ALGUNS ASPECTOS DA FÍSICA DA MATÉRIA MOLE

Dora Izzo – IF UFRJ
e muitos outros...

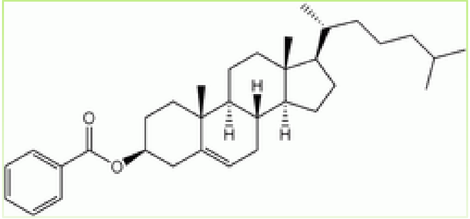
Sumário

- 1 - Cristais líquidos
  caracterização e exemplos
- 2 – Polímeros
  caracterização
- 3 – Micelas
  estática e dinâmica
- 4 – Polieletrólitos
  problemas em andamento
- .... e outros (a família está sempre crescendo)

Cristais líquidos

Lehmann

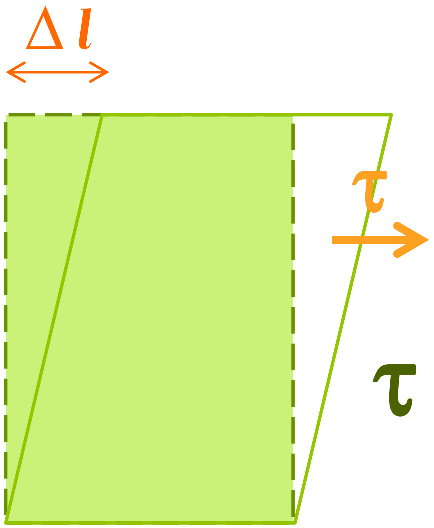
- Reinitzer e Lehmann 1888



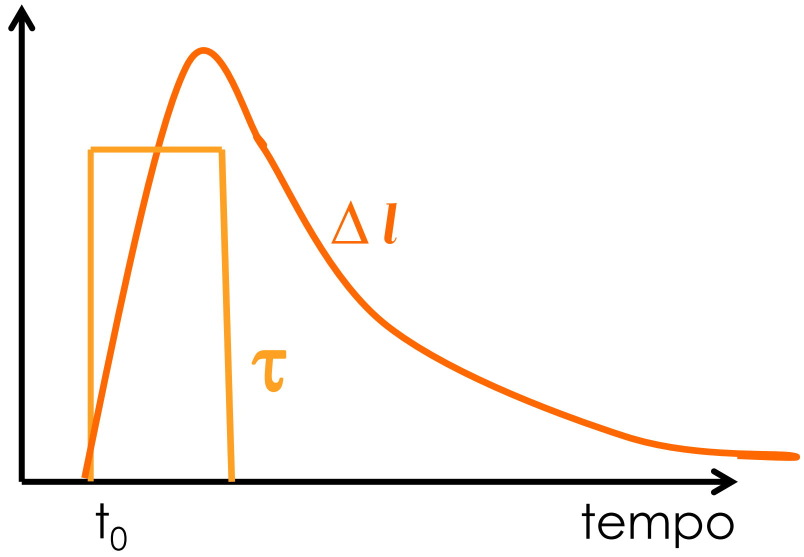
benzoato de colesteril

FLUEM como os líquidos porém sua **ESTRUTURA** é diferente da dos líquidos

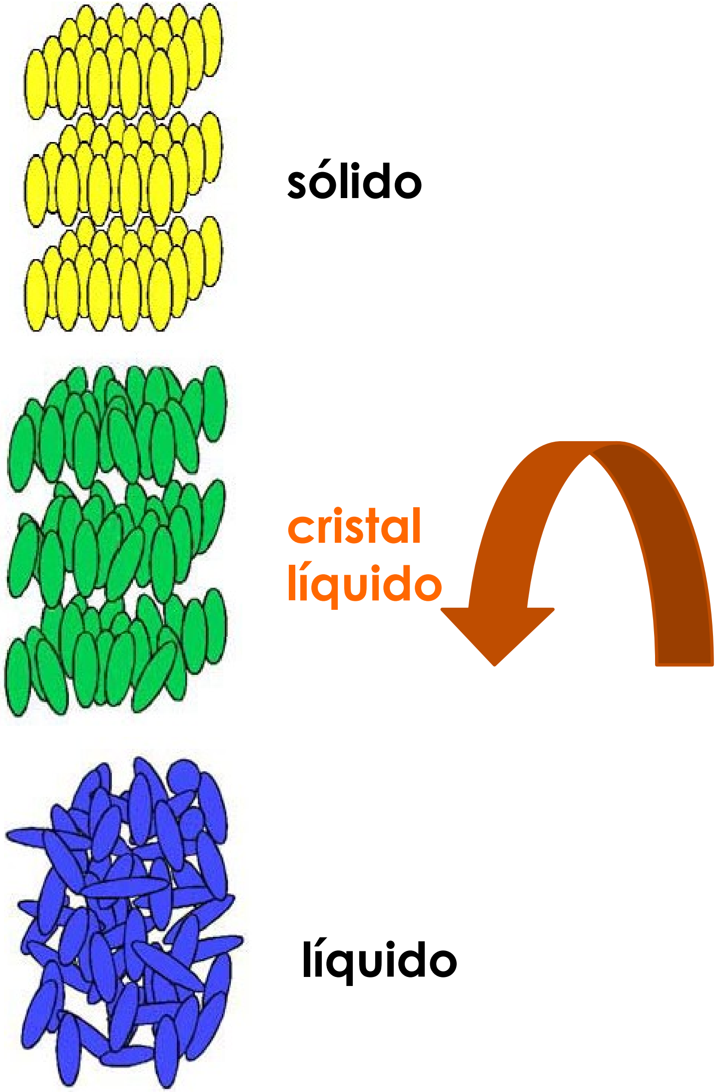
FLUIDEZ



$$\tau = G \ \square \ l$$



ESTRUTURA



sólido

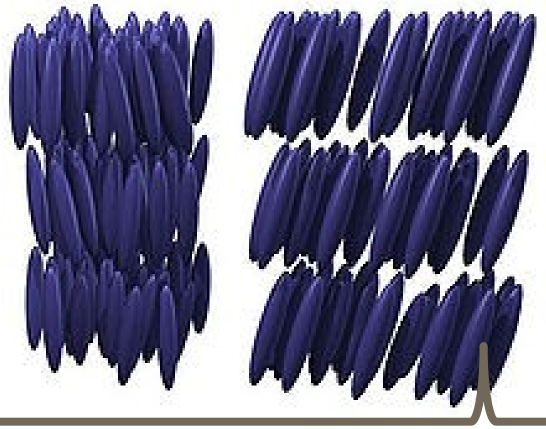
cristal líquido

líquido

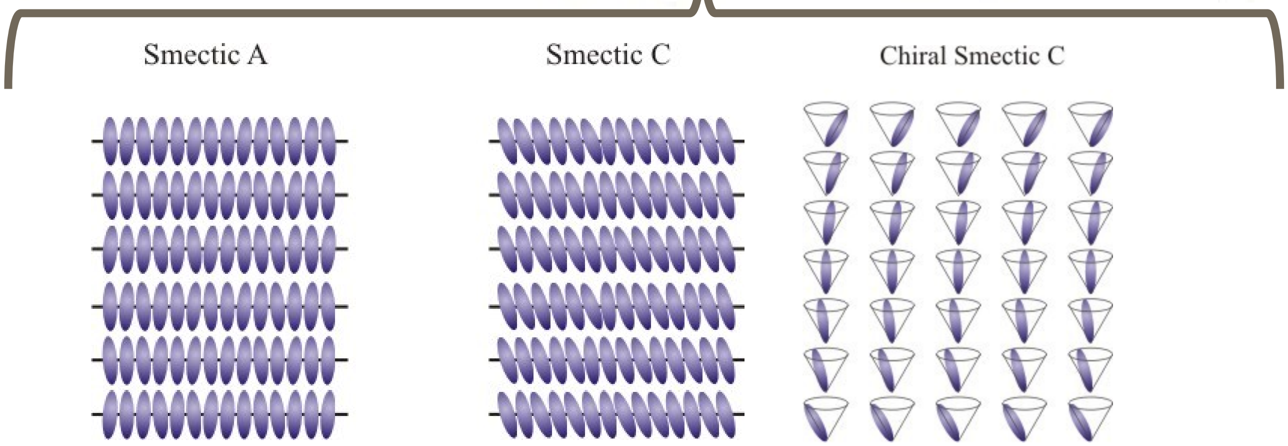
Variedades de estruturas dos cristais líquidos

nemática

esméticas A e C



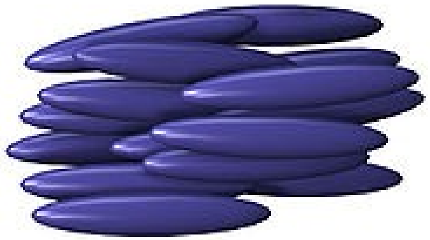
colestéricas

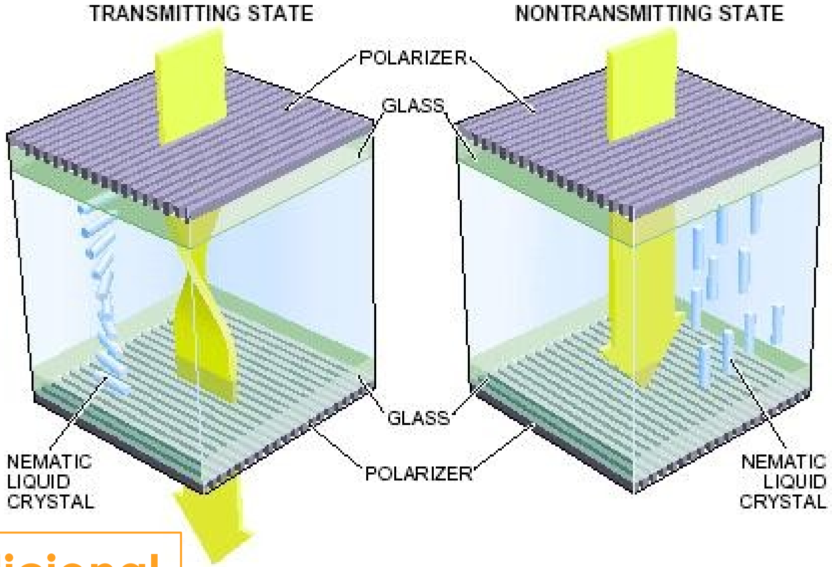


Displays de calculadoras

(iniciação científica – ensino médio)

“twisted nematic effect”



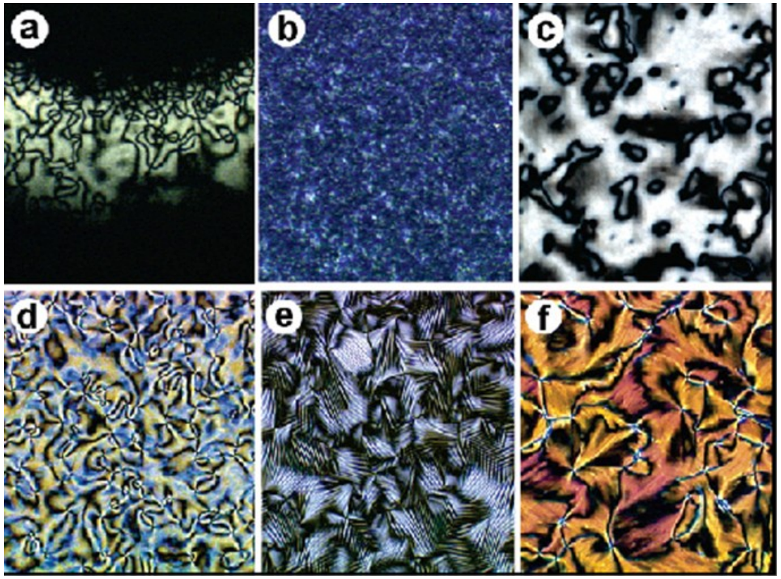


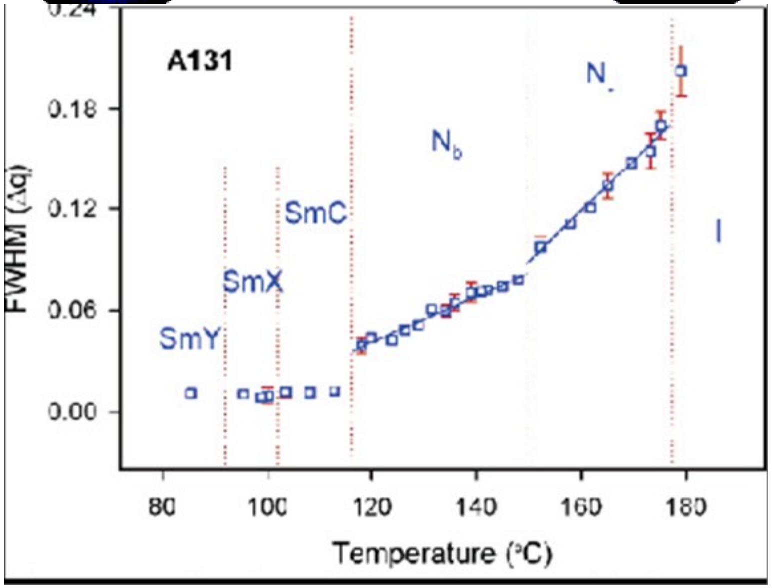
tradicional

Produzimos um fundo escuro com digitos claros pela rotação dos polarizadores

Transições nemático-esméticas

(em preparação)...





V.Prasad *et al*., J. Am. Chem. Soc. 127, 17224-17227 (2005)

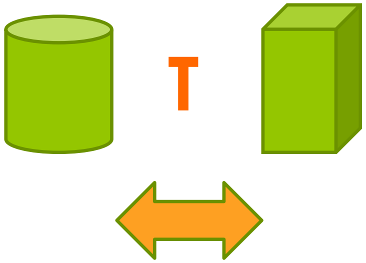
nemático

esmético

nemático

esmético

ambas as fases possuem refringências uniaxial **ou** biaxial



→ 2 parâmetros de ordem: l_2 e l_3

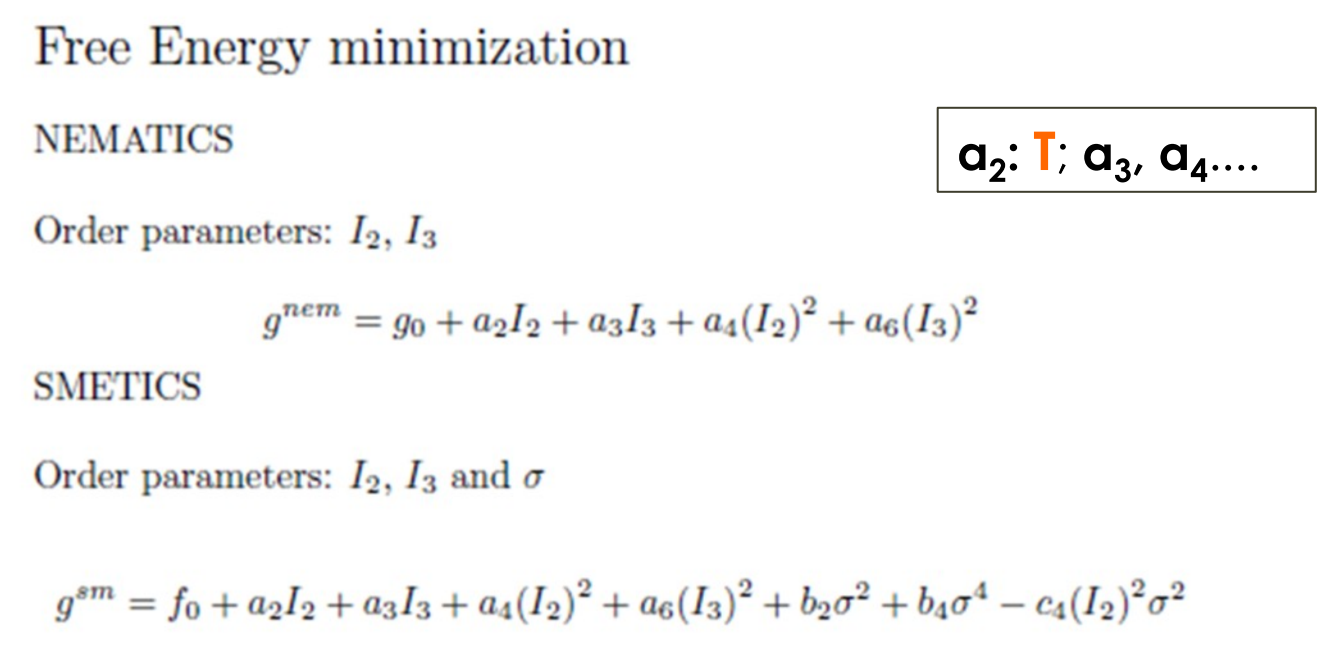
→ +1 parâmetro de ordem σ para as camadas

$$\rho = \rho_0 + \sigma \cos[(2\pi/L)z + \phi]$$

Para cada "**T**" obtemos a energia livre de cada estrutura possível. A que ocorre de fato é aquela de menor energia.

CÁLCULOS ANALÍTICOS E NUMÉRICOS.

Exemplo: $f(x)= ax^2+bx$
min: $\underline{x}=-2a/b$
energia de $\underline{x}$: $f(\underline{x})=a(\underline{x})^2 + b\,\underline{x}$



Free Energy minimization

NEMATICS

Order parameters: I_2, I_3

$$g^{nem} = g_0 + a_2 I_2 + a_3 I_3 + a_4 (I_2)^2 + a_6 (I_3)^2$$

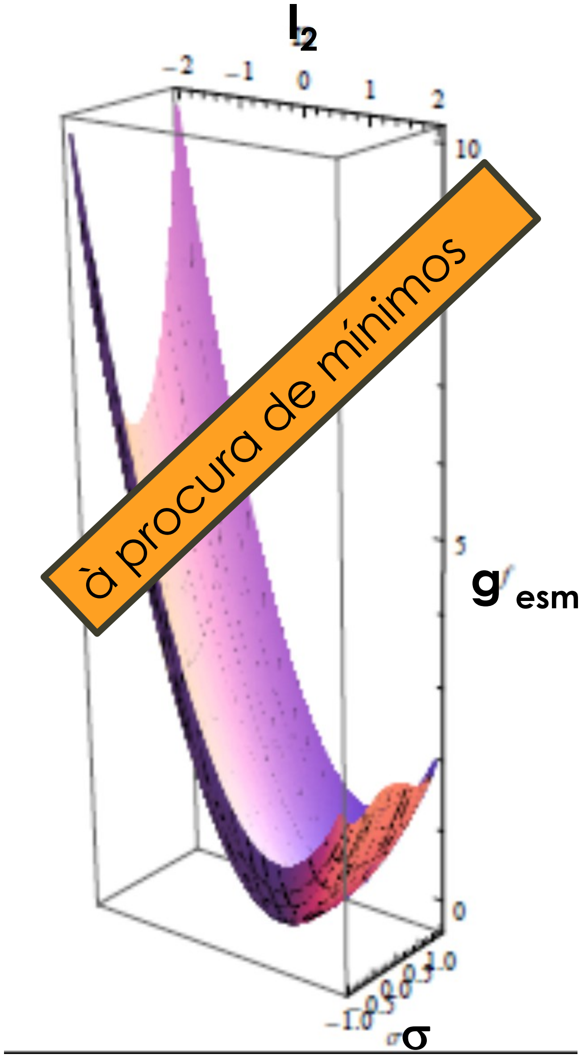
SMETICS

Order parameters: I_2, I_3 and σ

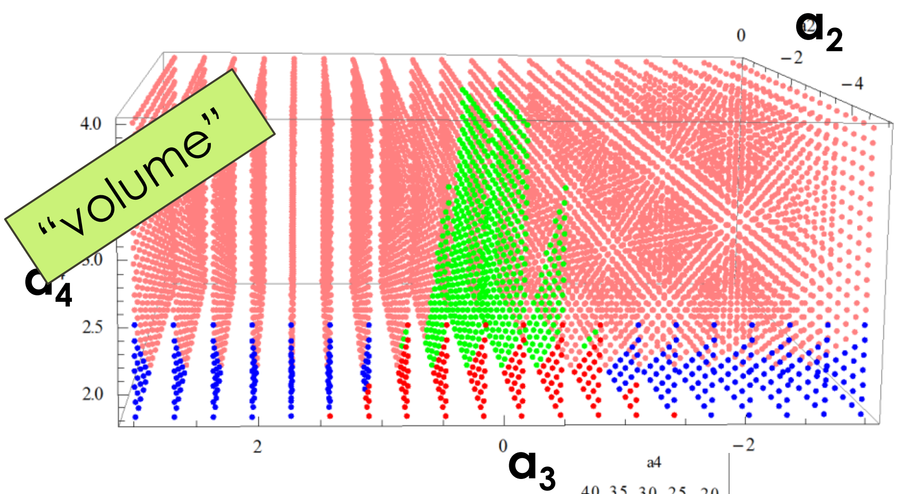
$$g^{sm} = f_0 + a_2 I_2 + a_3 I_3 + a_4 (I_2)^2 + a_6 (I_3)^2 + b_2 \sigma^2 + b_4 \sigma^4 - c_4 (I_2)^2 \sigma^2$$

a_2: T; a_3, a_4....

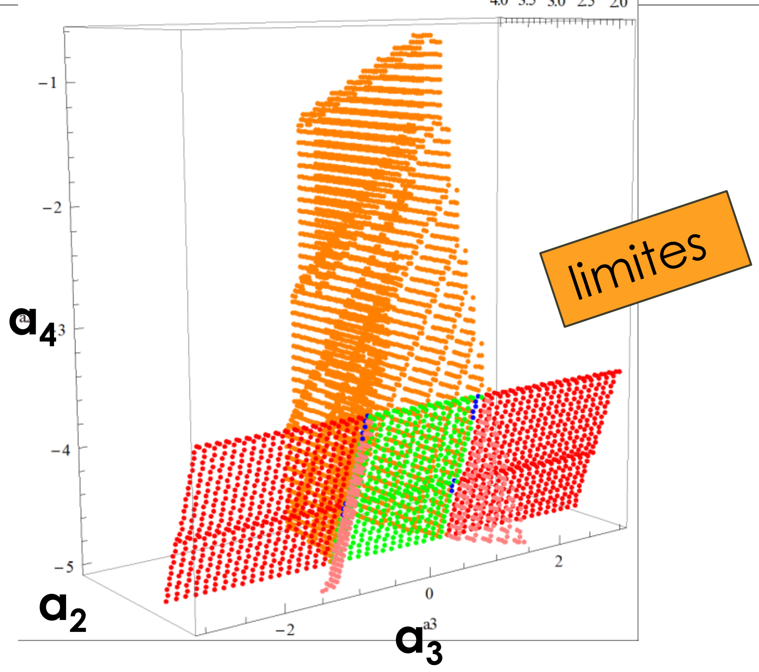
Resultados



à procura de mínimos



“volume”



limites

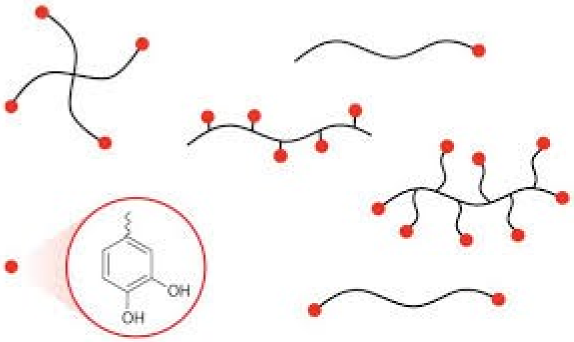
(outros a's fixos)

Polímeros

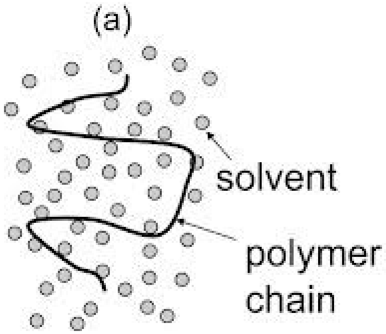
sólidos

em solução

cadeia polimérica real

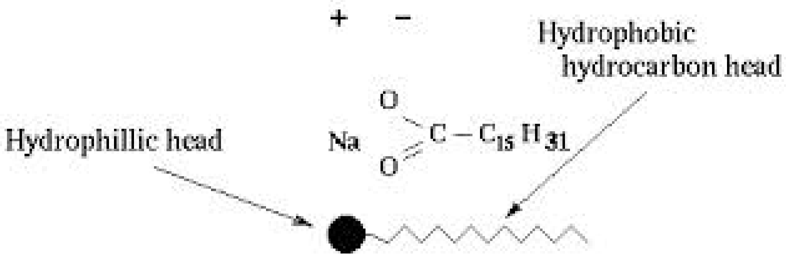


modelo físico



solubilidade: forma estendida ou colapsada

Copolímeros e surfactantes anfifílicos



A typical amphiphillic molecule.

Figure 1 : Représentation du caractère amphiphile

formação de estruturas

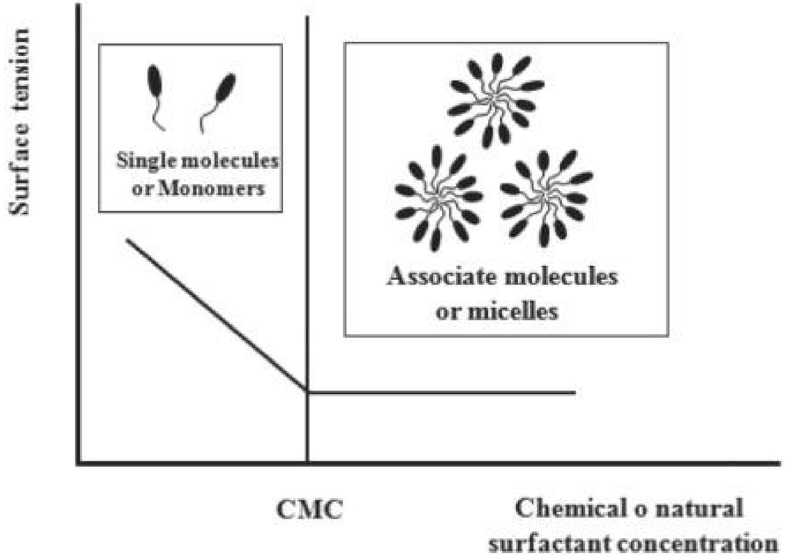
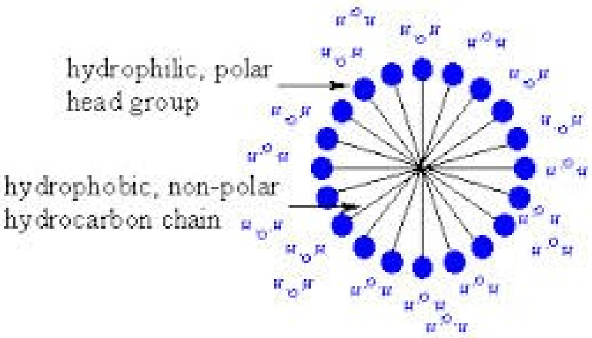
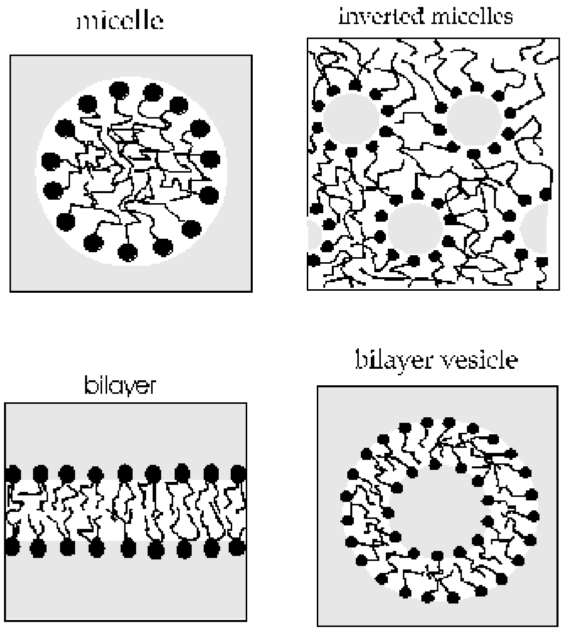
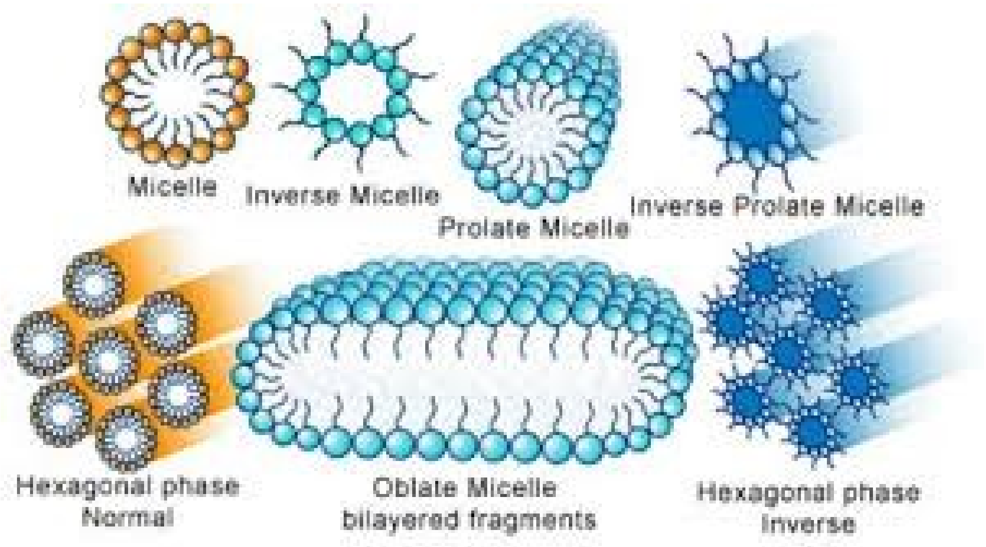


Figure 1. Surface tension as a function of chemical or natural surfactant concentration. CMC represents critical micelle concentration (Patist *et al*., 2000; Whang *et al*., 2008).

Estruturas micelares de copolímeros e surfactantes em solução

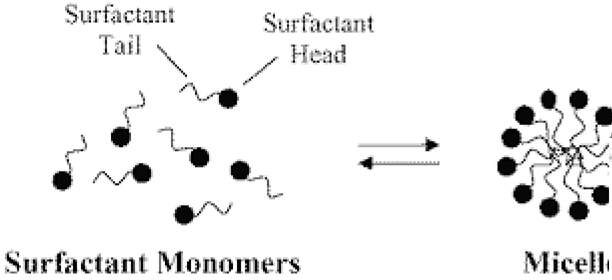






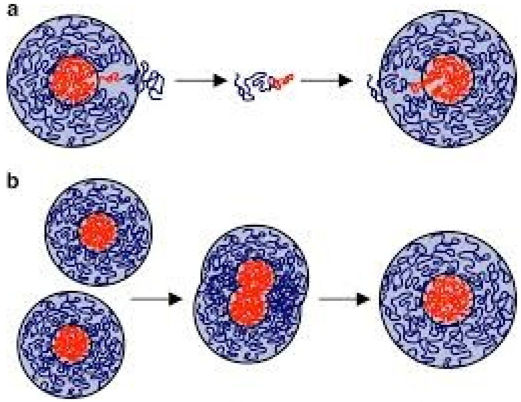
várias configurações possíveis

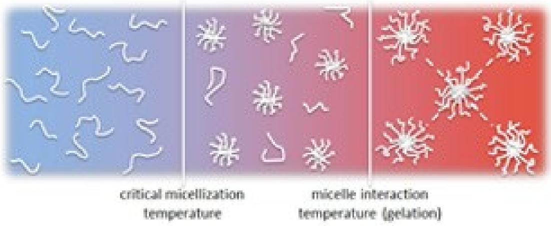
Cinética de micelização

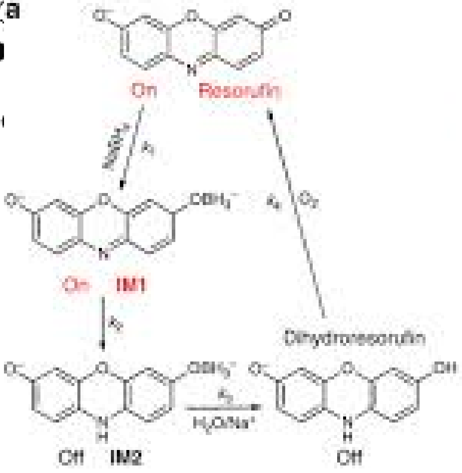


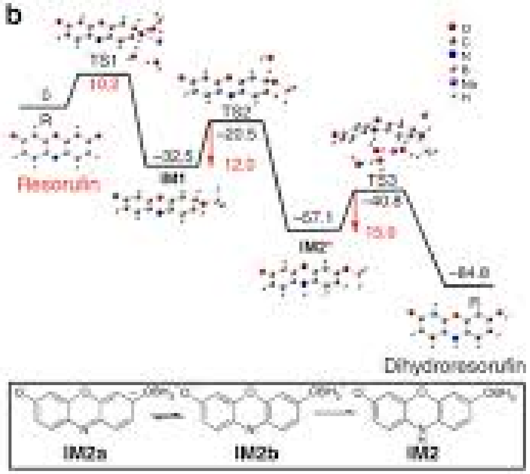
analogia com a cinética química

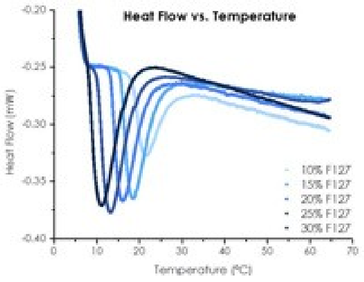
micelização simples

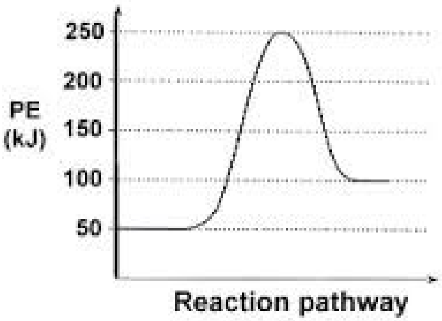






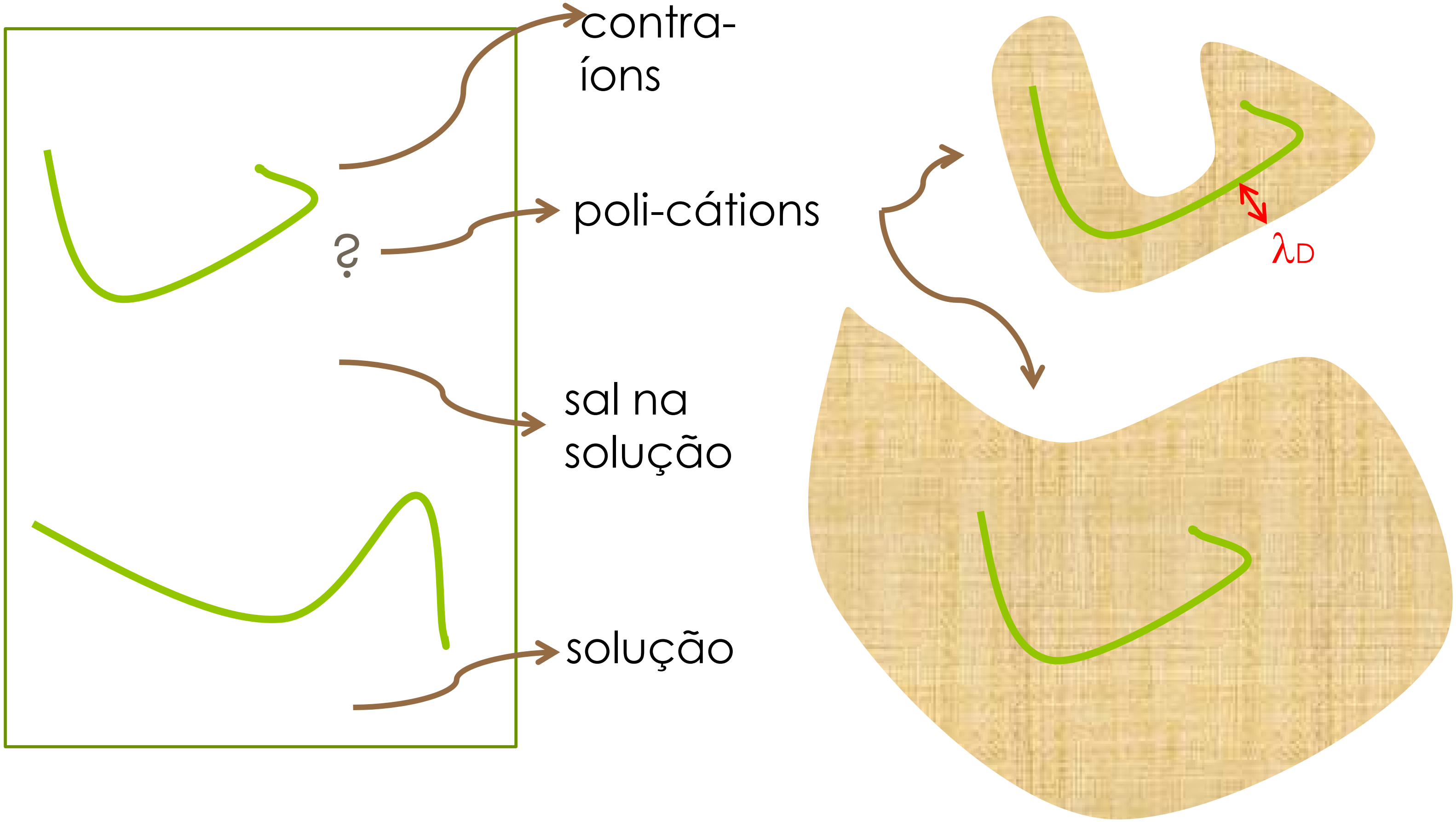






Polieletrólitos

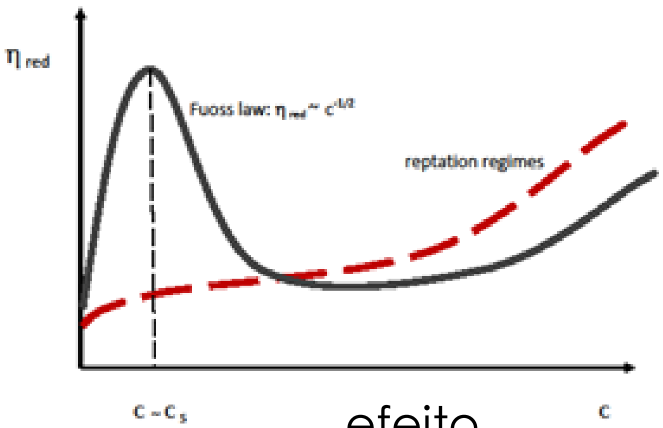
Polieletrólitos em solução



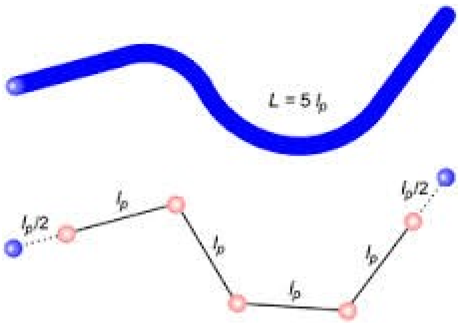
Tipos de polieletrólitos

- **longos**
- Estudados tradicionalmente
- Efeito polieletrólito
- Flexíveis (l_p <L)

- **curtos**
- Estudados há pouco (~surfactantes)
- Propriedades reológicas(?)
- Rígidos (l_p>L)



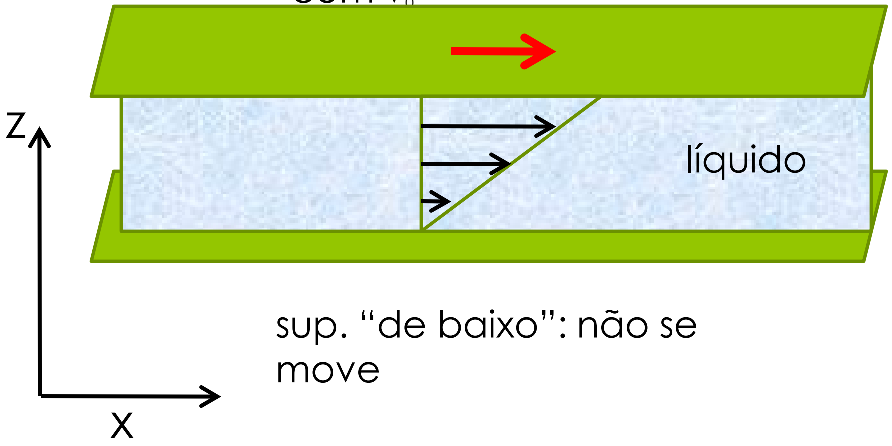
efeito polieletrólito



l_p versus L

Propriedades reológicas...coeficiente de viscosidade η

sup. “de cima”: move-se com v_0



sup. “de baixo”: não se move

Líquidos newtonianos

$$\sigma_{xz} = \eta\, \gamma_{xz}$$

origem: atrito !!

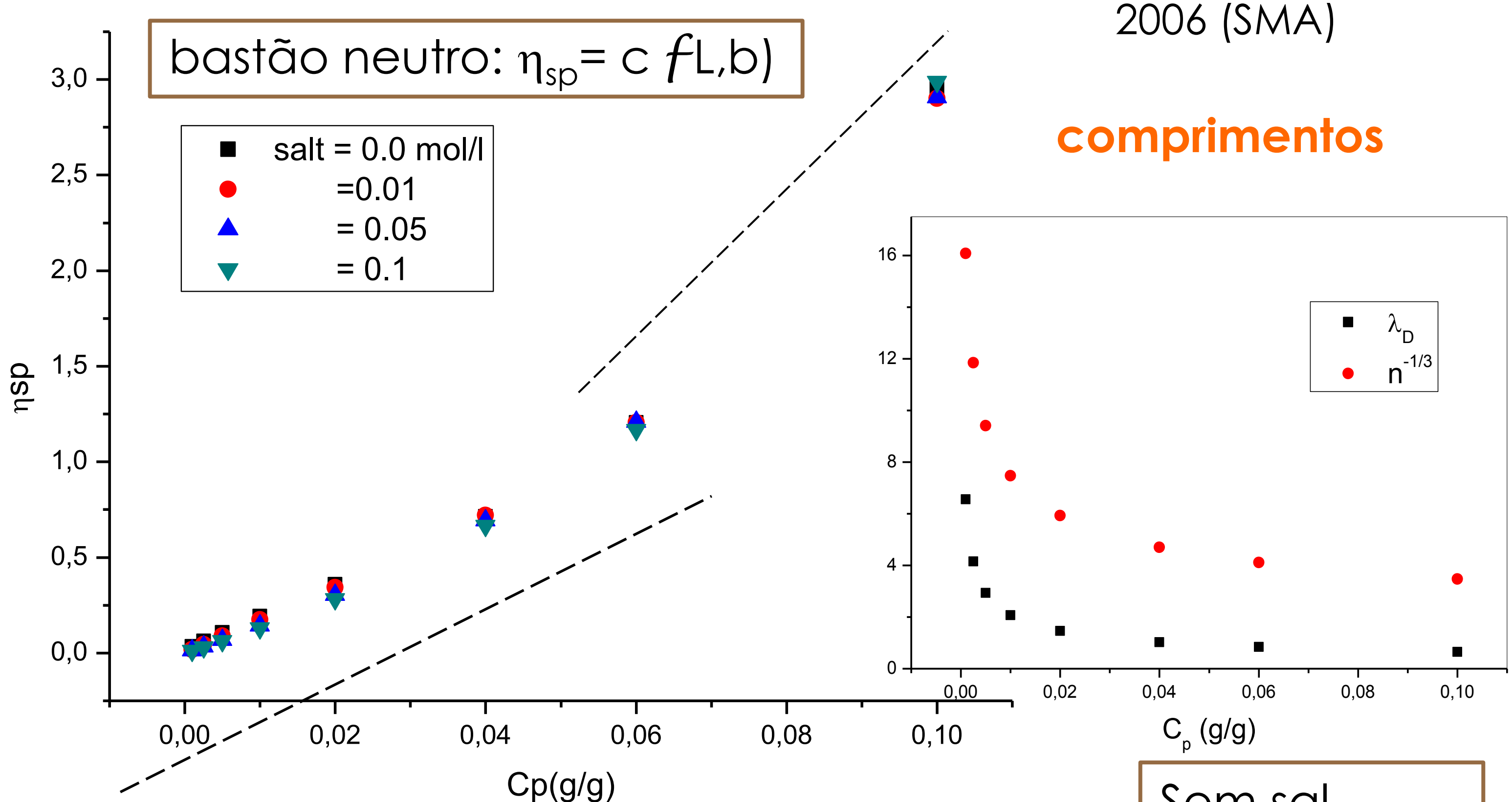
perfil de velocidade: dv_x/dz □ γ_{xz}

$F_{liq/sup} / A_{sup}$ □ σ_{xz}

Medidas experimentais

viscosidade

bastão neutro: $\eta_{sp} = c\, f(L,b)$

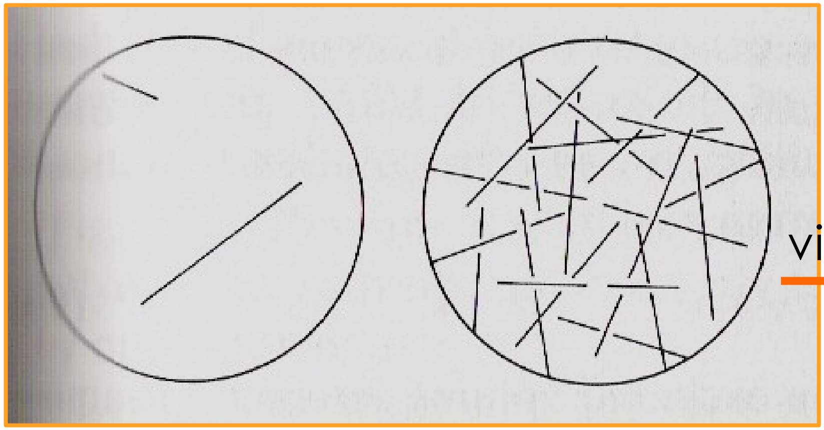


M.Cloitre *et al*,
2006 (SMA)

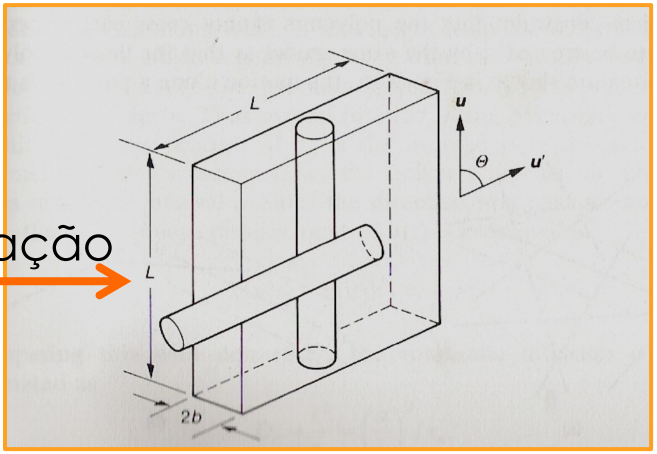
comprimentos

Sem sal
experimental

Regimes diluído e semi-diluído



visualização



L □ $n^{-1/3}$ diluído

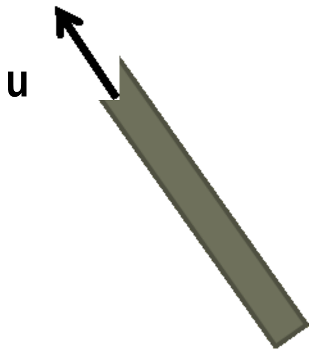
L □ $n^{-1/3}$ □ $(L^2b)^{1/3}$
semi diluído

escoamento laminar destrói a nuvem iônica □
rearranjo dos íons p/preservar E □
Movto. dos íons □
mais atrito □
maior viscosidade.

Cálculo de η: obtido pela força exercida pelo fluido sobre uma superfície (bastão).

efeito viscoso

$$\mathbf{F}_n = \zeta_0 \mathbf{V}_{nr}$$



efeito elástico

efeito do movto browniano: arraste □ produz tensão sobre o bastão

equilibrium distribution

$$\Psi(\mathbf{u}) = \frac{1}{Z} exp\left[-\frac{U_{scf}(\mathbf{u},[\Psi])}{k_B T}\right]$$

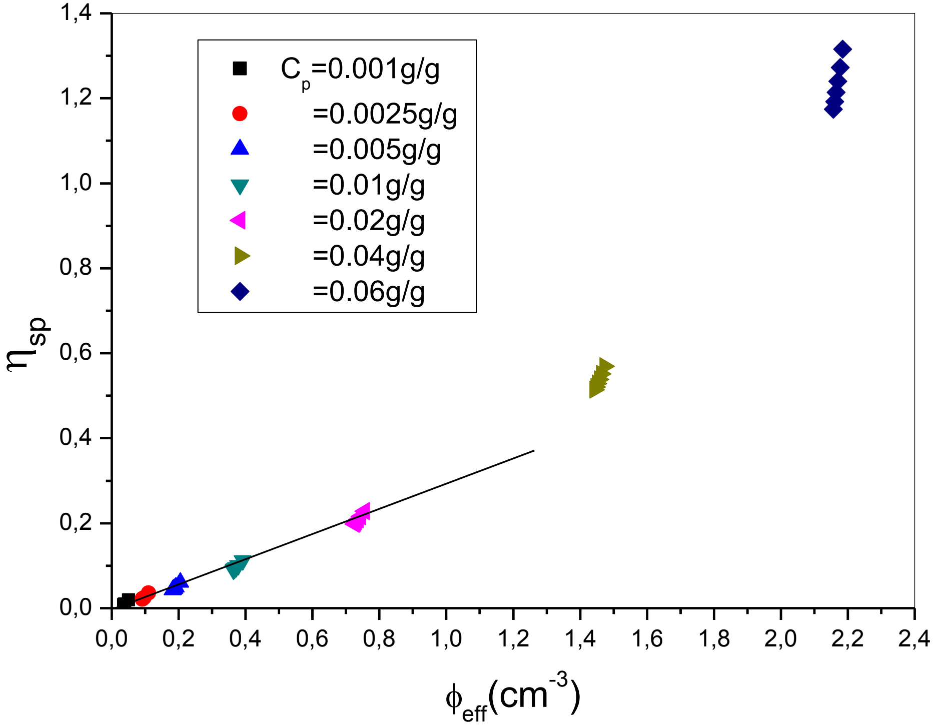
$$U_{scf}(\mathbf{u},[\Psi]) = nk_B T \int d\mathbf{u}'\,\underline{\beta(\mathbf{u},\mathbf{u}')}\Psi(\mathbf{u}')$$

$$Z = \int d\mathbf{u} exp\left[-\frac{U_{scf}(\mathbf{u},[\Psi])}{k_B T}\right]$$

$\beta(\mathbf{u},\mathbf{u}')=2bL^{2}|\mathbf{u}X\mathbf{u}'|$

$$\eta_r = \frac{N_A}{M}\left[1 + \frac{3}{1-\frac{U}{5}}\right]\frac{\pi L^{*3}}{90\left(\ln\left(L^*/b^*\right) - 0.8\right)}$$

Medidas experimentais



Discrepâncias: ??

- Potencial auto-consistente
- Forma de Mayer e Saupe
- Dependência de D.

Conclusões

- Assunto multidisciplinar
- Altamente conectado com tecnologia
- Muitas perspectivas de investigação