma centrífuga. Esse processo é repetido várias vezes de 2 a 4 dias com intervalos de aproximadamente 6 horas até que a mistura fique completamente homogênea e apresentando o efeito esperado: a birrefringência induzida na fase isotrópica.

Para uma rápida verificação da existência ou não deste efeito, o cristal líquido é colocado entre dois polarizadores cruzados. O efeito é confirmado quando submetemos a amostra a um choque mecânico e verificamos a existência de transmissão de luz.

As temperaturas de transição de fase são determinadas com o uso da MOLP descrita na seção 3.1.

### 3.4 Amostras analisadas

As amostras estudadas foram confeccionadas de acordo com o método descrito na seção 3.3. A Tabela 1 mostra as concentrações relativas das misturas, com suas respectivas temperaturas de transição. As amostras da Tabela 1 apresentam o efeito da birrefringência induzida na região isotrópica quando submetidas a vibrações.

A	KL (%) em peso	DeOH (%) em peso	H <sub>2</sub> O (%) em peso	Razão Molar $\frac{[KL]}{[DeOH]}$	Transições de fase
1	26,99	6,78	66,23	2,62	$L_1 \rightarrow 10,5\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow I \rightarrow 54,0\text{ }^{\circ}\text{C} L_2$
2	26,89	6,39	66,72	2,79	$L_1 \rightarrow 9,5\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow I \rightarrow 50,0\text{ }^{\circ}\text{C} L_2$
3	27,39	6,27	66,34	2,90	$L_1 \rightarrow 10,5\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow I \rightarrow 52,0\text{ }^{\circ}\text{C} L_2$

Tabela 1 Concentrações relativas e temperaturas de transição de fase das misturas utilizadas.

### 3.5 Determinação das temperaturas de transição de fases

As temperaturas de transição foram determinadas por: microscopia óptica de luz polarizada, densitometria e transmitância de luz.

As temperaturas de transição de fase foram determinadas colocando a amostra de cristal líquido em capilares de seção transversal retangular de 200 $\mu$ m ou 400 $\mu$ m de espessura com  $\sim 0,015$  m de comprimento. O capilar é colocado no interior de uma câmara de aquecimento e/ou resfriamento o qual fica disposta sobre a platina do microscópio. O controle de temperatura (de  $\sim 4$  °C a  $\sim 65$  °C) foi feito por meio de um banho térmico o qual faz circular água termostalizada (0,01° C). Na tabela 1, as fases representadas por *I* correspondem às fases isotrópicas e as representadas por *L*<sub>1</sub> e *L*<sub>2</sub> correspondem às fases lamelares em baixa ( $\sim 10$  °C) e alta ( $\sim 50$  °C) temperaturas, respectivamente.

### 3.6 Medidas de densidade

Existem trabalhos na literatura sobre densidade em compostos termotrópicos e liotrópicos[4,5,6]. Porém, não há estudos experimentais de densidade em misturas liotrópicas ( KL/DeOH/água), associados às transições de fases, Isotrópico-Lamelar, a baixa e alta temperaturas, respectivamente.

Com o objetivo de melhor caracterizar as amostras propostas neste trabalho, serão apresentados os resultados das medidas de densidade na transição de fase *I*  $\rightarrow$  *L*<sub>1</sub> e na fase isotrópica, ficando as medidas a alta temperaturas para estudos posteriores. As concentrações das misturas liotrópicas utilizadas, em % molar foram: 2,62, 2,79 e 2,90.

Do ponto de vista termodinâmico, uma transição de fase de primeira ordem é associada a uma descontinuidade nos valores de volume, e assim de densidade, enquanto uma transição de fase contínua está relacionada a uma troca suave nos valores da densidade  $\rho$ [7,8].

#### 3.6.1 Densímetro e método de medidas

Para as coletas de dados, utilizou-se um conjunto Anton Paar DMA – 602HT e DMA-60 para as medidas de densidades (Figura 3.5). O funcionamento do densímetro conforme especificações do manual do fabricante, (DMA-602 HT) consiste de um porta amostra, tubo de vidro em forma de U com uma extremidade livre (parte curva), que vibra quando o ímã fixo na extremidade livre do porta amostra é excitado pela passagem de corrente elétrica em uma bobina. Um sensor registra o período de oscilação do porta

amostras na unidade auxiliar (DMA-60). O DMA-602HT pode ser utilizado no intervalo de temperatura entre  $-10^{\circ}\text{C}$  e  $150^{\circ}\text{C}$ ; sua precisão é de  $\sim 5 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^3$  e necessita de um volume mínimo de aproximadamente 1 ml de amostra. O procedimento e a preparação do porta amostras são de fácil execução. A temperatura é controlada por um banho termostático modelo Haake K-20/DC -5 com precisão de  $\sim 0,01^{\circ}\text{C}$  acoplado a um computador.

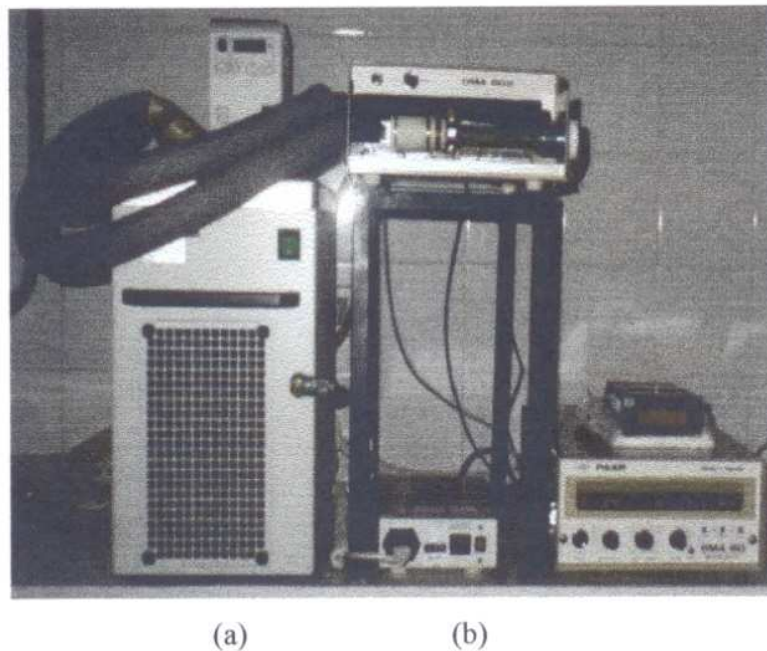


Figura 3.5 (a) Banho termostático acoplado ao densímetro (b) Densímetro

O princípio de funcionamento do densímetro baseia-se na troca da frequência natural de um oscilador oco, quando preenchido com diferentes líquidos ou gases. A forma com que se obtém a densidade final pode ser mais bem compreendida considerando um sistema equivalente representado por um corpo oco de massa  $m$ , suspenso por uma mola com constante elástica  $c$ , com volume  $V$ , preenchido com uma amostra de densidade  $\rho$ . A frequência natural  $f$  do sistema é dada por[5].

$$f = \left( \frac{1}{2\pi} \right) \left[ \frac{D}{m + \rho V} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$



onde pode – se deduzir que o quadrado do período de oscilação  $\Gamma$  é:

$$\Gamma^2 = \left( \frac{4\pi^2 m}{D} \right) + \left( \frac{4\pi^2 \rho V}{D} \right) \quad (2)$$

fazendo:

$$K = \left( \frac{4\pi^2 V}{D} \right) \text{ e } B = \left( \frac{4\pi^2 m}{D} \right) \quad (3)$$

tem-se:

$$\Gamma^2 = K_p + B \quad (4)$$

Comparando a densidade para duas amostras medidas nas mesmas condições (onde B é uma constante), tem-se que:

$$\rho_1 - \rho_2 = K^{-1} [(\Gamma_1)^2 - (\Gamma_2)^2] \quad (5)$$

Para a determinação de  $K$  faz-se uma calibração, utilizando água e ar como fluidos de referência, então[5]:

$$K^{-1} = \frac{(\rho_{AG} - \rho_{AR})}{[(\Gamma_{AC})^2 - (\Gamma_{AR})^2]} \quad (6)$$

onde:

$\Gamma_{AG}$  → período de oscilação medido da água (s) ;

$\Gamma_{AR}$  → período de oscilação medido do ar (s);

$\rho_{AR}$  →densidade tabelada água[9]à temperatura T ( g / cm<sup>3</sup> );

$\rho_{AG}$  →densidade calculada do ar à temperatura T. - ( g / cm<sup>3</sup> );

A densidade do ar foi calculada conforme o manual do densímetro pela equação[2]:

$$\rho_{AR} = \left[ \frac{(0,0012930)}{(1 + 0,00367T)} \right] \left( \frac{p}{760} \right) \quad (7)$$

sendo,  $p$  a pressão local.

Realiza-se a calibração do sistema ( $K \times T$ ) através de medidas dos períodos de oscilação da água ( $\Gamma_{AG}$ ) e do ( $\Gamma_{AR}$ ), utilizando água desgaseificada em temperaturas elevadas ( $T > 50 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) para não surgir bolhas de ar. A densidade do ar ( $\rho_{AR}$ ) é calculada para cada temperatura  $T$ , considerando a pressão local ( $p = 760 \text{ mmHg}$ ) através da equação (7).

As densidades ( $\rho_{AM}$ ), das amostras estudadas foram determinadas a partir de equação[5]:

$$\rho_{AM} = K^{-1} \left[ (\Gamma_{AM})^2 - (\Gamma_{AG})^2 \right] + \rho_{AG} \quad (8)$$

onde  $\Gamma_{AM}$  é o período de oscilação da amostra.

### 3.6.2 Coeficiente de expansão Térmica ( $\alpha$ )

O coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ) é definido como[7]:

$$\alpha \sim \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Bigg|_p = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Bigg|_{p,N} \quad (9)$$

Porém, pode-se reescrever  $\alpha$  utilizando-se a função  $\alpha(T)$ . A expressão para  $\alpha$  fica:

$$\alpha = - \frac{\partial \ln \rho}{\partial T} \Bigg|_p \quad (10)$$

### 3.6.3 Aquisição dos dados

O tubo de vidro em forma de  $U$  do DMA-602HT é totalmente preenchido com a amostra, sendo rigorosamente observado a não ocorrência de bolhas no interior do tubo.



Liga-se o banho térmico, estabiliza-se a temperatura e, a partir daí, inicia-se o processo de coleta de dados automatizado.

Também foram feitas medidas na fase isotrópica, a alta temperatura, a fim de conhecer o comportamento do valor de  $\rho$  em função da temperatura no interior da fase isotrópica e observar o comportamento da densidade a altas temperaturas.

Medidas de densidade na transição de fase  $I \rightarrow L_2$ , serão feitas em trabalhos futuros.

Investigou-se o comportamento da densidade em função da temperatura para  $C = 2,62$ ,  $C = 2,79$  e  $C = 2,90$ . As medidas que mais apresentaram alterações significativas no comportamento de  $\rho(T)$  foram nas proximidades das transições  $I \rightarrow L_1$ .

Nas Figuras 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9, são mostrados o comportamento da densidade  $\rho$  em função da temperatura para as três concentrações, antes e após a transição de fase  $I \rightarrow L_1$ . As anomalias verificadas em  $\rho(T)$  ocorrem em  $T_c$ . E, nota-se mudança em  $T_c$  em função da concentração,  $C$ , da mistura.

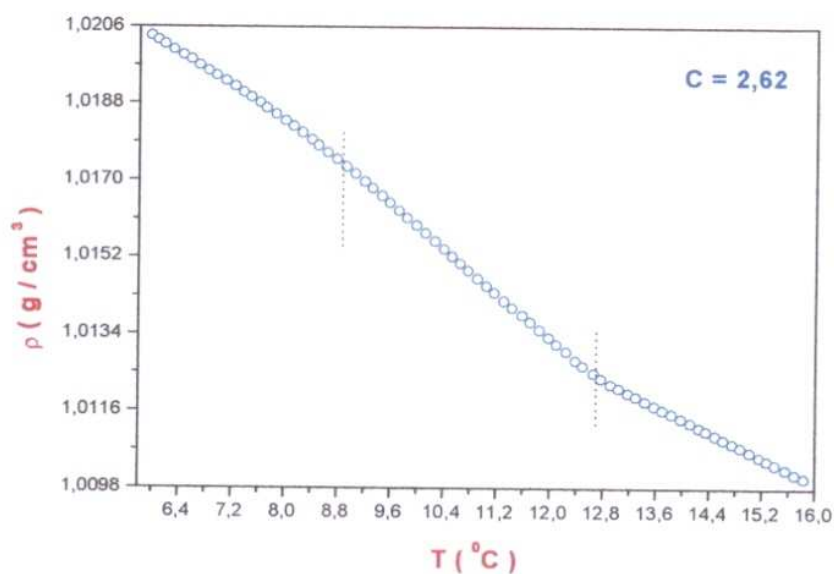


Figura 3.6: Densidade da mistura KL / DeOH / H<sub>2</sub>O em função da temperatura para  $C = \frac{[KL]}{[DeOH]} = 2,62$ . A linha pontilhada no gráfico corresponde a faixa de transição de primeira ordem.

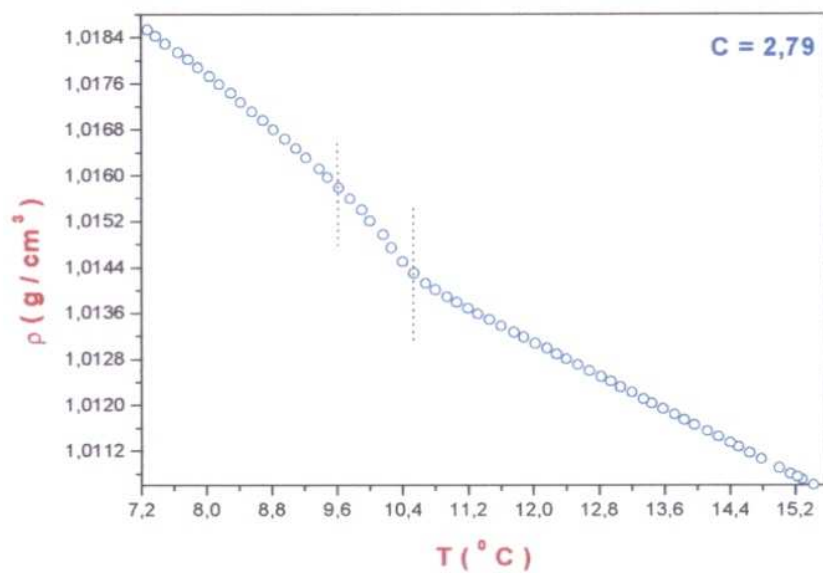


Figura 3.7: Densidade da mistura KL / DeOH / H<sub>2</sub>O em função da temperatura para

$C = \frac{[KL]}{[DeOH]} = 2,79$ . A linha pontilhada no gráfico corresponde à faixa da transição de fase.

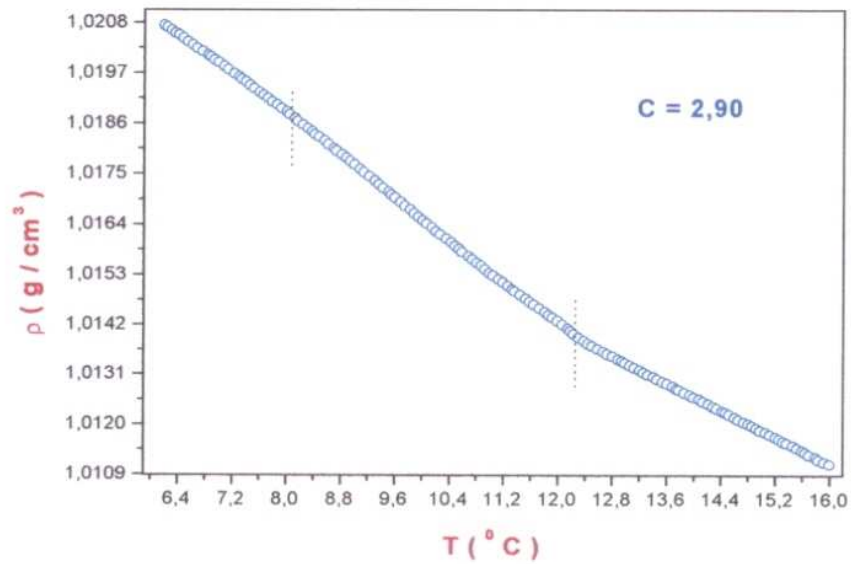


Figura 3.8: Densidade da mistura KL / DeOH / H<sub>2</sub>O em função da temperatura para  $C = \frac{[KL]}{[DeOH]} = 2,90$ . A linha pontilhada no gráfico corresponde à faixa da transição de fase.

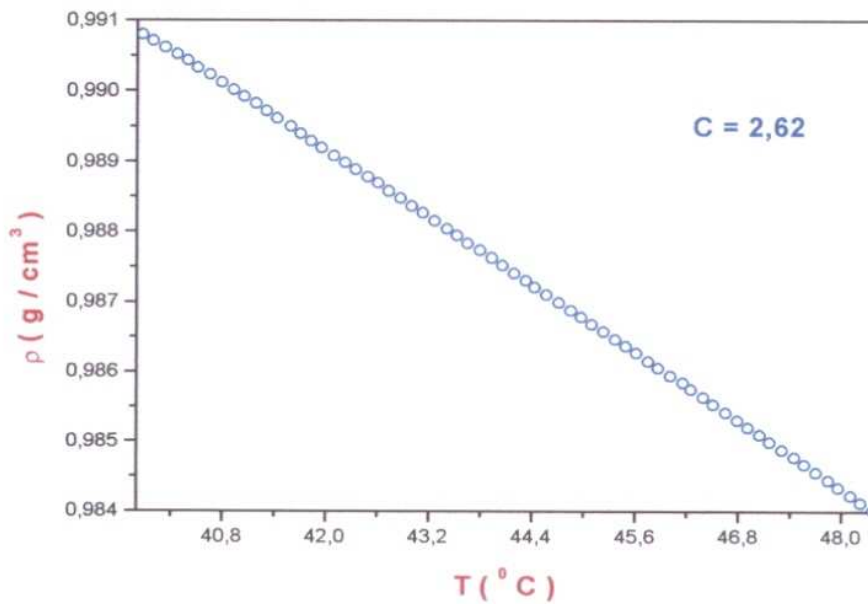


Figura 3.9: Densidade da mistura KL / DeOH / H<sub>2</sub>O em função da temperatura para

$$C = \frac{[KL]}{[DeOH]} = 2,62, \text{ na fase isotrópica.}$$

Nas figuras 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9, pode ser observado que os valores de densidade decrescem com o aumento da temperatura. Verifica-se também a ocorrência de uma coexistência de fase durante a transição, o qual é verificada com maior intensidade na concentração,  $C = 2,90$ . Verifica-se que a densidade para a concentração  $C = 2,79$  é relativamente maior que para  $C = 2,62$  e  $2,90$ .

Os resultados de  $\rho$ , aqui apresentados, foram utilizados exclusivamente para auxiliar na determinação das temperatura de transição.

Verifica-se que a temperatura de transição  $I \rightarrow L_1$ , ficou entre 10 °C e 12 °C quando varia-se a concentração de 2,79 e 2,90. Para a transição  $I \rightarrow L_2$ , não foram feitas medidas de densidade.

Como o interesse com as medidas de densidade era exclusivamente determinar e verificar o comportamento de  $T_c$  durante a transição de fase, não aprofunda-se a discussão a respeito da ordem das transições  $I \rightarrow L_1$  e  $I \rightarrow L_2$ .

A partir das observações feitas através da técnica de microscopia ótica de luz polarizada e das medidas de densidade, considera-se que a temperatura da transição  $I \rightarrow L_1$  corresponde a um valor médio dos valores obtidos em função da concentração. Portanto,  $T_c \sim 11 \text{ } ^\circ\text{C}$  na transição  $I \rightarrow L_1$ .



### 3.7 Referências

40

- [1] D. Demus and L. Richter, "*Textures of liquid crystals*", New York, 1978
- [2] Roserveas, F. B., The Journal of thre American Ceil Chemists Society, **31**, **628** (1954)
- [3] G.W. Gray and P.A. Winson, "*Liquid Crystals and Plastic Crystals*", vol.1, Ellis Horwood Limited, New York, (1974)
- [4] Demus, D., Hahn, H. G. and Kuschel, F.,Mol. Cryst. Liq. Cryst., **44**, **61** (1978)
- [5] Barbosa, A. A .Tese de Doutorado, UFSC, Santa Catarina,(1994)
- [6] Duarte, E. L., Palangana, A. J., Itri, R., Sampaio, A. R., Barbosa, A. A., Eur. Phys. J. B **5**, **835** (1998)
- [7] Callen, H. B., "*Thermodynamics and Introduction to Thermostatistics*", 2<sup>nd</sup> ed., University of Pennsylvania (1985)
- [8] Yeomans, J. M., "*Statistical Mechanics of Phase Transitions*" (1992)
- [9] Handbook of Chem. Phys., 62<sup>nd</sup> ed, Florida USA, CRC Pess, (1981)

## **Capítulo 4**

# **Transmitância em função da frequência de vibração**

### **4.1 Arranjo experimental para medidas da intensidade de luz em função da frequência de vibração**

Para determinar a transmitância de luz de um cristal líquido submetido à vibrações mecânicas utiliza-se o arranjo ilustrado na Figura 4.1. A amostra é colocada numa cubeta de quartzo (Hellma) com dimensões: 12,56 m m<sup>2</sup> de base e 45,02 mm de altura. Para assegurar uma boa vedação, confeccionou-se uma tampa de teflon o qual não reage com os compostos da amostra. Após fechar a cubeta sela-se a tampa com parafilme garantindo assim uma boa vedação.

O controle de temperatura é feito com um banho térmico modelo Heto com uma precisão de 0,01° C.

A cubeta contendo a amostra fica no interior de um porta amostra confeccionado em alumínio lacrado com duas camadas de borracha e com algodão entre elas, para assim evitar trocas de calor com o meio externo.

Para o controle da temperatura da amostra, circula-se água termostetizada no interior do porta amostra. A temperatura é determinada utilizando-se um PT-100 (0,001 °C) colocado no interior do porta amostras. As temperaturas são lidas num mostrador digital com precisão de 0,01 °C.

O porta amostras contendo o cristal líquido é montado entre polarizadores cruzados. É utilizado um laser (*He - Ne - 10 mW -  $\lambda = 628nm$* ) com direção de polarização paralela à direção  $z$  conforme mostra a Figura 4.1. Um colimador é usado para reduzir o espalhamento de luz incidente na amostra e está entre o laser e o polarizador. O feixe de luz laser incide sempre numa direção de polarização paralela à cubeta.

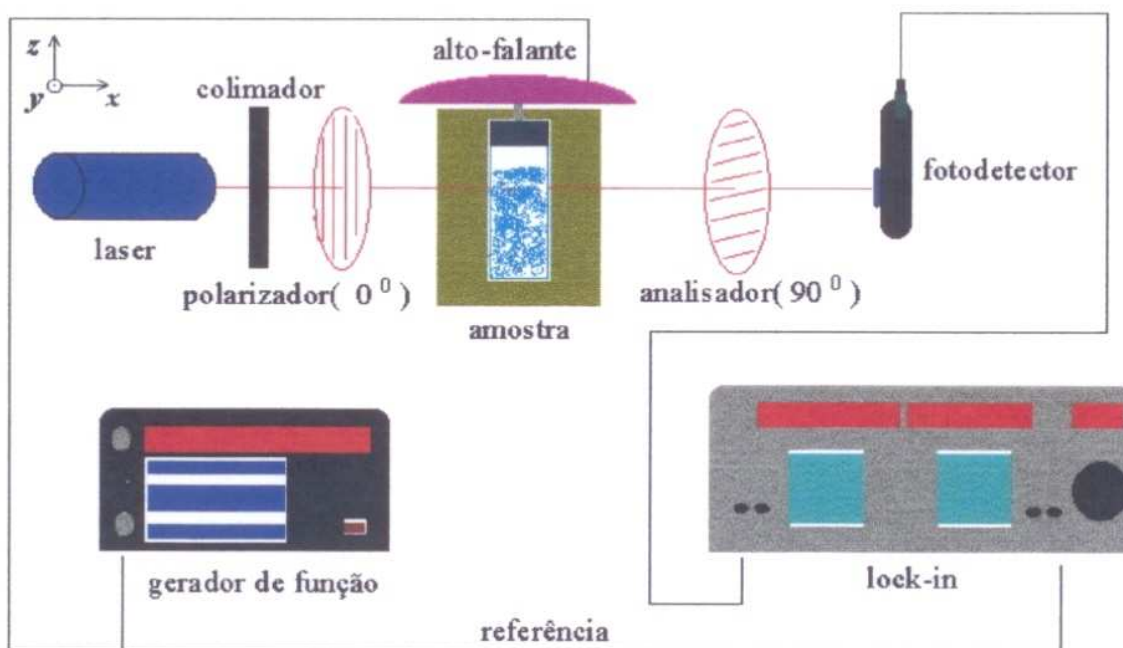


Figura 4.1 Arranjo experimental para medidas de transmitância de luz.

Para coletar a luz que emerge da amostra e passa pelo analisador é usado um fotodetector (modelo 1621 New Focus, Inc). Todo o arranjo experimental está montado sobre uma mesa ótica pneumática (TMC – modelo – 773 – 439 – 12 R), para evitar oscilações externas.

Para gerar oscilações mecânicas na amostra utiliza-se um alto-falante acoplado a um gerador de funções (STANFORD RESEARCH SYSTEMS – modelo DS 335, com

precisão de  $1\mu\text{Hz}$ ), o qual é selecionada uma onda quadrada em sua saída de  $50\Omega$  e enviada simultaneamente para a entrada de referência do lock-in e à amostra. É adaptado ao experimento um alto-falante de  $8\Omega$  de impedância e 5W de Potência, com a finalidade de se transmitir à amostra uma frequência de vibração conhecida.

A resposta da amostra é então coletada através de um amplificador Lock-In, (STANFORD RESEARCH SYSTEMS, modelo SR 830 DSP). É usado um osciloscópio (série TDS 3000), para fazer uma rápida observação nos sinais que emergem da amostra, a fim de detectar a existência ou não do efeito de indução de birrefringência.

## 4.2 Aquisição de dados

Com o sistema alinhado, aciona-se o fotodetector e o osciloscópio. Cruza-se a direção de polarização do laser com o analisador, obtendo-se a intensidade mínima. Em seguida, insere-se a amostra no interior do porta amostra e fixa-se o controlador de temperatura (banho térmico) na temperatura desejada. Estando a amostra na fase isotrópica, liga se o gerador de funções com a amplitude e a frequência desejada, com a finalidade de induzir vibrações mecânicas no interior da amostra. O sinal emitido pelo gerador é transmitido para a amostra através do alto-falante e, simultaneamente para a referência do lock-in. A resposta da amostra é então enviada para o osciloscópio e para o lock-in. Espera-se estabilizar o sinal do lock-in e, através do osciloscópio, é feita uma observação rápida da ocorrência do efeito. Em seguida é anotada a intensidade de luz coletada pelo lock-in em unidades de tensão. Para realizar essa leitura, espera-se estabilizar o sinal. Estando estabilizado, o valor da amplitude do sinal é anotado em uma planilha. Concluído esse processo, repete-se para outra frequência determinando assim, a intensidade correspondente a essa nova frequência.

Todo esse processo foi realizado para as três concentrações propostas no Capítulo 3 seção 3.4, sempre mantendo fixo a direção de propagação da luz incidente na amostra a qual é paralela à cubeta (direção  $z$ ) ver Capítulo 4 seção 4.2.

A título de comparação do efeito em estudo, em função da geometria do porta amostras, utilizou-se a geometria circular, além da retangular.



As medidas de transmitância de luz em função de frequência de vibração foram realizadas no intervalo de 0,2 Hz a 1 KHz. Porém, o atual trabalho se concentra na região de baixa frequência ( $\omega < 200$  Hz).

### 4.3 Discussão dos resultados

Utilizando o arranjo experimental descrito na figura (4.1), determinou-se a transmitância de luz, em função da frequência de vibração,  $I(\omega)$ , da mistura *KL / DeOH / água*, na fase isotrópica. As medidas foram realizadas com três diferentes concentrações relativas em mol,  $C = \frac{[KL]}{[DeOH]}$ , as quais constam na Tabela 1 (sessão 3.4, Capítulo 3). A figura 4.2 ilustra o comportamento de  $I(\omega)$  para os três valores de  $C$  para uma temperatura de aproximadamente  $3^{\circ}C$  da transição  $I \rightarrow L_1$ .

As frequências de ressonância e seus respectivos desvios, dentro do intervalo de interesse, foram de:  $(20 \pm 2)Hz$ ,  $(60 \pm 20)Hz$ ,  $(120 \pm 1)Hz$  e  $(180 \pm 1)Hz$ . Verificou-se que as frequências de ressonância independem da concentração relativa da mistura, como também de temperatura.

Os erros estimados nos picos de transmitância para as amostras isotrópicas correspondem respectivamente a 5 % para  $(20 \pm 2)Hz$  e  $(60 \pm 20)Hz$ . Para  $(120 \pm 1)Hz$  e  $(180 \pm 1)Hz$ , apresentaram um erro de 10 %.



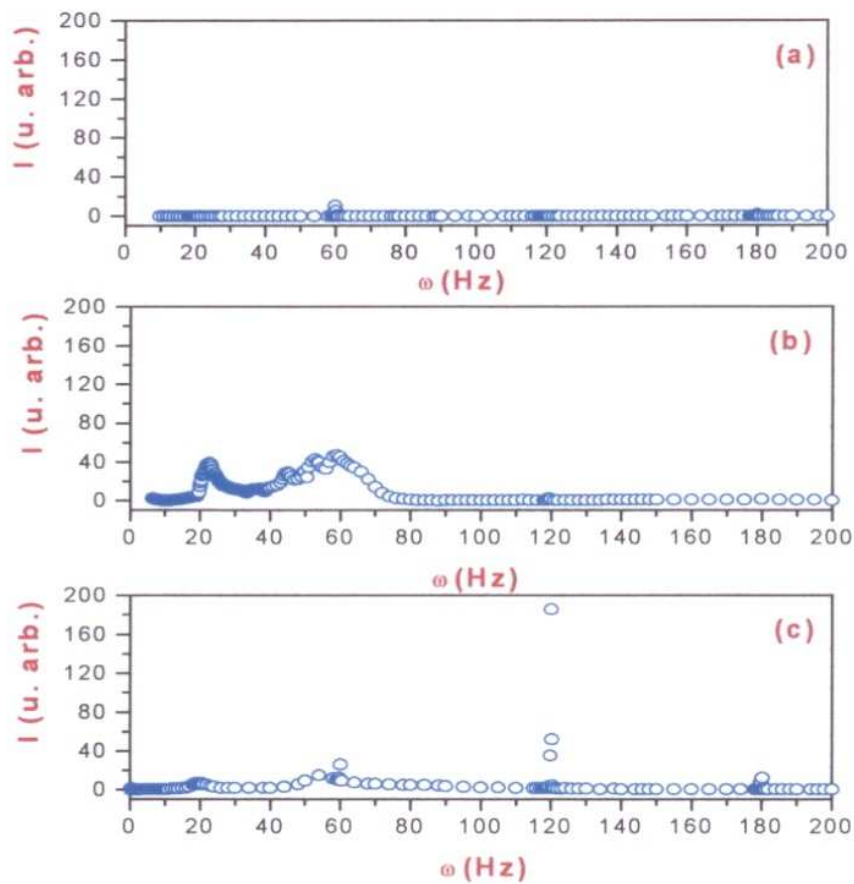


Figura 4.2: Intensidade de luz transmitida em função da frequência de vibração  $I(\omega)$ .

$L_1 \rightarrow (10,5 \pm 0,1)^\circ\text{C} \rightarrow \text{ISO} \rightarrow (54,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ; para  $C = 2,62$ ;

$L_1 \rightarrow (9,5 \pm 0,1)^\circ\text{C} \rightarrow \text{ISO} \rightarrow (50,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ; para  $C = 2,79$ ;

$L_1 \rightarrow (10,5 \pm 0,1)^\circ\text{C} \rightarrow \text{ISO} \rightarrow (52,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ; para  $C = 2,90$ ;

(a)  $T = (11,2 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ,  $C = 2,62$ ; (b)  $T = (12,4 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ,  $C = 2,79$ ; (c)  $T = (12,7 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ,  $C = 2,90$ .

Analisando os resultados de  $I(\omega)$ , próximo da transição  $I \rightarrow L_2$  (Fig.4.3), nota-se que as frequências de ressonância são análogas às da transição  $I \rightarrow L_1$ .

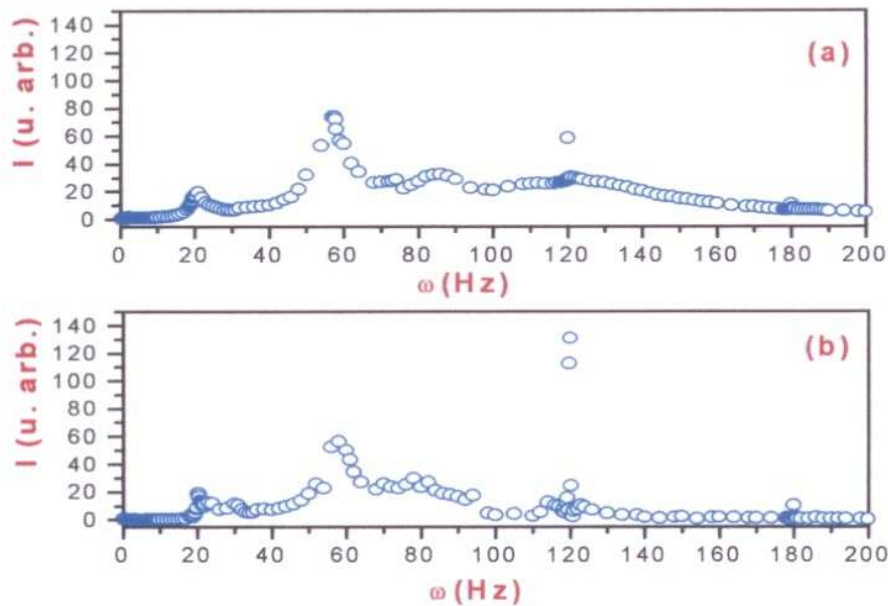


Figura 4.3: Intensidade de luz transmitida em função da frequência de vibração  $I(\omega)$ ;

$L_1 \rightarrow (10,5 \pm 0,1)^\circ\text{C} \rightarrow \text{ISO} \rightarrow (54,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ; para  $C = 2,62$ ;

$L_1 \rightarrow (10,5 \pm 0,1)^\circ\text{C} \rightarrow \text{ISO} \rightarrow (52,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ; para  $C = 2,90$ ;

(a)  $T = (49,2 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ,  $C = 2,62$ ; (b)  $T = (43,5 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ,  $C = 2,90$ ; Para  $C = 2,79$  não foi possível obter resultados satisfatórios.

Em relação às intensidades máximas, de  $I(\omega)$ , estas apresentam flutuações de aproximadamente 10 % contrastando com àquelas que ocorrem na transição  $I \rightarrow L_1$  de aproximadamente 1,0 %. As flutuações em  $I(\omega)$ , obtidas nas proximidades de  $T_c$  ilustram um maior grau de instabilidade na transição  $I \rightarrow L_2$ .

A Figura 4.4 mostra a intensidade de luz transmitida quando a amostra encontra-se aproximadamente a  $6^\circ\text{C}$  da transição  $I \rightarrow L_1$ .

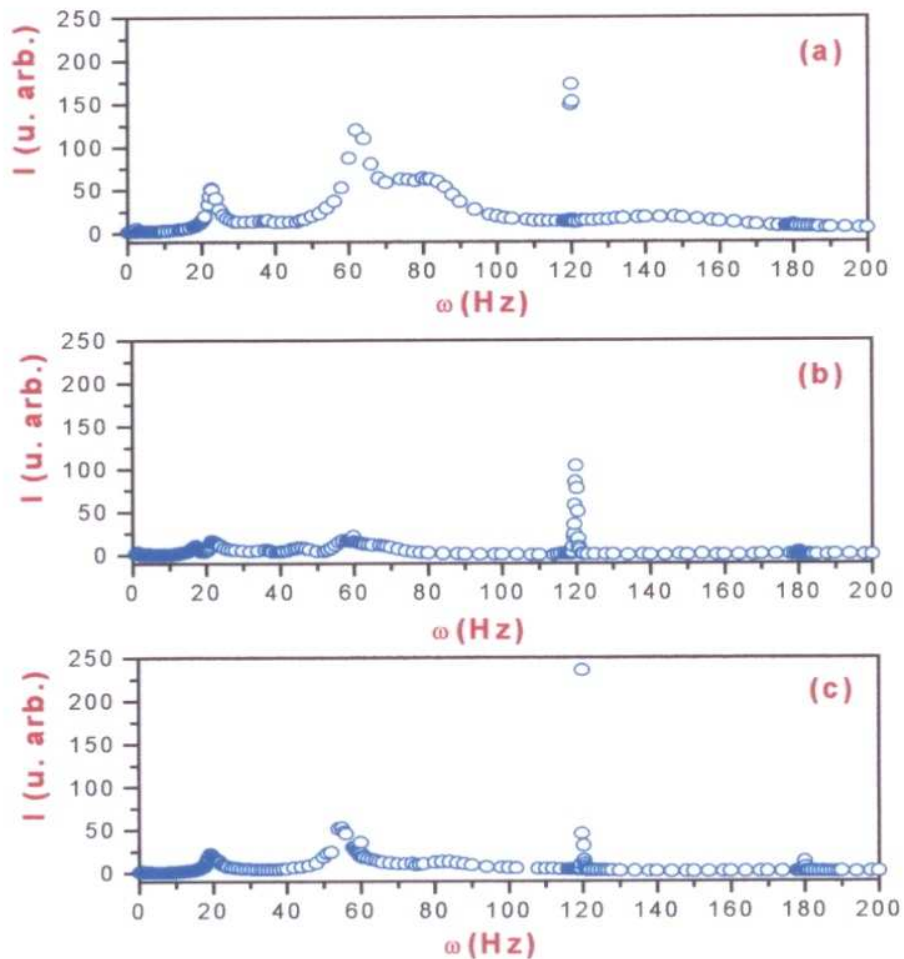


Figura 4.4: Intensidade de luz transmitida em função da frequência de vibração  $I(\omega)$ .

$L_1 \rightarrow (10,5 \pm 0,1)^\circ\text{C} \rightarrow \text{ISO} \rightarrow (54,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ; para  $C = 2,62$ ;

$L_1 \rightarrow (9,5 \pm 0,1)^\circ\text{C} \rightarrow \text{ISO} \rightarrow (50,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ; para  $C = 2,79$ ;

$L_1 \rightarrow (10,5 \pm 0,1)^\circ\text{C} \rightarrow \text{ISO} \rightarrow (52,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ; para  $C = 2,90$ ;

(a)  $T = (15,2 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ,  $C = 2,62$ ; (b)  $T = (14,4 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ,  $C = 2,79$ ; (c)  $T = (15,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ,  $C = 2,90$ .

Um fato ilustrado nas figuras 4.5 e 4.6 é o aumento da intensidade de luz transmitida quando a mistura encontra-se no meio da fase Isotrópica. Esse aumento é atribuído à proximidade da fase Isotrópica em relação à fase Nemática. O aumento de  $I(\omega)$  já havia sido observado em trabalhos anteriores[1].

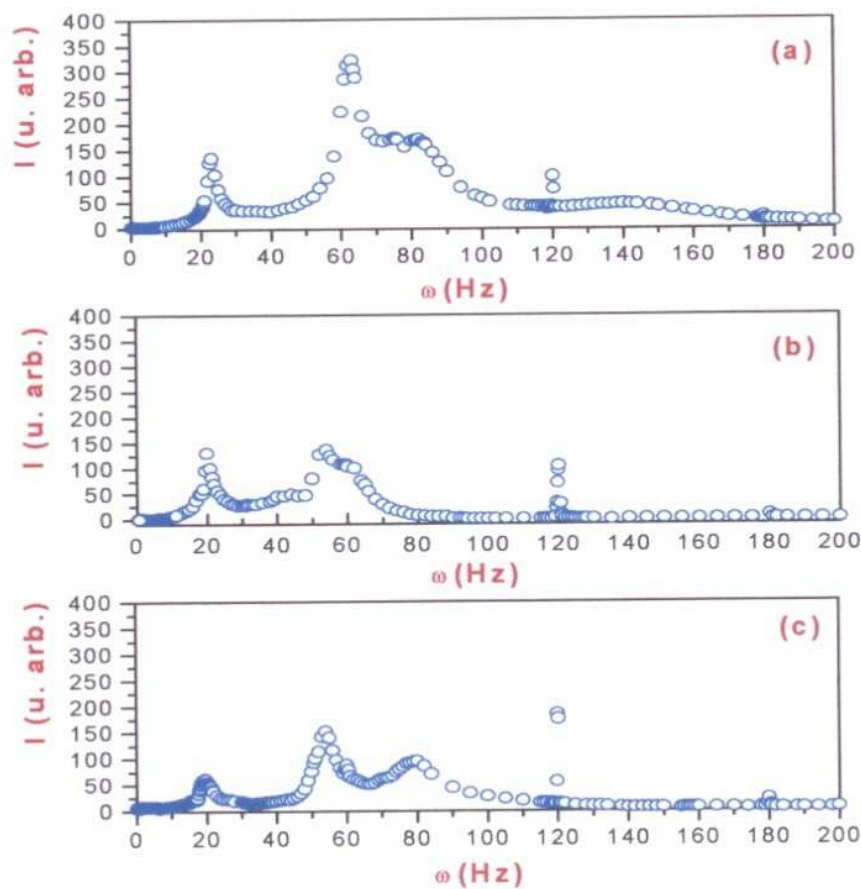


Figura 4.5: Intensidade de luz transmitida em função da frequência de vibração  $I(\omega)$ ,

$L_1 \rightarrow (10,5 \pm 0,1)^\circ\text{C} \rightarrow \text{ISO} \rightarrow (54,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ; para  $C = 2,62$ ;

$L_1 \rightarrow (9,5 \pm 0,1)^\circ\text{C} \rightarrow \text{ISO} \rightarrow (50,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ; para  $C = 2,79$ ;

$L_1 \rightarrow (10,5 \pm 0,1)^\circ\text{C} \rightarrow \text{ISO} \rightarrow (52,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ; para  $C = 2,90$ ;

(a)  $T = (20,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ,  $C = 2,62$ ; (b)  $T = (20,3 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ,  $C = 2,79$ ; (c)  $T = (20,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ,  $C = 2,90$ .

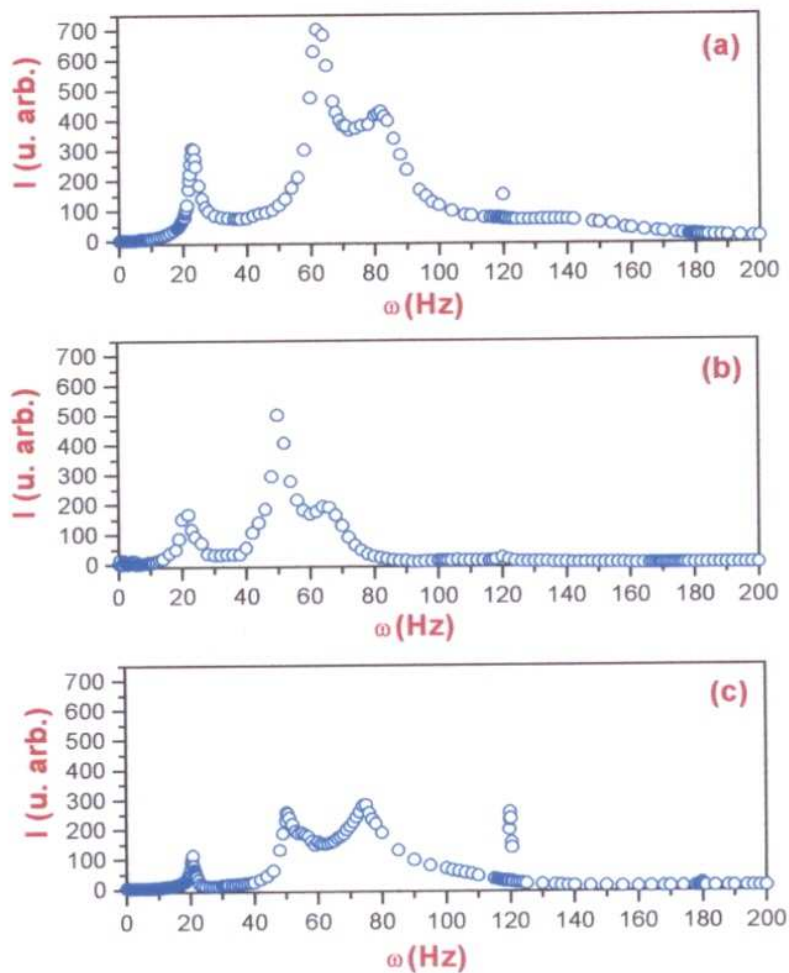


Figura 4.6: Intensidade de luz transmitida em função da frequência de vibração  $I(\omega)$ ,

$L_1 \rightarrow (10,5 \pm 0,1)^\circ\text{C} \rightarrow \text{ISO} \rightarrow (54,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ; para  $C = 2,62$ ;

$L_1 \rightarrow (9,5 \pm 0,1)^\circ\text{C} \rightarrow \text{ISO} \rightarrow (50,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ; para  $C = 2,79$ ;

$L_1 \rightarrow (10,5 \pm 0,1)^\circ\text{C} \rightarrow \text{ISO} \rightarrow (52,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ; para  $C = 2,90$ ;

(a)  $T = (25,1 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ,  $C = 2,62$ ; (b)  $T = (26,5 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ,  $C = 2,79$ ; (c)  $T = (25,2 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ,  $C = 2,90$ .



A figura 4.7 ilustra um comportamento análogo àquele da figura 4.3. Nota-se, a partir das figuras: 4.6, 4.7 e 4.8, que na concentração  $C = 2,90$ , os picos de transmitância se mantêm inalterados no intervalo de  $25^{\circ}\text{C}$  a  $35^{\circ}\text{C}$ . Isso demonstra uma maior estabilidade do sinal de resposta quando o sistema é submetido à excitação externa.

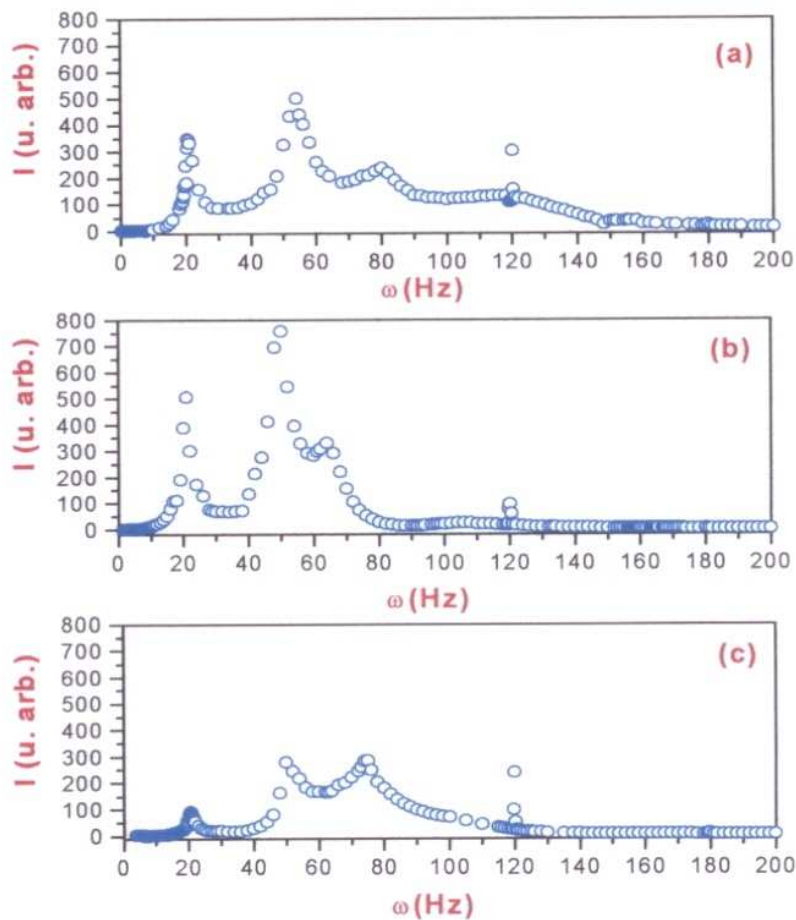


Figura 4.7: Intensidade de luz transmitida em função da frequência de vibração  $I(\omega)$ ,

$L_1 \rightarrow (10,5 \pm 0,1)^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{ISO} \rightarrow (54,0 \pm 0,1)^{\circ}\text{C}$ ; para  $C = 2,62$ ;

$L_1 \rightarrow (9,5 \pm 0,1)^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{ISO} \rightarrow (50,0 \pm 0,1)^{\circ}\text{C}$ ; para  $C = 2,79$ ;

$L_1 \rightarrow (10,5 \pm 0,1)^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{ISO} \rightarrow (52,0 \pm 0,1)^{\circ}\text{C}$ ; para  $C = 2,90$ ;

(a)  $T = (31,2 \pm 0,1)^{\circ}\text{C}$ ,  $C = 2,62$ ; (b)  $T = (29,5 \pm 0,1)^{\circ}\text{C}$ ,  $C = 2,79$ ; (c)  $T = (30,6 \pm 0,1)^{\circ}\text{C}$ ,  $C = 2,90$ .

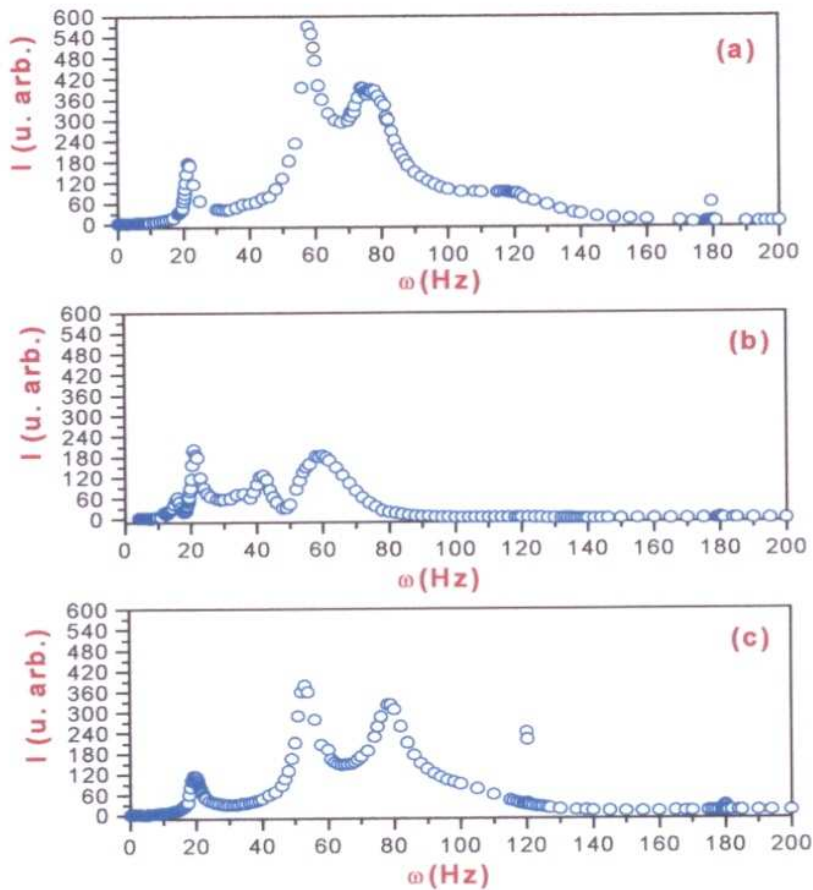


Figura 4.8: Intensidade de luz transmitida em função da frequência de vibração  $I(\omega)$ ,

$L_1 \rightarrow (10,5 \pm 0,1)^\circ\text{C} \rightarrow \text{ISO} \rightarrow (54,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ; para  $C = 2,62$ ;

$L_1 \rightarrow (9,5 \pm 0,1)^\circ\text{C} \rightarrow \text{ISO} \rightarrow (50,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ; para  $C = 2,79$ ;

$L_1 \rightarrow (10,5 \pm 0,1)^\circ\text{C} \rightarrow \text{ISO} \rightarrow (52,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ; para  $C = 2,90$ ;

(a)  $T = (35,1 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ,  $C = 2,62$ ; (b)  $T = (35,3 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ,  $C = 2,79$ ; (c)  $T = (35,4 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ ,  $C = 2,90$ .

Para ressaltar a estabilidade da mistura na concentração,  $C = 2,90$  no intervalo de  $25^\circ\text{C}$  a  $35^\circ\text{C}$ , compara-se os resultados obtidos com medidas de transmitância de uma amostra Termotrópica MBBA ( Fig. 4.8 e 4.9).

As figuras 4.8 e 4.9, ilustram uma evolução dos picos que ocorrem em  $(17 \pm 1)\text{Hz}$ ,  $(50 \pm 5)\text{Hz}$  e  $(120 \pm 1)\text{Hz}$ , para a amostra *MBBA*, nas temperaturas de  $(36,1 \pm 0,1)^\circ\text{C}$  à  $(40,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ , apresentando um aumento nos picos de transmitância nas frequências  $(50 \pm 5)\text{Hz}$  e  $(120 \pm 1)\text{Hz}$ , quando a amostra está a  $(37,2 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ .

Os respectivos erros nos picos de transmitância correspondem a 2 % para  $(17 \pm 1)\text{Hz}$  e  $(50 \pm 5)\text{Hz}$ . Para  $(120 \pm 1)\text{Hz}$  o erro foi de 10 %.

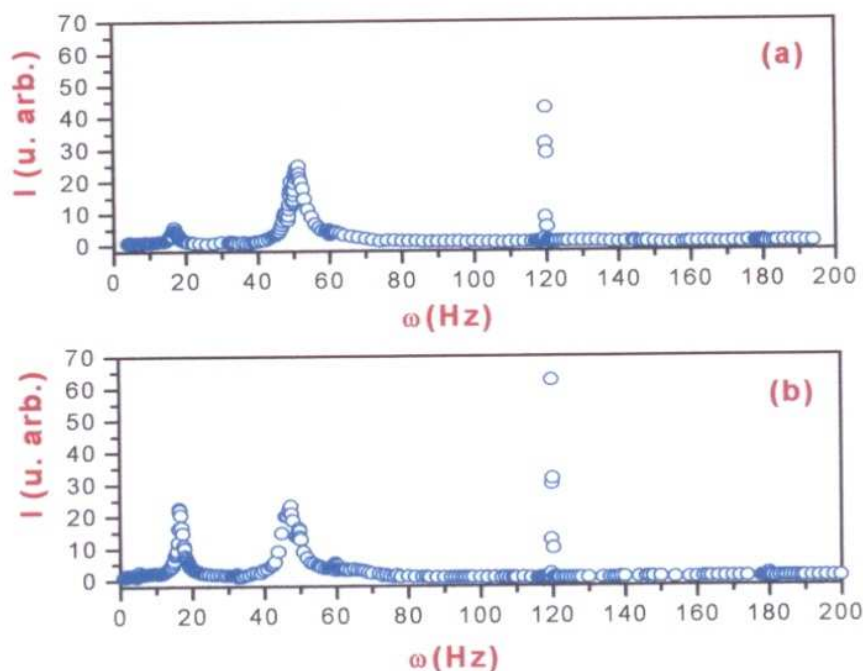


Figura 4.9: Intensidade de luz transmitida em função da frequência de vibração  $I(\omega)$ , de uma amostra Termotrópica (*MBBA*), na fase Isotrópica. (a)  $T = 36,1^\circ\text{C}$  (b)  $T = 37,2^\circ\text{C}$ .  $N \rightarrow (34,0 \pm 0,1)^\circ\text{C} \rightarrow \text{ISO}$ .

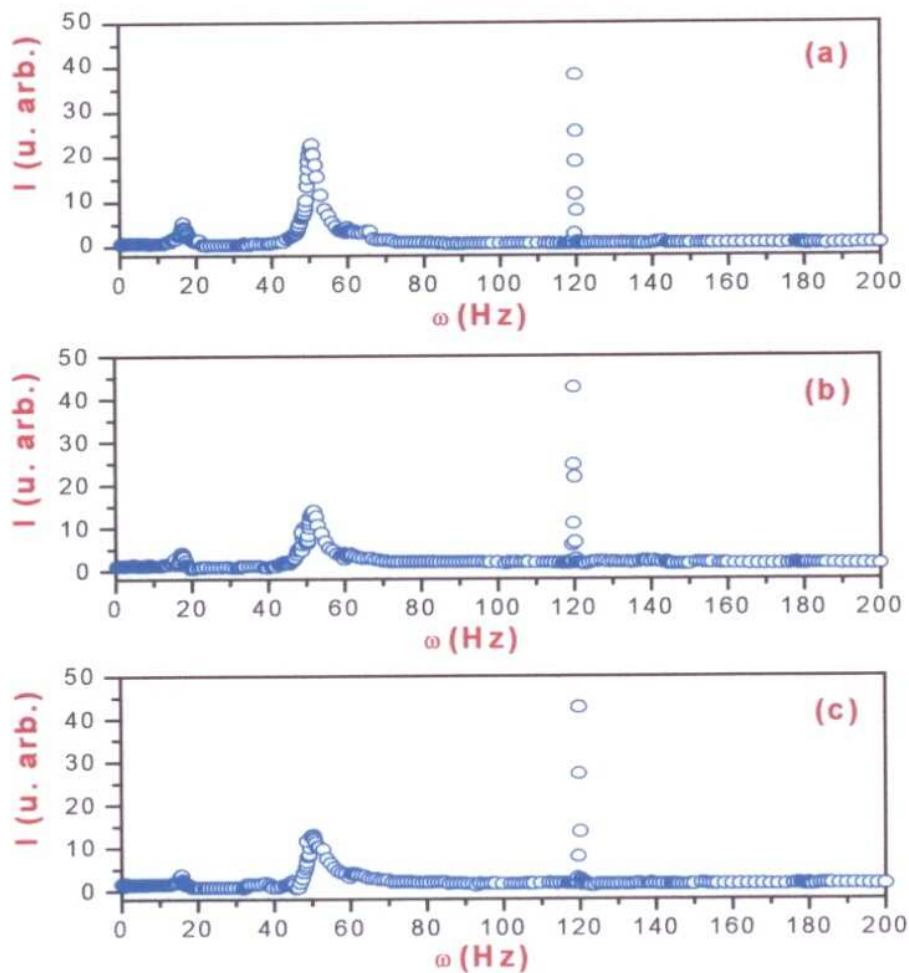


Figura 4.10: Intensidade de luz transmitida em função da frequência de vibração  $I(\omega)$ , de uma amostra Termotrópica (**MBBA**), na fase Isotrópica;  $N \rightarrow (34,0 \pm 0,1)^\circ\text{C} \rightarrow \text{ISO}$ .

(a)  $T = (38,2 \pm 0,1)^\circ\text{C}$  (b)  $T = (39,1 \pm 0,1)^\circ\text{C}$  (c)  $T = (40,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ .

## ***Referências***

54

- [1] Fernandes, Paulo R. G. – *Dissertação de Mestrado* – IFUSP – São Paulo (1990)



# Capítulo 5

## Ressonância

Considerando as medidas feitas para  $I(\omega)$  ilustradas no Capítulo 4, será analisado o efeito de ressonância nas frequências de pico apresentadas na seção 4.3 para a amostra MBBA e a mistura liotrópica, nas concentrações,  $C = 2,62$ ,  $C = 2,79$ ,  $C = 2,90$ . Para tanto se utiliza dos conceitos gerais de vibrações mecânicas da seção 2.5 Capítulo 2.

### 5.1 Tempo de decaimento ( $\tau_d$ )

Utilizando os resultados de  $I(\omega)$  discutidos no Capítulo 4, pode-se tirar os tempos de decaimento  $\tau_d$ , para o sistema estudado. Esses tempos estão relacionados com o tempo de relaxação em um cristal líquido liotrópico na fase isotrópica[4].

Para extrair esse tempo, toma-se os valores da largura a meia altura de cada pico de ressonância,  $\Delta\omega$ . O erro estimado para  $\Delta\omega$ , correspondem a: 10 % para 20 Hz, 15 % para 60 Hz e 5 % para 120 Hz.

As Figuras 5.1 apresentam gráficos típicos de transmitância,  $I(\omega)$  e da fase  $\varphi(\omega)$ . Como o interesse consiste em estudar  $I(\omega)$ , ficará como perspectivas uma análise maior a respeito de  $\varphi(\omega)$  quando se produz ressonância no interior da fase isotrópica de um cristal líquido.

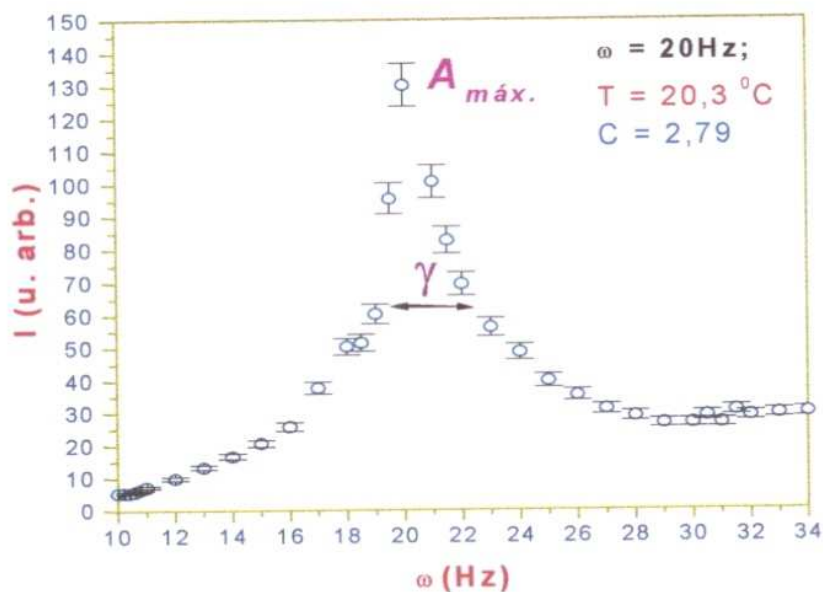


Figura 5.1(a): Gráfico típico de transmitância de luz na frequência de  $\sim 20$  Hz.

$\gamma = \Delta\omega$ , corresponde ao valor da largura à meia altura.

$L_1 \rightarrow (9,5 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{ISO} \rightarrow L_2 (50,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$

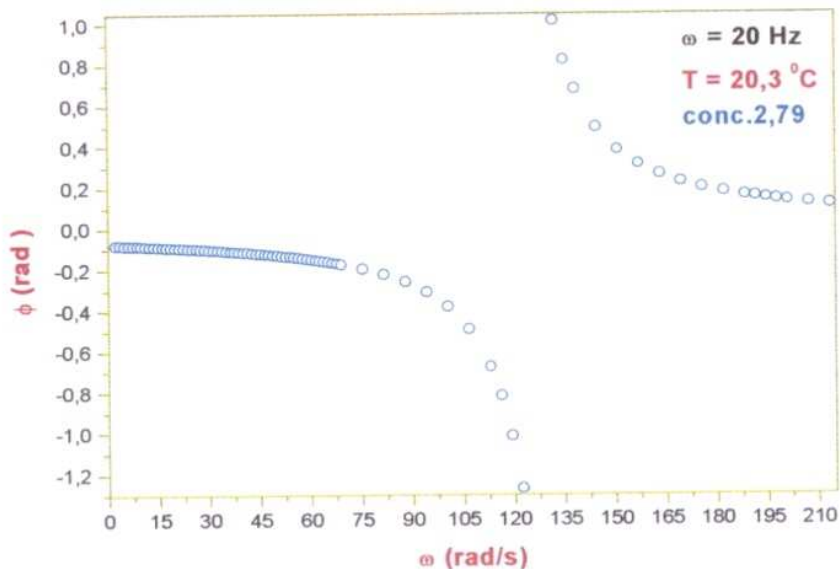


Figura 5.1(b): Gráfico típico de  $\varphi(\omega)$  na frequência de  $\sim 20$  Hz.

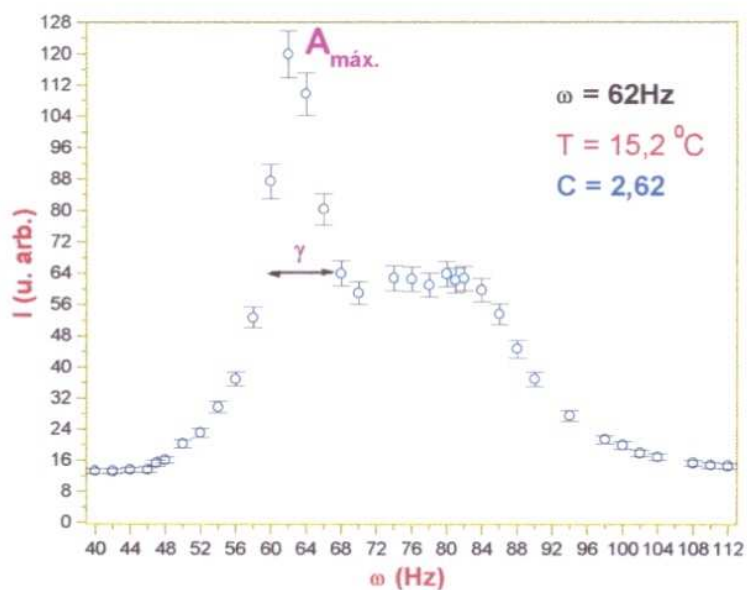


Figura 5.1(c): Gráfico típico de  $I(\omega)$  na frequência de  $\sim 60$  Hz.

$\gamma = \Delta\omega$ , corresponde ao valor da largura à meia altura

$L_1 \rightarrow (10,5 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{ISO} \rightarrow L_2 (54,0 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$

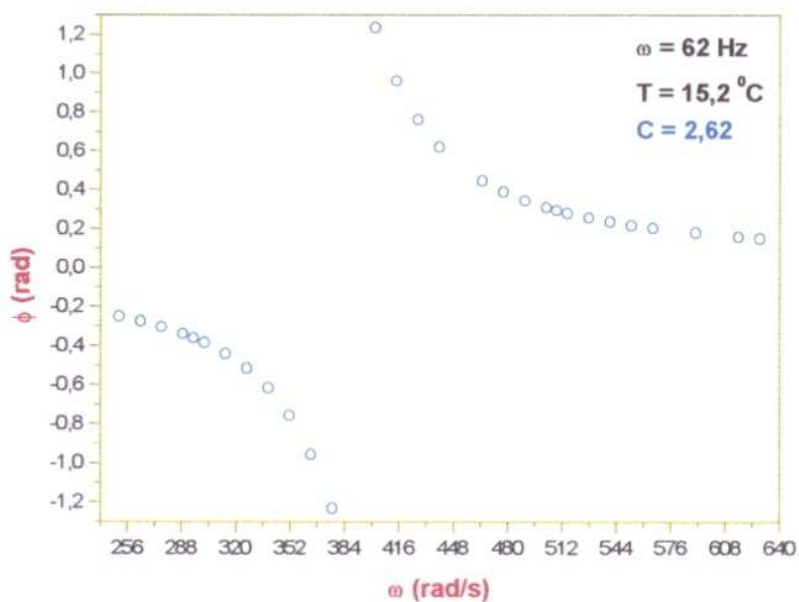


Figura 5.1(d): Gráfico típico de  $\phi(\omega)$  na frequência de  $\sim 60$  Hz.

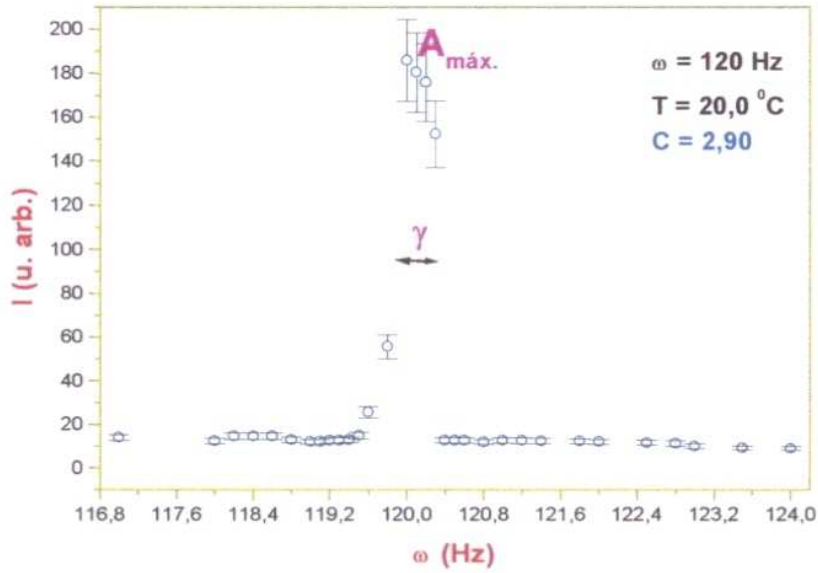


Figura 5.1(e): Gráfico típico de  $I(\omega)$  na frequência de 120 Hz.

$\gamma = \Delta\omega$ , corresponde ao valor da largura a meia altura.

$L_1 \rightarrow (10,5 \pm 0,1)^\circ\text{C} \rightarrow \text{ISO} \rightarrow L_2 (52,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$

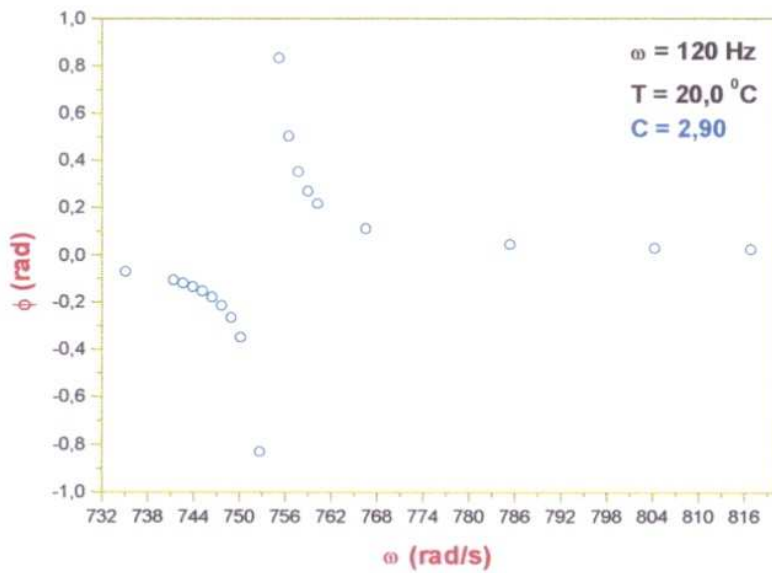


Figura 5.1(f): Gráfico típico de  $\phi(\omega)$  na frequência de 120 Hz.

A partir de gráficos similares ao das figuras 5.1(a), 5.1(c) e 5.1(e), determina-se o tempo de decaimento,  $\tau_d$  em função da temperatura na fase isotrópica.

As figuras 5.2(a) e Figura 5.2(b), descrevem o comportamento do tempo de decaimento  $\tau_d$  em função da temperatura nas frequências de pico, **20Hz** e **60Hz**, para as três concentrações, na fase isotrópica, entre as transições  $I \rightarrow L_1$  e  $I \rightarrow L_2$ . Observa-se que nestas frequências os tempos de decaimento apresentam um comportamento semelhante para essas duas frequências nas concentrações de  $C = 2,62$  e  $C = 2,79$ . Quanto à concentração  $C = 2,90$  nota-se a existência de um aumento em  $\tau_d$  próximo de  $25^\circ\text{C}$  na frequência de 20 Hz. Em 60 Hz não foi observado um aumento de  $\tau_d$  em  $T \sim 25^\circ\text{C}$ . Esse aumento em  $\tau_d$  em torno de  $25^\circ\text{C}$  foi verificado por Fernandes e Figueiredo Neto quando existia um transiente no interior da amostra e o valor encontrado para  $\tau_d$  foi de  $\sim 10^{-2}\text{s}$  [4].

A ordem de grandeza encontrada para  $\tau_d$  nas frequências de pico 20 Hz e 60 Hz é de  $10^{-1}\text{s}$ .

O erro estimado para  $\tau_d$  em 20 Hz foi de 10 % e é mostrado na Figuras 5.2(a) e para a frequência de 60 Hz 15 %, o qual é ilustrado na Figura 5.2(b).



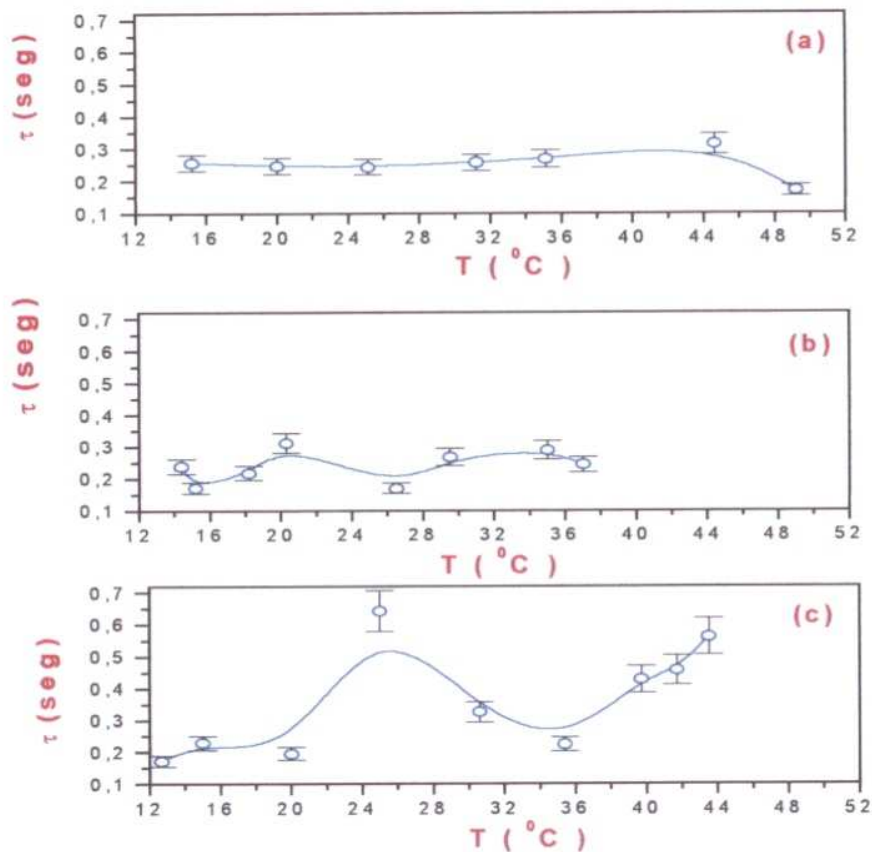


Figura 5.2(a): Tempo de relaxação,  $\tau_d$  em função da temperatura na frequência de  $\sim 20$  Hz.

(a)  $C = 2,62$ ; (b)  $C = 2,79$ ; (c)  $C = 2,90$

$L_1 \rightarrow \underline{(10,5 \pm 0,1) ^\circ C} \rightarrow \text{ISO} \rightarrow L_2 \underline{(54,0 \pm 0,1) ^\circ C}$

$L_1 \rightarrow \underline{(9,5 \pm 0,1) ^\circ C} \rightarrow \text{ISO} \rightarrow L_2 \underline{(50,0 \pm 0,1) ^\circ C}$

$L_1 \rightarrow \underline{(10,5 \pm 0,1) ^\circ C} \rightarrow \text{ISO} \rightarrow L_2 \underline{(52,0 \pm 0,1) ^\circ C}$

A linha contínua no gráfico é apenas um guia para os olhos.

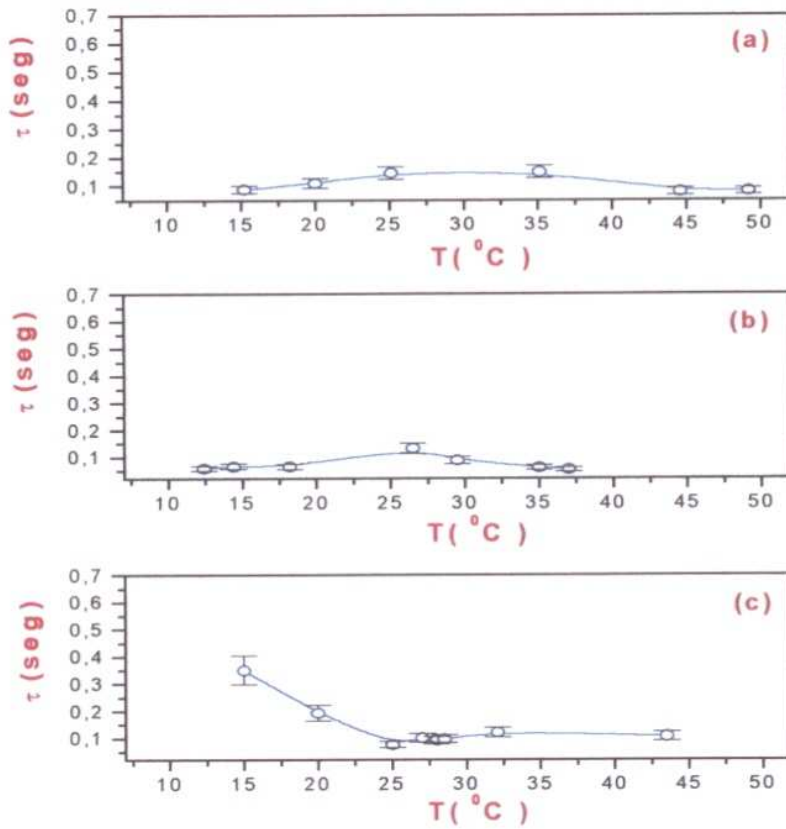


Figura 5.2(b): Tempo de relaxação,  $\tau_d$  em função da temperatura na frequência de  $\sim 60$  Hz.

(a)  $C = 2,62$ ; (b)  $C = 2,79$ ; (c)  $C = 2,90$

$L_1 \rightarrow \underline{(10,5 \pm 0,1)^\circ C} \rightarrow \text{ISO} \rightarrow L_2 \underline{(54,0 \pm 0,1)^\circ C}$ ,

$L_1 \rightarrow \underline{(9,5 \pm 0,1)^\circ C} \rightarrow \text{ISO} \rightarrow L_2 \underline{(50,0 \pm 0,1)^\circ C}$

$L_1 \rightarrow \underline{(10,5 \pm 0,1)^\circ C} \rightarrow \text{ISO} \rightarrow L_2 \underline{(52,0 \pm 0,1)^\circ C}$

A linha contínua no gráfico é apenas um guia para os olhos.

A figura 5.3 mostra o comportamento do tempo de decaimento  $\tau_d$ , para as três concentrações na frequência de **120 Hz**. Observa-se que para  $C = 2,90$  existe um pico pronunciado em torno de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Esse comportamento é análogo ao descrito para a frequência de 20 Hz, porém com maior evidencia. Esse aumento pronunciado em  $\tau_d$  está associado à proximidade da fase nemática na temperatura de  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Uma pequena variação na concentração de KL seria o suficiente para se obter uma fase nemática. Mantendo a fase isotrópica na temperatura ambiente ( $20 \leq T \leq 35$ )  $^{\circ}\text{C}$ , pode-se induzir a fase nemática introduzindo uma pequena perturbação mecânica no interior da amostra.

Outras observações feitas, são os aumentos em  $\tau_d$  que ocorrem nas proximidades das transições de fase  $I \rightarrow L_1$  e  $I \rightarrow L_2$ . A evidência desses aumentos podem ser verificadas na figura 5.3 quando a amostra encontra-se em baixa e alta temperatura respectivamente.

O erro estimado para  $\tau_d$  em 120 Hz foi de 5 %, como está mostrado na Figura 5.3.

O comportamento de  $\tau_d$  em função da temperatura, ilustra a possibilidade de induzir a fase “nemática” tanto em regime transiente quanto em estacionário.

Com os dados experimentais na frequência de 180 Hz, não foi possível obter o comportamento de  $\tau_d$ .

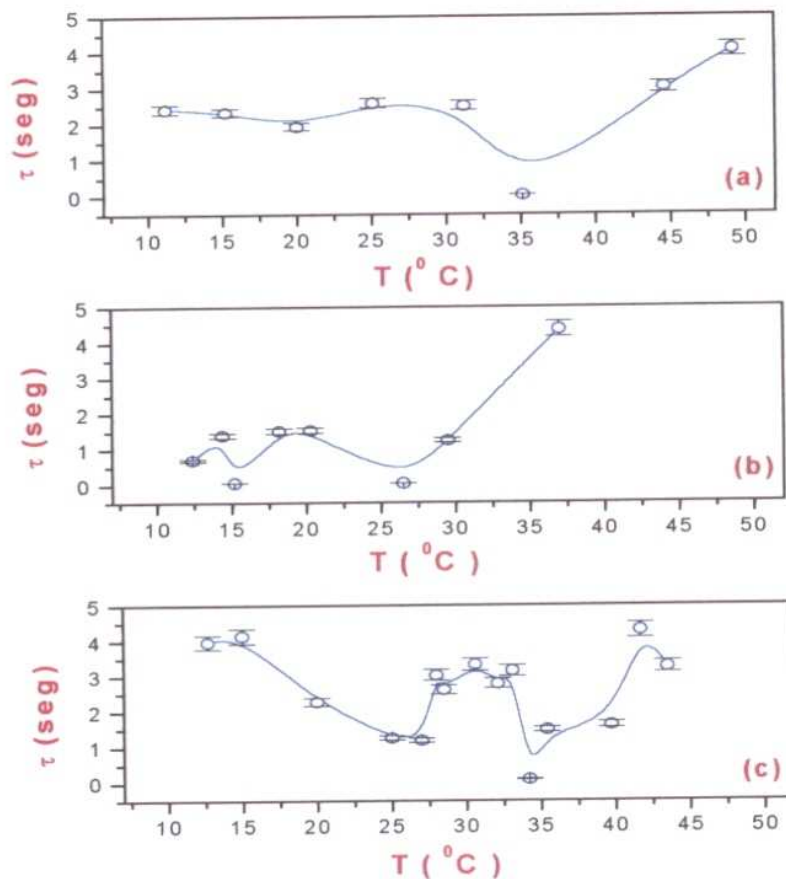


Figura 5.3: Tempo de relaxação,  $\tau_d$  em função da temperatura na frequência de 120 Hz.

(a)  $C = 2,62$ ; (b)  $C = 2,79$ ; (c)  $C = 2,90$

$L_1 \rightarrow (10,5 \pm 0,1) ^\circ C \rightarrow \text{ISO} \rightarrow L_2 (54,0 \pm 0,1) ^\circ C$ ,

$L_1 \rightarrow (9,5 \pm 0,1) ^\circ C \rightarrow \text{ISO} \rightarrow L_2 (50,0 \pm 0,1) ^\circ C$

$L_1 \rightarrow (10,5 \pm 0,1) ^\circ C \rightarrow \text{ISO} \rightarrow L_2 (52,0 \pm 0,1) ^\circ C$

A linha contínua no gráfico é apenas um guia para os olhos.

## ***Referências***

64

- [1] H. J. Pain ,*The Physics of Vibrations and Waves*, John Wiley & Sons Ltd, 1968
- [2] William T. Thomson, *Theory of Vibration with Applications*, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, New jersey, USA, 1973
- [3] Symon, Keith, R., *Mecânica*, 4<sup>o</sup> ed., Ed. Campos, 1982
- [4] Fernandes, Paulo R.G., and A. M. Figueiredo Neto., *Phys. Rev. E.*, **51**, **567** (1995)



## **Capítulo 6**

# **Birrefringência induzida por vibrações mecânicas**

Neste capítulo realiza-se um estudo experimental de um parâmetro importante para a análise de um cristal líquido na fase isotrópica, a birrefringência induzida.

Faz-se medidas da birrefringência induzida usando tanto uma placa de um quarto de comprimento de onda como também obtida através do efeito de ressonância que ocorre na amostra no interior da fase isotrópica.

### **6.1 Estado de polarização da luz emergente de um sistema ótico**

Um sistema ótico, que possui polarizadores lineares, placas retardadoras e placas com capacidade de girar o plano de polarização, pode ser representado pelas matrizes Jones[1]. Para determinar o estado de polarização da luz, que emerge de um sistema qualquer, utiliza-se o cálculo Jones[1].

Tendo um sistema a ser testado entre um polarizador e uma placa de quarto de onda, a partir de uma dada orientação da placa do polarizador e do analisador (dadas pelos ângulos  $\sigma$ ,  $\theta$  e  $\alpha$ ), em relação ao eixo  $z$  da amostra, obtém-se um mínimo na intensidade [2]. Assim, pode-se determinar a birrefringência do material e a direção do eixo ótico do mesmo.

A luz, linearmente polarizada tem vetor Jones:

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

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

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

Pode-se escrever:

$$\begin{bmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{bmatrix} = J(\sigma, \lambda/4) \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} \quad (6.1)$$

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

$$J(\sigma, \lambda/4) = \begin{bmatrix} A & B \\ B & A^* \end{bmatrix} \quad (6.2)$$

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

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

Da equação (6.1), deduz-se que o vetor Jones da luz que emerge do sistema em teste é:

$$\begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} = J^{-1}(\sigma, \lambda/4) \begin{bmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{bmatrix} \quad (6.3)$$

onde  $J^{-1}(\sigma, \lambda/4)$  é a inversa de  $J(\sigma, \lambda/4)$ . O vetor Jones contém todas as informações sobre o feixe de luz, ou seja, têm-se a amplitude e a fase do feixe. Pode-se, então, deduzir a relação complexa  $\frac{E_x}{E_y}$ . Essa relação contém todas as informações do estado de polarização do sistema em teste. Os módulos de  $E_x$  e  $E_y$  são as componentes polarizadas, ao longo do eixo x e eixo y, respectivamente.

Fazendo:  $K = \frac{E_x}{E_y}$ , da equação (6.3), obtém-se:

$$K = \frac{(A \cos \theta - B \operatorname{sen} \theta)}{(A \operatorname{sen} \theta - B \cos \theta)}$$

usando a equação (5.2), pode-se escrever:

$$K = \frac{[\cos 2(\sigma - \theta) \operatorname{sen} 2\sigma + i \operatorname{sen} 2(\sigma - \theta)]}{[1 - \cos 2(\sigma - \theta) \cos 2\sigma]} \quad (6.4)$$

Assim, as propriedades de polarização da luz emergente do sistema em teste podem ser medidas diretamente, a partir dos ângulos  $\sigma$  e  $\theta$ .

## 6.2 Caracterização de um sistema óptico

Seja M a matriz Jones de um sistema óptico a ser testado[2]

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

$$\text{com: } m_{11} = \exp(i\delta/2) \cos^2 \beta + \exp(-i\delta/2) \operatorname{sen}^2 \beta \quad (6.5)$$

$$m_{12} = 2i \operatorname{sen}(\delta/2) \operatorname{sen} \beta \cos \beta$$

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

$$\begin{bmatrix} E_x \\ E_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{12} & m_{11}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} m_{11} \\ m_{12} \end{bmatrix} \quad (6.6)$$

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

imaginário puro:

$$M = i \left[ |K|^2 + 1 \right]^{1/2} \begin{bmatrix} K & 1 \\ 1 & -K^* \end{bmatrix} \quad (6.7)$$

Se a luz incidente sobre o sistema em teste é linearmente polarizada num ângulo  $\alpha$ , em relação ao eixo  $z$ , o vetor Jones da luz incidente é  $J = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix}$  e as orientações da placa de ( $\lambda/4$ ) e do analisador são  $(\sigma - \alpha)$  e  $(\theta - \alpha)$ , respectivamente. Fazendo  $\sigma = \sigma - \alpha$  e  $\theta = (\theta - \alpha)$  na equação (6.4) e substituindo em (6.7) temos  $M$  medido num sistema rodado[2].

Os autovalores de  $M$  correspondem aos vetores Jones dos modos normais do sistema que  $M$  representa[3]. Se  $M$  representa um sistema não absorvente e tem autovalores:

$$\lambda_1 = \exp(i\phi_1) \quad (6.8)$$

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

então  $\phi_1$  e  $\phi_2$  representam as diferenças de fases dos dois modos normais e o retardo do sistema é igual:

$$\delta = \phi_1 - \phi_2 \quad (6.9)$$

Os autovalores serão da forma:

$$\begin{bmatrix} \cos \beta \\ \sin \beta \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \begin{bmatrix} -\sin \beta \\ \cos \beta \end{bmatrix} \quad (6.10)$$

Aplicando a equação de autovalores na equação(6.7), usando (6.8) e (6.9) obtém-se[2]:

$$\delta = 2 \cos^{-1} \left[ -\text{Im}(K) / \left( |K|^2 + 1 \right)^{1/2} \right] \quad (6.11)$$

Sendo o primeiro dos dois autovalores acima, o modo com uma grande diferença de fase, substituindo na equação de autovalores tem-se [2]:

$$\beta = \text{tg}^{-1} \left\{ -\text{Re}(K) + \left[ \left| \text{Re}(K) \right|^2 + 1 \right]^{1/2} \right\} \quad (6.12)$$

Se  $\gamma$  representa o retardo da placa de quarto de onda e  $\phi$  o ângulo de giro do plano de polarização, introduzido pelo sistema em teste, a equação (6.4) será substituída por[2]:

$$K' = (P^* - Q \text{ sen } \eta) / (P - Q \text{ cos } \eta) \quad (6.13)$$

onde:

$$\begin{aligned} \eta &= \theta - \alpha - \phi \\ P &= \exp(i \gamma / 2) \cos^2 \xi \\ Q &= 2i \text{ sen } (\gamma / 2) \text{ sen } \xi \text{ cos } \\ \xi &= \sigma - \alpha - \phi \end{aligned}$$

Em que:  $\gamma$  = é o retardo da placa de quarto de onda;  
 $\sigma$  = ângulo de giro da placa de quarto de onda;  
 $\alpha$  = ângulo de giro de incidência;  
 $\theta$  = ângulo de giro do analisador;  
 $\phi$  = giro do plano de polarização da amostra;

Substituindo  $K'$  na equação (6.11) tem-se[2]:

$$\delta = 2 \cos^{-1} \left[ \text{Im}(K') / \left( |K'|^2 + 1 \right)^{1/2} \right] \quad (6.14)$$

A birrefringência fica determinada por[4]:

$$\Delta n = \frac{\delta \lambda}{2\pi h} \quad (6.15)$$



em que:

$\lambda$  é o comprimento de onda da luz incidente;

$\delta$  é a diferença de fase;

$h$  é a espessura da amostra;

## 6.3 Aquisição de dados e resultados

### 6.3.1 Arranjo experimental para coleta de dados

Através do arranjo experimental descrito na figura 6.1, são obtidas informações necessárias para se obter o comportamento da birrefringência induzida na fase isotrópica.

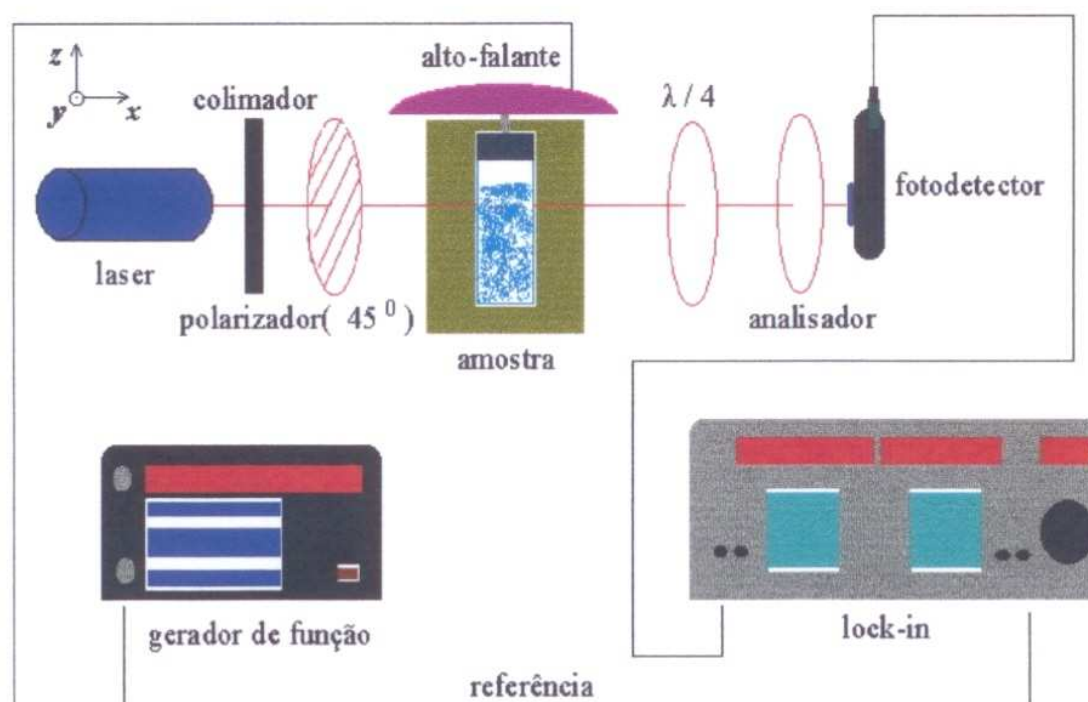


Figura (6.1) Arranjo experimental para medidas de birrefringência induzida.

### 6.3.2 Medidas da birrefringência ( $\Delta n$ ), usando uma placa de $\lambda/4$

Para caracterizar a birrefringência induzida por vibrações mecânicas, utiliza-se o arranjo experimental descrito na Figura 6.1.

Com o sistema estabilizado, seleciona-se a frequência de pico de ressonância, fixa-se o laser ( $\alpha$ ) com polarização incidente de  $45^\circ$  com o eixo  $z$  ( $\alpha = \frac{\pi}{4}$ ), gira-se a placa de quarto de onda ( $\sigma$ ) e o analisador ( $\theta$ ), obtendo um mínimo de intensidade, observado no lock-in. Encontrando esse mínimo de intensidade, são anotados os ângulos de giro da placa de quarto de onda e do analisador. Os ângulos são medidos em relação ao eixo  $z$ . Utilizando a equação (6.13), determina-se a diferença de fase ( $\delta$ ) da amostra através da equação (6.14). A birrefringência é então obtida pela equação (6.15).

O método é utilizado sucessivamente para todas as frequências de ressonância entre  $0,2 \text{ Hz} \leq \omega \leq 1000 \text{ Hz}$ , com  $\alpha = \frac{\pi}{4}$ , e para temperaturas dentro da fase isotrópica.

### 6.3.3 Obtenção de birrefringência ( $\Delta n$ ), através de análises do efeito de ressonância

Os valores de  $\Delta n$  obtidos por efeito de ressonância, foram extraídos, considerando os resultados das medidas de transmitância de luz, (Capítulo 4), e de ressonância (Capítulo 5), para as amostras propostas.

Para obter os valores de  $\Delta n$  induzido, considera-se um pico de ressonância (figura 6.2), encontra-se os valores da largura a meia altura ( $\Delta\omega = \gamma$ ) e utiliza-se[5,6]:

$$A^2 \approx \sqrt{\left(\frac{1}{2\omega_0}\right)^2 \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{\gamma^2}{4}}} \quad (6.16)$$

onde,  $\omega_0$  é a frequência natural do sistema e  $\gamma$  é o coeficiente de amortecimento.

Fazendo uma relação de  $I_{mec.}$  com  $I_{opt.}$  e utilizando:  $I(\omega) \approx A^2(\omega)$ [5,6] e a equação (6.16) considerando que  $I \approx \Delta n^2$ [4], obtém-se para um cristal líquido:

$$\Delta n \approx \sqrt{\left(\frac{1}{2\omega_0}\right)^2 \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \frac{\gamma^2}{4}}} \quad (6.17)$$

onde  $I_{mec.}$  é a intensidade da vibração mecânica,  $I_{opt.}$  é a intensidade de luz transmitida.

## 6.4 Resultados e discussão

### 6.4.1 Birrefringência ( $\Delta n$ ) induzida em função da frequência de vibração, $\omega$ , utilizando uma placa de $\lambda/4$

O parâmetro físico, que descreve o comportamento do diretor, é o parâmetro de ordem [7,8,9]. Logo, na análise da birrefringência induzida por fluxos, é conveniente determinar o parâmetro de ordem macroscópico, representado pelo tensor  $Q_{\alpha\beta}$ , o qual está relacionado à birrefringência da amostra.

No Capítulo 4, são descritos picos de intensidade de transmitância para as frequências de  $\omega \sim 20 \text{ Hz}$ ,  $\omega \sim 60 \text{ Hz}$ ,  $\omega \sim 120 \text{ Hz}$  e  $\omega \sim 180 \text{ Hz}$ .

Para obter  $\Delta n$ , foi utilizado o arranjo experimental e o método, descrito na seção 6.3.2, com a amostra  $C = 2,62$ .  $\Delta n$  é então determinada pela equação (6.15), onde a diferença de fase  $\delta$  é calculada, a partir da equação (6.14). Para o cálculo de  $\delta$ , são utilizados os ângulos  $\alpha$ ,  $\theta$  e  $\sigma$  descrito na seção 6.2.

Calculado  $\Delta n$  da amostra para cada frequência de pico ( $0,2 < \omega \leq 1000$ )Hz, na fase isotrópica, nas temperaturas de: 20,0 °C, 21,0 °C, 22,0 °C, 23,0 °C, 25,0 °C, 30,0 °C e 35,2 °C, obtém-se o gráfico da figura 6.2 (a) e 6.2 (b). Os valores de  $\Delta n$ , apresentados são medidos considerando a birrefringência da cubeta de quartzo, utilizada no experimento.

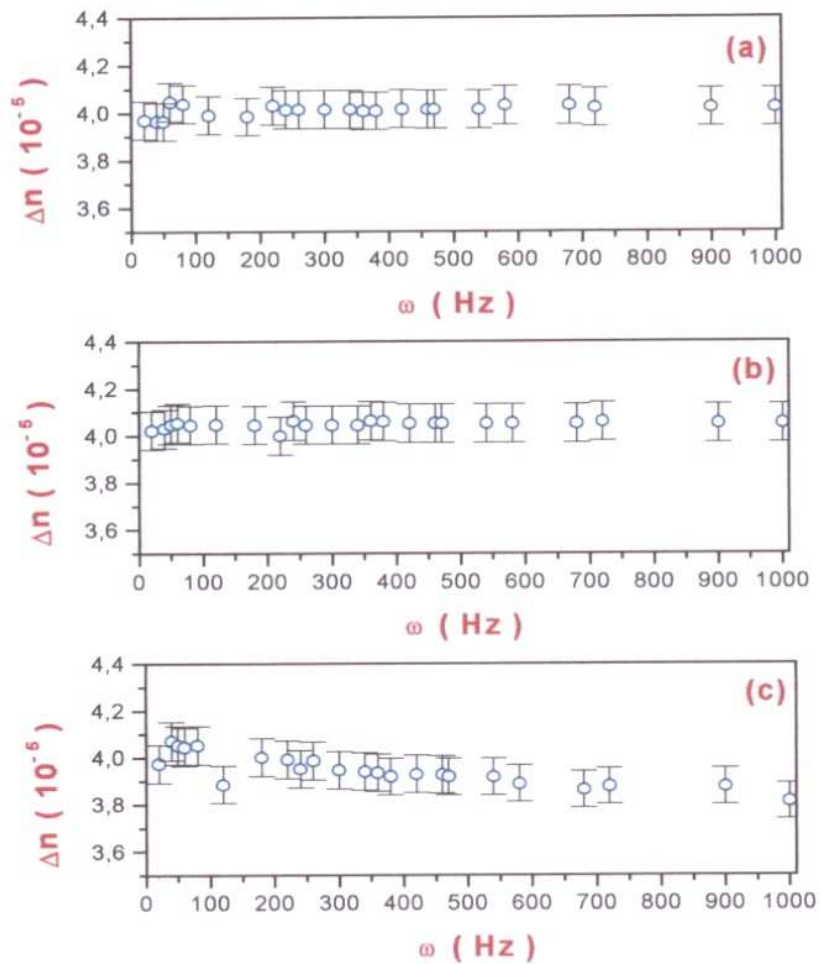


Figura 6.2(a) Gráficos típico de birrefringência ( $\Delta n$ ) em função da frequência de vibração, para  $(0 < \omega \leq 1000)$  Hz;  $C = 2,62$ . (a)  $T = 20,0$  °C; (b)  $T = 21,0$  °C; (c)  $T = 22,0$  °C  
 $L_1 \rightarrow (10,5 \pm 0,1)$  °C ISO  $(54,0 \pm 0,1)$  °C  $\rightarrow L_2$

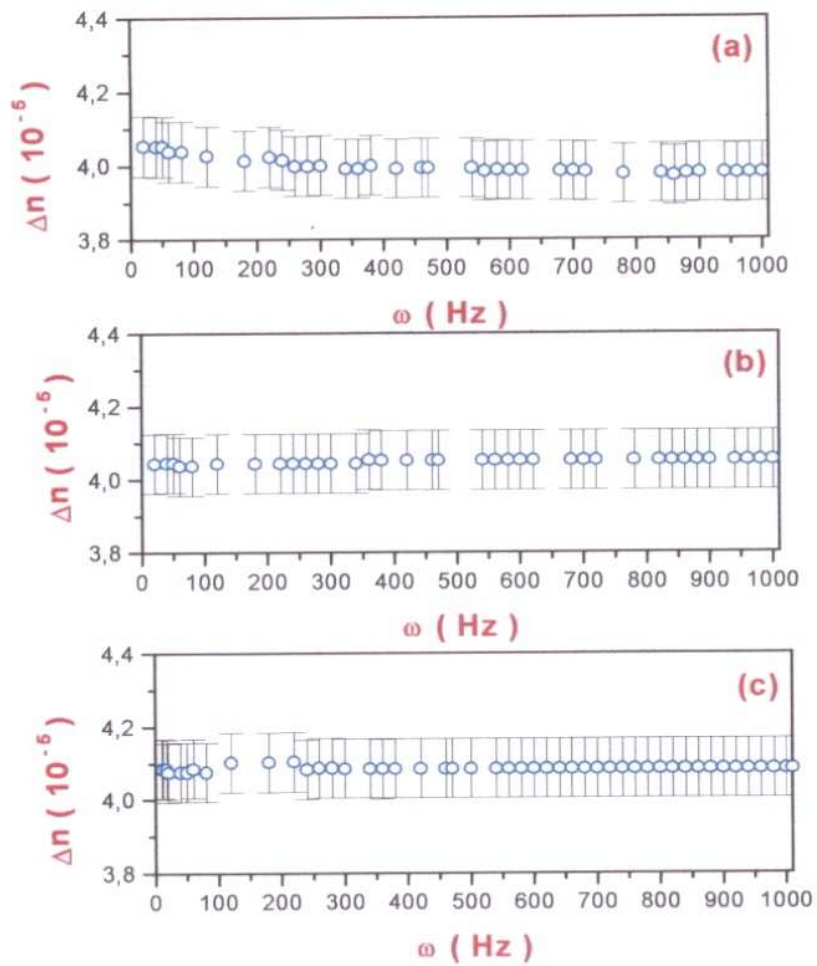


Figura 6.2(b) Gráficos típico de birrefringência ( $\Delta n$ ) em função da frequência de vibração, para  $(0 < \omega \leq 1000)$  Hz;  $C = 2,62$ . (a)  $T = 23,0 \text{ } ^\circ\text{C}$ ; (b)  $T = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$ ; (c)  $T = 30,0 \text{ } ^\circ\text{C}$

$L_1 \rightarrow (10,5 \pm 0,1) \text{ } ^\circ\text{C}$  ISO  $(54,0 \pm 0,1) \text{ } ^\circ\text{C}$   $\rightarrow L_2$



O valor de  $\Delta n$  encontrado é  $(4,04 \pm 0,08) \times 10^{-5}$  com um erro estimado em 2 %. Em medidas realizadas anteriormente por Fernandes [10] encontrou-se  $3,8 \times 10^{-5}$ .

Os valores obtidos para a birrefringência de um cristal líquido liotrópico, na fase isotrópica, são pequenos ( $\sim 10^{-5}$ ), se comparados ao valor típico da birrefringência de um cristal líquido liotrópico, na fase nemática ( $\sim 10^{-3}$ )[5].

O pequeno valor encontrado para a birrefringência induzida pode ser atribuído ao fato da mistura estar na fase isotrópica, onde  $\Delta n$  é zero.

#### 6.4.2 Birrefringência induzida ( $\Delta n$ ), em função da frequência de vibração obtida através do efeito de ressonância

O comportamento típico da birrefringência induzida, obtida através dos picos de ressonância, para  $C = 2,62$ ,  $C = 2,79$  e  $C = 2,90$ , conforme descrito anteriormente é apresentado nas figuras 6.3(a), 6.3(b), 6.3(c). Onde é verificado picos em:  $\omega \sim 20$  Hz,  $\omega \sim 60$  Hz e  $\omega \sim 120$  Hz. Em  $\omega \sim 180$  Hz não foi analisado.

Observando as figuras 6.3(a) e 6.3(c) verifica-se que a ordem de grandeza ( $\sim 10^{-4}$ ) é mantida para frequências de 20 Hz e 120Hz. Uma mudança em uma ordem de grandeza em  $\Delta n$  é observado na figura 6.3(b), exclusivamente na frequência de 60 Hz. Como a frequência de 60 Hz pode trazer conseqüências por ser a frequência de rede, será considerado o valor da birrefringência como sendo aquela obtida nas frequências de 20 Hz e 120 Hz, ou seja,  $\sim 10^{-4}$  com um erro estimado em 10%.

A fim de assegurar a eficácia do método para obter  $\Delta n$ , realiza-se medidas com uma amostra de cristal líquido termotrópico (MBBA) conforme mostrado na figura 6.4. O valor obtido para  $\Delta n$  foi da ordem de  $10^{-3}$  o que está de acordo com a literatura. O erro foi estimado em 10 %.

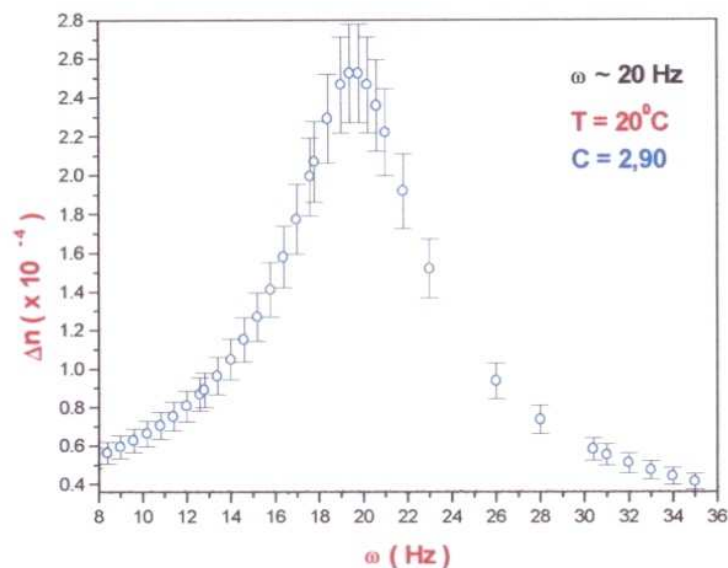


Figura 6.3(a) Gráfico típico de birrefringência ( $\Delta n$ ) em função da frequência de vibração, para  $\omega \sim 20$  Hz.

$L_1 \rightarrow (10,5 \pm 0,1)^\circ\text{C}$  ISO  $(52,0 \pm 0,1)^\circ\text{C} \rightarrow L_2$

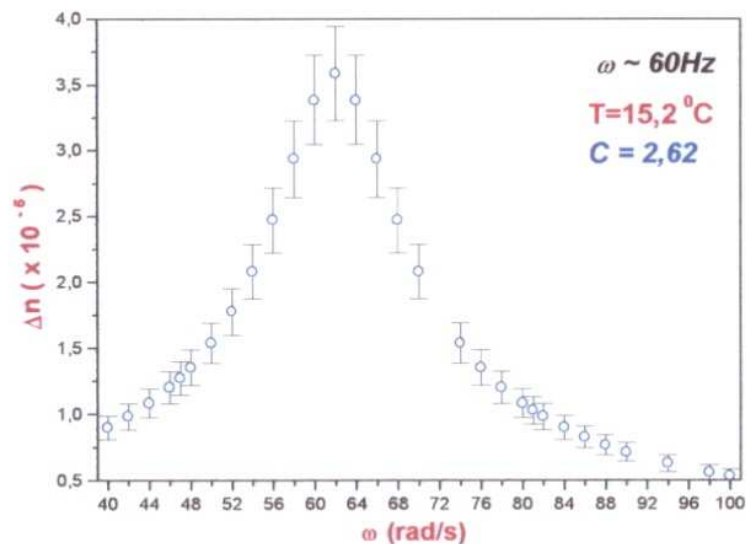


Figura 6.3(b) Gráfico típico de birrefringência ( $\Delta n$ ) em função da frequência de vibração,  $\omega$ , para  $\omega \sim 60$  Hz.

$L_1 \rightarrow (10,5 \pm 0,1)^\circ\text{C}$  ISO  $(54,0 \pm 0,1)^\circ\text{C} \rightarrow L_2$

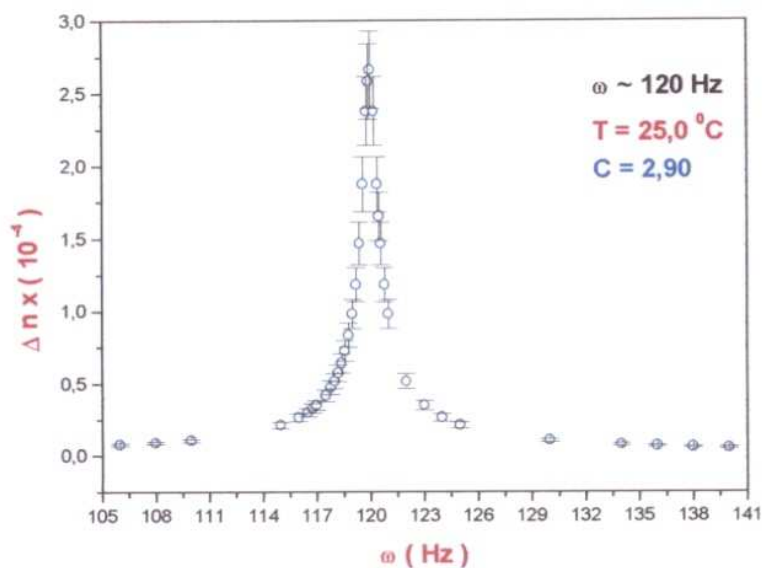


Figura 6.3(c) Gráfico típico de birrefringência ( $\Delta n$ ) em função da frequência de vibração,  $\omega$ , para  $\omega \sim 120$  Hz.

$L_1 \rightarrow (10,5 \pm 0,1)^\circ C$  ISO  $(52,0 \pm 0,1)^\circ C \rightarrow L_2$

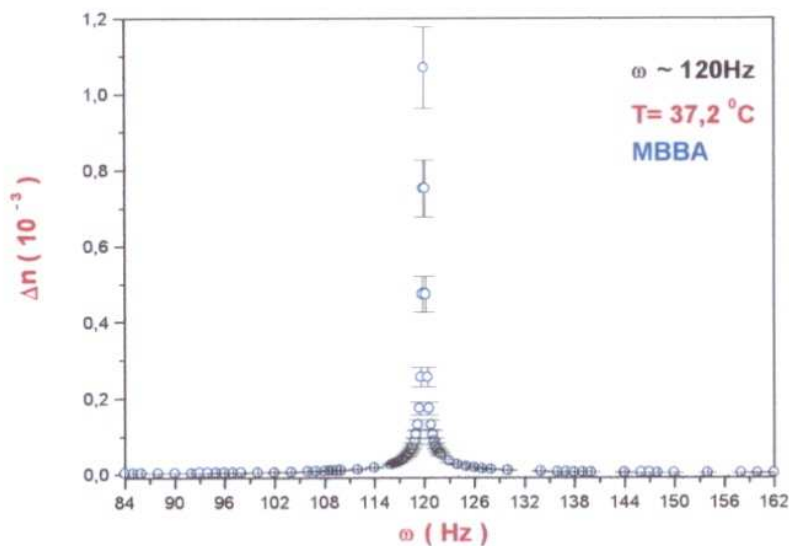


Figura 6.4 Gráfico típico de birrefringência ( $\Delta n$ ) em função da frequência de vibração,  $\omega$ , para  $\omega \sim 120$  Hz, de uma amostra de cristal líquido MBBA.

$N \rightarrow (35 \pm 0,1)^\circ C$  ISO

- [1] Jones, R. Clark, J. O. S. A., **31**, **488**, 1941
- [2] Stewart, R. M. Robertson, Applied Optics, **22**, **2213** (1983)
- [3] Jones, R. Clark, J. O. S. A., **31**, **493**, 1941
- [4] Born on Wolf "*Principles of Optics*", 15<sup>th</sup> Ed., Pergamon Press (1975)
- [5] H. J. Pain, *The Physics of Vibrations and Waves*, John Wiley & Sons Ltd, 1968
- [6] William T. Thomson, *Theory of Vibration with Applications*, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, New jersey, USA, 1973
- [7] P. G. de Gennes, "*The Physics of Liquid Crystals*", 2<sup>nd</sup> ed., Clarendon, Oxford, (1993)]
- [8] E. B. Priestley, "*Introdution to Liquid Crystals*", Plenum Press, New York, (1979)
- [9] S. Chandrasekhar, "*Liquid Crystals*", Cambridge University Press, Cambridge (1980)
- [10] Fernandes, Paulo R. G. – Dissertação de Mestrado – IFUSP – São Paulo (1990)
- [11] Symon, Keith, R., *Mecânica*, 4<sup>o</sup> ed., Ed. Campos, 1982
- [12] Galerne, Y., Marcerou, J.P., Phys. Rev. Lett. **51**, **2109**, (1983)

## Capítulo 7

### Conclusões e perspectivas

Neste trabalho fez-se uma abordagem experimental em amostras de cristal líquido liotrópico, na fase isotrópica, para diferentes concentrações relativas da mistura. Os resultados obtidos possibilitaram a caracterização da birrefringência induzida por vibrações mecânicas, na fase isotrópica mostrando a existência de ressonância no interior da fase isotrópica de cristais líquidos.

O efeito da birrefringência induzida na fase isotrópica é mais evidenciado quando se tem,  $C = 2,62$  onde se verifica que a amostra apresenta-se mais sensível a excitações externas.

A existência de picos de ressonância em frequências características evidenciou uma frequência natural de 20 Hz. Os picos de ressonância observados no interior da fase isotrópica no intervalo de 0,2 Hz a 1 KHz, independem da temperatura e concentração relativa da mistura.

Verificou-se que, através do efeito de ressonância, é possível obter a ordem de grandeza da birrefringência induzida no interior da fase isotrópica de um cristal líquido. Encontrando para as frequências de 20 Hz e 120 Hz,  $\Delta n \sim 10^{-4}$  e para 60 Hz,  $\Delta n \sim 10^{-5}$ .

A birrefringência induzida na fase isotrópica de um cristal líquido liotrópico encontrada, usando uma placa de um quarto de comprimento de onda foi de  $(4,04 \pm 0,08) \times 10^{-5}$ .



O tempo de decaimento,  $\tau_d$  o qual foi relacionado ao tempo de relaxação de um cristal líquido, apresentou um pico em  $T \sim 25$  °C para 20 Hz e  $T \sim 30$  °C. Esse aumento em  $\tau_d$  quando a amostra é excitada com  $\omega \sim 20$  Hz e  $\omega \sim 120$  Hz na concentração  $C = 2,90$  ilustra que o cristal líquido liotrópico apresenta similaridade em seu comportamento físico tanto para um regime estacionário, quanto num transiente.

O valor encontrado para  $\tau_d$  foi de  $\sim 1$  s na frequência de 120 Hz e  $\sim 10^{-1}$  s em 20 Hz e 60 Hz.

Como perspectiva desse trabalho propõe-se a realização de medidas de viscosidade das amostras estudadas.

Propõe-se a análise do coeficiente de expansão térmica a partir das medidas de densidade que, aqui foram utilizadas apenas para determinar a temperatura de transição.

Como esse trabalho é parte de um projeto que visa o desenvolvimento de sensores vibracionais, deixa-se como perspectivas um estudo sistemático dos diagramas de fases de novas misturas que apresentam o efeito de birrefringência induzida por vibrações mecânicas.