

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

GETÚLIO MEIRELLES DE OLIVEIRA

**Análise de Efeito Soret na fase isotrópica de um Cristal  
Líquido Liotrópico via Lente Térmica**

Maringá  
2019

GETÚLIO MEIRELLES DE OLIVEIRA

## Análise de Efeito Soret na fase isotrópica de um Cristal Líquido Liotrópico via Lente Térmica

Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física, do Programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Estadual de Maringá.

Orientador: Prof. Dr. Nelson G. C. Astrath

Coorientador: Prof. Dr. Newller Marcelo Kimura

Maringá  
2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá - PR, Brasil)

O48a

Oliveira, Getúlio Meirelles de

Análise de Efeito Soret na fase isotrópica de um cristal líquido liotrópico via lente térmica : / Getúlio Meirelles de Oliveira. -- Maringá, PR, 2019.  
45 f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Guilherme Castelli Astrath.

Coorientador: Prof. Dr. Newller Marcelo Kimura.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2019.

1. Lente térmica. 2. Efeito Soret. 3. Termodifusão. 4. Cristal líquido liotrópico. I. Astrath, Nelson Guilherme Castelli, orient. II. Kimura, Newller Marcelo, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

CDD 23.ed. 530

GETÚLIO MEIRELLES DE OLIVEIRA

## **Análise de Efeito Soret na fase isotrópica de um Cristal Líquido Liotrópico via Lente Térmica**

Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre.

### **Orientação**

Prof. Dr. Nelson G. Castelli Astrath - UEM (Orientador)

Prof. Dr. Newller Marcelo Kimura - UEM (Coorientador)

# Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais, Marcos e Elizabete, por toda educação e suporte que me deram durante toda minha vida.

Agradeço também à minha namorada, Natália Prizon Tronco, pela paciência, companheirismo e carinho durante toda essa jornada que foi o mestrado.

Um agradecimento especial ao meu amigo Eric Koudhi Omori, por ter me incentivado a tentar o mestrado.

Aos meus amigos de graduação, Renata Trintim, Alisson H. Silva e João Paulo Kaled, que me ajudaram de forma direta e indireta.

Aos amigos que fiz durante o mestrado, Renato F. de Souza, Michely P. Rosseto e José Vitor de Oliveira, pelas discussões produtivas e conversas de corredor.

Aos meus amigos de laboratório, Vinícius G. Camargo, Otávio A. Capeloto, Anderson Gonçalves e Gabriel A. F. Siqueira, pelas dicas, auxílio e conversas, durante a parte experimental do trabalho.

Ao Vitor S. Zanuto por todo apoio no laboratório, ajuda com o modelo teórico e por sanar minhas dúvidas em diversas ocasiões.

Ao meu coorientador, Professor Newller M. Kimura, pela pré-disposição e auxílio no laboratório de fluidos complexos.

Ao meu orientador, Professor Nelson G. C. Astrath, pela paciência, ajuda e compreensão de minhas limitações.

Agradeço também à CAPES pelo apoio financeiro.

# Resumo

Neste trabalho as propriedades de difusão de calor e difusão de massa foram obtidas em função da temperatura para um cristal líquido liotrópico na fase isotrópica utilizando a espectroscopia de lente térmica. A amostra investigada é composta de uma mistura de laurato de potássio, 1-decanol e água. Medidas do coeficiente Soret, das variações do índice de refração conforme temperatura e concentração, além das difusividades térmica e de massa, foram quantitativamente realizadas em diferentes temperaturas. Uma estimativa do raio da micela foi apresentada e o valores encontrados são da mesma ordem de grandeza de resultados obtidos por outros métodos. O método de ajuste utilizando múltiplas curvas se mostrou robusto para a obtenção dos parâmetros físicos e de difusão de massa com maior precisão.

**Palavras-Chave:** Lente térmica; Efeito Soret; Termodifusão; Cristal líquido liotrópico.

# Abstract

In this work the properties of heat diffusion and mass diffusion were obtained as a function of temperature for a lyotropic liquid crystal in the isotropic phase by thermal lens. The analysed sample was composed by a mixture of potassium laurate, 1-decanol and water. Measurements of Soret coefficient, thermal and concentration coefficients of the refractive index, besides thermal and mass diffusivities, were quantitatively obtained in different temperatures. An estimated micellar radius was obtained, which presents the same order of magnitude of results obtained by other methods. The fitting method using multiple curves proved to be a better approach to obtain the physical and mass diffusion parameters with great precision.

**Palavras-Chave:** Thermal Lens; Soret Effect; Thermodiffusion; Lyotropic Liquid Crystal.

# Lista de Figuras

2.1	Representação da orientação das moléculas nas diferentes fases da matéria.	6
2.2	Mesofases dos cristais líquidos termotrópicos . . . . .	7
2.3	Estruturas micelares . . . . .	8
2.4	Representação das mesofases nemáticas considerando o formato de micelas ortorrômbicas . . . . .	9
2.5	Algumas das diferentes fases lamelares. Elas são classificadas dependendo do formato das camadas e de como as cadeias parafínicas se comportam . .	9
2.6	Estruturas moleculares dos compostos da mistura. . . . .	10
3.1	Representação dos feixes da montagem de Lente Térmica descasada na amostra. . . . .	12
3.2	Transiente de lente térmica obtido para a água usando a técnica de lente térmica. . . . .	13
3.3	Propagação do feixe de prova . . . . .	16
3.4	Simulações do sinal de lente térmica para os casos considerando apenas o efeito Soret (linha contínua preta), apenas fotorreação química (linha contínua azul) e efeito apenas térmico (linha contínua vermelha). Os cálculos são realizados para excitação durante o intervalo $0 < t < 5$ segundos. A linha tracejada é apenas um guia para os olhos. . . . .	21
4.1	Diagrama de fases da amostra. $I$ = fase isotrópica, $N_D$ = nemática discótica, $L_1$ e $L_2$ = fases lamelares. . . . .	23
4.2	Espectro de transmitância da amostra de Laurato de Potássio, 1-decanol e água. A linha contínua verde representa um guia para os olhos no comprimento de onda do laser de excitação enquanto que a vermelha no comprimento de onda para o laser de prova. . . . .	24
4.3	Interferograma para a amostra de Laurato de Potássio, 1-decanol e água, no intervalo de temperatura entre 12 a 35°C. No canto superior direito é destacado parte do interferograma, apresentando alguns máximos de intensidade. . . . .	25
4.4	Índice de refração em função da temperatura para a amostra de Laurato de Potássio, 1-decanol e água, no intervalo de temperatura entre 20 a 35°C.	26
4.5	Índice de refração em função da concentração de KL e DeOH. . . . .	26
4.6	Densidade em função da temperatura. . . . .	27
4.7	Montagem experimental da técnica de lente térmica. $E_i$ e $L_i$ representam espelhos e lentes, respectivamente. O detalhe mostra a disposição horizontal da amostra. . . . .	27
4.8	Exemplo de transiente de lente térmica obtida para a amostra LPDA à 35°C.	29

5.1	Transientes experimentais (símbolos abertos) obtidos para diferentes potências do feixe de excitação para as temperaturas de (a) $T = 20^{\circ}C$ , (b) $T = 25^{\circ}C$ (c) $T = 30^{\circ}C$ e (d) $T = 35^{\circ}C$ . As linhas contínuas mostram os ajustes teóricos utilizando a Eq. 3.49. . . . .	31
5.2	Valores de $\theta_{th}$ obtidos. . . . .	32
5.3	Coefficiente Soret obtido para diferentes temperaturas. A linha contínua é apenas um guia para os olhos. . . . .	33
5.4	Valores experimentais obtidos para $D_{th}$ , $k$ e $D_m$ em função da temperatura. A linha contínua é apenas um guia para os olhos. . . . .	34
A.1	Volume com fluxo de calor em todas suas superfícies . . . . .	36

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Considerações gerais</b>	<b>3</b>
2.1	Espectroscopia de Lente Térmica . . . . .	4
2.2	Efeito Soret . . . . .	4
2.3	Cristais líquidos . . . . .	5
2.3.1	Cristais líquidos termotrópicos . . . . .	6
2.3.2	Cristais Líquidos Liotrópicos . . . . .	7
2.3.3	Laurato de Potássio,1-decanol e água . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Fundamentação Teórica</b>	<b>12</b>
3.1	Perfil de temperatura . . . . .	13
3.2	Mudança de fase do feixe de prova e intensidade do sinal . . . . .	15
3.3	Fotorreação e difusão de massa . . . . .	17
3.3.1	Fluxo de massa: o efeito Soret . . . . .	18
3.3.2	Mudança de fase e variação da intensidade . . . . .	19
<b>4</b>	<b>Materiais e Métodos</b>	<b>22</b>
4.1	Amostra . . . . .	22
4.2	Caracterização complementar . . . . .	23
4.2.1	Transmitância . . . . .	23
4.2.2	Calor específico . . . . .	24
4.2.3	Coefficiente térmico do índice de refração . . . . .	24
4.2.4	Coefficiente de concentração do índice de refração . . . . .	26
4.2.5	Densidade . . . . .	26
4.3	Espectroscopia de Lente Térmica . . . . .	27
<b>5</b>	<b>Resultados e discussão</b>	<b>30</b>
<b>6</b>	<b>Conclusão</b>	<b>35</b>
<b>A</b>	<b>Equação de Difusão de Calor</b>	<b>36</b>
<b>B</b>	<b>Rotina de Ajuste</b>	<b>38</b>

# Capítulo 1

## Introdução

Atualmente, os cristais líquidos estão cada vez mais presentes no cotidiano do homem moderno, sendo encontrados em telas de dispositivos diversos, como celulares, televisores e monitores. Suas propriedades vem sendo constantemente investigadas e sua aplicabilidade em novas tecnologias amplamente discutidas [1–4].

Descobertos no final do século XIX, cristais líquidos são definidos como fases intermediárias da matéria, possuindo a fluidez de um líquido e um certo ordenamento molecular, característica esta encontrada em sólidos [5]. Geralmente, os cristais líquidos são separados em duas classificações, compostas pelos termotrópicos, aqueles que variam suas propriedades físicas quando submetidos a mudanças de temperatura, e liotrópicos, os quais variam suas propriedades dependendo da concentração de um dado solvente [6].

Diferentemente dos termotrópicos, que, na maioria dos casos, são estudados para aplicações tecnológicas, os liotrópicos são constantemente estudados devido sua similaridade com sistemas biológicos, despertando interesse na indústria farmacêutica e de cosméticos [7,8]. Vários cristais líquidos são desenvolvidos e investigados por pesquisadores do Grupo de Fluidos Complexos (GFC) do Departamento de Física (DFI) da Universidade Estadual de Maringá, entre termotrópicos e liotrópicos. Um cristal líquido do tipo liotrópico, que desperta um interesse particular, é a mistura de laurato de potássio, 1-decanol e água (LPDA). Essa mistura possui todas as fases nemáticas, fases essas em que suas micelas possuem um certo ordenamento médio, fase isotrópica a baixas temperaturas e fases lamelares, que possuem similaridade com membranas plasmáticas. Além disso, essa mistura pode apresentar o fenômeno de birrefringência induzida por gradientes de velocidade na fase isotrópica [6,9].

Nesse contexto, o presente trabalho procura investigar fenômenos de efeito de difusão de massa, ou efeito Soret, em uma mistura de LPDA. Esse efeito é o fenômeno de transporte que ocorre quando uma mistura é submetida a um gradiente de temperatura. Diferentes métodos experimentais já foram aplicados para medir tal efeito, como, a célula de Soret e a técnica de deflexão de feixe e a varredura Z [10–12]. Neste trabalho, foi aplicada a técnica de espectrometria de Lente Térmica para caracterizar o efeito de difusão de massa [13,14]. Essa técnica é amplamente utilizada pelo Grupo de Estudo dos Fenômenos Fototérmicos (GEFF) do Departamento de Física nas últimas décadas para a caracterização de diferentes tipos de materiais como compostos orgânicos, polímeros e soluções aquosas [15–17]. Com a possibilidade de aplicação da técnica de lente térmica para a caracterização de cristais líquidos, o presente trabalho traz uma parceria entre o GEFF e o GFC para a investigação de cristais líquidos liotrópicos.

Dessa forma, o objetivo desse trabalho é estudar os fenômenos de difusão de massa induzidos via laser em um cristal líquido LPDA na fase isotrópica utilizando espectroscopia de lente térmica. Os efeitos da temperatura na difusão de massa serão investigados e propriedades físico-químicas serão quantitativamente determinadas.

O trabalho aqui apresentado foi separado em cinco capítulos. O Capítulo 2 apresenta considerações gerais sobre os cristais líquidos, a técnica de lente térmica e o efeito Soret. No Capítulo 3, a fundamentação teórica da espectrometria de lente térmica é descrita assumindo difusão de massa com considerações sobre o efeito de reação fotoquímica. No Capítulo 4, os resultados experimentais são apresentados e discutidos. As conclusões e perspectivas futuras do trabalho são apresentadas no Capítulo 5.

# Capítulo 2

## Considerações gerais

A natureza da luz e seu comportamento ao interagir com meios materiais é um assunto discutido por séculos, com a contribuição de grandes mentes na descrição dos vários fenômenos envolvidos. Atualmente, a luz é utilizada como uma das ferramentas mais importantes na caracterização de materiais e é parte fundamental em vários dos métodos experimentais, altamente precisos, já criados por pesquisadores [18–22].

A recente atribuição do prêmio Nobel de Física de 2018 para Arthur Ashkin, por seu trabalho no desenvolvimento das pinças ópticas [23] aplicadas a sistemas biológicos, mostra um dos vários exemplos da importância da luz como ferramenta. Pinças ópticas utilizam os efeitos das forças de radiação para manipular partículas e moléculas [24]. O trabalho original desenvolvido por Ashkin e colaboradores, o qual analisam as deformações na superfície da água devido aos efeitos da pressão de radiação, tem sido um assunto amplamente discutido na literatura durante as últimas décadas [25–27]. O potencial de aplicação das pinças ópticas vai muito além da manipulação de nanopartículas e DNA [28, 29], por exemplo, e pode ter um papel fundamental no futuro das investigações de nano-compostos biológicos com aplicações em vários campos da ciência [30–32]. Outro exemplo atual da utilização da luz como ferramenta é demonstrado no detector de ondas gravitacionais, LIGO, *Laser Interferometer Gravitational-Wave Observatory*. LIGO é composto por dois interferômetros de grande escala que utiliza das propriedades da luz e do espaço para entender as origens das ondas gravitacionais [33].

Grandes experimentos utilizando luz também vem sendo realizados no Brasil. O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) é um dos exemplos mais importantes. No LNLS, luz síncrotron é produzida quando partículas carregadas e aceleradas a velocidades próximas à velocidade da luz têm sua trajetória desviada por campos magnéticos. A luz síncrotron é utilizada para investigar a estrutura molecular e atômica de materiais, possibilitando compreender suas propriedades fundamentais [34]. Sua relevância para a ciência se estende para novas aplicações tecnológicas, no desenvolvimento de materiais para células solares, análise de solo para agricultura e estudos de sistemas biológicos. A importância do LNLS para desenvolvimento da ciência no Brasil levou, em 2008, à criação do projeto Sirius. Sirius é considerado a maior e mais complexa infraestrutura científica em desenvolvimento no País, e uma das primeiras fontes de luz síncrotron de 4ª geração do mundo [35].

Nesse contexto nota-se a importância da utilização da luz como ferramenta e, dessa forma, aqui é proposta a utilização da técnica de lente térmica para a detecção do efeito de difusão de massa em uma amostra de cristal líquido em diferentes temperaturas. A fundamentação teórica é descrita no próximo capítulo.

## 2.1 Espectroscopia de Lente Térmica

A espectroscopia de lente térmica é uma técnica fototérmica que permite análises física e químicas de materiais sólidos, líquidos e gasosos. O princípio de funcionamento do método está baseado na detecção da distorção da frente de onda de um feixe laser causada pelo aquecimento gerado no material devido a absorção da radiação. O aquecimento gerado pela absorção do feixe laser altera o índice de refração do material na região iluminada. A técnica geralmente utiliza lasers contínuos com perfil de intensidade gaussianos no modo  $TEM_{00}$ , embora medidas com excitação laser com perfil não gaussiano e de regimes pulsados também possam ser realizadas [36,37].

A descoberta do efeito de lente térmica foi realizada por Gordon e colaboradores [38]. Usando uma montagem para estudar o efeito Raman eles descobriram um efeito de lente ao incidir um feixe de laser sobre alguns líquidos. Para explicar esse fenômeno eles consideraram que o feixe de laser causava um aquecimento na amostra gerando uma variação no índice de refração do material. O fenômeno observado foi denominado efeito de Lente Térmica.

Em 1973, Hu e Whinnery propuseram um método espectroscópico utilizando o efeito de lente térmica para medir coeficientes de absorção de alguns materiais com precisão significativa [39]. Quase dez anos depois, Sheldon e colaboradores publicaram um novo modelo teórico para o método levando em conta a natureza aberrante do efeito de lente térmica [40]. A técnica foi usada para obter propriedades termo-ópticas de diversos materiais, como a eficiência quântica de fluorescência [41] e a determinação de constantes de termo-difusão em um cristal líquido nemático [42]. Em 1989, Wu e Dovichi utilizaram a teoria de difração de Fresnel para descrever o efeito de lente térmica [43], considerando ainda o fluxo de calor axial no material. Em 1992, Shen e colaboradores propuseram um novo modelo teórico para o efeito de lente térmica considerando dois feixes lasers no modo descasado, um para excitar a amostra e outro para provar o efeito [44]. Nesse modo, o método apresenta maior sensibilidade quando comparado com experimentos realizados na configuração de feixe único. Este tratamento teórico é aplicável a materiais sólidos e líquidos semitransparentes, e não contempla a ocorrência de efeitos fotoquímicos e/ou de difusão de massa durante a excitação laser. Esses efeitos podem ser gerados em cristais líquidos e devem ser descritos de maneira apropriada.

Nos últimos anos, o grupo GEFf vem desenvolvendo o modelo teórico que descreve o efeito de lente térmica considerando a contribuição da difusão de massa e da reação fotoquímicas [14]. Esses efeitos serão considerados nesse trabalho e os detalhes da fundamentação teórica podem ser vistos no Capítulo 3.

## 2.2 Efeito Soret

Termoforese, termodifusão ou efeito Soret é o fenômeno de difusão de massa gerado em uma mistura homogênea devido à um gradiente de temperatura. Quando esse gradiente de temperatura é gerado, partículas tendem a se mover entre as regiões de maior e menor temperatura, gerando também um gradiente de concentração.

O efeito Soret foi estudado pelo físico e químico suíço Charles Soret. Soret investigou soluções de cloreto de sódio e nitrato de potássio em um tubo cilíndrico vertical mantendo as extremidades do tubo a temperaturas constantes e diferentes, e notou que a concentração da solução salina no tubo não se mantinha uniforme [45,46]. Os trabalhos de Soret sobre o efeito foram publicados entre 1879 e 1884. Entretanto, o efeito foi observado

anteriormente, em 1856, pelo alemão Carl Friedrich Wilhelm Ludwig, que utilizou uma solução aquosa de sulfato de sódio em um tubo em U. No experimento, as duas extremidades do tubo foram mantidas a temperaturas de ebulição e solidificação da água. Ludwig observou que o soluto se concentrava próximo a parede de mais baixa temperatura do tubo em U [46].

Diferentes técnicas experimentais foram desenvolvidas para investigar o efeito Soret, que pode ser caracterizado pelo coeficiente Soret ( $S_T$ ). A célula de Soret, por exemplo, utiliza a amostra entre duas placas planas de um material condutor de calor mantidas a temperaturas diferentes. A técnica de deflexão de feixe foi usada combinada com a célula de Soret para determinar o coeficiente Soret de misturas líquidas [11]. Neste método, a alteração do índice de refração do líquido devido ao gradiente de concentração deflete o feixe de luz que é detectado por um sensor de posição. A técnica de lente térmica também já foi aplicada para medir o efeito, de modo que o próprio feixe de excitação gera o gradiente de concentração na solução, que atua como um elemento óptico para o feixe [47]. A técnica de Z-scan também já foi aplicada em ferrofluidos para mensurar o efeito [12]. Nessa técnica a amostra é exposta por um feixe laser focalizado que ao variar a posição z da amostra, tem sua intensidade luminosa alterada. Vários métodos são reportados em diversos trabalhos de revisão na literatura [10, 46, 48].

O efeito Soret pode ser observado em sólidos, líquidos e gases [49]. Um coeficiente de Soret positivo indica uma tendência migração das partículas para a região mais fria da amostra, enquanto que um coeficiente de Soret negativo indica a movimentação para a região mais quente. O formalismo matemático para a obtenção de  $S_T$  através da lente térmica é apresentado no Capítulo 3.

## 2.3 Cristais líquidos

Cristais líquidos são definidos por uma fase intermediária da matéria com a combinação de fluidez e ordem de longo alcance. Os cristais líquidos são amplamente aplicados em telas de dispositivos eletrônicos e possuem características únicas com enorme potencial para a ciência fundamental, bem como no desenvolvimento de dispositivos inovadores. Várias linhas de pesquisa inovadoras estão sendo criadas com os desenvolvimentos recentes na área de cristais líquidos termotrópicos e também liotrópicos [50].

As primeiras descrições do comportamento líquido-cristalino, que também é referido como comportamento mesomorfo, foram feitas por Friedrich Reinitzer em 1888 quando o mesmo estudava o benzoato de colesterilo [51]. Reinitzer, estudando ésteres de colesteril, percebeu que um deles possuía dois pontos de fusão, um a temperatura de  $145,5^\circ\text{C}$ , onde o processo de fusão apresentava um líquido com uma certa opacidade, e outro aquecendo a substância a temperatura de  $178,5^\circ\text{C}$ , onde a opacidade desaparecia consideravelmente. Intrigado com sua descoberta, Reinitzer escreveu a Otto Lehmann, um professor que trabalhava com cristais, que resolveu estudar as amostras de Reinitzer com o auxílio de um microscópio com polarizador. Em suas observações, Lehmann notou um comportamento semelhante ao de cristais, o que levou à denominação da substância como cristal líquido [52].

Como mencionado anteriormente, cristais líquidos são definidos como uma fase intermediária entre o estado líquido e o sólido cristalino. Esses materiais são especiais por serem fluidos e, ainda assim, exibirem ordem de longo alcance. Os cristais líquidos possuem liberdade de movimento, porém suas partículas tendem a ter uma orientação preferencial. Propriedades características de sólidos cristalinos anisotrópicos, como a bir-

refringência, um fenômeno de dupla refração [53], são observados em cristais líquidos. A Fig. 2.1 mostra as diferentes fases líquido-cristalinas.

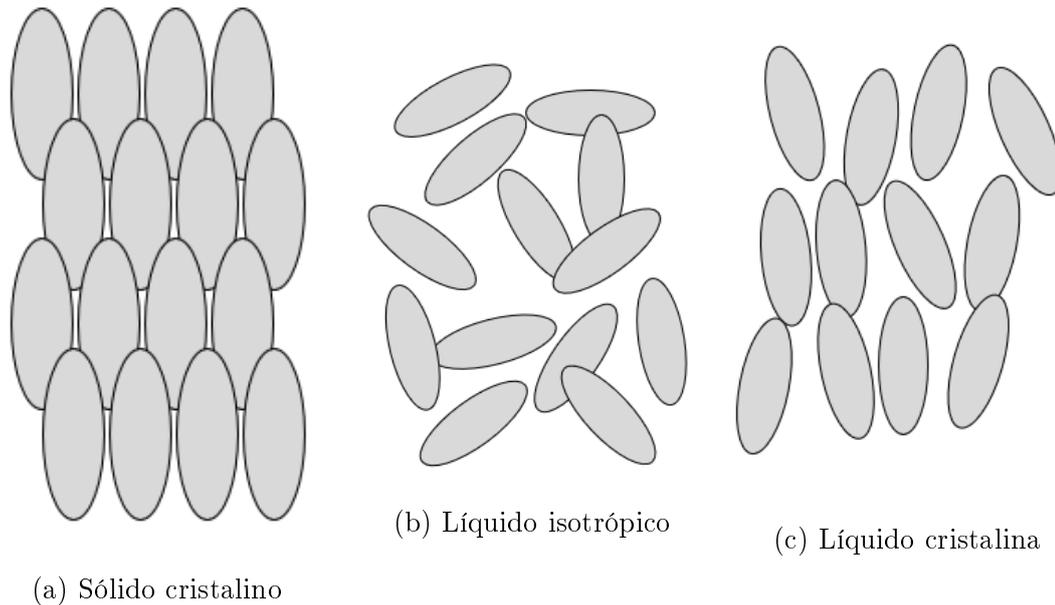


Figura 2.1: Representação da orientação das moléculas nas diferentes fases da matéria.

Geralmente, os cristais líquidos são separados em duas classificações, os termotrópicos e os liotrópicos.

### 2.3.1 Cristais líquidos termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos são compostos por moléculas que apresentam anisotropia em suas propriedades físico-químicas e são comumente representados na forma de bastões rígidos [5]. Os termotrópicos são caracterizados por apresentarem diferentes fases líquido-cristalinas ao sofrerem mudanças de temperatura. Esses cristais líquidos podem ser separados em classes e subclasses que são definidas e caracterizadas pelos mais variados parâmetros físicos, como seus parâmetros de ordem posicional e orientacional. Geralmente, os termotrópicos são separados em três fases: nemática, esmética e colestérica. Na fase nemática as moléculas estão em média orientadas por um vetor diretor ( $\vec{n}$ ). Na colestérica as moléculas também estão orientadas, porém aqui seu vetor diretor sofre mudanças rotacionais, de modo que sua estrutura forma uma espécie de hélice. Já na fase esmética as moléculas possuem um vetor diretor que sugere o alinhamento, além das posições das moléculas também estão relacionadas a um parâmetro de ordem (Fig. 2.2) [5].

Cristais líquidos termotrópicos têm sido bastante investigados principalmente por suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, que justificam sua aplicabilidade na construção de *displays* que são muito utilizados em aparelhos televisores, celulares e etc.

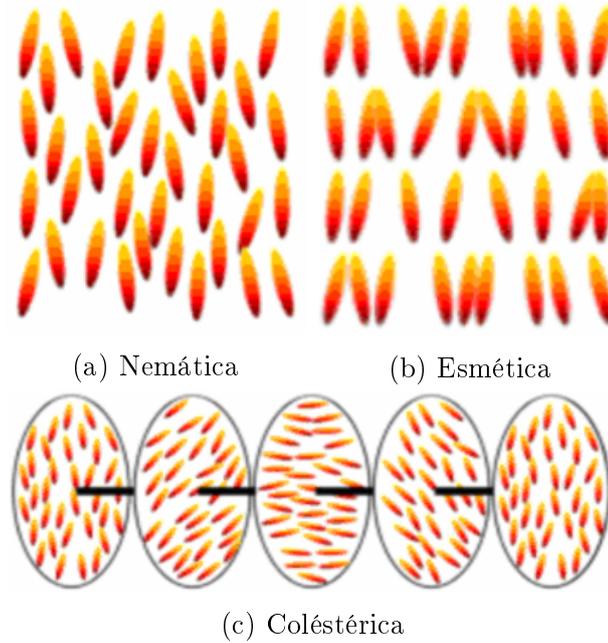


Figura 2.2: Mesofases dos cristais líquidos termotrópicos (Adaptado de Ref. [54])

### 2.3.2 Cristais Líquidos Liotrópicos

A classe dos cristais líquidos liotrópicos é caracterizada por possuírem diferentes mesofases dependendo da variação da concentração de um dado solvente [6]. O cristal líquido mais conhecido dessa classificação é composto por uma mistura de moléculas anfifílicas, corpúsculos que apresentam uma parte hidrofílica e polar e uma outra parte hidrofóbica e apolar, com a água.

Os liotrópicos geralmente são estudados devido a sua semelhança com sistemas biológicos que, em casos especiais, apresentam um comportamento mesomorfo liotrópico, como é o caso dos fosfolipídeos [55]. O estudo dos liotrópicos também gera um interesse da indústria da área de produção de cosméticos e detergentes, por exemplo, visto que parte desses produtos é composta por cristais líquidos dessa classificação [56]. Aplicações tecnológicas para esses cristais líquidos também foram propostas recentemente, como o uso no monitoramento no fluxo sanguíneo, na criação de sensor vibracional e no desenvolvimento de um estetoscópio liotrópico [6].

Os fatores determinantes que definem a presença de fases líquido cristalinas em cristais líquidos liotrópicos estão ligados à concentração das substâncias e a temperatura. Quando se utiliza uma quantidade certa de solvente e soluto a determinadas temperaturas, as moléculas anfifílicas se juntam em super-estruturas auto-montadas de diferentes formas e tamanhos. Um dos sistemas mais comuns e mais simples para essas super-estruturas é o sistema de agregados micelares [6].

Para que haja uma auto-montagem das moléculas e as mesmas se juntem nesses aglomerados, é necessário que a concentração de moléculas anfifílicas atinja um valor específico, tal valor é conhecido como a concentração micelar crítica (CMC). Para concentrações abaixo desse valor, as moléculas ficam isoladas e não existe a formação de micelas, enquanto que para valores maiores, as moléculas isoladas se mantêm em um valor quase constante e a formação de micelas surge e cresce conforme o aumento da concentração. Essas micelas podem possuir dois tipos de estruturas: a estrutura direta e a estrutura invertida. O que determina se a estrutura será direta ou indireta é o tipo de solvente.

No caso de um solvente não polar a estrutura invertida tende a ser gerada, visto que a parte apolar das moléculas fica para fora, enquanto que para o caso de um solvente polar, a estrutura direta tende a ser gerada, com a parte apolar se posicionando para dentro (Fig. 2.3).

As micelas podem possuir vários tamanhos e formas, que dependem da temperatura e da concentração da mistura que é composta o cristal líquido.

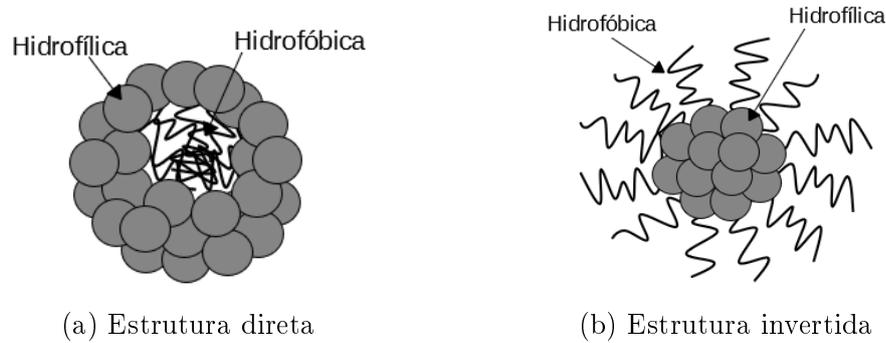


Figura 2.3: Estruturas micelares

### Fases líquido cristalinas liotrópicas

Em uma solução micelar com concentração maior que o CMC, as fases líquido cristalinas começam a serem observadas na amostra e são classificadas como fase isotrópica, fases nemáticas, fases colestéricas, fases lamelares, entre outras mesofases.

A fase isotrópica é caracterizada pela ausência de qualquer ordenamento das moléculas. Diferentemente dos termotrópicos, que só apresentam fase isotrópica a altas temperaturas, os liotrópicos podem apresentar fases isotrópicas a baixas temperaturas. Tal comportamento parece ser devido ao fato de os liotrópicos mudarem a forma de anisotropia de suas micelas com mudanças de temperatura [57]. Para valores de concentração próximos ao CMC as micelas, na maioria das vezes, tem forma esférica [6]. Porém, com o aumento da concentração, as micelas podem apresentar formas não esféricas com nenhum tipo de ordenamento. A fase isotrópica é caracterizada também por não apresentar birrefringência, de modo que ao ser posicionada entre polarizadores cruzados, uma amostra isotrópica aparece como um líquido isotrópico.

As fases nemáticas são definidas por apresentarem um certo ordenamento médio, onde as moléculas tendem a ser paralelas a um vetor diretor ( $\vec{n}$ ). Nessa fase, as moléculas podem adotar formas de disco, cilindro, ou até mesmo uma forma ortorrômbica ou elipsóidica achatada [6]. As fases nemáticas podem ser classificadas em três tipos: nemática calamítica, nemática discótica, e nemática biaxial. Na nemática calamítica o vetor diretor é alinhado paralelamente a um campo magnético externo aplicado na amostra, enquanto que na fase nemática discótica o vetor diretor é alinhado de maneira perpendicular a esse campo. Ambas as fases são orientadas em apenas um eixo óptico enquanto que a biaxial é orientada em dois eixos ópticos, como mostra a Fig. 2.4. Até o momento a fase nemática biaxial foi obtida apenas para misturas com mais de um anfifílico. Para misturas com apenas um anfifílico somente as fases nemáticas calamítica e discótica foram observadas. Esse comportamento parece ser devido a simetria biaxial que as micelas possuem quando compostas por dois ou mais anfílicos [6]. Como característico dos cristais líquidos, as fases nemáticas apresentam birrefringência, porém enquanto que as fases uniaxiais possuem dois índices de refração, a fase biaxial possui três [6].

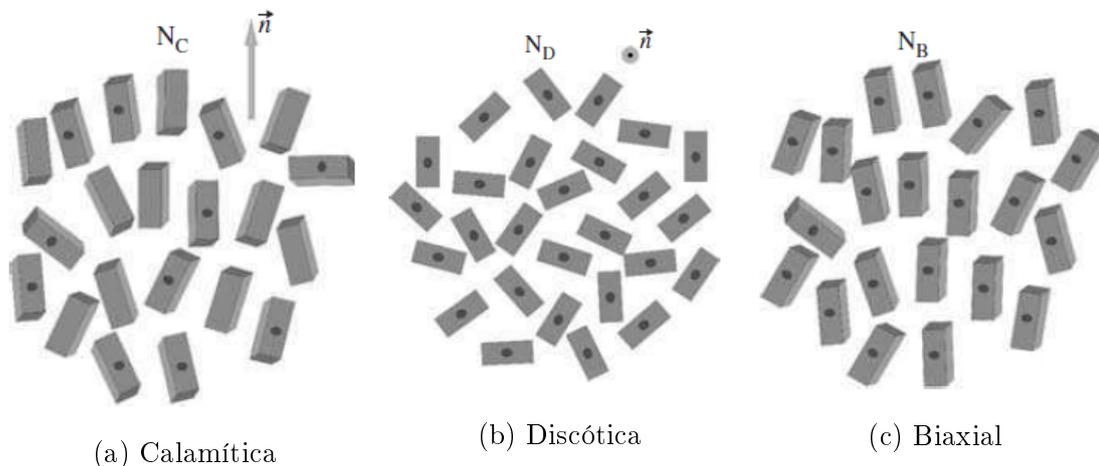


Figura 2.4: Representação das mesofases nemáticas considerando o formato de micelas ortorrômbicas [6].

As fases colestéricas são obtidas quando existem quirais na mistura ou quando a fase nemática é dopada com uma molécula quiral. Da mesma forma que as fases nemáticas, as fases quirais podem ser classificadas em calamítica, discótica e biaxial [6]. Nessa fase as micelas se organizam em uma estrutura em hélice, rotacionando ao redor de um eixo.

Para as fases lamelares as moléculas se agrupam em um super agregado que forma camadas. Diferentes fases lamelares existem (Fig. 2.5), elas são classificadas dependendo do formato das camadas e de como as cadeias parafínicas se comportam [6]. As fases lamelares são bastante interessantes devido a semelhança com membranas biológicas. Devido à dificuldade de conhecer a estrutura dessas membranas, uma fase lamelar produzida poderia servir de analogia para o estudo de sistemas biológicos [6, 58].

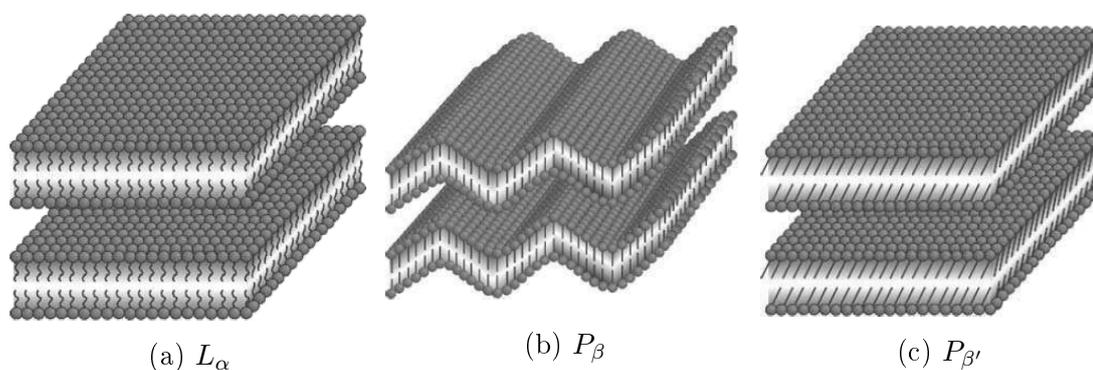


Figura 2.5: Algumas das diferentes fases lamelares. Elas são classificadas dependendo do formato das camadas e de como as cadeias parafínicas se comportam [6].

Além dessas fases, os liotrópicos também possuem outras mesofases, como a hexagonal, retangular, micelar cúbica, entre outras. Algumas dessas mesofases possuem estruturas muito mais complexas e apresentam uma maior dificuldade na identificação das mesmas.

### 2.3.3 Laurato de Potássio, 1-decanol e água

A amostra de interesse neste trabalho é composta de uma mistura de Laurato de Potássio (KL), 1-decanol (DeOH) e água ( $H_2O$ ) (Fig. 2.6). Essa mistura vem sendo

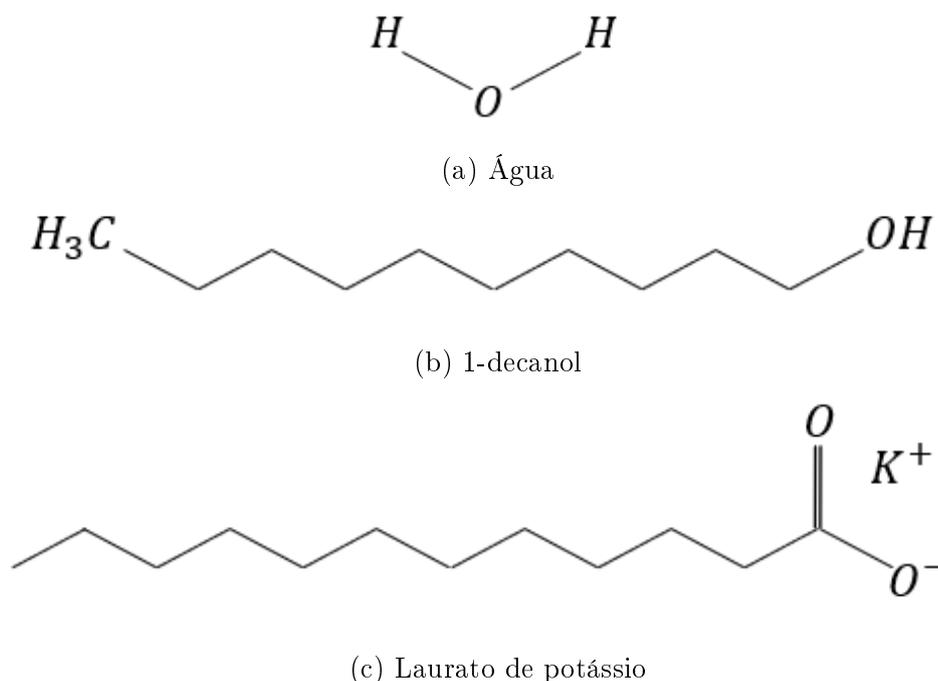


Figura 2.6: Estruturas moleculares dos compostos da mistura.

constantemente estudada devido às suas características que permitem a formação de todas as fases nemáticas, fase isotrópica a baixas temperaturas, e as fases lamelares. Além disso, a mistura também pode apresentar o efeito de birrefringência induzida com gradientes de velocidade [9].

Os detalhes específicos sobre a concentração, preparo e caracterização das amostras serão descritos no Capítulo 4.

### A forma das micelas

Inicialmente foi proposto que as micelas dessa mistura variassem de forma conforme a mesofase em que se encontravam. Deste modo, na fase isotrópica as micelas tomariam então formas próximas às de esferas [6]. Na fase nemática discótica (Nd) elas possuiriam formatos de pequenos discos ou esferóides oblatos, com dimensões de 64Å de diâmetro e 23Å de espessura. Já na fase nemática calamítica (Nc) elas tomariam forma de cilindros ou esferóides oblatos, com dimensões de 36Å de diâmetro e comprimento entre 60 a 66Å [59].

Porém, posteriormente, foi proposto que as micelas dessa mistura teriam um formato ortorrômico, semelhante a um tijolo, com dimensões de 85Å, 55Å e 26Å [60]. Esse formato seria o mesmo para todas suas fases nemáticas, de modo que o comportamento das micelas desse tipo seria representado na Fig. 2.3. Aparentemente, ainda não há consenso sobre o formato das micelas dessa mistura.

### O fenômeno de birrefringência induzida

Birrefringência é a característica de um determinado material possuir mais de um índice de refração para diferentes direções de propagação da luz, levando ao efeito de dupla refração. Essa característica é comum em cristais de estruturas não cúbicas e também está presente em cristais líquidos. A birrefringência está relacionada a anisotropia das

moléculas. A quantificação da birrefringência é dada pela medida da diferença entre os índices de refração.

A mistura de laurato de potássio, 1-decanol e água, quando na fase isotrópica, não possui birrefringência. Entretanto, quando um gradiente de velocidade é gerado durante essa fase, a mistura pode apresentar uma birrefringência induzida. Após um tempo de relaxação da ordem de  $10^{-2}$  segundos, a mistura retorna para a fase isotrópica. No trabalho publicado em 1997, Fernandes e Figueiredo Neto tratam a questão da birrefringência induzida como um problema de difusão [61].

# Capítulo 3

## Fundamentação Teórica

Neste trabalho, a espectroscopia de lente térmica foi utilizada no modo descasado. Nesta configuração, dois feixes lasers são empregados para a realização dos experimentos. Os feixes, com perfil radial de intensidade no modo gaussiano fundamental,  $TEM_{00}$ , passam pela amostra com diâmetros diferentes, conforme mostra a Fig. 3.1. Um feixe laser é usado para excitar a amostra e outro para provar o efeito de lente térmica gerado. O comprimento de onda do feixe de excitação é selecionado considerando as propriedades ópticas da solução.

A absorção do feixe de excitação pela amostra gera um aquecimento local com distribuição radial que segue o perfil de intensidade do feixe. A variação de temperatura induzida na amostra altera o índice de refração do material gerando, assim, um elemento óptico na região excitada do material. Esse elemento óptico termicamente gerado se comporta como uma lente convergente ( $dn/dT > 0$ ) ou divergente  $dn/dT < 0$ . O feixe de prova passa por essa região iluminada e tem sua frente de onda distorcida pelo efeito de lente térmica. O feixe de prova é propagado até o plano detector e a intensidade da região central do feixe é detectada por um fotodiodo.

A amostra é posicionada de tal modo que seu centro fica localizado na cintura do feixe de excitação, que tem raio  $\omega_e$ . O feixe de prova é colinear ao feixe de excitação e tem raio  $\omega_1 p$  na amostra. A origem das posições é tomada na cintura do feixe de prova, ( $\omega_0 p$ ), de modo que a distância entre a origem e o centro da amostra é  $Z_1$  e a distância entre o centro da amostra até o detector é  $Z_2$ , como pode ser visto na Fig. 3.1.

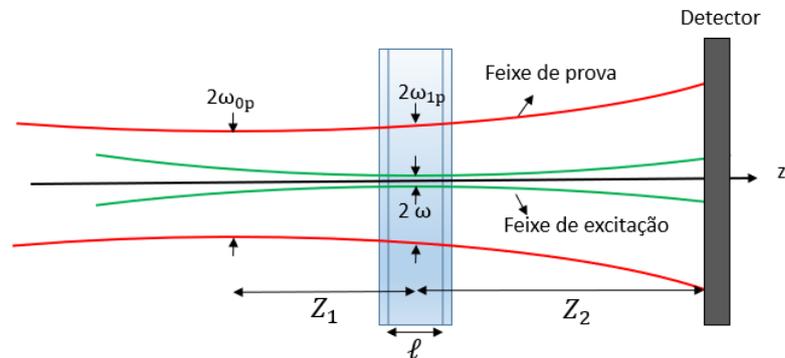


Figura 3.1: Representação dos feixes da montagem de Lente Térmica descasada na amostra.

A Fig.3.2 mostra um exemplo ilustrativo de transiente obtido pela técnica de lente térmica em água pura. O sinal observado corresponde a um efeito puramente térmico e

mostra a intensidade do centro do feixe de prova diminuindo com o tempo após a excitação laser. Um sinal decrescente corresponde a um  $dn/dT$  negativo.

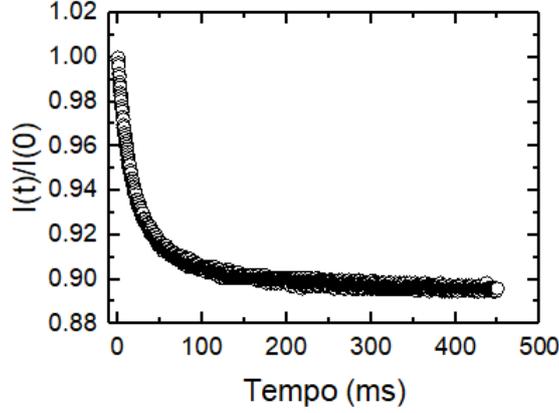


Figura 3.2: Transiente de lente térmica obtido para a água usando a técnica de lente térmica.

A descrição teórica do efeito de lente térmica, que se resume a descrever a intensidade do centro do feixe de prova no detector, segue alguns passos bem definidos. A variação de temperatura no material é calculada seguindo a solução da equação de difusão de calor com condições de contorno apropriadas. A variação de temperatura altera o índice de refração e, conseqüentemente, gera uma mudança de fase na frente de onda do feixe de prova. A teoria de difração de Fresnel é utilizada para descrever a propagação do feixe de prova levando em conta a mudança de fase. A intensidade do feixe de prova é calculada utilizando a descrição do campo elétrico do feixe de prova no plano detector. Esses passos são descritos em detalhes nas próximas seções.

### 3.1 Perfil de temperatura

Para determinar a variação de temperatura induzida na amostra pelo feixe de excitação, é necessário resolver a equação de difusão de calor (Apêndice A),

$$\frac{\partial}{\partial t}T(r, z, t) - D_{th}\nabla^2T(r, z, t) = Q(r, z). \quad (3.1)$$

Devido a simetria cilíndrica do problema,  $\nabla^2$  é o Laplaciano em coordenadas cilíndricas,  $T(r, z, t)$  descreve a variação de temperatura na amostra, e  $D_{th} = k/\rho c$  é a difusividade térmica da amostra, em que  $k$  é a condutividade térmica,  $\rho$  a densidade e  $c$  o calor específico da amostra. O termo de fonte,  $Q(r, z)$ , para um feixe de perfil gaussiano é dado por

$$Q(r, z) = Q_0 e^{-\frac{2r^2}{\omega^2}} e^{-A_e z}, \quad (3.2)$$

em que  $Q_0 = 2A_e P_e \phi / (\rho c \pi \omega^2)$ ,  $\omega$  é o raio do feixe de excitação na amostra,  $P_e$  é a potência do laser de excitação, e  $\phi$  é a fração da energia absorvida que é convertida em calor. O termo  $e^{-A_e z}$  descreve a absorção de luz ao longo da espessura da amostra e segue a lei de Beer-Lambert, com  $A_e$  sendo o coeficiente de absorção da amostra no comprimento de onda do feixe de excitação.

Utilizando a equação 3.2 em 3.1, obtém-se

$$\frac{\partial}{\partial t}T(r, z, t) - D_{th}\nabla^2T(r, z, t) = Q_0e^{\frac{-2r^2}{\omega^2}}e^{-A_ez} \quad (3.3)$$

Para amostras com baixo coeficiente de absorção,  $A_ez \rightarrow 0$ , a equação 3.3 é reduzida a

$$\frac{\partial}{\partial t}T(r, z, t) - D_{th}\nabla^2T(r, z, t) = Q_0e^{\frac{-2r^2}{\omega^2}} \quad (3.4)$$

Considerando que não há variação de temperatura antes da incidência do laser de excitação na amostra, e que a região iluminada pelo feixe é muito menor que a dimensão radial da amostra, as condições iniciais e de contorno podem ser escritas como

$$\begin{aligned} T(r, z, 0) &= 0 \\ T(r \rightarrow \infty, z, t) &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial z}T(r, z, t)|_{z=0} &= 0 \end{aligned} \quad (3.5)$$

Utilizando a transformada de Laplace<sup>1</sup> na parte temporal da equação 3.4,

$$sT(r, z, s) - D_{th}\nabla^2T(r, z, s) = \frac{Q_0e^{\frac{-2r^2}{\omega^2}}}{s}. \quad (3.6)$$

Considerando o laplaciano em coordenadas cilíndricas,  $\nabla^2 = \nabla_r^2 + \partial^2/\partial z^2$  [62], obtemos

$$sT(r, z, s) - D_{th}\nabla_r^2T(r, z, s) - D_{th}\frac{\partial^2}{\partial z^2}T(r, z, s) = \frac{Q_0e^{\frac{-2r^2}{\omega^2}}}{s}. \quad (3.7)$$

Aplicando a transformada de Hankel<sup>2</sup> na coordenada r, obtém-se

$$sT(\alpha, z, s) + \alpha^2D_{th}T(\alpha, z, s) - D_{th}\frac{\partial^2}{\partial z^2}T(\alpha, z, s) = \frac{Q_0\omega^2e^{\frac{-\alpha^2\omega^2}{8}}}{4s}. \quad (3.8)$$

A transformada de Fourier cosseno<sup>3</sup> é aplicada na coordenada z, resultando em

$$sT(\alpha, \lambda, s) + \alpha^2D_{th}T(\alpha, \lambda, s) + D_{th}\lambda^2T(\alpha, \lambda, s) = \frac{Q_0\omega^2e^{\frac{-\alpha^2\omega^2}{8}}}{4s}\sqrt{2\pi}\delta(\lambda). \quad (3.9)$$

Assim, a variação da temperatura no espaço das transformadas é dada por

$$T(\alpha, \lambda, s) = \frac{Q_0\omega^2}{4s[s + D_{th}(\alpha^2 + \lambda^2)]} \exp\left(\frac{-\alpha^2\omega^2}{8}\right)\sqrt{2\pi}\delta(\lambda). \quad (3.10)$$

<sup>1</sup>A transformada de Laplace é definida por  $\mathcal{L}\{f(t)\} = g(s) = \int_0^\infty f(t)e^{-st}dt$  para  $t \geq 0$  e sua inversa é dada por  $\mathcal{L}^{-1}\{F(s)\} = f(t) = \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} F(s)e^{-st}ds$  com  $c$  real e positiva [62].

<sup>2</sup>Definida por  $\mathcal{H}\{f(r)\} = g(\alpha) = \int_0^\infty f(r)rJ_n(\alpha r)dr$  e sua inversa  $\mathcal{H}^{-1}\{g(\alpha)\} = f(r) = \int_0^\infty g(\alpha)\alpha J_n(\alpha r)d\alpha$  [62].

<sup>3</sup>Definida por  $\mathcal{F}_c\{f(z)\} = g_c(\lambda) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\int_0^\infty f_c(z)\cos(\lambda z)dz$  e sua inversa  $\mathcal{F}_c^{-1}\{g(\lambda)\} = f_c(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\int_0^\infty g_c(\lambda)\cos(\lambda z)d\lambda$  [62]

A solução no espaço r-z-t é obtida aplicando as transformadas inversas na equação 3.10. Aplicando a transformada inversa de Fourier cosseno, obtemos

$$T(\alpha, s) = \frac{Q_0\omega^2}{4s[s + D_{th}\alpha^2]} \exp\left(\frac{-\alpha^2\omega^2}{8}\right), \quad (3.11)$$

que independe da coordenada z (aproximação de baixo coeficiente de absorção). Aplicando a inversa de Laplace, temos

$$T(\alpha, t) = \frac{Q_0\omega^2}{4} \int_0^t \exp(-tD_{th}\alpha^2) \exp\left(\frac{-\alpha^2\omega^2}{8}\right) dt. \quad (3.12)$$

Aplicando a inversa de Hankel, temos

$$T(r, t) = \int_0^t \frac{Q_0\omega^2}{8D_{th}t + \omega^2} \exp\left(\frac{-2r^2}{8D_{th}t + \omega^2}\right) dt. \quad (3.13)$$

O tempo característico para a formação da lente térmica é definido por  $t_c = \omega^2/4D_{th}$ , o que permite escrever o perfil de temperatura para amostras com baixo coeficiente de absorção como

$$T(r, t) = Q_0 \int_0^t \frac{1}{(1 + 2t/t_c)} \exp\left[\frac{-2r^2}{\omega^2(1 + 2t/t_c)}\right] dt. \quad (3.14)$$

## 3.2 Mudança de fase do feixe de prova e intensidade do sinal

A alteração do índice de refração da amostra com a variação da temperatura é dada por

$$n(r, t) = n_0 + \frac{dn}{dT} T(r, t) \quad (3.15)$$

Com  $n_0$  sendo o índice de refração na temperatura inicial. A variação do índice de refração induz uma mudança de fase no feixe de prova que é dada por

$$\Phi(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \ell [n(r, t) - n(0, t)] = \frac{2\pi}{\lambda_p} \ell \frac{dn}{dT} [T(r, t) - T(0, t)] \quad (3.16)$$

Aqui,  $\ell$  é a espessura da amostra e  $\lambda_p$  o comprimento de onda do laser de prova. Usando a equação 3.14, pode-se reescrever a mudança de fase como

$$\Phi(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \ell \frac{dn}{dT} \frac{2A_e P_e \phi}{\rho c \pi \omega^2} \int_0^t \frac{1}{(1 + 2t/t_c)} \left\{ \exp\left[\frac{-2r^2}{\omega^2(1 + 2t/t_c)}\right] - 1 \right\} dt, \quad (3.17)$$

ou ainda,

$$\Phi(r, t) = \frac{\theta_{th}}{tc} \int_0^t \frac{1}{(1 + 2t/t_c)} \left\{ 1 - \exp\left[\frac{-2r^2}{\omega^2(1 + 2t/t_c)}\right] \right\} dt, \quad (3.18)$$

com

$$\theta_{th} = -\frac{dn}{dT} \ell \frac{A_e P_e \phi}{\lambda_p k}. \quad (3.19)$$

$\theta_{th}$  define a amplitude do sinal de lente térmica.

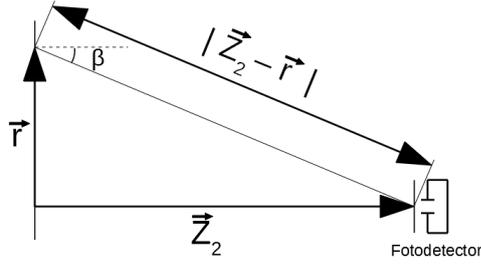


Figura 3.3: Propagação do feixe de prova

A natureza aberrante do efeito de lente térmica utiliza o princípio de Huygens para descrever a distorção da frente de onda do feixe de prova ao passar pela amostra e sua propagação até o plano detector. O princípio de Huygens considera que a amplitude de uma onda com fase complexa em um determinado ponto de um plano de saída é dada pela superposição de ondas de Huygens - ondas uniformes esféricas também chamadas de *wavelets*, que emanam de todos os pontos de um plano de entrada [63]. Na descrição do método de lente térmica, o plano de entrada é a amostra e o detector é o plano de saída, conforme representa a Fig. 3.3). A amplitude do campo elétrico complexo da onda no detector é dada por [64]

$$U_s(t) = \frac{i}{\lambda} \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \frac{U_e(r, t)}{|\vec{Z}_2 - \vec{r}|} \left( \frac{1 + \cos 2\beta}{2} \right) \exp \left[ -i \frac{2\pi}{\lambda} |\vec{Z}_2 - \vec{r}| \right] r dr d\theta. \quad (3.20)$$

$U_s$  e  $U_e$  representam a amplitude e fase das ondas no plano de saída entrada, respectivamente. O termo  $1/(\vec{Z}_2 - \vec{r})$  é a atenuação da onda ao percorrer  $\vec{Z}_2 - \vec{r}$ , e  $(1 + \cos 2\beta)/2$  é o fator de inclinação. O termo exponencial corresponde à fase complexa da onda.

Considerando que a distância entre o plano de entrada e o de saída é muito maior que as dimensões transversais do feixe, pode-se empregar as seguintes aproximações:

$$\begin{aligned} \frac{1 + \cos 2\beta}{2} &\approx 1, \\ \vec{Z}_2 - \vec{r} &\approx Z_2, \\ |\vec{Z}_2 - \vec{r}| &= \sqrt{(Z_2^2 + r^2)} \approx \left( Z_2 + \frac{r^2}{2Z_2} \right) \end{aligned} \quad (3.21)$$

Reescrevendo a Eq. 3.20, obtém-se

$$U_s(t) = \frac{i}{Z_2 \lambda} e^{-i \frac{2\pi}{\lambda} Z_2} \int_0^{2\pi} \int_0^\infty U_e(r, t) \exp \left[ -i \frac{\pi r^2}{\lambda Z_2} \right] r dr d\theta \quad (3.22)$$

Desse modo, a amplitude complexa do campo elétrico de um feixe contínuo com perfil gaussiano no modo  $TEM_{00}$  pode ser dada por [44]

$$U_p(r, Z_1) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp \left[ -i \frac{\pi}{\lambda_p} \left( 2Z_1 + \frac{r^2}{R_p} \right) - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2} \right], \quad (3.23)$$

em que  $P_p$  é a potência do laser de prova,  $\omega_{1p}$  é o raio do feixe de prova e  $R_p$  é o raio de curvatura do laser de prova, ambos na posição  $Z_1$ . A mudança de fase causada pela lente térmica induz uma variação do campo elétrico dada por

$$U_p(r, Z_1) = \sqrt{\frac{2P_p}{\pi}} \frac{1}{\omega_{1p}} \exp \left\{ -i \frac{\pi}{\lambda_p} \left[ 2Z_1 + \frac{r^2}{R_p} + \phi(r, t) \right] - \frac{r^2}{\omega_{1p}^2} \right\} \quad (3.24)$$

Aplicando a teoria de difração de Fresnel e considerando que apenas o centro do feixe é detectado, pode-se escrever a amplitude complexa do centro do feixe de prova como

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^\infty \exp \left\{ -g - i \left[ \frac{\pi}{\lambda_p} \left( \frac{\omega_{1p}^2}{R_p} + \frac{\omega_{1p}^2}{Z_2} \right) g + \Phi \right] \right\} dg, \quad (3.25)$$

com

$$C = \frac{i\omega_{1p}}{\lambda_p Z_2} \sqrt{2\pi P_p} \exp \left[ -i \frac{2\pi}{\lambda_p} (Z_1 + Z_2) \right] \quad (3.26)$$

e  $g = \left(\frac{r}{\omega_{1p}}\right)^2$ .

Aqui, convém definir o parâmetro  $m = (\omega_{1p}/\omega)^2$ , cujo o valor demonstra o grau de descasamento da lente térmica, e rescrever a Eq.3.18 como

$$\Phi(g, t) = \frac{\theta_{th}}{tc} \int_0^t \frac{1}{(1 + 2t/t_c)} \left\{ 1 - \exp \left[ \frac{-2mg}{(1 + 2t/t_c)} \right] \right\} dt \quad (3.27)$$

Reescrevendo a Eq. 3.25 com 3.27, obtém-se

$$U_p(Z_1 + Z_2, t) = C \int_0^\infty \exp \{ -g - i[Vg + \Phi(g, t)] \} dg \quad (3.28)$$

Com os seguintes parâmetros para o feixe de prova

$$\begin{aligned} V &= \frac{Z_1}{Z_c} + \frac{Z_c}{Z_2} \left[ 1 + \left( \frac{Z_1}{Z_c} \right)^2 \right] \\ \omega_{1p}^2 &= \omega_{0p}^2 \left[ 1 + \frac{Z_1}{Z_c} \right] \\ R_p &= \frac{Z_1^2 + Z_c^2}{Z_1} \end{aligned} \quad (3.29)$$

$Z_c = \pi\omega_{0p}^2/\lambda_p$  é a distância confocal do laser de prova.

A intensidade da parte central do feixe do laser de prova no detector (sinal de lente térmica) é dada por

$$I(t) = |U_p(Z_1 + Z_2, t)|^2. \quad (3.30)$$

### 3.3 Fotorreação e difusão de massa

Reação fotoquímica é o efeito que se dá quando uma amostra sofre uma reação química ao absorver radiação eletromagnética, isso é, reações nas quais os reagentes e produtos alteram sua identidade química ao serem incididos por luz. Essa mudança química pode ser resultado de um processo de fotodissociação das partículas absorvedoras em fragmentos, uma reação direta da espécie excitada ou ainda uma isomerização espontânea da espécie excitada [65].

O modelo teórico de lente térmica que inclui esses fenômenos de reação fotoquímica e de efeito Soret (efeito de difusão de massa) foi proposto por Malacarne e colaboradores em 2011 [14]. A descrição teórica segue os mesmos passos descritos na seção 3.1.

O efeito fotoquímico pode ser descrito assumindo que o coeficiente de absorção da amostra varie com o tempo [66] de modo que

$$A_e(t) = C(t)\varepsilon \quad (3.31)$$

em que  $\varepsilon$  é a absorvidade molar e  $C(t) = (C_0 - C_{eq})e^{-K_T t} + C_{eq}$ , sendo  $C_0$  a concentração inicial,  $C_{eq}$  a concentração de equilíbrio na área excitada e  $K_T$  a taxa de reação total, obtida por  $K_T = k_r + k_d$  com  $k_r$  e  $k_d$  sendo as taxas de reação e de difusão da espécie, respectivamente.

Semelhante ao problema da seção anterior, deve-se aqui resolver a equação de difusão de calor para uma amostra isotrópica e fracamente absorvedora [14],

$$\frac{\partial}{\partial t} T(r, z, t) - D_{th} \nabla^2 T(r, z, t) = Q(r, t) \quad (3.32)$$

com  $Q(r, t) = A_e(t) Q_0 e^{-2r^2/\omega^2}$ , assumindo que a amostra possua uma reação fotoquímica [67]. Utilizando a equação 3.31 pode-se reescrever a equação 3.32:

$$\frac{\partial}{\partial t} T(r, z, t) - D_{th} \nabla^2 T(r, z, t) = Q_0 e^{-2r^2/\omega^2} C(t) \varepsilon [1 - H(t - \xi)] \quad (3.33)$$

Aqui  $Q_0 = 2P_e \phi / (\rho c \pi \omega^2)$ ,  $H$  é a função Heaviside<sup>4</sup> e  $\xi$  é o instante em que o laser de excitação é desligado, de modo que  $0 < t \leq \xi$  representa o período em que o laser de excitação está iluminando a mostra e para  $t > \xi$  não há excitação.

Utilizando o método das transformadas integrais, assim como descrito na seção anterior, pode-se obter o perfil de temperatura para amostras com efeitos de fotorreação química [14],

$$T(r, t) = Q_0 \varepsilon \left[ C_{eq} \int_{t_0}^t \frac{e^{-\frac{2r^2/\omega^2}{1+2t/t_c}}}{1+2t/t_c} dt + \frac{C_0 - C_{eq}}{e^{K_T t}} \int_{t_0}^t \frac{e^{K_T t} e^{-\frac{2r^2/\omega^2}{1+2t/t_c}}}{1+2t/t_c} dt \right], \quad (3.34)$$

com  $t_0 = 0$  para  $t \leq \xi$  e  $t_0 = t - \xi$  para  $t > \xi$ .

### 3.3.1 Fluxo de massa: o efeito Soret

Com a mudança de temperatura durante o período de excitação a amostra também pode apresentar um efeito de fluxo de massa, que para líquidos é conhecido como efeito Soret. O fluxo de massa  $J_m$  para uma mistura binária com uma dada difusão térmica é expresso por [13]

$$J_m = -D_m \nabla c(r, t) - \bar{c}(1 - \bar{c}) D_T \nabla T, \quad (3.35)$$

em que  $\bar{c}$  é a concentração média do soluto,  $D_m$  é o coeficiente de difusão de massa e  $D_T$  é o coeficiente de termodifusão. Aqui também convém definir o coeficiente de Soret  $S_T$ , dado por

$$S_T = \frac{D_T}{D_m} = \frac{1}{\bar{c}(1 - \bar{c})} \frac{dc}{dT}. \quad (3.36)$$

Utilizando a equação de continuidade<sup>5</sup> juntamente com as Eqs. 3.35 e 3.36, obtém-se a equação que descreve o fluxo de massa [13, 14]

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} - D_m \nabla^2 c(r, t) = S_T \bar{c}(1 - \bar{c}) D_m \nabla^2 T(r, t) \quad (3.37)$$

---

<sup>4</sup>definida por  $H(t - \xi) = \begin{cases} 0, & \text{se } t < \xi \\ 1, & \text{se } t > \xi \end{cases}$  [62].

<sup>5</sup> $\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot J_m = 0$

Considerando que o tempo característico de difusão de massa, definido por  $t_m = \omega^2/4D_m$ , é muito maior que o tempo característico para a formação da lente térmica,  $t_m \gg t_c$ , o estado estacionário da Eq. 3.32 é considerado. Desse modo o primeiro termo da Eq. 3.32 é nulo e  $\nabla^2 T(r, z, t) = -Q(r, t)/D_{th}$ . Dessa forma,

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} - D_m \nabla^2 c(r, t) = -\frac{S_T \bar{c}(1 - \bar{c}) D_m}{D_{th}} Q(r, t) \quad (3.38)$$

é similar a Eq. 3.32. Desconsiderando efeitos de viscosidade na superfície e considerando que a região excitada é muito menor que as dimensões da amostra e que a espessura da amostra é suficiente para que se possa desconsiderar um fluxo térmico neste eixo, pode-se utilizar a solução da equação 3.34, de modo que:

$$c(r, t) = -\frac{S_T \bar{c}(1 - \bar{c}) D_m}{D_{th}} Q_0 \varepsilon \left[ C_{eq} \int_{t_0}^t \frac{e^{-\frac{-2r^2/\omega^2}{1+2t/t_m}}}{1 + 2t/t_m} dt + \frac{C_0 - C_{eq}}{e^{K_T t}} \int_{t_0}^t \frac{e^{K_T t} e^{-\frac{-2r^2/\omega^2}{1+2t/t_m}}}{1 + 2t/t_m} dt \right]. \quad (3.39)$$

### 3.3.2 Mudança de fase e variação da intensidade

Da mesma forma que a Lente Térmica convencional, a variação do índice de refração da amostra induz uma mudança de fase no feixe do laser de prova, que para o modelo com fotorreação química e difusão de massa é causado pelo gradiente de temperatura e pelo gradiente de concentração. Quando os fenômenos de fotorreação química e de difusão de massa acontecem ao mesmo tempo, a mudança de fase total é a superposição das mudanças de fase,  $\Phi_{FRQ}$  e  $\Phi_{Soret}$ , dadas por

$$\Phi_{FRQ}(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \ell \frac{dn}{dT} [T(r, t) - T(0, t)], \quad (3.40)$$

e

$$\Phi_{Soret}(r, t) = \frac{2\pi}{\lambda_p} \ell \frac{dn}{dc} [c(r, t) - c(0, t)], \quad (3.41)$$

sendo  $dn/dc$  a variação do índice de refração com a concentração. Utilizando as Eqs. 3.34 e 3.39, obtemos

$$\begin{aligned} \Phi_{FRQ}(r, t) = -\frac{2\pi}{\lambda_p} \ell \frac{dn}{dT} Q_0 \varepsilon \left[ C_{eq} \int_{t_0}^t \frac{e^{-\frac{-2r^2/\omega^2}{1+2t/t_c}} - 1}{1 + 2t/t_c} dt + \frac{C_0 - C_{eq}}{e^{K_T t}} \right. \\ \left. \times \int_{t_0}^t \frac{e^{K_T t} \left( e^{-\frac{-2r^2/\omega^2}{1+2t/t_c}} - 1 \right)}{1 + 2t/t_c} dt \right], \end{aligned} \quad (3.42)$$

e

$$\begin{aligned} \Phi_{Soret}(r, t) = -\frac{2\pi}{\lambda_p} \ell \frac{dn}{dc} \frac{S_T \bar{c}(1 - \bar{c}) D_m}{D_{th}} Q_0 \varepsilon \left[ C_{eq} \int_{t_0}^t \frac{e^{-\frac{-2r^2/\omega^2}{1+2t/t_m}} - 1}{1 + 2t/t_m} dt \right. \\ \left. + \frac{C_0 - C_{eq}}{e^{K_T t}} \int_{t_0}^t \frac{e^{K_T t} \left( e^{-\frac{-2r^2/\omega^2}{1+2t/t_m}} - 1 \right)}{1 + 2t/t_m} dt \right]. \end{aligned} \quad (3.43)$$

Usando  $g = (r/\omega_{1p})^2$ ,  $m = (\omega_{1p}/\omega)^2$  e  $c_r = C_{eq}/C_0$ , pode-se definir  $\theta_{th}$  e  $\theta_m$  para rescrever as Eqs. 3.42 e 3.43 em termos de

$$\theta_{th} = -\frac{P_e C_0 \varepsilon \ell}{k \lambda_p} \frac{dn}{dT}, \quad (3.44)$$

e

$$\theta_m = S_T \bar{c} (1 - \bar{c}) \frac{P_e C_0 \varepsilon \ell}{k \lambda_p} \frac{dn}{dc}, \quad (3.45)$$

de modo que  $\theta_{th}$  está relacionado com a parte térmica do efeito com fotorreação química e  $\theta_m$  está relacionado ao efeito de difusão de massa. Assim,

$$\Phi_{FRQ}(g, t) = \frac{\theta_{th}}{t_c} \left[ c_r \int_{t_0}^t \frac{1 - e^{-\frac{2mg}{1+2t/t_c}}}{1 + 2t/t_c} dt + \frac{1 - c_r}{e^{K_T t}} \int_{t_0}^t \frac{e^{K_T t} \left(1 - e^{-\frac{2mg}{1+2t/t_c}}\right)}{1 + 2t/t_c} dt \right], \quad (3.46)$$

e

$$\Phi_{Soret}(g, t) = \frac{\theta_m}{t_m} \left[ c_r \int_{t_0}^t \frac{1 - e^{-\frac{2mg}{1+2t/t_m}}}{1 + 2t/t_m} dt + \frac{1 - c_r}{e^{K_T t}} \int_{t_0}^t \frac{e^{K_T t} \left(1 - e^{-\frac{2mg}{1+2t/t_m}}\right)}{1 + 2t/t_m} dt \right]. \quad (3.47)$$

A mudança de fase total, quando a amostra possui o efeito de reação fotoquímica e efeito Soret, é dada por

$$\Phi(g, t) = \Phi_{FRQ}(g, t) + \Phi_{Soret}(g, t). \quad (3.48)$$

Finalmente, para encontrar a expressão para a intensidade do feixe de prova no detector, utiliza-se as Eqs. 3.28 e 3.30, da mesma maneira como obtido na seção anterior.

Por fim, vale informar que o modelo acima descrito também é válido para casos em que só ocorra a reação fotoquímica ou apenas o efeito Soret. Especificamente nesses casos, quando o efeito for puramente de fotorreação química pode-se usar  $\theta_m = 0$  e quando o efeito for puramente Soret,  $K_T = 0$  e  $c_r = 1$ .

Supondo então que a amostra possua apenas o efeito Soret, utilizam-se esses valores de  $K_T = 0$  e  $c_r = 1$  nas Eqs. 3.46 e 3.47, a mudança de fase total é dada por

$$\Phi(g, t) = \frac{\theta_{th}}{t_c} \int_{t_0}^t \frac{1 - e^{-\frac{2mg}{1+2t/t_c}}}{1 + 2t/t_c} dt + \frac{\theta_m}{t_m} \int_{t_0}^t \frac{1 - e^{-\frac{2mg}{1+2t/t_m}}}{1 + 2t/t_m} dt. \quad (3.49)$$

No caso de apenas fotorreação,  $\Phi_{Soret}(g, t)$  será igual a zero e a mudança de fase total será dada por  $\Phi_{FRQ}(g, t)$ .

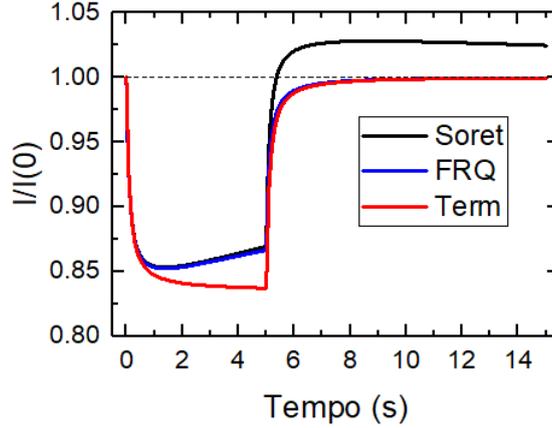


Figura 3.4: Simulações do sinal de lente térmica para os casos considerando apenas o efeito Soret (linha contínua preta), apenas fotorreação química (linha contínua azul) e efeito apenas térmico (linha contínua vermelha). Os cálculos são realizados para excitação durante o intervalo  $0 < t < 5$  segundos. A linha tracejada é apenas um guia para os olhos.

É preciso analisar com cautela a forma dos transientes gerados pelos efeitos Soret ou reação fotoquímica. Na Fig. 3.4 são apresentadas três simulações de transientes realizadas através do software *Wolfram Mathematica*, uma considerando apenas o efeito Soret, outra considerando apenas o efeito de fotorreação química e uma considerando apenas o efeito térmico. Nas simulações para o efeito Soret utilizou-se um  $\theta_m < 0$ ,  $K_T = 0$  e  $c_r = 1$ , e para o efeito de reação fotoquímica utilizou-se  $K_T = 0, 1$ ,  $c_r = 0, 5$  e  $\theta_m = 0$ . Observando apenas a parte do transiente *on* ( $0 < t < 5$  segundos), ou seja, laser-on, pode-se chegar a conclusão errada de qual efeito está sendo gerado, tendo em vista a similaridade entre a contribuição dos dois efeitos no transiente. Uma forma mais apropriada de distinguir os efeitos é analisar o transiente com laser-on e laser-off. Note que a relaxação térmica, quando o laser é desligado ( $t > 5$  segundos), é bastante diferente para o caso de efeito Soret enquanto que os outros efeitos relaxam de maneira similar, analisar todo o transiente pode ajudar na identificação experimental de qual efeito dominante.

# Capítulo 4

## Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentados detalhes da parte experimental do trabalho, iniciando-se pelos detalhes da amostra, sua concentração, seu preparo e a caracterização prévia. Posteriormente serão apresentados detalhes da montagem da técnica de lente térmica, apresentando os parâmetros e procedimentos utilizados.

### 4.1 Amostra

A amostra utilizada, referida como LPDA, é constituída por laurato de potássio (KL), 1-decanol (DeOH) e água destilada e deionizada ( $H_2O$ ), sendo que o laurato de potássio foi produzido pelo grupo de Fluidos Complexos da Universidade Estadual de Maringá. As porcentagens de massa foram distribuídas em 26,89% de KL, 6,39% de DeOH% e 66,72% de  $H_2O$ . Com essa concentração a amostra apresenta birrefringência induzida com grande sensibilidade na fase isotrópica [68], fenômeno que pode ser facilmente observado ao se posicionar a amostra entre polarizadores cruzados.

Para o preparo da amostra foi utilizada a balança de precisão (AT201, Mettler Toledo) para as medidas de massa. O laurato de potássio, 1-decanol e a água foram colocados em um tubo de ensaio e vedados com Parafilm M, de modo a evitar a evaporação. Após isso a amostra passou por um processo de agitação e centrifugação. Para agitação da amostra foi utilizado o agitador de tubos (Vortex QL-901, Biomixer). Em seguida a amostra passou por um banho ultrassônico na lavadora ultrassônica (L200, Schuster). O objetivo deste banho foi de agilizar o processo dissolução. Após a agitação e o banho, a amostra foi centrifugada com velocidade de 2300 RPM, por um período de tempo entre 30 a 60 minutos. Todo esse processo de agitação e centrifugação foi repetido várias vezes ao longo de cinco dias, até a amostra apresentar aspecto homogêneo. Ao término do quinto dia, a amostra foi deixada em repouso por 24 horas e em seguida as caracterizações começaram.

O diagrama de fases utilizado foi elaborado por Fernandes [68] e pode ser visualizado na Fig. 4.1. Também foi realizada uma varredura de temperatura na amostra com o auxílio de um microscópio óptico polarizado, tendo como finalidade identificar possíveis deslocamentos no diagrama de fase. Porém, durante este processo apenas a fase isotrópica foi identificada no intervalo de temperatura utilizado neste trabalho (20°C a 35°C).

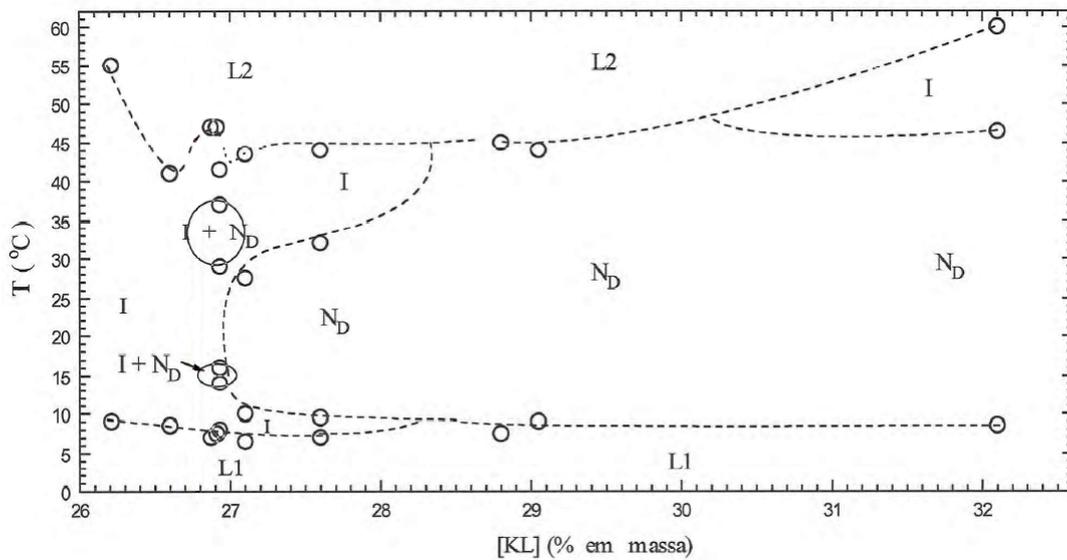


Figura 4.1: Diagrama de fases da amostra.  $I$  = fase isotrópica,  $N_D$  = nemática discótica,  $L_1$  e  $L_2$  = fases lamelares. (Adaptado da Ref. [68]).

## 4.2 Caracterização complementar

Como descrito no Capítulo 3, a espectroscopia de Lente Térmica depende de vários parâmetros físicos do material investigado. Deste modo, para que os ajustes numéricos utilizando o modelo teórico da lente térmica possuam o menor número de parâmetros desconhecidos, várias técnicas complementares foram utilizadas para a caracterização da solução.

### 4.2.1 Transmitância

Utilizou-se o espectrômetro (T90+ UV/VIS, PG Instruments Ltd) para verificar a transmitância da amostra em diferentes comprimentos de onda. Como pode ser visto na Fig. 4.2 a amostra tem alta transmitância na região do visível até 900nm, justificando, assim, o uso dos modelos teóricos para baixo coeficiente de absorção óptica.

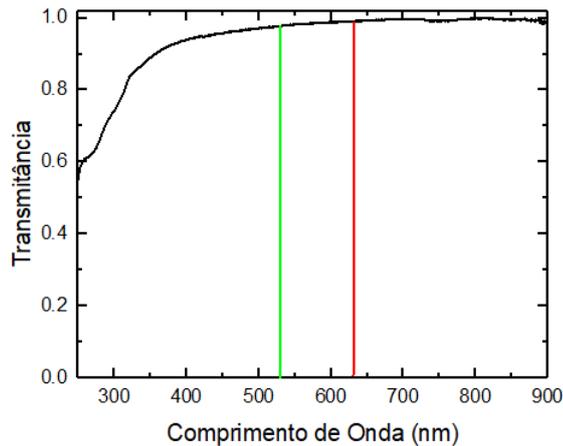


Figura 4.2: Espectro de transmitância da amostra de Laurato de Potássio, 1-decanol e água. A linha contínua verde representa um guia para os olhos no comprimento de onda do laser de excitação enquanto que a vermelha no comprimento de onda para o laser de prova.

#### 4.2.2 Calor específico

Para a medida de calor específico foi utilizada a técnica de relaxação térmica. Essa técnica consiste na determinação da constante do tempo de decaimento da temperatura do sistema depois de aplicada uma quantidade de calor bem definida [69, 70].

A montagem é composta por um reservatório térmico com uma janela óptica. Nele a amostra é posicionada em um recipiente de alumínio na parte de cima de um substrato preso com fios de cobre a um banho térmico também de cobre. Um feixe de laser incide no substrato pela janela óptica, gerando um aquecimento no substrato e, conseqüentemente, na amostra. Um termopar, conectado a um nano voltímetro, preso ao substrato e ao banho térmico mede a diferença de temperatura entre os dois. Após um determinado tempo o feixe de laser é interrompido e o que se mede é o tempo de relaxação do sistema. Detalhes do procedimento experimental e teórico são descritos por Zanuto [71].

O valor encontrado de  $c$  à temperatura ambiente e à pressão constante para a amostra foi de  $4315 \pm 60$  J/Kg K. Considerando que a amostra é composta de 66,72% de água, o valor obtido é ligeiramente maior que ao apresentado para a água (4181,8 J/Kg K [72]).

#### 4.2.3 Coeficiente térmico do índice de refração

Medidas do coeficiente térmico do índice de refração ( $dn/dT$ ) foram realizadas pela técnica de interferometria óptica. Essa técnica consiste em analisar, em função da temperatura, as posições de máximos e mínimos de um padrão de interferência gerado pela reflexão de um feixe laser nas interfaces internas da cubeta com amostra.

Para isso utiliza-se um laser de hélio-neônio como fonte de luz. O feixe de laser é ampliado com uma lente convergente e atinge a amostra a alguns centímetros a frente de seu foco. O feixe é refletido por suas duas superfícies que, por serem paralelas, geram um padrão de interferência. Esse padrão é ampliado com o auxílio de outra lente convergente e posteriormente incide sobre um fotodiodo ligado a um nanovoltímetro que é posicionado de maneira a detectar a variação de intensidade de luz gerada pelo deslocamento do padrão de interferência. Ao aquecer a amostra esse padrão de interferência é deslocado e

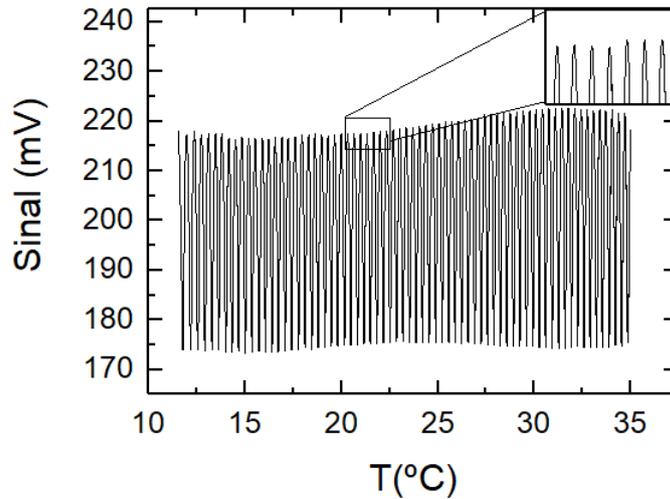


Figura 4.3: Interferograma para a amostra de Laurato de Potássio, 1-decanol e água, no intervalo de temperatura entre 12 a 35°C. No canto superior direito é destacado parte do interferograma, apresentando alguns máximos de intensidade.

o fotodiodo detecta a variação de intensidade com a mudança de temperatura. A Fig. 4.3 mostra um interferograma obtido para a amostra no intervalo de temperatura entre 12 e 35°C.

Após obtido os interferogramas, os máximos e mínimos são identificados, e obtém-se o valor de  $dn/dT$  por meio da relação [73]

$$\frac{dn}{dT} = \frac{\lambda}{2\ell} \left( \frac{dm}{dT} \right), \quad (4.1)$$

em que  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe laser,  $\ell$  a espessura da amostra, que nesse caso foi armazenada em uma cubeta, e  $m$  as posições de máximos e mínimos. Faz-se então  $dm/dT$  e obtém-se o valor de  $dn/dT$  através de um ajuste linear. Foram realizadas três medidas utilizando essa técnica, de modo que o valor aqui obtido é dado pela média dessas medidas. O valor encontrado para o  $dn/dT$  da amostra foi de  $(1,76 \pm 0,02) \times 10^{-4} K^{-1}$ .

Também foi utilizado o refratômetro (RX-5000 $\alpha$ , Atago), para a determinação do índice de refração da amostra. Os valores obtidos são apresentados na Fig. 4.4. Como pode ser visto, o índice de refração diminui conforme a temperatura, o que indica um  $dn/dT$  negativo.

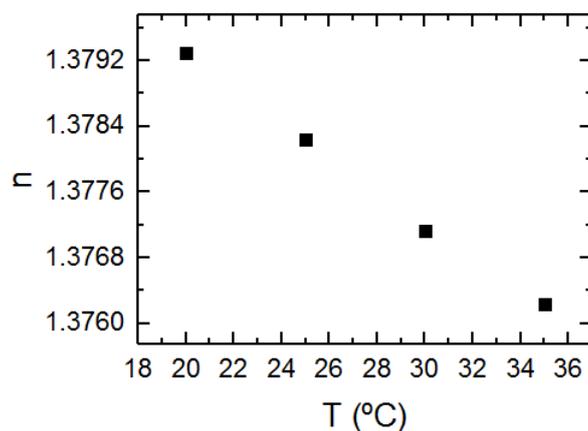


Figura 4.4: Índice de refração em função da temperatura para a amostra de Laurato de Potássio, 1-decanol e água, no intervalo de temperatura entre 20 a 35°C.

#### 4.2.4 Coeficiente de concentração do índice de refração

O coeficiente de concentração do índice de refração ( $dn/dc$ ) foi estimado medindo o índice de refração de várias amostras com diferentes concentrações com o auxílio do refratômetro (RX-5000 $\alpha$ , Atago). Esse procedimento foi realizado para as quatro temperaturas utilizadas no experimento de lente térmica. Os resultados estão apresentados na Fig. 4.5. Do ajuste linear os valores de  $dn/dc$  foram obtidos e a média encontrada foi de  $0,0725 \pm 0,0008 \text{ mL/g}$ .

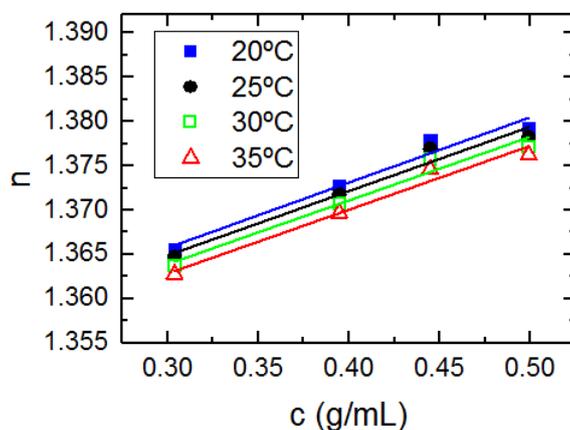


Figura 4.5: Índice de refração em função da concentração de KL e DeOH.

#### 4.2.5 Densidade

As medidas de densidade em função da temperatura foram realizadas com o medidor de densidade (DMA5000, Anton Paar). O equipamento passou por uma medida de calibração com água antes de serem realizadas as medidas com a amostra. Os resultados obtidos concordam com os apresentados por Fernandes [68] e podem ser vistos na Fig. 4.6.

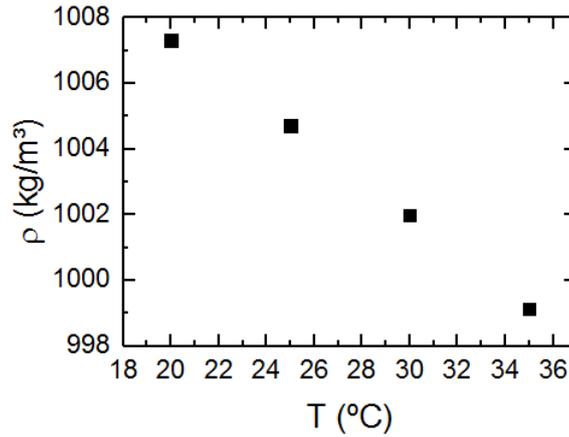


Figura 4.6: Densidade em função da temperatura.

### 4.3 Espectroscopia de Lente Térmica

As medidas de lente térmica foram realizadas utilizando um laser de excitação (Millennia eV15NL, Spectra-Physics) no comprimento de onda de  $532 \text{ nm}$ . Devido a sua alta potência, um filtro polarizador foi utilizado para reduzir a potência incidida na amostra. A potência foi medida com um medidor de potência (PM100D, Thorlabs). Para o feixe de prova, foi utilizado o laser de hélio-neônio (R-32734, Research Electro-Optics) em  $632,8 \text{ nm}$  com potência de aproximadamente  $1 \text{ mW}$ , suficientemente baixa para que efeito de lente térmica não seja gerado pelo laser de prova. Os dois feixes foram alinhados de modo que ficassem o mais colineares possível ao atingirem a amostra.

A amostra foi armazenada em uma cubeta de quartzo de  $5 \text{ mm}$  de espessura, e vedada com Parafilm M para evitar evaporação. Como a ideia inicial era de detectar uma possível difusão de massa, a amostra foi posicionada horizontalmente, fazendo com que os feixes passassem por ela verticalmente. Essa posição foi adotada para minimizar os efeitos de convecção influenciadas pela ação da gravidade [13]. A cubeta com a amostra foi colocada em um forno com aquecimento resistivo ligado ao controlador de temperatura (Lake Shore, Model 340). Deste modo, a temperatura permaneceu constante durante as medidas.

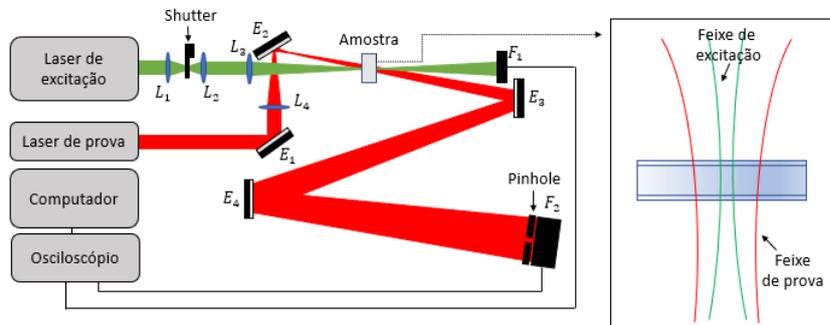


Figura 4.7: Montagem experimental da técnica de lente térmica.  $E_i$  e  $L_i$  representam espelhos e lentes, respectivamente. O detalhe mostra a disposição horizontal da amostra.

O esquema da montagem experimental pode ser visto na Fig. 4.7. Utilizou-se o obturador (*shutter*) (SR475, SRS) que foi posicionado próximo à distância focal da lente  $L_1$ . Essa posição foi tomada para minimizar o tempo de abertura e fechamento do obturador.

A lente  $L_2$  foi posicionada após o obturador e tem como função a colimação do feixe. A lente  $L_3$  foi utilizada para focar o feixe de excitação na posição da amostra. Após essa lente ser posicionada, foi realizada uma medida de perfil do feixe de excitação utilizando o medidor de perfil (BP104-UV, Thorlabs), com a medida direta do diâmetro do feixe de excitação ao longo do eixo-z. A lente  $L_4$  é posicionada de tal modo que a posição de seu foco fica antes da posição da amostra, assim há a garantia de que o raio do feixe de prova será maior que o de excitação. Os espelhos  $E_1$  e  $E_2$  foram posicionados de forma com que fizessem o feixe de prova passar na cintura do feixe de excitação. Procurou-se fazer com que o ângulo entre os feixes fosse o menor possível. Também foi realizada uma medida de perfil para o feixe de prova e, em seguida, o medidor de perfil foi posicionado na posição da cintura do feixe de excitação. Um ajuste fino foi realizado com o auxílio do espelho  $E_2$  para que a posição do feixe de prova fosse a mesma que a posição do feixe de excitação na amostra. Após isso, o forno com aquecimento resistivo foi posicionado na posição da amostra. O fotodiodo  $F_1$  (PDA10A, Thorlabs) foi utilizado como gatilho (trigger) para iniciar a aquisição de dados no osciloscópio. Os espelhos  $E_3$  e  $E_4$  são utilizados para propagar o feixe de prova até o detector  $F_2$  (DET100A/M, Thorlabs) posicionado no campo distante. Um *pinhole* e um filtro interferométrico em  $632,8\text{ nm}$  foram colocados em frente ao detector  $F_2$  para detectar apenas a parte central do feixe de prova.

As distâncias  $Z_1$ , distância entre a cintura do feixe de prova e a amostra, e  $Z_2$ , distância entre a amostra e o fotodetector, assim como os resultados obtidos das medidas do perfil dos feixes de excitação e prova são apresentados na tabela 4.1. Na tabela,  $\omega$  é o raio na cintura do feixe de excitação,  $\omega_{0p}$  é o raio na cintura do feixe de prova e  $\omega_{1p}$  o raio do feixe de prova na posição da amostra.

Parâmetro	Valor
$\omega$	$74,5 \pm 0,1\ \mu m$
$\omega_{0p}$	$138,6 \pm 0,1\ \mu m$
$\omega_{1p}$	$375,0 \pm 0,1\ \mu m$
$Z_1$	$24,0 \pm 0,1\ cm$
$Z_2$	$909,0 \pm 0,1\ cm$
$Z_c$	$9,53 \pm 0,1\ cm$
$m$	25,33
$V$	2,59

Tabela 4.1: Parâmetros geométricos da montagem da técnica de lente térmica.

Após a montagem e com a amostra já posicionada no forno, foram ainda realizados ajustes finos nos espelhos  $E_3$  e  $E_4$ , de modo que foi maximizada a intensidade do feixe de prova no fotodiodo. Um ajuste fino também foi realizado na lente  $L_3$  com o intuito de amplificar o sinal de lente térmica gerado. Um exemplo de transiente obtido por meio da espectrometria de lente térmica pode ser visualizado na Fig. 4.8.

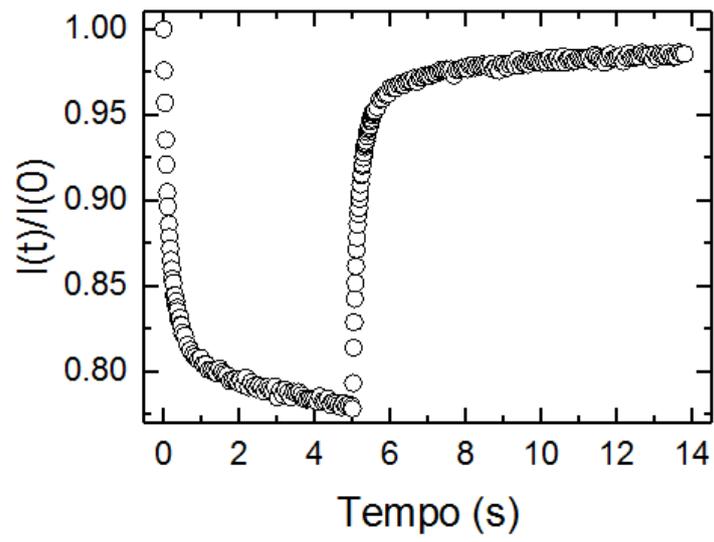


Figura 4.8: Exemplo de transiente de lente térmica obtida para a amostra LPDA à 35°C.

# Capítulo 5

## Resultados e discussão

Neste trabalho foram realizadas medidas de lente térmica em laurato de potássio (KL), 1-decanol (DeOH) e água em quatro temperaturas diferentes,  $T = 20, 25, 30$  e  $35^\circ\text{C}$ . Para essas temperaturas, a amostra permaneceu em sua fase isotrópica. Para cada temperatura, foram realizadas medidas com quatro potências do feixe de excitação. Para todas as medidas, a amostra foi excitada por um tempo de 5 segundos (*laser-on*), e a relaxação recordada por 10s sem excitação (*laser-off*). Tanto o período *on* quanto o *off* são necessários para a identificação de efeitos de reação fotoquímica e Soret [14, 74]. Após cada transiente *on-off*, uma nova medida só era realizada quando o osciloscópio indicava que o sinal voltou à posição inicial. Para cada potência, foi medido entre dez e quinze transientes, e os resultados apresentados a seguir mostram a média dessas medidas.

Os ajustes foram realizados com o auxílio do software *Wolfram Mathematica*, utilizando-se da fundamentação teórica descrita pelo modelo de fotorreação e de efeito Soret. Apesar deste modelo ter sido desenvolvido considerando misturas binárias, nossa amostra, a qual corresponde a uma mistura ternária, é uma solução micelar e o modelo aqui proposto pode ser considerado como uma boa aproximação para descrever a difusão de massa para essa mistura.

Para obter valores mais precisos, todos os transientes foram ajustados simultaneamente com uma rotina de ajustes de múltiplas curvas. A rotina utilizada é apresentada no Apêndice B. As potências utilizadas foram corrigidas pelas reflexões nas interfaces da cubeta usando  $P_e = P_0 \left[ 1 - \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \right]$ , sendo  $P_e$  a potência efetiva,  $P_0$  a potência medida e  $n$  o índice de refração da cubeta.

Os dados experimentais obtidos para as quatro temperaturas para diferentes potências do feixe de excitação estão apresentados na Fig. 5.1. Todos os transientes apresentam características similares com a excitação laser, com intensidade do feixe de prova diminuindo com o tempo em todo o intervalo *laser-on*. O efeito observado é de uma lente térmica divergente com o valor negativo de  $dn/dT$ . É possível verificar o sinal de lente térmica sempre diminui com o tempo, e um estado estacionário não é observado para o intervalo *laser-on*, diferentemente do que ocorre para amostras com sinal apenas térmico (Fig. 3.2). Esta característica mostra a presença de efeitos adicionais durante a excitação das amostras.

Considerando apenas o sinal obtido para *laser-on*, é difícil determinar qual efeito está sendo induzido na amostra. No entanto, quando a relaxação (*laser-off*) é analisada, é possível observar que o sinal de lente térmica retorna lentamente para o sinal inicial,  $I(t = 0)$ . Este comportamento é característico do efeito de difusão de massa ou efeito Soret, conforme mostrado anteriormente na seção 3.3. O transiente *on-off* é similar

aos obtidos por Malacarne e colaboradores para a amostra de Brij 35 em uma solução aquosa [14], que apresenta apenas o efeito Soret.

Dessa forma, consideramos aqui o tratamento dos transientes com o modelo teórico considerando apenas o efeito Soret, ou seja,  $K_T = 0$  e  $c_r = 1$  é usada na Eq. 3.49 para os ajustes numéricos.

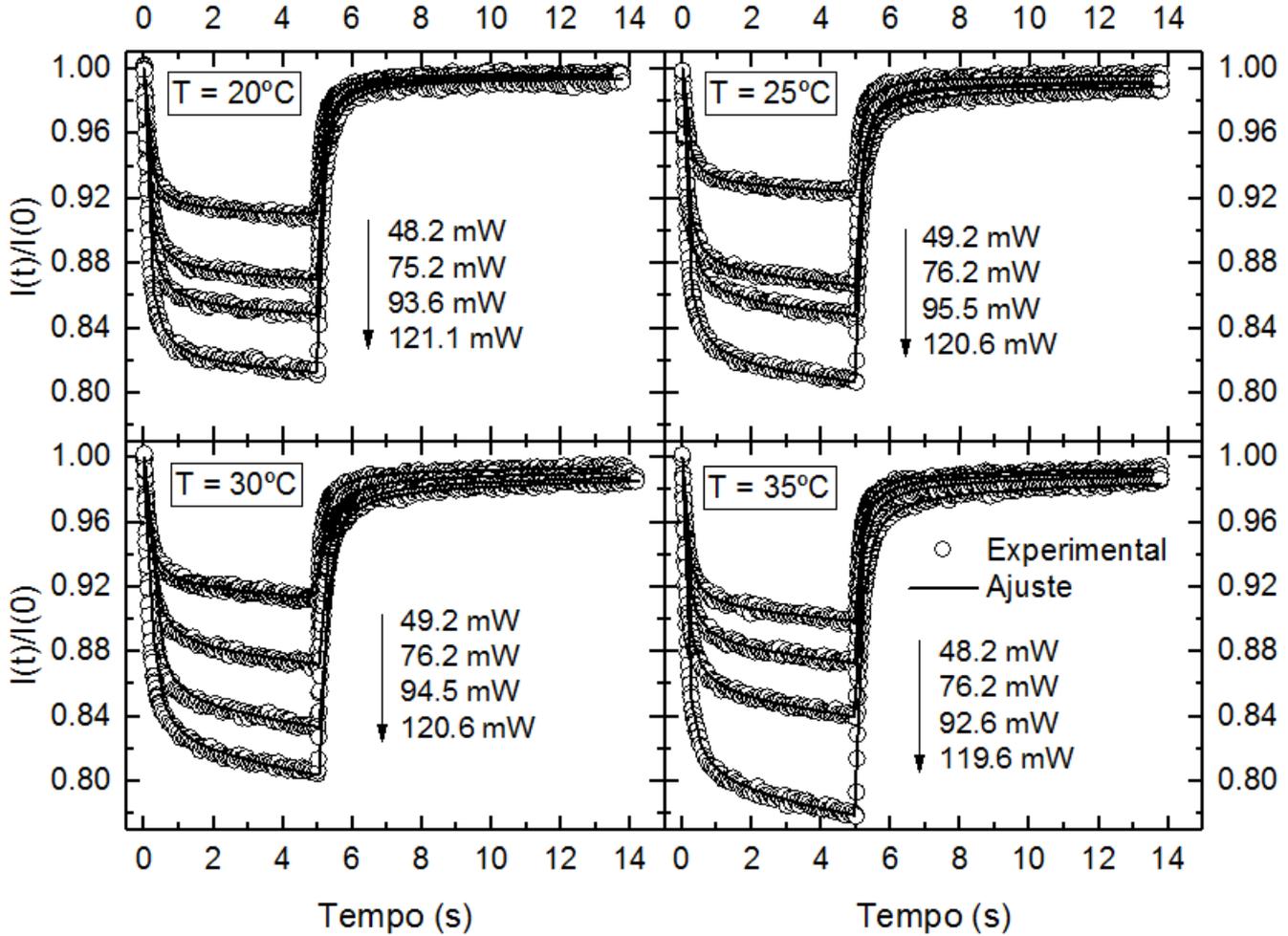


Figura 5.1: Transientes experimentais (símbolos abertos) obtidos para diferentes potências do feixe de excitação para as temperaturas de (a)  $T = 20^\circ\text{C}$ , (b)  $T = 25^\circ\text{C}$  (c)  $T = 30^\circ\text{C}$  e (d)  $T = 35^\circ\text{C}$ . As linhas contínuas mostram os ajustes teóricos utilizando a Eq. 3.49.

Dos ajustes numéricos,  $\theta_{th}$  foi obtido para cada potência em função da temperatura, e os resultados estão apresentados na Tabela 5.1 e na Fig. 5.2a. Note o comportamento linear de  $\theta_{th}$  com a potência. Do ajuste linear,  $\theta_{th}/P$  é obtido e os resultados estão mostrados na Fig. 5.2b.  $t_m$ ,  $t_c$  e  $\theta_m/P$  também são obtidos dos ajustes numéricos, e os resultados estão apresentados na Tabela 5.2. Da definição de  $\theta_m$  (Eq. 3.45) observa-se uma dependência intrínseca deste parâmetro com o valor de  $\theta_{th}$  (Eq. 3.44). Dessa forma pode-se reescrever o  $\theta_m$  como

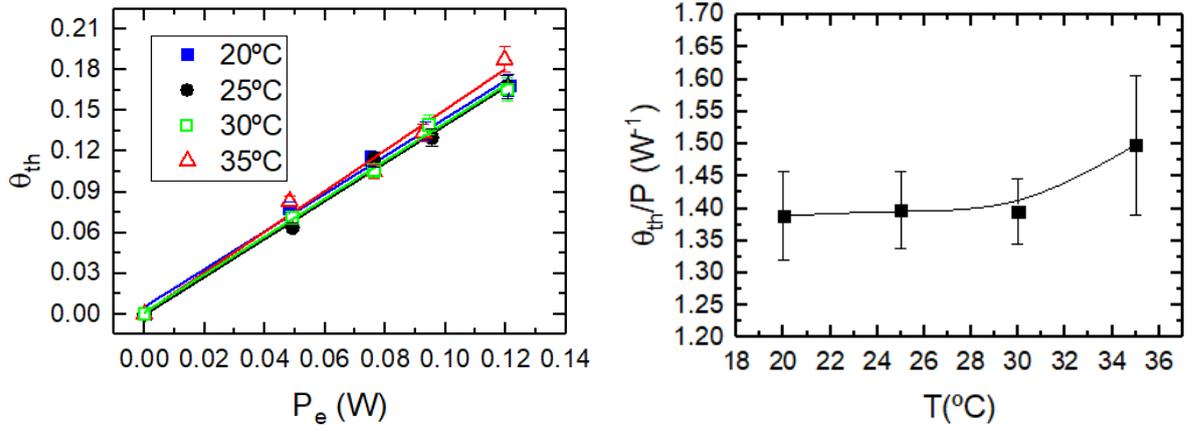
$$\theta_m = -S_T \bar{c} (1 - \bar{c}) \theta_{th} \left( \frac{dn/dc}{dn/dT} \right) \quad (5.1)$$

(a) 20°C		(b) 25°C	
Pot.(mW)	$\theta_{th}$	Pot.(mW)	$\theta_{th}$
48,2 ± 0,1	0,078 ± 0,004	49,2 ± 0,1	0,063 ± 0,003
75,2 ± 0,1	0,115 ± 0,006	76,2 ± 0,1	0,114 ± 0,006
93,6 ± 0,1	0,134 ± 0,007	95,5 ± 0,1	0,130 ± 0,007
121,1 ± 0,1	0,168 ± 0,008	120,6 ± 0,1	0,167 ± 0,008

(c) 30°C		(d) 35°C	
Pot.(mW)	$\theta_{th}$	Pot.(mW)	$\theta_{th}$
49,2 ± 0,1	0,071 ± 0,004	48,2 ± 0,1	0,083 ± 0,004
76,2 ± 0,1	0,105 ± 0,005	76,2 ± 0,1	0,105 ± 0,005
94,5 ± 0,1	0,139 ± 0,007	92,6 ± 0,1	0,133 ± 0,007
120,6 ± 0,1	0,165 ± 0,008	119,6 ± 0,1	0,187 ± 0,009

Tabela 5.1: Resultados obtidos pelo ajuste teórico de  $\theta_{th}$  para as temperaturas de (a)  $T = 20^\circ C$ , (b)  $T = 25^\circ C$  (c)  $T = 30^\circ C$  e (d)  $T = 35^\circ C$ .



(a)  $\theta_{th}$  por  $P_e$  para cada temperatura.

(b)  $\frac{\theta_{th}}{P}$  em função da temperatura. A linha contínua é apenas um guia para os olhos.

Figura 5.2: Valores de  $\theta_{th}$  obtidos.

Temperatura ( $^\circ C$ )	$t_c$ (s)	$t_m$ (s)	$\theta_m/P$ ( $W^{-1}$ )
20	0,0125 ± 0,0006	11,8 ± 0,6	0,072 ± 0,003
25	0,0127 ± 0,0006	3,7 ± 0,2	0,173 ± 0,008
30	0,0139 ± 0,0007	3,2 ± 0,2	0,25 ± 0,01
35	0,0128 ± 0,0006	2,8 ± 0,2	0,25 ± 0,01

Tabela 5.2: Tempos característicos de difusão de calor e de massa em função da temperatura.

Reescrevendo a Eq. 5.1 para incluir os termos de potência, o coeficiente de Soret é representado por

$$S_T = -\frac{1}{\bar{c}(1-\bar{c})} \left( \frac{\theta_m/P}{\theta_{th}/P} \right) \left( \frac{dn/dT}{dn/dc} \right) \quad (5.2)$$

A Fig. 5.3 apresenta os valores dos coeficientes de Soret obtidos para as diferentes temperaturas. O resultado do coeficiente positivo ( $S_T > 0$ ) indica uma tendência de fluxo migratório de moléculas para a região mais fria da amostra. Assim, quando o laser de excitação incide na amostra as micelas tendem a migrar da região de maior intensidade do feixe para a região de menor intensidade, gerando assim o efeito de divergência adicional mostrado na Fig. 5.1.

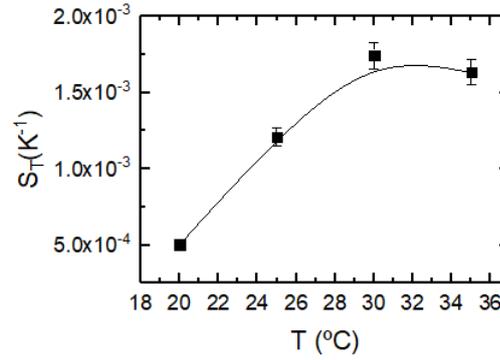


Figura 5.3: Coeficiente Soret obtido para diferentes temperaturas. A linha contínua é apenas um guia para os olhos.

Os valores para os tempos característicos de formação da lente térmica ( $t_c$ ) e de difusão de massa ( $t_m$ ) obtidos mostram que  $t_c \ll t_m$ , como assumido anteriormente. Com esses valores, é possível determinar os coeficientes de difusão de massa ( $D_m$ ), de difusividade térmica ( $D_{th}$ ) e a condutividade térmica ( $k$ ) das amostras usando as seguintes relações,

$$\begin{aligned} D_{th} &= \frac{\omega^2}{4t_c}, \\ D_m &= \frac{\omega^2}{4t_m}, \\ k &= \rho c D_{th}, \end{aligned} \quad (5.3)$$

Os valores de  $D_{th}$  e  $k$  são apresentados na Fig. 5.4a e na Tabela 5.3. O valor de  $D_{th}$  está em acordo com os valores obtidos por Cuppo e colaboradores [75],  $D_{th} \approx 10^{-7} m^2/s$  para a amostra LPDA, com concentração ligeiramente diferente. Para os valores de  $k$  os resultados aqui obtidos se aproximam dos obtidos por Cuppo e Figueiredo Neto para uma amostra de laurato de potássio e água [76].

Parâmetro	20°C	25°C	30°C	35°C
$D_{th} \times 10^7$	$1,11 \pm 0,05$	$1,09 \pm 0,05$	$1,00 \pm 0,05$	$1,08 \pm 0,05$
$D_m \times 10^{10}$	$1,17 \pm 0,06$	$3,7 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,2$
$\theta_{th}/P$	$1,38 \pm 0,07$	$1,39 \pm 0,06$	$1,39 \pm 0,05$	$1,5 \pm 0,1$

Tabela 5.3: Resultados experimentais obtidos pelo ajuste teórico utilizando-se da Eq. 3.49.

A Fig. 5.4b apresenta os valores obtidos para  $D_m$ . Os resultados apresentados concordam com os obtidos por Fernandes e Figueiredo Neto, que trataram a birrefringência induzida como um problema de difusão, utilizando-se da mesma amostra que foi aqui utilizada [61].

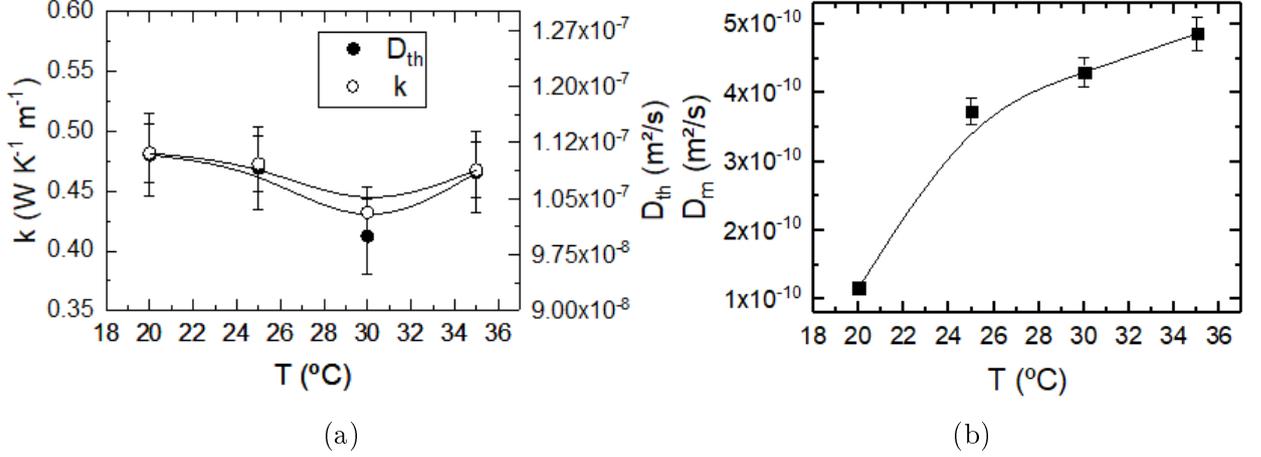


Figura 5.4: Valores experimentais obtidos para  $D_{th}$ ,  $k$  e  $D_m$  em função da temperatura. A linha contínua é apenas um guia para os olhos.

A difusão de massa para partículas esféricas em um movimento Browniano, ou seja, partículas suspensas em um fluido que se movem de forma aleatória, pode ser dada pela equação de Stokes-Einstein [47, 77] por

$$D_m = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} \quad (5.4)$$

em que  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura em Kelvin,  $\eta$  a viscosidade do solvente e  $r$  o raio da partícula difusa. Considerando que as micelas da amostra estão suspensas em água e considerando ainda que são partículas esféricas, pode-se utilizar a Eq. 5.4 com os valores experimentais obtidos de  $D_m$  para se estimar o raio da micela difusa. Os resultados dessa estimativa são apresentados na Tab. 5.4. Para obter estes resultados utilizou-se os valores de viscosidade da água [78]. Os resultados obtidos, embora consideravelmente menores, se aproximam aos obtidos por Hendriks e colaboradores utilizando Raio-X e espalhamento de nêutrons para as fases nemáticas, onde obtiveram dimensões de 36Å de diâmetro e entre 60 a 66Å de comprimento [59].

$T$ (°C)	20	25	30	35
$r$ (nm)	$183 \pm 27$	$65 \pm 10$	$65 \pm 10$	$64 \pm 10$

Tabela 5.4: Estimativas para o raio da micela.

Por fim, vale lembrar que a montagem da espectrometria de lente térmica foi realizada de maneira vertical, sendo a cubeta posicionada horizontalmente. Medidas com uma montagem horizontal também foram realizadas, porém problemas com a estabilidade da intensidade do feixe de prova ocorreram, de modo que variações de sinal estavam ocorrendo mesmo com o feixe de excitação desligado, o que parece estar relacionado com um maior movimento das micelas nessa posição. Esse fenômeno não ocorreria quando as medidas foram realizadas com a montagem na posição vertical.

# Capítulo 6

## Conclusão

Neste trabalho, investigamos propriedades de difusão de calor e de massa do cristal líquido liotrópico constituído de laurato de potássio, 1-decanol e água utilizando a espectroscopia de lente térmica. As medidas foram realizadas em função da temperatura e o coeficiente Soret, difusividade térmica, difusividade de massa, e coeficientes térmico e de concentração do índice de refração foram quantitativamente determinados. Medidas complementares de índice de refração em função da concentração e temperatura, calor específico e densidade de massa também foram realizadas. Os resultados encontrados para os parâmetros de difusão de massa concordam com valores reportados na literatura. Uma estimativa do raio da micela foi apresentada e o valores encontrados são da mesma ordem de grandeza de resultados obtidos por outros métodos. O desvio apresentado no raio da micela pode estar relacionado à aproximação da forma esférica da micela na fase isotrópica. O ajuste de múltiplas curvas utilizado neste trabalho é bastante robusto e permitiu a obtenção dos parâmetros físicos e de difusão de calor e de massa com maior precisão.

A descrição teórica apresentada neste trabalho considerou a amostra como uma mistura binária. No entanto, trabalhos futuros devem ser desenvolvidos de maneira mais realista considerando misturas ternárias ou de vários componentes. O desenvolvimento do método para o estudo de materiais anisotrópicos também está em consideração e outras medidas para amostras em outras mesofases devem ser investigadas.

# Apêndice A

## Equação de Difusão de Calor

O método aqui apresentado para a obtenção da equação de difusão de calor foi baseado em Ref [79].

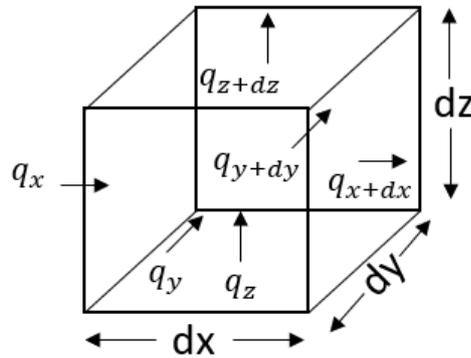


Figura A.1: Volume com fluxo de calor em todas suas superfícies

Considere o volume da Fig. A.1. Em coordenadas cartesianas o calor que flui por cada superfície é dado por

$$\begin{aligned} Q_{x+dx} &= Q_x + \frac{\partial Q_x}{\partial x} dx, \\ Q_{y+dy} &= Q_y + \frac{\partial Q_y}{\partial y} dy, \\ Q_{z+dz} &= Q_z + \frac{\partial Q_z}{\partial z} dz, \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

onde  $Q_x$ ,  $Q_y$ ,  $Q_z$  são as taxas de condução de calor perpendicular as superfícies  $x, y$  e  $z$ .

Se não há nenhuma mudança de fase, a energia armazenada pode ser descrita como

$$E_{arm} = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} dx dy dz, \quad (\text{A.2})$$

com  $\rho$  sendo a densidade e  $c_p$  o calor específico a pressão constante.

Caso haja uma geração de calor, como uma fotorreação química por exemplo, um termo adicional surge, sendo

$$E_g = q_g dx dy dz. \quad (\text{A.3})$$

A energia armazenada, pelo princípio da conservação de energia, é dada por

$$E_{arm} = E_{in} - E_{out} + E_g, \quad (\text{A.4})$$

que pode ser escrita como

$$E_{arm} = Q_x + Q_y + Q_z - Q_{x+dx} - Q_{y+dy} - Q_{z+dz} + q_g dx dy dz. \quad (\text{A.5})$$

Utilizando as relações A.1 e A.2, obtém-se

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} dx dy dz = -\frac{\partial Q_x}{\partial x} dx - \frac{\partial Q_y}{\partial y} dy - \frac{\partial Q_z}{\partial z} dz + q_g dx dy dz. \quad (\text{A.6})$$

Segundo a lei de Fourier, o fluxo de calor é dado por

$$\begin{aligned} Q_x &= -k dy dz \frac{\partial T}{\partial x}, \\ Q_y &= -k dx dz \frac{\partial T}{\partial y}, \\ Q_z &= -k dx dy \frac{\partial T}{\partial z}, \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

com  $k$  sendo a condutividade térmica da amostra. Assim, tem-se

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + q_g. \quad (\text{A.8})$$

Considerando  $k$  constante, pode-se obter

$$D_{th} \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla^2 T = Q, \quad (\text{A.9})$$

com  $D_{th} = \rho c_p / k$  sendo a difusividade térmica.

# Apêndice B

## Rotina de Ajuste

Aqui é apresentada a rotina utilizada para os ajustes com o software *Wolfram Mathematica*.

```
aa = Norm5s20C[ [1] ];
aaN = Table[{aa[[i, 1]] / 1000, aa[[i, 2]]}, {i, 1, Length[aa]}];
ab = Transpose[aaN][ [2] ];
f = ListInterpolation[ab, {{0, Last[aaN][ [1] ]}}];
Norm5s20C1 = Join[Table[{x, f[x]}, {x, 0, 5 / 10, 0.02}], Table[{x, f[x]}, {x, 5 / 10, 5, 0.07}],
Table[{x, f[x]}, {x, 5, 5 + (Last[aaN][ [1] ] - 5) / 30, 0.015}],
Table[{x, f[x]}, {x, 5 + (Last[aaN][ [1] ] - 5) / 30, Last[aaN][ [1] ], 0.07}]];
Show[ListPlot[aaN, PlotStyle -> {Red, PointSize[0.01]}], ListPlot[Norm5s20C1, PlotStyle -> {Green, PointSize[0.015]}]]
Length[Norm5s20C1]

aa = Norm5s20C[ [2] ];
aaN = Table[{aa[[i, 1]] / 1000, aa[[i, 2]]}, {i, 1, Length[aa]}];
ab = Transpose[aaN][ [2] ];
f = ListInterpolation[ab, {{0, Last[aaN][ [1] ]}}];
Norm5s20C2 = Join[Table[{x, f[x]}, {x, 0, 5 / 10, 0.02}], Table[{x, f[x]}, {x, 5 / 10, 5, 0.07}],
Table[{x, f[x]}, {x, 5, 5 + (Last[aaN][ [1] ] - 5) / 30, 0.015}],
Table[{x, f[x]}, {x, 5 + (Last[aaN][ [1] ] - 5) / 30, Last[aaN][ [1] ], 0.07}]];
Show[ListPlot[aaN, PlotStyle -> {Red, PointSize[0.01]}], ListPlot[Norm5s20C2, PlotStyle -> {Green, PointSize[0.015]}]]
Length[Norm5s20C2]

aa = Norm5s20C[ [3] ];
aaN = Table[{aa[[i, 1]] / 1000, aa[[i, 2]]}, {i, 1, Length[aa]}];
ab = Transpose[aaN][ [2] ];
f = ListInterpolation[ab, {{0, Last[aaN][ [1] ]}}];
Norm5s20C3 = Join[Table[{x, f[x]}, {x, 0, 5 / 10, 0.02}], Table[{x, f[x]}, {x, 5 / 10, 5, 0.07}],
Table[{x, f[x]}, {x, 5, 5 + (Last[aaN][ [1] ] - 5) / 30, 0.015}],
Table[{x, f[x]}, {x, 5 + (Last[aaN][ [1] ] - 5) / 30, Last[aaN][ [1] ], 0.07}]];
Show[ListPlot[aaN, PlotStyle -> {Red, PointSize[0.01]}], ListPlot[Norm5s20C3, PlotStyle -> {Green, PointSize[0.015]}]]
Length[Norm5s20C3]

aa = Norm5s20C[ [4] ];
aaN = Table[{aa[[i, 1]] / 1000, aa[[i, 2]]}, {i, 1, Length[aa]}];
ab = Transpose[aaN][ [2] ];
f = ListInterpolation[ab, {{0, Last[aaN][ [1] ]}}];
Norm5s20C4 = Join[Table[{x, f[x]}, {x, 0, 5 / 10, 0.02}], Table[{x, f[x]}, {x, 5 / 10, 5, 0.07}],
Table[{x, f[x]}, {x, 5, 5 + (Last[aaN][ [1] ] - 5) / 30, 0.015}],
Table[{x, f[x]}, {x, 5 + (Last[aaN][ [1] ] - 5) / 30, Last[aaN][ [1] ], 0.07}]];
Show[ListPlot[aaN, PlotStyle -> {Red, PointSize[0.01]}], ListPlot[Norm5s20C4, PlotStyle -> {Green, PointSize[0.015]}]]
Length[Norm5s20C4]
```

```

curve1 = Norm5s20C1;
curve2 = Norm5s20C2;
curve3 = Norm5s20C3;
curve4 = Norm5s20C4;

data1 = Table[{(curve1[[i, 1]]), curve1[[i, 2]]}, {i, 1, Length[curve1] / 1.5}];
data2 = Table[{(curve2[[i, 1]] + Last[data1][[1]] + 10-6), curve2[[i, 2]]}, {i, 1, Length[curve2] / 1.5}];
data3 = Table[{(curve3[[i, 1]] + Last[data2][[1]] + 10-6), curve3[[i, 2]]}, {i, 1, Length[curve3] / 1.5}];
data4 = Table[{(curve4[[i, 1]] + Last[data3][[1]] + 10-6), curve4[[i, 2]]}, {i, 1, Length[curve4] / 1.5}];

datatofit = Join[data1, data2, data3, data4];
ListPlot[datatofit]

```

```

Off[NIntegrate::inumr]
Off[FindFit::"nrInum"]
Off[NonlinearModelFit::"nrInum"]
Off[NIntegrate::"nlim"]
Off[NIntegrate::"ncvb"]
Off[NIntegrate::"slwcon"]

```

```

(*THERMAL LENS SORET-PhotoReaction MODEL*)

φSoretPrOn[P_, m_, V_, t_, tc_, tm_, k_, σth_, σm_, cr_, g_, t0_] :=
1/2 (σth ( -ExpIntegralEi[-2 m g] + ExpIntegralEi[- 2 m g tc / (2 (t - t0) + tc)] - Log[tc] + Log[2 (t - t0) + tc] ) +
σm σth tm ( -ExpIntegralEi[-2 m g] + ExpIntegralEi[- 2 m g tm / (2 (t - t0) + tm)] - Log[tm] + Log[2 (t - t0) + tm] ) )

φSoretPrOff[P_, m_, V_, t_, tc_, tm_, k_, σth_, σm_, cr_, g_, ε_, t0_] :=
1/2 (σth ( ExpIntegralEi[- 2 m g tc / (2 (t - t0) + tc)] - ExpIntegralEi[- 2 m g tc / (2 (t - t0) - 2 ε + tc)] + Log[1 + 2 (t - t0) / tc] -
Log[2 (t - t0) - 2 ε + tc] ) +
σm σth tm ( ExpIntegralEi[- 2 m g tm / (2 (t - t0) + tm)] - ExpIntegralEi[- 2 m g tm / (2 (t - t0) - 2 ε + tm)] + Log[1 + 2 (t - t0) / tm] -
Log[2 (t - t0) - 2 ε + tm] ) )

```

```

USoretPrOn[P_, m_, V_, t_, tc_, tm_, k_, σth_, σm_, cr_, g_, t0_] :=
NIntegrate[Exp[-(1 + i V) g - i φSoretPrOn[P, m, V, t, tc, tm, k, σth, σm, cr, g, t0]], {g, 0, 20}, AccuracyGoal -> 4]

USoretPrOff[P_, m_, V_, t_, tc_, tm_, k_, σth_, σm_, cr_, g_, ε_, t0_] :=
NIntegrate[Exp[-(1 + i V) g - i φSoretPrOff[P, m, V, t, tc, tm, k, σth, σm, cr, g, ε, t0]], {g, 0, 20}, AccuracyGoal -> 4]

ISoretPrOnOff[P_, m_, V_, t_, tc_, tm_, k_, σth_, σm_, cr_, ε_, t0_] :=
Abs[USoretPrOn[P, m, V, t, tc, tm, k, σth, σm, cr, t0]]^2 (1 - UnitStep[(t - t0) - ε]) +
Abs[USoretPrOff[P, m, V, t, tc, tm, k, σth, σm, cr, ε, t0]]^2 UnitStep[(t - t0) - ε]

```

```

ClearAll;
param = {P1 -> P2 -> P3 -> P4 -> P5, ω -> 74.5 * 10-6, m -> 25.33, V -> 2.59, k -> 0., cr -> 1, ε -> 5.};
fitparam =
FindFit[datatofit,
Evaluate[If[t <= Last[data1][[1]], ISoretPrOnOff[P1, m, V, t, tc, tm, k, σthP1, σmP, cr, ε, 0],
If[Last[data1][[1]] < t <= Last[data2][[1]], ISoretPrOnOff[P2, m, V, t, tc, tm, k, σthP2, σmP, cr,
ε, First[data2][[1]]], If[Last[data2][[1]] < t <= Last[data3][[1]],
ISoretPrOnOff[P3, m, V, t, tc, tm, k, σthP3, σmP, cr, ε, First[data3][[1]]],
ISoretPrOnOff[P4, m, V, t, tc, tm, k, σthP4, σmP, cr, ε, First[data4][[1]]]]]]] /. param,
{{tm, 3.8}, {tc, 0.012}, {σmP, 0.15}, {σthP1, 0.063}, {σthP2, 0.116}, {σthP3, 0.133}, {σthP4, 0.171}},
t, Method -> "PrincipalAxis"]

```

# Referências Bibliográficas

- [1] R. B. Meyer, “Ferroelectric liquid crystals; a review,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 40, no. 1, pp. 33–48, 1977.
- [2] P. Blake, P. D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, S. V. Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, *et al.*, “Graphene-based liquid crystal device,” *Nano letters*, vol. 8, no. 6, pp. 1704–1708, 2008.
- [3] C. Fowler and E. Pateras, “Liquid crystal lens review,” *Ophthalmic and Physiological Optics*, vol. 10, no. 2, pp. 186–194, 1990.
- [4] H.-C. Lin, M.-S. Chen, and Y.-H. Lin, “A review of electrically tunable focusing liquid crystal lenses,” *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, vol. 12, no. 6, pp. 234–240, 2011.
- [5] I.-C. Khoo, *Liquid Crystals*. Hoboken, New Jersey: John Wiley and Sons, 2 ed., 2007.
- [6] S. R. A. S. Antonio M. Figueiredo Neto, *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals: Phase Transition and Structural Properties*. New York, United States: Oxford University Press, 2005.
- [7] D.-H. Kim, A. Jahn, S.-J. Cho, J. S. Kim, M.-H. Ki, and D.-D. Kim, “Lyotropic liquid crystal systems in drug delivery: a review,” *Journal of Pharmaceutical Investigation*, vol. 45, no. 1, pp. 1–11, 2015.
- [8] I. Tadwee, S. Shahi, V. Ramteke, and I. Syed, “Liquid crystals pharmaceutical application: A review,” *Int. J. Pharm. Res. Allied Sci*, vol. 1, pp. 6–11, 2012.
- [9] P. R. G. Fernandes and A. M. Figueiredo Neto, “Flow birefringence in lyotropic mixtures in the isotropic phase,” *Phys. Rev. E*, vol. 51, pp. 567–570, Jan 1995.
- [10] J. K. Platten, “The soret effect: a review of recent experimental results,” *Journal of applied mechanics*, vol. 73, no. 1, pp. 5–15, 2006.
- [11] M. Giglio and A. Vendramini, “Thermal-diffusion measurements near a consolute critical point,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 34, pp. 561–564, Mar 1975.
- [12] S. I. P. M. do Nascimento Alves, *Termodifusão em Colóides Magnéticos: O Efeito Soret*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2003.
- [13] R. Rusconi, L. Isa, and R. Piazza, “Thermal-lensing measurement of particle thermophoresis in aqueous dispersions,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 21, pp. 605–616, Mar 2004.

- [14] L. C. Malacarne, N. G. C. Astrath, A. N. Medina, L. S. Herculano, M. L. Baesso, P. R. B. Pedreira, J. Shen, Q. Wen, K. H. Michaelian, and C. Fairbridge, “Soret effect and photochemical reaction in liquids with laser-induced local heating,” *Opt. Express*, vol. 19, pp. 4047–4058, Feb 2011.
- [15] L. Herculano, L. Malacarne, V. Zanuto, G. Lukasiewicz, O. Capeloto, and N. Astrath, “Investigation of the photobleaching process of eosin y in aqueous solution by thermal lens spectroscopy,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 117, no. 6, pp. 1932–1937, 2013.
- [16] O. S. Aréstegui, P. Y. Poma, L. S. Herculano, G. V. Lukasiewicz, F. B. Guimarães, L. C. Malacarne, M. L. Baesso, S. E. Bialkowski, and N. G. Astrath, “Combined photothermal lens and photothermal mirror characterization of polymers,” *Applied spectroscopy*, vol. 68, no. 7, pp. 777–783, 2014.
- [17] L. S. Herculano, G. V. B. Lukasiewicz, E. Sehn, W. Caetano, D. S. Pellosi, N. Hioka, N. G. C. Astrath, and L. C. Malacarne, “Photodegradation in micellar aqueous solutions of erythrosin esters derivatives,” *Applied spectroscopy*, vol. 69, no. 7, pp. 883–888, 2015.
- [18] R. B. Miles, W. R. Lempert, and J. N. Forkey, “Laser rayleigh scattering,” *Measurement Science and Technology*, vol. 12, no. 5, p. R33, 2001.
- [19] A. Peters, K. Y. Chung, and S. Chu, “High-precision gravity measurements using atom interferometry,” *Metrologia*, vol. 38, no. 1, p. 25, 2001.
- [20] W. B. Jackson, N. M. Amer, A. C. Boccara, and D. Fournier, “Photothermal deflection spectroscopy and detection,” *Appl. Opt.*, vol. 20, pp. 1333–1344, Apr 1981.
- [21] F. Sato, L. Malacarne, P. Pedreira, M. Belancon, R. Mendes, M. Baesso, N. Astrath, and J. Shen, “Time-resolved thermal mirror method: a theoretical study,” *Journal of applied physics*, vol. 104, no. 5, p. 053520, 2008.
- [22] G. A. West, J. J. Barrett, D. R. Siebert, and K. V. Reddy, “Photoacoustic spectroscopy,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 54, no. 7, pp. 797–817, 1983.
- [23] “The nobel prize in physics 2018. nobelprize.org. nobel media ab 2019. mon. 8 apr 2019. <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2018/summary/>>. acesso em: 07/04/2019..”
- [24] A. Ashkin, “Optical trapping and manipulation of neutral particles using lasers,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 94, no. 10, pp. 4853–4860, 1997.
- [25] A. Ashkin and J. Dziedzic, “Radiation pressure on a free liquid surface,” *Physical Review Letters*, vol. 30, no. 4, p. 139, 1973.
- [26] A. Casner and J.-P. Delville, “Giant deformations of a liquid-liquid interface induced by the optical radiation pressure,” *Physical review letters*, vol. 87, no. 5, p. 054503, 2001.

- [27] N. G. Astrath, L. C. Malacarne, M. L. Baesso, G. V. Lukasiewicz, and S. E. Bialkowski, “Unravelling the effects of radiation forces in water,” *Nature communications*, vol. 5, p. 4363, 2014.
- [28] D. N. Fuller, G. J. Gemmen, J. P. Rickgauer, A. Dupont, R. Millin, P. Recouvreur, and D. E. Smith, “A general method for manipulating dna sequences from any organism with optical tweezers,” *Nucleic acids research*, vol. 34, no. 2, pp. e15–e15, 2006.
- [29] M. L. Bennink, O. D. Schärer, R. Kanaar, K. Sakata-Sogawa, J. M. Schins, J. S. Kanger, B. G. de Groot, and J. Greve, “Single-molecule manipulation of double-stranded dna using optical tweezers: Interaction studies of dna with reca and yoyo-1,” *Cytometry: The Journal of the International Society for Analytical Cytology*, vol. 36, no. 3, pp. 200–208, 1999.
- [30] E.-L. Florin, A. Pralle, J. H. Hörber, and E. H. Stelzer, “Photonic force microscope based on optical tweezers and two-photon excitation for biological applications,” *Journal of structural biology*, vol. 119, no. 2, pp. 202–211, 1997.
- [31] S. Seeger, S. Monajembashi, K.-J. Hutter, G. Futterman, J. Wolfrum, and K. Greulich, “Application of laser optical tweezers in immunology and molecular genetics,” *Cytometry: The Journal of the International Society for Analytical Cytology*, vol. 12, no. 6, pp. 497–504, 1991.
- [32] M. L. Juan, M. Righini, and R. Quidant, “Plasmon nano-optical tweezers,” *Nature photonics*, vol. 5, no. 6, p. 349, 2011.
- [33] “Laser interferometer gravitational-wave observatory. california institute of technology. <<https://www.ligo.caltech.edu/page/for-media>>. acesso em: 04/05/2019..”
- [34] “Centro nacional de pesquisa em energia e materiais. laboratório nacional de luz síncrotron. <<https://www.lnls.cnpem.br/o-lnls/sobre/>>. acesso em: 07/04/2019..”
- [35] “Centro nacional de pesquisa em energia e materiais. projeto sirius. <<https://www.lnls.cnpem.br/sirius/projeto-sirius/>>. acesso em: 07/04/2019..”
- [36] B. Li and E. Welsch, “Probe-beam diffraction in a pulsed top-hat beam thermal lens with a mode-mismatched configuration,” *Applied optics*, vol. 38, no. 24, pp. 5241–5249, 1999.
- [37] J. F. Power, “Pulsed mode thermal lens effect detection in the near field via thermally induced probe beam spatial phase modulation: a theory,” *Applied optics*, vol. 29, no. 1, pp. 52–63, 1990.
- [38] J. P. Gordon, R. C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto, and J. R. Whinnery, “Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples,” *Journal of Applied Physics*, vol. 36, no. 1, pp. 3–8, 1965.
- [39] C. Hu and J. R. Whinnery, “New thermo-optical measurement method and a comparison with other methods,” *Appl. Opt.*, vol. 12, pp. 72–79, Jan 1973.
- [40] S. J. Sheldon, L. V. Knight, and J. M. Thorne, “Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model,” *Appl. Opt.*, vol. 21, pp. 1663–1669, May 1982.

- [41] J. Shen and R. D. Snook, “Thermal lens measurement of absolute quantum yields using quenched fluorescent samples as references,” *Chemical Physics Letters*, vol. 155, no. 6, pp. 583 – 586, 1989.
- [42] Y. G. Fuh and R. F. Code, “Relaxation of thermal lenses in a liquid crystal film,” *Canadian Journal of Physics*, vol. 63, no. 2, pp. 282–286, 1985.
- [43] S. Wu and N. J. Dovichi, “Fresnel diffraction theory for steady-state thermal lens measurements in thin films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 67, no. 3, pp. 1170–1182, 1990.
- [44] J. Shen, R. D. Lowe, and R. D. Snook, “A model for cw laser induced mode-mismatched dual-beam thermal lens spectrometry,” *Chemical Physics*, vol. 165, no. 2, pp. 385 – 396, 1992.
- [45] *Archives des sciences physiques et naturelles.*, vol. 18, per.4, 1904. Geneve: A. Cherbuliez, 1846-1947.
- [46] M. Rahman and M. Saghir, “Thermodiffusion or soret effect: Historical review,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 73, pp. 693–705, 2014.
- [47] J. Georges and T. Paris, “Influence of the soret effect on the analytical signal in cw-laser thermal lens spectrometry of micellar solutions,” *Analytica Chimica Acta*, vol. 386, no. 3, pp. 287 – 296, 1999.
- [48] K. Werner and M. K. I., “The soret effect in liquid mixtures – a review,” *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, vol. 41, no. 3, pp. 151–197, 2016.
- [49] L. Kempers, “A comprehensive thermodynamic theory of the soret effect in a multi-component gas, liquid, or solid,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 115, no. 14, pp. 6330–6341, 2001.
- [50] J. P. Lagerwall and G. Scalia, “A new era for liquid crystal research: Applications of liquid crystals in soft matter nano-, bio- and microtechnology,” *Current Applied Physics*, vol. 12, no. 6, pp. 1387 – 1412, 2012.
- [51] J. A. Castellano, *Liquid Gold: The Story of Liquid Crystals Displays and the Criation of an Industry*. 5 Toh Tuck Link, Singapore 596224: World Scientific Publishing Co, 2 ed., 2005.
- [52] H. Kelker, “History of liquid crystals,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 21, no. 1-2, pp. 1–48, 1973.
- [53] R. P. Feynman, R. Leighton, and M. Sands, “Lições de física–vol. 1,” *Tradução de Adriana VR da Silva e Kaline R. Coutinho. Porto Alegre: Bookman*, 2008.
- [54] N. M. Kimura, *Estudos de Parâmetros de Ordem e Não-linear em fase Nemáticas Liotrópicas*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, 2008.
- [55] D. Chapman, “Living systems. liquid crystalline properties of phospholipids and biological membranes,” *Symp. Faraday Soc.*, vol. 5, pp. 163–174, 1971.
- [56] F. B. Rosevear, “Liquid crystals: The mesomorphic phases of surfactant composition,” *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, pp. 581–594, 1968.

- [57] 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*, vol. 31, pp. 4047–4048, Jun 1985.
- [58] J. P. P. G. de Gennes, *The physics of liquid crystals*. The International series of monographs on physics 83 Oxford science publications, Clarendon Press; Oxford University Press, 2nd ed ed., 1993.
- [59] V. Hendriks, J. Charvolin, M. Rawiso, L. Liebert, and M. C. Holmes, “Anisotropic aggregates of amphiphilic molecules in lyotropic nematic phases,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 87, no. 20, pp. 3991–3999, 1983.
- [60] Y. Galerne, A. M. F. Neto, and L. Liébert, “Microscopical structure of the uniaxial and biaxial lyotropic nematics,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 87, no. 3, pp. 1851–1856, 1987.
- [61] P. R. G. Fernandes and A. M. Figueiredo Neto, “Flow-induced birefringence in a lyotropic liquid crystal in the isotropic phase: An order diffusion approach,” *Phys. Rev. E*, vol. 56, pp. 6185–6188, Nov 1997.
- [62] H. J. W. George B. Arfken, *Mathematical Methods for Physicists*. 30 Corporate Drive, Suite 400, Burlington, MA 01803, USA: Elsevier Inc, 6 ed., 2005.
- [63] A. E. Siegman, *Lasers*. 20 Edge Hill Road, Mill Valley, CA: University Science Books, 1986.
- [64] P. R. B. Pedreira, *Desenvolvimento de um Protótipo de Lente Térmica Resolvida no Tempo para Estudos de Líquidos em Condições Transitórias em Tempo Real*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Agosto 2005.
- [65] C. E. Wayne and R. P. Wayne, *Photochemistry*. Great Clarendon Street, Oxford OX2 6DP: Oxford University Press, 2001.
- [66] N. G. C. Astrath, F. B. G. Astrath, J. Shen, J. Zhou, K. H. Michaelian, C. Fairbridge, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, P. A. Santoro, and M. L. Baesso, “Arrhenius behavior of hydrocarbon fuel photochemical reaction rates by thermal lens spectroscopy,” *Applied Physics Letters*, vol. 95, no. 19, p. 191902, 2009.
- [67] N. G. C. Astrath, F. B. G. Astrath, J. Shen, J. Zhou, K. H. Michaelian, C. Fairbridge, L. C. Malacarne, P. R. B. Pedreira, A. N. Medina, and M. L. Baesso, “Thermal-lens study of photochemical reaction kinetics,” *Opt. Lett.*, vol. 34, pp. 3460–3462, Nov 2009.
- [68] P. R. G. Fernandes, *Birrefringência Induzida por Gradientes de Velocidade na Fase Isotrópica de um Cristal Líquido Liotrópico*. Tese de Doutorado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 1996.
- [69] A. Medina, A. Caldeira, A. Bento, M. Baesso, J. Sampaio, T. Catunda, and F. Gandra, “Thermal relaxation method to determine the specific heat of optical glasses,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 304, no. 1, pp. 299 – 305, 2002.

- [70] I. Hatta, “Heat capacity measurements by means of thermal relaxation method in medium temperature range,” *Review of Scientific Instruments*, vol. 50, no. 3, pp. 292–295, 1979.
- [71] V. S. Zanuto, “Efeito de amostra finita na espectroscopia de espelho térmico,” Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2012.
- [72] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1 ed., 2005.
- [73] A. Steimacher, “Determinação de propriedades termo-ópticas de vidros e cristais utilizados como meio ativo para lasers de estado-sólido utilizando técnicas de interferometria óptica,” Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2004.
- [74] L. C. Malacarne, E. L. Savi, M. L. Baesso, E. K. Lenzi, and N. G. C. Astrath, “Role of photophysics processes in thermal lens spectroscopy of fluids: A theoretical study,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 118, no. 31, pp. 5983–5988, 2014. PMID: 25017719.
- [75] F. L. S. Cuppo, A. M. F. Neto, S. L. Gómez, and P. Palffy-Muhoray, “Thermal-lens model compared with the sheik-bahae formalism in interpreting z-scan experiments on lyotropic liquid crystals,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 19, pp. 1342–1348, Jun 2002.
- [76] F. L. S. Cuppo and A. M. Figueiredo Neto, “Thermal and nonlinear optical properties of potassium laurate/water solutions at amphiphilic concentrations around the critical micellar concentration: A laser gaussian single beam experiment in millisecond timescales,” *Langmuir*, vol. 18, no. 25, pp. 9647–9653, 2002.
- [77] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Fluid Mechanics*. Pergamon Books Ltd, 2 ed., 1987.
- [78] J. Kestin, M. Sokolov, and W. A. Wakeham, “Viscosity of liquid water in the range  $-8^{\circ}\text{C}$  to  $150^{\circ}\text{C}$ ,” *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 7, no. 3, pp. 941 – 948, 1978.
- [79] F. P. Incropera, A. S. Lavine, T. L. Bergman, and D. P. DeWitt, *Fundamentals of heat and mass transfer*. Wiley, 2007.