

EFECTO KERR ELECTRICO EN MICROEMULSIONES

M. Bisceglia, J. P. Cheret, D. H. Kurlat y B. Ginzberg

Departamento de Física, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Paseo Colón 850, 1063 Buenos Aires

Se han hecho mediciones de la constante de Kerr (B) y de los tiempos de relajación de la birrefringencia inducida por campos eléctricos en microemulsiones (w/o). A medida que nos acercamos al punto crítico final, notamos un fuerte incremento de B , lo cual, expresado en función de la fracción en volumen de agua (ϕ) en las microemulsiones, revela un crecimiento del tipo ϕ^m . El análisis de los resultados nos indica que para ϕ 5%, las gotas de agua tienen probablemente, un radio aproximado de 150 Å y para ϕ 20%, de 700 Å.

INTRODUCCION

Uno de los aspectos más interesantes en el estudio de las microemulsiones (ME) es investigar su comportamiento en las cercanías de sus puntos críticos. Explicaremos ante todo, el concepto del punto crítico final y como se aplica al caso de las ME. Supongamos tres fases cualesquiera a las que denominaremos a, b y c. Bajo determinadas condiciones de las variables termodinámicas -presión, temperatura, concentración-, de ellas, por ejemplo a y b están en un punto crítico de su propio equilibrio de fases (la interfase se vuelve borrosa) estando al mismo tiempo, en equilibrio con la tercer fase (c). Llamamos a este estado, "punto crítico final" ab. Simetricamente existe el punto crítico final bc.

Como es bien conocido, las ME muestran diferentes tipos de equilibrio de fases:

- ME en equilibrio con hidrocarburo en exceso ("Winsor I", "inferior" o "o/w").

- ME en equilibrio con agua e hidrocarburo, ambos en exceso ("Winsor III", "media").

- ME en equilibrio con agua en exceso ("Winsor II", "superior" o "w/o").

Nuestro propósito es estudiar la transición superior-media en las proximidades del punto crítico final. Una serie de propiedades importantes, tanto estructurales como dinámicas de estos sistemas, se encuentran todavía sin dilucidar. Por ejemplo, es bien conocido que en zonas relativamente alejadas de la transición superior-media, podemos describir a la microemulsión como formada por gotitas de agua con ClNa, rodeadas por surfactante y cosurfactante que se hallan en el seno del hidrocarburo. A medida que la concentración de agua aumenta, las gotitas tienden a formar enracimados ("clusters"), lo que da origen a un brusco incremento en la conductividad pudiéndose interpretar como un fenómeno percolativo¹. Por su parte, la estructura de la fase media no es bien conocida, debido sobre todo a las grandes dificultades experi-

mentales. Sin embargo, la hipótesis "bicontinua"¹ da una idea aproximada de lo que sucede. En ella se supone que tanto el agua como el hidrocarburo están "encerrados" en estructuras de tipo tubular, ambas continuas, separadas entre sí por surfactante y cosurfactante. Evidentemente, podemos pensar que esta estructura comienza a aparecer en la zona de transición, lo que daría origen a estructuras anisotrópicas. Dado que el efecto Kerr es particularmente sensible a este tipo de geometría, es dable esperar que nos proporcione alguna información sobre el grado de conectividad de la fase dispersa, así como sobre la respuesta temporal del sistema frente a una excitación externa (campo eléctrico).

Para la aplicación del efecto Kerr debemos recordar que las micropartículas dispersas en las ME superior e inferior, tienen forma y tamaño diversos. Para simplificar suponemos que se trata de elipsoides de revolución, cuyos radios son a y b. Si $a \neq b$, una suspensión de tales partículas en un solvente produce birrefringencia cuando se aplica un campo eléctrico polarizante \vec{E}_0 . Si llamamos n_{\parallel} al índice de refracción de la ME para un rayo de luz cuyo campo eléctrico \vec{E} es paralelo a \vec{E}_0 y n_{\perp} es el índice cuando \vec{E} es normal a \vec{E}_0 , se cumple² para \vec{E}_0 no muy elevados ($kT \gg p_0 E_0$), y para soluciones diluídas:

$$n_{\parallel} - n_{\perp} = \Delta n = \lambda_0 B E_0^2 = \frac{\delta \lambda}{2 \pi l} \quad (1)$$

donde \vec{p}_0 = momento dipolar eléctrico de la gota; λ = longitud de onda de la luz utilizada; B = constante de Kerr; \vec{E}_0 = campo polarizante; δ = desfasaje producido entre E_{\parallel} y E_{\perp} cuando el rayo de luz recorre una longitud l dentro de la ME. Utilizando \vec{E}_0 en forma de pulso rectangular, se obtiene una forma característica de $\Delta n = \Delta n(t)$ (fig. 1a), donde se observa una zona de crecimiento de Δn , una de saturación y una de decaimiento. La zona de satu-

ración nos permite medir B mientras que la de decaimiento, el tiempo de relajación τ mediante la relación

$$\Delta n = \Delta n_0 e^{-t/\tau}$$

Sin embargo en la ME, se tiene un continuo de tamaños de partículas por lo que preferimos calcular un tiempo medio de relajación $\langle \tau \rangle$ que se calcula mediante:

$$\langle \tau \rangle = \frac{1}{\Delta n_0} \int_0^{\infty} \Delta n(t) dt \quad (2)$$

El conocimiento de τ permite estimar el volumen de las partículas, suponiendo conocido a/b :

$$\langle a^3 \rangle = \frac{9}{4} \frac{KT(\eta)}{\pi\eta} \left(2 \ln \frac{a}{b} - 1 \right) \quad (3)$$

donde η es la viscosidad del solvente (dodecano).

PARTE EXPERIMENTAL

Las ME estudiadas se formaron en base a: Hidrocarburo (Dodecano), Solución salina (Solución de Cloruro de Sodio), Surfactante Iónico (Dodecibencen - Sulfonato de Trietanolamina), Surfactante No Iónico (Nonilfenol Polioxido de Etileno), Cosurfactante (Alcohol Amílico Normal). En la figura 2 presentamos un esquema del equipo de medición. El laser es de He-Ne, continuo, con $\lambda_0 = 632.8$ nm y 5 m W de potencia, los polarizadores son de tipo Glann-Thompson con un coeficiente de extinción $< 10^{-5}$; la celda Kerr fue fabricada en el laboratorio y termostata a la décima de grado; la cubeta es de cuarzo (Hellma QS-5000) con una lon-

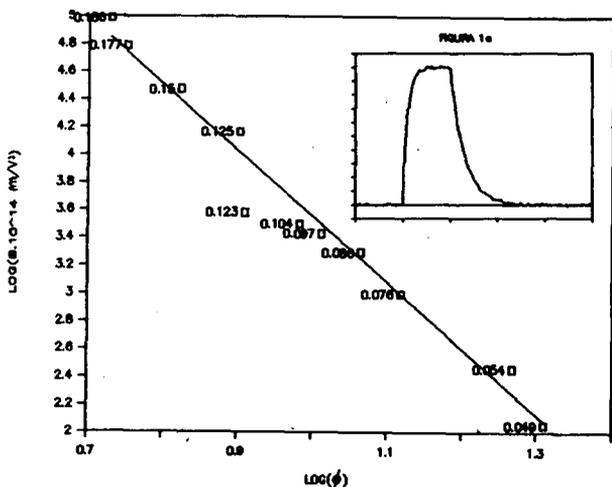
gitud $l = 50$ mm; la lámina $\lambda/4$ posee un error $< 1/50$ de λ ; el fotomultiplicador es un Hamamatsu R968; un osciloscopio digital y un graficador X-Y.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Los resultados se muestran en la tabla I. Por otro lado se ha representado $\log B_1 = f(\log \phi)$ en la figura 1b, de donde se concluye la probable dependencia: $B \approx \phi^{4.8}$. Vemos que B aumenta en tres órdenes de magnitud cuando se pasa de las superiores (S1a 6,0) a las cercanías del punto crítico final (S1a 3,9), mientras que $\langle \tau \rangle$ lo hace sólo en un orden. Esto último permite, mediante la fórmula (3), estimar a^3 bajo la suposición simplificadora de $a/b = 2$ para las ME S1a 6,0 \rightarrow S1 a 4, 6; y de $a/b = 3$ para S1a 4, 4 \rightarrow S1a 3, 9, lo que equivale a admitir que la anisotropía para la primera serie, surge cuando, al chocar dos gotas esféricas de radio b, forman otra del doble de volumen; mientras que para la segunda debemos suponer que $a/b > 2$ debido al gran aumento de B. El mecanismo general que da lugar a formas geométricas anisotrópicas está en discusión.

La teoría del efecto Kerr aplicada es válida para soluciones diluídas pues se supone que las partículas no interactúan. Nosotros la hemos aplicado hasta $\phi = 0.2$, puesto que los resultados indican que B es proporcional a E_0^2 en todo el rango de mediciones.

Los valores obtenidos nos permiten conjeturar que el comienzo del aumento rápido de B coincide con un aumento del volumen de las partículas así como de su anisotropía. Es probable que ésta sea mayor que la asumida ($a/b = 3$), pues de otro modo no se podría explicar el fuerte aumento de B para $\phi > 0.12$. Por otro lado es evidente que es muy simplificado suponer que las gotas se comportan



S1a	$\phi \pm 0.005$	$B \cdot 10^{14} \pm 10\%$	$\langle \tau \rangle \pm 5\%$ (μs)	a(nm)	$N \cdot 10^{15}$
6,0	.049	113			
5,8	.054	287	13	29.1	2.1
5,4	.076	990	10.2	26.9	2.0
5,2	.086	1981	24.2	35.9	1.8
5,0	.097	2690	24.8	36.0	2.0
4,8	.104	3161	29.0	38.0	1.0
4,6	.123	3815	31.6	39.2	2.0
4,4	.125	14650	75.8	59.0	1.3
4,2	.150	29648	69.7	58.0	1.6
4,0	.177	60950	83.4	61.0	1.7
3,9	.186	97112	124.0	70.0	1.2

Figura 1b

Tabla 1

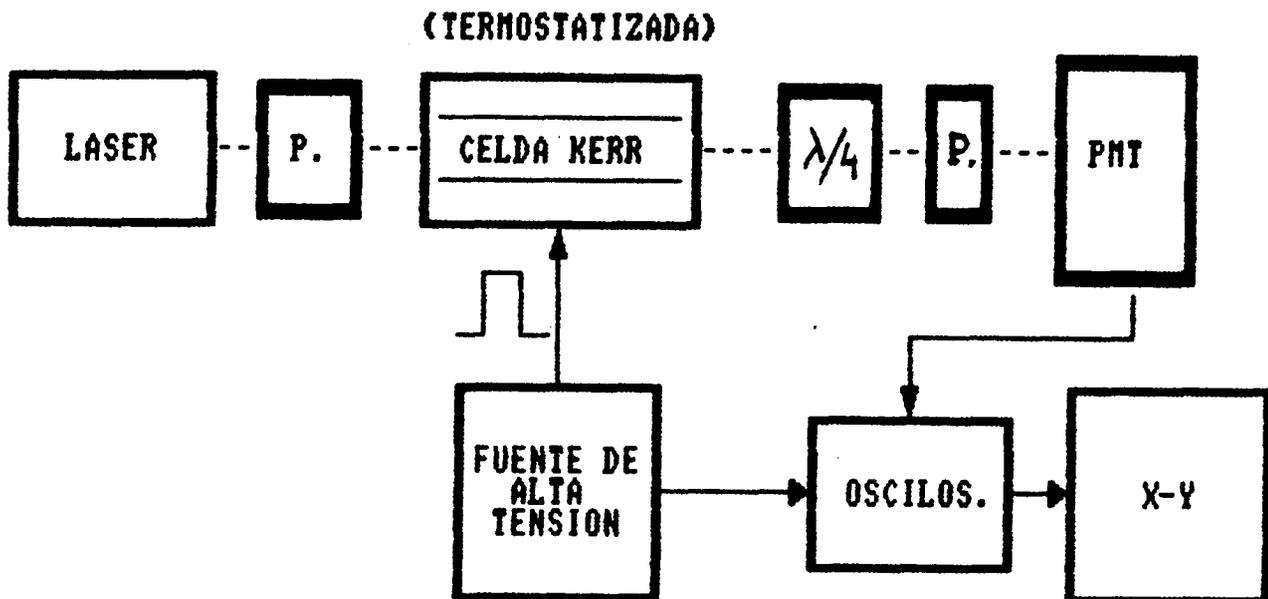


Figura 2 (Termostatizada)

como elipsoides rígidos dentro del campo de polarización \vec{E}_0 . Lo más probable es que existan varios tipos de contribuciones: elipsoides rígidos pequeños que se orientan en el campo \vec{E}_0 ; pares de gotas esféricas que dan lugar a la anisotropía durante el tiempo en que permanecen fusionadas y, finalmente, gotas grandes y alargadas en forma de cilindros deformables.

REFERENCIAS

1. D. Langevin - Mol. Cryst. Liq. Cryst. - 1986, Vol 138; 259.
2. Electric Dichroism and Electric Birefringence. - E. Fredericq and Houssier.- Clarendon Press, Oxford 1973.