

---

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Perseu Angelo Santoro

Medidas de Índice de Refração em  
uma Fase Nemática Calamítica

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

Maringá  
22 de abril de 2002

---

---

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Perseu Angelo Santoro**

**Medidas de Índice de Refração em  
uma Fase Nemática Calamítica**

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

**Orientador:** Prof. Dr. Antonio José Palangana

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Hédio J. Müller - UNIVALI/SC

Prof. Dr. Mauro L. Baesso - UEM/PR

**Maringá**

**2002**

---

# Sumário

<b>Resumo</b>	<b>vii</b>
<b>Abstract</b>	<b>viii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Mesofases Líquido-cristalinas . . . . .	2
1.1.1 Cristais Líquidos Termotrópicos . . . . .	3
1.1.2 Cristais Líquidos Liotrópicos . . . . .	5
1.1.3 Unidades Constituintes das Mesofases . . . . .	7
1.1.4 Parâmetro de Ordem Orientacional . . . . .	8
1.2 Ondas Eletromagnéticas . . . . .	9
1.2.1 Índice de Refração . . . . .	10
1.2.2 Lei de Snell . . . . .	11
1.2.3 Birrefringência . . . . .	12
1.2.4 Polarização Elétrica . . . . .	13
1.3 Índice de Refração em Cristais Líquidos . . . . .	15
1.4 Objetivos . . . . .	17
<b>2 Fundamentos Teóricos</b>	<b>18</b>
2.1 Ondas Eletromagnéticas na Matéria . . . . .	19
2.1.1 Cargas e Correntes Elétricas . . . . .	19
2.1.2 Os Vetores $\mathbf{D}$ e $\mathbf{H}$ . . . . .	21
2.1.3 Meios Lineares Isotrópicos . . . . .	22
2.1.4 Meios Não Condutores e o Índice Refrativo . . . . .	23
2.2 Interação da Luz com a Matéria . . . . .	24

---

2.2.1	Oscilador Harmônico de Lorentz . . . . .	25
2.2.2	O Índice de Refração Complexo . . . . .	27
2.2.3	Equação de Clausius-Mossotti . . . . .	28
2.2.4	Coeficiente de Polarizabilidade . . . . .	30
2.2.5	Polarizabilidade da Matéria . . . . .	32
2.3	Propagação da Luz em Meios Anisotrópicos . . . . .	36
2.3.1	Ondas Planas em Cristais Uniaxiais . . . . .	36
2.3.2	O Tensor Dielétrico . . . . .	38
2.3.3	Teoria da Dupla Refração . . . . .	41
2.3.4	Equação de Vuks . . . . .	46
<b>3</b>	<b>Procedimento Experimental</b>	<b>49</b>
3.1	Preparação da Mesofase Liotrópica . . . . .	50
3.2	Microscopia Óptica de Luz Polarizada . . . . .	51
3.3	Conoscopia Óptica . . . . .	52
3.4	Densimetria . . . . .	54
3.5	Refratometria . . . . .	56
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>59</b>
4.1	Densidade . . . . .	60
4.2	Índices de Refração e Birrefringência Óptica . . . . .	62
4.3	Coeficiente de Polarizabilidade Eletrônica . . . . .	69
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>74</b>
	<b>Apêndices</b>	<b>76</b>
<b>A</b>	<b>Campo Local de Lorentz</b>	<b>77</b>
<b>B</b>	<b>Síntese do Laurato de Potássio</b>	<b>81</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>89</b>
	<b>Anexos</b>	<b>93</b>

# Lista de Figuras

1.1	Arranjo espacial das moléculas nos cristais líquidos . . . . .	4
1.2	Exemplos de compostos mesogênicos . . . . .	5
1.3	Estrutura de alguns tipos de micelas . . . . .	6
1.4	Orientação angular de uma molécula nemática . . . . .	9
1.5	Reflexão e refração de um feixe de luz . . . . .	12
1.6	Exemplo de molécula polar e de átomo polarizado . . . . .	14
2.1	Polarização de um átomo por um campo elétrico . . . . .	33
2.2	Onda plana em um meio anisotrópico . . . . .	37
2.3	Vetores $\mathbf{D}$ , $\mathbf{E}$ , $\mathbf{H}$ e $\mathbf{S}$ para uma onda em um meio anisotrópico . . . .	42
2.4	Indicatriz óptica para cristais biaxiais e uniaxiais . . . . .	46
3.1	Termostatizador para medidas de transição de fase . . . . .	52
3.2	Compensador de Berek e medidas de birrefringência óptica . . . . .	53
3.3	Refratômetro de Abbe . . . . .	57
3.4	Direção de polarização da luz nas medidas de $n_e$ e $n_o$ . . . . .	58
4.1	Densidade da mesofase liotrópica vs temperatura . . . . .	61
4.2	Densidade vs temperatura, próximo às transições de fase . . . . .	62
4.3	Índices refrativos ( $n_{\parallel}$ , $n_{\perp}$ ) da fase nemática calamítica vs temperatura	63
4.4	Índices de refração do PAA para diversos comprimentos de onda . . . .	63
4.5	Índices ( $n_{\parallel}$ , $n_{\perp}$ ) vs temperatura, próximo às transições de fase . . . .	64
4.6	Índice de refração da água vs temperatura. . . . .	65
4.7	Birrefringência óptica da amostra liotrópica vs temperatura . . . . .	66
4.8	Origem da birrefringência negativa da fase nemática calamítica . . . . .	67

---

4.9	Coeficientes de polarizabilidade eletrônica ( $\phi_{\parallel}, \phi_{\perp}$ ) da amostra liotrópica vs temperatura . . . . .	72
A.1	Dipolos induzidos e o campo local de Lorentz. . . . .	78
B.1	Termograma (DSC) do laurato de potássio . . . . .	87
B.2	Espectro no infravermelho (FTIR) do laurato de potássio . . . . .	88

*Que necessidade tem o homem de inquirir coisas superiores à sua capacidade, quando ignora o que lhe é vantajoso na sua vida, enquanto dura o número dos dias da sua peregrinação, e o tempo dele que passa como sombra? (Ecl. 7,1)*

# Agradecimentos

Desejo manifestar meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que colaboraram, direta ou indiretamente, e tornaram possível a realização deste trabalho:

Aos professores do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, pelas sugestões e discussões sempre esclarecedoras.

Aos funcionários da Oficina Mecânica, da Secretaria do Departamento e do Mestrado em Física da UEM, pela atenção e gentileza dispensadas às minhas solicitações.

Aos colegas do Laboratório de Cristais Líquidos, que me auxiliaram de forma inestimável na realização das medidas, pelo companheirismo e solidariedade.

Aos meus amigos(as), pelo constante incentivo e apoio, sem os quais eu não teria concluído este trabalho.

Agradeço de modo especial ao professor Dr. Antonio José Palangana, pelo tempo dedicado à minha orientação, pela confiança em mim depositada, pela paciência e forma amigável com que sempre me atendeu em todas as ocasiões.

Agradeço também à CAPES e ao CNPq (PADCT) pelo apoio financeiro a esta pesquisa.

## Resumo

Determinamos a dependência com a temperatura dos índices refrativos extraordinário e ordinário, da densidade e da birrefringência óptica, nas proximidades das transições de fase isotrópica reentrante ( $I_{RE}$ )–nemática calamítica ( $N_C$ ) e  $N_C$ –isotrópica ( $I$ ), em uma mistura liotrópica de laurato de potássio, decanol e água. Essa fase isotrópica reentrante é verificada por nossos dados experimentais e discutida em termos da variação térmica da anisotropia de forma micelar. Discutimos também, com base na teoria da polarização elétrica, a origem da birrefringência óptica negativa da fase nemática calamítica. Relacionamos o coeficiente de polarizabilidade eletrônica ( $\phi_i$ ) às medidas de densidade e dos índices refrativos extraordinário/ordinário via derivada da equação de Vuks em relação à temperatura. Os resultados mostraram que, próximo das transições de fase  $I_{RE} - N_C$  e  $N_C - I$ , o valor medido de  $\phi_i$  foi aproximadamente duas ordens de grandeza menor do que aquele obtido para o sistema nemático MBBA. A partir dos resultados experimentais constatamos, por meio da equação de Vuks, que próximo à birrefringência óptica máxima na região de fase  $N_C$ , o coeficiente de polarizabilidade eletrônica extraordinário ( $\phi_{\parallel}$ ) é igual ao coeficiente ordinário ( $\phi_{\perp}$ ).

# Abstract

The temperature dependence of the extraordinary/ordinary refractive indexes, density and optical birefringence are determined near the reentrant isotropic ( $I_{RE}$ )–calamitic nematic ( $N_C$ ) and  $N_C$ –isotropic ( $I$ ) phase transitions in a lyotropic mixture of potassium laurate, decanol and water. This reentrant isotropic phase is verified by our experimental data and discussed in terms of thermal variation of the micellar shape anisotropy. It is also discussed the origin of negative optical birefringence of the calamitic nematic phase. The coefficient of electronic polarizability ( $\phi_i$ ) is related to the density and extraordinary/ordinary refractive indexes measurements via the temperature derivative of the Vuks's equation. The results showed that near the  $I_{RE} - N_C$  and  $N_C - I$  phase transitions the measured value of  $\phi_i$  was found to be about two order of magnitude smaller than that obtained for nematic MBBA system. From the experimental results it was found by means of the Vuks's equation that near the maximum optical birefringence in the range of  $N_C$  phase the extraordinary coefficient of electronic polarizability ( $\phi_{\parallel}$ ) is equal to the ordinary coefficient ( $\phi_{\perp}$ ).

# Capítulo 1

## Introdução

Caracterizados pela existência de ordem molecular e fluidez em uma única fase, os sistemas líquido-cristalinos têm propriedades físicas singulares.

Muitas dessas propriedades físicas, tais como birrefringência e susceptibilidade diamagnética, são sensíveis a estímulos externos relativamente fracos: campos elétricos, campos magnéticos e energia térmica podem ser usados para induzir efeitos ópticos nesses materiais. Vários métodos experimentais, baseados neste fato, têm sido utilizados para estudar os cristais líquidos em geral. Todos os métodos, entretanto, podem ser classificados em duas grandes classes: aqueles que medem alguma função-resposta macroscópica do meio e aqueles que determinam as várias propriedades individuais das moléculas. Particularmente, as técnicas que fazem uso da radiação eletromagnética visível (“luz”) são amplamente utilizadas na determinação das funções-resposta macroscópicas das mesofases líquido-cristalinas.

Visto que as propriedades macroscópicas (calor específico e densidade, por exemplo) são consequência direta da natureza microscópica do sistema— quais são seus elementos constituintes e suas propriedades individuais, quais os tipos de interação que existem entre esses elementos, etc.— é possível, através de relações de conexão apropriadas, inferir as propriedades das partículas que constituem um sistema a partir da resposta coletiva dessas partículas a um determinado estímulo externo.

É nesse contexto, em que se procura conhecer a natureza microscópica de um sistema estudando as suas características macroscópicas, que situamos o presente estudo sobre o índice de refração em uma fase nemática calamítica.

## 1.1 Mesofases Líquido-cristalinas

Uma *fase* de uma substância é uma forma da matéria que é homogênea no que se refere à composição química e ao estado físico[1]. Assim, temos as fases sólida, líquida e gasosa de uma substância, e temos também diversas fases sólidas, como as formas alotrópicas branca e vermelha do fósforo. É possível caracterizar uma fase considerando-se o grau de ordenamento das partículas constituintes (moléculas, por exemplo) da substância. Neste caso, pode haver:

1. **Ordem translacional:** quando as partículas mantêm uma posição “fixa” relativamente umas às outras;
2. **Ordem rotacional:** quando o movimento de rotação das partículas se dá em relação a uma direção média preferencial;
3. **Ordem orientacional:** está relacionada com a orientação média das partículas em relação a uma determinada direção preferencial.

Uma *transição de fase* é a conversão espontânea de uma fase em outra e ocorre numa temperatura característica a uma dada pressão. As transições de fase podem ocorrer, geralmente, devido a variações de pressão e/ou temperatura, conforme a seqüência esquematizada a seguir:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{fase sólida} & \longrightarrow & \text{fase líquida} & \longrightarrow & \text{fase gasosa} & & \\ & & \longrightarrow & \text{decrécimo no grau de ordenamento} & \longrightarrow & & \end{array}$$

Um sólido cristalino possui, de acordo com o exposto acima, ordem translacional, rotacional e orientacional. Já um líquido não possui nenhum dos três tipos de ordenamento.

A maioria das substâncias sofre uma transição simples de uma fase para outra, passando de um grau de ordenamento diretamente a um outro, como a fusão do gelo, por exemplo. Muitos materiais orgânicos, entretanto, exibem mais de uma transição simples quando passam do sólido para o líquido, necessitando a existência de uma ou mais fases intermediárias, denominadas *mesofases* ou *fases mesomórficas*[2], as quais foram observadas primeiramente pelo botânico austríaco Friedrich Reinitzer, em 1888. O termo mesomórfica é derivado do prefixo *meso*, que significa *meio* e do termo *mórfica*, que significa *forma ou ordem*. Portanto, *mesofases* são fases onde o grau de ordenamento das partículas permanece entre aquele de um sólido cristalino e

aquele de um líquido isotrópico. A estrutura das partículas constituintes<sup>1</sup> é um fator importante na determinação do tipo e extensão do ordenamento de uma mesofase particular, além de determinar qual o número de mesofases que um determinado sistema irá apresentar antes de se transformar em um líquido isotrópico.

Classificam-se as mesofases em dois tipos[2]:

**Mesofases Cristalinas ordenadas:** (cristais plásticos) possuem uma rede cristalina tridimensional, mas caracterizam-se por uma substancial desordem rotacional;

**Mesofases Fluidas Ordenadas:** (cristais líquidos) cujas partículas não formam uma rede cristalina, mas exibem considerável ordem rotacional, apresentando também, em alguns casos, ordem translacional; porém, todas as mesofases fluidas ordenadas apresentam ordem orientacional, pelo menos em uma direção do espaço. O físico alemão Otto Lehmann, em 1889, foi o primeiro a estudar essas mesofases.

Assim, o termo *cristal líquido* significa um estado de agregação que é intermediário entre o sólido cristalino e o líquido amorfo[3]. Via de regra, uma substância neste estado é fortemente anisotrópica em algumas de suas propriedades e pode, ainda, exibir um certo grau de fluidez o qual, em alguns casos, pode ser comparável ao de um líquido ordinário.

Os *cristais líquidos* são classificados em dois grandes grupos: os **termotrópicos** e os **liotrópicos**.

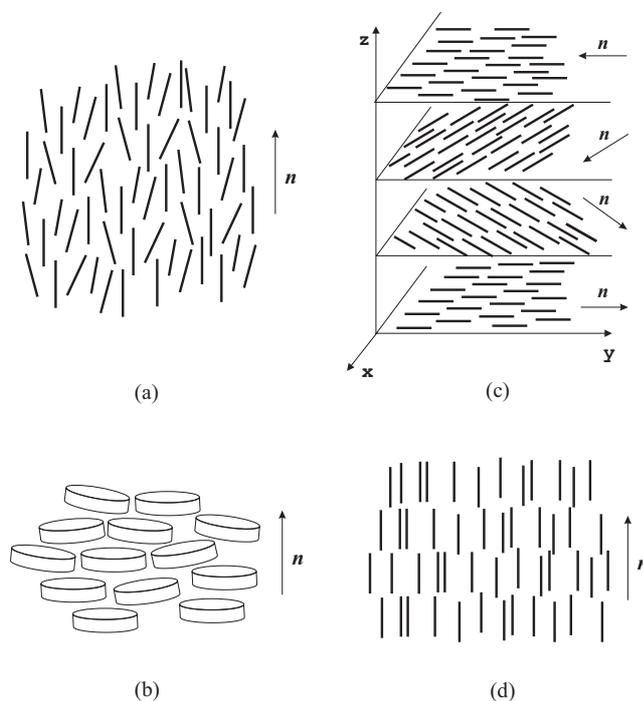
### 1.1.1 Cristais Líquidos Termotrópicos

O termo *termotrópico* deve-se ao fato de que as transições envolvendo estas mesofases são mais naturalmente efetuadas pela variação de temperatura[3]. Os materiais que apresentam fases de cristal líquido termotrópico são geralmente substâncias orgânicas, com moléculas longas e razoavelmente rígidas (Figura 1.2(a) e (b)).

Em 1922, G. Friedel propôs uma nomenclatura para denominar os diferentes tipos de cristais líquidos termotrópicos. Seu esquema de classificação era baseado primariamente na simetria exibida pela mesofase, de acordo com suas propriedades estruturais e ordem molecular. Distinguem-se, deste modo, três grandes classes: **nemáticos**, **colestéricos** e **esméticos**[3]. No *cristal líquido nemático* (*N*) as

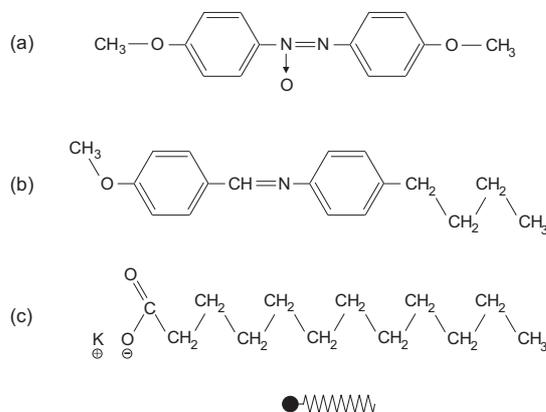
---

<sup>1</sup>ou unidades constituintes; do inglês, *building blocks*



**Figura 1.1:** Representação esquemática do arranjo molecular em cristais líquidos. (a) Fase nemática composta por moléculas alongadas. (b) Fase nemática discótica. (c) Fase colestérica, na qual podemos ver a mudança na direção do diretor ao longo do eixo  $z$ . (d) Fase  $S_A$  (esmética A). O vetor unitário  $\mathbf{n}$  (diretor) indica a direção preferencial das moléculas.

moléculas possuem uma grande ordem orientacional de longo alcance, mas não possuem nenhuma ordem translacional de curto alcance. As moléculas constituintes de uma fase nemática, em geral, são moléculas alongadas. Estas moléculas orientam-se espontaneamente com seu eixo maior de simetria aproximadamente paralelos uns aos outros, definindo uma direção média ou preferencial, à qual associamos o vetor unitário  $\mathbf{n}$ , denominado *diretor* (Fig. 1.1(a)). Existem, ainda, os *nemáticos discóticos* (Fig. 1.1(b)), constituídos por moléculas em forma de disco[3], que foram preparados e identificados pela primeira vez em 1977. Estas moléculas discóticas também podem originar uma fase denominada *colunar*, muito semelhante à fase hexagonal dos sistemas liotrópicos. A *mesofase colestérica* ( $N^*$ ) é também um tipo de cristal líquido nemático, exceto pelo fato de que ela é composta por moléculas opticamente ativas. Como conseqüência disso, a estrutura adquire uma rotação espontânea em torno de um eixo normal às direções preferenciais das moléculas (Fig 1.1(c)). *Cristais líquidos esméticos* ( $S_\alpha$ , onde  $\alpha = A, B$  ou  $C$ , designa o tipo de fase esmética) têm estrutura



**Figura 1.2:** Estrutura molecular de alguns compostos que originam mesofases líquido-cristalinas. (a) *p*-azoxianizol (PAA). (b) *n*-(*p*-metoxibenzilideno)-*p*-butilanilina (MBBA). (c) Surfactante dodecanoato de potássio, mais conhecido como laurato de potássio (KL). Abaixo desta estrutura temos um símbolo muito utilizado para representar as moléculas anfifílicas: o ponto escuro representa a parte polar da molécula, enquanto a linha em zigue-zague denota a cadeia carbônica.

estratificada existindo, portanto, um certo grau de ordenamento translacional nessas mesofases (Fig. 1.1(d)).

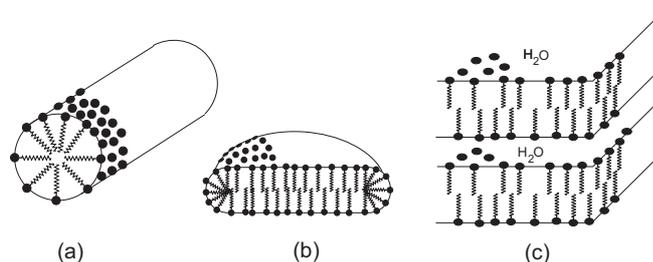
Em geral, as substâncias que dão origem a cristais líquidos termotrópicos apresentam mais de uma fase quando passam do estado sólido para o estado líquido. Uma seqüência normalmente observada é a seguinte:

sólido cristalino  $\longrightarrow$  fase esméctica  $\longrightarrow$  fase nemática  $\longrightarrow$  fase isotrópica

### 1.1.2 Cristais Líquidos Liotrópicos

Os cristais *líquidos liotrópicos* não são substâncias puras, mas sim misturas de uma ou mais substâncias e um solvente, formando uma solução homogênea[4]. Geralmente um dos componentes é um *surfactante* e o solvente mais utilizado é a água. Como componentes adicionais de uma mesofase liotrópica podemos ter um álcool ou um sal, por exemplo. Um exemplo familiar desse sistema é o sabão (dodecil sulfato de sódio) em água. Outras substâncias, tais como alguns polímeros sintéticos, podem formar mesofases liotrópicas quando dissolvidas em um solvente adequado.

Os surfactantes têm como característica comum serem constituídos por moléculas, conhecidas como *moléculas anfifílicas*, que possuem uma parte polar (*cabeça polar*) ligada a uma (ou mais) cadeia carbônica longa (*cauda parafínica*) não-polar.



**Figura 1.3:** Representação, simplificada, da estrutura de algumas micelas. (a) Micela alongada em forma de cilindro, a qual pode dar origem à fase nemática cilíndrica ou à fase hexagonal. (b) Micela em forma de disco. (c) Fase lamelar. Em todas as formas, as cabeças hidrofílicas estão associadas umas às outras no lado externo dos agregados, enquanto que as caudas hidrofóbicas estão agrupadas no interior das micelas.

A cabeça polar é *hidrofílica*, altamente solúvel em água ou em outro solvente polar, enquanto a outra porção, a cauda parafínica, é *lipofílica* (ou hidrofóbica), altamente solúvel em hidrocarbonetos ou solventes apolares (Fig. 1.2(c)). Portanto, compostos anfílicos (**amfi**=ambos e **filos**=ter afinidade por) são caracterizados por terem afinidade simultânea por fases aquosas e oleosas[5].

Em diluição extrema, as moléculas anfílicas estão distribuídas uniformemente em toda a solução. Entretanto, quando aumentamos a concentração do surfactante, agregados de moléculas começam a se formar. Estes aglomerados de moléculas anfílicas são denominados *micelas* e podem assumir várias formas e dimensões (Fig. 1.3). O parâmetro mais natural que pode ser variado para se produzir uma transição de fase nos sistemas liotrópicos, é a concentração relativa dos componentes, embora variações de temperatura e/ou pressão também possam provocar tais transições.

Para os cristais líquidos liotrópicos existe uma classificação semelhante aos termotrópicos, ou seja: **nemáticos**, **colestéricos**, **lamelar** (ou *neat*), **hexagonal** (ou *middle*) e **cúbica** (ou *isotrópico viscoso*). As fases *nemáticas* geralmente são formadas por micelas com formato cilíndrico ou discótico [6, 7], as quais estão aleatoriamente dispersas na solução. São conhecidas como fase *nemática cilíndrica* ou *calamática* ( $N_C$ ) e fase *nemática discótica* ( $N_D$ ). É importante mencionar que a existência da mesofase *nemática biaxial* ( $N_{BX}$ ) foi experimentalmente comprovada, pela primeira vez, em sistemas liotrópicos[8], na década de 80. Posteriormente, nemáticos biaxiais também foram observados em sistemas termotrópicos poliméricos e de baixo peso molecular. As fases *lamelares* ( $L$ ), analogamente às fases esmécticas

termotrópicas, apresentam as moléculas anfifílicas dispostas em camadas contendo água entre as camadas adjacentes, formando uma estrutura muito semelhante àquela das membranas biológicas[2, 9]. A fase *hexagonal* também é formada por micelas cilíndricas, de comprimento indefinido, arranjadas paralelamente umas as outras em uma disposição hexagonal no espaço. Na fase *cúbica* ou *isotrópico viscoso* [3, 10], as micelas têm formato esférico e formam um arranjo cúbico de corpo centrado, com a água preenchendo os espaços entre as unidades.

Considerando-se uma mistura liotrópica, na qual a concentração relativa dos componentes é fixa, podemos ter a seguinte seqüência de fases[8] em função do aumento de temperatura:

$$\text{isotrópica reentrante} \longrightarrow N_D \longrightarrow N_{BX} \longrightarrow N_C \longrightarrow \text{isotrópica}$$

### 1.1.3 Unidades Constituintes das Mesofases

Do que foi exposto até aqui, podemos concluir que existe uma *diferença muito importante* entre os dois tipos de cristais líquidos: os termotrópicos são constituídos por moléculas e os liotrópicos são constituídos por micelas.

De uma forma geral, moléculas são entidades com carga elétrica constante, dimensões definidas e, exceto quando é possível mais de uma conformação, têm estrutura espacial (geometria) fixa. As forças de interação entre as moléculas são, basicamente, de três tipos: *eletrostática* (atração e repulsão entre cargas elétricas), *estérica* (relacionada com a estrutura geométrica da molécula) e *gravitacional*. Na formação dos cristais líquidos, as mais relevantes são as interações eletrostáticas e as estéricas. As energias associadas à essas interações são bem definidas, de modo que a variação dos parâmetros relacionados com essas interações (tais como a densidade e a viscosidade), também são bem definidas.

As mesofases termotrópicas geralmente são obtidas a partir de substâncias simples (puras), cujas moléculas são todas iguais. Como exemplo, temos a molécula do PAA (*p*-azoxianizol, Fig. 1.2(a)). Do ponto de vista estérico ela pode ser considerada, aproximadamente, um bastão rígido de comprimento  $\sim 20 \text{ \AA}$  e largura  $\sim 5 \text{ \AA}$ . A estrutura das moléculas e as interações que ocorrem entre elas são responsáveis pelo tipo e grau de ordenamento de uma determinada mesofase termotrópica.

As unidades constituintes dos cristais líquidos liotrópicos são agregados de moléculas, denominados *micelas*. Estas, por sua vez, não são entidades compostas de um número fixo de moléculas e com uma forma geométrica definida (fixa).

As micelas devem ser consideradas como de natureza estatística, em equilíbrio com as moléculas anfifílicas da solução e flutuando constantemente em tamanho e forma, em resposta à temperatura. Estudos recentes[7] de difração de raios-X e espalhamento de nêutrons mostraram que esses agregados moleculares<sup>2</sup> (micelas) são esferóides oblatos, com espessura  $\sim 23 \text{ \AA}$  e diâmetro  $\sim 64 \text{ \AA}$ , no caso da fase nemática discótica, e são esferóides prolatos com diâmetro  $\sim 36 \text{ \AA}$  e comprimento entre 60 e 66  $\text{ \AA}$ , no caso da fase nemática calamítica. A principal interação que produz a ordem de longo alcance em cristais líquidos liotrópicos é a interação soluto-solvente [4, 11]; a interação soluto-soluto é, em geral, de importância secundária.

Embora exista essa diferença significativa entre as unidades constituintes, as fases equivalentes dos cristais líquidos termotrópicos e liotrópicos apresentam características macroscópicas muito semelhantes. Nemáticos liotrópicos, por exemplo, se orientam na presença de campo magnético.

### 1.1.4 Parâmetro de Ordem Orientacional

A mais simples teoria molecular dos cristais líquidos pode ser obtida considerando-se uma fase nemática constituída por moléculas (ou micelas) de formato cilíndrico (em forma de bastão).

Muitos experimentos demonstram que a anisotropia apresentada pelos cristais líquidos nemáticos surge da tendência das moléculas da mesofase alinharem seus eixos maiores paralelos ao diretor  $\mathbf{n}$ . Entretanto, o movimento térmico das moléculas impede o alinhamento perfeito com  $\mathbf{n}$ : as orientações das moléculas estão, assim, distribuídas angularmente, com o diretor sendo a direção mais provável e a preferida pelas moléculas. Se olharmos mais de perto a orientação de uma única molécula, com relação ao diretor, veremos que a simetria cilíndrica da fase indica que apenas um único parâmetro de ordem é necessário para descrever a estrutura (Fig. 1.4).

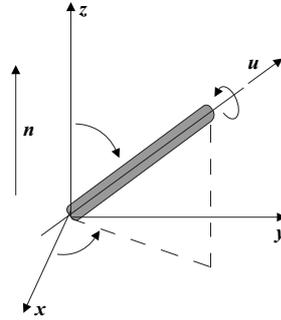
O estado de alinhamento[12] das moléculas (“bastões”) pode ser descrito por uma função distribuição  $f(\theta, \varphi)d\Omega$ , dando a probabilidade de encontrar bastões em um pequeno ângulo sólido  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ , em torno da direção  $(\theta, \varphi)$ . Em nemáticos convencionais temos as seguintes condições:

- (1)  $f(\theta, \varphi)$  é independente de  $\varphi$ : a fase tem simetria cilíndrica em torno de  $\mathbf{n}$ ;
- (2)  $f(\theta) = f(\pi - \theta)$ : as direções  $\mathbf{n}$  e  $-\mathbf{n}$  são equivalentes.

Desejamos, entretanto, caracterizar o alinhamento não através da função  $f(\theta)$ ,

---

<sup>2</sup>Os valores citados referem-se ao sistema composto por laurato de potássio/1-decanol/ $D_2O$



**Figura 1.4:** Sistema de coordenadas e a orientação, relativa ao diretor  $\mathbf{n}$ , de uma molécula tipo bastão da fase nemática:  $\mathbf{u}$  é um vetor unitário na direção do eixo maior da molécula.

mas preferencialmente por um parâmetro numérico relacionado a ela. O modo mais simples de fazê-lo é usando o parâmetro  $S$ , introduzido pela primeira vez por V. Tsvetkov[3], definido como

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \int f(\theta) \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) d\Omega, \quad (1.1)$$

onde  $\theta$  é o ângulo que o eixo maior da molécula faz com  $\mathbf{n}$  e o símbolo  $\langle \rangle$  denota uma média estatística. Por exemplo, se  $f(\theta)$  está muito concentrada em torno de  $\theta = 0$  e  $\theta = \pi$ ,  $\cos \theta = \pm 1$  e  $S = 1$ . Se a orientação for totalmente aleatória ( $f(\theta)$  independente de  $\theta$ ), devemos ter  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$  e  $S = 0$ . Concluimos, deste modo, que  $S$  é uma medida do alinhamento (ordenamento) da mesofase. O parâmetro de ordem das mesofases nemáticas uniaxiais e biaxiais é um tensor de segunda ordem, ao qual podemos relacionar a parte anisotrópica de quantidades determinadas experimentalmente, tais como a anisotropia diamagnética[3, 12] e a anisotropia óptica[13, 14, 15].

## 1.2 Ondas Eletromagnéticas

A luz, com a qual enxergamos, é apenas uma pequena parte do vasto *espectro eletromagnético*, o qual é constituído por fenômenos do mesmo tipo, as *ondas eletromagnéticas*. Das equações de Maxwell[16, 17], conclui-se que todas essas ondas têm a mesma natureza e velocidade e que elas diferem apenas em frequência e, portanto, em comprimento de onda ( $\lambda$ ). Se explorarmos o espectro sistematicamente teremos, em um extremo, o que denominamos comumente de *ondas de rádio*, com grandes comprimentos de onda e, continuando a avançar até o outro extremo, chegaremos

à região denominada *ultravioleta*, além da qual teremos os raios-X, os raios gama, etc., e comprimentos de onda cada vez menores. Escolhendo, como limites, os comprimentos de onda para os quais a sensibilidade da visão cai a 1% de seu máximo, podemos dizer que o espectro visível está compreendido entre 430 e 690 nm. Por convenção, utilizaremos a palavra *luz* como sinônimo de ondas eletromagnéticas e o termo *luz visível* ou *branca* para nos referirmos à parte visível do espectro.

Em uma onda eletromagnética[18], os campos elétrico ( $\mathbf{E}$ ) e magnético ( $\mathbf{B}$ ) podem ser considerados como dois aspectos de um único fenômeno físico, o *campo eletromagnético*, cuja origem são cargas em movimento acelerado. Neste caso,  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$  estão inseparavelmente acoplados e regenerando-se mutuamente, enquanto a onda eletromagnética propaga-se no espaço.

A teoria eletromagnética considera a luz uma *onda transversal*, na qual as direções de vibração dos campos elétrico e magnético são perpendiculares à direção de propagação. Dizemos que uma onda eletromagnética é *plano-polarizada* (ou *linearmente polarizada*) quando as vibrações do vetor  $\mathbf{E}$  são paralelas entre si, em todos os pontos ao longo da onda. Em cada um desses pontos, a oscilação do vetor  $\mathbf{E}$  e a direção de propagação determinam um plano, chamado *plano de polarização*: em uma onda plano-polarizada, todos esses planos são paralelos[19][20, Vol. I].

### 1.2.1 Índice de Refração

O *índice de refração* (ou *índice refrativo*) absoluto ( $n$ ) de um meio, é definido[18] como a razão entre a velocidade de uma onda eletromagnética no vácuo e sua velocidade na matéria, e é dado por

$$n \equiv \frac{c}{v} = \sqrt{\epsilon\mu}, \quad (1.2)$$

onde  $\epsilon$  é a constante dielétrica e  $\mu$  a permeabilidade magnética relativa do meio. Medidas do índice de refração em relação ao ar diferem muito pouco daquelas efetuadas no vácuo ( $n = 1$ ), pois  $n_{\text{ar}} = 1,000293$ .

A grande maioria das substâncias, com exceção dos materiais ferromagnéticos, são apenas fracamente magnéticos, e  $\mu$  geralmente não se desvia muito da unidade mais do que umas poucas partes em  $10^4$ . Assim, fazendo  $\mu = 1$  na Eq. (1.2), obtemos uma expressão conhecida como *relação de Maxwell*:  $n = \sqrt{\epsilon}$ , onde  $\epsilon$  é considerada a constante dielétrica estática. Na realidade,  $\epsilon$  (e deste modo  $n$ ) depende da frequência, e a relação de Maxwell fornece, em alguns casos, valores muito ruins para o índice

refrativo. A dependência de  $n$  com o comprimento de onda da luz, denominado *dispersão*, foi utilizado por Sir Isaac Newton para decompor a luz branca em suas cores constituintes.

### 1.2.2 Lei de Snell

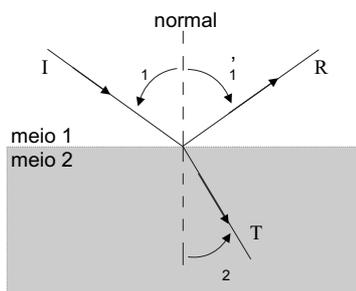
Quando a luz incide sobre um objeto, diversos fenômenos podem ocorrer, entre eles **refração**, **reflexão**, **difração** e **absorção**. A *difração* poderá ser ignorada se o quociente  $a/\lambda$  for suficientemente grande, sendo  $a$  a medida da menor dimensão transversal do objeto. Se  $a \ll \lambda$ , a luz parece deslocar-se em linhas retas, as quais podem ser representadas por raios que obedecem às leis da reflexão e refração. Esta é a condição chamada *Óptica Geométrica*[16]. Se as exigências da óptica geométrica não forem satisfeitas, não se poderá descrever o comportamento da luz por meio de raios e ter-se-á que levar em conta especificamente sua natureza ondulatória. Este estudo é chamado de *Óptica Física* e inclui a óptica geométrica como um importante caso limite. A *absorção* ocorre geralmente em meios muito densos ou quando a frequência  $\omega$  da luz é igual ou tem um valor muito próximo de uma das frequências naturais ( $\omega_0$ ) do material [19, 21].

Sempre que um raio de luz incide sobre a superfície de separação (interface) entre dois meios diferentes, parte do raio é *refletido* e o restante é *refratado* (sua direção de propagação é alterada) quando ele entra no segundo meio. Os ângulos de incidência ( $\theta_1$ ), de reflexão ( $\theta'_1$ ) e de refração ( $\theta_2$ ) são medidos entre a normal à superfície e o raio correspondente, como mostra a Fig. 1.5. As leis que governam a reflexão e a refração podem ser deduzidas das equações de Maxwell, o que significa que devem ser válidas em todas as regiões do espectro eletromagnético. Essas leis também podem ser facilmente obtidas da experiência:

1. Os raios, refletido e refratado, estão contidos no plano formado pelo raio incidente com a normal à superfície no ponto de incidência;
2. Para a reflexão:  $\theta'_1 = \theta_1$  ;
3. Para a refração:  $\frac{\text{sen } \theta_1}{\text{sen } \theta_2} = n_{21}$  ,

onde  $n_{21}$  é uma constante, chamada índice de refração do meio 2 em relação ao meio 1.

A lei da reflexão já era conhecida por Euclides. A da refração foi experimentalmente estabelecida por Willebrord Snell em 1621, e deduzida da primitiva teoria cospuscular da luz por René Descartes. É conhecida como *Lei de Snell*.



**Figura 1.5:** Reflexão e refração de um feixe de luz na interface entre dois meios diferentes: I é o raio incidente, R o refletido e T o raio refratado (transmitido). Considera-se que o feixe incidente seja uma onda plana, com as frentes de onda normais ao raio incidente.

Consideremos, agora, raios de luz num certo meio (digamos, o vidro) incidindo sobre uma superfície além da qual exista um meio menos refringente que o primeiro (o ar, por exemplo). À medida que o ângulo de incidência ( $\theta_1$ ) aumenta, chega-se a uma situação em que o raio refratado sai tangente à interface, sendo o ângulo de refração igual a  $90^\circ$ . Para ângulos de incidência maiores que este *ângulo-limite*  $\theta_l$ , não existe raio refratado, ocorrendo um fenômeno chamado *reflexão interna total*. O ângulo-limite pode ser determinado fazendo-se  $\theta_2 = 90^\circ$  na lei de refração, ou seja,  $\sin \theta_l = n_2/n_1$ . A reflexão interna total não ocorre quando a luz provém do meio de menor índice de refração.

### 1.2.3 Birrefringência

Dizemos que uma estrutura é *isotrópica* quando ela é idêntica ao longo de quaisquer três direções ortogonais no espaço, enquanto uma estrutura *anisotrópica* não satisfaz esta condição. Os sólidos podem ser anisotrópicos em muitas propriedades. A mica só apresenta um plano de clivagem imediata; um cubo de grafita cristalina não tem a mesma resistência elétrica entre todos os pares de faces opostas, etc. Quando a velocidade da luz e, portanto, o índice de refração, independe da direção de propagação através do meio e do estado de polarização da luz, dizemos que o meio no qual ela se propaga é *ópticamente isotrópico*. Muitos sólidos cristalinos, contudo, são *ópticamente anisotrópicos*, ou seja, eles têm mais de um índice de refração.

Quando a luz passa através de um meio anisotrópico em certas direções, o raio emergente é dividido em dois raios paralelos. O *desdobramento em dois* do feixe transmitido é chamado *dupla refração* e dizemos que o meio é *birrefringente*[22].

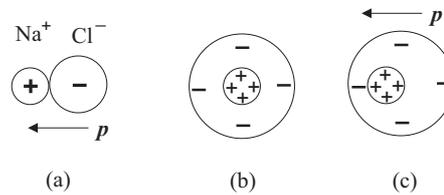
Existe uma direção de incidência particular para a qual não ocorre dupla refração. Esta direção, característica do cristal, é chamada *eixo óptico*. Deste modo, os cristais podem ser classificados em *uniaxiais*, quando possuem apenas um eixo óptico, e *biaxiais*, quando o cristal tem dois eixos ópticos. O fenômeno da dupla refração foi observado pela primeira vez por Erasmus Bartholinus, em 1669. 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. Fresnell e Arago, em 1811, demonstraram que os planos de polarização desses dois raios são perpendiculares entre si e normalmente têm intensidades diferentes. Um dos raios é denominado *raio ordinário* porque ele é refratado de uma maneira normal (ou ordinária), isto é, a relação entre o ângulo do raio incidente e o do raio refratado é governada pela Lei de Snell. O outro raio é denominado *raio extraordinário* porque ele é mais refratado do que o raio ordinário, dizendo-se que ele apresenta refração anômala, porque não obedece a Lei de Snell. Podemos explicar essa diferença de comportamento entre as ondas representadas pelos raios ordinário e extraordinário nos seguintes termos:

- A onda ordinária propaga-se através do cristal com uma única velocidade  $v_o$  em todas as direções; para esta onda o cristal tem um só índice de refração  $n_o$ , como se fosse um sólido isotrópico;
- A onda extraordinária propaga-se através do cristal com uma velocidade, variável com a direção, desde um valor  $v_o$  até um outro valor (maior ou menor)  $v_e$ . Dizendo de outra maneira, o índice de refração, definido por  $c/v$ , varia com a direção desde  $n_o$  até um outro valor  $n_e$ .

As grandezas  $n_o$  e  $n_e$  são chamados *índices principais de refração*. A diferença numérica no índice refrativo entre os limites superior e inferior,  $\Delta n = n_e - n_o$ , é denominada *anisotropia óptica* ou *birrefringência*.

#### 1.2.4 Polarização Elétrica

Um *dipolo elétrico* é constituído por duas cargas elétricas puntiformes  $+q$  e  $-q$  separadas por uma distância  $d$ . Esta configuração de cargas é representada por um vetor,  $\mathbf{p}$ , denominado *momento de dipolo*, que tem o sentido da carga negativa para a positiva. É comum medir os momentos de dipolo em debyes, D, que é o momento de dipolo de duas cargas de sinais opostos, cada uma com o valor de 1 unidade eletrostática de carga (esu), separadas pela distância de 1 Å, ou seja, 1 D =  $10^{-18}$  esu.cm. Os valores típicos[1] de  $\mathbf{p}$  são da ordem de 1 D para as moléculas



**Figura 1.6:** (a) Molécula de  $NaCl$ , com momento de dipolo permanente  $\mathbf{p}$ .  
 (b) Átomo não polarizado. (c) Átomo polarizado (dipolo induzido  $\mathbf{p}$ ).

polares, como a água, que tem  $p_{H_2O} = 1,85$  D.

Geralmente distinguimos entre dipolos elétricos *permanentes*, como no caso da molécula do cloreto de sódio, composta por dois íons de cargas opostas, e dipolos *induzidos*, resultantes do deslocamento relativo entre as cargas positivas e negativas, devido a um campo elétrico externo (Fig. 1.6).

Quando um dielétrico é submetido a um campo elétrico, a distribuição interna de cargas sofre uma distorção devido à influência do campo sobre elas. De uma forma simplificada, o campo externo separa as cargas positivas e negativas do meio, cada par formando um dipolo. O momento de dipolo resultante, por unidade de volume, é denominada *polarização elétrica*  $\mathbf{P}$ . A redistribuição das cargas e a conseqüente polarização pode ocorrer por meio dos seguintes mecanismos[23]:

- (a) Existem moléculas que possuem um momento de dipolo elétrico permanente, conhecidas como *moléculas polares* (a água, por exemplo). A agitação térmica mantém os dipolos moleculares aleatoriamente orientados: com a introdução do campo elétrico, os dipolos se alinham e o dielétrico sofre uma *polarização orientacional*.
- (b) No caso de moléculas apolares e átomos, o campo aplicado distorce a nuvem eletrônica, deslocando-a relativamente ao núcleo e, deste modo, produzindo um momento de dipolo, originando a *polarização eletrônica*.
- (c) Quando moléculas iônicas estão submetidas a um campo elétrico, ocorre uma separação dos íons positivos e negativos relativamente uns aos outros, resultando no que se denomina *polarização atômica* ou *iônica*.

Para muitos materiais,  $\mathbf{P}$  e  $\mathbf{E}$  são proporcionais e podem ser relacionados, satisfatoriamente, por

$$\mathbf{P} = (\epsilon - 1) \frac{\mathbf{E}}{4\pi}. \quad (1.3)$$

Como  $n^2 = \epsilon$ , concluímos que o índice refrativo de um meio não condutor está relacionado com a polarização deste meio. Se uma onda eletromagnética incide sobre o dielétrico, sua estrutura interna de cargas irá experimentar forças e/ou torques que

variam no tempo. Estes serão proporcionais à componente do campo elétrico da onda. Em altas frequências  $\omega$  de excitação, moléculas polares (por terem momentos de inércia apreciáveis) serão incapazes de acompanhar as alternâncias do campo, e suas contribuições para  $\mathbf{P}$  serão pequenas. Por outro lado, elétrons têm pouco momento de inércia e podem continuar a seguir as oscilações do campo, contribuindo para  $\epsilon(\omega)$  mesmo em frequências ópticas ( $\sim 5 \times 10^{14}$  Hz). Assim, a dependência[21] de  $n$  com  $\omega$  é governada pela sobreposição dos vários mecanismos de polarização elétrica existentes em uma determinada frequência.

A equação de Clausius-Mossotti[19, 23] [20, Vol. II] estabelece uma relação entre a constante dielétrica ( $\epsilon$ ) de uma substância isotrópica, a polarizabilidade ( $\alpha$ ) e a densidade ( $N$ ) de suas partículas:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \alpha N . \quad (1.4)$$

Resultados para cristais de rede cúbica e para substâncias amorfas são bem conhecidos. Entretanto, quando se trata de sólidos anisotrópicos, a Eq. (1.4) não pode ser aplicada diretamente. É possível generalizar[24, 25, 26] a equação de Clausius-Mossotti, adaptando-a para meios anisotrópicos. Adicionalmente, se considerarmos que os termos  $\epsilon$ ,  $\alpha$  e  $N$  dependem da temperatura, podemos definir[27] o parâmetro denominado *coeficiente de polarizabilidade* ( $\phi$ ).

### 1.3 Índice de Refração em Cristais Líquidos

Com excessão de indicadores de temperatura com cristais líquidos colestéricos e uns poucos dispositivos usando fluidos esmétricos [2], todos os mostradores (displays) de cristal líquido baseiam-se nas propriedades anisotrópicas de líquidos nemáticos ou misturas de nemáticos e colestéricos. Em geral, o material em um dispositivo está uniformemente alinhado de tal modo que, com a aplicação de um campo elétrico, a anisotropia dielétrica do cristal líquido faz com que ele se reorienta. Esta reorientação das moléculas pode ser detectada (óptica ou eletricamente) se o alinhamento original for adequadamente escolhido. Portanto, o estudo da constante dielétrica[28, 29] ou, equivalentemente, do índice refrativo[13, 30], é relevante quanto a aplicação de cristais líquidos em displays e dispositivos tecnológicos modernos.

Podemos determinar dois índices refrativos principais quando uma onda eletromagnética linearmente polarizada incide sobre um cristal uniaxial: o índice ordinário

( $n_o$ ), observado quando o vetor elétrico  $\mathbf{E}$  vibra perpendicularmente ao eixo óptico e o índice extraordinário ( $n_e$ ), relacionado com a onda incidente na qual o vetor elétrico é paralelo ao eixo óptico. Cristais uniaxiais podem ser *positivos*, quando  $n_e > n_o$  (quartzo, por exemplo) ou *negativos*, como a calcita, quando  $n_e < n_o$ . No caso de um cristal líquido uniaxial (esmétrico ou nemático)[31], o eixo óptico é dado pelo diretor  $\mathbf{n}$ . Utilizando os subscritos  $\parallel$  e  $\perp$  para as direções paralela e perpendicular ao diretor, respectivamente, temos que:  $n_e = n_{\parallel}$  e  $n_o = n_{\perp}$ . Deste modo, a birrefringência pode ser escrita como  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ . Em geral, para os termotrópicos com moléculas alongadas (tipo bastão),  $n_{\parallel} > n_{\perp}$ , tal que  $\Delta n > 0$ , isto é, uma birrefringência positiva para o caso dos nemáticos convencionais. No caso de termotrópicos com moléculas de formato discótico,  $\Delta n < 0$ .

Medidas dos índices refrativos[32] de um cristal líquido são convenientemente efetuadas pelo método de Abbe do prisma duplo. Neste método, o cristal líquido é utilizado como um filme fino entre dois prismas. Se o índice refrativo do prisma é maior que os índices do cristal líquido, os ângulos-limite correspondentes à reflexão interna do raio ordinário, bem como do extraordinário, podem ser medidos. Normalmente  $n_o < n_{\text{prisma}} < n_e$  (para termotrópicos), e  $n_e$  não pode ser determinado diretamente. Uma dificuldade adicional, no uso do refratômetro para a medida de  $n_e$ , é a necessidade de alinhamento do cristal líquido sobre a superfície do prisma, que é extremamente polida. O índice de refração ordinário não apresenta tais problemas. O instrumento é, assim, totalmente adequado para a determinação de  $n_o$ , o qual pode ser combinado com uma medida independente de  $\Delta n$ , através de técnicas interferométricas[14, 15, 33], para fornecer  $n_e$ .

Medidas dos índices de refração em cristais líquidos termotrópicos são relativamente numerosas[32, pág. 38]. Entretanto, existem poucas informações sobre o comportamento desse parâmetro em sistemas liotrópicos. Dentre as existentes, podemos citar as referências [34] e [35].

## 1.4 Objetivos

O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento do índice de refração ( $n_i$ ), em função da temperatura, na fase nemática calamítica de uma amostra de cristal líquido liotrópico.

A partir dos resultados experimentais, pretendemos obter o coeficiente de polarizabilidade eletrônica ( $\phi_i$ ) da mesofase e relacionar o comportamento deste coeficiente com possíveis mudanças estruturais das micelas.

As técnicas utilizadas para a obtenção dos resultados serão a refratometria com refratômetro de Abbe, densimetria por amostra vibrante, microscopia óptica de luz polarizada e conosopia óptica com compensador de Berek (para medidas de birrefringência óptica).

Quanto à sua organização, a dissertação está assim dividida: no Cap. 2 desenvolvemos os princípios teóricos relacionados com o índice de refração em meios não condutores. No Cap. 3 descrevemos o arranjo experimental utilizado para as medidas do índice refrativo e as técnicas auxiliares envolvidas na obtenção dos parâmetros de interesse. O Cap. 4 contém os resultados experimentais e uma análise dos mesmos. As conclusões e algumas perspectivas de continuidade e complementação do tema abordado encontram-se no Cap. 5. No Apêndice A demonstramos como se obtém a expressão para o campo local de Lorentz e no Apêndice B descrevemos o método que foi empregado para sintetizar o surfactante laurato de potássio (utilizado na preparação da amostra liotrópica). A publicação científica, elaborada com base nos resultados do presente trabalho, está em Anexos.

## Fundamentos Teóricos

As propriedades elétricas das moléculas, assim como as propriedades magnéticas, são responsáveis por muitas propriedades macroscópicas da matéria. Pequenos desequilíbrios de carga nas moléculas permitem que ocorram interações de umas com as outras e também interações com campos elétricos externos.

Fenômenos como absorção e refração da luz são decorrentes da interação das ondas eletromagnéticas com a matéria, mais precisamente através da interação do campo elétrico da luz com o momento de dipolo elétrico das partículas que constituem o meio. Portanto, quando não ocorrem efeitos quânticos (efeito fotoelétrico, por exemplo), pode-se utilizar a teoria clássica do eletromagnetismo para descrever os fenômenos ópticos.

Iniciando com as equações de Maxwell, apresentamos neste capítulo a teoria eletromagnética relacionada com o índice de refração em meios não condutores, denominados dielétricos.

Adotando o modelo clássico proposto por Lorentz, será formulada uma teoria microscópica elementar da interação da luz com a matéria. Do desenvolvimento teórico resultará uma expressão analítica para o índice de refração.

Na seqüência, quando considerarmos a polarização elétrica dos meios não condutores, obteremos a equação de Clausius-Mossotti e o coeficiente de polarizabilidade ( $\phi$ ). A modificação de algumas dessas expressões permite-nos descrever a óptica dos meios anisotrópicos, entre eles os cristais uniaxiais.

Para concluir, apresentamos o desenvolvimento que conduz à equação de Vuks. Essa equação descreve a relação entre a constante dielétrica e a polarizabilidade molecular em cristais líquidos.

## 2.1 Ondas Eletromagnéticas na Matéria

Quando cargas e correntes estão presentes, as quatro equações fundamentais do eletromagnetismo clássico[17, 19] são:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi\rho_{\text{tot}} \qquad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \qquad (2.1a)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \qquad \nabla \times \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_{\text{tot}} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \qquad (2.1b)$$

onde  $\rho_{\text{tot}}$  é a densidade total de carga e  $\mathbf{j}_{\text{tot}}$  é a densidade total de corrente. Na situação mais geral, uma parte de  $\rho_{\text{tot}}$  e  $\mathbf{j}_{\text{tot}}$  provém das cargas e correntes “livres” e parte tem sua origem na resposta da matéria aos campos  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$ , os quais, por sua vez, dependem dessas mesmas cargas e correntes, dando um sistema acoplado. Utilizaremos o sistema Gaussiano (unidades CGS)<sup>1</sup>. A letra  $c$  representa a velocidade da luz no vácuo. O campo elétrico  $\mathbf{E}$  é dado em statvolts/cm ou dinas/statcoulomb. O campo magnético  $\mathbf{B}$  é dado em gauss.

Cargas e correntes associadas com os átomos e moléculas da matéria apresentam descontinuidades intensas em escala atômica, isto é, sobre distâncias de cerca de 1 Å ( $10^{-8}$  cm). Os campos resultantes,  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  e  $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ , variam muito rapidamente em distâncias dessa ordem de grandeza, quando o ponto descrito pelo vetor posição  $\mathbf{r}$  move-se de um átomo ou molécula para outro ou mesmo dentro de uma molécula. Estes são os *campos microscópicos* e, normalmente, dispositivos de medida macroscópicos serão incapazes de observar as descontinuidades destes campos. É útil, portanto, introduzir *campos macroscópicos*, obtidos fazendo-se uma média dos campos microscópicos sobre um elemento de volume  $\Delta V$ , que é macroscopicamente pequeno mas grande o suficiente para conter um número elevado de átomos ou moléculas. As intensas flutuações espaciais nos campos microscópicos serão suavizadas, tornando  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{B}$  funções bem comportadas. São estes campos macroscópicos que iremos considerar quando empregarmos as equações (2.1).

### 2.1.1 Cargas e Correntes Elétricas

Regiões macroscópicas da matéria podem conter uma carga líquida (positiva ou negativa) ou uma densidade de corrente. Por exemplo, uma bola de tênis pode estar carregada eletrostaticamente ou um condutor metálico pode estar conduzindo

<sup>1</sup>Para escrever as equações no Sistema Internacional de Unidades (SI), substituir  $4\pi$  por  $1/\epsilon_0$ .

uma corrente elétrica. Estas são denominadas cargas e correntes *livres*, e devem ser distinguidas das cargas e correntes *ligadas* ou *presas*, visto que as últimas não podem se deslocar livremente dentro do meio.

Uma dada molécula pode ter uma carga líquida; neste caso, ela contribui para a densidade de carga livre ( $\rho_f$ ). Tendo ou não uma carga líquida, a molécula pode estar polarizada, isto é, pode existir uma separação relativa das cargas positivas (núcleos atômicos) e das cargas negativas (elétrons) dentro dela, formando um dipolo elétrico. Seja  $\mathbf{r}_j^+$  o vetor posição da  $j$ -ésima carga positiva ( $+q_j$ ) com relação, digamos, ao centro de massa da molécula e  $\mathbf{r}_i^-$  o vetor posição da  $i$ -ésima carga negativa ( $-q_i$ ). Então, o *momento de dipolo elétrico* da molécula é definido como

$$\mathbf{p} = \sum_j q_j \mathbf{r}_j^+ - \sum_i q_i \mathbf{r}_i^- .$$

O *vetor polarização*  $\mathbf{P}$  é definido como o momento de dipolo médio por unidade de volume

$$\mathbf{P} = \frac{1}{\Delta V} \sum \mathbf{p} ,$$

onde a soma é sobre todos os dipolos contidos em um macroscopicamente pequeno, porém microscopicamente grande, elemento de volume  $\Delta V$ .

Define-se *carga ligada* a carga macroscópica na matéria resultante da presença de uma polarização macroscópica  $\mathbf{P}$ . Quando  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$  varia espacialmente, pode surgir uma densidade de carga ligada diferente de zero, dada pela equação

$$\rho_b = -\nabla \cdot \mathbf{P} .$$

O “movimento” das cargas ligadas na matéria dá origem ao que denominamos *corrente ligada*, cuja densidade total é

$$\mathbf{j}_b = \frac{1}{\Delta V} \sum_i (q_i^+ \mathbf{r}_i^+ - q_i^- \mathbf{r}_i^-) = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} .$$

Em um material magnético devemos considerar também a *magnetização*  $\mathbf{M}$ , definida como sendo o momento de dipolo magnético médio por unidade de volume:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{\Delta V} \sum \mathbf{m} ,$$

onde  $\mathbf{m} = \frac{1}{2c} \oint_{\Gamma} \mathbf{r} \times d\mathbf{l}$  é o momento magnético atômico ou molecular individual.

Pode-se mostrar que uma magnetização  $\mathbf{M}$  não uniforme contribui para a densidade de corrente ligada  $\mathbf{j}_b$ , tal que

$$\mathbf{j}_b = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} + c \nabla \times \mathbf{M}.$$

Assim, as cargas e correntes livres são definidas pelas diferenças

$$\rho_f = \rho_{\text{tot}} - \rho_b \quad \text{e} \quad \mathbf{j}_f = \mathbf{j}_{\text{tot}} - \rho_b.$$

### 2.1.2 Os Vetores $\mathbf{D}$ e $\mathbf{H}$

Substituindo as definições de cargas e correntes livres nas Eqs. (2.1), obtemos

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{E} + 4\pi \nabla \cdot \mathbf{P} &= 4\pi \rho_f \\ \nabla \times \mathbf{B} - 4\pi \nabla \times \mathbf{M} &= \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_f + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}). \end{aligned}$$

Introduzindo o vetor *deslocamento elétrico*  $\mathbf{D}$  e o vetor *intensidade magnética*  $\mathbf{H}$ ,

$$\mathbf{D} \equiv \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}, \quad \mathbf{H} \equiv \mathbf{B} - 4\pi \mathbf{M}, \quad (2.2)$$

podemos escrever

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi \rho_f \quad \text{e} \quad \nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_f + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}. \quad (2.3)$$

Estas equações, juntamente com duas das Eqs. (2.1) que permanecem inalteradas, formam o conjunto das quatro *equações de Maxwell na presença da matéria*:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi \rho_f \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.4a)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad \nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}_f + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (2.4b)$$

Na presença da matéria, a densidade de energia (em ergs/cm<sup>3</sup>) associada com os campos e o vetor de Poynting ( $\mathbf{S}$ ) são definidos pelas equações

$$U = \frac{1}{8\pi} (\mathbf{D} \cdot \mathbf{E} + \mathbf{B} \cdot \mathbf{H}) \quad \text{e} \quad \mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} (\mathbf{E} \times \mathbf{H}).$$

### 2.1.3 Meios Lineares Isotrópicos

Para continuar nosso desenvolvimento, necessitamos de alguma relação entre  $\mathbf{B}$  e  $\mathbf{H}$  e entre  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{D}$ . Todos os quatro vetores podem depender da posição e do tempo. Uma primeira aproximação é assumir que as relações são *locais* e *lineares*, através das equações

$$\mathbf{P} = \chi^e \mathbf{E} \quad \text{e} \quad \mathbf{M} = \chi^m \mathbf{H}, \quad (2.5)$$

onde  $\chi^e$  é o tensor *susceptibilidade elétrica* e  $\chi^m$  é o tensor *susceptibilidade magnética*. A substituição das Eqs. (2.5) nas Eqs. (2.2) fornece as relações

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} \quad \text{e} \quad \mathbf{B} = \mu \mathbf{H}, \quad (2.6)$$

sendo  $\epsilon$  o *tensor dielétrico* e  $\mu$  o *tensor permeabilidade*, dados por

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi^e \quad \text{e} \quad \mu = 1 + 4\pi\chi^m. \quad (2.7)$$

A forma local (para um mesmo  $\mathbf{r}$ ) e linear, mais geral, é dada pelas componentes cartesianas das Eqs. (2.6):

$$D_i = \sum_{j=1}^3 \epsilon_{ij} E_j \quad \text{e} \quad B_i = \sum_{j=1}^3 \mu_{ij} H_j. \quad (2.8)$$

Aqui,  $\{\epsilon_{ij}\}$  forma os elementos do *tensor dielétrico*  $\epsilon$  e  $\{\mu_{ij}\}$  são os elementos do *tensor permeabilidade*  $\mu$ . As quantidades  $\epsilon_{ij}$  e  $\mu_{ij}$  podem ser determinadas experimentalmente.

Se o meio linear também for isotrópico, os dois tensores tornam-se múltiplos do tensor unitário  $\mathbf{I}$ :

$$\epsilon = \epsilon \mathbf{I} \quad \text{e} \quad \mu = \mu \mathbf{I}.$$

Deste modo, temos  $\epsilon_{ij} = \epsilon \delta_{ij}$ , etc., onde  $\delta_{ij} = 1$  se  $i = j$  e  $\delta_{ij} = 0$  se  $i \neq j$ , sendo  $\epsilon$  e  $\mu$  denominados a *constante dielétrica* e a *permeabilidade magnética*, respectivamente. Neste caso, as equações tensoriais podem ser escritas como

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} \quad \text{e} \quad \mathbf{B} = \mu \mathbf{H}. \quad (2.9)$$

A densidade de energia e o vetor de Poynting serão dados, agora, por

$$U = \frac{1}{8\pi} \left( \epsilon |\mathbf{E}|^2 + \frac{1}{\mu} |\mathbf{B}|^2 \right) \quad \text{e} \quad \mathbf{S} = \frac{c}{4\pi\mu} (\mathbf{E} \times \mathbf{B}). \quad (2.10)$$

### 2.1.4 Meios Não Condutores e o Índice Refrativo

Consideremos um meio linear e isotrópico, onde são válidas as relações (2.9) e no qual não existem cargas livres ( $\rho_f = 0$ ) ou correntes ( $\mathbf{j}_f = 0$ ).

Tomando o rotacional de ambos os lados das Eqs. (2.4b) e usando a identidade vetorial  $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{a}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{a}) - \nabla^2 \mathbf{a}$ , obtemos as equações de onda

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \quad \text{e} \quad \nabla^2 \mathbf{B} - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} = 0, \quad (2.11)$$

onde  $v = c/n$  e  $n = \sqrt{\epsilon\mu}$  é o *índice de refração*. Elas diferem das equações para o espaço livre pela substituição da velocidade  $v = c/n$  por  $c$ .

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

Podemos adotar a notação de números complexos para escrever as soluções das Eqs. (2.11) na forma

$$\mathbf{E} = \text{Re} [\mathbf{E}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}] \quad \text{e} \quad \mathbf{B} = \text{Re} [\mathbf{B}_0 e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}], \quad (2.12)$$

onde  $\mathbf{E}_0$  e  $\mathbf{B}_0$  são vetores constantes e Re indica a parte real da expressão entre colchetes. Deste modo, as Eqs. (2.12) representam ondas harmônicas planas linearmente polarizadas. Deve-se ter sempre em mente que os campos físicos, elétrico e magnético, são dados pelas partes reais dos campos complexos que aparecem nas equações. Quando necessário, podemos substituir as derivadas espaciais e temporal por

$$\nabla \equiv \left( \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \rightarrow -i\mathbf{k} \quad \text{e} \quad \frac{\partial}{\partial t} \rightarrow i\omega, \quad (2.13)$$

sempre que os campos forem escritos na forma (2.12).

Deste modo, obtemos da primeira Eq. (2.4b)

$$\mathbf{B} = \frac{c}{\omega} \mathbf{k} \times \mathbf{E} = n \mathbf{k} \times \frac{\mathbf{E}}{k} \quad \Rightarrow \quad \epsilon |\mathbf{E}|^2 = \frac{|\mathbf{B}|^2}{\mu},$$

sendo a densidade média de energia e o fluxo médio de energia dados por

$$\langle U \rangle = \frac{1}{8\pi} \epsilon |\mathbf{E}_0|^2 \quad \text{e} \quad \langle \mathbf{S} \rangle = \frac{nc}{\mu} \frac{|\mathbf{E}_0|^2}{8\pi}, \quad (2.14)$$

respectivamente. A Eq. (2.14) contém um resultado muito importante para a luz: quando  $\mu \approx 1$ , como geralmente acontece, o fluxo de energia é proporcional ao produto  $n|\mathbf{E}_0|^2$  e não simplesmente a  $|\mathbf{E}_0|^2$ .

## 2.2 Interação da Luz com a Matéria

Na prática, a presença da matéria implica uma constante dielétrica  $\epsilon \neq 1$  e, algumas vezes, em  $\mu \neq 1$ . A constante dielétrica de um material é uma quantidade macroscópica que indica o quanto um campo elétrico é efetivo em polarizar as partículas que constituem o meio. Devemos, portanto, determinar como as propriedades da matéria influenciam a constante dielétrica ou, dizendo de outra forma, como a presença de átomos e moléculas modifica a propagação das ondas eletromagnéticas. Para simplificar, a nossa discussão será limitada a meios não magnéticos, onde  $\mu = 1$  e  $\mathbf{B} = \mathbf{H}$ .

A polarização  $\mathbf{P}$  tem um papel fundamental, uma vez que ela produz a carga ligada ( $\rho_b = -\nabla \cdot \mathbf{P}$ ) e a densidade de corrente ligada ( $\mathbf{j}_b = \partial \mathbf{P} / \partial t$ ). Supondo uma relação linear, onde  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$  depende somente do campo  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  no mesmo ponto  $\mathbf{r}$ , podemos escrever, de maneira fenomenológica,

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \chi^e \mathbf{E}(\mathbf{r}). \quad (2.15)$$

Em uma primeira aproximação, assumiremos isotropia espacial, de modo  $\chi^e$  é um escalar, relacionado com a constante dielétrica por

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi^e, \quad (2.16)$$

com uma generalização óbvia se  $\chi^e$  for um tensor. Obviamente,  $\epsilon$  e  $\chi^e$  dependem do meio e podem ser, também, uma função de  $\mathbf{r}$ .

Vamos iniciar nossa análise considerando um gás composto de moléculas apolares. Numa região livre de campos essas moléculas não têm momento de dipolo, de forma que os dipolos serão induzidos pelo campo elétrico aplicado. O momento de

dipolo induzido sobre a  $i$ -ésima molécula será dado, em uma aproximação linear, por

$$\mathbf{p}_i = \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E}_m(\mathbf{r}_i) \quad (2.17)$$

onde  $\mathbf{E}_m(\mathbf{r}_i)$  é o campo elétrico microscópico local, no centro de massa  $\mathbf{r}_i$  da molécula. Este campo depende não somente de  $\mathbf{r}_i$  mas também das posições  $\mathbf{r}_j$  de todas as outras moléculas do sistema, bem como da orientação e da intensidade dos dipolos induzidos sobre essas moléculas. O tensor  $\boldsymbol{\alpha}$  na Eq. (2.17) é denominado *tensor polarizabilidade* e tem dimensão de volume no sistema CGS de unidades.

Se fizermos uma média do campo microscópico  $\mathbf{E}_m$  sobre todas as moléculas em um elemento de volume<sup>2</sup>  $\Delta V$  em  $\mathbf{r}$ , obteremos o campo médio local  $\mathbf{E}_l(\mathbf{r})$  atuando sobre uma molécula em  $\mathbf{r}$ . Este campo local deve ser diferenciado do campo macroscópico ordinário  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ , que é uma média do campo microscópico  $\mathbf{E}_m$  sobre *todas* as posições em um pequeno elemento de volume em  $\mathbf{r}$ , e não simplesmente sobre posições ocupadas por moléculas.

Feitas essas considerações, devemos agora: (1) elaborar um modelo para uma molécula e calcular  $\boldsymbol{\alpha}$ ; (2) relacionar o campo local com o campo macroscópico  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ . Embora um tratamento em nível atômico-molecular esteja nos domínios da Mecânica Quântica, adotaremos o tratamento clássico, pois ele conduz a resultados muito similares e, além disso, fornece um modelo conceitual muito útil.

### 2.2.1 Oscilador Harmônico de Lorentz

Um modelo simples para uma molécula apolar é o *modelo de Lorentz*: uma carga  $-q$  de massa  $m$  unida a outra carga  $+q$ , de massa infinita em relação a  $m$ , por uma mola de constante  $K$ . A separação de equilíbrio  $\mathbf{R}$  das duas cargas é nula se nenhuma força é aplicada. Imagine, por exemplo, que o elétron de valência ou os elétrons mais externos estão unidos aos seus respectivos núcleos atômicos por uma força elástica restauradora, a qual é proporcional ao deslocamento  $\mathbf{R}$  do elétron a partir da posição de equilíbrio. Neste caso,  $q$  seria o módulo da carga de um elétron e  $m$  a sua massa. O átomo então assemelha-se a um oscilador harmônico.

Com a aplicação de um campo elétrico, a distância entre o elétron e o núcleo se altera e será induzida uma polarização. A equação de movimento para o vetor

<sup>2</sup>Conforme descrito na pág. 19.

posição da carga móvel é

$$m \ddot{\mathbf{R}} = -K\mathbf{R} - \frac{m}{\tau} \dot{\mathbf{R}} + \mathbf{F}, \quad (2.18)$$

sendo  $\mathbf{F} = q\mathbf{E}_m$  a força externa, onde  $\mathbf{E}_m$  é o campo elétrico microscópico na molécula. Incluímos uma força friccional ou de amortecimento  $-\frac{m}{\tau}\dot{\mathbf{R}}$  em (2.18), proporcional à velocidade, para descrever perdas irreversíveis devido a colisões com outras moléculas ou ao amortecimento da radiação. A constante  $\tau$  pode ser interpretada como um tempo de amortecimento ou colisão—ela é uma medida do tempo médio de duração de uma oscilação.

Na Eq. (2.18),  $\mathbf{E}_m$  e  $\mathbf{R}$  são funções complexas do tempo e das coordenadas espaciais. Vamos supor uma única frequência angular ( $\omega$ ) para o campo aplicado e escrever

$$\mathbf{E}_m(\mathbf{r}, t) = \text{Re} [\mathbf{E}_m e^{i\omega t}] \quad \text{e} \quad \mathbf{R}(\mathbf{r}, t) = \text{Re} [\mathbf{R} e^{i\omega t}], \quad (2.19)$$

onde  $\mathbf{E}_m$  e  $\mathbf{R}$  são, agora, amplitudes complexas independentes do tempo. Substituindo (2.19) em (2.18) e usando que  $\dot{\mathbf{R}} = i\omega\mathbf{R}$  e  $\ddot{\mathbf{R}} = -\omega^2\mathbf{R}$ , obtemos

$$\mathbf{R} = \frac{q/m}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega/\tau} \mathbf{E}_m,$$

onde  $\omega_0 = \sqrt{K/m}$  é a frequência natural de um oscilador harmônico não amortecido.

O momento de dipolo induzido é  $\mathbf{p} = q\mathbf{R}$ , e a Eq. (2.17) será, simplesmente,  $\mathbf{p} = \alpha\mathbf{E}_m$ , com

$$\alpha = \frac{q^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega/\tau}. \quad (2.20)$$

A polarização é o momento de dipolo médio por unidade de volume, isto é,

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = Nq\langle\mathbf{R}\rangle = \frac{Nq^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega/\tau} \langle\mathbf{E}_m\rangle = \frac{Nq^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega/\tau} \mathbf{E}_l(\mathbf{r}), \quad (2.21)$$

onde  $N$  é o número médio de moléculas por unidade de volume e  $\mathbf{E}_l(\mathbf{r})$  é, como explicado anteriormente, o campo médio  $\langle\mathbf{E}_m\rangle$  atuando sobre uma molécula em  $\mathbf{r}$ . Conseqüentemente

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = N\alpha\mathbf{E}_l(\mathbf{r}). \quad (2.22)$$

Visto que  $i = \sqrt{-1}$  aparece no denominador das Eqs. (2.20) e (2.21),  $\alpha$  será uma

função complexa de  $\omega$ . Podemos escrever  $\alpha = \alpha_{\text{R}} - i\alpha_{\text{I}}$ , tal que

$$\alpha = \alpha_{\text{R}} - i\alpha_{\text{I}} = \frac{(q^2/m)(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega/\tau)^2} - i \frac{(q^2/m)(\omega/\tau)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega/\tau)^2}. \quad (2.23)$$

A existência de uma parte imaginária não-nula de  $\alpha$  faz com que a constante dielétrica  $\epsilon$  tenha uma parte imaginária. Como  $\mathbf{D} = \epsilon\mathbf{E}$ , o vetor deslocamento deve ter uma parte que está fora de fase com  $\mathbf{E}$ . Conseqüentemente, haverá uma parte imaginária para o índice de refração  $n$ .

### 2.2.2 O Índice de Refração Complexo

Tendo determinado a polarizabilidade, devemos decidir agora qual expressão utilizar para o campo local  $\mathbf{E}_l$ . Para um sistema muito diluído (gás rarefeito, por exemplo), as moléculas exercem um efeito pequeno sobre os campos, de modo que  $\mathbf{E}_l$  pode ser substituído, razoavelmente bem, pelo campo macroscópico  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ .

Comparando-se (2.15) e (2.21) com  $\mathbf{E}_l(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{r})$ , concluímos que a susceptibilidade será

$$\chi^e = N\alpha.$$

Assim, podemos escrever a constante dielétrica como

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi^e = 1 + \frac{4\pi Nq^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega/\tau}.$$

Separando as partes real e imaginária via  $\epsilon = \epsilon_{\text{R}} - i\epsilon_{\text{I}}$ , obtemos

$$\epsilon_{\text{R}} - 1 = \frac{(4\pi Nq^2/m)(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega/\tau)^2}, \quad (2.24a)$$

$$\epsilon_{\text{I}} = \frac{(4\pi Nq^2/m)(\omega/\tau)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega/\tau)^2}. \quad (2.24b)$$

Posteriormente será mostrado (Seção 2.2.3) que a suposição de baixa densidade, que nos permite fazer  $\mathbf{E}_l = \mathbf{E}$ , é válida desde que  $\frac{4\pi}{3}|\chi^e| \ll 1$ . Usando a aproximação  $(1 + \delta)^{1/2} \approx 1 + \frac{1}{2}\delta$ , para  $\delta$  pequeno, teremos

$$\begin{aligned} \tilde{n} &= \sqrt{1 + 4\pi\chi^e} \approx 1 + 2\pi\chi^e = 1 + \frac{1}{2}(\epsilon - 1) \\ &= 1 + \frac{(2\pi Nq^2/m)(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega/\tau)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega/\tau)^2}. \end{aligned}$$

Escrevendo o índice refrativo complexo como  $\tilde{n} = n_{\text{R}} - in_{\text{I}}$ , obtemos as expressões

$$n_{\text{R}} - 1 = \frac{1}{2}(\epsilon_{\text{R}} - 1) = \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)/2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega/\tau)^2}, \quad (2.25a)$$

$$n_{\text{I}} = \frac{1}{2}\epsilon_{\text{I}} = \frac{\omega\omega_p^2/(2\tau)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega/\tau)^2}, \quad (2.25b)$$

onde a constante

$$\omega_p = \left( \frac{4\pi Nq^2}{m} \right)^{1/2},$$

tem dimensão de frequência angular e é denominada *freqüência angular de plasma*. Ela tem um significado físico relacionado com a sua natureza—  $\omega_p$  é a frequência de oscilação que surge se uma parte de um gás de partículas livres de carga  $q$ , massa  $m$  e densidade  $N$  é deslocado em relação ao restante do gás.

Quando a frequência  $\omega$  da luz incidente é igual a uma das frequências naturais do sistema, ocorre o fenômeno conhecido como *ressonância*. Nessa situação, as partes reais de  $\alpha$  e  $\chi^e$  são nulas e as partes reais de  $\epsilon$  e  $\tilde{n}$  são unitárias, enquanto as partes imaginárias de todas as quatro grandezas tornam-se muito grandes.

Para frequências ( $\omega$ ) da luz incidente não muito próximas das frequências naturais ( $\omega_0$ ) do meio, existe pouca absorção[19] da luz ( $n_{\text{I}} \ll |n_{\text{R}} - 1|$ ) e o índice refrativo complexo pode ser considerado puramente real. Neste caso, podemos escrever simplesmente  $n = n_{\text{R}} = \sqrt{\epsilon_{\text{R}}}$ , e o índice de refração pode ser determinado de maneira usual.

### 2.2.3 Equação de Clausius-Mossotti

Vamos retornar ao modelo de um meio dielétrico como uma coleção de moléculas e considerar, agora, que existam muitas partículas por unidade de volume. Em um material denso a polarização  $\mathbf{P}$  pode ser grande, de modo que o campo em um átomo (ou molécula) individual será influenciado pela polarização dos átomos mais próximos.

Podemos distinguir dois campos dentro do dielétrico. O campo macroscópico  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ , que é igual ao campo interno de um dielétrico contínuo que possui uma polarização macroscópica  $\mathbf{P}$ , e o campo local  $\mathbf{E}_l(\mathbf{r})$ , que é o campo atuando sobre uma molécula em  $\mathbf{r}$ . Neste caso, o campo da molécula que está no ponto em questão deve ser excluído. O *campo local* é o responsável pela polarização da molécula e não o campo  $\mathbf{E}$ , porque este campo inclui o efeito da polarização. Em muitos casos pode-se

escrever, com boa aproximação,

$$\mathbf{E}_l = \mathbf{E} + \frac{4\pi}{3}\mathbf{P}. \quad (2.26)$$

O termo  $\frac{4\pi}{3}\mathbf{P}$  é denominado *campo local de Lorentz* (ver Apêndice A).

Podemos obter a relação entre a constante dielétrica  $\epsilon$  (mensurável em laboratório) e a quantidade microscópica denominada *polarizabilidade*,  $\alpha$ , substituindo (2.26) em (2.22):

$$\mathbf{P} = N\alpha\mathbf{E}_l = N\alpha\mathbf{E} + \frac{4\pi}{3}N\alpha\mathbf{P}.$$

Neste caso, a susceptibilidade elétrica será

$$\chi^e = \frac{P}{E} = \frac{N\alpha}{1 - 4\pi N\alpha/3}, \quad (2.27)$$

e para a constante dielétrica teremos a expressão

$$\epsilon = 1 + 4\pi\chi^e = 1 + \frac{4\pi N\alpha}{1 - 4\pi N\alpha/3}. \quad (2.28)$$

O resultado anteriormente obtido para o caso de baixa densidade de partículas (gás rarefeito), Eqs. (2.25), é válido quando o segundo termo no denominador das Eqs. (2.27) e (2.28) pode ser desprezado, isto é, quando  $|\frac{4\pi N\alpha}{3}| \ll 1$ . A Eq. (2.28) pode ser reescrita na forma

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3}N\alpha. \quad (2.29)$$

Esta relação é conhecida como *equação de Clausius-Mossotti*. Ela pode ser aplicada quando não houver contribuição de momentos de dipolo permanentes à polarização, isto é, quando as moléculas forem apolares ou quando a frequência do campo aplicado for muito elevada. Se na Eq. (2.29)  $\epsilon$  for substituído por  $n^2$ , obtemos a conhecida *equação de Lorentz-Lorenz*.

Em meios densos, onde o campo local de Lorentz é válido, a substituição de (2.20) em (2.29) fornece

$$\epsilon = 1 + \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega_p^2/3) - \omega + i\omega/\tau}, \quad (2.30)$$

onde  $\omega_p = (4\pi Nq^2/m)^{1/2}$  representa a frequência de plasma que as cargas teriam se fossem liberadas de suas forças restauradoras. A nova frequência de ressonância do

sistema é

$$\bar{\omega}^2 = \omega_0^2 - \omega_p^2/3 \quad \text{e não} \quad \omega^2 = \omega_0^2 .$$

De modo análogo ao que foi feito anteriormente, é possível obter  $\tilde{n} = n_R - in_I$  usando as partes real e imaginária de (2.30) via  $\epsilon = \epsilon_R - i\epsilon_I$ . Entretanto, deixam de ser válidas as relações (2.25), as quais devem ser substituídas por

$$n_R^2 + n_I^2 = \epsilon_R \quad \text{e} \quad 2n_R n_I = \epsilon_I .$$

As expressões para  $n_R$  e  $n_I$  são complicadas e têm pouca utilidade prática[19].

## 2.2.4 Coeficiente de Polarizabilidade

Existem outras formas de escrever a equação de Clausius-Mossotti. Por exemplo, a densidade de partículas pode ser escrita como

$$N = \frac{\text{n}^\circ \text{ de partículas}}{\text{unidade de volume}} = \frac{N_A N_m}{V} = \frac{N_A}{v} ,$$

onde  $N_A$  é o número de Avogadro e  $v$  é o volume molar, isto é, o número de moles ( $N_m$ ) por unidade de volume. Assim, fazendo  $\epsilon = n^2$  em (2.29) obtemos

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{R}{v} , \quad (2.31)$$

onde

$$R = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha$$

é denominado *refratividade molar*, a qual é uma medida da polarização eletrônica da substância. A Eq. (2.31) indica que a quantidade[27]

$$\left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) v = \text{constante} , \quad (2.32)$$

a constante sendo a refratividade  $R$ . Em primeira aproximação, supõe-se que a polarização (distorção das nuvens eletrônicas) seja independente da temperatura. No caso dos sólidos, isto é válido desde que as ligações iônicas ou covalentes da substância não sejam enfraquecidas pelo movimento térmico. Sob tais condições, quando a temperatura varia, a mudança no índice refrativo é devida somente a uma variação na densidade. Como a densidade normalmente diminui com a temperatura,

o índice de refração, de acordo com (2.32), também diminui quando a temperatura aumenta. Este comportamento geralmente é observado em líquidos e cristais cúbicos. A grande maioria dos vidros de silicato, entretanto, apresentam um aumento regular no índice refrativo com o aumento da temperatura[27].

Para avaliar a influência da temperatura sobre o índice de refração vamos escrever a Eq. (2.31) na forma

$$n^2 = \frac{v + 2R}{v - R}. \quad (2.33)$$

Diferenciando a Eq. (2.33) teremos

$$2n \, dn = \frac{3v \, dR - 3R \, dv}{(v - R)^2} = \frac{3Rv}{(v - R)^2} \left( \frac{dR}{R} - \frac{dv}{v} \right). \quad (2.34)$$

O primeiro fator pode ser expresso em termos de  $n$  como

$$\frac{3Rv}{(v - R)^2} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{3}.$$

Diferenciando (2.34) com relação à temperatura  $T$  obtém-se

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} \left[ \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} - \frac{1}{v} \frac{dv}{dT} \right],$$

possibilitando introduzir o *coeficiente de expansão térmica*  $\beta = (1/v)(\partial v/\partial T)_p$  e um coeficiente semelhante,

$$\phi = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = \frac{1}{\alpha} \frac{d\alpha}{dT}, \quad (2.35)$$

denominado *coeficiente de polarizabilidade*. Desse modo, podemos escrever

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} (\phi - \beta). \quad (2.36)$$

A menos de um fator aproximadamente constante, podemos concluir de (2.36) que a variação do índice refrativo com a temperatura depende da diferença entre o coeficiente de polarizabilidade ( $\phi$ ) e o coeficiente de expansão térmica ( $\beta$ ).

Podem ocorrer três situações:

(1)  $\beta$  é sempre grande comparado com  $\phi$ : neste caso, o índice de refração diminui continuamente com o aumento da temperatura.

(2)  $\beta$  é da mesma ordem de grandeza de  $\phi$ : o comportamento do índice refrativo será variável e dependente dos valores de  $\beta$  e  $\phi$  no intervalo de temperatura considerado.

(3)  $\beta$  é sempre pequeno comparado com  $\phi$ : aqui, o fenômeno da polarização torna-se dominante e o índice de refração aumenta com a temperatura.

Estas considerações são válidas de maneira geral, desde que o intervalo de temperatura escolhido não inclua as regiões de transição de fase, onde o parâmetro  $\beta$  pode apresentar uma descontinuidade.

### 2.2.5 Polarizabilidade da Matéria

Geralmente devemos atribuir a uma molécula um tensor polarizabilidade  $\alpha$ , conforme definido pela Eq. (2.17). Na sua forma mais simples, esta equação pode ser escrita como

$$\alpha = \frac{p}{E_l},$$

onde  $p$  é o momento de dipolo que um átomo adquire em um campo elétrico  $E_l$ .

Seja um dipolo formado por cargas iguais de módulo  $q$ , separadas por uma distância  $x$ . Neste caso,

$$\alpha = \frac{p}{E_l} = \frac{qx}{F/q} = q^2 \frac{x}{F} = q^2 \frac{1}{K}, \quad (2.37)$$

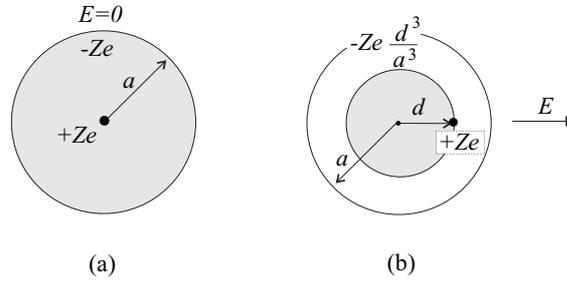
onde  $K$  é uma *constante de força* (constante elástica) na lei de Hooke. Este resultado indica que a polarizabilidade mede a “facilidade” de se deformar um átomo. No sistema Gaussiano de unidades  $\alpha$  tem dimensão de volume<sup>3</sup> e, de fato, está intimamente relacionada com o volume atômico.

Devemos lembrar que, para todas as moléculas, exceto para as que pertencem aos grupos cúbico ou icosaédrico, a polarizabilidade depende da orientação da molécula em relação ao campo. Por exemplo, a polarizabilidade do benzeno quando o campo é perpendicular ao plano do anel é  $12,3 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ , e quando o campo é aplicado paralelamente ao plano do anel benzênico é  $6,7 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ . No caso da água, a polarizabilidade é  $1,48 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$ .

Podemos distinguir três tipos de polarizabilidade: **eletrônica**, **iônica** e **orientacional**[23].

(1) **POLARIZABILIDADE ELETRÔNICA**: Num modelo onde os átomos consistem de núcleos positivos circundados por “camadas” negativas de elétrons, a aplicação de um campo elétrico deforma a simetria esférica dessa estrutura, produzindo um momento de dipolo elétrico.

<sup>3</sup>Em unidades SI,  $\alpha$  tem dimensão de  $\text{Fm}^2$ .



**Figura 2.1:** Modelo para a polarizabilidade eletrônica. (a) Carga puntual nuclear no centro da nuvem eletrônica esférica, na ausência de um campo externo. (b) O campo polariza o átomo deslocando o núcleo em relação ao centro da esfera de elétrons. A carga no interior da esfera de raio  $d$  produzirá a força restauradora sobre o núcleo.

Vamos supor que na ausência de um campo elétrico o átomo consiste de um núcleo puntual de carga  $+Ze$  envolto simetricamente por uma “nuvem” eletrônica, esférica e homogênea,  $-Ze$  de raio  $a$ , como mostrado na Figura 2.1(a). Um campo elétrico exercerá uma força  $|ZeE|$  sobre ambas as cargas, polarizando o átomo e separando os centros das cargas positivas e negativas por algum valor  $d$ , como podemos ver na Fig. 2.1(b). A força restauradora sobre o núcleo, devido à nuvem de elétrons, resulta da fração de cargas dentro da esfera de raio  $d$ , ou seja,

$$F_{\text{rest}} = \frac{(Ze) [Ze(d^3/a^3)]}{d^2}.$$

Esta também é, a menos de um sinal, a força restauradora sobre a nuvem eletrônica. Observe que esta força restauradora é uma força na lei de Hooke, onde a constante elástica é

$$K = \frac{(Ze)^2}{a^3},$$

demonstrando que  $\alpha$  é proporcional ao volume atômico (Eq. (2.37)). Deste modo, o sistema pode ser considerado um oscilador harmônico, com frequência natural

$$\omega_0^2 = \frac{K}{m} = \frac{(Ze)^2}{ma^3},$$

que é a mesma frequência orbital de um elétron em torno de um núcleo. Em frequências elevadas, na região do visível, somente os elétrons são suficientemente “móveis” para acompanhar a rápida variação do campo elétrico oscilante. A polarização se deve então, inteiramente, à deformação da distribuição de elétrons, e a

polarizabilidade molecular é uma polarizabilidade eletrônica.

(2) POLARIZABILIDADE IÔNICA: Poderíamos imaginar que um cristal iônico deveria ter uma polarização elétrica macroscópica mesmo na ausência de um campo elétrico, uma vez que cada par de íons constitui um dipolo elétrico. Isto não ocorre porque a simetria da rede e a neutralidade global das cargas assegura que esses dipolos se cancelem mutuamente em todos os pontos do material<sup>4</sup>.

Entretanto, quando um campo elétrico externo é aplicado a um cristal iônico, além de ocorrer a polarização eletrônica dos átomos, os íons são deslocados de suas posições de equilíbrio pela força do campo elétrico. Isto altera a simetria da rede e faz com que o material adquira uma polarização iônica, assim denominada porque as cargas que formam os dipolos são íons.

Também podemos atribuir uma polarizabilidade iônica a moléculas não iônicas, sejam elas polares ou apolares, pois estas moléculas podem ser flexionadas ou alongadas pelo campo elétrico aplicado. Tais deformações, alterando as posições relativas dos núcleos, modificam o momento de dipolo da molécula e o material pode apresentar uma polarização que, neste caso, denomina-se *induzida*. Visto que o intervalo de tempo necessário para a flexão de uma molécula é aproximadamente igual ao inverso da sua frequência de vibração, a polarização induzida desaparece quando a frequência da radiação incidente aumenta e passa pela região do infravermelho.

(3) POLARIZABILIDADE ORIENTACIONAL: Muitas moléculas têm momentos de dipolo permanentes devido a algum tipo de assimetria em sua estrutura ou proveniente das cargas parciais dos átomos na molécula, provocadas pelas diferenças de eletronegatividade entre os átomos que a compõem. Estas moléculas, como o *HCl* e a água, são chamadas *moléculas polares*.

Podemos imaginar as moléculas polares como tendo, esquematicamente falando, uma estrutura em forma de halteres. Quando submetidas a um campo elétrico, estas moléculas terão uma polarizabilidade eletrônica devido à distorção dos átomos pelo campo e apresentarão, também, uma polarizabilidade iônica resultante da distensão ou compressão da molécula devido à ação do campo aplicado. Adicionalmente, essas moléculas têm a capacidade de alinharem-se na presença de um campo elétrico. Esta tendência de alinhamento é denominada *polarizabilidade orientacional*.

Devemos observar que, estritamente falando, o conceito de polarizabilidade não é aplicável à tendência que um dipolo permanente tem de orientar-se em um

---

<sup>4</sup>Em alguns cristais com simetrias reduzidas pode existir um momento de dipolo permanente, conhecido como *ferroeletricidade*.

campo. A polarizabilidade  $\alpha$  é realmente uma *constante elástica* e ela descreve uma deformação. Em uma molécula polar, o campo simplesmente orienta um momento de dipolo existente. Do ponto de vista dos efeitos observados, entretanto, existe uma polarizabilidade aparente, resultante da orientação dos dipolos no campo elétrico.

O comportamento fenomenológico da polarização orientacional difere acentuadamente da eletrônica e iônica: não há efeito de ressonância e existe uma dependência explícita com a temperatura. Considerando que a polarização orientacional é desprezível (ou até mesmo nula) em frequências ópticas (luz visível), faremos apenas uma breve descrição desse fenômeno.

Considere um arranjo de momentos de dipolo permanentes formando uma rede cristalina, na qual os dipolos estão muito separados e, assim, não interagem uns com os outros. Devido à sua energia térmica, os dipolos estão continuamente girando e oscilando em torno de uma posição de equilíbrio. Quando um campo elétrico é aplicado, estes movimentos são afetados pela tendência dos dipolos se orientarem com o campo. Mas esta orientação requer um certo intervalo de tempo, denominado *tempo de relaxação*,  $\mathcal{T}$ . Visto que é necessário uma quantidade finita de tempo para que os dipolos atinjam o equilíbrio, eles podem ou não acompanhar a frequência imposta pelo campo, dependendo do tempo de relaxação  $\mathcal{T}$ . Se  $\omega \gg 1/\mathcal{T}$ ,  $\alpha \rightarrow 0$ ; se  $\omega \ll 1/\mathcal{T}$ ,  $\alpha \rightarrow \alpha_{\text{estática}}$ . Como uma molécula leva cerca de 1 ps para cobrir um ângulo de 1 radiano num fluido, a perda da contribuição orientacional dos dipolos permanentes à polarização ocorre quando se fazem medidas a frequências maiores do que cerca de  $10^{11}$  Hz (na região das microondas).

Se no sistema considerado existirem  $N$  dipolos por unidade de volume, pode-se mostrar[23] que a polarização será

$$\mathbf{P} = \frac{Np^2\mathbf{E}}{3k_B T}, \quad (2.38)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura. Deste resultado obtemos

$$\alpha = \frac{\chi^e}{N} = \frac{p^2}{3k_B T}.$$

Esta é a conhecida *fórmula de Curie-Langevin* para a susceptibilidade elétrica, havendo um equação semelhante no paramagnetismo. A polarizabilidade total pode ser escrita como  $\alpha = \alpha_0 + p^2/3k_B T$ , onde  $\alpha_0$  é a contribuição por deformação (eletrônica e iônica).

Particularmente no caso dos cristais líquidos termotrópicos, existem teorias que relacionam o momento de dipolo permanente das moléculas mesogênicas com o comportamento dielétrico, em baixas frequências, das fases nemáticas e esmélicas[29].

## 2.3 Propagação da Luz em Meios Anisotrópicos

A propagação de uma onda eletromagnética em um meio dielétrico é influenciada tanto pela interação entre os átomos (ou moléculas) que constituem o meio (devido às propriedades elétricas e magnéticas das partículas), quanto pelo modo como essas partículas estão arrançadas espacialmente. Muitos materiais cristalinos, devido à pouca simetria que possuem, apresentam uma anisotropia natural. Isto faz com que suas propriedades ópticas sejam anisotrópicas. Portanto, a propagação da radiação eletromagnética depende da direção, podendo ocorrer o fenômeno da dupla refração.

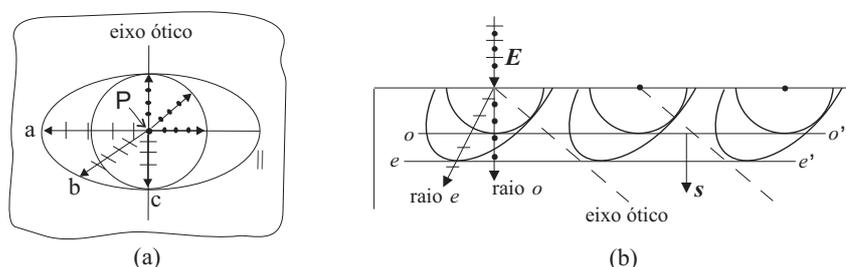
Veremos que, do ponto de vista da óptica física, os cristais anisotrópicos são classificados em *uniaxiais* e *biaxiais*. Em cristais uniaxiais os índices refrativos e, portanto, as velocidades das ondas extraordinária e ordinária, tornam-se iguais ao longo de uma única direção, denominada *eixo óptico*. Em cristais biaxiais, por outro lado, existem duas direções nas quais a velocidade das ondas planas é independente da orientação das vibrações incidentes.

### 2.3.1 Ondas Planas em Cristais Uniaxiais

Vamos restringir nossa discussão ao tipo mais simples de meio birrefringente, um *meio uniaxial*. Faremos, aqui, apenas uma descrição qualitativa da propagação das ondas nesses meios, apresentando alguns conceitos.

Denomina-se *frentes de onda* as superfícies, envolvendo completamente uma fonte puntual de luz monocromática, cujos pontos estejam todos na mesma fase de movimento. Na Figura 2.2(a) temos a representação de uma fonte puntiforme imaginária dentro de um cristal de calcita. A fonte está no ponto  $P$  e o círculo e a elipse em torno dela representam os traços das frentes de onda.

Se os efeitos de difração são desprezados, a propagação das ondas em meios anisotrópicos pode ser descrita por uma generalização do *princípio de Huygens*[16]. Este princípio diz que: “*Todos os pontos de uma frente de onda devem ser considerados como fontes puntiformes para a produção de ondas esféricas secundárias; depois de um certo tempo  $t$ , a nova posição da frente de onda é a superfície que tangencia*



**Figura 2.2:** Construção de Huygens para as ondas *ordinária* (onda  $o$ ) e *extraordinária* (onda  $e$ ) em um meio anisotrópico. (a) Superfícies ondulatórias produzidas por uma fonte puntiforme inclusa num cristal de calcita. (b) Onda plana não polarizada incidindo perpendicularmente sobre uma placa cortada de um cristal de calcita. O segmento  $oo'$  é a frente de onda *ordinária*,  $ee'$  a frente de onda *extraordinária* e  $s$  é um vetor unitário normal às frentes de onda. O eixo óptico e a onda incidente estão no plano da figura.

essas ondas secundárias”. No caso dos cristais uniaxiais, as ondas esféricas devem ser substituídas por superfícies ondulatórias de maior complexidade, consistindo de uma onda esférica mais uma onda que está em um elipsóide de revolução. O elipsóide tangencia a esfera em dois pontos que estão sobre uma reta, a qual passa pelo centro das ondas elípticas e define o *eixo óptico* do cristal.

A onda esférica é chamada de *onda ordinária* (onda  $o$ ) e seu índice refrativo  $n_o$  como *índice ordinário*. Ela propaga-se com uma velocidade  $v_o = c/n_o$  em todas as direções. A onda elíptica é a *onda extraordinária* (onda  $e$ ) e o valor extremo de seu índice refrativo  $n_e$  é denominado *índice extraordinário*. Esta onda propaga-se com uma velocidade variando entre  $c/n_o$  ao longo do eixo óptico até uma velocidade  $v_e = c/n_e$ , num plano perpendicular ao eixo óptico. Para cristais *uniaxiais positivos*, como o quartzo cristalino,  $n_e$  é maior que  $n_o$  e para cristais *uniaxiais negativos*, como a calcita,  $n_o$  é maior que  $n_e$ .

As duas frentes de onda representam a luz em dois estados diferentes de polarização. Considerando-se, por enquanto, apenas os raios contidos no plano da Fig. 2.2(a), então (1) o plano de polarização dos raios  $o$  será perpendicular à figura, como a série de pontos sugere e (2) o dos raios  $e$  coincide com o plano da figura, como se acha indicado por segmentos de reta. Deste modo, a onda esférica é sempre plano-polarizada perpendicularmente tanto ao eixo óptico quanto à direção de propagação. Representamos essas vibrações com o símbolo  $\perp$ . Entretanto, as vibrações da onda elíptica, representadas por  $\parallel$ , fazem um ângulo diferente com o eixo óptico

para cada raio que é tomado a partir da origem  $P$  (raio  $Pb$ , por exemplo), de modo que a onda  $e$  tem uma velocidade que depende da direção de propagação do raio. Em termos da teoria elástica dos sólidos, isto poderia ser explicado supondo-se dois coeficientes de elasticidade diferentes para vibrações paralelas e perpendiculares ao eixo óptico[16].

O termo *dupla refração* ou *birrefringência* refere-se às *duas* direções diferentes de propagação que um dado raio incidente pode seguir nos meios anisotrópicos, dependendo da direção de polarização da onda. A Figura 2.2(b) mostra uma situação em que luz não polarizada incide ortogonalmente sobre uma placa de calcita, cortada de um cristal, de tal modo que o eixo óptico faz um ângulo arbitrário com a sua superfície. Considere-se uma frente de onda que, no instante  $t = 0$ , coincida com a superfície do cristal. Pelo princípio de Huygens, pode-se considerar cada ponto dessa superfície (são mostrados apenas três) como um centro de irradiação de um par de ondas de Huygens, como visto na Fig. 2.2(a). São produzidos dois feixes distintos, que estão representados pelos raios  $o$  e  $e$ ; cada um atravessará o cristal com uma velocidade diferente.

Os raios  $e$  se afastam dos raios  $o$  e não são mais perpendiculares à frente de onda. Visto que a direção do raio é a direção na qual a energia das vibrações é transmitida, concluímos que para a onda extraordinária o fluxo de energia não está na direção de propagação da onda, a qual é dada pelo vetor unitário  $\mathbf{s}$ .

### 2.3.2 O Tensor Dielétrico

Somente no caso de uma substância isotrópica, como o vidro, pode-se escrever para o deslocamento elétrico  $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$ , onde  $\epsilon$  é um escalar. Em um cristal anisotrópico, os valores medidos da constante dielétrica  $\epsilon$  variam com a orientação do eixo óptico relativamente ao campo elétrico  $\mathbf{E}$ . Como sabemos, o valor da constante dielétrica depende da polarização dos átomos que estão sob a influência do campo elétrico, devido à polarização que o átomo adquire. Mas o momento de dipolo induzido em um átomo depende do campo elétrico naquele átomo, e este campo será determinado, em parte, pelos campos dos outros átomos polarizados nas suas proximidades. Se estes átomos estão arranjados de um modo particular, é óbvio que a polarização (e a constante dielétrica efetiva) dependerá da orientação do vetor elétrico das ondas incidentes.

Assim, no caso dos cristais anisotrópicos, ao invés de definir uma única cons-

tante dielétrica para o material como um todo, é necessário considerar o fato de que ela depende da direção do campo elétrico. Além disso, o deslocamento elétrico  $\mathbf{D}$  pode não ser paralelo a  $\mathbf{E}$ . Neste caso, a relação entre as componentes do vetor deslocamento elétrico e do campo elétrico têm a forma

$$\begin{aligned} D_x &= \epsilon_{xx}E_x + \epsilon_{xy}E_y + \epsilon_{xz}E_z, \\ D_y &= \epsilon_{yx}E_x + \epsilon_{yy}E_y + \epsilon_{yz}E_z, \\ D_z &= \epsilon_{zx}E_x + \epsilon_{zy}E_y + \epsilon_{zz}E_z, \end{aligned}$$

isto é, a relação entre os dois vetores será uma equação tensorial, como definido pela Eq. (2.6). Na forma de componentes, teremos

$$D_i = \sum_j \epsilon_{ij}E_j, \quad i, j = x, y, z. \quad (2.39)$$

Os coeficientes  $\epsilon_{ij}$  formam os elementos do tensor dielétrico  $\epsilon$ . Em um meio que não apresenta atividade óptica nem absorção, pode-se mostrar que o tensor dielétrico é simétrico:  $\epsilon_{ji} = \epsilon_{ij}$ .

Para demonstrar esta propriedade de simetria, vamos admitir que a expressão para a densidade de energia armazenada, elétrica e magnética, seja válida para meios anisotrópicos[36]. Além disso, vamos considerar que o meio é magneticamente isotrópico ( $\mathbf{B} = \mu\mathbf{H}$ ). Assim, teremos que

$$U = U_e + U_m = \frac{1}{8\pi}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{D} + \mathbf{B} \cdot \mathbf{H}) = \frac{1}{8\pi} \left[ \sum_{i,j} E_i \epsilon_{ij} E_j + \mu H^2 \right]. \quad (2.40)$$

A expressão de conservação da energia em um meio não condutor é

$$\nabla \cdot \mathbf{S} + \frac{\partial U}{\partial t} = 0,$$

onde  $\mathbf{S}$  é o vetor de Poynting,  $\mathbf{S} = \frac{c}{4\pi}(\mathbf{E} \times \mathbf{H})$ .

Para um meio dielétrico no qual não existam cargas livres ( $\rho_f = 0$ ) nem cor-

rentes livres ( $\mathbf{j}_f = 0$ ), as duas equações (2.4b) são escritas como

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.41a)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}. \quad (2.41b)$$

Multiplicando escalarmente por  $\mathbf{H}$  a Eq. (2.41a) e por  $\mathbf{E}$  a Eq. (2.41b), e usando a identidade  $\nabla \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) = \mathbf{b} \cdot (\nabla \times \mathbf{a}) - \mathbf{a} \cdot (\nabla \times \mathbf{b})$ , obtemos

$$\begin{aligned} \nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) &= \frac{-\mathbf{E} \cdot (\partial \mathbf{D} / \partial t) - \mathbf{H} \cdot (\partial \mathbf{H} / \partial t)}{4\pi} \\ \nabla \cdot \mathbf{S} &= -\frac{1}{4\pi} \left[ \left( \sum_{i,j} E_i \epsilon_{ij} \frac{\partial E_j}{\partial t} \right) + \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{2} \mu H^2 \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.42)$$

O segundo termo da direita em (2.42) representa a variação temporal da densidade de energia magnética, mas o primeiro termo não representa a variação temporal da densidade de energia elétrica, pois

$$\frac{\partial U_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{8\pi} \sum_{i,j} E_i \epsilon_{ij} E_j \right) = \frac{1}{8\pi} \sum_{i,j} \left( E_j \epsilon_{ij} \frac{\partial E_i}{\partial t} + E_i \epsilon_{ij} \frac{\partial E_j}{\partial t} \right).$$

Para que o termo  $\sum_{i,j} E_i \epsilon_{ij} \frac{\partial E_j}{\partial t}$  em (2.42) represente a variação temporal da densidade de energia elétrica devemos ter que

$$\frac{1}{4\pi} \sum_{i,j} E_i \epsilon_{ij} \frac{\partial E_j}{\partial t} = \frac{1}{8\pi} \sum_{i,j} \left( E_j \epsilon_{ij} \frac{\partial E_i}{\partial t} + E_i \epsilon_{ij} \frac{\partial E_j}{\partial t} \right),$$

o que implica

$$\sum_{i,j} \left( E_i \epsilon_{ij} \frac{\partial E_j}{\partial t} - E_j \epsilon_{ij} \frac{\partial E_i}{\partial t} \right) = 0. \quad (2.43)$$

Como tanto o índice  $i$  quanto  $j$  assumem ciclicamente os mesmos valores ( $x, y, z$ ), a expressão (2.43) não se altera se na segunda parcela trocarmos os índices  $j$  por  $i$ . Podemos escrever, então

$$\sum_{i,j} E_i \frac{\partial E_j}{\partial t} (\epsilon_{ij} - \epsilon_{ji}) = 0 \quad \Rightarrow \quad \epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}. \quad (2.44)$$

O resultado (2.44) nos diz que o tensor dielétrico deve ser simétrico para que se verifique a conservação da energia. Portanto, o tensor dielétrico terá somente seis componentes independentes.

Para um tensor simétrico sempre podemos encontrar um sistema de coordenadas Cartesianas ortogonal, de modo que, em relação ao novo sistema de coordenadas, somente os componentes da diagonal ( $i = j$ ) de  $\epsilon$  são diferentes de zero. Os novos eixos são denominados *eixos principais*. Com relação a eles, o tensor dielétrico tem a forma

$$\epsilon = \begin{bmatrix} \epsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_z \end{bmatrix}, \quad (2.45)$$

onde  $x, y$  e  $z$  referem-se aos novos eixos e as quantidades  $\epsilon_x, \epsilon_y$  e  $\epsilon_z$  são denominadas *constantes dielétricas principais* ou *permissividades principais*.

Utilizando a Eq. (2.45), a densidade de energia elétrica pode ser escrita como

$$U_e = \frac{1}{8\pi}(\epsilon_x E_x^2 + \epsilon_y E_y^2 + \epsilon_z E_z^2). \quad (2.46)$$

### 2.3.3 Teoria da Dupla Refração

Descreveremos, agora, como o campo elétrico se comporta à medida que a onda se desloca em um meio dielétrico ou, dizendo de outra maneira, qual é a forma da componente elétrica do campo eletromagnético em um meio. Para isso, examinaremos a propagação de uma onda plana monocromática através de um cristal anisotrópico.

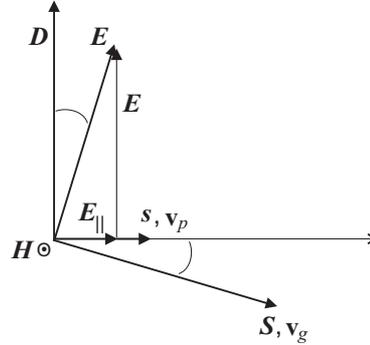
Para um feixe de luz monocromático, os campos físicos (elétrico e magnético) são dados pelas partes reais dos campos complexos, como em (2.12). Por conveniência, iremos escrever o vetor de onda  $\mathbf{k}$  ( $|\mathbf{k}| = \omega/v$ ) na forma

$$\mathbf{k} = \frac{\omega n}{c} \mathbf{s},$$

onde  $\mathbf{s}$  é um vetor unitário normal (perpendicular) à frente de onda plana e  $n$  é o índice refrativo do meio. Dessa forma, o campo elétrico será dado por

$$\mathbf{E} = \text{Re} \left[ \mathbf{E}_0 e^{i(\omega t - \frac{\omega n}{c} \mathbf{s} \cdot \mathbf{r})} \right],$$

havendo uma forma análoga para o campo magnético  $\mathbf{B}$ . Como sabemos, para uma



**Figura 2.3:** Vetores  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$  e  $\mathbf{S}$  para uma onda em um meio anisotrópico. O vetor unitário  $\mathbf{s}$  está na direção de propagação da onda ( $\mathbf{k} = \frac{\omega n}{c} \mathbf{s}$ );  $\mathbf{v}_g$  é a velocidade de grupo e  $\mathbf{v}_p = \frac{c}{n} \mathbf{s}$  é a velocidade de fase da onda. Todos os vetores estão no plano da figura, exceto o vetor  $\mathbf{H}$ , que é perpendicular ao plano da página e aponta para fora.

onda nessa forma podemos substituir o operador  $\nabla$  por  $-\left(\frac{i\omega n}{c} \mathbf{s}\right)$  e  $\frac{\partial}{\partial t}$  por  $i\omega$ . Então, admitindo que  $\mu = 1$  e  $\mathbf{B} = \mathbf{H}$ , as Eqs. (2.41) fornecem as relações

$$n\mathbf{H} \times \mathbf{s} = \mathbf{D}, \quad (2.47a)$$

$$n\mathbf{E} \times \mathbf{s} = -\mathbf{H}. \quad (2.47b)$$

Da Eq. (2.47a) vemos que  $\mathbf{D}$  é perpendicular a  $\mathbf{H}$  e  $\mathbf{s}$ . Da Eq. (2.47b) segue que  $\mathbf{H}$  é perpendicular a  $\mathbf{E}$  e  $\mathbf{s}$ . Portanto,  $\mathbf{D}$  e  $\mathbf{H}$  constituem uma onda transversal correta, sendo que  $\mathbf{D}$ ,  $\mathbf{s}$  e  $\mathbf{E}$  estão todos em um plano perpendicular a  $\mathbf{H}$ , conforme ilustrado na Fig. 2.3. Mas  $(\mathbf{E} \times \mathbf{H})$ , que define a direção do vetor de Poynting, não é paralelo a  $\mathbf{s}$ . Ele está no mesmo plano que  $\mathbf{s}$ ,  $\mathbf{D}$  e  $\mathbf{E}$ , mas é perpendicular a  $\mathbf{E}$ . De fato, ele faz o mesmo ângulo  $\varphi$  com  $\mathbf{s}$  que  $\mathbf{E}$  faz com  $\mathbf{D}$  (Fig. 2.3). Isto significa que a direção do fluxo de energia e o vetor unitário normal à frente de onda plana não são paralelos.

Usando agora a Eq. (2.47b) para eliminar  $\mathbf{H}$  na Eq. (2.47a), obtemos

$$\mathbf{D} = n^2[\mathbf{s} \times (\mathbf{E} \times \mathbf{s})] \quad \rightarrow \quad \mathbf{D} = n^2[\mathbf{E} - \mathbf{s}(\mathbf{s} \cdot \mathbf{E})], \quad (2.48)$$

onde utilizamos a identidade vetorial  $\mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) = \mathbf{b}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}) - \mathbf{c}(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})$ .

As propriedades anisotrópicas do dielétrico são introduzidas pela relação entre  $\mathbf{D}$  e  $\mathbf{E}$  dada pela Eq. (2.39), com  $\epsilon_{ij}$  na sua forma diagonal (2.45). Teremos, dessa

forma,

$$D_x = \epsilon_x E_x, D_y = \epsilon_y E_y \text{ e } D_z = \epsilon_z E_z. \quad (2.49)$$

Nesse caso, vemos que  $\mathbf{D}$  e  $\mathbf{E}$  terão a mesma direção somente se a direção de  $\mathbf{E}$  coincidir com um dos eixos principais, ou seja, se  $\mathbf{E}$  tiver somente uma componente, ou se as permissividades principais forem iguais ( $\epsilon_x = \epsilon_y = \epsilon_z$ ), isto é, se o meio for isotrópico. Substituindo (2.49) em (2.48), obtemos para os eixos principais a expressão

$$n^2 \left[ E_i - s_i \sum_j s_j E_j \right] - \epsilon_i E_i = 0. \quad (2.50)$$

Esta equação é formada por três equações lineares e homogêneas em  $(E_x, E_y, E_z)$ . Para um dado vetor unitário  $\mathbf{s}$  ela tem uma solução se, e somente se, o determinante associado se anular. Então,  $n$ , as componentes de  $\mathbf{s} = (s_x, s_y, s_z)$  e as constantes dielétricas  $\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z$ , devem obedecer certas relações. Podemos obter essas relações reescrevendo a Eq. (2.50) na forma

$$E_i = \frac{n^2 s_i (\mathbf{s} \cdot \mathbf{E})}{n^2 - \epsilon_i}, \quad i = x, y, z. \quad (2.51)$$

Multiplicando (2.51) por  $s_i$ , somando as três equações e eliminando um fator comum  $(\mathbf{s} \cdot \mathbf{E})$  chega-se a

$$\frac{1}{n^2} = \frac{s_x^2}{n^2 - \epsilon_x} + \frac{s_y^2}{n^2 - \epsilon_y} + \frac{s_z^2}{n^2 - \epsilon_z}. \quad (2.52)$$

A Eq. (2.52), conhecida como *equação de Fresnel*, é quadrática em  $n^2$  e pode-se mostrar que ela tem duas raízes positivas,  $n_1^2$  e  $n_2^2$ .

Conseqüentemente, para uma dada direção de propagação  $\mathbf{s} = (s_x, s_y, s_z)$  existem, em geral, dois valores para o índice de refração,  $n_1$  e  $n_2$ . Se estes valores são substituídos um de cada vez na Eq. (2.50), podemos obter as componentes de  $\mathbf{E}$ , a menos de uma constante multiplicativa. Sejam as duas soluções para  $\mathbf{E}$  correspondentes a  $n_1$  e  $n_2$  denotadas por  $\mathbf{E}_1$  e  $\mathbf{E}_2$ , respectivamente. Se  $\mathbf{E}$  for separado em componentes, paralela e perpendicular a  $\mathbf{s}$ , como mostrado na Fig. 2.3,

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\parallel} + \mathbf{E}_{\perp},$$

então  $\mathbf{E}_{\parallel} = (\mathbf{E} \cdot \mathbf{s})\mathbf{s}$ ,  $\mathbf{E}_{\perp} = \mathbf{E} - (\mathbf{E} \cdot \mathbf{s})\mathbf{s}$ , e obtemos para  $\mathbf{D}$  a expressão

$$\mathbf{D} = n^2 \mathbf{E}_{\perp}. \quad (2.53)$$

Na realidade, existem duas equações do tipo (2.53), uma para cada solução,  $n_1$  e  $n_2$ , da Eq. (2.50):

$$\mathbf{D}_1 = n_1^2 \mathbf{E}_{1\perp} \quad \text{e} \quad \mathbf{D}_2 = n_2^2 \mathbf{E}_{2\perp} . \quad (2.54)$$

Para mostrar que  $\mathbf{D}_1$  e  $\mathbf{D}_2$  são perpendiculares:  $(\mathbf{D}_1 \cdot \mathbf{D}_2) = (\mathbf{E}_{1\perp} \cdot \mathbf{E}_{2\perp}) = 0$ , vamos considerar o produto escalar

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_2 \cdot \mathbf{D}_1 &= \sum_{i,j} E_{2i} \epsilon_{ij} E_{1j} = \sum_{i,j} E_{1j} \epsilon_{ji} E_{2i} = \sum_j E_{1j} D_{2j} \\ &= \mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{D}_2 . \end{aligned}$$

A segunda igualdade fez uso da simetria do tensor dielétrico. Usando as Eqs. (2.54)

$$n_1^2 (\mathbf{E}_2 \cdot \mathbf{E}_{1\perp}) = n_2^2 (\mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_{2\perp}) .$$

Seja  $\mathbf{E}_2 = \mathbf{E}_{2\perp} + \mathbf{E}_{2\parallel}$ , onde  $\mathbf{E}_{2\parallel}$  é paralelo a  $\mathbf{s}$  e, deste modo, perpendicular a  $\mathbf{E}_{1\perp}$ . Então  $(\mathbf{E}_2 \cdot \mathbf{E}_{1\perp}) = (\mathbf{E}_{2\perp} \cdot \mathbf{E}_{1\perp})$ . Analogamente  $(\mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_{2\perp}) = (\mathbf{E}_{1\perp} \cdot \mathbf{E}_{2\perp})$ . Assim,

$$(n_1^2 - n_2^2) (\mathbf{E}_{1\perp} \cdot \mathbf{E}_{2\perp}) = 0 .$$

Quando  $n_1^2 \neq n_2^2$ ,  $\mathbf{D}_1$  e  $\mathbf{D}_2$  são ortogonais. O caso  $n_1^2 = n_2^2$  ocorre em meios isotrópicos e ao longo de certas direções (eixos ópticos) em meios anisotrópicos.

Dos resultados obtidos até aqui, podemos concluir que um cristal anisotrópico pode transmitir somente ondas que são linearmente polarizadas em uma de duas direções mutuamente ortogonais. A onda propaga-se com velocidades diferentes em cada uma dessas direções tal que, em geral, existem dois índices de refração. Além disso, a direção do fluxo de energia pode não ser perpendicular à frente de onda.

## A Indicatriz Óptica

A Eq. (2.46), para a densidade de energia elétrica, tem uma representação geométrica que nos permite apresentar, de forma mais concisa, os resultados da teoria da dupla refração.

Substituindo a Eq. (2.49) na Eq. (2.46) obtém-se

$$8\pi U_e = \frac{D_x^2}{\epsilon_x} + \frac{D_y^2}{\epsilon_y} + \frac{D_z^2}{\epsilon_z} .$$

Definindo os *índices refrativos principais* por  $n_i = \sqrt{\epsilon_i}$ ,  $i = x, y, z$ , e fazendo  $D_x \sqrt{8\pi U_e} = x$ , etc., a última expressão pode ser escrita como

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1. \quad (2.55)$$

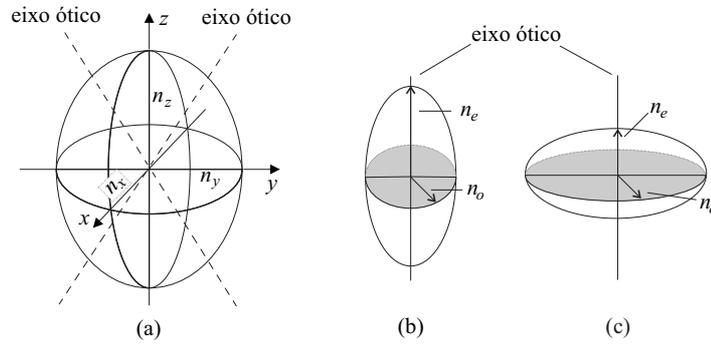
A Eq. (2.55) representa um elipsóide, conhecido como *elipsóide indicial* ou *indicatriz óptica*. Ele tem seus eixos principais nas direções  $x, y$  e  $z$ , sendo  $n_x, n_y$  e  $n_z$  os respectivos valores dos semi-eixos principais. A partir da indicatriz óptica podemos obter, conforme descrito a seguir, as duas direções de polarização permitidas e os respectivos índices refrativos, para uma onda propagando-se em uma direção arbitrária.

O procedimento[36] consiste em desenhar um plano, através do centro do elipsóide, que seja perpendicular à direção de propagação  $\mathbf{k}$ . A intersecção deste plano com o elipsóide é uma elipse. Os dois eixos dessa elipse são paralelos às duas direções de polarização, sendo o comprimento da cada semi-eixo igual ao índice de refração naquela direção. Observe que a direção de propagação que consideramos é a do vetor normal à frente de onda,  $\mathbf{s}$ , não necessariamente a direção do fluxo de energia.

Um *eixo óptico* é definido mais precisamente, agora, como aquela direção do vetor unitário  $\mathbf{s}$ , normal à frente de onda, na qual o índice refrativo independe da direção de polarização. Em outras palavras, é a direção perpendicular a uma seção transversal circular da indicatriz.

Existem dois tipos de cristais anisotrópicos. Se todos os três eixos da indicatriz são diferentes (o que corresponde a três índices de refração principais) o cristal é chamado *biaxial* porque, neste caso, podemos definir dois eixos ópticos, como representado na Figura 2.4(a). Esses dois eixos ópticos fazem um certo ângulo entre si, o que é característico do cristal. Se a indicatriz é um elipsóide de revolução, isto é, se dois dos eixos são iguais, o cristal é denominado *uniaxial* e o eixo óptico é perpendicular ao plano dos dois eixos iguais (Fig. 2.4(b) e (c)). Portanto, cristais uniaxiais podem ser considerados como um caso especial dos cristais biaxiais, onde o ângulo entre os dois eixos ópticos é zero.

No caso dos cristais uniaxiais o tensor dielétrico, quando escrito na forma diagonal, tem dois elementos iguais. Se os eixos são escolhidos de modo que o terceiro



**Figura 2.4:** (a) Indicatriz óptica para um cristal biaxial. Os dois eixos ópticos não são paralelos a nenhum dos eixos do elipsóide. Para os semi-eixos principais temos a relação  $n_i = \sqrt{\epsilon_i}$ ,  $i = x, y, z$ . (b) Indicatriz óptica de um meio *uniaxial positivo* e (c) de um meio *uniaxial negativo*;  $n_e$  é o índice extraordinário e  $n_o$  o índice ordinário.

elemento esteja na direção  $z$ , o tensor dielétrico terá a forma

$$\epsilon = \begin{bmatrix} n_o^2 & 0 & 0 \\ 0 & n_o^2 & 0 \\ 0 & 0 & n_e^2 \end{bmatrix}, \quad (2.56)$$

com  $\epsilon_x = \epsilon_y = n_o^2$  e  $\epsilon_z = n_e^2$ . As propriedades ópticas são, agora, invariantes com respeito a rotações em torno do eixo  $z$ , que é o eixo óptico (Fig. 2.4(b) e (c)).

Para a direção de polarização perpendicular ao eixo óptico, conhecida como direção *ordinária*, o índice refrativo é independente da direção de propagação. Para a outra direção de polarização, conhecida como direção *extraordinária*, o índice muda elipticamente entre o valor do índice ordinário  $n_o$ , quando a frente de onda é perpendicular ao eixo óptico, e o índice extraordinário  $n_e$ , quando a frente de onda é paralela ao eixo óptico.

### 2.3.4 Equação de Vuks

Quando um dielétrico é introduzido em um campo elétrico, suas partículas constituintes (átomos e/ou moléculas), em geral, tornam-se polarizadas e a extensão na qual esta polarização ocorre é determinada pelo valor da constante dielétrica. Para gases e líquidos normais a constante dielétrica está relacionada com a polarizabilidade molecular média, sendo que esta relação é descrita pela conhecida equação de Clausius-Mossotti, em frequências baixas, e pela equação de Lorentz-Lorenz, em

freqüências ópticas.

Os cristais líquidos nemáticos termotrópicos são constituídos de moléculas (micelas, no caso dos liotrópicos) tipo bastão as quais, em média, alinham-se paralelamente a uma direção preferencial, especificada pelo diretor  $\mathbf{n}$ . Isto faz com que, para temperaturas abaixo daquelas do estado isotrópico, as moléculas tenham uma correlação espacial. Nestas condições, os cristais líquidos nemáticos comportam-se como um meio anisotrópico, mais especificamente, como um meio anisotrópico uniaxial. As constantes dielétricas serão anisotrópicas e, portanto, nenhuma extensão direta das equações de Clausius-Mossotti ou de Lorentz-Lorenz, que descrevem as dispersões dos gases e líquidos normais, pode ser utilizada para cristais líquidos.

Na literatura encontramos que a relação entre a constante dielétrica e a polarizabilidade molecular dos cristais líquidos têm sido descrita pelas equações de Maier-Meier[29], para freqüências baixas, e pela equação de Vuks, a qual é uma equação de Lorentz-Lorenz modificada, para freqüências ópticas[33]. Apresentaremos a seguir o desenvolvimento que conduz à equação de Vuks[25], visto que ela será utilizada quando analisarmos os resultados experimentais.

A partir da Eq. (2.29) obtemos a equação de Lorentz-Lorenz

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \alpha N, \quad (2.57)$$

a qual, embora não tenha uma base teórica firme para líquidos anisotrópicos, é amplamente utilizada para a determinação da polarizabilidade média de moléculas anisotrópicas de certos líquidos. Além disso, alguns experimentos mostraram que ela fornece bons resultados para materiais anisotrópicos (cristais), se  $n^2 (= \epsilon)$  for considerado a permeabilidade dielétrica média,  $n^2 = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)/3$ , e se  $\alpha$  for a polarizabilidade média,  $\alpha = (\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z)/3$ , onde  $x, y$  e  $z$  referem-se aos eixos principais do tensor dielétrico. De acordo com isto, podemos escrever para cristais anisotrópicos, ao invés da Eq. (2.57), a seguinte expressão[25]:

$$\frac{n_x^2 - 1}{n^2 + 2} + \frac{n_y^2 - 1}{n^2 + 2} + \frac{n_z^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N(\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z). \quad (2.58)$$

As Eqs. (2.57) e (2.58) permanecem válidas durante a transição do estado líquido para o cristalino. Desejamos, agora, obter uma relação direta entre as componentes individuais dos dois tensores,  $n_i^2$  e  $\alpha_i$ , de modo que possamos determinar as polarizabilidades  $\alpha_x, \alpha_y$  e  $\alpha_z$  das moléculas, a partir da dupla refração do cristal.

Para encontrar a relação entre  $n_i^2$  e  $\alpha_i$  escrevemos, inicialmente, as expressões conhecidas para o vetor polarização para um meio isotrópico. Nos desenvolvimentos a seguir, iremos considerar  $n^2 = \epsilon$ . Utilizando as Eqs. (2.15) e (2.16) obtemos a expressão

$$\mathbf{P} = \left( \frac{n^2 - 1}{4\pi} \right) \mathbf{E}. \quad (2.59)$$

Substituindo a Eq. (2.59) na equação para o campo elétrico local (2.26) teremos que

$$\mathbf{E}_l = \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right) \mathbf{E}, \quad (2.60)$$

e a substituição de (2.60) na expressão para a polarização (2.22) resulta em

$$\mathbf{P} = \alpha N \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right) \mathbf{E}. \quad (2.61)$$

Para um material anisotrópico, a relação entre os vetores  $\mathbf{P}$  e  $\mathbf{E}$  tem um forma diferente:  $\alpha$  e  $\epsilon$  passam a ser tensores de segunda ordem. Supondo que o campo local, dado pela Eq. (2.60), seja o mesmo em todos os pontos do cristal obtemos, com relação aos eixos principais dos tensores, as expressões

$$P_i = \sum_j \left( \frac{n_{ij}^2 - \delta_{ij}}{4\pi} \right) E_j, \quad (2.62a)$$

$$P_i = N \left( \frac{n^2 + 2}{3} \right) \sum_j \alpha_{ij} E_j, \quad i, j = x, y, z. \quad (2.62b)$$

onde  $\alpha_{ij}$  representa a polarizabilidade de uma célula unitária e  $N$  é o número de células por unidade de volume. Da igualdade entre os lados direitos das Eqs. (2.62), obtemos a seguinte expressão para as direções principais de polarização do cristal:

$$\frac{n_i^2 - 1}{\langle n^2 \rangle + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha_i, \quad i = x, y, z. \quad (2.63)$$

Aqui,  $\alpha_i$  representa a polarizabilidade de uma molécula e  $\langle n^2 \rangle = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)/3$ . A Eq. (2.63), proposta por Vuks, relaciona uma propriedade microscópica, a polarizabilidade molecular ( $\alpha_i$ ), com um observável macroscópico, o índice de refração ( $n_i$ ).

## Procedimento Experimental

O uso de métodos experimentais para se estudar um determinado sistema—material, substância, etc.— constitui uma etapa importante em qualquer processo de pesquisa científica.

Para que tenham validade, os resultados experimentais devem ser precisos e reprodutíveis. A precisão está relacionada com as técnicas (equipamentos) utilizadas nas medidas e a reprodutibilidade depende, basicamente, das condições em que o experimento foi realizado. Particularmente no caso dos cristais líquidos liotrópicos, a reprodutibilidade também pode ser afetada pela qualidade dos componentes utilizados na preparação da mistura que dá origem à mesofase.

Esta parte do trabalho está relacionada com o que foi exposto acima, ou seja, com os métodos que empregamos para analisar a mesofase liotrópica obtida a partir da mistura composta por laurato de potássio, decanol e água.

Utilizando a técnica de refratometria com refratômetro de Abbe, foi possível determinar o comportamento, em função da temperatura, dos índices de refração (ordinário e extraordinário) da amostra.

Para verificar os resultados obtidos com o refratômetro realizamos, também, medidas de birrefringência óptica com o compensador de Berek.

Complementando as medidas das propriedades ópticas citadas, utilizamos a densimetria por amostra vibrante para determinar a variação da densidade da amostra de cristal líquido em função da temperatura.

### 3.1 Preparação da Mesofase Liotrópica

A amostra de cristal líquido liotrópico que utilizamos foi preparada com a seguinte composição:

Componente	% em massa
Laurato de Potássio (KL)	29,4
Decanol (DeOH)	6,6
Água ( $H_2O$ )	64,0

O laurato de potássio,  $CH_3(CH_2)_{10}COO^-K^+$ , foi sintetizado (ver Apêndice B) no Laboratório de Cristais Líquidos da Universidade Estadual de Maringá, o decanol ( $C_{10}H_{21}OH$ ) adquirido comercialmente da Sigma e a água foi destilada e deionizada.

As massas de cada componente da mistura foram determinadas com precisão de  $10^{-5}$  g em balança eletrônica. São necessários  $\sim 0,5$  g de amostra para as medidas do índice de refração e  $\sim 1,5$  g para as medidas de densidade.

A mistura das substâncias foi realizada em tubos de ensaio (*pyrex*), previamente limpos e secos em estufa. Esses tubos possuem tampa de baquelita rosqueável com proteção de borracha, o que proporciona uma excelente vedação.

A preparação da amostra, efetuada à temperatura ambiente, obedeceu à seguinte ordem: no tubo de ensaio foi introduzido uma certa quantia de laurato de potássio e sobre este adicionado todo o decanol. Calculou-se, então, a quantidade de laurato e de água necessários para se atingir a concentração desejada. A água foi o último componente a ser adicionado. O tubo foi então fechado e selado com parafilme, a fim de se evitar perdas por evaporação e conseqüente alteração das propriedades do cristal líquido resultante.

O processo de homogeneização da amostra consiste em agitar manualmente o tubo de ensaio e, para se eliminar a espuma e as bolhas que se formam, utiliza-se uma centrífuga. É necessário repetir o processo de agitar e centrifugar a amostra até que ela esteja completamente homogênea.

A amostra liotrópica apresentou as seguintes fases: isotrópica reentrante ( $I_{RE}$ ) para temperaturas inferiores a  $11,0^\circ C$  e fase isotrópica ( $I$ ) para temperaturas acima de  $47,0^\circ C$ . Entre as fases isotrópicas ocorre apenas a fase nemática calamítica ( $N_C$ ). A região de coexistência de fases é de  $\pm 0,5^\circ C$  em torno das temperaturas de transição, as quais foram determinadas utilizando-se microscopia óptica de luz polarizada, conforme descrito na próxima seção.

## 3.2 Microscopia Óptica de Luz Polarizada

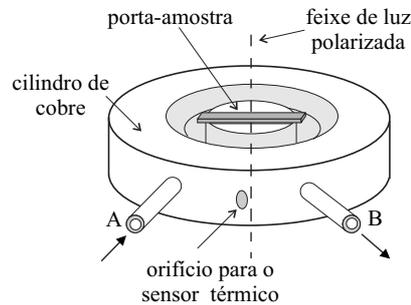
A microscopia óptica de luz polarizada é bastante utilizada para a identificação e no estudo das diferentes mesofases líquido-cristalinas, através da observação das diferentes *texturas* que estas fases podem exibir.

A técnica consiste basicamente em observar uma fina camada de cristal líquido entre os polarizadores cruzados de um microscópio de polarização. A imagem resultante é denominada *textura*. O reconhecimento das fases é feito comparando-se as texturas exibidas pela amostra com texturas existentes na literatura. Por meio da *textura* também é possível determinar as temperaturas de transição, defeitos e singularidades topológicas do diretor  $\mathbf{n}$  impostas por campos externos, etc.

O microscópio óptico de luz polarizada difere do microscópio comum por possuir uma platina circular (graduada e giratória) e dois dispositivos de polarização da luz (Figura 3.2(a)). Um deles, conhecido como *polarizador* (**P**), fica situado abaixo da platina e o outro, denominado *analisador* (**A**), localiza-se acima do sistema de lentes da objetiva. Quando estes polarizadores estão cruzados, isto é, suas direções de polarização são perpendiculares, nenhuma luz é transmitida até a ocular, a menos que exista uma substância opticamente anisotrópica entre o polarizador e o analisador. Pode-se adaptar a esse microscópio uma série de acessórios ópticos, tais como cunhas e lâminas, cuja finalidade é produzir uma diferença de caminho óptico sob condições controladas[22].

Para a determinação das temperaturas de transição de fase, a amostra de cristal líquido foi introduzida, por sucção, em capilares planos (*microslides*) com 300  $\mu\text{m}$  de espessura interna, adquiridos da Vitro Dynamics. Depois de preenchidos, os *microslides* tiveram suas extremidades seladas com parafilme e foram colocados no interior do termostatizador (Figura 3.1). Este dispositivo consiste de um cilindro de cobre que pode se conectado a um banho térmico (ou banho termostático), por meio do qual é possível controlar a temperatura da amostra. O cilindro é revestido com isolante térmico para minimizar a troca de calor com o ambiente. Colocado sobre a platina do microscópio de polarização, o termostatizador permite acompanhar as variações de *textura* da amostra em função da temperatura. Desse modo, é possível determinar as temperaturas de transição de fase associadas às mudanças nos padrões de *textura*.

Uma vez obtidos os intervalos de temperatura nos quais ocorriam as transições de fase, realizamos novas observações das *texturas* efetuando, entretanto, uma



**Figura 3.1:** Termostator utilizado para controlar a temperatura da amostra de cristal líquido, durante as medidas de transição de fase e birrefringência óptica. As letras A e B indicam as conexões para o banho térmico. A tampa de acrílico e o isolante térmico que envolve o cilindro de cobre não estão desenhados.

variação lenta da temperatura nas proximidades das transições, para melhor identificarmos as respectivas temperaturas. O sensor térmico utilizado tinha precisão de  $0,1^\circ C$ .

### 3.3 Conoscopia Óptica

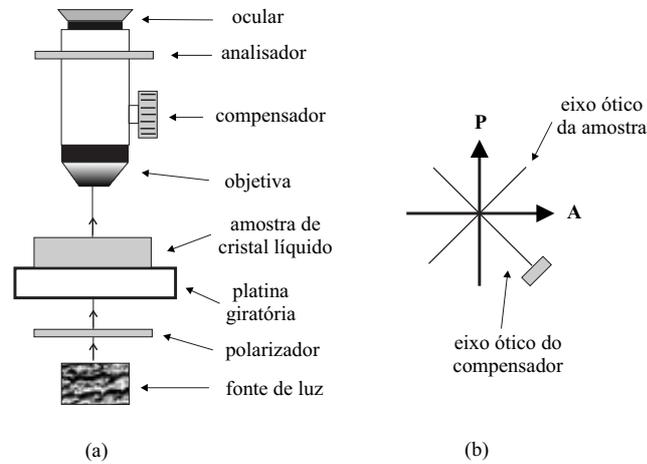
As medidas de birefringência óptica foram realizadas com um compensador de Berek, marca Leitz, introduzido na fenda apropriada do tubo de um microscópio Leica, modelo *DMLP*, utilizando-se luz branca. O compensador possui uma lâmina de fluoreto de magnésio ( $MgF_2$ ), de espessura igual a 1,52 mm, ligada a um tambor calibrado ( $5 \times 10^{-2}$  graus de precisão). A inclinação da lâmina, através da rotação do tambor, altera a espessura do meio por onde a luz deve passar.

A finalidade do compensador é introduzir uma diferença de caminho óptico ( $\delta$ ) conhecida entre os raios ordinário e extraordinário, de modo que a diferença total resultante seja igual a  $\lambda/2$ , o que corresponde a uma interferência destrutiva. Como

$$\delta = l\Delta n, \quad (3.1)$$

onde  $l$  é a espessura do meio correspondente e  $\Delta n$  é a diferença entre os índices de refração extraordinário e ordinário da amostra, é possível determinarmos a birrefringência da amostra de cristal líquido através do ângulo de inclinação da lâmina do compensador.

Nas medidas de birrefringência óptica utilizamos como porta-amostras capilares



**Figura 3.2:** (a) Esquema do arranjo experimental utilizado para medidas de birrefringência óptica com o compensador de Berek. (b) Orientação da amostra em relação ao compensador: os eixos ópticos são ortogonais e o ângulo entre o polarizador e o eixo óptico da amostra deve ser de  $45^\circ$ .

planos com espessura interna  $l = 100 \mu\text{m}$ , da Vitro Dynamics. O cristal líquido foi introduzido nos capilares por sucção e estes tiveram suas extremidades vedadas com parafilme. O alinhamento das amostras foi obtido colocando-se os capilares preenchidos em um campo magnético  $\sim 7 \text{ kG}$  por aproximadamente 15 horas.

A Figura 3.2(a) mostra o arranjo experimental utilizado nas medidas de birrefringência em função da temperatura. Controlamos a temperatura da amostra utilizando o termostator conectado a um banho térmico Heto, modelo *CB8 – 30E/DT1*. A temperatura foi monitorada com precisão de  $0,1^\circ\text{C}$  através de um sensor térmico. Para minimizar os erros, em cada temperatura foi realizada uma série de cinco medidas, conforme descrito a seguir, e o seu valor médio calculado.

Para determinarmos o valor da diferença de caminho óptico com o compensador de Berek, aproximamos o condensador móvel o máximo da platina e utilizamos uma lente objetiva com aumento de 5X. O cristal deve ser colocado entre os polarizadores do microscópio de tal forma que o eixo óptico seja paralelo à platina e orientado formando um ângulo de  $45^\circ$  com a direção do polarizador, conforme ilustrado na Figura 3.2(b). Com esta orientação, os braços da figura de eixo óptico centrado separam-se em dois ramos de hipérbole.

Girando o tambor graduado do compensador no sentido horário, um dos ramos (interferência destrutiva) se desloca em direção ao meio do retículo graduado da ocular. Ao atingir este ponto, anotamos o valor do ângulo indicado no tambor do

compensador de Berek. A posição angular do outro ramo é obtida girando-se o tambor no sentido anti-horário. Somamos os ângulos encontrados e do resultado determinamos, através de uma tabela fornecida pelo fabricante do compensador, a diferença de caminho óptico  $\delta$ . Usando a relação (3.1) calculamos o valor da birrefringência óptica da amostra liotrópica.

### 3.4 Densimetria

Para medir a densidade em função da temperatura utilizamos o densímetro Anton Paar *DMA – 602HT* com uma unidade auxiliar *DMA – 60*. A precisão deste densímetro, em condições normais (temperatura da amostra entre  $-10^\circ\text{C}$  e  $150^\circ\text{C}$ ) é de  $5 \times 10^{-6}$  g/cm<sup>3</sup>. A temperatura foi controlada por meio de um banho termostático Heto, modelo *CB8 – 30E/DT1*, cuja estabilidade é de  $0,01^\circ\text{C}$ .

O densímetro consiste, basicamente, de um porta-amostras— tubo de vidro em forma de *U*— com uma extremidade livre (parte curva do tubo), na qual está fixado um ímã permanente. A passagem de uma corrente elétrica em uma bobina faz vibrar a extremidade livre do tubo em *U* e um sensor, conectado à unidade auxiliar (*DMA – 60*), detecta a oscilação do porta-amostras. É necessário  $\sim 1$  ml de amostra para preencher completamente o tubo em *U*.

O princípio de funcionamento do densímetro baseia-se na alteração da frequência natural de um oscilador oco quando este é preenchido com diferentes líquidos ou gases. Para compreender como se obtém a densidade da amostra, vamos considerar um sistema equivalente constituído por um corpo oco de massa  $m$  e volume  $V$ , suspenso por uma mola de constante elástica  $C$ , preenchido com um amostra de densidade  $\rho$ . A frequência natural ( $f$ ) do sistema é dada por

$$f = \frac{1}{2\pi} \left[ \frac{C}{m + \rho V} \right]^{1/2},$$

de onde podemos deduzir que o quadrado do período de oscilação ( $\Gamma$ ) é

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

Fazendo

$$A = \frac{4\pi^2 V}{C} \quad \text{e} \quad B = \frac{4\pi^2 m}{C},$$

podemos escrever

$$\Gamma^2 = A\rho + B .$$

Os parâmetros  $A$  e  $B$  podem ser considerados como constantes do aparelho. Fazendo a diferença entre a densidade de duas amostras medidas nas mesmas condições, obtemos

$$\rho_1 - \rho_2 = \mathcal{K} (\Gamma_1^2 - \Gamma_2^2) , \quad \mathcal{K} = A^{-1} .$$

A calibração do equipamento consiste em determinar a constante  $\mathcal{K}$  medindo-se o período de oscilação para dois fluidos cujas densidades sejam conhecidas. Utilizando água e ar como fluidos padrão teremos

$$\mathcal{K} = \frac{\rho_{H_2O} - \rho_{AR}}{\Gamma_{H_2O}^2 - \Gamma_{AR}^2} ,$$

onde:

- $\Gamma_{H_2O}$  → período de oscilação medido da água (s);
- $\Gamma_{AR}$  → período de oscilação medido do ar (s);
- $\rho_{H_2O}$  → densidade tabelada[37] da água à temperatura  $T$  (g/cm<sup>3</sup>);
- $\rho_{AR}$  → densidade calculada do ar à temperatura  $T$  (g/cm<sup>3</sup>).

Efetuamos a calibração do sistema ( $\mathcal{K} \times T$ ) através de medidas dos períodos de oscilação da água ( $\Gamma_{H_2O}$ ) e do ar ( $\Gamma_{AR}$ ). A água, após ser aquecida a uma temperatura  $T = 50^\circ C$ , foi degaseificada em uma câmara de vácuo (dessecador). A densidade do ar foi calculada para cada temperatura  $T$ , conforme o manual do densímetro, pela equação

$$\rho_{AR} = \left[ \frac{0,001293}{1 + 0,00367T} \right] \left( \frac{p}{760} \right) , \quad (3.2)$$

onde  $p$  é a pressão atmosférica em mmHg. Consideramos  $p = 760$  mmHg.

Finalmente, a densidade da amostra ( $\rho_{CL}$ ) estudada foi determinada usando-se a equação

$$\rho_{CL} = \mathcal{K} (\Gamma_{CL}^2 - \Gamma_{H_2O}^2) + \rho_{H_2O} , \quad (3.3)$$

onde  $\Gamma_{CL}$  é o período de oscilação da amostra de cristal líquido.

A aquisição dos dados ( $\Gamma_{CL} \times T$ ) foi realizada num ciclo de aquecimento da amostra, com temperatura inicial de  $8^\circ C$ . A leitura do período de vibração ( $\Gamma_{CL}$ ), para cada ajuste de temperatura, era efetuada somente depois que o sistema atingia o equilíbrio térmico.

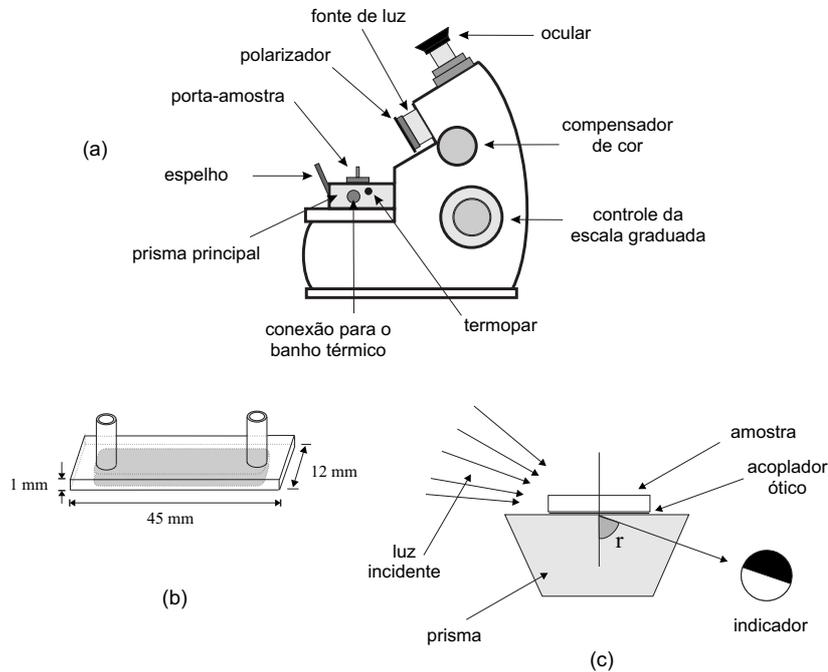
### 3.5 Refratometria

Determinamos o comportamento dos índices de refração ( $n_e$  e  $n_o$ ) da mesofase liotrópica utilizando um refratômetro de Abbe, modelo *3T-Atago*. A precisão deste refratômetro, cujo princípio de funcionamento está baseado no método do ângulo crítico[22], é de  $2 \times 10^{-4}$ .

Para medir o índice de refração de uma amostra sólida com o refratômetro de Abbe (Figura 3.3(a)), devemos colocar uma parte plana da amostra sobre a face do prisma principal e utilizar uma película líquida entre as duas superfícies para fazer o acoplamento óptico. O índice de refração da amostra deve ser, necessariamente, menor que os índices do prisma principal e do acoplador óptico. Incide-se, a seguir, luz monocromática sobre a amostra transparente. Os raios de luz incidentes, ao passarem de um meio de índice de refração menor (amostra) para um de índice maior (prisma) serão refratados, isto é, serão desviados em direção à normal à face do prisma, conforme ilustrado na Figura 3.3(c). Somente irão passar através do prisma os raios incidentes que tiverem um ângulo de refração menor que o ângulo de refração  $r$ . Este ângulo crítico ( $r$ ) define uma fronteira claro/escuro bem nítida, cuja posição pode ser localizada com um dispositivo apropriado (indicador) permitindo, assim, a leitura direta do índice de refração desconhecido em uma escala. Quando se deseja medir o índice de refração de líquidos utiliza-se um prisma auxiliar (secundário), sobre o qual irá incidir a luz. A amostra líquida é colocada entre os prismas como se fosse um acoplador óptico. O restante do processo permanece igual.

Para realizar as medidas dos índices refrativos foi necessário colocar o cristal líquido em um porta-amostras (*cubeta*) retangular, de vidro, com 1 mm de espessura interna (Fig. 3.3(b)), adquirido da *Hellma*. O porta-amostras foi preenchido com auxílio de uma seringa e suas extremidades foram seladas com parafilme. O alinhamento da amostra nemática foi obtido colocando-se a cubeta com o cristal líquido por aproximadamente 20 horas, à temperatura ambiente, em um campo magnético  $\sim 7$  kG. Neste processo, a direção do campo deve coincidir com a dimensão maior (comprimento) do porta-amostras.

Concluída a etapa de alinhamento da amostra, a cubeta foi colocada sobre o prisma principal do refratômetro, conforme ilustrado na Fig. 3.3(a). Utilizamos bálsamo do Canadá ( $n = 1,53$ ) como acoplador óptico. O controle da temperatura foi realizado através do banho termostático *Heto*, modelo *CB8-30E/DT1*. Através do sensor térmico do refratômetro, situado próximo ao prisma principal, monitoramos

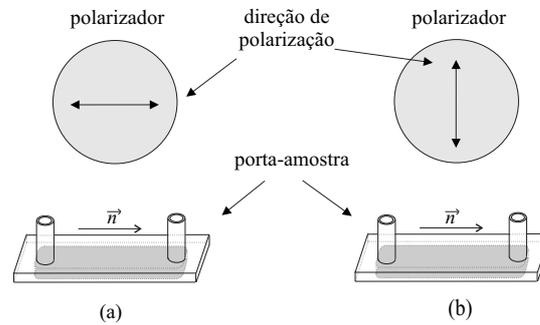


**Figura 3.3:** (a) Arranjo experimental— refratômetro de Abbe e seus elementos principais— utilizado para as medidas dos índices de refração. (b) Cubeta plana utilizada como porta-amostras: a espessura do filme de cristal líquido é de 1 mm. Os outros valores correspondem às dimensões externas. (c) Princípio de funcionamento do refratômetro de Abbe, onde estão representados o prisma principal e a luz proveniente do espelho. O índice refrativo da amostra determina o valor do ângulo crítico  $r$ .

a temperatura da amostra com precisão de  $0,1^\circ\text{C}$ .

Utilizando um dispositivo para polarizar a luz monocromática ( $\lambda_D = 589,3 \text{ nm}$ ) incidente, foi possível determinar os índices de refração extraordinário ( $n_{\parallel}$ ) e ordinário ( $n_{\perp}$ ) da fase nemática calamítica. Quando a direção de polarização da luz incidente é paralela ao diretor  $\mathbf{n}$  (Fig. 3.4(a)), obtém-se  $n_{\parallel}$ ; quando a direção da luz polarizada é perpendicular ao diretor (Fig. 3.4(b)), determina-se  $n_{\perp}$ .

Iniciamos o procedimento de medida ajustando o banho térmico para que a temperatura indicada pelo sensor do refratômetro fosse aproximadamente igual à temperatura ambiente. Quando o sistema atingia o equilíbrio térmico, o polarizador era colocado em uma das configurações mostradas na Fig. 3.4 e efetuava-se a leitura do índice de refração correspondente; girando o polarizador de  $90^\circ$ , efetuava-se a medida do outro índice. Para cada valor de temperatura foi adotado o mesmo procedimento de medida dos índices refrativos.



**Figura 3.4:** Representação esquemática das direções da luz polarizada incidente e do diretor da fase nemática cilíndrica,  $\mathbf{n}$ . (a) Configuração para determinar o índice de refração extraordinário e (b) para medir o índice de refração ordinário.

Quando a amostra passava da fase nemática calamítica para uma das fases isotrópicas, o processo de medida era interrompido e iniciava-se uma nova etapa de alinhamento da amostra no campo magnético.

Um detalhe importante a ser observado, quando se fazem medidas utilizando o procedimento descrito nesta seção, diz respeito à umidade relativa do ar. Quando a temperatura da amostra for inferior a  $\pm 15^\circ\text{C}$ , ocorre a condensação de vapor de água sobre a face superior da cubeta onde está o cristal líquido. Esta umidade dificulta bastante o processo de medida do índice refrativo, por causa da reflexão da luz incidente nas gotículas de água que se formam. Assim, é aconselhável efetuar medidas em baixas temperaturas somente quando a umidade relativa do ar não for muito elevada.

# Capítulo 4

## Resultados e Discussão

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos com as técnicas de medida que utilizamos para analisar a mistura liotrópica composta por laurato de potássio, decanol e água. Quando necessário, usaremos o termo sistema KL/DeOH/ $H_2O$  para fazer referência a essa mistura.

Investigamos o comportamento da densidade, da birrefringência óptica e dos índices refrativos, em função da temperatura, próximo às transições de fase isotrópica reentrante–nemática calamítica e nemática calamítica–isotrópica.

Através das medidas dos índices de refração extraordinário e ordinário verificamos que a fase nemática calamítica tem birrefringência óptica negativa. Este fato é analisado com base nas teorias de polarização elétrica e de polarizabilidade molecular que foram discutidas no Capítulo 2.

Utilizando a equação de Vuks e os valores determinados para a densidade e os índices de refração, foi possível obter o comportamento do coeficiente de polarizabilidade eletrônica ( $\phi_i$ ), em função da temperatura, para a amostra liotrópica. Este resultado e a fase isotrópica reentrante observada são discutidos em termos de alterações na forma das micelas durante as transições de fase.

Os gráficos apresentados e o tratamento numérico dos dados (ajustes, derivadas, etc.) foram realizados com o *software* ORIGIN, da Microcal Software.

## 4.1 Densidade

A Figura 4.1(a) mostra a variação da densidade da amostra liotrópica (sistema KL/DeOH/ $H_2O$ ) nas regiões das fases isotrópica reentrante ( $I_{RE}$ ), isotrópica ( $I$ ) e nemática calamítica ( $N_C$ ), para um processo de aquecimento da amostra. Nessa figura, as barras de erro estão contidas nos pontos do gráfico. De uma forma geral, vemos que a densidade decresce quase linearmente com o aumento da temperatura.

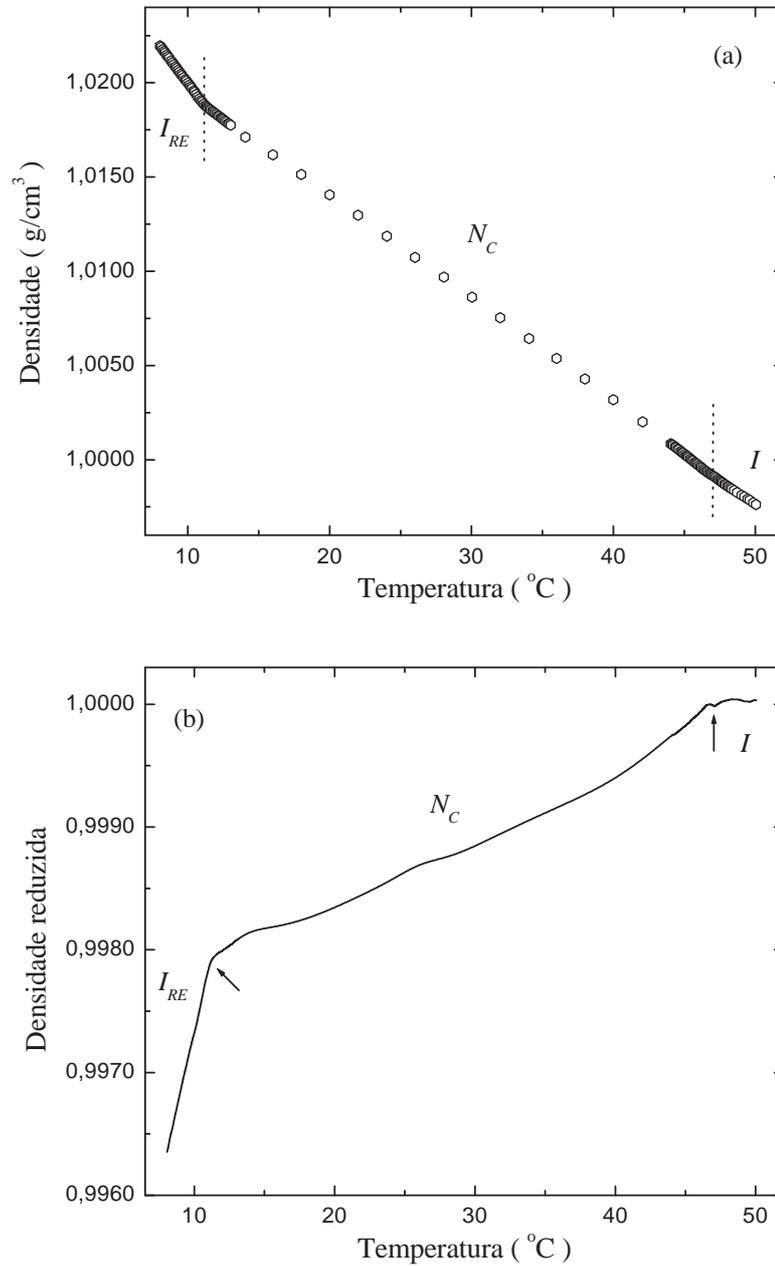
Um modo diferente de representar as medidas de densidade pode ser visto na Figura 4.1(b), onde temos a densidade reduzida[38] em função da temperatura. Este parâmetro é obtido dividindo-se os valores de densidade (Fig. 4.1(a)) pelo valor correspondente, para cada temperatura, à extrapolação do ajuste linear dos dados da fase isotrópica. No gráfico resultante (Fig. 4.1(b)) vemos claramente as transições de fase  $I_{RE} - N_C$  e  $N_C - I$  (indicadas pelas setas), as quais ocorrem em  $11,0^\circ C$  e  $47,0^\circ C$ , respectivamente.

A Figura 4.2 mostra as regiões próximas às transições de fase, ao longo das quais se observa uma pequena variação de densidade. Estes resultados experimentais são consistentes com características de transições de fase “fracamente de primeira ordem”. É oportuno ressaltar que, do ponto de vista termodinâmico, uma descontinuidade (continuidade) no volume/densidade é esperada em uma transição de fase de primeira (segunda) ordem. Podemos ver nos dois gráficos dessa figura que o intervalo de temperatura onde ocorrem as transições é da ordem de  $1,0^\circ C$ . É nesse intervalo relativamente pequeno de temperatura que temos a coexistência de fases.

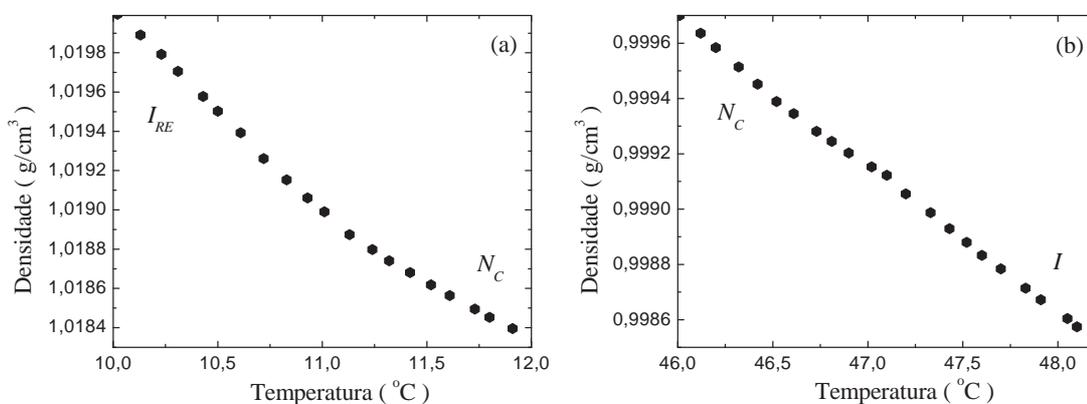
Ainda com relação à Fig. 4.2, vemos que a tendência de comportamento dos valores da densidade é diferente em cada uma das transições de fase. Esse comportamento da densidade indica uma possível mudança na anisotropia de forma das micelas[38] em cada transição. Além disso, nota-se que as variações de densidade são muito suaves<sup>1</sup> em ambas as transições de fase mostradas na Fig. 4.2. Veremos que, devido a esse fato, o coeficiente de expansão térmica ( $\beta$ ) terá pouca influência sobre o comportamento do coeficiente de polarizabilidade eletrônica ( $\phi_i$ ), mesmo nas proximidades das transições de fase.

---

<sup>1</sup>O densímetro de amostra vibrante, utilizado neste trabalho, tem sido mais indicado para medidas de densidade em sistemas termotrópicos do que em liotrópicos. Para uma discussão mais ampla sobre essa questão ver as referências [39] e [40].



**Figura 4.1:** (a) Variação da densidade da mesofase liotrópica (sistema KL/DeOH/ $H_2O$ ) em função da temperatura, para amostra em aquecimento;  $I_{RE}$ ,  $N_C$  e  $I$  são, respectivamente, as fases isotrópica reentrante, nemática calamítica e isotrópica. (b) Valores da densidade apresentados na parte (a) divididos pelo ajuste linear dos valores de densidade na fase isotrópica. A função utilizada no ajuste é da forma  $\rho_I = a + bT$ , onde  $a = 1,02218 \text{ g/cm}^3$  e  $b = -4,9 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3 K$ .

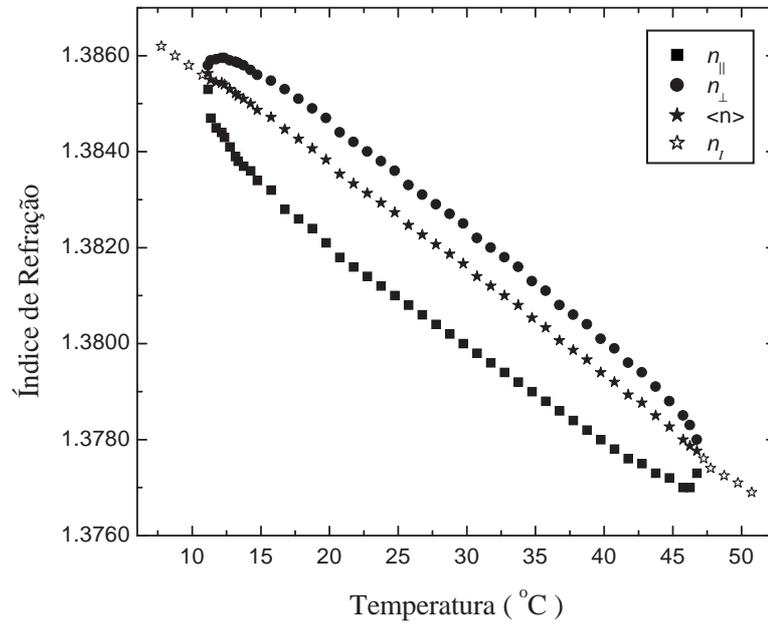


**Figura 4.2:** Comportamento da densidade, em função da temperatura, próximo às transições de fase (a) isotrópica reentrante–nemática calamítica e (b) nemática calamítica–isotrópica do sistema KL/DeOH/ $H_2O$ .

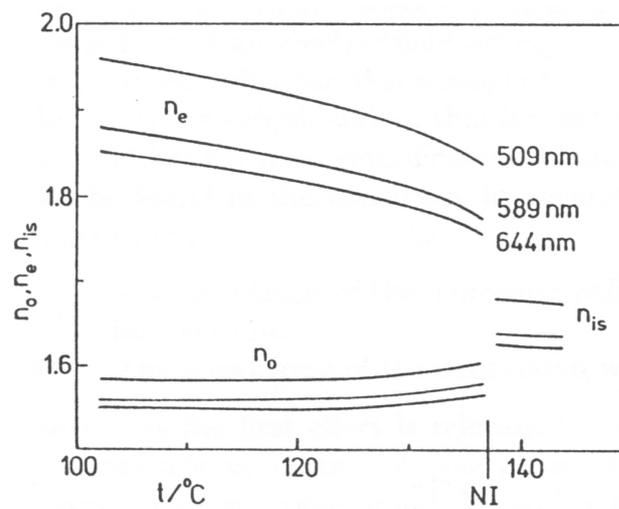
## 4.2 Índices de Refração e Birrefringência Óptica

Os resultados das medidas dos índices de refração extraordinário e ordinário estão indicados na Figura 4.3. Novamente, as barras de erro das medidas estão contidas nos pontos do gráfico. Numa primeira observação dessa figura concluímos que a diferença entre os índices nas duas regiões isotrópicas é da ordem de  $10^{-2}$ , muito maior, portanto, que a precisão do refratômetro, que é de  $10^{-4}$ . Vemos também que o valor médio dos índices de refração,  $\langle n \rangle$ , na região de fase nemática calamítica, decresce linearmente com a temperatura e conecta os valores medidos nas fases isotrópicas com excelente precisão. Segundo os nossos conhecimentos, este resultado— medidas dos índices refrativos em função da temperatura (Fig. 4.3) no sistema KL/DeOH/ $H_2O$ — não existe na literatura relacionada a mesofases líquido-cristalinas.

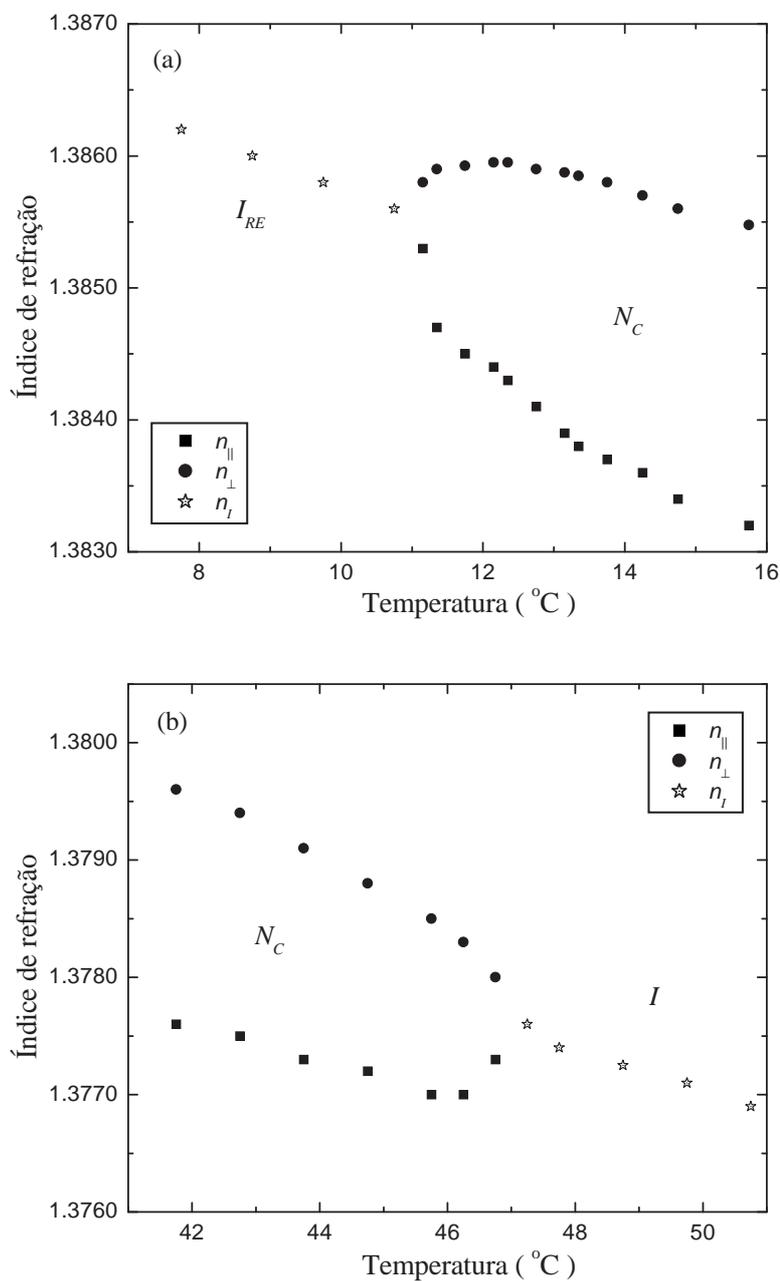
Um exemplo típico de medidas semelhantes em cristais líquidos termotrópicos é apresentado na Figura 4.4, onde temos os índices de refração do PAA em função da temperatura[31]. Vemos nessa figura que o índice de refração medido depende do comprimento de onda da luz. Outra informação que pode ser obtida da Fig. 4.4 diz respeito à birrefringência óptica do PAA. Na fase nemática, ela é positiva e da ordem de  $10^{-1}$ . Na Figura 4.5 apresentamos a variação dos índices refrativos da amostra liotrópica nas proximidades das transições de fase  $I_{RE} - N_C$  e  $N_C - I$ .



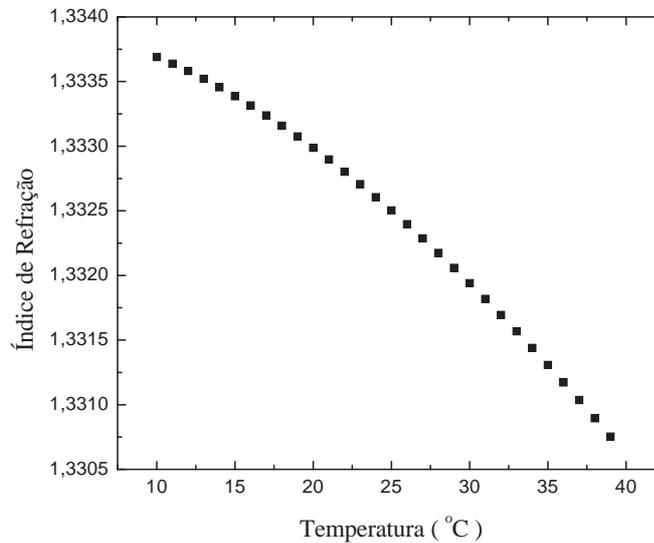
**Figura 4.3:** Valores medidos dos índices de refração extraordinário ( $n_{\parallel}$ ) e ordinário ( $n_{\perp}$ ) na fase nemática calamítica e nas fases isotrópicas ( $n_t$ ) do sistema KL/DeOH/ $H_2O$ , em função da temperatura (comprimento de onda  $\lambda_D = 589,3$  nm). O valor médio dos índices de refração na fase nemática[32, pág. 37] é dado por  $\langle n \rangle = \frac{1}{3}(n_{\parallel} + 2n_{\perp})$ .



**Figura 4.4:** Índices de refração do PAA nas fases nemática e isotrópica, em função da temperatura, para diversos comprimentos de onda [31].



**Figura 4.5:** Comportamento dos índices de refração, para  $\lambda_D = 589,3 \text{ nm}$ , próximo às transições de fase (a) isotrópica reentrante–nemática calamítica ( $I_{RE} - N_C$ ) e (b) nemática calamítica–isotrópica ( $N_C - I$ ) do sistema KL/DeOH/ $H_2O$ .

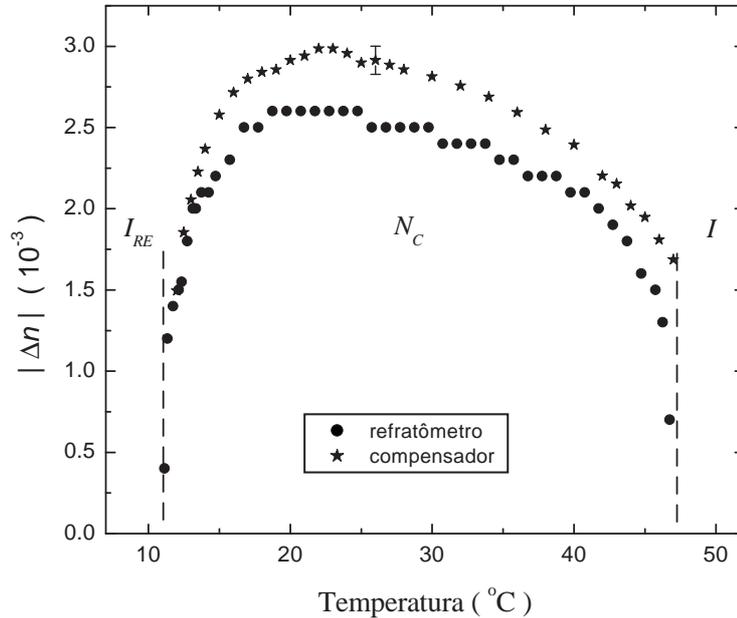


**Figura 4.6:** Índice de refração da água[41], em função da temperatura, para luz monocromática ( $\lambda_D = 589,3$  nm).

É instrutivo comparar, também, a variação do índice de refração médio da amostra liotrópica com a do índice de refração da água, apresentado na Figura 4.6. Considerando uma aproximação linear para a variação do índice refrativo da água, podemos concluir que as inclinações ( $dn/dT$ ) dos dois índices,  $\langle n \rangle$  e da água, são da mesma ordem de grandeza ( $\sim 10^{-4}$ ). Este resultado pode parecer estranho à primeira vista, uma vez que a fase nemática calamítica é uma mistura de três substâncias. Entretanto, devemos lembrar que a amostra liotrópica utilizada é constituída por 64% de água e nem todas as moléculas dessa substância fazem parte da estrutura micelar[42]. Veremos que existe uma relação entre essas moléculas de água “livres” e os valores da birrefringência óptica das mesofases liotrópicas em geral.

Na Figura 4.7 temos os valores de birrefringência óptica da fase nemática calamítica, medidos com o compensador de Berek, em função da temperatura. Já existe um resultado semelhante[43] de  $\Delta n$  para essa mistura liotrópica e a comparação entre os resultados mostra que, considerando-se a margem de erro experimental da técnica utilizada, os valores obtidos em ambos são aproximadamente iguais.

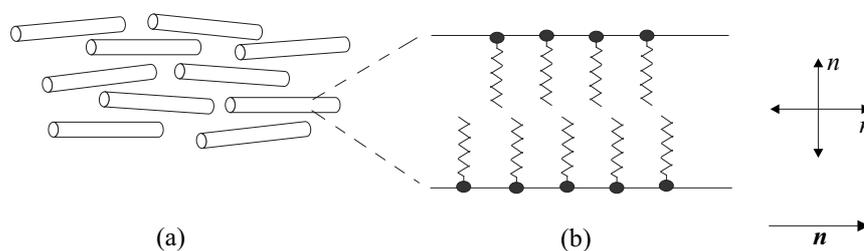
Na Fig. 4.7 também estão os valores absolutos da birrefringência calculados através da equação  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ , utilizando-se as medidas dos índices de refração extraordinário ( $n_{\parallel}$ ) e ordinário ( $n_{\perp}$ ). Nota-se que existe uma diferença entre os valores dos dois conjuntos de dados. Essa diferença pode ser atribuída, em primeiro lugar, ao fato das medidas terem sido efetuadas com luz de comprimentos de onda dife-



**Figura 4.7:** Valores absolutos da birrefringência óptica da fase nemática calamítica em função da temperatura, para o sistema KL/DeOH/ $H_2O$ . No caso do compensador de Berek, a birrefringência ( $\Delta n$ ) foi determinada utilizando-se luz branca. Um erro típico nessas medidas está mostrado na figura. Com o refratômetro de Abbe ( $\lambda_D = 589,3$  nm) temos que  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ .

rentes (veja, por exemplo, a Fig. 4.4). Uma segunda causa está relacionada com o erro nas medidas realizadas com o compensador de Berek, que em condições experimentais normais é de aproximadamente 3%, conforme indicado em um dos pontos da Fig. 4.7. Com o refratômetro o erro nas medidas é menor que 0,1% implicando, portanto, em resultados mais precisos.

Observando a Fig. 4.7 vemos que os valores absolutos da birrefringência óptica da fase liotrópica são muito baixos, da ordem de  $10^{-3}$ , isto é, cerca de duas ordens de grandeza menor do que em cristais líquidos termotrópicos[31]. Isto indica que as interações mútuas entre os dipolos elétricos induzidos são desprezíveis em liotrópicos. Nesse contexto, podemos considerar a fase nemática calamítica como sendo constituída por entidades (micelas) dispersas em um fluido dielétrico (água), cuja constante dielétrica reduz a interação elétrica mútua entre os dipolos induzidos pelo campo elétrico aplicado (luz incidente, no caso das medidas de birrefringência e índices refrativos). Essa observação justifica o fato da susceptibilidade dielétrica poder ser utilizada na medida do parâmetro de ordem em fases nemáticas liotrópicas[14], ao



**Figura 4.8:** (a) Diagrama representando as micelas de formato cilíndrico em uma região orientada de uma fase nemática calamítica. (b) Vista ampliada de um corte longitudinal, passando através do eixo maior da micela, onde podemos ver a disposição de algumas das moléculas anfifílicas. Em uma fase nemática uniaxial, o diretor  $\mathbf{n}$  determina o eixo óptico da amostra, em relação ao qual são definidos os índices refrativos extraordinário ( $n_{\parallel}$ ) e ordinário ( $n_{\perp}$ ). A birrefringência negativa ( $n_{\parallel} < n_{\perp}$ ) da fase nemática calamítica deve-se ao fato do diretor  $\mathbf{n}$  ser perpendicular ao eixo maior das moléculas anfifílicas[4].

invés da susceptibilidade magnética, como normalmente é feito no caso dos cristais líquidos termotrópicos[12].

Nossos resultados experimentais mostram que a birrefringência óptica do sistema KL/DeOH/ $H_2O$  é negativa ( $n_{\parallel} < n_{\perp}$ , Fig. 4.3), em concordância com as informações existentes na literatura. Utilizando as teorias de polarização elétrica e de polarizabilidade molecular discutidas no Capítulo 2 pode-se explicar, qualitativamente, a origem da birrefringência negativa ( $\Delta n < 0$ ) da fase nemática calamítica.

Para iniciar, consideremos a estrutura de uma micela de formato cilíndrico[7] constituída, basicamente, por moléculas anfifílicas. Embora as cadeias de hidrocarbonetos (cauda parafínica) no interior das micelas possuam um arranjo fluido, este caráter “líquido” é restringido pela ligação terminal das cadeias com os grupos polares na face hidrofílica da micela. Se a cadeia carbônica do anfifílico for pouco ramificada, pode-se esperar que exista uma orientação média estatisticamente maior das ligações  $C - C$  perpendicular à superfície exterior da micela. Dizendo de outra maneira, as moléculas anfifílicas em uma micela cilíndrica estão dispostas predominantemente de forma radial em relação ao eixo maior da micela, isto é, perpendiculares a ele.

Como sabemos, na fase nemática calamítica as micelas estão arranjadas com seus eixos maiores paralelos uns aos outros e orientados em uma direção preferencial, indicada pelo diretor nemático  $\mathbf{n}$ . Dessa forma, a fase nemática corresponde a

um meio anisotrópico uniaxial, com a direção do eixo óptico sendo aquela do diretor  $\mathbf{n}$ . Do que foi exposto anteriormente, podemos concluir que nesse modelo para a fase nemática calamítica— micelas de formato cilíndrico alinhadas paralelamente umas às outras— as moléculas anfifílicas estão dispostas, na sua grande maioria, perpendicularmente ao eixo óptico da fase, conforme mostrado na Figura 4.8. É com relação a esse eixo óptico que definimos os índices de refração extraordinário ( $n_{\parallel}$ ) e ordinário ( $n_{\perp}$ ), os quais são determinados para um feixe de luz cuja direção de polarização é paralela ou perpendicular ao diretor nemático  $\mathbf{n}$ , respectivamente.

De acordo com a relação (2.63), o índice  $n_i$  é proporcional à respectiva polarizabilidade molecular  $\alpha_i$ . Quando estudamos a teoria de polarizabilidade da matéria, vimos que a polarizabilidade  $\alpha$  mede a “facilidade” de se deformar um átomo ou molécula. Vimos também que a polarizabilidade depende da orientação da molécula em relação ao campo aplicado. No caso das moléculas de um anfifílico cuja cadeia carbônica é pouco ramificada, a polarizabilidade molecular, e conseqüentemente o momento de dipolo induzido ( $\mathbf{p} = \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E}_m$ ), é maior na direção ao longo do comprimento da molécula do que perpendicularmente a ele. Assim, considerando a Fig. 4.8(b), podemos escrever  $\alpha_{\perp} > \alpha_{\parallel}$ . Como o índice refrativo é proporcional à polarizabilidade molecular, concluímos que  $n_{\parallel} < n_{\perp}$ , de modo que  $\Delta n < 0$  na fase nemática calamítica. Utilizando um raciocínio análogo ao descrito aqui, pode-se explicar[4] porque as fases nemática discótica e lamelar têm birrefringência positiva ( $\Delta n > 0$ ).

Outro fato relevante, verificado por nossos resultados experimentais, é a transição de fase isotrópica reentrante–nemática calamítica em  $11,0^{\circ}\text{C}$  (Figuras 4.3 e 4.7). Essa transição é consistente com o diagrama de fases proposto por Yu e Saupe[8]. Entretanto, ela não é prevista pela teoria de Maier-Saupe[2], no sentido de que nessa teoria a fase isotrópica sempre ocorre a temperaturas maiores do que aquelas da fase nemática. Esta situação é aquela que normalmente acontece em modelos puramente estatísticos, nos quais geralmente a interação entre os objetos microscópicos não depende da temperatura. A transição reentrante não é, conseqüentemente, causada por um simples efeito entrópico, o qual faria com que a fase em alta temperatura fosse a fase mais desordenada (isotrópica) ou simétrica[44]. Foi sugerido[45] que as transições para as fases isotrópicas, e particularmente o comportamento reentrante em sistemas liotrópicos, parecem ser devidas principalmente à mudanças (variações) da anisotropia de forma micelar com a temperatura. Tal situação é bastante excepcional no campo das transições de fase, onde os objetos elementares são usualmente moléculas e, desse modo, têm dimensões invariáveis.

Para finalizar lembramos que, do ponto de vista das propriedades ópticas, deve-se tomar cuidado ao utilizar-se os termos isotrópico e anisotrópico. Fases que aparecem escuras quando observadas entre polarizadores cruzados são descritas como *isotrópicas* ou *não-birrefringentes*, enquanto aquelas que se mostram brilhantes (claras) são denominadas *anisotrópicas* ou *birrefringentes*. Quando uma fase é descrita como sendo isotrópica ou anisotrópica, a referência é feita normalmente às suas propriedades ópticas. Entretanto, esses mesmos termos também são usados para caracterizar as várias estruturas das próprias fases. Enquanto fases estruturalmente isotrópicas são sempre opticamente isotrópicas, todas as fases anisotrópicas parecem ser, quando observadas ao longo de certas direções, opticamente isotrópicas. Assim, as propriedades ópticas de uma fase são ditadas pela sua estrutura, mas o contrário não é absolutamente verdadeiro[5].

### 4.3 Coeficiente de Polarizabilidade Eletrônica

Podemos obter o coeficiente de polarizabilidade eletrônica ( $\phi_i$ ) do cristal líquido liotrópico de maneira análoga ao que fizemos na Seção 2.2.4 para um meio isotrópico. Entretanto, ao invés de utilizar a relação de Lorentz-Lorenz, vamos usar a equação de Vuks[25], visto que a fase nemática calamítica corresponde a um meio anisotrópico.

A equação de Vuks (2.63) escrita para um meio uniaxial[33] tem a seguinte forma:

$$\frac{n_i^2 - 1}{\langle n^2 \rangle + 2} = \frac{R_i}{v}, \quad (4.1)$$

onde  $n_i$  pode ser  $n_{\parallel}$  ou  $n_{\perp}$ , os índices refrativos extraordinário e ordinário, respectivamente,  $v$  é o volume molar,  $R_i$  a refratividade molar e  $\langle n^2 \rangle = (n_{\parallel}^2 + 2n_{\perp}^2)/3$  é o valor médio dos índices de refração na fase nemática. A refratividade molar  $R_i$  está relacionada com a polarizabilidade molar  $\alpha_i$  através da equação

$$R_i = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha_i,$$

onde  $N_A$  é o número de Avogadro e  $\alpha_i$  representa a polarizabilidade principal do meio nemático para uma dada direção de polarização (paralela ou perpendicular), normalizado a uma molécula.

Derivando a Eq. (4.1) em relação à temperatura[35] obtemos

$$2n_i \frac{dn_i}{dT} = \frac{R_i}{v} (\langle n^2 \rangle + 2) \left[ \left( \frac{1}{\langle n^2 \rangle + 2} \right) \frac{d\langle n^2 \rangle}{dT} + \frac{1}{R_i} \frac{dR_i}{dT} - \frac{1}{v} \frac{dv}{dT} \right]. \quad (4.2)$$

Utilizando as definições para os coeficientes de polarizabilidade eletrônica ( $\phi_i$ ) e de expansão térmica ( $\beta$ ),

$$\phi_i = \frac{1}{R_i} \frac{\partial R_i}{\partial T} = \frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial \alpha_i}{\partial T} \quad \text{e} \quad \beta = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p, \quad (4.3)$$

a Eq. (4.2) pode ser escrita como

$$\frac{dn_i}{dT} = A_i(\phi_i - \beta) + B_i \frac{d\langle n^2 \rangle}{dT}, \quad (4.4)$$

onde

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

O coeficiente de expansão térmica pode ser obtido a partir das medidas de densidade através da relação  $\beta = -(1/\rho)(\partial\rho/\partial T)_p$ .

Escrevendo a Eq. (4.4) para os índices de refração extraordinário e ordinário e considerando  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$ , teremos que

$$\frac{d(\Delta n)}{dT} = A_{\parallel} \phi_{\parallel} - A_{\perp} \phi_{\perp} - (A_{\parallel} - A_{\perp})\beta + (B_{\parallel} - B_{\perp}) \frac{d\langle n^2 \rangle}{dT}, \quad (4.5)$$

onde  $\phi_{\parallel}$  e  $\phi_{\perp}$  são os coeficientes de polarizabilidade eletrônica extraordinário e ordinário, respectivamente. Na condição de birrefringência óptica máxima temos que  $d(\Delta n)/dT = 0$ . Podemos ver na Fig. 4.7 que esta situação ocorre a uma temperatura  $T \simeq 22,0^{\circ}\text{C}$ . Utilizando os valores experimentais dos parâmetros  $A_i$ ,  $B_i$ ,  $\beta$  e  $d\langle n^2 \rangle/dT$  para esta temperatura:

$$A_{\parallel} = 0,329, \quad A_{\perp} = 0,331, \quad B_{\parallel} = 0,084, \quad B_{\perp} = 0,085, \\ \beta = 5,348 \times 10^{-4} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1} \quad \text{e} \quad \frac{d\langle n^2 \rangle}{dT} = -6,060 \times 10^{-4} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1},$$

obtemos, para um erro experimental da ordem de  $10^{-3}$ , que  $\phi_{\parallel} \simeq \phi_{\perp}$ . Este é um resultado importante e mostra que a polarizabilidade da amostra nemática estudada aqui, no ponto onde a birrefringência óptica é máxima, é a mesma na direção do

diretor nemático ( $\mathbf{n}$ ) ou perpendicular a ele.

Para obtermos os coeficientes  $\phi_{\parallel}$  e  $\phi_{\perp}$  vamos reescrever a Eq. (4.4) na forma

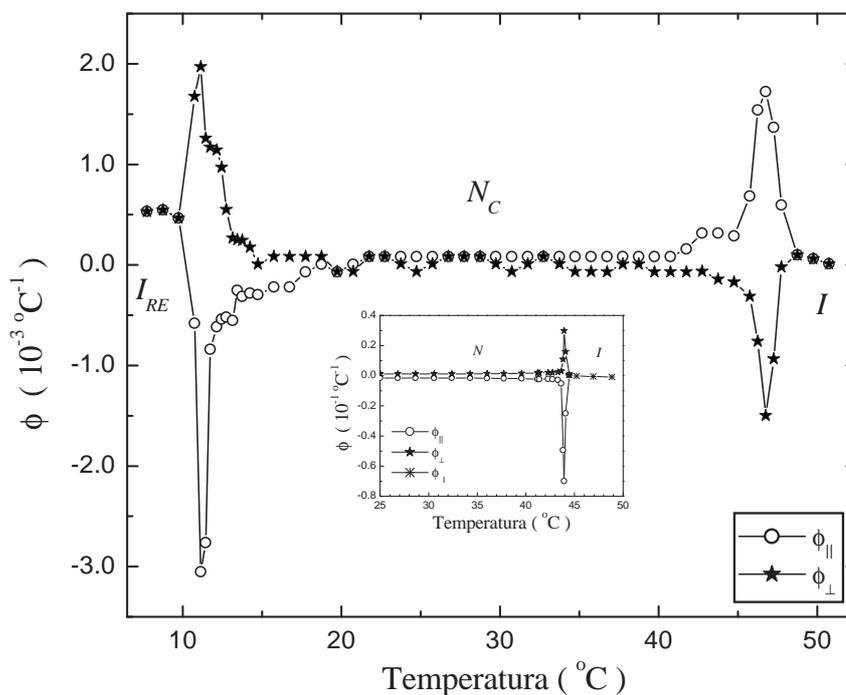
$$\phi_i = \beta + \frac{1}{A_i} \left( \frac{dn_i}{dT} - \frac{1}{B_i} \frac{d\langle n^2 \rangle}{dT} \right). \quad (4.6)$$

Quando substituimos nesta equação os dados experimentais obtidos, isto é, densidade (coeficiente de expansão térmica) e índices de refração extraordinário e ordinário (suas respectivas derivadas em relação à temperatura), obtemos a dependência com a temperatura[46] do coeficiente de polarizabilidade eletrônica ( $\phi_i$ ). Este resultado é mostrado na Figura 4.9. Para  $T \simeq 22,0^\circ\text{C}$ , onde a birrefringência óptica atinge seu valor máximo, a Eq. (4.6) fornece  $\phi_{\parallel} \simeq \phi_{\perp} = 8,30 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ .

Como podemos ver na Fig. 4.9, o coeficiente de polarizabilidade eletrônica extraordinário ( $\phi_{\parallel}$ ) troca de sinal (de positivo para negativo) na transição de fase  $I_{RE} - N_C$ , enquanto que o sinal do coeficiente ordinário ( $\phi_{\perp}$ ) permanece inalterado nessa transição. Por outro lado, próximo à transição de fase  $N_C - I$ , o coeficiente  $\phi_{\perp}$  muda de sinal, enquanto que  $\phi_{\parallel}$  permanece com valores positivos. Visto que todos os termos na Eq. (4.6) são positivos, exceto o primeiro dentro do parênteses, essa troca de sinal do coeficiente extraordinário (ordinário), observada próximo à transição de fase  $I_{RE} - N_C$  ( $N_C - I$ ), deve-se à taxa de variação do índice refrativo com a temperatura ( $dn_i/dT$ ). Essa variação pode estar relacionada a algum tipo de alteração da estrutura micelar.

Podemos observar, também, uma mudança significativa (“pico”) nos valores de  $\phi_{\parallel}$  e  $\phi_{\perp}$  nas transições de fase  $I_{RE} - N_C$  e  $N_C - I$ , sendo que  $\phi_{\parallel} > \phi_{\perp}$  (em valores absolutos), indicando que deve ocorrer uma alteração na anisotropia de forma micelar nas duas transições. De fato, vemos na Fig. 4.5 que os valores do índice de refração extraordinário ( $n_{\parallel}$ ) aumentam nas proximidades das duas transições de fase, enquanto que os valores do índice ordinário ( $n_{\perp}$ ) decrescem nessas regiões. Com base nos argumentos utilizados para explicar a birrefringência negativa da fase calamítica podemos concluir, por exemplo, que a variação do índice  $n_{\parallel}$  deve-se, provavelmente, a um acréscimo na quantidade de moléculas anfifílicas paralelas ao diretor  $\mathbf{n}$ . Uma alteração na forma das micelas poderia dar origem a esse maior número de moléculas anfifílicas paralelas ao diretor nemático.

O aumento nos valores de  $\phi_{\parallel}$  ao longo do eixo da micela, próximo às transições de fase, concorda com a observação de que na transição de fase nemática–isotrópica, em cristais líquidos termotrópicos, ocorre uma variação acentuada da polarizabilidade



**Figura 4.9:** Coeficientes de polarizabilidade eletrônica extraordinária ( $\phi_{\parallel}$ ) e ordinária ( $\phi_{\perp}$ ) da fase nemática calamítica ( $N_C$ ), em função da temperatura, para o sistema KL/DeOH/ $H_2O$ . Nas fases isotrópica reentrante ( $I_{RE}$ ) e isotrópica ( $I$ ) os valores dos dois coeficientes tornam-se iguais. No gráfico menor (*inset*) temos o comportamento dos coeficientes  $\phi_{\parallel}$  e  $\phi_{\perp}$  nas fases nemática ( $N$ ) e isotrópica ( $I$ ) do MBBA. Nos gráficos, a linha contínua unindo os pontos é apenas um guia para os olhos.

eletrônica[32] sobre o eixo paralelo ao diretor  $\mathbf{n}$ . Entretanto, os mecanismos pelos quais ocorrem essas variações de polarizabilidade são diferentes nos dois sistemas. Na transição de fase  $N - I$  em termotrópicos ocorre um “desacoplamento” das moléculas mesogênicas, ou seja, a interação entre elas diminui durante a transição. Dessa forma, as cargas elétricas que elas possuem podem ser deslocadas mais facilmente e a molécula torna-se mais polarizável. Em liotrópicos, a polarizabilidade aumenta devido à mudanças na anisotropia de forma micelar, o que altera a disposição das moléculas anfifílicas em relação ao diretor  $\mathbf{n}$ .

O gráfico menor (*inset*) na Fig. 4.9 mostra os coeficientes de polarizabilidade eletrônica extraordinária e ordinária, determinados para o sistema termotrópico MBBA, a partir das referências [40](densidade) e [47](índices de refração). Comparando os dois gráficos apresentados na Fig. 4.9, podemos concluir que a ordem

de grandeza do parâmetro  $\phi_i$  em nemático termotrópico é cerca de duas vezes maior que em nemático liotrópico. Este resultado experimental mostra uma diferença importante entre os dois cristais líquidos nemáticos—liotrópico e termotrópico—comparados aqui, em termos da intensidade das suas polarizabilidades eletrônicas moleculares. Isto implica, por exemplo, que para utilizar essa mistura liotrópica em dispositivos tecnológicos, pode ser necessário melhorar suas propriedades ópticas e orientacionais com algum dopante (ferrofluido, por exemplo).

## Conclusões

O resultado principal deste trabalho foi a determinação do comportamento dos índices de refração, em função da temperatura, em uma mistura liotrópica composta por laurato de potássio (KL), decanol (DeOH) e água. Na concentração utilizada (29,4% KL/6,6% DeOH/64,0% água) a amostra liotrópica apresenta uma fase isotrópica reentrante, a qual é prevista pelo diagrama de fases proposto por Yu e Saupe[8].

Para efetuar as medidas dos índices refrativos utilizamos a técnica de refratometria com refratômetro de Abbe, cuja precisão e facilidade de uso fazem com que o procedimento de medida seja bastante confiável e reprodutível. Os resultados obtidos permitiram verificar que a fase nemática calamítica tem birrefringência óptica negativa. Esta característica macroscópica do sistema KL/DeOH/ $H_2O$  foi explicada com base nas teorias microscópicas de polarização elétrica e de polarizabilidade molecular.

Analisando, qualitativamente, os resultados aqui obtidos (medidas de densidade e dos índices refrativos), podemos inferir que a possível mudança que ocorre na anisotropia de forma micelar durante a transição de fase isotrópica reentrante–nemática calamítica ( $I_{RE} - N_C$ ) deve ser diferente daquela que ocorre na transição nemática calamítica–isotrópica ( $N_C - I$ ).

Relacionamos o coeficiente de polarizabilidade eletrônica ( $\phi_i$ ) às medidas de densidade e dos índices de refração extraordinário e ordinário através da derivada da equação de Vuks em relação à temperatura. Constatamos que, nas proximidades das transições de fase  $I_{RE} - N_C$  e  $N_C - I$ , o valor medido do parâmetro  $\phi_i$  é aproximadamente duas ordens de grandeza menor do que aquele obtido para o

sistema termotrópico MBBA. Este resultado experimental mostra uma diferença importante entre os dois cristais líquidos uniaxiais– nemático calamítico (liotrópico) e nemático (termotrópico)– comparados aqui, em termos da intensidade das suas polarizabilidades eletrônicas moleculares.

Verificamos também, por meio da equação de Vuks, que próximo à birrefringência óptica máxima na região de fase  $N_C$ , o coeficiente de polarizabilidade eletrônica extraordinário ( $\phi_{\parallel}$ ) é igual ao coeficiente ordinário ( $\phi_{\perp}$ ). Podemos concluir desse resultado que a polarizabilidade da amostra nemática estudada aqui, no ponto onde a birrefringência atinge um valor máximo, é a mesma na direção do diretor nemático ( $\mathbf{n}$ ) ou perpendicular a ele.

### Perspectivas

Uma perspectiva imediata de complementação deste trabalho, seria empregar o mesmo procedimento de medida (refratômetro de Abbe) para determinar o comportamento dos índices de refração em uma fase nemática discótica, obtida a partir de uma mistura adequada de KL, DeOH e água.

Colocamos também como perspectiva a realização de um estudo dos índices refrativos nas fases liotrópicas e termotrópicas biaxiais. Neste caso, para se obterem resultados satisfatórios, deve-se fazer uma análise cuidadosa do arranjo experimental, visto que os sistemas biaxiais possuem três índices de refração principais.

Outro questão a ser investigada é a influência do ferrofluido, em termos de concentração relativa, sobre as propriedades ópticas das mesofases liotrópicas. Tal informação é importante no que diz respeito a possíveis aplicações tecnológicas utilizando esses sistemas.

Devemos citar ainda que o uso de alguma técnica de análise estrutural microscópica (difração de raios-X, por exemplo) poderia esclarecer a natureza da estrutura micelar na fase isotrópica reentrante.

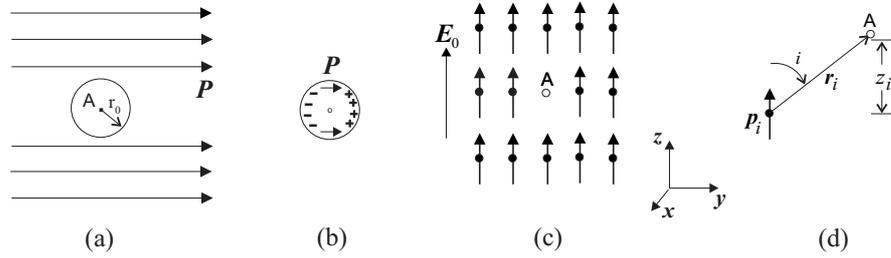
# Apêndices

## Campo Local de Lorentz

O cálculo do campo elétrico local ( $\mathbf{E}_l$ ) é de importância fundamental no que diz respeito à teoria da polarização eletrônica. Na prática, dois procedimentos são utilizados para calcular  $\mathbf{E}_l$ . O primeiro método inicia considerando o campo elétrico que atua sobre uma única molécula. Para o cálculo desse campo, o “ambiente” onde a molécula se encontra é considerado como sendo um *continuum* com as propriedades macroscópicas do dielétrico sob consideração. Alternativamente, pode-se utilizar a Mecânica Estatística para calcular  $\mathbf{E}_l$ , considerando explicitamente as interações entre as partículas. Embora esse método seja *a priori* mais satisfatório, na prática os cálculos somente podem ser efetuados quando se fazem simplificações consideráveis. Utilizaremos aqui o primeiro método.

Vamos imaginar que, numa certa região de um dielétrico denso, todas as moléculas tenham um momento de dipolo induzido[19]. Nessa região existirá uma polarização  $\mathbf{P}$  e o campo elétrico em qualquer ponto será o campo macroscópico  $\mathbf{E}$ . Para determinar o campo local, precisamos remover uma molécula do seu lugar na rede e ver qual seria o campo neste local na ausência da molécula. Para isso, vamos fazer uma cavidade esférica no dielétrico, centrada em uma partícula A, conforme mostrado na Figura A.1(a). Pode-se justificar este procedimento da seguinte forma: para um fluido ou sólido amorfo e cristais de estrutura cúbica compostos de moléculas esféricas, uma molécula encontra-se, em média, circundada por outras moléculas arranjadas em uma estrutura com simetria aproximadamente esférica.

O raio  $r_0$  da esfera é escolhido de modo que seja grande quando comparado com a distância entre dois dipolos vizinhos, porém muito menor do que o comprimento de onda da luz visível. Isto significa que a polarização  $\mathbf{P}$  pode ser tratada como



**Figura A.1:** Representação esquemática de um dielétrico, utilizada para deduzir o campo local de Lorentz. (a) Cavidade esférica com centro em uma molécula A. (b) Esfera uniformemente polarizada que deu origem à cavidade. (c) Arranjo de dipolos induzidos dentro da esfera. (d) Configuração de um dos dipolos em relação ao sistema de coordenadas.

uma constante na região da cavidade. Na Fig. A.1(b) temos a representação da esfera que deu origem à cavidade no dielétrico. Como vimos, ela está uniformemente polarizada, da mesma forma que estaria uma esfera dielétrica[17] submetida a um campo elétrico uniforme  $\mathbf{E}_0$ . No centro dessa esfera existe uma “vaga” (falta um dipolo), antes ocupada pela molécula A. O campo local neste ponto (“vaga”) será igual ao campo externo  $\mathbf{E}_0$  mais o efeito de todos os dipolos da amostra esférica[23]:

$$\mathbf{E}_l = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_{\text{dip}}. \quad (\text{A.1})$$

Para calcular  $\mathbf{E}_{\text{dip}}$  utilizaremos a equação da eletrostática para o campo devido a um dipolo elétrico,

$$\mathbf{E}_{\text{dip}}^{(1)}(\mathbf{r}) = \frac{3(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) \cdot \mathbf{r} - r^2 \mathbf{p}}{r^5},$$

tal que, para um arranjo de dipolos, podemos escrever

$$\mathbf{E}_{\text{dip}} = \sum_i \frac{3(\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_i) \cdot \mathbf{r}_i - r_i^2 \mathbf{p}_i}{r_i^5}. \quad (\text{A.2})$$

Para avaliar (A.2), vamos utilizar a configuração apresentada na Fig. A.1(c) e supor que  $\mathbf{E}_0$  está na direção  $z$ , os dipolos induzidos  $\mathbf{p}_i$  são paralelos a  $\mathbf{E}_0$  e a rede tem simetria cúbica. Além disso, a distância entre as cargas positivas e negativas de uma partícula deve ser pequena em relação à distância entre dois dipolos vizinhos, permitindo que os dipolos físicos de tamanho finito sejam substituídos por dipolos pontuais, possibilitando desprezar-se momentos de ordem superior.

Da Fig. A.1(d) temos que

$$\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_i = p_i r_i \cos \theta_i = p_i z_i .$$

Então

$$\mathbf{E}_{\text{dip}} = \sum_i \frac{3p_i z_i \mathbf{r}_i - r_i^2 \mathbf{p}_i}{r_i^5} .$$

As componentes deste campo são:

$$E_{\text{dip}}^{(x)} = \sum_i \frac{3p_i z_i x_i}{r_i^5}, \quad E_{\text{dip}}^{(y)} = \sum_i \frac{3p_i z_i y_i}{r_i^5}, \quad E_{\text{dip}}^{(z)} = \sum_i p_i \left( \frac{3z_i^2 - r_i^2}{r_i^5} \right), \quad (\text{A.3})$$

porque o vetor  $\mathbf{p}_i$  está na direção  $z$ . Tanto  $E_{\text{dip}}^{(x)}$  quanto  $E_{\text{dip}}^{(y)}$  são nulos devido às simetrias esférica e cúbica; para cada  $\mathbf{p}_i$  contribuindo com um  $E_i^{(x)}$  e  $E_i^{(y)}$  positivo, podemos encontrar outro  $\mathbf{p}_i$  localizado simetricamente oposto com relação à “vaga”, com  $E_i^{(x)}$  e  $E_i^{(y)}$  negativo. Devido somente à simetria esférica podemos escrever

$$\sum_i x_i^2 = \sum_i y_i^2 = \sum_i z_i^2 \quad \text{e} \quad r_i^2 = x_i^2 + y_i^2 + z_i^2 .$$

Concluimos, assim, que

$$\sum_i r_i^2 = 3 \sum_i z_i^2 . \quad (\text{A.4})$$

Substituindo (A.4) em (A.3) obtemos  $E_{\text{dip}}^{(z)} = 0$ . Portanto, como  $E_{\text{dip}}^{(x)} = E_{\text{dip}}^{(y)} = 0$ ,  $\mathbf{E}_{\text{dip}} = 0$ . Este resultado conduz a

$$\mathbf{E}_l = \mathbf{E}_0 ,$$

ou seja, o campo local no centro da amostra esférica é o mesmo que existiria se a amostra não estivesse lá. Mas este campo não pode ser medido diretamente porque, quando colocamos a molécula A de volta no centro da esfera, o campo em  $\mathbf{r} = 0$  passa a ser novamente o campo macroscópico (mensurável)  $\mathbf{E}$ , como resultado da polarização da molécula. Lembrando que, na teoria eletrostática, a relação entre o campo interno de uma esfera uniformemente polarizada e o campo polarizante externo é dada por

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 - \frac{4\pi}{3} \mathbf{P} ,$$

podemos escrever o campo local na forma

$$\mathbf{E}_l = \mathbf{E} + \frac{4\pi}{3}\mathbf{P}. \quad (\text{A.5})$$

Como esperado, o campo local  $\mathbf{E}_l$  é maior que o campo  $\mathbf{E}$ . O termo  $\frac{4\pi}{3}\mathbf{P}$  é denominado *correção de Lorentz para o campo local* ou simplesmente *campo local de Lorentz*.

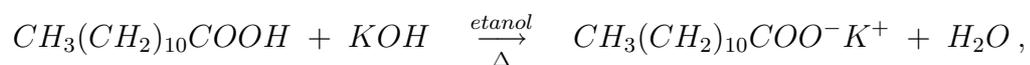
## Síntese do Laurato de Potássio

O surfactante dodecanoato de potássio, também conhecido como laurato de potássio (KL), pode ser obtido de várias formas. O procedimento a seguir foi o que utilizamos para sintetizar este composto.

A qualidade do KL obtido foi verificada através de duas técnicas de análise: calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectroscopia fotoacústica na região do infravermelho (FTIR). Os resultados apresentaram uma boa concordância com os padrões existentes na literatura[48].

### Material e Reagentes

Um modo de obter-se o *Laurato de Potássio* (KL) é através da seguinte reação química:



$$\text{onde: } \left\{ \begin{array}{l} CH_3(CH_2)_{10}COOH = \left\{ \begin{array}{l} \text{Ácido Láurico,} \\ \text{peso molecular} = 200,3 \text{ g/mol} \end{array} \right. \\ KOH = \left\{ \begin{array}{l} \text{Hidróxido de Potássio,} \\ \text{peso molecular} = 56,11 \text{ g/mol} \end{array} \right. \\ CH_3(CH_2)_{10}COO^-K^+ = \left\{ \begin{array}{l} \text{Laurato de Potássio,} \\ \text{peso molecular} = 238,42 \text{ g/mol} \end{array} \right. \end{array} \right.$$

## Material Necessário

- 2 aquecedores elétricos,
- 2 béqueres de 250 ml,
- 1 béquer de 1 l (ou maior),
- 1 funil médio de vidro,
- 1 suporte (aro e haste) para o funil,
- 1 funil de Buchner,
- 1 kitassato,
- 2 pissetas de 250 ml,
- Balança com precisão de  $10^{-3}$ , espátula de aço inox, bastão de vidro, papel de filtro, bomba de vácuo.

## Reagentes Utilizados

**Ácido Láurico:** *Sigma* (> 99% pureza).

**Hidróxido de Potássio:** *Merck* (> 85% pureza).

**Etanol absoluto:** *Merck*.

**Acetona PA:** *Merck*.

☞ Os reagentes sólidos devem estar bem desidratados.

☞ Todo material utilizado deve estar isento de qualquer tipo de impureza.

## Procedimento de Síntese

OBS: Os detalhes mais importantes de cada etapa estão em *itálico*.

### 1. Reação química:

① Pesar a seguinte quantidade de reagentes:

$$\left\{ \begin{array}{l} 10,015 \text{ g de ácido láurico,} \\ 4,068 \text{ g de } KOH \text{ (30\% de excedente).} \end{array} \right.$$

**Rendimento:**  $\sim 3,0$  g de KL ( $\sim 0,5$  g perde no resíduo).

*Tomar muito cuidado com estes produtos, pois ambos são irritantes se inalados e o KOH pode causar queimaduras se entrar em contato com a pele.*

- ② Colocar 100 ml de etanol em um béquer e este sobre um aquecedor elétrico.
- ③ Quando o etanol estiver quente colocar o hidróxido de potássio, mexendo com o bastão de vidro para auxiliar na dissolução.
- ④ Após completa dissolução do hidróxido de potássio, colocar o ácido láurico no béquer, mexendo com o bastão de vidro.
- ⑤ Quando todo o ácido láurico estiver dissolvido, reduzir o aquecimento ao mínimo necessário para manter o etanol aquecido.
- ⑥ Utilizando uma pisseta, acrescentar etanol até obter um volume de 150 ml de solução. *Faça isso devagar, para que a temperatura da solução não diminua repentinamente.*
- ⑦ Manter a solução em aquecimento por um tempo aproximado de 45 minutos, necessário para que a reação seja completa.
- ⑧ 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.
- ⑨ Aguardar até a solução entrar em equilíbrio térmico com o ambiente. Este prazo é relativo e depende do horário do dia em que se está trabalhando. *Deve-se aguardar no mínimo 3 horas antes de passar para a etapa seguinte.*

## 2. Filtração a vácuo:

- ① Se tudo estiver correto até aqui haverá, no béquer que continha a solução, um composto branco e sobre ele uma certa quantidade de etanol (~ 50 ml). *A substância branca é o Laurato de Potássio.*
- ② 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 (aguardar no mínimo meia hora).
- ③ 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.

- ④ Montar o sistema de filtração a vácuo, constituído pelo funil de Buchner, papel de filtro, kitassato e bomba de vácuo.
- ⑤ 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.*
- ⑥ 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.
- ⑦ Se necessário, utilizar acetona para retirar os resíduos de KL do béquer, deixando-os escorrer sobre o papel de filtro.
- ⑧ 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.
- ⑨ 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. *Enquanto o KL estiver secando a vácuo, executar o item ① da etapa seguinte.*

### 3. Recristalização:

- ① 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.
- ② 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.
- ③ 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 ( $\pm 4$  horas).

### 4. Filtração a quente:

- ① Levar o béquer com o KL para o aquecedor para que ocorra novamente a dissolução do laurato.
- ② Colocar 20 ml de etanol em um béquer e aquecer até ebulição.

- ③ 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.
- ④ *Derramar lentamente* (com ajuda do bastão de vidro), a solução quente de KL sobre o papel de filtro que está no funil. *Executar esta operação devagar*, pois se a solução de KL esfriar ele 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.
- ⑤ Quando terminar a filtração, manter a solução aquecida (*sem ebulição do etanol*) até que, devido a evaporação, o volume da solução seja de 100 ml.
- ⑥ Retirar o béquer do aquecedor e colocá-lo para esfriar, protegendo-o com um béquer maior virado de boca para baixo.

#### 5. Desidratação do KL:

- ① 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.
- ② Efetuar novamente a etapa (2) (filtração a vácuo, sem usar acetona).
- ③ Depois que o KL estiver praticamente seco ( $\pm 5$  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.

## Observações Finais

► Para obter-se um KL de boa qualidade, deve-se evitar interrupções na seqüência de etapas que compõem o processo. Por isso, antes de iniciar o procedimento de síntese, estabeleça um cronograma e obtenha todo o material e reagentes necessários. Um cronograma típico seria:

Horário	Etapa
8:00	Reação química
14:00	Limpeza com Acetona, filtração a vácuo e recristalização
20:00	Filtração a vácuo (sem usar acetona) e recristalização
8:00	Banho de gelo e recristalização
14:00	Banho de gelo e recristalização
20:00	Banho de gelo e recristalização
8:00	Banho de gelo e filtração a quente ( $pH_{\text{final}} \simeq 8.0$ )
16:00	Filtração a vácuo (sem usar acetona) e desidratação

► Pode-se utilizar uma solução 9 mol/l (5,05 g/10 ml água) de  $KOH$  no lugar do composto sólido, até que a solução de etanol+ácido láurico+hidróxido de potássio tenha um  $pH = 13 - 14$ . São necessários cerca de 10 ml da solução de  $KOH$ .

► O banho de gelo é necessário para forçar a precipitação do laurato de potássio e melhorar o rendimento do processo.

► A etapa (4), seguida da etapa (2), tem por finalidade retirar impurezas sólidas que porventura possam existir nos reagentes utilizados ou caso o KL seja contaminado por algum tipo de impureza sólida.

► Os tempos recomendados para a formação do precipitado de KL podem variar muito de acordo com a temperatura ambiente e representam apenas um tempo médio de espera.

Colaboraram no desenvolvimento deste processo de síntese do KL os pesquisadores HUGO GALLARDO (Prof. Dr., Depto. de Química, Univ. Fed. de Santa Catarina - SC) e JOSÉ GENTIL VIDOTTI (Prof. Dr., Depto. de Química, Univ. Est. de Maringá - PR).

Apresentamos, a seguir, os resultados das análises realizadas no laurato de potássio sintetizado através do processo descrito neste apêndice. O primeiro é um termograma obtido pela técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). A segunda análise é um espectro de transmitância na região do infravermelho (FTIR), realizado em um espectrômetro com transformada de Fourier marca BOMEM, modelo MB100, equipado com célula fotoacústica MTEC.

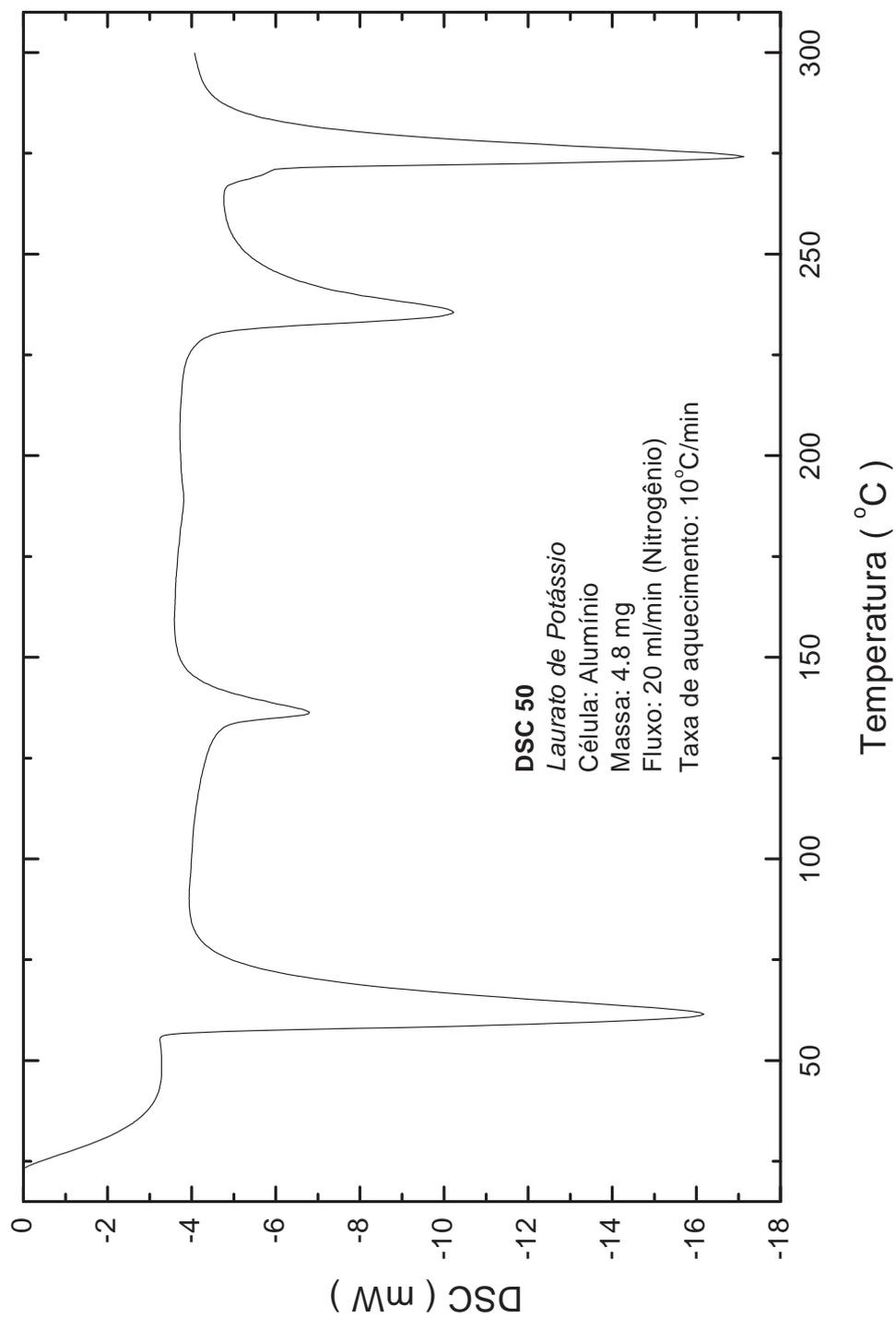
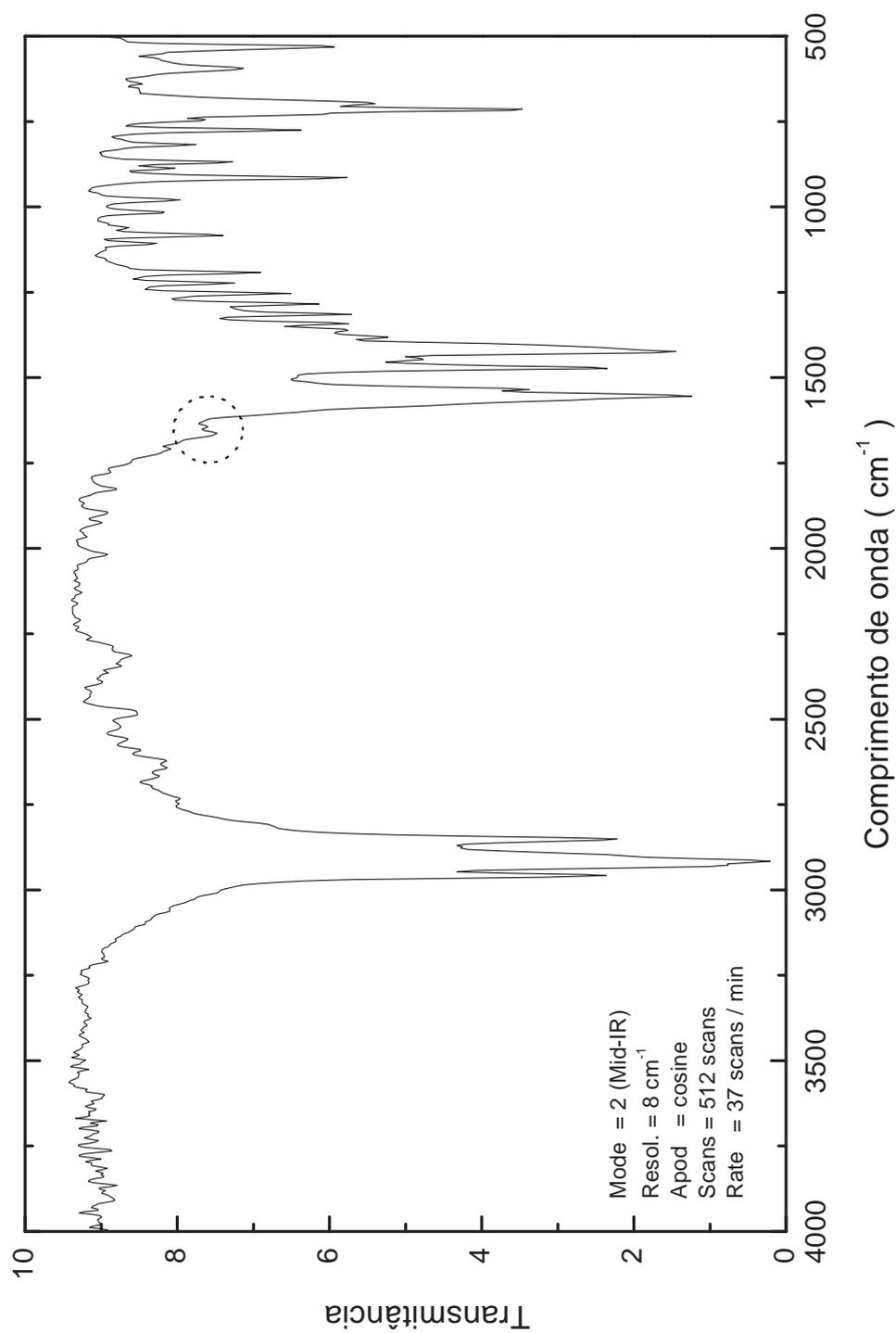


Figura B.1: Termograma (DSC) do laurato de potássio. O ponto de fusão do KL está em torno de 270 °C.



**Figura B.2:** Espectro de transmitância no infravermelho (FTIR) do laurato de potássio. Quanto menor a intensidade da região indicada com a circunferência, maior o grau de pureza do KL[48].

## Referências Bibliográficas

- [1] P. W. Atkins. *Físico-Química*. LTC, Rio de Janeiro, 6<sup>a</sup> edição, (1999).
- [2] E. B. Priestley, P. J. Wojtowicz, and Ping Sheng. *Introduction to Liquid Crystals*. Plenum Press, New York, (1979).
- [3] S. Chandrasekhar. *Liquid Crystals*. Cambridge University Press, Cambridge, 2nd edition, (1992).
- [4] P. A. Winsor. Binary and multicomponent solutions of amphiphilic compounds. *Chem. Rev.*, **68**(1):1–38, (1968).
- [5] R. G. Laughlin. The aqueous phase behavior of surfactants. In *Colloid Science*, volume 6. Academic Press, London, (1996).
- [6] B. J. Forrest and L. W. Reeves. New lyotropic liquid crystals composed of finite nonspherical micelles. *Chem. Rev.*, **81**(1):1–14, (1981).
- [7] Y. Hendrikx, J. Charvolin, M. Rawiso, L. Liébert, and M. C. Holmes. Anisotropic aggregates of amphiphilic molecules in lyotropic nematic phases. *J. Phys. Chem.*, **87**:3991–3999, (1983).
- [8] L. J. Yu and A. Saupe. Observation of a biaxial phase in potassium laurate–1-Decanol–water mixtures. *Phys. Rev. Lett.*, **45**(12):1000–1003, (1980).
- [9] Stig Friberg. Lyotropic liquid crystals. *Naturwissens.*, **64**:612–618, (1977).
- [10] F. B. Rosevear. Liquid Crystals: The mesomorphic phases of surfactant compositions. *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **19**:581–594, (1968).

- [11] S. Friberg and K. Larsson. Liquid crystals and emulsions. In *Advances in Liquid Crystals*, volume 2, pages 173–197. Academic Press, New York, (1976).
- [12] P. G. de Gennes and J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals*. Claredon Press, Oxford, 2nd edition, (1993).
- [13] W. H. de Jeu and P. Bordewijk. Physical studies of nematic azoxybenzenes. II. Refractive indices and the internal field. *J. Chem. Phys.*, **68**(1):109–115, (1978).
- [14] Y. Galerne and J. P. Marcerou. Temperature-concentration behaviour of the order parameter in the nematic phases of a lyotropic liquid crystal. *J. Physique*, **46**:589–594, (1985).
- [15] M. Allain, P. Oswald, and J. M. di Meglio. Structural defects and phase transition in a lyotropic system: Optical birefringence and order parameter measurements. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **162B**:161–169, (1988).
- [16] D. Halliday e R. Resnick. *Física*. Vol. 4, LTC, Rio de Janeiro, 4ª edição, (1984).
- [17] J. R. Reitz, F. J. Milford, and R. W. Christy. *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*. Campus, Rio de Janeiro, 3ª edição, (1982).
- [18] E. Hecht and A. Zajac. *Optics*. Addison-Wesley Publishing, California, (1974).
- [19] M. V. Klein. *Optics*. John Wiley & Sons, New York, (1970).
- [20] R. P. Feynman, R. B. Leighton, and M. Sands. *The Feynman Lectures on Physics*. Addison-Wesley Iberoamericana, Delaware, (1987).
- [21] F. A. Jenkins and H. E. White. *Fundamentals of Optics*. McGraw-Hill Kogakusha Ltda, Tokyo, 4th edition, (1976).
- [22] E. E. Wahlstrom. *Cristalografia Óptica*. Ao Livro Técnico S. A., Rio de Janeiro, (1969).
- [23] R. A. Levy. *Principles of Solid State Physics*. Academic Press, New York, (1968).
- [24] H. E. J. Neugebauer. Clausius-Mossotti equation for certain types of anisotropic crystals. *Can. J. Phys.*, **32**(1):1–8, (1954).

- [25] M. F. Vuks. Determination of the optical anisotropy of aromatic molecules from the double refraction of crystals. *Optics and Spectroscopy*, **20**(4):361–364, (1966).
- [26] P. Palfy-Muhoray and D. A. Balzarini. The Clausius-Mossotti relation for anisotropic molecular fluids. *Can. J. Phys.*, **59**:375–377, (1980).
- [27] L. Prod'homme. A new approach to the thermal change in the refractive index of glasses. *Phys. Chem. Glasses*, **1**(4):119–122, (1960).
- [28] M. Schadt. Dielectric properties of some nematic liquid crystals with strong positive dielectric anisotropy. *J. Chem. Phys.*, **56**(4):1494–1497, (1972).
- [29] H. Kresse. Dielectric behavior of liquid crystals. In *Advances in Liquid Crystals*, volume 6, pages 109–169. Academic Press, New York, (1983).
- [30] I. Haller, H. A. Huggins, and M. J. Freiser. On the measurement of indices of refraction of nematic liquids. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **16**:53–59, (1972).
- [31] G. Vertogen and W. H. de Jeu. *Thermotropic Liquid Crystals*. Springer-Verlag, Berlin, (1988).
- [32] W. H. de Jeu. *Physical Properties of Liquid Crystalline Materials*. Gordon and Breach Science Publishers, New York, (1980).
- [33] Shin-Tson Wu. Birefringence dispersions of liquid crystals. *Phys. Rev. A*, **33**(2):1270–1278, (1986).
- [34] A. V. A. Pinto and A. A. Barbosa. Preparation of sodium decylsulphonate: Physical chemical measurements and elaboration of a ternary and a quaternary lyotropic phase diagram. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **309**:45–53, (1998).
- [35] J. R. D. Pereira, A. M. Mansanares, A. J. Palangana, and M. L. Baesso. Temperature dependence of the refractive index near the reentrant-isotropic – calamitic-nematic phase transition. *Phys. Rev. E*, **64**(1):12501, (2001).
- [36] F. Zernike and J. E. Midwinter. *Applied Nonlinear Optics*. John Wiley & Sons, New York, (1973).
- [37] *CRC Handdbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, New York, 76nd edition, (1995/96).

- [38] P. Photinos and A. Saupe. Measurements of density and expansion coefficient for the nematic, lamellar smectic, and isotropic phase of micellar systems. *J. Chem. Phys.*, **90**(9):5011–5015, (1989).
- [39] A. A. Barbosa and A. V. A. Pinto. Comment on: Measurement of density for nematic-isotropic phase transition of a micellar system and a different data interpretation. *J. Chem. Phys.*, **98**(10):8345–8346, (1993).
- [40] A.A. Barbosa and A. J. Palangana. Comparison between densitometer and dilatometer measurements in liquid-crystal phases. *Phys. Rev. E*, **56**(2):2295–2297, (1997).
- [41] N. E. Dorsey. Properties of ordinary water-substance. In *American Chemical Society, Monograph Series*. Hafner Publishing Company, New York, (1968).
- [42] V. A. Kuz and F. Vericat. Water content in micelles and the Laplace formula. *Phys. Rev. E*, **50**(2):1672–1673, (1994).
- [43] A. M. Ribas, L. R. Evangelista, A. J. Palangana, and E. A. Oliveira. Anchoring strength of a lyotropic nematic liquid crystal. *Phys. Rev. E*, **51**(6):5204–5207, (1995).
- [44] M. J. de Oliveira and A. M. Figueiredo Neto. Reentrant isotropic–nematic transition in lyotropic liquid crystals. *Phys. Rev. A*, **34**(4):3481–3482, (1986).
- [45] Y. Galerne, A. M. Figueiredo Neto, and L. Liébert. Orientational order parameter and shape anisotropy of the micelles in a lyotropic nematic phase. *Phys. Rev. A*, **31**(6):4047–4048, (1985).
- [46] J. R. D. Pereira, A. M. Mansanares, A. J. Palangana, M. L. Baesso, A. A. Barbosa, and P. R. G. Fernandes. Temperature dependence of the coefficient of electronic polarizability in calamitic nematic liquid crystals. *Phys. Rev. E*, **64**(1):62701, (2001).
- [47] V. Volterra and E. Wiener-Avneer. CW Thermal lens effect in thin layer of nematic liquid crystal. *Optics Communications*, **12**(2):194–197, (1974).
- [48] *FDM Electronic Handbook of FTIR Spectra*. <http://www.fdmspectra.com>.
- [49] L. Lamport. *LaTeX: A Document Preparation System*. Addison-Wesley, Massachusetts, (1986).

## Anexos