

NEWLLER MARCELO KIMURA

Investigação Experimental da Fase Isotrópica Reentrante de um Cristal Líquido Liotrópico.

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Palangana. Co-orientador: Prof. Dr. Paulo Ricardo Garcia Fernandes.

Maringá 2003

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Newller Marcelo Kimura

Investigação das Fases Isotrópicas e da Fase Nemática de um Cristal Líquido Liotrópico.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá.

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Palangana **Co-orientador:** Prof. Dr. Paulo Ricardo Garcia Fernandes

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Isabel Cristina dos Santos Carvalho – PUC/RJ Prof. Dr. Paulo Ricardo Garcia Fernandes – UEM/PR

> Maringá 2003

Este trabalho é dedicado aos meus pais Luis e Luci e à minha madrinha Herô



Agradecimentos	iv
Resumo	v
Abstract	vi

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 – Cristais líquidos	1
1.2 - Cristais líquidos Termotrópicos	2
1.3 - Cristais líquidos Liotrópicos	3
1.3.1 – Fase Isotrópica	4
1.3.2 – Birrefringência	5
1.4 – Objetivos do Trabalho	6
1.5 – Referências Capítulo 1	7

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 – Parâmetro de Ordem	8
2.2 – Teoria de Landau – de Gennes	10
2.3 - Índices de Refração	12
2.4 – Coeficiente de Polarizabilidade Eletrônica	13
2.5 – Birrefringência Induzida por Gradientes de Velocidade	14
2.6 – Referências Capítulo 2	15

CAPÍTULO 3 - AMOSTRAS UTILIZADAS

.16
18
19
19
20
.20
21
.23

CAPÍTULO 4 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

4.1 – Microscopia Óptica de Luz Polarizada	24
4.2 – Refratometria	26
4.3 – Medidas de transmitância de luz	
4.3.1 – Transmitância <i>versus</i> Freqüência	
4.3.2 – Transmitância <i>versus</i> Temperatura	33
4.4 – Densitometria	
4.5 – Referências Capítulo 4	35

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – Texturas das Fases Estudadas3	6
5.1.1 – Amostra 1 (Iso ₁ $ ightarrow$ N _D $ ightarrow$ Iso ₂)3	6
5.1.2 – Amostra 2 (Iso ₁ $ ightarrow$ N _c $ ightarrow$ Iso ₂)	7
5.1.3 – Amostra 3 (Iso ₁ \rightarrow N _D \rightarrow N _{Bx} \rightarrow N _C \rightarrow Iso ₂)3	9
5.2 - Medidas de índice de refração nas transições $Iso_1 {\rightarrow} N_{D}$ e $N_{D} {\rightarrow} Iso_2 {\dots} {\dots} 4$	0
5.3 – Coeficiente de Polarizabilidade Eletrônica4	4
5.4 – Transmitância em função da Freqüência4	6
5.5 – Transmitância em função da Temperatura5	51
5.6 – Densidade em função da temperatura da fase isotrópica reentrante 5	2
5.7 – Referências Capítulo 55	6

CAPÍTULO 6 – CUNCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6.1 -	Conclusões e	Perspectivas57
-------	--------------	----------------

APÊNDICES

A – Programa de aquisição de dados	59
B - Cálculo da Densidade	.73
C – Artigo Submetido	. 75



Meus sinceros agradecimentos:

Ao Prof. Dr. Paulo Ricardo Garcia Fernandes por todo o apoio, incentivo e conhecimento que me foram transmitidos.

Ao Prof. Dr. Antonio José Palangana pela orientação do trabalho.

Ao Prof. Msc. Perseu Ângelo Santoro pelo suporte e manutenção dos equipamentos, assim como na síntese do Laurato de Potássio.

Ao Prof. Msc. Davi Antunes de Oliveira pela ajuda no manuseio dos equipamentos.

A todos os companheiros do Laboratório de Cristais Líquidos da UEM, em especial ao Andersom Reginaldo Sampaio, pela ajuda nas medidas realizadas.

A todos os companheiros de estudos do mestrado, especial ao Alcir Nunes Rosa, por toda ajuda nos créditos.

À oficina mecânica do Departamento de Física da UEM, pela construção das peças utilizadas no trabalho.

Aos meus pais Luis e Luci por todo o apoio e incentivo que me foram transmitidos. A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização do trabalho. Ao CNPq, PADCT e a Capes pela ajuda financeira.



O presente trabalho trata de uma investigação experimental da fase isotrópica reentrante de um cristal líquido liotrópico. As técnicas experimentais utilizadas foram a refratometria e a transmitância de luz em função da freqüência. Os coeficientes de polarizabilidade eletrônica paralelo (ϕ_{II}) e perpendicular (ϕ_{\perp}) ao eixo óptico foram determinados nas transições $Iso_1 \rightarrow N_D \rightarrow Iso_2$, onde Iso₁, N_D e Iso₂ correspondem, respectivamente a: fase isotrópica em baixa temperatura (~10 °C), fase nemática discótica e fase isotrópica em alta temperatura (~40 °C). Quando a birrefringência é máxima, o valor dos coeficientes de polarizabilidade eletrônica é de $\phi_{II} \cong \phi_{\perp} = 6,4 \times 10^{-4} \text{ °} C^{-1}$. As fases Iso₁ e Iso₂ apresentaram dois picos principais de ressonância nas freqüências de (17±1) Hz e (51±6) Hz. As fases isotrópicas (Iso₁ e Iso₂) são visivelmente distintas tanto do ponto de vista dinâmico (medidas de transmitância de luz) quanto do estático (medidas Δn).



The present work shows an experimental investigation of the reentrant isotropic phase of a lyotropic liquid crystal. The experimental techniques utilized were refratometry and transmittance of light as a function of frequency. The parallel and perpendicular electronic polarizability coefficients ($\phi_{//}$ and ϕ_{\perp}) were measured in the $Iso_1 \rightarrow N_D \rightarrow Iso_2$ phase transitions, where Iso₁, N_D and Iso₂ are, respectively, isotropic phase at low temperatures (~10 °C), nematic discotic phase and isotropic phase at high temperatures (~40 °C). The value of the eletronic polarizability coefficients is $\phi_{//} \cong \phi_{\perp} = 6.4 \times 10^{-4}$ °C⁻¹ for the maximum birefringence. The Iso₁ and Iso₂ phases present two principal resonance peaks at (17±1) Hz and (51±6) Hz. The isotropic phases (Iso₁ and Iso₂) are clearly different from both the dynamic (transmittance of light) and the static (birefringence measurement) point of view.

Capítulo 1 - Introdução

1.1 - Cristais Líquidos:

O cristal líquido é um estado intermediário da matéria, entre o sólido cristalino e o líquido isotrópico. Esse estado intermediário da matéria pode ser chamado de mesofase ou fases mesomórficas [1]. As mesofases apresentam ordem orientacional e/ou ordem posicional. Os cristais líquidos são substâncias anisotrópicas, pois a velocidade de propagação da luz depende da direção considerada; tais meios são ditos birrefringentes, pois ostentam dois índices de refração principais perpendiculares entre si [2]. Seus constituintes básicos (moléculas ou micelas) tendem a se alinharem em uma direção preferencial.

O cristal líquido foi observado pela primeira vez pelo botânico austríaco Friedrich Reinitzer em 1888 [3]. Ele observou o "fenômeno das cores" no resfriamento do acetato ou benzoato de colesterila líquido. Os cristais líquidos são divididos em dois grandes grupos: as mesofases **termotrópicas** e as mesofases **liotrópicas** que são tratadas nas secções 1.2 e 1.3, respectivamente.

1.2 - Cristais Líquidos Termotrópicos:

Os cristais líquidos termotrópicos são constituídos basicamente de moléculas e apresentam sua transição de fase em função da temperatura e pressão [4]. Esses cristais líquidos são de interesse tanto para pesquisa básica quanto para pesquisa aplicada como, por exemplo, em displays, sensores de temperatura etc. São classificados quanto a sua ordem em três tipos principais: nemático, colestérico e esmético.

O cristal líquido termotrópico nemático possui suas moléculas com uma ordem orientacional de longo alcance sem a existência de ordem translacional de longo alcance. Suas moléculas em geral são alongadas, o que permite aproximá-las por bastões rígidos. Orientan-se com seu eixo de simetria, quase que paralelos uns aos outros em uma direção média. Essa direção média de orientação das moléculas caracteriza a fase como uniaxial e fortemente birrefringente. 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 pelo vetor unitário \vec{n} , denominado diretor.

Já os colestéricos são constituídos de planos nemáticos com alteração na direção de orientação do diretor \vec{n} . Essas fases possuem uma helicidade com o eixo da hélice numa direção normal à direção das moléculas. A helicidade de um cristal líquido colestérico é representada pelo passo da hélice. Assim, a fase nemática é uma fase colestérica de passo infinito. As mesofases colestéricas são obtidas com moléculas que apresentam atividade óptica (levógira ou dextrógira) e, as opticamente inativas (misturas racêmicas) geram fases nemáticas [1].

Os cristais líquidos esméticos são entre outras fases subdivididos em A, B e C e são materiais que apresentam um grau de ordenamento translacional. Devido a isso, sua viscosidade é maior em relação à fase nemática. As mesofases do tipo A possuem moléculas alinhadas com seus centros de massa espaçados de forma irregular no interior da camada. Já as mesofases do tipo esmético B não possuem grande fluidez, pois, seus centros moleculares, em cada camada, estão organizados em volumes de correlação com ordem hexagonal [1]. Os esméticos do tipo C são semelhantes ao esmético A, porém com as moléculas inclinadas em relação às camadas.

Em geral, as substâncias que dão origem a cristais líquidos termotrópicos apresentam mais de uma fase quando passam do estado sólido para o estado líquido. Uma seqüência, normalmente observada, é; sólido cristalino, fase esmética, fase nemática e fase isotrópica.

1.3 - Cristais Líquidos Liotrópicos:

Os cristais líquidos liotrópicos não são constituídos simplesmente de moléculas, mas sim de um aglomerado delas, esse aglomerado é denominada micela. As mesofases liotrópicas são misturas de uma ou mais substâncias em um solvente, formando uma solução homogênea [5]. Geralmente uma das substâncias é um surfactante e o solvente mais comum é a água. Os surfactantes tem como característica comum serem constituídos por moléculas anfifílicas, que possuem uma parte polar ligada a uma cadeia carbônica nãopolar. As transições de fase em cristais líquidos liotrópicos são caracterizadas pela temperatura, concentração e pressão. As micelas podem assumir várias formas e dimensões dependendo da concentração da mistura e da temperatura.

Em relação à ordem, os cristais líquidos liotrópicos são classificados em: nemáticos, colestéricos, lamelares, hexagonais e cúbicos. A fase nemática geralmente é formada por micelas com o formato cilíndrico ou discótico usualmente conhecidas como nemático cilíndrico (N_c) e nemático discótico (N_d) respectivamente. A existência da mesofase nemática biaxial (N_{bx}) foi experimentalmente comprovada, pela primeira vez, em sistemas liotrópicos, na década de 80. Posteriormente, nemáticos biaxiais foram também observados em sistemas termotrópicos poliméricos e de baixo peso molecular [6]. As fases lamelares (L), apresentam as moléculas anfifílicas dispostas em camadas contendo água entre as camadas adjacentes, formando uma estrutura muito semelhante àquela das membrana biológicas. A fase hexagonal também é formada por micelas cilíndricas, de comprimento indefinido, arranjadas paralelamente umas às outras em uma disposição hexagonal no espaço. Na fase cúbica ou isotrópica viscosa, as micelas têm formato esférico e formam um arranjo cúbico de corpo centrado, com a água preenchendo os espaços entre as unidades.



Figura (1.3.1) – Ilustração de uma molécula anfifílica e sua disposição em uma fase lamelar, em micelas cilíndricas e discóticas.

1.3.1 - Fase Isotrópica:

A fase isotrópica de um cristal líquido não apresenta ordem orientacional de longo alcance. Portanto, esta é uma fase com a birrefringência (Δn) nula. Embora a fase isotrópica apresente $\Delta n = 0$ é possível induzir uma birrefringência não nula utilizando gradientes de velocidades no interior dessa fase. Tal fato foi verificado experimentalmente em cristais líquidos termotrópicos [8] como também em liotrópicos [9].

A ordem em um cristal líquido pode ser expressa pelo parâmetro de ordem escalar **S** (microscópico) ou pelos invariantes do tensor parâmetro de ordem, \tilde{Q} (macroscópico). A partir do comportamento desse tensor, em função da temperatura, é possível estudar as transições de fase que ocorrem em cristais líquidos. Numa transição de primeira ordem o parâmetro de ordem é descontínuo na temperatura de transição, enquanto que em uma transição de segunda ordem o parâmetro de ordem vai a zero continuamente [10]. As transições de fase isotrópico-nemático são transições de primeira ordem caracterizadas pela descontinuidade do parâmetro de ordem na temperatura de transição. A fase isotrópica dos liotrópicos apresenta, nas proximidades da fase nemática, uma ordem pseudolamelar [10].

Segundo Maier e Saupe [11], 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 diminuindo assim a simetria e originando tais fases (fase isotrópica). Em relação a cristais líquidos liotrópicos, a fase isotrópica na região de baixas temperaturas não é explicada através dos modelos termodinâmicos usuais. A existência da fase isotrópica em baixas temperaturas numa mistura liotrópica se deve à anisotropia de forma da micela. Segundo o modelo proposto M.J.de Oliveira e A. M. Figueiredo Neto [12], a forma desses objetos microscópicos varia linearmente com a temperatura aproximando-se de uma forma esférica originando a fase isotrópica.

1.3.2 - Birrefringência:

Quando a luz passa através de um meio anisotrópico em certas direções, o raio emergente é dividido em dois raios paralelos. Essa divisão do feixe transmitido é chamado de dupla refração e dizemos que o meio é birrefringente [13]. Existe uma direção de incidência de luz para o qual não ocorre dupla refração, esta direção, característica do cristal, é chamada de eixo óptico. Deste modo, os cristais podem ser classificados em: uniaxiais quando possuem apenas um eixo óptico e, biaxiais quando possuem dois eixos ópticos. O fenômeno da dupla refração foi observado pela primeira vez em 1669, por Erasmus Bartholinus [13]. Ele notou que um feixe luminoso, após incidir perpendicularmente sobre uma das faces de um romboedro de calcita e atravessá-lo, se dividia em dois. Fresnel e Arago [13], em 1811, demonstraram que os planos de polarização desses dois raios são perpendiculares entre si e normalmente tem intensidades diferentes. Um dos raios é denominado raio ordinário, pois ele é refratado de uma maneira normal (ou ordinária), ou seja, obedecendo a Lei de Snell. O outro é denominado raio extraordinário, pois ele é mais refratado do que o raio ordinário, dizendo-se que ele apresenta refração anômala, porque não obedece a Lei de Snell.

A onda ordinária se propaga através de um cristal com uma única velocidade v_0 , em todas as direções. Para essa onda o cristal tem um só índice de refração n_0 , como se fosse um sólido isotrópico. A onda extraordinária, propaga-se através do cristal com uma velocidade variável com a direção, desde um valor v_0 até um valor (maior ou menor) v_e .

Assim, o índice de refração, definido por c/v, varia com a direção desde n_0 até outro valor n_e . As grandezas n_0 e n_e são chamadas de índices principais de refração. A diferença numérica entre eles, $\Delta n = n_e - n_0$, é denominada birrefringência.

1.4 – Objetivos do trabalho:

Nesse trabalho, temos como objetivo: Estudar a fase isotrópica reentrante de uma mistura liotrópica nas proximidades de fases ordenadas;

Determinar os coeficientes de polarizabilidade eletrônica (ϕ_i) nas transições $Iso_1 \rightarrow N_D \rightarrow Iso_2$.

A presente dissertação está apresentada da seguinte forma:

O capítulo 1 apresentou-se uma breve descrição sobre os cristais líquidos e os objetivos do trabalho.

No capítulo 2, abordamos alguns conceitos teóricos que nos auxiliam na interpretação dos resultados experimentais.

No capítulo 3, apresentamos os procedimentos de preparo das amostras e as amostras utilizadas.

No capítulo 4, são descritas as técnicas experimentais utilizadas na caracterização das amostras.

No capítulo 5, estão dispostos os resultados e uma breve discussão.

No capítulo 6, estão as conclusões.

No apêndice A, temos uma descrição completa do programa de aquisição de dados realizado.

No apêndice B, temos o cálculo da densidade, partido do período de oscilação da amostra.

1.5 - Referências Bibliográficas Capítulo 1:

- [1] S. Chandrasekhar, "Liquid Crystals"., Cambride University Press, (1980).
- [2] Born on Wolf, "Principles of Optics", 15th Ed., Pergamon Press (1975).
- [3] F. Reinitzer, *Mh. Chem.*, **9**, 421 (1888).
- [4] E. B. Priestley, P. J. Wojtowicz, Sheng, Ping, RCA Laboratories, Princeton, New Jersey, (1975).

[5] P. A. Winsor, Binary and multicomponent solutions of amphiphilic compounds, *Chem. Rev.*, **68**, 1 (1968).

[6] L. J. Yu and A. Saupe. Phys. Rev. Lett., 45, 1000 (1980).

- [7] P. G. de Gennes, "The Physics of Liquid Crystals", 2nd ed., Clarendon, Oxford, (1993).
- [8] P. Martinoty, S. Candau and J. Debeuvais, Phys. Rev. Lett., 27, 1123 (1971).
- [9] D. A. de Oliveira, Tese de Mestrado, UEM, Paraná, (2001).

[10] A. M Figueiredo Neto, Y. Galerne, A. M. Levelut, "*Physics of Complex and Super Molecular Fluids*", ed. S. Sofron and N. Clark, **347** (1987).

[11] W. Maier and A. Saupe, Z. Naturtorschg, vol 14a, **882**, (1959) and Vol 15a, **287** (1960).

[12] M. J. Oliveira and A. M. Figueiredo Neto, Phys. Rev, A., 34, 3481 (1986).

[13] E. E. Wahlstrom. "Cristalografia Óptica", Ao Livro Técnico S. A., Rio de Janeiro, (1969).

^[1] S. Chandrasekhar, "Liquid Crystals"., Cambridge University Press, (1980).

Capítulo 2 - Fundamentação Teórica

2.1 Parâmetro de Ordem:

Um sistema físico, no qual ocorre uma transição de fase, é caracterizado por um parâmetro de ordem orientacional [1]. Para um sistema de moléculas rígidas, o tensor parâmetro de ordem é dado por:

$$S_{ij}^{\alpha\beta} = \left\langle \frac{1}{2} \left(3i_{\alpha} j_{\beta} - \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \right) \right\rangle$$
(2.1.1)

onde $\alpha \in \beta$ são os referencias do laboratório e *i* e *j* são as coordenadas das micelas ou moléculas. Num caso particular, o parâmetro de ordem é expresso por.

$$S = \frac{1}{2} \left\langle 3\cos^2 \theta - 1 \right\rangle, \tag{2.1.2}$$

onde *S* é definido como uma medida do alinhamento médio da fase e θ é o ângulo que o eixo de simetria da molécula ou micela faz com relação ao eixo óptico da amostra (\vec{n}) como mostra a *Figura* (2.1.1). Portanto, para fases nemáticas perfeitamente ordenadas, S = 1, e para fases isotrópicas S = 0. Assim, o parâmetro de ordem orientacional está definido, de um ponto de vista microscópico, considerando uma média estatística do comportamento molecular individual.



Figura (2.1.1) - θ é o ângulo que o eixo de simetria da molécula ou micela faz com relação ao eixo óptico da amostra (\vec{n}).

Do ponto de vista macroscópico, o parâmetro de ordem pode ser definido em termos de quaisquer funções resposta macroscópica tais como a susceptibilidade magnética χ ou a constante dielétrica ε . Considerando como função resposta a anisotropia de susceptibilidade magnética $\chi_{\alpha\beta}$, temos para o líquido isotrópico, $\chi_{\alpha\beta} = \chi \delta_{\alpha\beta}$, com α , β = x, y, z e $\delta_{\alpha\beta}$ é a delta de Kronecker. Logo, para o líquido isotrópico, a medida de susceptibilidade magnética dá como resultado valores iguais para as três componentes.

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

$$\delta_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\prime\prime} \end{vmatrix}, \qquad (2.1.3)$$

onde χ_{\perp} , representa a susceptibilidade perpendicular ao eixo óptico e χ_{\parallel} a susceptibilidade paralela. Assim, $\chi_{\alpha} = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ 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 do sinal de χ_{α} . Se χ_{α} é positivos as moléculas do cristal líquido orientam-se paralelas ao eixo z e, enquanto se χ_{β} negativo o alinhamento das moléculas é perpendicular ao eixo z (plano x-y).

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

$$Q_{\alpha\beta} = G\left(\chi_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\sum\chi_{\gamma\gamma}\right).$$
(2.1.4)

O tensor $Q_{\alpha\beta}$ é um tensor real, simétrico e de traço não nulo em se tratando de cristais líquidos liotrópicos. A constante G é definida convenientemente para se obter $Q_{zz} =$ 1, em um sistema completamente ordenado. Assim, com os eixos α e β escolhidos convenientemente para diagnosticar o tensor, o parâmetro de ordem pode ser escrito, na sua forma mais geral, incluídas as possíveis simétrias da fase nemática [3], como:

$$Q_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} Q_1 & 0 & 0 \\ 0 & Q_2 & 0 \\ 0 & 0 & -(Q_1 + Q_2) \end{vmatrix}.$$
 (2.1.5)

2.2 Teoria De Landau – de Gennes:

Para sistemas que são descritos por transições de fases, é usual caracterizá-los 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 energia livre, em função do parâmetro de ordem \tilde{Q} e da temperatura (considerando a temperatura o único parâmetro relevante na transição). Assim, o valor de equilíbrio do parâmetro de ordem \tilde{Q} é aquele que minimiza a energia livre, F(Q,T).

Quando a mudança do valor do parâmetro de ordem escalar Q [3,4], ao variar a temperatura, for descontínua *Figura* (2.2.1.*a*), a transição é dita de primeira ordem. Se a mudança do parâmetro de ordem for contínua em relação à temperatura, a transição é caracterizada como de segunda ordem *Figura* (2.2.1.*b*).



Figura (2.2.1) - Parâmetro de ordem Q em função da temperatura (a) Transição de primeira ordem, (b) Transição de segunda ordem. T_C é a temperatura de transição de fases, figura extraída da referência [5].

A teoria de Landau foi proposta em 1937, para estudos de transições de fases de segunda ordem. de Gennes estendeu a teoria para o estudo de transições de fases em cristais liquidos 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, tal como a temperatura.

A densidade de energia livre F(Q,T) pode ser descrita por:

$$F(Q,T) = f_0(T) + \lambda(T)Q + \frac{1}{2}A(T)Q^2 + \frac{1}{3}B(T)Q^3 + \frac{1}{4}C(T)Q^4 + \dots \qquad (2.2.1)$$

onde Q é o parâmetro de ordem, T a temperatura, λ , *A*, *B* e *C* são coeficientes do desenvolvimento que podem ser obtidos a partir das considerações gerais e $f_0(T)$ é uma constante. Somente o caso espacialmente uniforme é considerado nesse desenvolvimento. Os termos relativos às derivadas espaciais de Q não foram levados em consideração.

Para transições de segunda ordem sempre é possível definir um parâmetro de ordem tal que Q = 0 para $T \ge T_c$, o estado desordenado corresponde ao mínimo de energia e para $T < T_c$, o estado de equilíbrio corresponde a $Q \ne 0$. 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 equação (2.2.1) serão nulos, ou seja, $\lambda(T) = B(T) = 0$.

Landau considerou que próximo a T_c o coeficiente C(T) varia muito lentamente em função da temperatura, comparado com A(T) e portanto, deve ser considerada uma constante positiva. Para fases em altas temperaturas $(T > T_c)$, A(T) é positivo, para fases a baixas temperaturas $(T < T_c)$, A(T) é negativo, o que implica A(T) ser nulo para $T = T_c$. Assim, A(T) pode ser escrito nas vizinhanças como:

$$A(T) = a_0 (T - T_c), \qquad (2.2.2)$$

sendo a_0 uma constante positiva.

Logo, a equação (2.2.1) para a densidade da energia livre se reduz à [3,6]:

$$F(Q,T) \cong f_0(T) + \frac{1}{2}a_0(T - T_c)Q^2 + \frac{1}{4}CQ^4 .$$
(2.2.3)

2.3 Índice de Refração:

O índice de refração absoluto (n) de um meio é definido como a razão entre a velocidade de uma onda eletromagnética no vácuo e sua velocidade neste meio, ou seja,

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\epsilon\mu} \quad , \tag{2.3.1}$$

onde ε é a constante dielétrica e μ a permeabilidade magnética, relativas ao meio. Tomando $\mu = 1$ (exceto para materiais ferromagnéticos) na equação (2.3.1), obtemos a relação de Maxwell

$$n = \sqrt{\varepsilon} \,, \tag{2.3.2}$$

onde ε é a constante dielétrica estática.

Podemos determinar dois índices de refração quando uma onda eletromagnética polarizada incide sobre um cristal uniaxial: o índice ordinário (n_o) , observado quando o vetor campo elétrico vibra perpendicular ao eixo óptico e o índice extraordinário (n_e) , onde o vetor campo elétrico é paralelo ao eixo óptico. Em cristais líquidos uniaxiais (esmético S_A ou nemático) [7], o eixo óptico é expresso pelo vetor diretor \vec{n} . Sendo assim, o índice

paralelo ao diretor corresponde ao extraordinário (n_e) e o índice perpendicular ao diretor é o ordinário (n_a) . E a birrefringência

$$\Delta n = n_e - n_o \quad , \tag{2.3.3}$$

Em geral, para moléculas ou micelas alongadas (tipo bastão), $n_e > n_o$, tal que $\Delta n > 0$. No caso de moléculas ou micelas discóticas, $n_e < n_o$, isto é, $\Delta n < 0$.

2.4 - Coeficiente de Polarizabilidade Eletrônica:

Para calcular o coeficiente de polarizabilidade eletrônica ϕ_i de um cristal líquido liotrópico vamos utilizar a equação de Vuks [8], visto que a fase discótica corresponde a um meio anisotrópico.

A equação de Vuks escrita para um meio uniaxial é dada por [9]:

$$\frac{n_i^2 - 1}{\left\langle n^2 \right\rangle + 2} = \frac{R_i}{v} , \qquad (2.4.1)$$

onde n_i pode ser $n_{//}$ ou n_{\perp} , que são os índices de refração ordinário e extraordinário respectivamente, v é o volume molar, R_i é a refratividade molar e $\langle n^2 \rangle = \frac{1}{3} (n_{//}^2 + 2n_{\perp}^2)$ é o valor médio dos índices de refração na fase nemática.

A refratividade molar R_i está relacionada com a polarizabilidade molar α_i através da equação

$$R_i = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha_i, \qquad (2.4.2)$$

onde N_A é o número de Avogrado e α_i representa a polarizabilidade do meio nemático para uma dada direção de propagação (paralela ou perpendicular).

Derivando a equação (2.5.1) em relação a temperatura obtemos a equação [10].

$$2n_{i}\frac{dn_{i}}{dT} = \frac{R_{i}}{v}\left(\left\langle n^{2}\right\rangle + 2\right)\left[\left(\frac{1}{\left\langle n^{2}\right\rangle + 2}\right)\frac{d\left\langle n^{2}\right\rangle}{dT} + \frac{1}{R_{i}}\frac{dR_{i}}{dT} - \frac{1}{v}\frac{dv}{dT}\right].$$
(2.4.3)

Utilizando as definições para os coeficientes de polarização eletrônica ϕ_i e o de expansão térmica β obtém-se

$$\phi_i = \frac{1}{R_i} \frac{\partial R_i}{\partial T} = \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial \alpha_i}{\partial T} \qquad e \qquad \beta = \frac{1}{\nu} \left(\frac{\partial \nu}{\partial T} \right)_p , \qquad (2.4.4)$$

podemos reescrever a equação (2.5.3) obtendo assim

$$\frac{dn_i}{dT} = A_i (\phi_i - \beta) + B_i \frac{d\langle n^2 \rangle}{dT} , \qquad (2.4.5)$$

onde $A_i = \frac{n_i^2 - 1}{2n_i}$ e $B_i = \frac{A_i}{\langle n^2 \rangle + 2}$.

2.5 Birrefringência Induzida por Gradientes de Velocidades:

A transição de fase nemático-isotrópico é uma transição de primeira ordem. Muitos materiais termotrópicos, na fase isotrópica, apresentam alguns efeitos em torno da temperatura de transição T_c . Dentre esses efeitos pode-se citar a birrefringência magnética na fase isotrópica, espalhamento inelástico de luz e a birrefringência induzida por fluxo [3]. Considerando uma velocidade \vec{v} na direção x e o gradiente de \vec{v} em z no interior de um cristal líquido isotrópico é possível induzir uma birrefringência. A birrefringência é por [3].

$$n_1 - n_2 = \tau(T) \frac{\partial v}{\partial z} , \qquad (2.5.1)$$

onde $\tau(T)$ tem dimensões de tempo e é pequena em um líquido convencional [3].

A birrefringência induzida foi verificada experimentalmente primeiramente em cristais líquidos termotrópicos (PPA) [2]. Já a birrefringência induzida e cristais líquidos liotrópicos foi recentemente verificada experimentalmente [11] e é da ordem de 10^{-5} .

Do ponto de vista teórico esse problema foi abordado como um processo de difusão de ordem no interior de uma fase isotrópica [12].

2.6 – Referências Bibliográficas Capítulo 2:

[1] E. B. Priestley, P. J. Wojtowicz, Sheng, Ping, RCA Laboratories, Princeton, Newy Jersey, (1975).

[2] S. Chandrasekhar, "Liquid Crystals", Cambridge University Press, Cambridge (1980).

[3] P. G. de Gennes, "The Physics of Liquid Crystals", 2nd ed., Clarendon, Oxford, (1993).

[4] Gramsbergen, Egbert F., Longa, Lech and de Jeu, Wim H., Phys. Reports, 135, 195, (1986).

[5] P. R. G. Fernandes, Dissertação de Doutorado, USP, São Paulo (1996).

[6] E. B. Priestley, "Introdution to Liquid Crystals", Plenum Press, New York, (1979).

[7] G. Vertogen and W. H. de Jeu. *Termotropic Liquid Crystals. Phys. Rev. A*, Springer – Verlag, Berlim, (1988).

[8] M. F. Vuks, Determination of the optical anisotropy of aromatic molecules from the double refration of crystals, *Optics and Spectroscopy*, **20**, 361 (1966).

[9] ShiTson Wo, Birrefringence dispersions of liquid crystals, *Phys. Rev. A*, **33**, 1270 (1986).

[10] J. R. D. Pereira, Dissertação de Doutorado, Unicamp, São Paulo (2001).

[11] D. A. de Oliveira, Dissertação de Mestrado, UEM, Paraná, (2001).

[12] P. R. G. Fernandes, and A. M. Figueiredo Neto, A. M., Phys. Rev. E., 56, 6185 (1997).

Kapítulo 3 – Amostras Utilizadas

3.1 - Procedimento de preparo das amostras:

As amostras utilizadas são compostos ternários cujos reagentes são: Laurato de Potássio $CH_3(CH_2)_{10}CO_2K$, sintetizado no laboratório de cristais líquidos da UEM, Decanol (Sigma), $C_{10} H_{22} O$, água pesada D_2O (Aldrich) ou H_2O . A água utilizada no preparo das amostras é destilada e deionizada por um destilador (Quimis) e um deionizador (Quimis), respectivamente.

Para garantir que a amostra esteja livre de qualquer tipo de impureza, o tubo de ensaio foi colocado durante 30 minutos em um ultra-som (modelo USC 1400 da UltraSonic Cleaner), lavado 2 vezes com detergente e, 10 vezes com água destilada. E em seguida, o tubo é colocado na estufa em uma temperatura de 100 °C para secagem. Dessa forma garantimos a limpeza dos tubos de ensaio.

A pesagem dos reagentes (KL, DeOH e Água) é realizada em uma balança analítica (modelo AT201 da Mettler Toledo, precisão = 0.001g). Primeiramente é pesado o KL, em seguida o DeOH, e posteriormente a água pesada ou água destilada e deionizada. Após a pesagem o tubo de ensaio é vedado com parafilme para evitar a evaporação dos componentes. No processo de homogeneização o tubo é agitado em um agitador mecânico (modelo 251 da FANEM) e posteriormente colocado em uma centrífuga (modelo 222T28 da Quimis). Esse processo é repetido 10 vezes até que a mistura fique completamente homogênea e apresentando as fases esperadas.

Nesse trabalho, estudamos a fase isotrópica reentrante do diagrama de fases contido na *Figura (3.1.1)*.



Figura (3.1.1) Diagrama de fases do Laurato de Potássio KL/DeOH/D₂O, dados extraídos da Referência [1].

As amostras utilizadas, suas concentrações e respectivas temperaturas de transição de fases estão dispostas na T*abela (3.1.1)*.

Amostra	Componentes	Concentração	Transições de fases
		(% em Massa)	
	KL	24,79	
1	DeOH	6,24	$\mathbf{Iso_1} \xrightarrow{19.07^\circ C} \mathbf{N_d} \xrightarrow{28.88^\circ C} \mathbf{Iso_2}$
	D ₂ O	68,97	
	KL	29,04	
2	DeOH	6,60	$\mathbf{Iso_1} \xrightarrow{14.41^\circ C} \mathbf{N_c} \xrightarrow{41.95^\circ C} \mathbf{Iso_2}$
	H ₂ O	64,00	
	KL	25,70	
3	DeOH	6,24	$\mathbf{Iso_1} \xrightarrow{17.67^{\circ}C} \mathbf{N_d} \xrightarrow{\sim 20.48^{\circ}C} \mathbf{N_{bx}} \xrightarrow{\sim 22.34^{\circ}C} \mathbf{N_c} \xrightarrow{39.14^{\circ}C} \mathbf{Iso_2}$
	D ₂ O	68,06	

Tabela (3.1.1): Concentração e temperaturas de transição das amostras utilizadas[1,2].

3.2 - Síntese do Laurato de Potássio:

Um modo de obter o Laurato de Potássio (KL) é através da seguinte reação[3]:

$$CH_3(CH_2)_{10}COOH + KOH \xrightarrow{e \tan ol}_{\Delta} CH_3(CH_2)_{10}COO^-K^+ + H_2O$$

onde $CH_3(CH_2)_{10}COOH$ é o Ácido Láurico (peso molecular = 200,3g/mol), *KOH* é o Hidróxido de Potássio (peso molecular = 56,11g/mol) e $CH_3(CH_2)_{10}COO^-K^+$ é o Laurato de Potássio (peso molecular = 238,42 g/mol).

Os materiais utilizados foram 2 aquecedores elétricos, 2 béqueres de 250 ml, 1 béquer de 1 litro, 1 funil médio de vidro,1 suporte para funil,1 kitassato, 2 pissetas de 250 ml, balança com precisão de 10⁻³g, espátula de aço inox, bastão de vidro, papel filtro e bomba de vácuo.

Os reagentes utilizados foram Ácido Láurico (sigma >99% de pureza), Hidróxido de Potássio (Merck >85% de pureza), Etanol absoluto (Merck), Acetona PA (Merck).

É muito importante que os reagentes sólidos estejam bem desidratados, e que todo o material esteja isento de qualquer tipo de impureza.

3.2.1 - Reação química:

Primeiramente pesa-se 10,015 g de Ácido Láurico e 4,068 g de Hidróxido de Potássio (para rendimento de ~3,0 g). Coloca-se 100 ml de Etanol em um béquer e este sobre um aquecedor elétrico. Quando o Etanol estiver quente colocar o Hidróxido de Potássio, mexendo com o bastão de vidro para auxiliar a dissolução, após a completa dissolução do Hidróxido de Potássio. Colocar o ácido láurico no béquer mexendo com o bastão de vidro, quando este estiver dissolvido, reduzir o aquecimento ao mínimo necessário para manter o Etanol quente, colocar o imã no béquer e acionar o agitador elétrico, utilizando uma pisseta adicionar etanol até obter um volume de 150 ml de solução, manter a solução em aquecimento por um tempo aproximado de 45 minutos, para que a reação seja completada. Retire o béquer com a solução do aquecedor e deixe-o sobre um local estável e sem correntes de ar, cobrindo-o com um béquer maior virado de boca para baixo. Aguardar até que a solução entrar em equilíbrio térmico com o ambiente, deve-se aguardar no mínimo 3 horas antes de passar para a etapa seguinte.

3.2.2 - Filtração à Vácuo:

Se tudo estiver correto haverá, no béquer que continha a solução, um composto branco e sobre ele uma certa quantidade de etanol (~ 50 *ml*). Adicionar acetona até completar o volume de 250 ml, mexer com o bastão de vidro e colocar o béquer no banho de gelo para favorecer a precipitação do laurato de potássio (aguardar no mínimo meia hora). Com bastante cuidado, virar lentamente o béquer de modo a deixar escorrer para fora (na pia) os solventes em excesso. Pode-se utilizar uma seringa com um tubo de plástico no lugar da agulha e retirar o excesso aos poucos, tomando cuidado para não agitar o precipitado branco. Montar o sistema de filtração a vácuo, constituído pelo funil de Buchner, papel de filtro, kitassato e bomba de vácuo. Com a pisseta, molhar o papel de filtro com acetona, para que ele se ajuste sobre o funil. A bomba de vácuo deve estar ligada,

utilizando uma espátula, retirar aos poucos o precipitado do béquer, derramando-o sobre o papel de filtro, para que o excesso de solventes escorra para o kitassato, se necessário, utilizar acetona para retirar os resíduos de KL do béquer, deixando-os escorrer sobre o papel de filtro. Quando todo o material (KL) estiver sobre o papel de filtro e não houver mais líquido escorrendo pelo Buchner, desligar a bomba de vácuo. Retirar o funil do kitassato e jogar fora o líquido em excesso. montar novamente o funil sobre o kitassato, ligar a bomba de vácuo e deixar o KL sobre o papel de filtro por aproximadamente 5 minutos.

3.2.3 - Recristalização:

Colocar 75 *ml* de etanol em um béquer e aquecer até que o etanol comece a entrar em ebulição. Quando isso ocorrer, ajustar o aquecedor de modo a manter o etanol quente. Dissolver o KL no etanol quente, mexendo a solução com o bastão de vidro para auxiliar a dissolução, se necessário, adicionar mais etanol, evitando ultrapassar o volume máximo de 150 *ml*. Quando todo o KL estiver dissolvido, retirar o béquer do aquecedor e colocá-lo em um *local protegido de correntes de ar*, cobrindo-o com um béquer maior virado de boca para baixo e aguardar o resfriamento da solução (~ 4 horas).

3.2.4 - Filtração à quente:

Levar o béquer com o KL para o aquecedor para que ocorra novamente a dissolução do laurato, colocar 20 *ml* de etanol em um béquer e aquecer até ebulição, montar o funil com o papel de filtro sobre este béquer, de modo que o funil receba o vapor do etanol e permaneça aquecido. Com uma pisseta, molhar o papel de filtro com etanol, d*erramar lentamente* (com ajuda do bastão de vidro) a solução quente de KL sobre o papel de filtro que está no funil, executar esta operação lentamenter, pois se a solução esfriar, o KL ficará retido no papel de filtro. Derramar uns 30 *ml* de cada vez, retornando o béquer sobre o aquecedor para manter a temperatura da solução. Quando terminar a filtração, manter a solução seja de 100 *ml*, retirar o béquer do aquecedor e colocá-lo para esfriar, protegendo-o com um béquer maior virado de boca para baixo.

Para se obter um KL de boa qualidade, deve-se evitar interrupções na seqüência de etapas que compõem o processo. Sendo assim tomou-se como base o seguinte cronograma no preparo do laurato de potássio.

3.2.5 - Desidratação:

Após a formação do precipitado de KL (*mínimo de 6 horas*), colocar o béquer no banho de gelo, deixar decantar e retirar o excesso de etanol do béquer, efetuar novamente a etapa (II) (filtração a vácuo, sem usar acetona). Depois que o KL estiver praticamente seco (~ 5 min.), colocá-lo em um recipiente (de plástico ou vidro com tampa de rosca) e deixá-lo no dessecador a vácuo (cuba de vidro) por um *período mínimo de 24 horas*. Deve-se manter a bomba de vácuo ligada durante o maior tempo possível.

Para obter-se um laurato de potássio de qualidade, deve-se evitar interrupções na seqüência de etapas que compõem o processo, se possível acompanhar o cronograma descrito na *Tabela* (3.2.1).

Tempo (h)	Etapa
0	Reação Química
6	Limpeza com acetona, filtração à vácuo e recristalização
12	Filtração á vácuo (sem usar acetona) e recristalização
24	Banho de gelo e recristalização
30	Banho de gelo e recristalização
36	Banho de gelo e recristalização
48	Banho de gelo, Filtração a vácuo e filtração a quente $(pH_{final} \sim 8.0)$
56	Filtração a vácuo (sem usar acetona) e desidratação

Tabela (3.2.1): Cronograma das etapas na síntese do KL.

Após todos os processos descritos anteriormente realiza-se a medida de transmitância no infravermelho descrito na *Figura (3.2.1)* e quanto maior a intensidade da região indicada com a circunferência, maior o grau de pureza do Laurato de Potássio [4].



Figura (3.2.1): Transmitância de luz no infravermelho em função do comprimento de onda.

3.3 – Referências Bibliográficas do Capítulo 3:

- [1] A. M. Figueiredo Neto, L. Liébert and Y. Galerne, J. Phys. Chem. 89, 3737 (1985).
- [2] L. J. Yu and A. Saupe, Phys. Rev. Lett. 45, 1000 (1980).
- [3] P. A. Santoro, Tese de Mestrado, DFI, UEM, Paraná, (2002).
- [4] V. Volterra and E. Wiener-Avnear, Optics Communications, 12, 194 (1974).

Capítulo 4 - Técnicas Experimentais

4.1 - Microscopia Óptica de Luz Polarizada:

Para a verificação das transições de fase em Cristais Líquidos foi utilizado um microscópio óptico de luz polarizada (modelo DM LP da Leica). Este consiste de um polarizador de luz situado abaixo da platina e um analisador acima da lente objetiva. Com o intuito de fotografar as texturas, uma câmera CCD (modelo CMA D2 da Sony) foi acoplada ao microscópio como mostra a *Figura (4.1.1)*. A técnica consiste em observar a amostra em filme fino (capilar de 300 μ m e 200 μ m de espessura) entre polarizadores cruzados.



Figura (4.1.1) – Microscópio Óptico de Luz Polarizada com uma câmera CCD acoplada.

Define-se como textura a figura de interferência gerada por uma amostra birrefringente colocada entre polarizadores cruzados, e associada as estruturas microscópicas em suas respectivas temperaturas. As texturas podem ser influenciadas por alguns agentes externos que podem alterar suas características, desses agentes externos citase: temperatura, aplicação de campos magnéticos e elétricos ou aplicação de vibrações mecânicas. No controle de temperatura do capilar foi utilizado um sistema de refrigeração e aquecimento para capilares, como mostra a *Figura (4.1.2)*, no qual circulava água termostatizada. Um banho térmico térmico foi utilizado para termostetizar a água (modelo DT da Heto), e possui uma precisão de 10^{-2} °C.



Figura (4.1.2) –Sistema de refrigeração e aquecimento para capilares, utilizado para controlar a temperatura da amostra de cristal líquido, durante uma varredura para verificação das temperaturas de transição de fases. As letras A e B indicam as conexões para o banho térmico. Figura extraída da referência [2]

Para garantir que o sistema de refrigeração e aquecimento não estavam trocando calor com o meio, foi confeccionado um isolante térmico que envolve o cilindro de cobre, que não consta na *Figura* (4.1.2).

As amostras utilizadas foram: cristais líquidos liotrópicos (KL, DeOH, H₂O/D₂O) com o isotrópico reentrante na fase nemático discótico, cristal líquido liotrópico com isotrópico reentrante na fase nemática cilíndrica e cristal líquido liotrópico com seguinte seqüência de fases $Iso_1 \rightarrow N_D \rightarrow N_{bx} \rightarrow N_C \rightarrow Iso_2$ [4,5].

4.2 - Refratometria:

Medidas de índice de refração para cristais líquidos liotrópicos foram realizadas pelo método Abbe de prisma duplo. Neste método, o cristal líquido é utilizado como um filme fino entre dois prismas e seu princípio de funcionamento baseia-se no método do ângulo crítico [1]. O índice de refração da amostra deve ser necessariamente menor do que índice de refração do prisma principal e do acoplador óptico.



Figura (4.2.1) - Refratômetro, utilizado nas medidas de índice de refração em cristais líquidos. Na parte superior esquerda podemos observar o seu visor com a escala de medidas.

Nas medidas de índice de refração foi utilizado um refratômetro (modelo 3T da Atago) como mostra a *Figura (4.2.1)*, a precisão do equipamento é de 2 x 10^{-4} . Para as medidas dos índices é necessária a orientação do cristal líquido, sendo assim colocamos a amostra em um porta amostras (cubeta) de vidro com 1 mm de caminho óptico, como mostra a *Figura (4.2.2.b)*. A orientação das amostras é necessária, pois queremos medir os índices de refração ordinário (diretor paralelo ao eixo óptico) e extraordinário (diretor

perpendicular ao eixo óptico) de um cristal líquido liotrópico. O cristal líquido utilizado possui em sua composição um álcool (Decanol) extremamente volátil, sendo assim, o porta amostras foi devidamente vedado, primeiramente com parafilme e em seguida com parafina para evitar a evaporação do decanol.



Figura (4.2.3) – Eletroímã, utilizado na orientação de cristais líquidos.

Para obter total orientação da amostra na fase N_D , a mesma foi submetida a um campo magnético de aproximadamente 8 KG em um eletroímã (modelo PSC-4 da Walker Scientific inc.) como mostra a *Figura (4.2.3)* por um tempo aproximado de 24 h. A textura típica das amostras (N_D) estudadas com total orientação é ilustrada na *Figura (4.2.3)*. A amostra (nemático disco) está orientada quando esta estiver toda escura (mesmo se girada entre polarizadores cruzados), com as bordas claras.


Figura (4.2.4) – Capilar contendo uma amostra N_D , orientada em campo magnético, capilar a 45° em relação aos polarizadores.

Com a amostra devidamente orientada, é iniciada a medida. Colocamos a amostra sobre o prisma do refratômetro, como mostra a *Figura*(4.2.2.*a*). Entre a cubeta e o prisma é colocado um acoplador óptico (bálsamo do Canadá, n = 1,53) de forma a obter um bom acoplamento. Em seguida aguarda-se a estabilização da temperatura do refratômetro, e assim feito, é necessário encontrar o foco, ou seja, ao passar de um meio de índice de refração menor (amostra) para um meio de índice de refração maior (prisma) a luz incidente é refratada, assim, é desviada em direção a face do prisma, conforme mostra a *Figura* (4.2.2.c). Através do prisma passarão somente os raios incidentes cujo ângulo de refração é menor que o ângulo de refração do prisma r, criando assim uma fronteira claro/escuro bem nítida no visor do refratômetro, permitindo assim focalizar e fazer a leitura direta do índice de refração. Para fazer a leitura dos diferentes índices de refração (ordinário e extraordinário) é necessário girar o polarizador de 90 graus. As medidas foram realizadas com um intervalo de temperatura de 0.5° C, ressaltando que para cada temperatura foi aguardado um tempo de 10 minutos para a estabilização do sistema e para o controle de temperatura foi utilizado um banho térmico (modelo DT da Heto).



Figura (4.2.2) – (a) Refratômetro Abbe, utilizado nas medidas de índice de refração em cristais líquidos. (b) Cubeta plana utilizada como porta amostras, com 1 mm de caminho óptico. (c) Princípio de funcionamento do refratômetro Abbe, onde estão representados o prisma principal, e a luz proveniente do espelho. O índice de refração da amostra determina o ângulo crítico r. Figura extraída da referência [2]

A amostra 1 da *Tabela* (3.1.1) perde a orientação quando transita da fase nemático para o isotrópico [3]. Assim é necessário fazer primeiramente as medidas de *n* diminuindo a temperatura. Logo que foi realizada a medida para baixas temperaturas, a amostra é orientada novamente e então é realizada a medida para altas temperaturas.

4.3 – Medidas de Transmitância de Luz

Na realização das medidas de transmitância de luz em cristais líquidos na fase isotrópica utilizou-se o arranjo experimental ilustrado na *Figura (4.3.1)*. Todo o aparato experimental está montado sobre uma mesa óptica pneumática (modelo 773.439.12R da TMC), de forma a garantir a ausência de vibrações externas. A amostra é colocada em cubeta de vidro ou quartzo com dimensões: 12.56 mm x 10 mm (caminho óptico) x 45,02 mm. Utilizamos também cubetas com 5 mm de caminho óptico. Para assegurar uma boa vedação, as cubetas eram fechadas com tampa de teflon e vedadas com parafilme.

Na Figura (4.3.1) temos um arranjo experimental para medidas de transmitância de luz,



Figura (4.3.1) – Arranjo experimental para medidas de transmitância de luz onde (1) – é um laser de Helio-Neônio, (2) – Colimador, (3) – Polarizador, (4) – Alto-falante, (5) – Porta amostras, (6) – Analizador, (7) – Fotodiodo, (8) – Gerador de Funções, (9) – Lock-in e (10) – Microcomputador.

onde um feixe de luz de Helio-Neônio (10mW- λ =628nm) incide num colimador para

diminuir o espalhamento, passa por um polarizador num ângulo de 0° com o eixo z, pela amostra, por um analisador com um ângulo 90° com o eixo z, emergindo em um fotodiodo acoplado à um lock-in. A amostra é analizada quando submetida à vibrações mecânicas produzidas por um auto-falante acoplado a um gerador de funções.

Para um melhor controle da temperatura da amostra foi confeccionado um porta amostra para a cubeta de 5mm de caminho óptico e outro para a cubeta de 10 mm de caminho óptico como mostra a *Figura (4.3.2)*. O porta amostras foi feito em alumínio e devidamente revestido com polietileno para evitar a troca de calor com o meio externo.



Figura (4.3.2) – (a) Sistema de Refrigeração e Aquecimento para Cubetas de 5mm e 10mm de caminho óptico, confeccionados na oficina mecânica do Departamento de Física da UEM. $\mathbf{c} = 7,5$ mm ou 12,5 mm, \mathbf{e} é o orifício para o sensor de temperatura, \mathbf{f} é a entrada de circulação de água. (b) Cubeta de quartzo ou vidro com 10 mm ou 5 mm de caminho óptico, onde $\mathbf{d} = 12,4$ mm ou 7,4 mm.

A temperatura da amostra é determinada com o auxílio de um PT-100 (0,01 °C) que é colocado no interior do porta amostras, e a leitura da temperatura, feita com mostrador digital com precisão de 0,1 °C.

No controle de temperatura foi utilizado um banho térmico (modelo MQBTC99-20 da Microquímica Equipamentos LTDA) cuja precisão é de 0,1 °C.

A amostra é colocada entre polarizadores cruzados de modo que o polarizador tenha um ângulo de 0° com o eixo z e o analisador tenha um ângulo de 90° com o eixo z. Sobre a amostra incide um laser (He-Ne - 10mW - λ = 628nm), com a direção de polarização paralela ao eixo z. Um colimador foi colocado entre o laser e o polarizador para reduzir o espalhamento da luz incidente na amostra.

O efeito de birrefringência induzida foi provocado por oscilações mecânicas geradas por um alto-falante (8 Ω de impedância e 5W de potência) acoplado à um gerador de funções (modelo DS335 da Stanford Research Systems com precisão de μ Hz), cujo formato da onda de saída foi um pulso quadrado. Esse sinal também foi enviado para a referência de um lock-in (modelo SR 830 da Stanford Research Systems).

Para coletar o sinal que emerge do analizador foi utilizado um fotodiodo (modelo 1621 da New Focus, Inc). O sinal do fotodiodo é enviado para o lock-in, e do lock-in para uma placa de aquisição de dados (modelo A-826PG da Industrial Computer Product) de forma a coletar 10.000 pontos em 0,5 segundos. Para o controle da placa de aquisição de dados, foi realizado um software. O software foi programado em Delphi e teve a colaboração do professor Dr. José Roberto D. Pereira, *Apêndice A*.

4.3.1 - Transmitância versus Freqüência:

Primeiramente, coloca-se a cubeta com o cristal líquido no porta amostras, numa temperatura na qual a amostra encontra-se na fase isotrópica. Com o sistema devidamente alinhado aciona-se o gerador de funções, na freqüência desejada. O mesmo sinal do gerador que aciona o alto-falante também é enviado para a referência do lock-in. Com o acionamento do alto-falante produz-se o efeito de birrefringência induzida por vibrações mecânicas, no cristal líquido onde ocorre a transmitância de luz. A luz transmitida é detectada pelo fotodiodo e analisada com o auxílio do lock-in. Como o sinal de saída do lock-In estava instável, utilizamos um sistema de aquisição de dados automatizado que faz aquisições de 10.000 pontos em 0,5 segundos, fazendo assim uma média de 10.000 pontos, garantindo a estabilidade do sinal.

Esse procedimento foi realizado para diversas freqüências de forma a perceber o fenômeno de ressonância através dos gráficos $I \times t$. Sabemos que a ressonância também ocorre em altas freqüências, mas nesse trabalho nós priorizamos o intervalo 1 a 130 Hz.

4.3.2 - Transmitância versus Temperatura:

Incidindo uma vibração com, freqüência fixa, sobre a amostra realizamos o experimento de transmitância de luz em diferentes temperaturas. As freqüências utilizadas foram aquelas que apresentaram um máximo de transmitância. O controle de temperatura foi aquele descrito na *seção 4.3*.

4.4 - Densitometria:

Na aquisição dos dados, foi utilizado um banho térmico (modelo DT da Heto) acoplado a um densímetro (modelo DMA-602HT da Anton Paar), como mostra a *Figura* (4.2.1). O funcionamento do densímetro consiste na vibração de um porta amostras de vidro em formato de U com a extremidade livre (parte curva). A vibração é provocado pela passagem de uma corrente elétrica por uma bobina, assim excitando um imã fixo na extremidade livre do porta amostras. O período de oscilação do porta amostras é registrado por um sensor na unidade auxiliar (DMA-60). O densímetro pode ser utilizado num intervalo de temperatura de -10° C a 150°C e sua precisão é de $\sim 5x10^{-6}$ g/cm³ e necessita de um volume de mínimo 1 ml para o preenchimento do porta amostras.



Figura (4.4.1) – Densímetro acoplado a um banho térmico, utilizado nas medidas de densidade em cristais líquidos.

O porta amostras em forma de U é preenchido com a amostra desejada, tomando o devido cuidado para a não formação de bolhas no seu interior. Um PT100 é colocado em contato com o porta amostras de forma a nos fornecer a temperatura da amostra. A leitura da temperatura é feita por um mostrador de temperaturas com precisão de 0.01 °C. Colocase a amostra na temperatura desejada e inicia-se o processo de coleta de dados.

As medidas foram feitas no intervalo de 0.1°C para temperaturas próximas as transições e 0.5°C para as demais as temperaturas. Lembrando que para cada medida é necessário aguardar um tempo, de aproximadamente 10 minutos, para o equilíbrio térmico da amostra.

Como o equipamento nos fornece o valor do período de vibração, é preciso fazer alguns cálculos para ter o valor da densidade em g/cm^3 , esses cálculos estão dispostos no *Apêndice B*.

4.4 – Referências Bibliográficas Capítulo 4:

[1] E. E. Wahlstrom. *Cristalografia Óptica*. Ao Livro Tecnico S. A., Rio de Janeiro, (1969).

[2] P. A. Santoro. Tese de Mestrado, DFI, UEM, Paraná, (2002).

[3] P. G. de Gennes and J. P. Marcerou. "*The Physics of Liquid Crystals*", 2nd edition, Clarendon Press, Oxford, (1993).

[4] A. M. Figueiredo Neto, L. Liébert and Y. Galerne, J. Phys. Chem. 89, 3737 (1985).

[5] L. J. Yu and A. Saupe, Phys. Rev. Lett. 45, 1000 (1980).

Capítulo 5 – Resultados e Discussões

5.1 - Textura das Fases Estudadas:

O método de microscopia óptica de luz polarizada nos forneceu as temperaturas de transição de fases, permitindo assim, estudar os efeitos desejados. A técnica experimental utilizada para determinar as temperaturas de transição de fases é aquela descrita na secção 4.1.

Nas secções seguintes faremos a caracterização por analize de texturas das amostras 1, 2 e 3 descritas na *Tabela (3.2.1)*.

5.1.1 – Amostra 1 ($Iso_1 \rightarrow N_D \rightarrow Iso_2$):

A *Figura* (5.1.1) mostra uma varredura, em temperatura, para uma amostra de cristal líquido liotrópico, com o isotrópico reentrante na fase N_D (nemático discótico). Todas as fotos da amostra 1 foram tiradas com um aumento de 50x.





Figura (5.1.1) – Amostra 1 não orientada (a) Fase Iso₁, T = 15,0 °C, (b) Transição Iso₁ \rightarrow N_D , T = 15,5 °C, (c) Fase N_D , T = 16,0 °C, (d) Fase N_D , T = 19,3 °C, (e) Fase N_D , T = 16,0 °C, (d) Fase N_D , T = 10,3 °C, (e) Fase N_D , T = 10,0 °C, (f) Fase 21,3 °C, (f) Fase N_D , T = 24,3 °C, (g) Fase N_D , T = 28,3 °C, (h) Transição $N_D \rightarrow Iso_2$, T = 24,3 °C, (g) Fase N_D , T = 28,3 °C, (h) Transição $N_D \rightarrow Iso_2$, $N_D \rightarrow Iso_2$ $30,0 \ ^{o}C, (i) \ Fase \ Iso_{2}, T = 30,7 \ ^{o}C.$

5.1.2 – Amostra 2 (Iso₁ \rightarrow N_C \rightarrow Iso₂):

(g)

A Figura (5.1.2) mostra uma varredura, em temperatura, para uma amostra de cristal líquido liotrópico, com o isotrópico reentrante na fase N_C (nemático cilíndrico). Todas as fotos da amostra 2 foram tiradas com um aumento de 100x.



(a)

(b)

(d)

(e)



(g)

(h)



Figura (5.1.2) – Amostra 2 não orientada (a) Fase Iso₁, T = 13,5 °C, (b) Transição Iso₁ \rightarrow N_C , T = 14,0 °C, (c) Fase N_C , T = 15,0 °C, (d) Fase N_C , T = 18,0 °C, (e) Fase N_C , T = 15,0 °C, (c) Fase 21,0 °C, (f) Fase N_C , T = 23,0 °C, (g) Fase N_C , T = 27,0 °C, (h) Fase N_C , T = 31,0 °C,

(f)

(i) Fase N_C , T = 35,0 °C, (j) Fase N_C , T = 39,0 °C, (k) Transição $N_C \rightarrow Iso_2 T = 42,0$ °C, (*l*) Fase Iso₂, T = 43,0 °C.

5.1.3 – Amostra 3 (Iso₁ \rightarrow N_D \rightarrow N_{bx} \rightarrow N_C \rightarrow Iso₂):

A Figura (5.1.3) mostra uma varredura, em temperatura, para uma amostra de cristal líquido liotrópico. A amostra possui as seguintes transições de fases: $Iso_1 \rightarrow N_D \rightarrow N_{bx} \rightarrow N_C$ \rightarrow Iso₂. (Todas as fotos da amostra 3, foram tiradas com um aumento de 50x em capilar de 200 micros).



(d)

(f)





Figura (5.1.3) – Amostra 3 não orientada (a) Fase Iso₁, $T = 13,5 \, {}^{\circ}C$, (b)Transição Iso₁ \rightarrow N_D, $T = 14,2 \, {}^{\circ}C$, (c) Fase N_D, $T = 16,5 \, {}^{\circ}C$, (d) Fase N_D, $T = 18,5 \, {}^{\circ}C$, (e)Transição N_D \rightarrow N_{bx}, $T = 18,71 \, {}^{\circ}C$, (f) Transição N_{bx} \rightarrow N_C , $T = 18,89 \, {}^{\circ}C$, (g) Fase N_C , $T = 19,0 \, {}^{\circ}C$, (h) Fase N_C , $T = 22,5 \, {}^{\circ}C$, (i) Fase N_C , $T = 25,5 \, {}^{\circ}C$, (j) Fase N_C , $T = 37,8 \, {}^{\circ}C$, (k)Transição N_C \rightarrow Iso₂ , $T = 40,2 \, {}^{\circ}C$, (l) Fase Iso₂ , $T = 41,1 \, {}^{\circ}C$.

5.2 Medidas de índice de refração nas transições Iso₁→N_D e N_D→Iso₂:

Utilizamos a técnica de refratometria descrita *secção 4.2* para medir o índice de refração da amostra $Iso_1 \rightarrow N_D \rightarrow Iso_2$ descritos *na Figura (5.2.1)*. Onde o valor médio da fase,[1] nemática é dado por $\langle n \rangle = \frac{1}{3}(n_{1/2} + 2n_{\perp})$. Salientando que todas as medidas foram reproduzidas.



Figura (5.2.1) – Índices de refração ordinário (n_{\perp}) e extraordinário (n_{\parallel}) da fase nemático discótico e da fase isotrópica num sistema ternário KL/DeOH/D₂O, em função da temperatura.

A *Figura* (5.2.2) mostra os índices de refração próximos às transições de fases, para uma amostra isotrópica reentrante na fase nemático discótica do sistema ternário KL/DeOH/D₂O.



Figura (5.2.2) – (a) comportamento dos índices de refração próximos a transição de fases para a transição Iso $\rightarrow N_D$. (b) comportamento dos índices de refração próximos a transição de fases para a transição $N_D \rightarrow$ Iso.

Na *Figura (5.2.1)* podemos observar que a diferença entre os índices nas duas regiões isotrópicas é da ordem de 10^{-3} , portanto maior que a precisão do refratômetro 10^{-4} . O valor médio dos índices de refração decresce quase que linearmente, acompanhando os índices da fase isotrópica. Verificamos também em nossos resultados experimentais a existência da fase isotrópica reentrante no nemático discótico. Essa transição coincide com o diagrama de fases proposto por Yu e Saupe [2], entretanto essa transição não é prevista pela teoria de Maier – Saupe [3]; Para explicar essa fase nós utilizamos a teoria de Chen e Deutch [4].

Observamos nas medidas de índice de refração, que os valores dos índices ordinário e extraordinário para a fase isotrópica reentrante no nemático discótico é menor que os índices ordinário e extraordinário pra a fase isotrópica reentrante no nemático cilíndrico apresentados na referência [5]. Para a transição de fases, $N_D \rightarrow Iso_2$ observamos, uma diferença clara no comportamento dos índices quando comparamos com as medidas para a transição de fases, $N_C \rightarrow Iso_2$ apresentados na referência [5]. Não temos conhecimento na literatura de medidas (diretas) de índice de refração em uma fase isotrópica reentrante na fase nemático discótico e esse fato nos motivou a realizar as medias.

Na *Figura (5.2.3)* temos os valores da birrefringência óptica, da fase nemática discótica em função da temperatura.



Figura (5.2.3) – Valores absolutos da birrefringência óptica da fase nemática discótica em função da temperatura. Medidas utilizando um refratômetro Abbe ($\lambda_D = 589,3nm$) e a birrefringência óptica $\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$.

Nossos resultados experimentais mostram que a birrefringência óptica do sistema KL/DeOH/D₂O na fase isotrópica reentrante no nemático discótica é positiva $(n_{//} > n_{\perp})$ em concordância com informações existentes na literatura. Observamos que os valores para a birrefringência das medidas realizadas com a técnica de refratometria, são maiores que para as medidas realizadas com conoscopia a laser encontradas na literatura [6]. É razoável pensar que essa diferença pode ter ocorrido pelo fato de que a amostra utilizada nas medidas de refratometria não estavam dopadas com ferrofluido, já nas medidas de difração de raio-X as amostras estavam dopadas com ferrofluido. Comparando os valores da birrefringência na fase disco com os valores na fase cilindro observamos que na fase disco os valores são menores.

5.3 - Coeficiente de polarizabilidade Eletrônica:

Escrevendo a *Equação* (2.4.5) *da secção* 2.4 para os índices de refração ordinário e extraordinário, considerando $\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$ obtemos a *Equação* (5.3.1).

$$\frac{d(\Delta n)}{dT} = A_{//}\phi_{//} - A_{\perp}\phi_{\perp} - (A_{//} - A_{\perp})\beta + (B_{//} - B_{\perp})\frac{d\langle n^2 \rangle}{dT}$$
(5.3.1)

onde ϕ_{ii} e ϕ_{\perp} são coeficientes de polarizabilidade eletrônica extraordinário e ordinário respectivamente. Na condição de birrefringência máxima temos que $\frac{d(\Delta n)}{dT} = 0$. Podemos ver no *Figura (5.2.3)* que esta situação ocorre em uma temperatura de aproximadamente 18,7 °C. Utilizando os resultados experimentais obtemos os seguintes resultados para os parâmetros A_i , B_i , β e $\frac{d\langle n^2 \rangle}{dT}$ na temperatura de birrefringência óptica máxima.

O coeficiente de expansão térmica pode ser obtido a partir das medidas de densidade através da relação $\beta = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p$. $A_{//} = 0.3258, \ A_{\perp} = 0.3242, \ B_{//} = 0.0836, \ B_{\perp} = 0.0832,$ $\beta = 5.1950 \times 10^{-4^{\circ}} C^{-1}, \qquad e \qquad \frac{d \langle n^2 \rangle}{dT} = -4.5873 \times 10^{-4^{\circ}} C^{-1},$

obtemos, para um erro experimental da ordem de 10^{-3} , que $\phi_{//} \cong \phi_{\perp}$. Este é um resultado muito importante e mostra que a polarizabilidade da amostra nemática estudada, no ponto onde a birrefringência óptica é máxima, é a mesma na direção do diretor nemático (*n*) ou perpendicular a ele.

Para obtermos os coeficientes $\phi_{//}$ e ϕ_{\perp} vamos reescrever a *Equação* (2.4.5) *da* secção 2.4, da seguinte forma

$$\phi_i = \beta + \frac{1}{A_i} \left(\frac{dn_i}{dT} - \frac{1}{B_i} \frac{d\langle n^2 \rangle}{dT} \right).$$
(5.3.2)

Ao substituirmos na *Equação* (5.3.2) os dados experimentais obtemos a dependência com a temperatura do coeficiente de polarizabilidade eletrônica, como ilustra a *Figura* (5.3.1). Para a temperatura de 18,7 °C onde a birrefringência óptica é máxima, a equação nos fornece $\phi_{II} \approx \phi_{\perp} = 6,4 \times 10^{-4}$ °C⁻¹



Figura (5.3.1) – Coeficiente de polarizabilidade eletrônica ordinário ϕ_{ll} e extraordinário ϕ_{\perp} da fase nemática discótica N_D , em função da temperatura. Na figura a linha que une os pontos é apenas um guia para os olhos.

Podemos observar na *Figura* (5.3.1), que o coeficiente de polarizabilidade eletrônica extraordinário ϕ_{\perp} é negativo na transição $Iso_1 \rightarrow N_D$, já a transição $N_D \rightarrow Iso_2$ possui valores positivos. Considerando o coeficiente de polarizabilidade eletrônica ordinário $\phi_{\prime\prime}$ possui valores positivos na transição $Iso_1 \rightarrow N_D$ e valores negativos para a transição $N_D \rightarrow Iso_2$. Visto que todos os termos da *Equação* (5.3.2) são positivos , exceto o primeiro entre parênteses, e observando a troca de sinal do coeficiente de polarizabilidade eletrônica, deve-se a taxa de variação do índice de refração com a temperatura, dn_i / dT , podendo ser relacionado com a estrutura da micela.

5.4 – Transmitância de Luz em função da freqüência:

Utilizando a técnica descrita na *secção 4.3* e fixando a temperatura determinamos a intensidade de luz transmitida pela amostra em função da freqüência.

A Figura (5.4.1) mostra a transmitância de luz em função da freqüência para uma amostra $Iso_1 \rightarrow N_d \rightarrow Iso_2$, nas fases $Iso_1 e Iso_2$.





Figura (5.4.1) – (a) Transmitância versus freqüência, para uma amostra na fase isotrópica com interface com a fase nemática discótica, em 17,3 °C. (b) resultado das medidas de transmitância versus freqüência, para uma amostra na fase isotrópica com interface com a nemático discótico, em 31,4 °C.

Na Figura (5.4.1) - (a) observamos que há dois picos principais de ressonância quando a mistura KL/DeOH/D₂O encontra-se na fase Iso₁. As duas principais freqüências de ressonância são: (17 ± 1) Hz e (52 ± 6) Hz com intensidades máximas de 10.1 mV e 8.8 mV, respectivamente. Com o aumento da temperatura, a mistura KL/DeOH/D₂O passa pela fase nemática atingindo a fase Iso_2 como podemos observar na Figura (5.4.1) - (b). Nessa fase, há um número maior de picos de transmitância. E podemos observar as mesmas duas freqüências da fase Iso₁. A existência dessas freqüências de ressonância em ambas as fases isotrópicas confirmam o efeito de indução já observado em trabalhos anteriores [7]. O aumento do número de picos de transmitância, na fase Iso2,está sendo atribuído ao aumento dos graus de liberdade da micela quando aumentamos a temperatura. Ao diminuir a temperatura estamos retirando energia do sistema fazendo com que as micelas permaneçam num estado de menor agitação térmica. Isso implica dizer que os graus de liberdade associados às micelas estão, de certa forma, sendo reduzidos. Assim a transmitância da amostra deve estar refletindo essa redução da agitação micelar média em baixa temperatura. Dessa forma uma redução dos picos de ressonância na fase Iso₁ em relação à fase Iso₂ (ver Figura (5.4.1)(a) e(b)).

A Figura (5.4.2) mostra os resultados de transmitância de luz para uma amostra Iso₁ \rightarrow N_c \rightarrow Iso₂, nas fases Iso₁ e Iso₂.



Figura (5.4.2) – (a) Transmitância versus freqüência, para uma amostra na fase isotrópica com interface com a fase nemática cilíndrica, em 13,0 °C. (b) resultado das medidas de transmitância versus freqüência, para uma amostra na fase isotrópica com interface com a fase nemático cilíndrico, em 44,0 °C.

Em relação às *Figuras* (5.4.2) (*a*) e (5.4.2) (*b*) vemos que mudando a forma da micela (N_C) o comportamento da transmitância difere daquele observado com micelas discóticas (N_D). Isso pode estar associado ao fato de temos utilizado cubetas de 10 mm de caminho óptico. Como nosso trabalho está concentrado no estudo da fase isotrópica reentrante com N_D deixamos como perspectiva de futuras investigações o estudo de amostras cm transições $Iso_1 \rightarrow N_D \rightarrow Iso_2$.

A Figura (5.4.3) mostra os resultados de transmitância de luz para uma amostra na fase Iso₁ \rightarrow N_d \rightarrow N_{bx} \rightarrow N_c \rightarrow Iso₂, nas fases Iso₁ e Iso₂.





Figura (5.4.3) – (a) Transmitância versus freqüência, para uma amostra na fase isotrópica com interface com a fase nemático discótico, em 16,6 °C. (b) resultado das medidas de transmitância versus freqüência, para uma amostra na fase isotrópica com interface com a nemático cilíndrico, em 41,0 °C.

Na *Figura* (5.4.3) - (*a*) observamos que há dois picos principais de ressonância quando a mistura KL/DeOH/D₂O encontra-se na fase Iso₁. As principais freqüências de ressonância são: (16 ± 1) Hz e (51 ± 6) Hz com intensidades máximas de aproximadamente 1.6 mV e 0.6 mV, respectivamente. Observamos na *Figuras* (5.4.3) (*a*) e (5.4.3) (*b*) a ocorrência de um número maior de picos de ressonância quando a amostra encontra-se em alt temperatura (T ~ 41,0 °C). Como o caminho óptico da cubeta é o mesmo da é o mesmo utilizado nos experimentos das *Figuras* (5.4.1) (*a*) e (*b*) estamos atribuindo a mesma interpretação utilizada naqueles resultados. Assim, a redução dos graus de liberdade do sistema micelar é corroborada pelos experimentos de transmitância óptica cujo resultados estão dispostos nas *Figuras* (5.4.3) (*a*) e *Figura* (5.4.3) (*b*).

5.5 - Transmitância de Luz em Função da Temperatura:

Utilizando a técnica descrita na *secção 4.3.2*, com um controlador de temperaturas determinamos a transmitância em função da temperatura para as amostras com as transições $Iso_1 \rightarrow N_d \rightarrow Iso_2 e Iso_1 \rightarrow N_d \rightarrow N_{bx} \rightarrow N_c \rightarrow Iso_2$ no intervalo 12°C a 43°C.

A *Figura* (5.5.1) mostra a transmitância de luz *versus* temperatura, com as freqüências de ressonância, para uma amostra com transição: $Iso_1 \rightarrow N_d \rightarrow Iso_1$.



Figura (5.5.1) – Transmitância versus temperatura, com as freqüências de pico retiradas das Figuras (5.4.1)(a) e (b), para uma amostra $Iso_1 \rightarrow N_d \rightarrow Iso_2$.

A Figura (5.5.2) mostra a transmitância de luz versus temperatura, em suas respectivas freqüências de ressonância, da amostra com transições: $Iso_1 \rightarrow N_d \rightarrow N_{bx} \rightarrow N_c \rightarrow Iso_2$.



Figura (5.5.2) – Transmitância versus temperatura, com as freqüências de ressonância retiradas das Figuras (5.4.3)(a) e (b), para uma amostra $Iso_1 \rightarrow N_d \rightarrow N_{bx} \rightarrow N_c \rightarrow Iso_2.$

Nas figuras (5.5.1) e (5.5.2) observamos claramente a queda do sinal de transmitância quando a amostra se encontra nas fases Iso_1 e Iso_2 . Na fase nemática em ambas as medidas, observamos uma oscilação no sinal de transmitância, que não foi investigada com a devida atenção, pois estávamos mais interessados nas fases isotrópicas.

5.6 Densidade em Função da Temperatura da Fase Isotrópica Reentrante:

Utilizando a técnica descrita na *secção 4.4* determinamos o comportamento da densidade ρ , em função da temperatura *T*.

A Figura (5.6.1) ilustra $\rho(T)$ da mistura KL/DeOH/D₂O com suas concentrações 24,79%, 6,24% e 68,97% em massa. As transições de fases observadas para essa mistura foram: $Iso_1 \xrightarrow{19,31} N_D \xrightarrow{28,13} Iso_2$.



Figura (5.6.1) – Densidade do sistema KL/DeOH/H₂O em função da temperatura Transição de fase:. $Iso_1 \xrightarrow{19,31} N_D \xrightarrow{28,13} Iso_2$.

A *Figura* (5.6.2) mostra o comportamento da derivada de $\rho(T)$.



Figura (5.6.2) – $\frac{d\rho}{dT}$ do sistema KL/DeOH/H₂O com as transições Iso₁ \rightarrow N_D \rightarrow Iso₂.

O comportamento da derivada de $\rho(T)$ nos permite determinar a temperatura de transições de fases. Além disso, foi possível obter o coeficiente de expansão térmica, β .

O Figura (5.6.3) é uma ampliação da Figura (5.6.1) nas proximidades das transições $Iso_1 \rightarrow N_D e \ N_D \rightarrow Iso_2$.





Figura (5.6.3) – (a) Comportamento da densidade, em função da temperatura, próximo a transição de fase Iso1→ND para o sistema KL/DeOH/D2O, com T_C = 19,31 °C.
(b) Comportamento da densidade, em função da temperatura, próximo a transição de fase ND→Iso2 para o sistema KL/DeOH/D2O, com T_C = 28,13 °C.

A partir da *Figura (5.6.3)* observamos que a densidade da mistura *KL/DeOH/D*₂O decresce linearmente com a temperatura, nas proximidades das transições de fases. Estes resultados experimentais estão consistentes com as características de uma transição de fase "fracamente de primeira ordem", pois, nas transições de fases, $\rho(T)$ não apresentou uma brusca variação em T_c .

5.7 – Referências Bibliográficas Capítulo 5:

[1] W. H. de Jeu. *Physical Properties of Liquid Crystalline Materials*. Gordon and Breach Science Publishers, New York, (1980).

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

[3] E. B. Priestley, P. J. Wojtowicz and Ping Sheng. *Introdution to Liquid Criystals*. Plenum Press, Ney York, (1979).

- [4] M. J. Oliveira and A. M. Figueiredo Neto. Phys. Rev. A., 34, 3481 (1986).
- [5] P.A. Santoro, J. R. D. Pereira, and A. J. Palangana. Phys. Rev. E., 65, 057602 (2002).
- [6] Y. Galerne, A. M. Figueiredo Neto, and L. Liébert. Phys. Rev. A. 31 (1985).
- [7] Fernandes. P.R.G., Dissertação de mestrado. USP, São Paulo (1990).

Capítulo 6 – Conclusões e Perspectivas

6.1 – Conclusões e Perspectivas:

Nesse trabalho nós estudamos a fase isotrópica reentrante de um cristal líquido liotrópico, nas proximidades da fase nemática, com medidas de transmitância de luz em função da freqüência e em função da temperatura. Estudamos as transições $Iso_1 \rightarrow N_D \rightarrow Iso_2$ com medidas diretas de índices de refração (ordinário e extraordinário) e, conseqüentemente a birrefringência. A partir das medidas de densidade e do índice de refração determinamos o coeficiente de polarizabilidade eletrônica.

As fases Iso_1 e Iso_2 apresentaram dois picos principais de ressonância nas freqüências de (17 ± 1) Hz e (51 ± 6) Hz. A fase Iso_1 apresentou maior estabilidade nas amplitudes do sinal de luz transmitida. Essa estabilidade é um indicativo da ocorrência de um congelamento dos graus de liberdade das micelas. A fase Iso_2 apresenta picos secundários de transmitância de luz quando comparados com a fase Iso_1 .

Nós realizamos medidas de transmitância de luz em função da temperatura para as fases $Iso_1 \rightarrow N_D \rightarrow Iso_2$ e $Iso_1 \rightarrow N_D \rightarrow N_D \rightarrow N_{bx} \rightarrow N_C \rightarrow Iso_2$, observamos picos de transmitância na fase nemática e foi possível identificar claramente as transições de fases pelo decréscimo da transmitância na fase isotrópica.

No que diz respeito ao coeficiente de polarizabilidade eletrônica verificamos que ϕ_{\perp} é aproximadamente igual a $\phi_{\prime\prime}$ quando a birrefringência é máxima. O valor encontrado foi de $\phi_{\prime\prime} \cong \phi_{\perp} = 6.4 \times 10^{-4} \text{ °} C^{-1}$.

A partir dos resultados experimentais, foi possível verificar que tanto do ponto de vista dinâmico (medidas de transmitância óptica) quanto do estático (medidas de Δn) as fases Iso₁ e Iso₂ e suas respectivas transições são visivelmente distintas.

A verificação de freqüências de ressonância em Iso_1 e Iso_2 contribui para o desenvolvimento de futuras aplicações tecnológicas dos cristais líquidos liotrópicos. Entre outras, citamos um detector de vibrações mecânicas em desenvolvimento no Laboratório de Cristais Líquidos da Universidade Estadual de Maringá^{*}.

Como perspectivas desse trabalho propomos o estudo da influência da geometria do porta amostras nas freqüências de ressonância a partir dos experimentos de transmitância de luz. Como também investigar as oscilações na transmitância óptica na fase nemática. nas medidas de transmitância em função da temperatura.

^{*} PI9805500 – Patente registrada junto ao INPI em 20/11/1998 – Titulo: "Sensor de Vibrações Mecânicas Utilizando Cristais Líquidos" Universidade Estadual de Maringá, UEM.



A – Programa de Aquisição de Dados:

Dentro dos objetivos de desenvolver um sistema de aquisição de dados (medidas de transmitânca de luz) automatizados desenvolvemos, com a colaboração do Prof. Dr. José R. D. Pereira DFI/UEM, o "software" de aquisição de dados em linguagem Delphi. A palavra Delphi vem do nome de uma velha cidade grega situada perto do Monte Parnassus: Onde fica o famoso Oráculo de Apollo. Delphi: Linguagem de Programação Visual, RAD (Rapid Application Development). O Delphi proporciona ao usuário maior poder de programação para Windows e surgiu com a finalidade de solucionar e facilitar os problemas da programação.

Para um melhor entendimento do programa de aquisição de dados, vamos detalhar todas as funções que o programa possui. Sendo assim a parte visual do programa em ambiente Windows pode ser vista na *Figura* (1).



Figura (1) - Parte visual do programa em ambiente Windows

Como podemos ver na *Figura (1)* o programa é distribuído em quatro partes, aquisições, entradas, saídas e visor. Na parte de aquisições podemos observar que possuem cinco botões e um espaço reservado para ser preenchido, como podemos ver na *Figura (2)*.



Figura-2 – Funções para aquisição.

 Botão para iniciar uma aquisição controlada por número de pontos, clicarmos no botão podemos observar o aparecimento de uma nova janela que podemos ver na *Figura (3)*.

Máximo de 10000	×		
Digite o número de pontos			
ОК	Cancel		

Figura (3) – Janela de controle de número de pontos.

Para iniciar a aquisição, precisamos colocar a quantidade de pontos e clicar no botão Ok. Obs. Número máximo de pontos 100.000.

2 – Botão para parar uma aquisição em andamento.

3 – Controle de tempo para a aquisição do item 5.

4 - Botão, que ao ser acionado mostra o sinal de entrada no item 13

5 – Botão que inicia uma aquisição de dados controlada por tempo, preenchemos o controle de tempo do item 3 clicamos nesse botão para iniciar a aquisição.

6 – Botão que fecha o programa e volta para o Windows.

Na parte de saídas, podemos observar na *Figura (4)* que ela se divide em duas partes saída AD e Arquivo.

Anglaixo	Saídas AD (Volts) ADI 1.4084	7
8		

Figura (4) – Saídas.

7 – Espaço que nos informa o valor da voltagem do sinal de entrada.

8 - Espaço no qual nós informamos o endereço que deve ser salvo ao arquivo de aquisição.

Na Figura (5) podemos observar que temos três entradas para fazermos as aquisições.





9 – No item 9 nós podemos escolher o canal a ser utilizado para fazer as aquisições, na placa de aquisições utilizada nós temos oito canais diferentes.

10 – No item 10, nós podemos escolher a amplitude com o qual o nosso sinal de entrada vai ser mostrado no item 13.

11 – No item 11 nós podemos escolher qual a placa de aquisições a ser utilizada, caso houver mais de uma .

Na Figura (6), podemos observar uma espécie de osciloscópio.



Figura (6) – Visualizador.

12 – O item 12 nos mostra a escala de amplitude na qual esta sendo visualizado o sinal de entrada.

13 – O item 13 funciona análogo a um osciloscópio, de modo a podermos ver qual a característica do sinal de entrada, no caso da figura 6, utilizamos um gerador de funções para mandar um sinal senoidal com uma determinada freqüência e amplitude.

Esta disposto a seguir o algoritmo do programa.

unit Unit1;

```
interface
```

uses

Windows, Messages, SysUtils, Classes, Graphics, Controls, Forms, Dialogs, StdCtrls, ComCtrls, ExtCtrls, math, ExtDlgs, Buttons, Menus ;

Const

DataNo = 5000; DataNo2 = 5000;

type PBuf = Array [0.. DataNo] of Single ;
type PBuf2 = Array [0.. DataNo2] of Single ;

type

TForm1 = class(TForm)Timer1: TTimer; AD: TEdit; GroupBox1: TGroupBox; Image1: TImage; YEnd: TEdit; YStart: TEdit; InRange: TComboBox; GainType: TComboBox; NomeArqui: TEdit; OpenDialog1: TOpenDialog; SaveDialog1: TSaveDialog; SavePictureDialog1: TSavePictureDialog; BitIniciar: TBitBtn; BitBtn1: TBitBtn: BitBtn2: TBitBtn; Bevel1: TBevel; BitBtn4: TBitBtn; Bevel2: TBevel; Label5: TLabel; Label8: TLabel; Label2: TLabel; MainMenu1: TMainMenu; Configurar1: TMenuItem; Label1: TLabel; Bevel3: TBevel; Label6: TLabel; Label7: TLabel; Label9: TLabel; Bevel4: TBevel; Amostragem1Edit1: TEdit; Label3: TLabel; Label4: TLabel; BitBtn3: TBitBtn; ProgressBar1: TProgressBar; ProgressBar2: TProgressBar; ProgressBar3: TProgressBar; ProgressBar4: TProgressBar; ProgressBar5: TProgressBar; Bevel5: TBevel; Ajuda1: TMenuItem; Verso1: TMenuItem; ChNo: TComboBox; procedure FormCreate(Sender: TObject);

procedure FormClose(Sender: TObject; var Action: TCloseAction); procedure Timer1Timer(Sender: TObject); procedure ClearCanvas(Cv : TCanvas; cc:TColor); function DrawWave(YStart, YEnd : Single ; Buf : PBuf ; DataNo : Integer ; im : TImage):integer ; procedure InRangeChange(Sender: TObject); procedure YEndExit(Sender: TObject); procedure YStartExit(Sender: TObject); procedure ChNoExit(Sender: TObject); procedure GainTypeChange(Sender: TObject); procedure BitIniciarClick(Sender: TObject); procedure BitBtn2Click(Sender: TObject); procedure BitBtn3Click(Sender: TObject); procedure BitBtn4Click(Sender: TObject); procedure BitBtn1Click(Sender: TObject); procedure Amostragem1Edit1Change(Sender: TObject); private { Private declarations } public { Public declarations } end; var Form1: TForm1; implementation uses A826, A826u; {\$R *.DFM} Var wInitialCode : Word ; wBase, wAd Ch, wCfgCode: Word ; fBuf : PBuf ; fBuf2 : PBuf2 ; MatDado : Array[1..100000] of real; bProcessing,Stop : Boolean ; : TextFile; Arqtxt,Arqtxt1 : Real ; Tempo TempoIni, TempoEnd : Longint; NumeroDepontos : Integer ; procedure tempoms(tmp : longInt);

var

x:LongInt;

```
{a variavel 'tmp', deve conter o valor do tempo em milisegundos.}
begin
  x:=0;
  x:=GetTickCount+tmp ; {tempo final a ser alcançado}
  repeat
  until GetTickCount>=x ;
end;
procedure TForm1.FormCreate(Sender: TObject);
begin
  BitBtn4.Kind:=bkOK;
  BitBtn4.Caption:= Amostragem1Edit1.Text + 'K/Seg';
  BitBtn4.refresh;
  *
  //* NOTICE: call A826_DriverInit() to initialize the driver.
  tempo:=0;
  wInitialCode := A826_DriverInit;
  BitIniciar.Caption := 'Iniciar';
  Wbase:=$220;
  AD.Text:='0.00':
  If wInitialCode <> NoError Then
  begin
    Application.MessageBox('Can not initial Device Driver!!!', 'A826.DLL Error',
IDOK);
    BitIniciar.Enabled := False;
  end
  Else
  BitIniciar.Enabled := True;
  GainType.ItemIndex := 0;
  GainTypeChange(Sender);
  InRange.ItemIndex
                   := 0;
                 := '-10':
  YStart.Text
  YEnd.Text
                 := '10';
                 := StrToInt(ChNo.Text);
  wAD_Ch
  wCfgCode := InRange.ItemIndex;
  ClearCanvas( image1.Canvas, clYellow );
end;
procedure TForm1.FormClose(Sender: TObject; var Action: TCloseAction);
begin
  A826 DriverClose;
end;
```

```
procedure TForm1.Timer1Timer(Sender: TObject);
Var
```

```
fVal
           : Single ;
 wCount
             : LongInt;
begin
  if bProcessing = True then
    Exit
  else
  bProcessing := True;
  fVal := A826_AD(wBase, wAD_Ch, wCfgCode);
  AD.Text := FloatToStrF(fVal, ffNumber, 8, 4);
  wCount := DataNo ;
  If A826_ADs_Float(wBase, wAD_Ch, wCfgCode, @fBuf[0], wCount) <> NoError
Then
  begin
    Application.MessageBox('A826_ADs_Hex() Error!', 'A826 Card Error', IDOK);
    bProcessing := False;
    Exit;
  End;
  DrawWave(StrToFloat(YStart.Text),StrToFloat(YEnd.Text),fBuf,DataNo,Image1);
  bProcessing := False;
end;
procedure TForm1.InRangeChange(Sender: TObject);
Var
 G: Single;
begin
 wCfgCode := InRange.ItemIndex ; //While Input Range is changed, reset the Gain Code
 G := 10 / Power(2,InRange.ItemIndex);
 YEnd.Text := FloatToStr(G);
 YStart.Text := FloatToStr(G * -1);
 YStartExit(Sender);
 YEndExit(Sender);
```

end;

```
procedure TForm1.YEndExit(Sender: TObject);
begin
    if StrToFloat(YStart.Text) >= StrToFloat(YEnd.Text) then
        YEnd.Text := FloatToStr(StrToFloat(YStart.Text) + 5);
end;
procedure TForm1.YStartExit(Sender: TObject);
```

begin

```
procedure TForm1.ChNoExit(Sender: TObject);
begin
 If (StrToInt(ChNo.Text) > 15)
 or (StrToInt(ChNo.Text) < 0) Then
 wAD_Ch := StrToInt(ChNo.Text);
end;
//This function will Clear the specify Canvas.
procedure TForm1.ClearCanvas( Cv : TCanvas ; cc : TColor );
Begin
  with Cv do
  begin
     Brush.Style := bsSolid;
     Brush.Color := cc;
     FillRect(ClipRect);
  end;
end;
Function : DrawWave
Description : this function will compute the YStart, YEnd
       , DataNo, Image's Width, Image's Height
       to draw the appropriate wave graphicals.
Parameter : YStart --> the Start Value (Base)
      YEnd --> the End Value (Max)
      Buf --> Array [ 0 .. DataNo ] of Single
            Store the AD value
      DataNo --> How many Data will be process
      im --> What IMAGE control will be draw on
Return : 0 \rightarrow No error occur
     ? --> Error
function TForm1.DrawWave( YStart , YEnd : Single ; Buf : PBuf ; DataNo : Integer ; im :
TImage ):integer;
Var
 DeltaX, DeltaY: Single;
 px, py, i: integer;
Begin
  ClearCanvas( im.Canvas , clYellow ); //Clear Canvas before checking error
  if YStart >= YEnd then //if any error occur, user will see a white window
  begin
    result := 1;
                 //Error : YEnd must great then YStart
    exit:
  end;
```

InputString

: String;

```
DeltaX := im.Width / (DataNo);
                                              //make some margin
   DeltaY := im.Height / (( YEnd - YStart ) * 100); //Gain 100
   With im.Canvas.Pen do
   begin
      Style := psSolid ;
      color := clRed;
      mode := pmCopy ;
   end;
                                    // close to 0 * DeltaX
   px := 1;
   py := Round(( YEnd - fBuf[0] ) * 100.0 * DeltaY );
   im.Canvas.MoveTo(px, py);
   for i := 1 to DataNo -1 do
   begin
      px := Round(i * DeltaX);
      py := Round(( YEnd - fBuf[i] ) * 100.0 * DeltaY );
      im.Canvas.LineTo( px , py );
   end:
   result := 0;
End;
procedure TForm1.GainTypeChange(Sender: TObject);
begin
  ChNo.clear;
  ChNo.items.add('0');
  ChNo.items.add('1');
  ChNo.items.add('2');
  ChNo.items.add('3');
  ChNo.ItemIndex := 0;
  //While Hi/Lo Gain Selection is changed, reset contents of the Input Range (ComboBox).
  InRange.Clear;
  InRange.Items.Add(' -10 ~ 10 ');
InRange.Items.Add(' -5 ~ 5 ');
  InRange.Items.Add(' -2.5 ~ 2.5 ');
  InRange.Items.Add(' -1.25 ~ 1.25 ');
  InRange.ItemIndex := 0; //Reset the Input Range
  InRangeChange(Sender);
  wCfgCode := 0;
                         //Reset the Gain Code
end;
procedure TForm1.BitIniciarClick(Sender: TObject);
Var
 fVal
                 : Single ;
 wCount
                   : LongInt;
  TempoCount, TempoCount1 : Real;
 indice, i
                 : integer;
  Taxa
                  : Real ;
```

```
begin
  InputString:= InputBox('Máximo de 10000', 'Digite o número de pontos', '10');
  val(InputString, NumeroDepontos,i);
  timer1.enabled:=False;
  If BitIniciar.Caption = 'Iniciar' Then
  begin
    If A826_Check_Address(wBase) <> NoError
                 Then
                  begin
                   Application.MessageBox('Can not Active the Board.', 'Error!', IDOK);
                   Exit;
                  End;
    YStart.Enabled := False;
    YEnd.Enabled
                     := False:
  end
    Else
      begin
       BitIniciar.Caption := 'Iniciar';
       YStart.Enabled := True;
       YEnd.Enabled := True:
      End:
  wCfgCode := InRange.ItemIndex;
  wAD_Ch := StrToInt(ChNo.Text);
  if bProcessing = True then Exit else bProcessing := True;
  bProcessing := False;
  TempoIni:=GetTickCount ; {Le o relogio interno do Windows }
  Stop:= False;
  AssignFile(Arqtxt1,NomeArqui.text);
  Rewrite(Argtxt1);
  indice:=1;
  TempoIni:= GetTickCount ;
  while Stop = False do
    begin
    fVal:= A826_AD(wBase, wAD_Ch, wCfgCode);
    MatDado[indice]:=fVal;
    if indice >= NumeroDepontos then break;
    indice:= indice+1;
   end;
  TempoCount:=(GetTickCount - TempoIni); {* Tempo em milisegundos *}
  Taxa:= TempoCount/NumeroDepontos; {*DIvide o tempo total pelo numero de pontos
*}
  for i := 1 to NumeroDepontos do begin
                  Writeln(Arqtxt1,i*Taxa,',',MatDado[i]);
                end;
  CloseFile(arqTxt1);
end;
```

procedure TForm1.BitBtn2Click(Sender: TObject); begin Form1.Close; end;

procedure TForm1.BitBtn3Click(Sender: TObject); begin If BitBtn3.Caption= '&Amostrar' then

```
begin

Timer1.enabled:= true;

BitBtn3.Caption := '&Parar';

BitBtn3.refresh;

end

else

If BitBtn3.Caption= '&Parar' then

begin

Timer1.enabled:= False;

BitBtn3.Caption := '&Amostrar';

BitBtn3.refresh;

end;
```

end;

procedure TForm1.BitBtn4Click(Sender: TObject); Var fVal : Single ; wCount : LongInt; DataNo : Integer; TempoCount : Real; indice, i : integer; Taxa : Real ;

begin

BitBtn4.Kind:=bkOK; BitBtn4.Caption:= Amostragem1Edit1.Text + 'K/Seg'; BitBtn4.refresh; AssignFile(Arqtxt1,NomeArqui.text); Rewrite(Arqtxt1); if bProcessing = True then Exit else bProcessing := True; wCount := DataNo2 ;

TempoIni:= GetTickCount ; fVal := A826_AD(wBase, wAD_Ch, wCfgCode); AD.Text := FloatToStrF(fVal, ffNumber , 8 , 4);

If A826_ADs_Float(wBase, wAD_Ch, wCfgCode, @fBuf[0], wCount) <> NoError Then begin Application.MessageBox('A826_ADs_Hex() Error!', 'A826 Card Error', IDOK); bProcessing := False; Exit; End; DrawWave(StrToFloat(YStart.Text),StrToFloat(YEnd.Text),fBuf,DataNo2,Image1); bProcessing := False; TempoCount:=(GetTickCount - TempoIni); {* Tempo em milisegundos *} Taxa:= TempoCount/DataNo2; {*DIvide o tempo total pelo numero de pontos *} for i := 1 to DataNo2 do begin Writeln(Arqtxt1,i*Taxa,',',fBuf[i]); end; CloseFile(arqTxt1); BitBtn4.Kind:=bkRetry; BitBtn4.Caption:= Amostragem1Edit1.Text + 'K/Seg'; BitBtn4.refresh: end; procedure TForm1.BitBtn1Click(Sender: TObject); begin

if messagedlg('Voce deseja parar ?', mtInformation, [mbYes, mbNo], 0) = mrYes then begin Stop:=True; end;

end;

procedure TForm1.Amostragem1Edit1Change(Sender: TObject); begin BitBtn4.Caption:= Amostragem1Edit1.Text + 'K/Seg'; Amostragem1Edit1.refresh; end;

end.

B - Cálculo da densidade:

A forma que se obtém a densidade final pode ser melhor compreendida considerando um sistema equivalente representado por um corpo oco de massa m, suspenso por uma mola com constante elástica c, volume V, preenchido por uma amostra com densidade ρ Temos que a freqüência natural f do sistema é descrita por:

$$f = \left(\frac{1}{2\pi}\right) \left[\frac{D}{m+\rho N}\right]^{\frac{1}{2}},\tag{B.1}$$

sabendo que $f = \frac{1}{\Gamma}$ podemos deduzir que o quadrado do período de oscilação Γ é :

$$\Gamma^{2} = \left(\frac{4\pi^{2}m}{D}\right) + \left(\frac{4\pi^{2}\rho N}{D}\right), \tag{B.2}$$

tomando
$$K = \left(\frac{4\pi^2 V}{D}\right) e B = \left(\frac{4\pi^2 m}{D}\right)$$
 temos:
 $\Gamma^2 = K\rho + B$. (B.3)

Comparando duas densidades medidas nas mesmas condições e considerando B uma constante, obtemos:

$$\rho_1 - \rho_2 = K^{-1} \left[(\Gamma_1)^2 - (\Gamma_2)^2 \right] . \tag{B.4}$$

Para determinar o valor de K faz-se a calibração, utilizando água e ar como flúidos de referencia, assim temos então:

$$K^{-1} = \frac{(\rho_{ag} - \rho_{ar})}{[(\Gamma_{ag})^2 - (\Gamma_{ar})^2]},$$
(B.5)

onde Γ_{ag} é o período de oscilação da água em segundos medido em laboratório, Γ_{ar} o período de oscilação do ar em segundos medido em laboratório, ρ_{ag} densidade da água em g/cm³ tabelado em determinadas temperaturas T [*CRC Handbook of Chem. and Phys.* 76nd ed, New York USA, CRC Pess, (1995/96)] e ρ_{ar} densidade do ar em g/cm³ calculado para determinadas temperaturas T. A densidade do ar foi calculada a partir de B.6:

$$\rho_{ar} = \left[\frac{(0,0012930)}{(1+0,00367.T)}\right] \left(\frac{p}{760}\right),\tag{B.6}$$

encontrado no manual do equipamento, sendo, p a pressão local.

Sabendo o valor de *K*, podemos calcular a densidade da amostra. Utilizando a *equação B.4* e tomando como flúido de referência a água, podemos encontrar a:

$$\boldsymbol{\rho}_{am} = K^{-1} \left[\left(\Gamma_{am} \right)^2 - \left(\Gamma_{ag} \right)^2 \right] + \boldsymbol{\rho}_{ag} \tag{B.7}$$

densidade da amostra ρ_{am} , onde Γ_{am} é o período de oscilação da amostra medido em laboratório.

C – Artigo Submetido :