

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO DE FÍSICO-QUÍMICA

ABSORÇÃO DE UM CORANTE DICRÓICO DISSOLVIDO EM UM  
CRISTAL LÍQUIDO NEMÁTICO COMO SOLVENTE - DETERMI  
NAÇÃO DO PARÂMETRO DA ORDEM

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

ANDRÉ VALDIR ZUNINO

AGOSTO DE 1977

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO  
DO TÍTULO DE "MESTRE EM CIÊNCIAS"

ESPECIALIDADE FÍSICO-QUÍMICA, OPÇÃO TERMODINÂMICA E  
CINÉTICA QUÍMICA, E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

S. Jayaraman

PROF. SUBRAMANIA JAYRAMAN, Ph. D.

ORIENTADOR

John Dale Gault

PROF. JOHN DALE GAULT, Ph. D.

INTEGRADOR

BANCA EXAMINADORA:

S. Jayaraman

PROF. SUBRAMANIA JAYRAMAN, Ph. D.

Ted Ray Taylor

PROF. TED RAY TAYLOR, Ph. D.

Alfonso Alles

PROF. ALFONSO ALLES, Ph. D.

À Cacilda, Nádia, Andrea e Alessandra

S U M Á R I O

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO..... 1

    1.1 - Os cristais líquidos..... 1

    1.2 - Nemático, um tipo de cristal líquido..... 1

    1.3 - Parâmetro da ordem e transição de fase..... 2

    1.4 - A teoria do campo médio..... 5

    1.5 - Medidas do parâmetro da ordem..... 7

    1.6 - Determinação do parâmetro da ordem por espectro de Ressonância Magnética Nuclear..... 11

    1.7 - Efeito RAMAN..... 14

    1.8 - Absorção por corantes dicróicos.... 14

CAPÍTULO II - TEORIA DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE UM CO-RANTE DICRÓICO NUM SOLVENTE NEMÁTICO..... 18

CAPÍTULO III - EQUIPAMENTO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.. 26

    3.1 - Equipamento..... 26

    3.2 - Procedimento experimental..... 30

        3.2.1 - O alinhamento da fase nemática... 30

        3.2.2 - Testes de alinhamento..... 30

        3.2.3 - Medidas de absorção da luz..... 31

CAPÍTULO IV - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO.....	32
4.1 - Resultados experimentais.....	32
4.2 - Discussão dos resultados.....	37
CAPÍTULO V - CONCLUSÃO.....	60
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

FIGURAS

FIGURA 1 - a) Orientação homogênea da fase nemática  
 b) Representação esquemática da estrutura de um cristal líquido nemático..... 4

FIGURA 2 - Variação do parâmetro da ordem do EBBA versus Tc-T baseado na TCMN..... 10

FIGURA 3 - Fórmulas estruturais planas  
 a) p-n-butyl-N-(p-etoxibenzilideno)anilina EBBA  
 b) Ácido p-dimetilaminoazobenzeno-o-carboxílico (vermelho de metila)..... 16

FIGURA 4 - Esquema geral de montagem do equipamento..... 28

FIGURA 5 - Variação do parâmetro da ordem do EBBA com a concentração do vermelho de metila..... 40

FIGURA 6 - Absorção relativa do vermelho de metila em uma solução 0,05% com o EBBA na região do visível e em função do ângulo do vetor elétrico da luz e o eixo ótico..... 50

FIGURA 7 - Um plote da absorbância relativa do vermelho de metila em uma solução 0,05% em EBBA versus  $\cos^2 \phi$ ..... 52

FIGURA 8 - Variação do parâmetro da ordem do EBBA versus Tc-T..... 55

FIGURA 9 - Mapa comparativo da variação do parâmetro da ordem do EBBA versus Tc-T..... 57

## Q U A D R O S

QUADRO 1 - Cálculo do parâmetro da ordem para o EBBA com $T_c$ igual a $78,4^\circ\text{C}$ em relação a temperatura pela TCMN.....	8
QUADRO 2 - Absorção do vermelho de metila numa solução com EBBA a várias concentrações, mantendo $T_c - T$ igual a $25^\circ\text{C}$ .....	33
QUADRO 3 - Cálculo do parâmetro da ordem para o EBBA a várias concentrações de vermelho de metila...	38
QUADRO 4 - Valores das absorbâncias da solução de EBBA mais o vermelho de metila, a 0,05% e do EBBA puro. Medidas feitas com o uso de um fotomultiplicador e leituras lidas em um voltímetro digital em decivolts.....	41
QUADRO 5 - Valores da absorbância relativa, em unidades arbitrárias, de um solução de EBBA com vermelho de metila a 0,05%, obtidas com o uso de um fotomultiplicador e com a equação (14)	45
QUADRO 6 - Cálculo do parâmetro da ordem para o EBBA em uma solução de vermelho de metila a 0,05% em 500 nm, com o uso da equação (12).....	49
QUADRO 7 - Cálculo do parâmetro da ordem para o EBBA em uma solução de vermelho de metila a 0,05% em 500 nm, com o uso da equação (13).....	50

## A B S T R A C T

Dichroic dyes molecules exhibit uniaxial absorption properties. The absorption strength varies with the direction of the incident light polarisation. These dichroic dye molecules can be oriented in a fixed direction using liquid crystal solvent.

In the present investigation, we dissolved a commercially available dye known as methyl red in a nematic liquid crystal solvent, p-n-butyl-N-(p-etoxybenzylidene)aniline (EBBA). By rotating the oriented solution in a cell, we studied the dichroic absorption of the dyes using plane polarised light.

The present study is used to determine the ordering of the solvent molecules as a function of temperature, we determined the order parameter of the nematic liquid crystal (EBBA) as a function of temperature. The variation of the order parameter with temperature in EBBA is then compared with the NMR and RAMAN scattering data on the same compound. Finally, we indicate how the data can be explained with the molecular mean field theory of nematics.

The present study is also useful in gaining more understanding about the absorption properties of dichroic dyes used in Biological and Biochemical experiments.



## R E S U M O

Moléculas de corantes dicróicos exibem propriedades de absorção uniaxial. A força de absorção varia com a direção de polarização da luz plano polarizada incidente. Estas moléculas de corantes dicróicos podem ser orientadas numa direção fixa usando um cristal líquido nemático como solvente.

Na presente investigação dissolvemos um corante facilmente encontrado conhecido como vermelho de metila num cristal líquido nemático como solvente, p-n-butil-N-(p-etoxibenzilideno)anilina (EBBA). Por rotação da cela contendo a solução orientada, estudamos a absorção dicróica do corante usando luz plano polarizada.

O presente estudo é feito para determinar a ordenação das moléculas do solvente como função da temperatura, determinamos o parâmetro da ordem do cristal líquido nemático (EBBA) como função da temperatura. A variação do parâmetro da ordem do EBBA com a temperatura é comparada com os dados do espectro de RMN e RAMAN do mesmo composto. Finalmente, procuramos mostrar como os dados podem ser explicados pela teoria do campo molecular médio dos nemáticos.

O presente estudo é também usado para se entender mais a respeito das propriedades de absorção de corantes dicróicos usados nas experiências de Biologia e Bioquímica.

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

### 1.1 - OS CRISTAIS LÍQUIDOS

São substâncias orgânicas que apresentam fases líquidas anisotrópicas, também conhecida por mesofase. Suas moléculas em contraste com os líquidos isotrópicos apresentam uma maior ordenação molecular e menor que os sólidos cristalinos. Dependendo do arranjo molecular podemos classificá-los em ESMÉTICOS, NEMÁTICOS e COLESTÉRICOS.

Podem ser distinguidos por suas propriedades óticas e termodinâmicas. A fase esmética tem uma estrutura bidimensional e suas moléculas estão arranjadas em camadas. A fase nemática exhibe uma espacial orientação média paralela ao eixo molecular comprido no interior de pequenas regiões. A mesofase colestérica é essencialmente caracterizada por uma orientação paralela do eixo molecular comprido, mas que varia regularmente formando uma estrutura helicoidal.<sup>1,2</sup>

### 1.2 - NEMÁTICO, UM TIPO DE CRISTAL LÍQUIDO

Cristais líquidos nemáticos, apresentam suas moléculas numa direção preferencial paralelas ao eixo molecular comprido.<sup>3</sup> A direção do eixo nemático é chamado o DIRETOR  $\hat{n}$ . Este é a direção média do alinhamento das moléculas. A fase nemática tem uma simetria menor do que a fase isotrópica. Podemos dizer que qualitativamente a fase nemática é mais ordenada que a fase isotrópica. Colocando isto em dados quantitativos precisamos definir um parâmetro da ordem o qual não é zero na fase nemática, mas que desaparece na fase isotrópica,

porque nesta fase as moléculas estão distribuídas alotropicamente. Como exemplo podemos citar o p-n-butyl-N-(p-metoxibenzilideno)anilina (MBBA), cuja mesofase se encontra entre 20 °C e 47 °C, sendo que esta última é a temperatura do ponto claro T<sub>c</sub>, isto é, a temperatura de transição entre a fase nemática e isotrópica. Outro exemplo que faz parte da mesma série homóloga é o cristal líquido com o qual trabalhamos, p-n-butyl-N-(p-etoxibenzilideno)anilina (EBBA). Este apresenta uma transição de fase sólida para nemática em 35 °C e nemática isotrópica em 78,4 °C. Podemos representar a fase nemática pela FIGURA 1.

### 1.3 - PARÂMETRO DA ORDEM E TRANSIÇÃO DE FASE

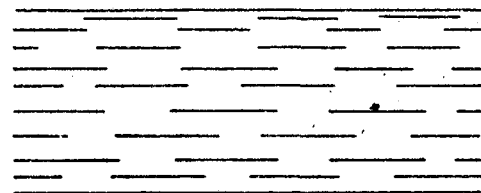
De acordo com a teoria simplificada de Maier e Saupe<sup>4</sup>, o parâmetro da ordem é definido por

$$S = 1/2 \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle \quad (1)$$

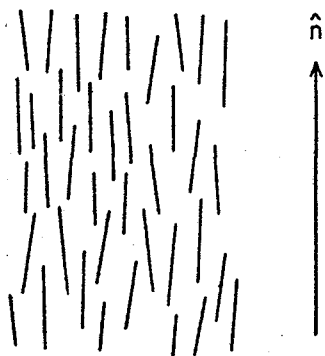
$\theta$  é o ângulo entre o eixo molecular comprido e o diretor  $\hat{n}$ . Para uma ordem completa da fase nemática  $\langle \cos^2\theta \rangle = 1$  e  $S = 1$ . Para uma fase isotrópica  $\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3$  e  $S = 0$ . A fase nemática não tem completa ordem e  $S$  apresenta valores menores que 1. Nós temos um cristal líquido nemático com todas as moléculas rígidas tendendo ao alinhamento ao longo da direção comum  $\hat{n}$ . O parâmetro da ordem  $S = \langle P_2(\cos\theta) \rangle = 1/2 \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle$  onde  $P_2(\cos\theta)$  é o segundo termo do polinômio de Legendre, esse na fase nemática é maior que zero e menor que um e é zero na fase isotrópica. Na temperatura do ponto claro T<sub>c</sub>, o nemático exhibe uma transição de fase a partir de uma or-

FIGURA 1 - a) Orientação homogênea da fase nemática

b) Representação esquemática da estrutura de um cristal líquido nemático



(a)



(b)

dem finita para uma fase líquida isotrópica de ordem zero.

#### 1.4 - A TEORIA DO CAMPO MÉDIO

A teoria do campo médio dos nemáticos (TCMN) explica porque estas moléculas rígidas formam a fase nemática. Existem duas forças competitivas, uma é a força de Van der Waals que é de atração entre uma molécula e o resto de suas vizinhas; a força de repulsão que impede o contacto das moléculas, porque estas são interpenetrantes, são na teoria que segue negligenciadas. A outra na realidade se trata da energia térmica é conhecida como movimentos térmicos, os quais tendem a destruir o alinhamento molecular. A baixas temperaturas a energia térmica é pequena e o sistema forma a fase nemática. A altas temperaturas, a energia térmica predomina e uma orientação caótica molecular ocorre. Consequentemente o sistema tende a fase nemática a baixas temperaturas com mais ordem e possui uma transição de fase de primeira ordem para uma fase isotrópica desordenada a altas temperaturas.

Maier e Saupe<sup>4</sup> derivaram o potencial de interação de Van der Waals entre uma dada molécula e suas vizinhas. O potencial seguindo a teoria do campo médio vem dado por

$$V(\cos \theta) = -vP_2(\cos \theta) \langle P_2 \rangle \quad (2)$$

$\langle P_2 \rangle$  média estatística

$$v = A/V^2$$

A é uma constante e V é o volume

Para calcular a ordenação das moléculas na fase nemática, temos de conhecer a função de distribuição orientacional. Para a função potencial  $V(\cos\theta)$ , a função de distribuição de Boltzmann vem dada por

$$f(\cos\theta) = Z^{-1} \exp \left[ -\beta V(\cos\theta) \right] \quad (3)$$

$$\beta = 1/kT$$

T é a temperatura e k é a constante de Boltzmann

$$Z = \int_0^1 \exp \left[ -\beta V(\cos\theta) \right] d(\cos\theta)$$

é a função de partição de uma só molécula.

A integração acima para todas as orientações possíveis da molécula é restrita entre  $0 \leq \cos\theta \leq 1$ . As moléculas são consideradas como barras rígidas e com simetria de inversão. Por causa disto o  $\cos\theta$  varia entre 0 e 1. Vemos que V e f são funções pares de  $\cos\theta$  pela mesma razão. Agora o parâmetro da ordem S é o valor de  $P_2$  esperado

$$\langle P_2 \rangle = \int_0^1 P_2(\cos\theta) f(\cos\theta) d(\cos\theta)$$

ou

$$\langle P_2 \rangle = \frac{\int_0^1 P_2(\cos\theta) \exp \left[ \beta v P_2(\cos\theta) \langle P_2 \rangle \right] d(\cos\theta)}{\int_0^1 \exp \left[ \beta v P_2(\cos\theta) \langle P_2 \rangle \right] d(\cos\theta)} \quad (4)$$

Para obter os valores de  $S = \langle P_2 \rangle$  temos de resolver a equação auto-consistente para  $\langle P_2 \rangle$  a várias temperaturas.<sup>3</sup> As diversas soluções para  $\langle P_2 \rangle$  são encontradas usando as leis da termodinâmica. A fase estável corresponde a um mínimo de energia livre, a qual por mo-

lécula pode ser escrito como

$$F/N = - kT \ln Z - 1/2 \langle V \cos \theta \rangle$$

ou

$$F/N = - kT \ln \left\{ \int_0^1 \exp \left[ \beta v P_2 (\cos \theta) \langle P_2 \rangle \right] d (\cos \theta) \right\} + 1/2 v \langle P_2 \rangle^2 \quad (5)$$

N é o número de moléculas do sistema

F é a energia livre

Para um mínimo de energia livre, as equações (4) e (5) podem ser resolvidas como um função de T. Para T entre 0 e  $T = 0,22019 v/k$  a fase nemática é estável e dá uma mínima energia livre. Para  $T > 0,22019 v/k$  a fase isotrópica é estável.

Para  $T_c = 0,22019 v/k$ , temos uma transição de fase de primeira ordem e com o parâmetro da ordem variando descontinuamente de  $\langle P_2 \rangle = 0,4289$  para  $\langle P_2 \rangle = 0$ .

Peter J. Wojtowicz<sup>3</sup> determinou a partir da solução da equação (4) a dependência do parâmetro da ordem com a temperatura. Para o EBBA cujo  $T_c$  determinado experimentalmente em  $78,4^\circ \text{C}$ , mostramos no QUADRO 1 e FIGURA 2 o parâmetro da ordem  $\langle P_2 \rangle$  como uma função de  $T_c - T$ , o qual mostra que este é menor que 1 e maior que 0.

### 1.5 - MEDIDAS DO PARÂMETRO DA ORDEM

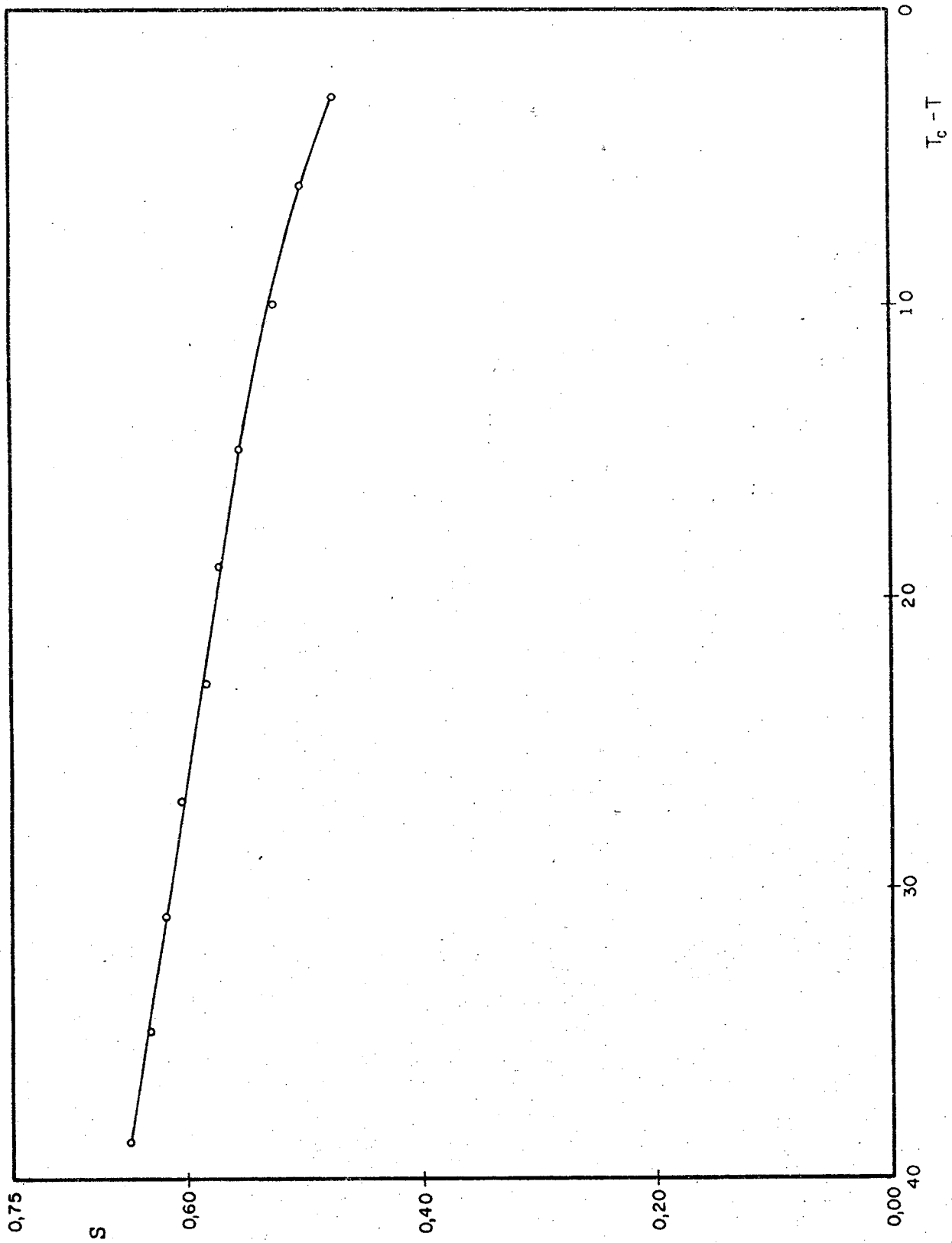
Vários métodos experimentais têm sido usados para examinar a ordenação molecular nos cristais líquidos nemáticos. Estes métodos podem ser classificados em dois grupos; ambos baseados em propriedades anisotrópicas:



QUADRO 1 - Cálculo do parâmetro da ordem para o EBBA com  $T_c$  igual a  $78,4$  °C em relação a temperatura pela TCMN.

$(T_c - T)$ °C	T °C	S	kT/v
41,4	37	0,65	0,1940
39,4	39	0,64	0,1955
37,4	41	0,63	0,1960
33,4	45	0,62	0,1990
29,4	49	0,61	0,2017
25,4	53	0,59	0,2042
21,4	57	0,57	0,2067
17,4	61	0,55	0,2093
12,4	66	0,52	0,2124
8,4	70	0,50	0,2125
5,4	73	0,47	0,2170
3,4	75	0,46	0,2180
1,4	77	0,44	0,2193

FIGURA 2 - Variação do parâmetro da ordem do EBBA versus  $T_c - T$  baseado na TCMN.



- a) Anisotropia de susceptibilidade magnética, constante dielétrica ou índice de refração ótico. Estas propriedades anisotrópicas podem relacionar a ordem do parâmetro  $\langle P_2(\cos \theta) \rangle$  com a temperatura. Detalhes destas medidas podem ser encontradas nas referências 5, 6, 7 e 8.
- b) Anisotropia de Ressonância Magnética Nuclear e Raman, nos dão as medidas de  $\langle P_2(\cos \theta) \rangle$ . Normalmente é impossível medir a anisotropia de uma só molécula na fase nemática. Estas técnicas medem essencialmente a média estatística da anisotropia molecular. O processo do uso da média resulta na medida da anisotropia sendo proporcional a  $\langle P_2(\cos \theta) \rangle$  para muitas destas técnicas.

#### 1.6 - DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO DA ORDEM POR ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), em cristais líquidos é diferente dos líquidos normais em um detalhe importante; nos líquidos normais a média de interações diretas dipolo-dipolo entre os spins nucleares tendem a zero como resultado da rápida desorientação molecular. Nos cristais líquidos as moléculas estão parcialmente orientadas e as interações diretas dipolo-dipolo entre os spins numa mesma molécula é o maior fator que determina a formação do espectro de RMN.<sup>9</sup> A separação das linhas de ressonância conduz a medida do parâmetro da ordem se a distância nuclear é conhecida. Esta técnica é muito acurada e sensível e os valores de nossa experiência serão comparados com os dados de RMN.

Para saber como o parâmetro da ordem pode ser extraído de dados de RMN, considera-se uma molécula rígida a qual contém dois pró-

tons de spins  $\vec{I}_1$  e  $\vec{I}_2$  ( $I_1 = I_2 = 1/2$ ) sob a ação de um campo magnético externo  $H$  ao longo do eixo  $Z$ . Cada spin está acoplado ao campo externo  $H$  e cria um campo dipolar com seu parceiro. Agora o spin Hamiltoniano pode ser escrito como<sup>10</sup>

$$H = -\hbar\nu(I_{1z} + I_{2z}) - (\hbar\nu)^2/d^3 \left[ 3(\vec{I}_1 \cdot \vec{a})(\vec{I}_2 \cdot \vec{a}) - \vec{I}_1 \cdot \vec{I}_2 \right]$$

$$= H_{\text{Zeeman}} + H_{\text{Dipolar}} \quad (6)$$

$\hbar\nu I_{1z}$  e  $\hbar\nu I_{2z}$  são os momentos magnéticos associados com o spin  $\vec{I}_1$  e  $\vec{I}_2$ .

$\nu$  é a razão giromagnética do próton

$\vec{a}$  é o vetor unitário (ao longo da molécula)

$d$  é a distância entre os prótons

Os campos dipolares são medidos em termos de  $H_L = \hbar\nu/d^3$ . Em nossos cristais líquidos, a direção do eixo molecular comprimido varia com o tempo e então  $H_{\text{Dipolar}}$  precisa ser substituído pela média de todas as orientações de  $\vec{a}$ .

$H_{\text{Dipolar}}$  poder ser expresso em termos do spin total  $\vec{I} = \vec{I}_1 + \vec{I}_2$

$$H_{\text{Dipolar}} = 1/2\Delta(-3I_z^2 + I^2) \quad (7)$$

O spin total Hamiltoniano se torna:

$$\bar{H} = -\hbar\nu H_L I_z + 1/2\Delta[-3I_z^2 + I^2] \quad (8)$$

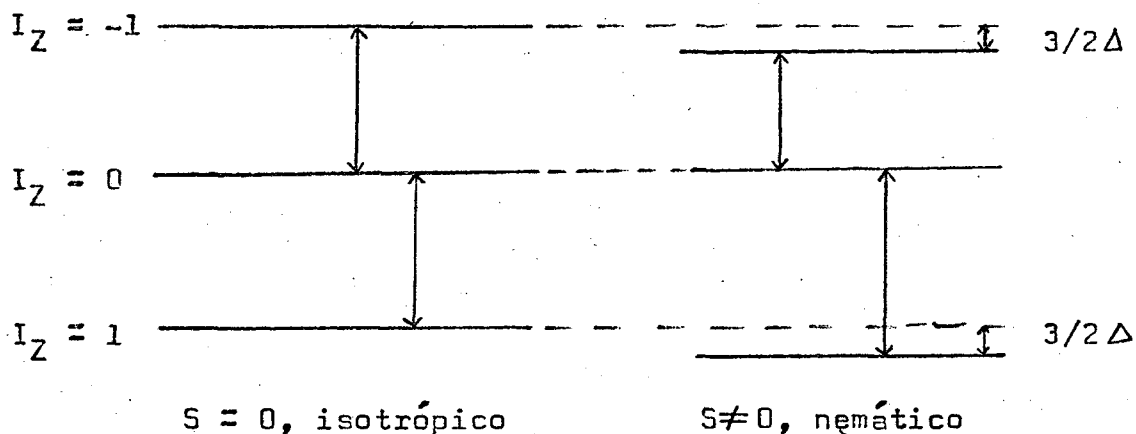
$\Delta = \hbar\nu S H_L$  e  $S$  é o parâmetro da ordem. Sendo que  $H$  está relacio

nado com  $I^2$  e  $I_Z^2$ ; os níveis de energia podem ser indicados por dois números quânticos  $I$  e  $I_Z$ . Para dois spins  $1/2$ , temos duas possibilidades para  $I$ ,  $I = 0$  dando um singlete e  $I = 1$  dando um tripleto ( $I_Z = -1, 0, 1$ ).

$$\bar{H} = - \hbar \nu H I_Z - 3/2 \Delta I_Z^2 \quad (9)$$

para o tripleto.

Os correspondentes níveis de energia para as transições permitidas são:



As correspondentes frequências são:

$$W = \nu (H \pm 3/2 H_L S) \quad (10)$$

Então, quando vai da fase isotrópica ( $S = 0$ ) para a fase nemática ( $S \neq 0$ ) a distância entre as linhas de ressonância está numa quantidade de  $3H_L S$  c/s. Se a distância  $d$  entre os prótons é fixa e conhecida,  $H_L$  é conhecido,  $S$  pode ser tirado por este método e partir da separação experimental das linhas.<sup>11</sup> Os dados obtidos por este método para o EBBA serão vistos mais adiante quando os compararmos com aqueles de nossa experiência.

### 1.7 - EFEITO RAMAN

Neste método, um grupo terminal tal como  $C \equiv N$  com sua característica frequência vibracional conhecida é inserido na extremidade da molécula nemática a qual se encontra paralela ao eixo comprido. A difusão da luz pelo método Raman vem a partir das modulações da polarizabilidade elétrica do grupo  $C \equiv N$ . A intensidade Raman é proporcional a  $\alpha^2 + 2\alpha\beta \langle S \rangle + \beta^2 \langle S^2 \rangle$ , sendo que  $\alpha$  e  $\beta$  são constantes que dependem da polarização da luz.

A intensidade Raman pode ser estudada como uma função da polarização, dando-nos a medida de  $\langle S \rangle$  e  $\langle S^2 \rangle$ . É um método recente e infelizmente a interpretação dos resultados é muito complicada.<sup>12,13</sup>

### 1.8 - ABSORÇÃO POR CORANTES DICRÓICOS

Certos corantes dicróicos, quando dissolvidos em solvente nemático, são também alinhados ao longo do eixo ótico. Nós podemos estudar as propriedades anisotrópicas de absorção destes corantes dicróicos e calcular o parâmetro da ordem das moléculas do solvente nemático ou seja do cristal líquido nemático, supondo-se que sejam iguais. Este método não é acurado tal como por dados de RMN. Trata-se de um método simples e fácil para a determinação do parâmetro da ordem.

No trabalho que segue, determinamos o parâmetro da ordem em função da temperatura do p-n-butil-N-(p-etoxibenzilideno)anilina usando o ácido p-dimetilaminoazobenzeno-o-carboxílico, mais conhecido por vermelho de metila, como um soluto dicróico. Vide FIGURA 3. Nós compararemos nossos resultados com os dados de RMN do EBBA deuterado e com os resultados preditos pela TCMN. No capítulo II, discutiremos a teoria para a determinação do parâmetro da ordem usando a absor-

FIGURA 3 - Fórmulas estruturais planas:

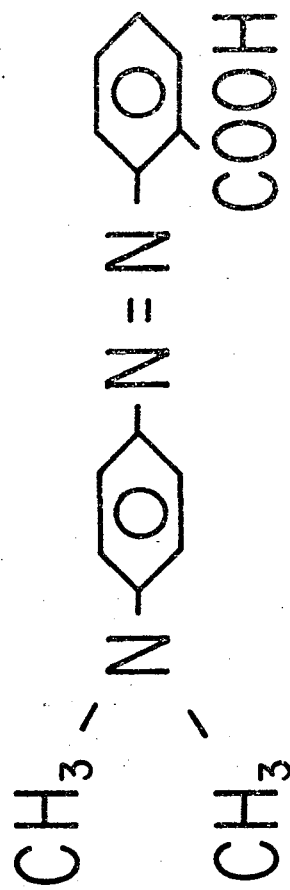
a) p-n-butil-N-(p-etoxibenzilideno)anilina (EBBA)

b) ácido p-dimetileminoazobenzeno-o-carboxílico  
(vermelho de metila)





(a)



(b)

ção de um corante dicróico. Procura-se encontrar uma fórmula simples para calcular  $S$  a partir do espectro de absorção do corante dicróico dissolvido na fase nemática. No capítulo III, todos os dados experimentais são fornecidos. Os resultados experimentais serão comparados e discutidos no capítulo IV.

## C A P Í T U L O   I I

### TEORIA DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE UM CORANTE DICRÓICO NUM SOLVENTE NEMÁTICO

No nosso trabalho usamos um cristal líquido nemático para orientar as moléculas dicróicas hóspedes. A absorção dicróica observada é dependente do grau de ordem destas moléculas hóspedes. Iremos encontrar uma relação entre o parâmetro da ordem e a absorção observada.

O parâmetro da ordem de um cristal líquido nemático é dado pela equação (1). Assumimos que a absorção do corante dicróico ocorre na região do visível e é portanto devido ao dipolo eletrônico de transição. Também assumimos que o cristal líquido nemático é transparente nesta região.

#### ABSORÇÃO DICRÓICA<sup>5,8,14,15</sup>

Representamos a absorção eletrônica das moléculas do corante dicróico na forma de uma aproximação dipolar. Aqui a interação da radiação com a elevada ordem multipolar é desprezada, e normalmente estes efeitos são pequenos comparados com a interação dipolar. O elemento da matriz da absorção é dado por  $M_a = \langle f | -e\vec{r}\vec{E} | i \rangle$  onde  $\vec{E}$  é o campo elétrico,  $|f\rangle$  é o estado excitado e  $|i\rangle$  é o estado fundamental ou inicial e  $e\vec{r}$  é o momento dipolar. A probabilidade de transição ou a força do oscilador,  $f_a$ , de uma absorção de transição eletrônica é proporcional ao quadrado do momento de transição  $M_a$ . Se a forma de absorção do espectro é invariável durante o experimento, a

força do oscilador pode ser substituída pelo coeficiente de absorção máximo  $\mu$ . Porque os picos do espectro de absorção ocorre sempre no mesmo comprimento de onda em todas as medidas.

$$\mu \propto |Ma|^2 \propto fa$$

A direção do momento de transição faz um ângulo alfa com o eixo comprido da molécula do corante. Consideremos agora o corante dicróico como um meio uniaxial, então a força do oscilador da molécula do corante pode ser representado em um sistema de coordenadas moleculares por um tensor de segunda ordem como

$$[f'a] = \begin{pmatrix} fa_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & fa_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & fa_{\parallel} \end{pmatrix}$$

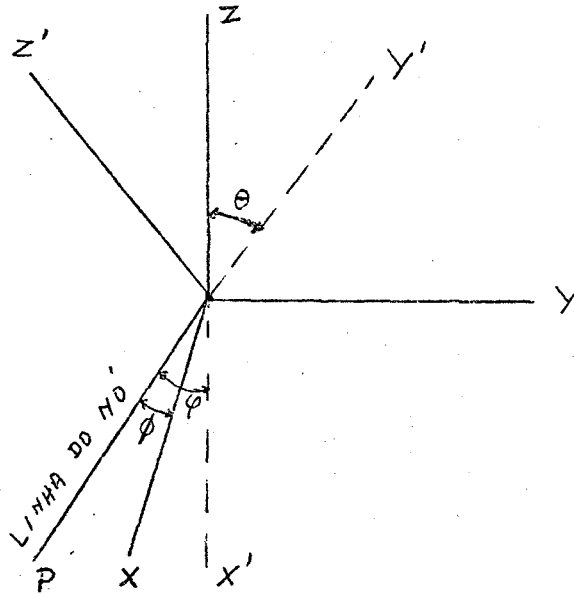
$$fa_{\perp} = |Ma|^2 \frac{\text{sen}^2 \alpha}{2}$$

$$fa_{\parallel} = |Ma|^2 \cos^2 \alpha$$

e o traço da matriz

$$\text{Tr} [f'a] = 2 fa_{\perp} + fa_{\parallel} = |Ma|^2 = \text{força do oscilador de transição (fa)}.$$

Considere o seguinte sistema de coordenadas:



$X'Y'Z'$  é o sistema de coordenadas moleculares e  $XYZ$  são as coordenadas de laboratório.  $\theta$ ,  $\phi$  e  $\psi$  são os ângulos de Euler entre os dois sistemas de coordenadas. Primeiro temos de calcular os componentes da força do oscilador no sistema  $XYZ$  de coordenadas de laboratório. O eixo  $Z$  coincide com o eixo ótico do cristal líquido. O eixo  $X$  coincide perpendicularmente com o plano da amostra. A luz incidente se propaga através do eixo  $Y$ . Seja  $\mu_z$  e  $\mu_x$  os coeficientes de absorção da luz polarizada paralela as direções  $Z$  e  $X$  respectivamente.

No sistema de coordenadas de laboratório, a força do oscilador  $[f_a]$  se transforma:<sup>14</sup>

$$[f_{a_{lab}}] = [T][f'_a][T]^{-1}, \quad [T]^{-1} = [T]^{\sim}$$

Podemos calcular  $[f_{a_{lab}}]$  para uma rotação arbitrária  $T(\theta, \phi, \psi)$  na qual a matriz da transformação é dada por

$$T = \begin{pmatrix} \cos\psi \cos\phi - \cos\theta \sin\phi \sin\psi & \cos\psi \sin\phi + \cos\theta \cos\phi \sin\psi & \sin\psi \cos\theta \\ -\sin\psi \cos\phi - \cos\theta \sin\phi \sin\psi & -\sin\psi \sin\phi + \cos\theta \cos\phi \cos\psi & \cos\psi \sin\theta \\ \sin\theta \sin\phi & -\sin\theta \cos\phi & \cos\phi \end{pmatrix}$$

Através de extensas manipulações trigonométricas encontramos para os componentes X e Z da força do oscilador ou  $f_{a_{xx}}$  e  $f_{a_{zz}}$  como

$$f_{a_{xx}} = 1/3 \left[ 2f_{a_{\perp}} + f_{a_{\parallel}} \right] - 1/6 (f_{a_{\parallel}} - f_{a_{\perp}}) \times \left[ 3(1 - \cos^2\theta)(\cos 2\psi) + 3(\cos^2\theta - 1) \right]$$

$$f_{a_{zz}} = 1/3 \left[ 2f_{a_{\perp}} + f_{a_{\parallel}} \right] + 1/3 (f_{a_{\parallel}} - f_{a_{\perp}})(3\cos^2\theta - 1)$$

Tomando agora a média estatística para todas as orientações das moléculas do corante e lembrando que  $\phi$  e  $\psi$  são mutuamente independentes, igualmente prováveis e independentes de  $\theta$  (isto por causa da simetria rotacional sobre o eixo Z' o qual é o eixo molecular comprido da molécula). Depois de fazer a média da força do oscilador  $f_{a_{xx}}$  e  $f_{a_{zz}}$  podemos escrever:

$$\langle f_{a_{xx}} \rangle = 1/3 (2f_{a_{\perp}} + f_{a_{\parallel}}) - 1/6 (f_{a_{\parallel}} - f_{a_{\perp}}) \langle (3\cos^2\theta - 1) \rangle$$

$$\langle f_{a_{zz}} \rangle = 1/3 (2f_{a_{\perp}} + f_{a_{\parallel}}) + 1/3 (f_{a_{\parallel}} - f_{a_{\perp}}) \langle (3\cos^2\theta - 1) \rangle$$

Agora substituindo para  $f_{a_{\perp}}$  e  $f_{a_{\parallel}}$  e  $S = 1/2 \langle (3\cos^2\theta - 1) \rangle$  estas fórmulas poder ser simplificadas

$$\langle f_{a_{xx}} \rangle = 1/3 f_a - 1/3 f_a (1 - 3/2 \sin^2\alpha) S$$

$$\langle f_{a_{zz}} \rangle = 1/3 f_a + 2/3 f_a (1 - 3/2 \sin^2 \alpha) S$$

$$\text{fazendo } \frac{\mu_z}{\mu_x} = \frac{f_{a_{zz}}}{f_{a_{xx}}} = F$$

então, temos

$$F = \frac{1/3 - 1/3(1 - 3/2 \sin^2 \alpha) S}{1/3 + 2/3 (1 - 3/2 \sin^2 \alpha) S}$$

Resolvendo para S, temos

$$S = \frac{F - 1}{(F + 2) (1 - 3/2 \sin^2 \alpha)} \quad (11)$$

Para  $\alpha = 0$ , isto é, se o momento de transição está na mesma direção do eixo molecular comprido da molécula,  $\sin \alpha = 0$  e

$$S = \frac{F - 1}{F + 2} \quad (12)$$

Se o ângulo  $\alpha$  é finito o parâmetro da ordem S teria um valor maior que para  $\alpha = 0$ .

No nosso experimento, determinamos a razão dos coeficientes de absorção F para a luz polarizada ao longo dos eixos Z e X. Podemos em princípio determinar o valor do parâmetro da ordem, conhecendo o valor de  $\alpha$ . Se soubermos o parâmetro da ordem para uma temperatura a partir de medidas de RMN, podemos determinar o valor de  $\alpha$  e portanto o parâmetro da ordem do cristal líquido nematico em qualquer outra temperatura.

Também se determinamos o coeficiente de absorção absoluto, isto é, quando conhecemos a intensidade da luz incidente, para uma dada polarização, sabendo-se os valores de  $\alpha$  e de  $S$ , podemos determinar a força do oscilador do momento de transição. Podemos também determinar a intensidade relativa de absorção da luz como um função do ângulo  $\phi$  entre a polarização da luz e o eixo ótico.

Seja  $\phi$  o ângulo entre o campo elétrico ótico da luz incidente e o eixo ótico (eixo Z)

$$I_{oZ} = I_o \cos^2 \phi$$

$$I_{oX} = I_o \sin^2 \phi$$

$$I_o = I_{oX} + I_{oZ}$$

Agora encontraremos uma expressão para a intensidade de absorção de luz

$$I_Z(\phi, \alpha) = I_{oZ} \langle f_{a_{zz}} \rangle$$

$$I_X(\phi, \alpha) = I_{oX} \langle f_{a_{xx}} \rangle$$

Supomos que a espessura do material é sempre a mesma, então podemos incluí-lo em  $I_o$ . Substituindo os valores de  $I_{oZ}$ ,  $I_{oX}$ ,  $\langle f_{a_{zz}} \rangle$

$\langle f_{a_{xx}} \rangle$  temos

$$I_Z(\phi, \alpha) = I_o \left[ 1/3 + 2S/3 (1 - 3/2 \sin^2 \alpha) \right] \cos^2 \phi$$

$$I_X(\phi, \alpha) = I_o \left[ 1/3 - S/3 (1 - 3/2 \sin^2 \alpha) \right] \sin^2 \phi$$



Agora

$$I(\phi, \alpha) = I_X(\phi, \alpha) + I_Z(\phi, \alpha)$$

e

$$\text{sen}^2 \phi = 1 - \cos^2 \phi, \text{ podemos ter}$$

$$I(\phi, \alpha) = I_0 \left\{ \cos^2 \phi \left[ 1/3 + 2S/3 (1 - 3/2 \text{sen}^2 \alpha) - 1/3 + \right. \right. \\ \left. \left. S/3(1 - 3/2 \text{sen}^2 \alpha) \right] + 1/3 - S/3(1 - 3/2 \text{sen}^2 \alpha) \right\}$$

ou

$$I(\phi, \alpha) = I_0 \left[ (S/2 \text{sen}^2 \alpha + (1-S)/3) + S/2(2 - 3\text{sen}^2 \alpha) \cos^2 \phi \right]$$

quando  $\alpha = 0$

$$I(\phi, 0) = I(\phi) = I_0 \left[ (1-S)/3 + S(\cos^2 \phi) \right] \quad (13)$$

É possível plotar  $I(\phi)/I_0$  versus  $\cos^2 \phi$  e a partir da reta obtida calcular o valor de  $S$  que vem a ser o coeficiente angular. De fato em nossa experiência nós determinamos o parâmetro da ordem por este método e comparamos com aqueles obtidos pela equação (12).

Então, em princípio, a absorção da luz por corantes dicróicos em solventes nemáticos pode ser usada para determinar:

- a. O parâmetro da ordem.
- b. A força do oscilador do momento de transição.
- c. O ângulo do momento de transição com respeito ao eixo molecular comprido da molécula.

No nosso experimento, faremos um mapa do parâmetro da ordem com a temperatura para o EBBA usando o vermelho de metila como soluto.

## C A P Í T U L O III

### EQUIPAMENTO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 - EQUIPAMENTO

Nesta experiência foram usados os equipamentos abaixo relacionados com suas respectivas marcas e características. Na FIGURA 4 pode ser visto um esquema geral do seu funcionamento.

**MICROSCÓPIO:** marca Zeiss - Jena, modelo NU, objetiva 4 x 0,1. É um aparelho com dispositivo de iluminação por reflexão e por transmissão, com ângulos de incidência e observação constantes iguais de 90°. Possui sistema de polarização; concentra a observação em pequena área de 1,23 mm<sup>2</sup>, com adaptação fácil de um forno e tubo fotomultiplicador. Abaixo da objetiva se coloca um argola de metal na qual se adapta o forno com dispositivo giratório.

**MONOCROMADOR:** marca Bausch e Lomb, modelo 33-86-25. Com dispositivo ou manivela com contador digital para o comprimento de onda desejado em intervalos de 1 nm. Possui fendas de entrada e saída reguláveis. Através de um sistema de grades de difração se pode obter o comprimento de onda desejado.

**FORNO:** marca Metler, modelo FP-52. É do tipo "hot stage" cuja temperatura pode ser regulada e mantida constante. Possui orifícios laterais para a passagem da luz, no qual se adapta a

FIGURA 4 - Esquema geral de montagem do equipamento

F - Fotomultiplicador

S - Fonte de alta voltagem

M - Microscópio

Z - Forno elétrico

A - Amostra

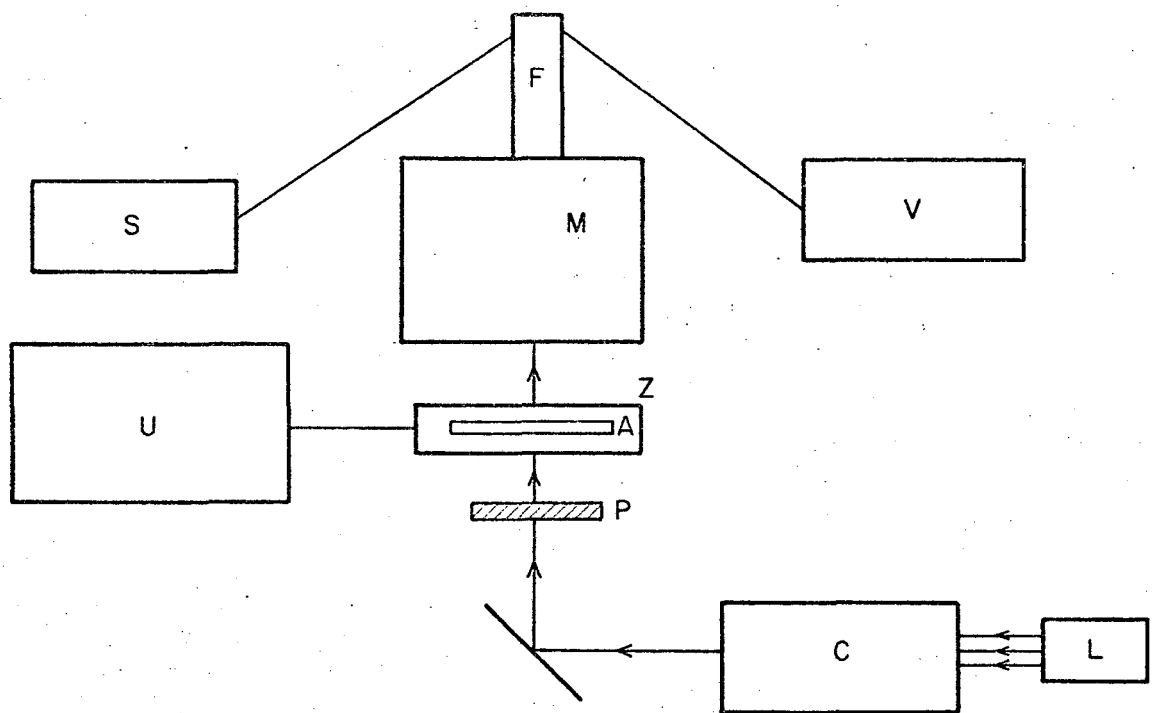
P - Polarizador

U - Unidade controladora do forno

C - Monocromador

L - Lâmpada de tungstênio

V - Multímetro digital



amostra.

LÂMPADA DE TUGSTÊNIO: marca Bausch e Lomb, modelo 33-86-34. É de filamento brilhante envolvido em quartzo tendo uma duração aproximada de 1000 horas de vida útil. Apresenta espectro contínuo estendendo-se desde o ultravioleta próximo até a luz visível.

FONTE DE ALTA VOLTAGEM: marca Hewlett Packard, modelo 6516A. Com dispositivo digital para se obter a corrente desejada. Usa da parasuprir o fotomultiplicador com a diferença de potencial necessária ao seu funcionamento.

TUBO FOTOMULTIPLICADOR: marca EMI, modelo 96988. Tipo S.20 catodo (SbNaKCs). Possui uma eficiência de 14% em 400 nm.

MULTÍMETRO DIGITAL: marca Keithley Instruments, modelo 171. Com faixa de medidas entre 1  $\mu$ V e 1000 V DC e/ou AC; 100 picoampères a 2 A e 100 m $\Omega$  a 2000 M $\Omega$ .

MICROSCÓPIO POLARIZANTE: marca Ernst Leitz GMGH, modelo ORTHO-LUX. Com dispositivo para iluminação por reflexão e por transmissão, com polarizadores e condensadores para luz em campo claro. Adaptador para forno elétrico regulável a temperatura desejada. Possui completo dispositivo para testes de conosopia.

Na nossa experiência usou-se ainda como corante o vermelho de metila produzido pela Merck, tipo PA e o cristal líquido nemático p-n-butil-N-(p-etoxibenzilideno)anilina (EBBA), produzido por Vari-light Corporation USA.

### 3.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.2.1 - O ALINHAMENTO DA FASE NEMÁTICA

O método usado é o descrito por Chatelain<sup>16</sup> o qual consiste em friccionar lâminas de vidro de microscópio de 3,0 x 0,5 cm sobre uma folha de papel unidirecionalmente, cerca de 15 vezes. Esta fricção cria, provavelmente, sulcos microscópicos nas lâminas de vidro os quais são preenchidos pelas moléculas do cristal líquido nemático.

Na nossa experiência tratamos as lâminas com álcool polivinílico a 3%, polímero este que facilita ainda mais o alinhamento. Após a fricção coloca-se uma gota da amostra sobre a lâmina de vidro cuja face foi friccionada e se cobre com outra lâmina também com a face friccionada voltada para o interior. Estas lâminas estão separadas por uma tira de MYLAR de  $1,6 \times 10^{-3}$  cm. Pressiona-se suavemente as lâminas de vidro para melhor ocorrer o alinhamento nos sulcos. O alinhamento ocorre porque as moléculas ao se alinharem tendem a uma menor energia livre.<sup>17</sup>

#### 3.2.2 - TESTES DE ALINHAMENTO

As lâminas com a fase nemática quer pura ou em solução são levadas ao microscópio polarizante para os testes de alinhamento. Primeiramente se examina a homogeneidade da amostra, se satisfatória um campo escuro é procurado por rotação do forno elétrico o qual contém a cela com a amostra. Em seguida gira-se o forno por um ângulo de  $45^\circ$  e se obtém um campo brilhante. Este teste é feito com polarizadores cruzados e quanto maior for a diferença de intensidade entre os campos escuro e brilhante melhor será o alinhamento das moléculas.

Após o procedimento acima mencionado se faz o teste de condiscopia com polarizadores cruzados e em caso de ótimo alinhamento se obtêm figuras de interferência características de materiais anisotrópicos com o eixo ótico perpendicular ao eixo do microscópio.<sup>18</sup>

### 3.2.3 - MEDIDAS DE ABSORÇÃO DA LUZ

As medidas de absorção da luz plano polarizada são feitas com o fotomultiplicador devidamente adaptado no microscópio Zeiss. Se faz as medidas primeiro com o EBBA puro e depois com a solução de EBBA mais vermelho de metila a 0,05%. Estas medidas são feitas em sala escura para se evitar a interferência de luz exterior sobre o fotomultiplicador com ocorrência de erros de leituras.

Para tanto se procede da seguinte maneira: na temperatura de 37 °C mede-se a absorção da luz a 0°, 30°, 60° e 90° em relação ao vetor elétrico da luz plano polarizada e o eixo ótico, no comprimento de onda de 400 nm. Em seguida repete-se o mesmo procedimento nos seguintes comprimentos de onda, em nm: 430, 450, 470, 480, 490, 500, 510, 520, 530, 550, 580 e 620. Nos mesmo ângulos e comprimentos de onda se mede a absorção da luz nas seguintes temperaturas, em °C: 41, 45, 49, 53, 61, 66, 70, 73, 80, 82 e 85. Sempre que se varia a temperatura no forno elétrico para se fazer as medidas de absorção se espera cerca de 15 minutos para que ocorra o equilíbrio térmico.

Escolheu-se estas temperaturas porque o EBBA puro apresenta a fase nemática entre 35 °C e 78,4 °C e a solução do EBBA mais o vermelho de metila a 0,05% entre 34 °C e 76 °C.



## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

#### 4.1 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo apresentamos os resultados experimentais. Primeiro determinamos experimentalmente a concentração adequada das moléculas do corante dicróico no EBBA. Todas as subseqüentes medidas foram feitas nesta concentração. Apresentaremos todas as medidas em forma de quadros bem como as figuras respectivas que cada um comporta. Em seguida faremos uma discussão sobre cada figura procurando uma explicação ou comparando com dados de outras experiências.

Uma das nossas primeiras preocupações com a parte experimental foi verificar a variação de absorção das moléculas do corante dicróico com a sua concentração no EBBA. Para isto se fizeram as medidas de absorção da luz plano polarizada nas seguintes concentrações: 0,100; 0,075; 0,060; 0,05; 0,040; 0,025 e 0,001; concentrações estas feitas em percentagem em peso. Manteve-se nestas experiências a diferença de temperatura  $T_c - T$ , constante em 25 °C. Os resultados podem ser vistos no QUADRO 2. Com estes procurou-se determinar a concentração adequada para as experiências futuras. Para tanto se tornou necessário calcular o parâmetro da ordem para cada concentração.

Pela Lei de Lambert-Beer<sup>19</sup> temos

$$I_p = I_0 e^{-\mu_{EBBA} x} \quad (14)$$

QUADRO 2 - Absorção do Vermelho de metila numa solução com EBBA a várias concentrações, mantendo  $T_c - T$  igual a 25 °C.

<u>0,100%</u>	$\lambda$ nm	400	430	450	470	480	490	500	510	520	530	550	580	620
90°	4,3	7,1	10,1	13,3	14,5	15,7	16,6	17,6	19,0	20,5	23,2	21,8	17,5	
60°	4,2	6,9	9,3	11,6	12,4	13,3	14,0	14,8	16,0	17,5	21,7	21,7	17,5	
30°	4,1	6,0	7,6	8,4	8,5	8,7	9,0	9,4	10,3	12,1	18,7	21,4	17,5	
0°	4,1	5,8	6,9	7,1	6,9	6,8	6,8	7,1	8,0	9,8	17,5	21,3	17,5	
<u>EBBA</u>														
90°	4,0	7,3	11,4	16,8	20,0	22,3	24,1	25,4	25,6	25,8	24,0	20,9	16,6	
60°	3,9	7,1	11,2	16,6	19,6	22,0	23,8	25,1	25,3	25,6	23,8	20,7	16,6	
30°	3,8	6,9	11,0	16,4	19,2	21,9	23,6	24,8	24,8	25,3	23,6	20,6	16,6	
0°	3,8	6,8	10,8	16,2	18,8	21,4	23,4	24,6	24,6	25,0	23,4	20,5	16,6	
<u>0,075%</u>														
90°	4,1	7,6	11,6	16,9	19,9	22,3	24,0	25,2	26,4	25,6	24,5	21,0	16,5	
60°	4,0	7,5	11,5	16,8	19,7	22,0	23,6	24,9	26,0	25,4	24,4	20,9	16,5	
30°	4,0	7,3	11,1	16,2	18,9	21,3	23,0	24,2	24,8	24,5	23,9	20,8	16,5	
0°	4,0	7,2	11,0	16,0	18,4	21,0	22,8	24,0	24,7	24,3	23,8	20,7	16,5	
<u>EBBA</u>														
90°	4,1	7,4	11,7	17,0	19,8	22,4	24,5	25,5	25,7	25,6	24,3	21,2	16,6	
60°	4,0	7,3	11,5	16,9	19,7	22,1	24,2	25,4	25,6	25,5	24,2	21,1	16,6	
30°	3,9	7,1	11,3	16,7	19,4	21,7	24,0	25,2	25,4	25,2	24,1	21,0	16,6	
0°	3,8	7,0	11,2	16,5	19,2	21,6	23,8	25,0	25,3	25,0	24,0	20,9	16,6	
<u>0,060%</u>														
90°	4,0	7,3	10,7	14,4	16,2	18,5	20,0	20,6	21,2	22,1	23,2	21,2	16,4	
60°	4,0	7,0	10,2	13,5	15,0	16,3	18,7	18,5	19,4	20,0	22,9	21,0	16,4	
30°	4,0	6,6	9,0	11,4	12,3	13,0	14,1	14,4	15,3	16,6	22,3	20,9	16,4	
0°	4,0	6,3	8,7	10,6	11,1	11,5	11,8	12,9	13,8	15,4	22,0	20,8	16,4	
<u>EBBA</u>														
90°	4,0	7,5	11,5	16,8	19,4	21,7	23,7	24,6	25,0	24,5	23,2	20,1	16,0	
60°	4,0	6,9	11,1	16,1	18,8	21,0	22,9	24,0	24,7	24,1	21,9	19,1	16,0	
30°	4,0	6,4	10,7	15,4	17,9	20,2	22,1	23,0	23,5	23,0	21,8	19,0	16,0	
0°	4,0	6,1	10,4	15,1	17,6	19,7	21,7	22,7	23,0	22,7	21,6	18,8	16,0	

## QUADRO 2 - cont...

0,050%

$\lambda$ nm	400	430	450	470	480	490	500	510	520	530	550	580	620
90°	4,6	7,8	11,5	15,9	17,8	20,0	21,5	22,7	24,0	24,3	24,1	21,4	17,1
60°	4,5	7,7	11,0	15,0	16,6	18,3	19,6	20,8	21,6	22,8	23,5	21,3	17,1
30°	4,4	7,2	10,1	13,0	14,2	15,2	16,2	17,1	17,9	19,8	22,4	21,2	17,1
0°	4,3	7,1	9,8	12,3	13,2	14,0	14,7	15,6	16,6	18,6	22,2	21,1	17,1

EBBA

90°	4,0	7,2	11,0	16,0	18,5	20,9	23,0	24,1	24,0	23,6	22,0	19,4	15,3
60°	4,0	7,0	10,7	15,6	18,1	20,6	22,6	23,6	23,6	23,3	21,6	19,1	15,3
30°	4,0	6,4	10,0	14,6	17,0	19,3	21,3	22,3	22,4	22,1	20,8	18,4	15,3
0°	4,0	6,2	9,8	14,3	16,7	19,1	21,0	31,9	22,0	21,9	20,6	18,0	15,3

0,040%

90°	4,1	7,5	11,4	15,8	18,0	19,8	22,0	22,9	23,5	23,3	23,2	21,2	16,4
60°	4,0	7,3	11,0	15,0	17,0	18,4	20,0	21,1	22,0	22,4	22,9	21,0	16,4
30°	3,9	7,0	10,2	13,5	14,8	16,3	17,1	18,0	19,0	20,0	22,3	20,8	16,4
0°	3,8	6,8	9,9	12,9	14,0	15,4	15,8	16,9	17,9	19,2	22,0	20,7	16,4

EBBA

90°	4,0	7,3	11,3	16,7	19,4	21,8	23,9	24,8	25,1	24,9	23,5	20,1	16,0
60°	4,0	7,0	11,0	16,5	19,0	21,4	22,9	24,4	24,7	24,6	23,2	19,1	16,0
30°	4,0	6,8	10,4	15,5	17,9	20,6	22,5	23,4	23,4	23,4	22,2	19,0	16,0
0°	4,0	6,6	10,2	15,0	17,6	20,0	22,1	23,0	23,1	23,2	22,0	18,8	16,0

0,025%

90°	4,1	7,8	11,8	17,4	20,0	22,6	25,0	25,6	26,2	26,1	24,8	21,6	17,0
60°	4,0	7,6	11,6	16,7	19,6	22,0	24,0	25,0	25,3	25,6	24,7	21,5	17,0
30°	3,9	7,3	11,2	15,9	18,4	20,6	22,2	23,0	23,8	24,3	24,3	21,4	17,0
0°	3,8	7,2	11,0	15,7	18,0	20,0	22,0	22,7	23,6	24,0	24,1	21,2	17,0

EBBA

90°	4,0	7,4	11,4	17,1	20,0	22,9	24,4	25,5	25,8	25,1	23,9	20,8	16,3
60°	4,0	7,3	11,3	16,9	19,7	22,4	24,1	24,4	25,6	25,0	23,7	20,6	16,3
30°	3,9	7,1	11,2	16,7	19,4	22,1	23,8	25,3	25,4	24,8	23,6	20,5	16,3
0°	3,9	7,0	11,0	16,6	19,3	21,9	23,7	25,1	25,2	24,6	23,5	20,4	16,3

## QUADRO 2 - cont...

0,010%

$\lambda$ nm	400	430	450	470	480	490	500	510	520	530	550	580	620
90°	4,1	7,6	11,9	17,1	19,9	22,4	24,0	25,9	25,8	26,0	25,0	21,6	17,0
60°	4,0	7,5	11,7	16,9	19,6	22,1	23,8	25,4	25,6	25,8	24,8	21,4	17,0
30°	3,9	7,3	11,3	16,2	18,8	21,1	22,9	24,0	24,2	24,8	24,5	21,2	17,0
0°	3,8	7,2	11,1	16,0	18,5	20,9	22,7	23,6	24,0	24,6	24,4	21,0	17,0

EBBA

90°	4,0	7,6	11,6	17,2	20,0	22,5	24,5	24,9	25,8	25,2	24,0	20,9	16,4
60°	4,0	7,4	11,5	16,9	19,8	22,3	24,2	24,7	25,6	25,0	23,8	20,8	16,4
30°	3,9	7,3	11,3	16,8	19,5	22,1	23,8	24,5	25,4	24,8	23,7	20,7	16,4
0°	3,9	7,2	11,1	16,6	19,3	21,8	23,6	24,3	25,2	24,7	23,6	20,6	16,4

0,005%

90°	4,1	7,6	11,5	16,9	19,9	22,3	24,0	25,2	26,4	25,6	24,5	21,0	16,5
60°	4,0	7,5	11,3	16,8	19,7	22,0	23,6	24,9	26,0	25,4	24,4	20,9	16,5
30°	4,0	7,3	11,1	16,2	18,9	21,3	23,0	24,2	24,8	24,5	23,9	20,8	16,5
0°	3,9	7,2	11,0	16,0	18,4	21,0	22,8	24,0	24,7	24,3	23,8	20,7	16,5

EBBA

90°	4,1	7,4	11,7	17,0	19,8	22,4	24,5	25,5	25,7	25,6	24,3	21,2	16,6
60°	4,0	7,3	11,5	16,9	19,7	22,1	24,2	25,4	25,6	25,5	24,2	21,1	16,6
30°	3,9	7,1	11,3	16,7	19,4	21,7	23,9	25,2	25,4	25,2	24,1	21,0	16,6
0°	3,9	7,0	11,2	16,5	19,2	21,6	23,8	25,0	25,3	25,0	24,0	20,9	16,6

Quando não temos o corante dissolvido, isto é, temos EBBA puro na cela.

Como o EBBA é transparente nos comprimentos de onda usados, podemos afirmar:

$$\mu_{EBBA} \approx 0 \quad \text{e} \quad I_p \approx I_o$$

logo

$$I_{c+p} \approx I_c$$

$I_o$  = intensidade da luz incidente

$I_p$  = intensidade da luz emergente do EBBA puro

$I_{c+p}$  = intensidade da luz emergente da solução

$x'$  = espessura da amostra

Então podemos escrever para a solução:

$$I_c = I_o e^{-\mu x'} \quad (15)$$

Aplicando a equação (15) para as direções Z e X, em um sistema de coordenadas XYZ, no qual o eixo Y é o de propagação da luz incidente, normal ao plano da amostra a qual pode girar por ângulos de  $0^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $60^\circ$  e  $90^\circ$  no plano XZ, em relação ao vetor elétrico da luz e o eixo óptico, temos:

$$I_{cz} = I_o e^{-\mu_z x'} \quad \text{e} \quad I_{cx} = I_o e^{-\mu_x x'} \quad (16)$$

Dividindo-se a primeira equação pela segunda, temos

$$\frac{\ln I_0/I_{cz}}{\ln I_0/I_{cx}} = \frac{\mu_z}{\mu_x} = F \quad (17)$$

Admite-se que o ângulo entre o eixo ótico e o vetor do momento de transição eletrônico é igual a zero.

Relembrando a equação (12), podemos calcular o parâmetro da ordem do EBBA nas diversas concentrações do vermelho de metila. Os resultados podem ser vistos no QUADRO 3 e na FIGURA 5.

Após o conhecimento da concentração adequada do corante no EBBA, passou-se as medidas da absorção da luz nesta concentração para as temperatura, comprimentos de onda e ângulos citados anteriormente. Os resultados podem ser vistos no QUADRO 4. O QUADRO 5 mostra os cálculos da absorbância relativa obtidos com o uso da equação (15). A FIGURA 6 mostra, para a temperatura de 37 °C um plote da absorbância relativa versus o comprimento de onda nos ângulos nos quais as experiências foram feitas, em relação ao vetor elétrico da luz e o eixo ótico. Os QUADROS 6 e 7 mostram a variação do parâmetro da ordem obtidos com a aplicação das equações (12) e (13), respectivamente, em função da temperatura. No QUADRO 6 os parâmetro da ordem correspondem ao coeficiente angular da reta conforme mostra a FIGURA 7 para a temperatura de 37 °C.

#### 4.2 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Primeiramente já esperávamos uma variação da absorção da luz pelo vermelho de metila, em função de sua concentração no EBBA.<sup>20</sup>

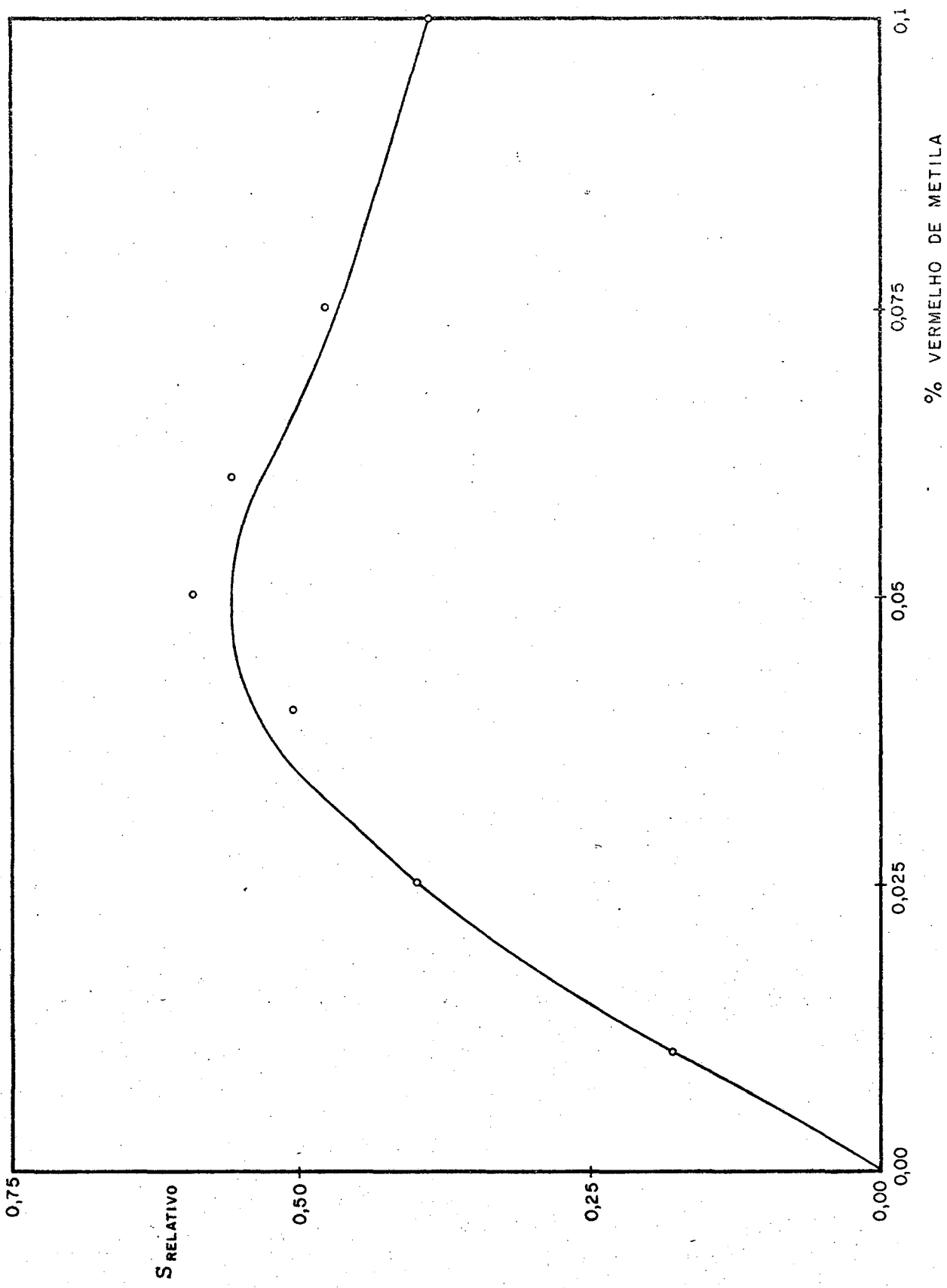
Tornou-se necessário, então, saber a faixa de contração adequada

QUADRO 3 - Cálculo do parâmetro da ordem para o EBBA a várias concentrações de vermelho de metila. Calculado a 500 nm e com o uso da equação (12).

$T_c$ °C	$T$ °C	$(T_c - T)$ °C	S	% de corante
71,0	46,0	25	0,40	0,100
70,1	45,1	25	0,48	0,075
70,5	45,5	25	0,56	0,060
76,0	51,0	25	0,60	0,050
75,0	50,0	25	0,50	0,040
76,1	51,1	25	0,40	0,025
76,4	51,4	25	0,20	0,001

FIGURA 5 - Variação do parâmetro da ordem do EBBA com a concentração de vermelho de metila. Os cálculos foram feitos em 500 nm e se mantendo  $T_c - T$  igual a 25 °C.





QUADRO 4 - Valores das absorvâncias da solução de EBBA mais o verme - lho de metila, a 0,05%, e do EBBA puro. Medidas feitas com o uso de um fotomultiplicador e leituras lidas em um voltímetro digital em decivolts.

T = 37 °C

$\lambda$ nm	400	430	450	470	480	490	500	510	520	530	550	580	620
90°	4,6	7,8	11,3	16,0	18,1	20,3	21,8	23,0	23,5	23,8	23,8	21,0	16,8
60°	4,5	7,6	10,9	14,9	16,7	18,6	19,7	20,9	21,8	22,4	23,3	20,9	16,8
30°	4,4	7,2	10,0	12,9	14,0	15,0	16,0	17,0	17,9	19,3	21,8	20,8	16,8
0°	4,3	7,0	9,7	12,0	13,0	13,7	14,0	15,3	16,2	18,0	21,4	20,7	16,8
90°	4,0	7,1	11,0	16,0	18,6	21,0	23,1	24,2	24,4	23,8	22,5	19,4	15,2
60°	4,0	6,9	10,8	15,7	18,3	20,7	22,7	23,8	24,0	23,6	22,0	19,0	15,1
30°	4,0	6,5	10,0	14,7	17,0	19,4	21,2	22,2	22,6	22,2	21,0	18,2	15,1
0°	4,0	6,4	9,8	14,3	16,6	19,2	21,0	22,0	22,4	21,9	20,9	18,0	15,0

T = 41 °C

90°	4,6	7,8	11,4	16,0	18,2	20,2	21,7	22,8	23,4	23,8	23,8	21,0	16,9
60°	4,5	7,6	11,0	14,9	16,9	18,4	19,7	21,3	21,2	22,2	23,1	20,9	16,9
30°	4,4	7,2	10,1	13,0	14,2	15,1	15,9	17,1	17,8	19,1	21,9	20,8	16,9
0°	4,3	7,1	9,8	12,3	13,1	14,0	14,3	15,5	16,4	18,0	21,4	20,7	16,9
90°	4,0	7,1	10,9	16,0	18,9	21,0	23,0	23,9	24,0	23,6	22,3	19,1	15,0
60°	4,0	6,9	10,7	15,6	18,0	20,5	22,4	23,5	23,5	23,3	21,2	19,0	15,0
30°	4,0	6,5	10,0	14,6	17,0	19,4	21,2	22,1	22,3	22,7	21,0	18,4	15,0
0°	4,0	6,4	9,8	14,3	16,6	18,9	21,0	21,7	22,0	22,1	20,9	18,1	15,0

T = 45 °C

90°	4,6	7,9	11,5	16,1	18,3	20,1	21,6	22,9	23,7	24,1	24,0	19,9	17,0
60°	4,5	7,7	11,0	14,9	16,9	18,5	19,6	21,0	21,7	22,6	23,6	19,8	17,0
30°	4,4	7,3	10,1	13,0	14,2	15,4	17,2	18,1	19,6	22,4	21,0	17,0	
0°	4,3	7,1	9,8	12,3	13,3	14,2	14,5	15,8	16,8	18,4	22,0	20,9	17,0

## QUADRO 4 - cont...

$\lambda$ nm	400	430	450	470	480	490	500	510	520	530	550	580	620
90°	4,0	7,2	11,0	16,0	18,8	20,9	23,0	24,1	24,0	23,6	22,0	19,4	15,0
60°	4,0	7,0	10,7	15,6	18,1	20,6	22,6	23,6	23,6	23,3	21,6	19,1	15,0
30°	4,0	6,6	10,0	14,6	17,0	19,3	21,3	22,3	22,4	22,1	20,8	18,1	15,0
0°	4,0	6,4	9,8	14,3	16,7	19,1	21,2	21,9	22,0	21,9	20,6	18,0	15,0

T = 49 °C

90°	4,6	7,9	11,4	15,7	18,3	20,0	21,5	23,0	23,7	24,2	24,0	21,5	17,0
60°	4,5	7,6	11,0	14,7	17,0	18,3	19,6	20,7	22,0	22,8	23,7	21,4	17,0
30°	4,4	7,2	10,2	13,0	14,5	15,4	16,0	17,2	18,5	20,0	22,4	21,3	17,0
0°	4,3	7,0	9,9	12,2	13,1	14,2	14,6	15,9	17,1	28,4	22,1	21,2	17,0

90°	4,0	7,1	10,8	15,8	18,7	21,2	22,9	24,1	24,0	23,6	22,1	19,0	15,3
60°	4,0	6,9	10,6	15,5	18,4	20,5	22,5	23,4	23,6	23,3	21,9	18,9	15,3
30°	4,0	6,5	10,0	14,5	17,4	19,4	21,6	22,0	22,2	22,1	21,0	18,2	15,2
0°	4,0	6,4	9,8	14,2	16,9	19,0	21,0	21,7	22,1	21,8	20,7	17,9	15,2

T = 53 °C

90°	4,7	7,9	11,4	15,7	18,3	20,0	21,4	22,0	23,4	24,0	23,6	21,2	16,9
60°	4,6	7,7	11,0	14,9	16,6	18,2	19,7	20,6	21,6	22,3	23,4	21,0	16,9
30°	4,5	7,4	10,1	13,0	14,2	15,4	16,2	17,4	18,6	19,5	22,1	20,9	16,9
0°	4,4	7,2	9,8	12,4	13,4	14,5	14,7	16,3	17,3	18,5	21,8	20,8	16,9

90°	4,0	7,2	11,0	16,0	19,0	21,3	22,9	24,2	24,3	23,8	22,4	19,1	15,4
60°	4,0	7,0	10,8	15,8	18,6	21,0	22,8	23,5	24,0	23,5	22,1	18,9	15,4
30°	4,0	6,6	10,2	14,9	17,1	19,8	21,7	22,5	22,8	22,4	21,2	18,3	15,4
0°	4,0	6,5	10,0	14,6	16,9	19,6	21,0	22,0	22,5	22,1	20,9	18,1	15,4

## QUADRO 4 - cont...

T = 57 °C

$\lambda$ nm	400	430	450	470	480	490	500	510	520	530	550	580	620
90°	4,4	7,8	11,2	15,6	17,9	19,7	21,3	22,5	22,9	23,5	23,5	20,9	16,8
60°	4,3	7,6	11,0	14,6	16,6	18,3	19,6	20,8	21,3	22,2	23,1	20,8	16,8
30°	4,2	7,2	10,1	12,9	14,3	15,6	16,4	17,5	18,3	19,8	22,0	20,7	16,8
0°	4,1	7,1	9,8	12,4	13,6	14,6	15,8	16,4	17,5	18,9	21,8	20,6	16,8
90°	4,0	7,1	11,0	16,1	18,8	21,1	22,9	24,0	24,1	24,0	22,5	22,0	15,5
60°	4,0	7,0	10,8	15,7	18,4	20,9	22,7	23,8	24,0	23,8	22,3	21,9	15,5
30°	4,0	6,6	10,1	15,0	17,3	19,7	21,8	22,5	22,9	22,7	21,2	21,2	15,5
0°	4,0	6,4	10,0	14,6	17,0	19,4	21,1	22,2	22,7	22,3	21,0	21,1	15,5

T = 61 °C

90°	4,7	7,8	11,1	15,3	17,6	19,6	21,2	22,3	22,8	23,2	23,4	21,0	16,9
60°	4,6	7,6	10,8	14,5	16,3	17,9	19,6	20,3	21,0	21,9	23,2	20,9	16,9
30°	4,5	7,3	10,0	13,0	14,2	15,4	16,8	17,6	18,5	19,8	22,2	20,8	16,9
0°	4,4	7,0	9,9	12,4	13,4	14,4	15,0	16,5	17,4	19,0	22,0	20,7	16,9
90°	4,0	7,2	11,1	16,1	18,7	21,0	22,9	23,8	24,3	23,9	22,6	19,4	15,6
60°	4,0	7,0	10,8	15,9	18,5	20,7	22,8	23,5	23,8	23,6	22,4	19,3	15,6
30°	4,0	6,7	10,2	14,9	17,5	19,6	21,5	22,5	22,9	22,7	21,4	18,7	15,6
0°	4,0	6,5	10,1	14,7	17,3	19,4	21,2	22,1	22,6	22,4	21,1	18,6	15,6

T = 66 °C

90°	4,7	7,7	11,2	15,2	17,4	19,4	21,1	22,4	22,7	23,4	23,7	21,3	16,9
60°	4,6	7,6	10,9	14,6	16,2	18,0	19,6	20,8	21,4	22,1	23,5	21,2	16,9
30°	4,5	7,3	10,1	13,2	14,4	15,8	17,0	17,9	18,8	20,6	22,5	21,1	16,9
0°	4,4	7,1	9,9	12,6	13,7	14,5	15,2	17,3	17,8	19,3	22,3	21,0	16,9
90°	4,0	7,4	11,0	16,2	18,8	21,0	22,9	24,0	24,6	24,0	22,3	19,2	16,0
60°	4,0	7,2	10,9	15,9	18,5	20,8	22,8	23,8	24,1	23,8	22,1	19,0	16,0
30°	4,0	6,8	10,2	15,1	17,6	20,0	21,8	22,7	23,1	22,8	21,5	18,8	16,0
0°	4,0	6,5	10,1	14,9	17,3	19,7	21,3	22,6	22,8	22,6	21,3	18,6	16,0

## QUADRO 4 - cont...

T = 70 °C

$\lambda$ nm	400	430	450	470	480	490	500	510	520	530	550	580	620
90°	4,7	7,6	11,1	15,4	17,3	19,2	20,9	22,1	22,4	23,4	23,4	21,2	16,8
60°	4,6	7,4	10,9	14,8	16,6	18,3	20,0	20,9	21,4	22,5	23,1	21,1	16,8
30°	4,5	7,2	10,3	13,4	14,8	16,1	17,0	18,5	19,3	20,6	22,5	21,0	16,8
0°	4,4	7,1	10,0	13,0	14,1	14,8	15,4	17,5	18,6	20,0	22,2	20,9	16,8
90°	4,0	7,2	11,1	16,1	18,7	21,0	23,0	24,0	24,2	23,7	22,3	19,5	15,2
60°	4,0	7,0	10,9	15,8	18,5	20,6	22,6	23,7	23,8	23,5	22,0	19,1	15,2
30°	4,0	6,8	10,4	15,3	17,6	19,8	21,5	22,7	22,9	22,6	21,3	18,6	15,2
0°	4,0	6,6	10,2	15,1	17,5	19,6	21,2	22,4	22,6	22,5	21,1	18,4	15,2

T = 73 °C

90°	4,6	7,5	10,9	15,3	17,5	19,4	20,6	21,7	22,5	23,2	23,0	20,0	16,5
60°	4,5	7,4	10,6	14,3	15,8	17,7	19,0	19,7	20,8	21,8	22,6	19,9	16,5
30°	4,4	7,3	10,0	13,2	14,6	16,0	17,0	18,4	19,4	20,5	21,6	19,8	16,5
0°	4,3	7,1	9,7	12,9	14,3	15,7	16,0	17,8	19,0	20,0	21,4	19,7	16,5
90°	4,0	7,3	11,1	16,3	19,0	21,2	23,0	24,2	24,6	24,1	22,6	19,5	15,5
60°	4,0	7,2	11,0	16,0	18,6	21,0	22,7	23,6	24,3	23,8	22,5	19,4	15,5
30°	4,0	6,9	10,6	15,3	17,8	20,2	21,8	22,7	23,6	23,1	21,8	19,0	15,5
0°	4,0	6,8	10,4	15,0	17,6	19,8	21,0	22,5	23,0	23,0	21,6	18,9	15,5

T = 80 °CT = 82 °CT = 85 °C

90°	4,7	7,9	11,3	15,1	16,9	18,6	20,0	21,1	22,2	23,4	24,3	21,6	17,4
60°	4,7	7,9	11,3	15,1	16,9	18,6	20,0	21,1	22,2	23,4	24,3	21,6	17,4
30°	4,7	7,9	11,3	15,1	16,9	18,6	20,0	21,1	22,2	23,4	24,3	21,6	17,4
0°	4,7	7,9	11,3	15,1	16,9	18,6	20,0	21,1	22,2	23,4	24,3	21,6	17,4
90°	4,1	7,6	11,8	17,1	20,0	22,2	24,0	25,0	25,2	24,9	23,3	20,1	16,2
60°	4,1	7,6	11,8	17,1	20,0	22,2	24,0	25,0	25,2	24,9	23,3	20,1	16,2
30°	4,1	7,6	11,8	17,1	20,0	22,2	24,0	25,0	25,2	24,9	23,3	20,1	16,2
0°	4,1	7,6	11,8	17,1	20,0	22,2	24,0	25,0	25,2	24,9	23,3	20,1	16,2

QUADRO 5 - Valores da absorbância relativa, em unidades arbitrárias, de uma solução de EBBA com vermelho de metila a 0,050% obtidos com o uso de um fotomultiplicador e com a equação (15).

T = 37 °C

$\lambda$ nm	470	480	490	500	510	520	530
90°	0,000	0,066	0,068	0,115	0,101	0,050	0,000
60°	0,104	0,183	0,214	0,282	0,260	0,192	0,104
30°	0,261	0,388	0,514	0,562	0,533	0,466	0,280
0°	0,350	0,489	0,675	0,810	0,726	0,648	0,392

T = 41 °C

90°	0,000	0,075	0,077	0,116	0,094	0,050	0,000
60°	0,092	0,126	0,216	0,257	0,196	0,206	0,096
30°	0,232	0,360	0,501	0,585	0,524	0,450	0,345
0°	0,301	0,473	0,600	0,768	0,673	0,587	0,410

T = 45 °C

90°	0,000	0,054	0,078	0,125	0,102	0,025	0,000
60°	0,092	0,137	0,215	0,282	0,233	0,168	0,061
30°	0,232	0,360	0,451	0,585	0,520	0,526	0,240
0°	0,301	0,455	0,592	0,760	0,653	0,540	0,348

T = 49 °C

90°	0,012	0,054	0,116	0,126	0,093	0,025	0,000
60°	0,106	0,158	0,227	0,276	0,245	0,140	0,043
30°	0,218	0,365	0,462	0,600	0,492	0,364	0,200
0°	0,303	0,509	0,582	0,727	0,622	0,513	0,285

T = 53 °C

90°	0,038	0,075	0,120	0,135	0,119	0,075	0,000
60°	0,117	0,227	0,286	0,292	0,263	0,210	0,105
30°	0,273	0,371	0,502	0,585	0,514	0,407	0,277
0°	0,326	0,464	0,603	0,713	0,599	0,525	0,355

T = 57 °C

$\lambda_{nm}$	470	480	490	500	510	520	530
90°	0,063	0,098	0,137	0,144	0,129	0,102	0,042
60°	0,145	0,205	0,265	0,302	0,286	0,238	0,140
30°	0,288	0,381	0,466	0,570	0,503	0,448	0,273
0°	0,326	0,446	0,568	0,709	0,605	0,520	0,330

T = 61 °C

90°	0,102	0,121	0,138	0,154	0,130	0,127	0,060
60°	0,184	0,253	0,290	0,302	0,293	0,250	0,150
30°	0,273	0,418	0,482	0,584	0,500	0,426	0,273
0°	0,340	0,510	0,596	0,692	0,584	0,523	0,330

T = 66 °C

90°	0,130	0,150	0,158	0,163	0,137	0,123	0,050
60°	0,170	0,265	0,289	0,302	0,277	0,237	0,156
30°	0,268	0,401	0,471	0,500	0,475	0,412	0,203
0°	0,335	0,466	0,558	0,675	0,552	0,495	0,315

T = 70 °C

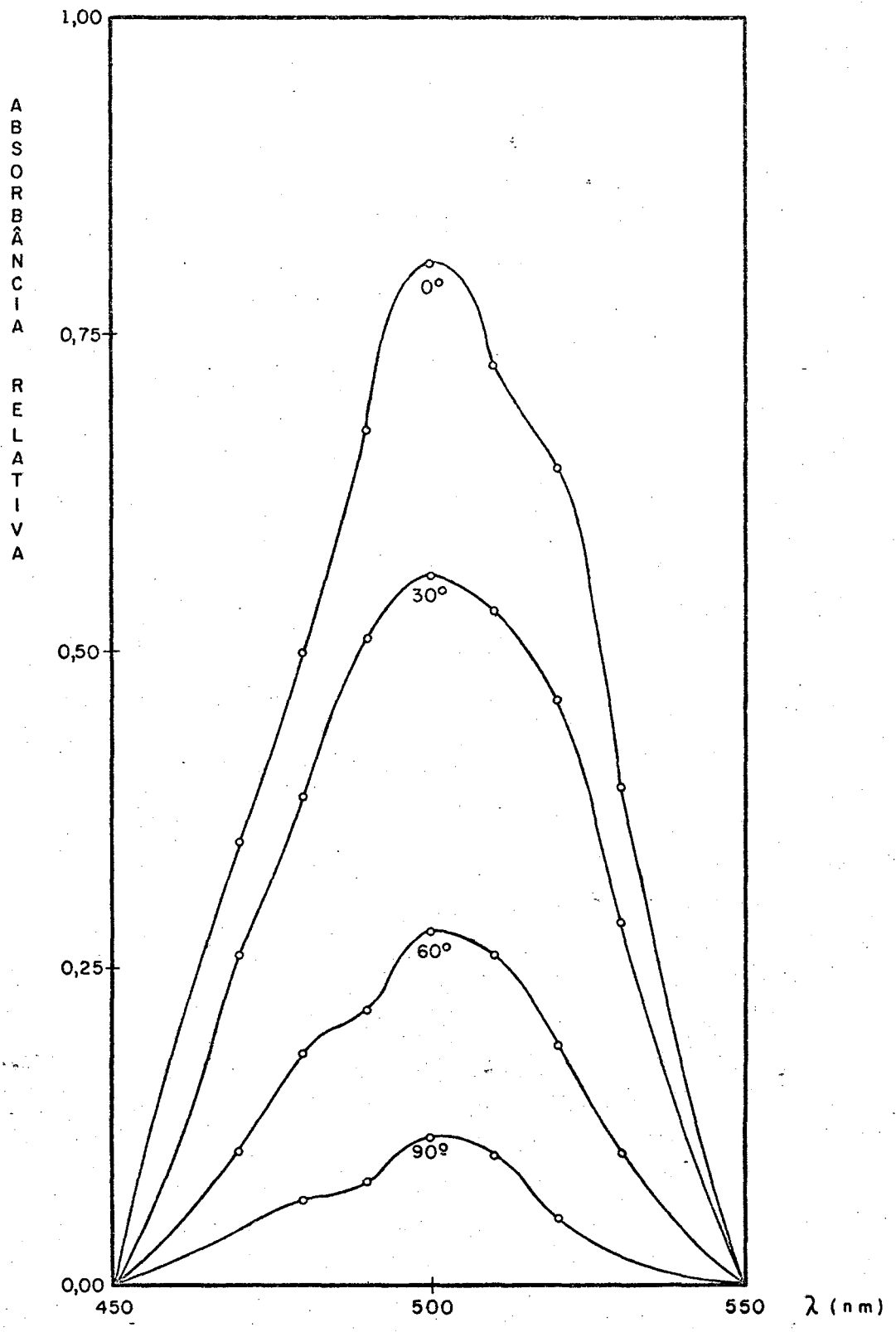
90°	0,089	0,155	0,180	0,190	0,164	0,154	0,025
60°	0,130	0,216	0,236	0,244	0,223	0,194	0,087
30°	0,265	0,346	0,413	0,470	0,426	0,342	0,185
0°	0,300	0,432	0,482	0,640	0,511	0,390	0,235

T = 73 °C

90°	0,126	0,164	0,187	0,220	0,210	0,178	0,104
60°	0,224	0,326	0,353	0,356	0,361	0,310	0,175
30°	0,295	0,396	0,456	0,497	0,435	0,392	0,240
0°	0,301	0,415	0,464	0,544	0,468	0,382	0,280

FIGURA 6 - Absorbância relativa do vermelho de metila em uma solução 0,050% com o EBBA na região do visível em função do ângulo do vetor elétrico da luz e o eixo ótico.





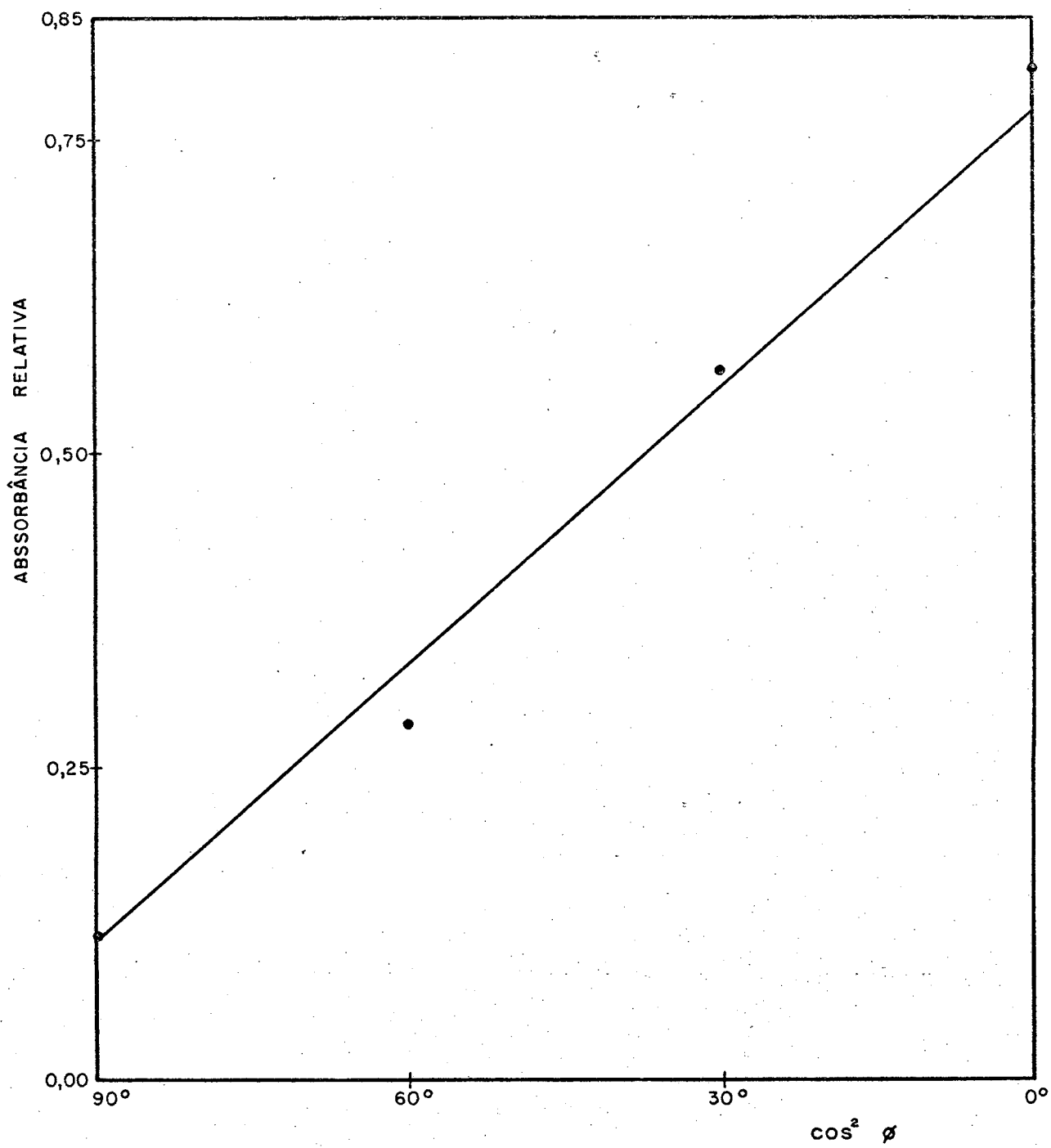
QUADRO 6 - Cálculo do parâmetro da ordem para o EBBA em uma solução com vermelho de metila a 0,05%, em 500 nm, com o uso da equação (12).

T °C	(T <sub>c</sub> -T) °C	S
37	39	0,66
41	35	0,65
45	31	0,63
49	27	0,61
53	23	0,59
57	19	0,56
61	15	0,54
66	10	0,51
70	6	0,44
73	3	0,33

QUADRO 7 - Cálculo do parâmetro da ordem para o EBBA em uma solução com vermelho de metila a 0,05%, em 500 nm, com o uso da equação (13).

T °C	(Tc-T) °C	S
37	39	0,67
41	35	0,65
45	31	0,63
49	27	0,61
53	23	0,58
57	19	0,56
61	15	0,54
66	10	0,49
70	6	0,45
73	3	0,32

FIGURA 7 - Plote de absorvância relativa do vermelho de metila em uma solução 0,05% em EBBA versus o  $\cos^2\phi$ , sendo  $\phi$  o ângulo entre o vetor elétrico da luz plano polarizada e o eixo ótico.



para as nossas experiências. Pelos dados empíricos do quadro 3 observa-se que esta está em cerca de 0,05%. Para baixas concentrações esperávamos que a variação do parâmetro da ordem não variasse tanto como aparece no gráfico da figura 5, mas que permanecesse aproximadamente constante no mesmo nível. Podemos atribuir a este fato que a sensibilidade do nosso sistema é muito pobre, isto é, é muito pequena a absorção e aumenta a margem de erros para altas porcentagens. Acima da concentração de 0,05%, provavelmente, o EBBA não dissolveu o vermelho de metila misturado e este não se encontra totalmente orientado. Os dados obtidos pela variação da concentração do vermelho de metila no EBBA foram todos calculados em 500 nm, mantendo-se constante Tc-T em 25 °C. Ao aplicar-se o método dos mínimos quadrados para a construção da figura 5 se obtem um parâmetro da ordem relativo e, em verdade, se tem em 0,05% a faixa adequada para os experimentos futuros.

Ao se olhar a figura 6 se observa que a máxima absorbância ocorre na faixa de 500 nm, sendo esta devido a presença do vermelho de metila, porque o EBBA é transparente nesta faixa do visível. Outrossim, ainda se observa que a máxima absorbância relativa ocorre quando o ângulo entre o vetor elétrico da luz incidente e o eixo ótico é de 0°, diminuindo gradualmente para 30°, 60° e tendo a menor absorbância em 90°. Figuras idênticas a esta podem ser feitas para as demais temperaturas, diminuindo apenas a distância entre os picos máximos. Dados experimentais nos revela que em comprimentos de onda abaixo de 450 nm e acima de 550 nm a absorbância relativa é nula.

Os parâmetro da ordem calculados pelo uso das equação (12) e (13), devidamente demonstradas no Capítulo II, mostram-se perfeitamente coerentes. A equação (13) é na realidade a equação de uma reta e um plote da intensidade relativa versus o  $\cos^2 \phi$  nos deu uma reta

cujo coeficiente angular é o parâmetro da ordem. A FIGURA 7 mostra isto para a temperatura de 37 °C. Para as demais temperaturas a figura é a mesma diminuindo apenas o coeficiente angular, dados estes estão mostrados no QUADRO 6. Em todas as figuras aplicou-se o método dos mínimos quadrados afim de se obter as melhores retas.

A FIGURA 8 nos mostra muito bem a variação do parâmetro da ordem com a temperatura. Se observa que, a medida que a temperatura aumenta, diminui o valor de S e que este é zero acima da temperatura do ponto claro. É um resultado termodinamicamente esperado porque a medida que aumenta a temperatura, aumenta também a agitação térmica. Acima da  $T_c$  temos o estado líquido isotrópico e as moléculas do cristal líquido nemático se encontram distribuídas caoticamente, logo o parâmetro da ordem o qual nos dá o grau de simetria das moléculas é completamente nulo.

Procuramos também comparar nossos resultados com aqueles obtidos pela TCMN, com os dados de RMN e com os dados de RAMAN. Neste último método se tomou um composto homólogo do EBBA ou seja o MBBA, já mencionado anteriormente. As medidas foram feitas numa solução a 30% em peso, do seguinte soluto: N-(p'-butoxibenzilideno)-p-cianoanilina (BBCA).<sup>21</sup> Estas comparações podem ser melhor visualizadas na FIGURA 9.

Os nossos dados estão cerca de 5% abaixo dos valores obtidos com RMN, considerado como um dos métodos mais acurados. Nas experiências com RMN o cristal líquido EBBA está parcialmente deuterado.<sup>22</sup> Podemos considerar que o valor do ângulo alfa entre o vetor do momento de transição eletrônico e o eixo ótico para as experiências com o corante dicróico seja igual a zero; mas que no caso das experiências com RMN o ângulo alfa pode ter um valor diferente de zero, e pode nos dar assim um valor de S maior que aqueles obtidos pelas nos

FIGURA 8 - Variação do parâmetro da ordem do EBBA versus  $T_c - T$ .



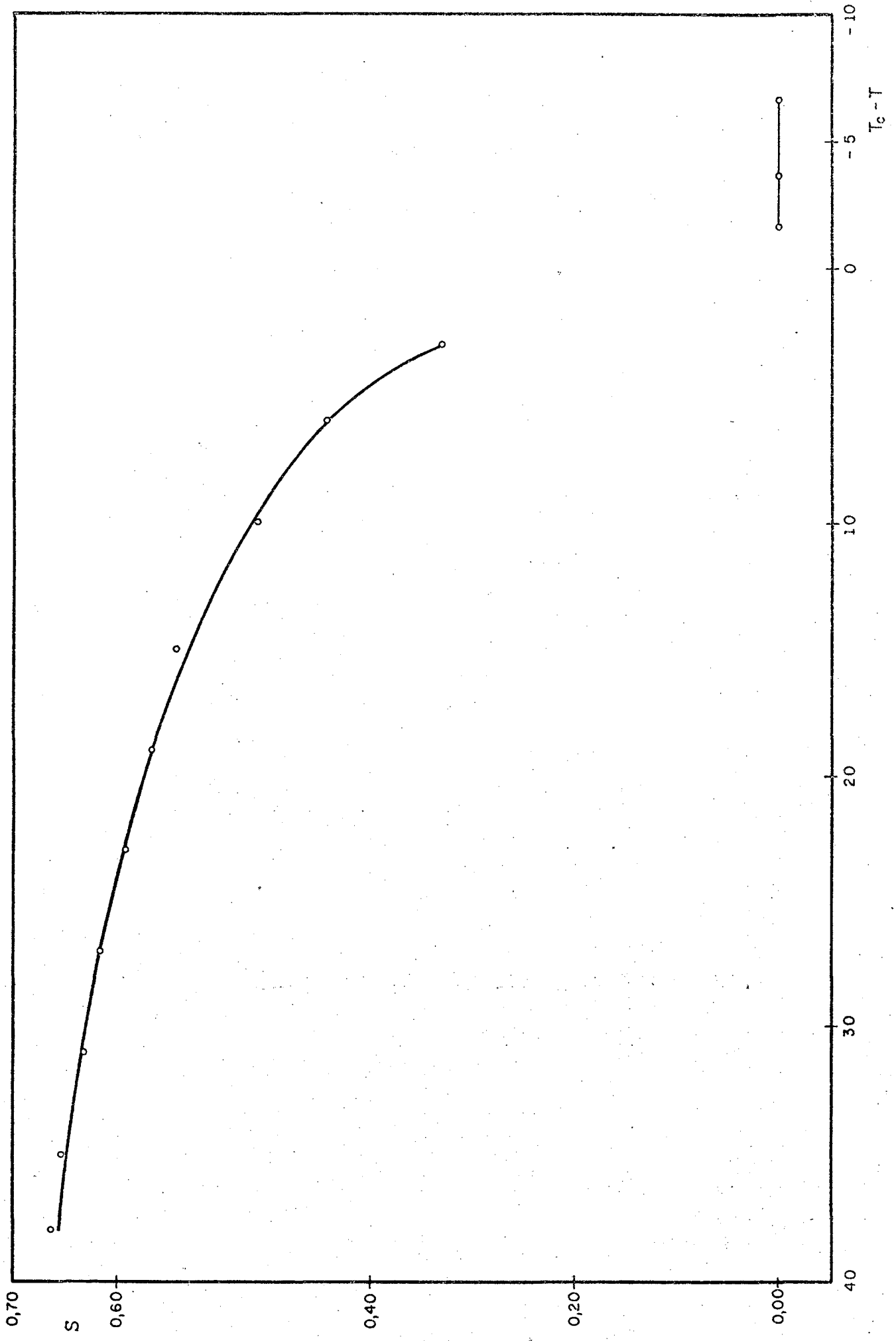


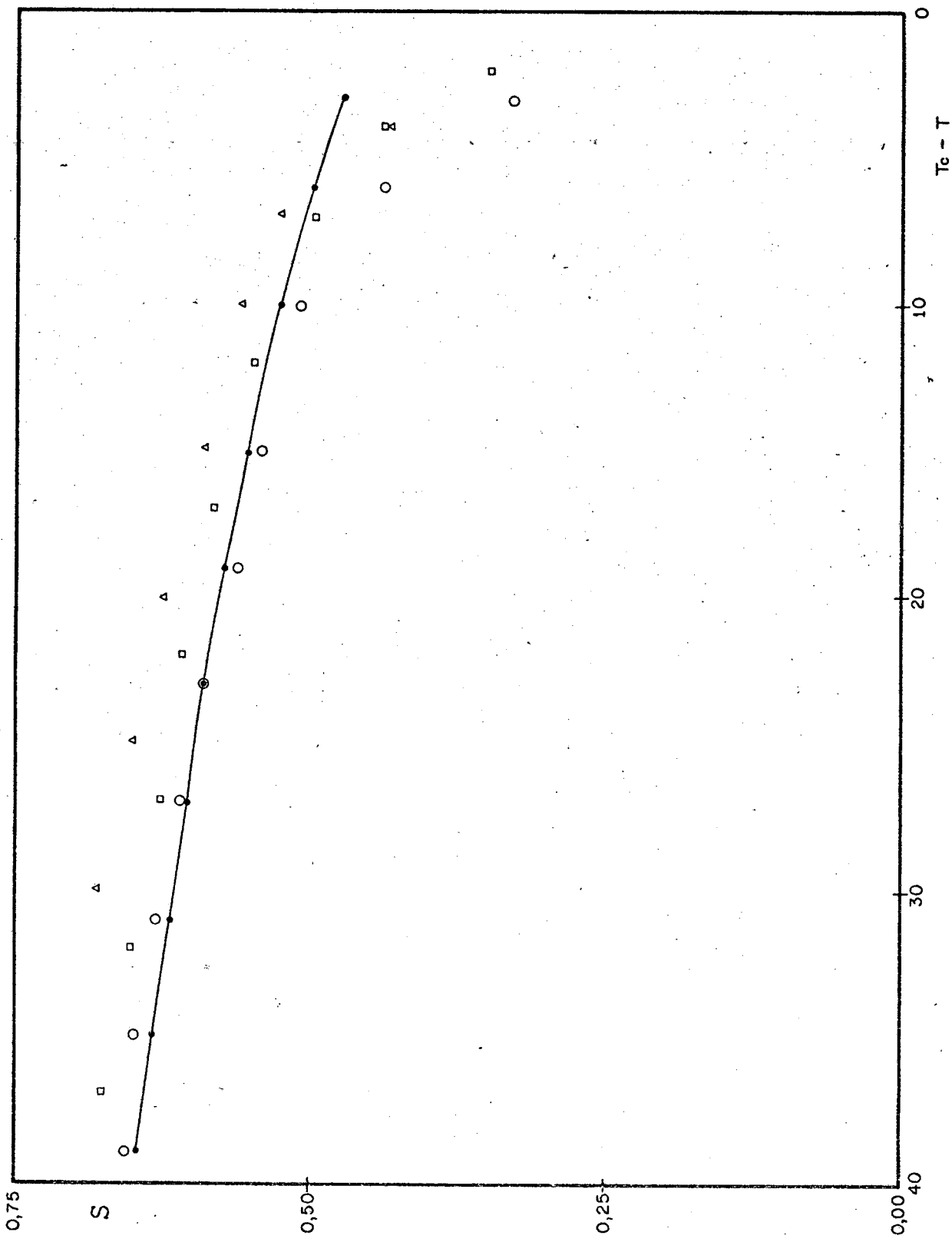
FIGURA 9 - Gráfico comparativo da variação do parâmetro da ordem para o EBBA versus  $T_c - T$ .

△ dados de RAMAN

□ dados RMN

— TCMN

○ dados obtidos por absorção de um corante dicróico



sas medidas.

Observamos que os dados obtidos por espectro de RAMAN para o MBBA estão plenamente de acordo com aqueles obtidos com a absorção dicróica. Quanto a TCMN tanto os nossos valores como aqueles obtidos pe los dados de RMN e inclusive RAMAN concordam muito bem, porém se observa uma discordância para temperaturas mais elevadas. Este deta<sup>l</sup>he é atribuído ao fato de que a TCMN não é muito exata próximo a temperatura do ponto claro.

## C A P Í T U L O V

### CONCLUSÃO

No capítulo IV nos ocupamos com as medidas do parâmetro da ordem do cristal líquido nemático EBBA, usando como corante dicróico o vermelho de metila, o qual é o soluto. As moléculas do corante se alinham na mesma direção que as moléculas do cristal líquido nemático e subsequentemente a absorção dicróica da luz facilita as medidas do parâmetro da ordem, o qual diminui com o aumento da temperatura na fase nemática e toma o valor menor que 1 e maior que zero como era esperado pela TCMN.

Recentemente, Shahidhara Prasad<sup>22</sup> mediu o parâmetro da ordem do EBBA parcialmente deuterado (EBBA<sub>d19</sub>) usando a separação do dublete dos prótons aromáticos em sua experiência com RMN. Comparamos nossos resultados com aqueles obtidos por RMN.

Quando comparamos nossos resultados, supomos que a matriz do elemento dipolar do momento de transição no vermelho de metila faz um ângulo zero com o eixo molecular comprido da molécula do corante. Com isto verificamos que os nossos resultados são 5% menores que os valores obtidos por RMN. Observamos ainda que os nossos valores são sistematicamente menores que os valores obtidos por RMN. Este abaixamento sistemático do parâmetro da ordem pode ser explicado se admitirmos um pequeno ângulo entre o momento de transição e o eixo molecular comprido. O ângulo calculado tem uma perfeita concordância com os nossos resultados.

Tomando os valores obtidos por RMN como padrão e os dados de

nossa experiência observamos que o valor do ângulo alfa, calculado com o auxílio da equação (11) é aproximadamente  $3^{\circ}$ . Este detalhe deve ser verificado por futuros cálculos de Mecânica Quântica para o momento de transição do vermelho de metila e também em futuros experimentos com cristais líquidos homólogos, como o MBBA. Então se existe dados acurados do parâmetro da ordem do MBBA, através de diferentes medidas, sugerimos para futuros experimentos, usando o vermelho de metila, confirmar o ângulo do momento de transição.

Em conclusão, verificamos que a absorção de corantes dicróicos em solventes nemáticos podem ser usadas para determinar o valor do parâmetro da ordem de cristais líquidos nemáticos. Embora este método não seja acurado, tal como o método de RMN, tomado como padrão, todavia ele é perfeitamente viável através de experimentos simples e permite uma rápida determinação do parâmetro da ordem, sem muita complexidade de equipamento.

Também, se usamos um espectrofotômetro para determinar a absorbância absoluta, podemos determinar o vetor do momento de transição eletrônico do corante dicróico se soubermos o parâmetro da ordem obtido por medidas de RMN. Esta nossa experiência com absorção de corantes dicróicos em solventes nemáticos pode ser usada para entender melhor as propriedades físicas e químicas fundamentais de corantes os quais têm muitos e variados usos em alimentos, medicina, e vestuário.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - STEINSTRASSE, R. & POHAL, L. Chemistry and applications in liquid crystals. Angew. Chem., 12(8):617-30, 1973.
- 2 - BROWN, G. H. Liquid crystals and some of their applications in chemistry. Anal. Chem., 41(13):26A-39A, 1969.
- 3 - WOJTOWICZ, P. J. Introduction to the molecular theory in nematic liquid crystal. RCA Rev., 35:105-119, 1974.
- 4 - MAIER, W. & SAUPE, A. A simple molecular statistical theory of the nematic liquid crystalline phase. Z. Naturforsch., 14A:882-9, 1959; 15A:287-92, 1960.
- 5 - WATANABE, T. et al. Étude d'absorption des composés organiques dissous dans un cristal liquide nématique orienté. Mol. Cryst. & Liq. Cryst., 31:285-293, 1975.
- 6 - MADHUSUDANA, N. V. et al. Orientational order in anisaldazine in the nematic phase. In: BROWN, G. H. & LABES, M. M. Liquid Crystals. London, Gordon, 1972. V. 3, p. 115-21.
- 7 - HEILMEIER, G. H. et al. Guest-Host interactions in nematic liquid crystals. In: BROWN, G. H. Liquid Crystals. London, Gordon, 1969. V. 3, p. 763-73.
- 8 - STEPHEN, M. J. & STRALEY, J. P. Physics of liquid crystals. Rev. Mod. Phys., 46(4):676-8, 1974.
- 9 - SAUPE, A. & ENGLERT, G. High-resolution nuclear magnetic resonance spectra of oriented molecules. Phys. Rev. Lett., 11(10):462-4, 1963.

- 10 - DE GENNES, P. G. Long and short range order in nematics. In: The Physics of liquid crystals. Oxford, Clarendon Press, 1974. 333 p., p. 23-56.
- 11 - SNYDER, L. C. & MEIBOOM, S. Nuclear magnetic resonance in liquid crystal solvents. In: BROWN, G. H. Liquid Crystals. London, Gordon, 1969. V. 2, p. 189-215.
- 12 - JEN, S. et al. Raman scattering from a nematic liquid crystal: Orientational Statistics. Phys. Lett., 31(26):1552-6, 1973.
- 13 - DE GENNES, P. G. The physics of liquid crystals. Oxford, Clarendon Press, 1974. 333 p., p. 33-34.
- 14 - SAUPE, A. & MAIER, W. Methoden zur Bestimmung des Ordnungsgrades nematischer kristallinflussiger Schichten. Z. Naturforsch., 16A:816-24, 1961.
- 15 - PRIESTLEY, E. B. Nematic order: The long range orientational distribution function. RCA Rev., 35:144-175, 1974.
- 16 - CHATELAIN, P. Comptes Rendus Acad. Sci. Paris, 213:875, 1941. Apud WILSON, R. M.; GARDNER, E. J. & SQUIRE, R. H. The absorption of light by oriented molecules. J. Chem. Educ., 50(2):94-8, 1973.
- 17 - BERREMAN, D. W. Dynamics of the orientation of a nematic liquid crystal film in a variable magnetic field. Phys. Rev. Lett., 28(26):1681-3, 1972.
- 18 - HARTSHORNE, N. H. & STUART, A. Crystals and the polarising microscope. 4 ed., London, E. Arnold, 1970. 614 p., p. 323-33.
- 19 - DONBROW, M. Instrumental methods in analytical chemistry. London, Sir Isaac Pitman, 1967. 326 p., p. 29-66.
- 20 - TIKHONOV, E. et al. Planar dye Laser in Isotropic and Anisotropic oriented media. Appl. Phys., 11:357-361, 1976.



- 21 - JEN, S. et al. Raman scattering from a nematic liquid crystals: Orientational Statistics. Phys. Rev. Lett., 31(26):1152-6, 1973.
- 22 - PRASAD, J. S. Orientational order parameters and conformation of nematic p-etoxybenzylidene-p-n-butylaniline. J. Chem. Phys., 65(3):941-4, 1976.