

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA

RAFAEL VIEIRA DOS SANTOS

Comutação Eletro-Óptica em Amostras Nemáticas Torcidas Dopadas com Nanobastões de Ouro

Maceió - Brasil
Fevereiro - 2021

RAFAEL VIEIRA DOS SANTOS

Comutação Eletro-Óptica em Amostras Nemáticas Torcidas Dopadas com Nanobastões de Ouro

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
do Instituto de Física da Universidade Federal
de Alagoas, como requisito parcial para obtenção
do grau em Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Italo M. Nunes de Oliveira

Maceió - Brasil
Fevereiro - 2021

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

S237c Santos, Rafael Vieira dos.

Comutação eletro-óptica em amostras nemáticas torcidas dopadas com nanobastões de ouro / Rafael Vieira dos Santos. – 2021.
109, 8 f. : il.

Orientador: Italo M. Nunes de Oliveira.

Tese (doutorado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2021.

Bibliografia: f. 93-108.

Anexos: f. 109, 1-8.

1. Cristais líquidos. 2. Nanobastões de ouro - Propriedades eletro-ópticas. 3. Reorientação molecular nos cristais. 4. Gooch-Tarry, Condições de. 5. Mauguin, Mínimo de. I. Título.

CDU: 531.746.64



Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14. Campus A.C. Simões
Cidade Universitária
Tabuleiro dos Martins
57072-970 Maceió - AL, Brasil
FONE : (82) 3214-1423/FAX 3214-1645

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
TESE DE DOUTORADO

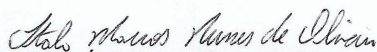
“Comutação Eletro-Óptica em Amostras Nemáticas Torcidas
Dopadas com Nanobastões de Ouro”

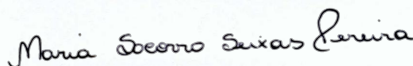
por

Rafael Vieira dos Santos

A Banca Examinadora composta pelos professores Ítalo Marcos Nunes de Oliveira (orientador e presidente da banca), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Maria Socorro Seixas Pereira, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Uéslen Rocha Silva, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Lidiane Maria Omena da Silva Leão, da Universidade Federal Rural de Alagoas, Campus Arapiraca, e Francisco de Assis Martins Gomes Rego Filho, do Instituto Federal de Alagoas, consideram o candidato **aprovado** com grau “A”.

Maceió, 11 de dezembro de 2020.


Prof. Dr. Ítalo Marcos Nunes de Oliveira


Prof.ª. Dr.ª. Maria Socorro Seixas Pereira


Prof. Dr. Uéslen Rocha Silva


Prof.ª. Dr.ª. Lidiane Maria Omena da Silva Leão


Prof. Dr. Francisco de Assis Martins Gomes Rego Filho

Em memória...Pai

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por tudo que tem proporcionado em minha vida.

A minha mãe por ser essa pessoa tão importante em minha vida.

A minha esposa Leandra, pela pessoa maravilhosa que é.

As minhas filhas Lorena e Lavínia que é sem dúvidas o maior presente que Deus têm me proporcionado.

Aos meus irmãos, irmãs e sobrinhos por tudo que vivenciamos juntos.

A meus amigos que contribuíram direto ou indiretamente na minha vida acadêmica.

Ao meu orientador Italo Nunes de Oleveira, pelas dicas e sugestões ao longo da pesquisa que foram extremamente importantes.

Ilusões de Vida
Quem passou pela vida em branca nuvem
E em plácido repouso adormeceu;
Quem não sentiu o frio da desgraça,
Quem passou pela vida e não sofreu,
Foi espectro de homem - não foi homem,
Só passou pela vida - não viveu.
“FRANCISCO OTAVIANO”

RESUMO

Nas últimas décadas, tem crescido significativamente o interesse no melhoramento de propriedades físicas de sistemas líquido-cristalinos usando nanopartículas de metais nobres. Esses materiais apresentam propriedades ópticas e elétricas singulares associadas ao fenômeno de ressonância plasmônica de superfície, alguns trabalhos evidenciam que a adição e geometria das nanopartículas de ouro pode alterar as reações elétricas dos cristais líquidos. O presente estudo é dedicado a investigação de propriedades de reorientação nas amostras de cristal líquido 4-octil-4-cianobifenil (8CB), nas condições de confinamento helicoidal, dopadas com nanobastões de ouro variando comprimento médio dos nanobastões. Para isso, é usado uma configuração experimental óptica para investigar a resposta eletro-óptica das células torcidas, associadas aos efeitos da razão de aspecto nas propriedades viscoelásticas de células nemáticas quando submetidas a um campo elétrico AC. Constatamos, uma redução na voltagem limiar Freedericksz e nos tempos de reorientação, nas amostras contendo nanobastões de ouro, comparado com a amostra pura, os efeitos são mais pronunciados no sistema contendo as nanopartículas mais alongadas. A banda de extinção plasmônica longitudinal é excitada com o objetivo de avaliar as contribuições da ressonância plasmônica de superfície para os tempos de reorientação induzida pelas partículas metálicas. As condições de Gooch-Tarry e mínimos de Mauguin são explorados com o intuito de avaliar a dependência térmica da birrefringência nemática em ambas amostras: pura e dopadas, observando nos materiais dopados uma redução da discontinuidade do parâmetro de ordem nemático. Estudamos os efeitos associados a anisotropia dielétrica de amostras dopadas e pura em uma configuração helicoidal. Nossos resultados, mostram que os parâmetros eletro-ópticos e térmicos das células nemáticas torcidas são fortemente afetados pela adição de nanobastões de ouro. É feita uma discussão da relação entre a introdução de nanobastões de ouro e a ordem líquido-cristalina, revelando a possibilidade de melhorias nas aplicações tecnológicas que utilizam esses sistemas.

Palavras-chave: 1. Cristais Líquidos. 2. Nanopartículas de Ouro. 3. Tempo de Reorientação 5. Propriedades Eletro-Ópticas. 4. Condições Gooch-Tarry e Mínimo de Mauguin.

ABSTRACT

In the last decades, interest in improving the physical properties of liquid-crystalline systems using noble metal nanoparticles has grown significantly. These materials have unique optical and electrical properties associated to the phenomenon of surface plasmon resonance, some studies show that the addition and geometry of gold nanoparticles can alter the electrical reactions of liquid crystals. This study is dedicated to the investigation of reorientation properties in liquid crystal samples 4-octyl-4-cyanobiphenyl (8CB), under helical confinement conditions, doped with gold nanobonds varying the average length of the nanobonds. For this, an optical experimental configuration is used to investigate the electro-optical response of twisted cells, associated with the effects of the aspect ratio on the viscoelastic properties of nematic cells when subjected to an AC electric field. We found a reduction in the Freedericksz threshold voltage and in the reorientation times, in samples containing gold nanobonds, compared to the pure sample, the effects are more pronounced in the system containing the longer elongated nanoparticles. The band longitudinal plasmon extinction is excited in order to evaluate the contributions of surface plasmon resonance to the times of reorientation induced by the metallic particles. Gooch-Tarry conditions and Mauguin minimums are explored in order to evaluate the thermal dependence of nematic birefringence in both samples: pure and doped, observing in the doped materials a reduction of the discontinuity of the nematic parameter. We studied the effects associated with anisotropy dielectric of doped and pure samples in a helical configuration. Our results show that the electro-optical and thermal parameters of twisted nematic cells are strongly affected by the addition of gold nanobars. A discussion is made of the relationship between the introduction of gold nanobonds and the liquid-crystalline order, revealing the possibility of improvements in technological applications using these systems.

Keywords: 1. Liquid Crystals. 2. Gold Nanoparticles. 3. Reorientation Time 5. Electro-Optical Properties. 4. Conditions Gooch-Tarry and Mauguin Minima.

Sumário

1	CRISTAIS LÍQUIDOS - BREVE INTRODUÇÃO	1
1.1	Introdução	1
1.1.1	Breve História dos Cristais Líquidos	3
1.2	Aplicações Tecnológicas	6
1.3	Nanopartículas de Ouro	6
1.4	Cristais Líquidos e Nanopartículas de Ouro	10
1.4.1	Objetivos e Descrição do Trabalho	11
2	PROPRIEDADES FUNDAMENTAIS NOS CRISTAIS LÍQUIDOS	13
2.1	Estrutura Básica dos Cristais Líquidos	13
2.2	Classificações dos Cristais Líquidos	15
2.2.1	Cristais Líquidos Liotrópicos (CLL's)	15
2.2.2	Cristais Líquidos Termotrópicos (CLT's)	16
2.3	Fases Líquido-Cristalinas	16
2.3.1	Fase Nemática	17
2.3.2	Fase Esmética	18
2.3.3	Fase Colestérica	19
2.4	Ordem Orientacional	21
2.4.1	Parâmetro de Ordem Microscópico	22
2.4.2	Parâmetro de Ordem Macroscópico	24
2.5	Propriedades Físicas de uma Fase Líquido-Cristalina	25
2.5.1	Efeitos de Superfície na Ordem Líquido-Cristalina	25
2.5.2	Efeitos da Anisotropia Óptica	27
2.5.3	Efeitos da Anisotropia Dielétrica	29
2.6	Teoria Elástica do Contínuo	31
2.7	Efeito de Campo Externo na Ordem Líquido-Cristalina	33
2.7.1	Transição ou Efeito de Fréedericksz	36
2.8	Célula Nemática Helicoidal	39
2.9	Dinâmica da Geometria Helicoidal	41
2.9.1	Determinação Experimental da Reorientação	43
2.10	Espectros de Transmissão de Cristais Líquidos Torcido	45
2.10.1	Condições de Gouch-Tarry e o Mínimo de Mauguin	46

2.11	Efeitos da Reorientação do Diretor sobre a Capacitância ΔC	47
2.12	Birrefringência e Modelo de Banda Única	49
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	54
3.1	INTRODUÇÃO	54
3.2	Preparação das Amostras	54
3.3	Síntese dos Nanobastões	55
3.3.1	Materiais, Solvente e Reagentes	56
3.3.2	Preparação da Solução de Sementes Metálicas	56
3.3.3	Preparação da Solução de Crescimento	57
3.3.4	Processo de Crescimento	58
3.3.5	Estrutura Cristalográfica dos NBsAu	59
3.3.6	Técnica de Caracterização dos Nanobastões	60
3.4	Transferência das nanopartículas Au para o cristais líquido	61
3.5	Preparação das Células com Deformação Helicoidal	63
3.6	Espessura das células usando método interferométrico	65
3.7	Microscopia Óptica de Luz Polarizada - MOLP	67
3.8	Aparato Para as Medidas de Reorientação	70
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	72
4.1	Efeito Capacitivo em Cristal Líquido Nemático Torcido	77
4.2	Reorientação do Vetor Diretor	79
4.2.1	Configuração de Equilíbrio	79
4.2.2	Dinâmica de Reorientação	81
4.3	Condições do mínimo de Mauguin e de Gooch-Tarry	84
5	CONCLUSÃO	91
	Referências Bibliográficas	93
6	Anexos	109

Lista de Figuras

1.1	Representação esquemática das transições de fase em um sistema líquido-cristalino: (a) sólido cristalino, (b) cristal líquido e (c) líquido isotrópico.	2
1.2	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de ouro anisotrópicas: (a) nanobastão, (b) nanocubo, c) nanoprato, d) nanotripé e) nanotretapé e f) nanoestrela.	7
1.3	Imagem dos nanobastões de ouro dispersos em soluções aquosa e suas respectivas micrografias eletrônicas de transmissão. As mudanças nas cores estão relacionado a proporção média das nanopartículas.	8
1.4	Espectros de absorção de NPsAu em meio aquoso, destacando as bandas de absorção atribuídas ao plásmon de superfície transversal (LSP_T) e ao plasmon de superfície longitudinal (LSP_L) respectivamente	9
1.5	Ilustração do deslocamento de cargas elétricas, gerando um dipolo elétrico e a força restauradora criada devido a separação de cargas na partícula.	9
2.1	Estrutura geométrica de molécula a) calamítica e b) discoides.	14
2.2	Estrutura química de uma molécula calamítica de cristal líquido.	14
2.3	Esquema da ordem orientacional da fase nemática e b) microscopia óptica da fase nemática em uma amostra 5 CB	18
2.4	a)Representação esquemática e b) microscopia óptica fase esmética-A em uma amostra de 8 CB.	19
2.5	a) Representação esquemática e b) microscopia óptica de fase colestérica em uma amostra 5 CB.	20
2.6	Configuração do vetor diretor em torno de uma molécula calamítica.	22
2.7	Diagrama esquemático mostrando as diferentes configurações associadas aos valores do parâmetro de ordem orientacional:(a) $s = -1/2$, (b) $s = 0$, (c) $s = 1/2$ e (d) $s = 1$	23
2.8	Tipos de ancoramento superficial em uma amostra nemática entre duas superfícies planares e paralelas: (a) ancoramento planar, (b) ancoramento oblíquo e (c) ancoramento homeotrópico.	26
2.9	a) Ilustração da anisotropia dielétrica do cristal líquido calamíticos b) positiva e c) negativa.	28

2.10	Ilustração da configuração de alinhamento das moléculas de cristal líquido sob a ação de um campos elétrico externos: Aplicando o campo na amostra nemática, (a) dependendo da anisotropia das moléculas do sistema, b) as moléculas podem se alinhar ao longo da direção do campo aplicado ($\Delta\varepsilon > 0$) ou (c) podem se alinhar perpendicularmente ao campo aplicado ($\Delta\varepsilon < 0$).	30
2.11	Tipos de ditorções relacionados a constantes elásticas: (a) K_{11} (<i>Splay</i>), (b) K_{22} (<i>Twist</i>) e (c) K_{33} (<i>Bend</i>)	32
2.12	Configuração da reorientação das moléculas do cristal líquido quando submetidas a um potencial: (a) $V < V_c$, (b) $V > V_c$ e (c) $V \gg V_c$, onde V_c é a tensão de limiar para a transição de Fréedericksz.	36
2.13	Reorientação de uma célula com distorção helicoidal.	38
2.14	Configuração helicoidal do diretor de uma amostra nemática confinada entre duas superfícies planares, com eixos fáceis ortogonais (linhas vermelhas).	39
2.15	Tipo de oscilograma que define o tempo de resposta de efeito twist.	44
2.16	Transmissão de uma amostra nemática torcida, os pontos de mínimos são descritos por m que é o mínimo de Maignin.	47
2.17	a) Dependência da capacitância em função da voltagem para uma célula com alinhamento planar, b) dependência linear da capacitância em função de V_{th}/V	49
3.1	Estrutura química do cristal líquido (8CB)	55
3.2	Crescimento de NBsAu de duas etapas mediadas por sementes.	58
3.3	Ilustração esquemática do crescimento anisotrópico de uma partícula semente e espécies de íons Au_1 que são reduzidas a Au_0 na superfície da partícula metálica, originando uma partícula no formato de nanobastão.	59
3.4	Estrutura cristalográfica de NBsAu mostrando diferentes faces do cristal. A direção de crescimento [100].	60
3.5	imagens de microscopia eletrônica a) nanobastões e b) nanoesferas. c) Os coeficiente de extinção de nanobastões e nanoesferas de ouro dispersos no 8CB. A banda plásmom transversal (507nm) é maior que a banda plásmom longitudinal (669nm), indicando que o nanobastões de ouro estão alinhados paralelamente ao campo do diretor da fase nemática.	62
3.6	Modelo do aparato usado para fazer o alinhamento.	63
3.7	Modelo da montagem da célula do cristal líquido.	64
3.8	Representação esquemática das camadas da célula de vidro vazia.	66
3.9	Transmitância em função do comprimento de onda para uma célula de vidro vazia, espessura aparente $d_{ap} = 10\mu\text{m}$	66
3.10	Configuração básica da técnica de microscopia óptica de luz polarizada.	68
3.11	Texturas da célula de cristais líquidos na fase nemática com alinhamento helicoidal entre polarizadores: a) 0° , b) 40° , c) 90° e d) 180°	69
3.12	Ilustração do aparato experimental para determinar o tempo de comutação óptica das lâminas CL com alinhamento twist.	70

4.1	Representação esquemática da configuração experimental usada estudar a reorientação do diretor, induzida pelo campo em células nemáticas torcidas: (1) amostra, (2) divisor de feixe, (3) polarizadores, (4) espelho e (5) gerador de funções. (a) Campo externo desligado e (b) Campo externo ligado	73
4.2	Coeficiente de extinção plasmônica de nanobastões de ouro com diferentes razões de aspectos, dispersas meio aquoso.	75
4.3	(a) Coeficiente de extinção da solução aquosa de nanobastões de ouro com proporções diferentes: $\bar{r} = 3,0$ (linha sólida preta) e $\bar{r} = 3,8$ (linha tracejada vermelha). Imagens TEM de amostras de cristais líquidos contendo nanobastões de ouro com (b) $\bar{r} = 3,0$ e (c) $\bar{r} = 3,8$. Observe que os nanobastões de ouro são cercados por uma camada de 8CB, onde observamos um alinhamento de curto alcance das partículas hospedeiras	76
4.4	O valor assintótico das curvas de capacitância é menor nas amostras de 8CB dopados com nanobastões, comparadas com a pura. A inserção mostra $C/C_{\perp} - 1$ como uma função de V_{th}/V para a amostra 8CBNR1. A linha tracejada preta corresponde à interseção de $C/C_{\perp} - 1$ em $V_{th}/V = 0$, o que leva a determinação da anisotropia dielétrica de amostras de 8CB, conforme definido pela Eq. 4.1.	78
4.5	A adição de nanobastões de ouro reduz a tensão limiar de Fredericksz da célula nemática torcida. Puro (linha sólida preta), 8CBNR1 (linha tracejada vermelha) e 8CBNR2 (linha tracejada pontilhada azul).	80
4.6	Transiente na intensidade do feixe transmitido durante a dinâmica de reorientação para o 8CB puro, quando o campo externo é (a) ligado e (b) desligado. A amostra foi mantida na fase nemática	82
4.7	Transmitância óptica do feixe laser polarizado em amostras 8CB torcidas contendo nanobastões de ouro com proporções distintas. (a) Observa se que as amostras dopadas apresentam uma dinâmica de reorientação mais rápida do que a amostra pura. (b) Tempo de comutação característica, τ_{on} , em função da tensão aplicada. Observamos que a adição de nanobastões de ouro em células nemáticas torcidas induziu uma redução no tempo de comutação óptica.	83
4.8	(a) Espectro de transmissão entre polarizador paralelo. Microscopia óptica da amostra nemática entre polarizadores cruzados, (b) sem tensão aplicada, (c) 1,010 V, (d) 2,020 V e (e) 3,030 V, as imagens ficam escuras indicando a reorientação do diretor nemático em função do campo aplicado.	86
4.9	(a) Transmissão normalizada em função de d/λ para uma célula nemática 8CBNR2 torcida entre polarizadores paralelos. Os espectros de transmitância foram registrados em temperaturas distintas: $T = 307$ K (linha sólida preta), $T = 311$ K (linha tracejada vermelha) e $T = 313$ K (linha pontilhada azul), a inserção mostra os espectros de transmitância normalizados, com o segundo mínimo Mauguin ocorrendo na região visível. (b) Comportamento térmico da birrefringência nemática para amostras primárias e 8CBNR1.	87

-
- 4.10 (a) Tempo de ativação característico τ_{on} , em função da tensão aplicada para amostra 8CBNR2, excitada com feixe de laser $\lambda = 785$ nm. (b) Representação esquemática de nanobastões de ouro em células nemáticas torcidas no estado naturalmente desligado e (c) célula nemática torcida no estado eletricamente ligado. 89

Lista de Tabelas

3.1	Constantes físicas do cristal líquido 8CB	55
4.1	Rotulagem da amostras de 8CB com base em sua composição. A temperatura de transição isotrópica-nemática (T_{NI}), relação de aspectos (\bar{r}), ressonância plasmônica transversal (λ_T) e ressonância plasmônica longitudinal (λ_L).	77
4.2	Parâmetros eletro-ópticos de amostras nemáticas torcidas estimadas a partir dos melhores ajustes das Figs. 4 e 5(b), de acordo com as Eqs. 4.2 e 4.1: Tensão limite V_{th} ; tempo característico de desligamento τ_{off} ; anisotropia dielétrica ε_a ; constante elástica efetiva K e viscosidade rotacional γ	81

1

CRISTAIS LÍQUIDOS - BREVE INTRODUÇÃO

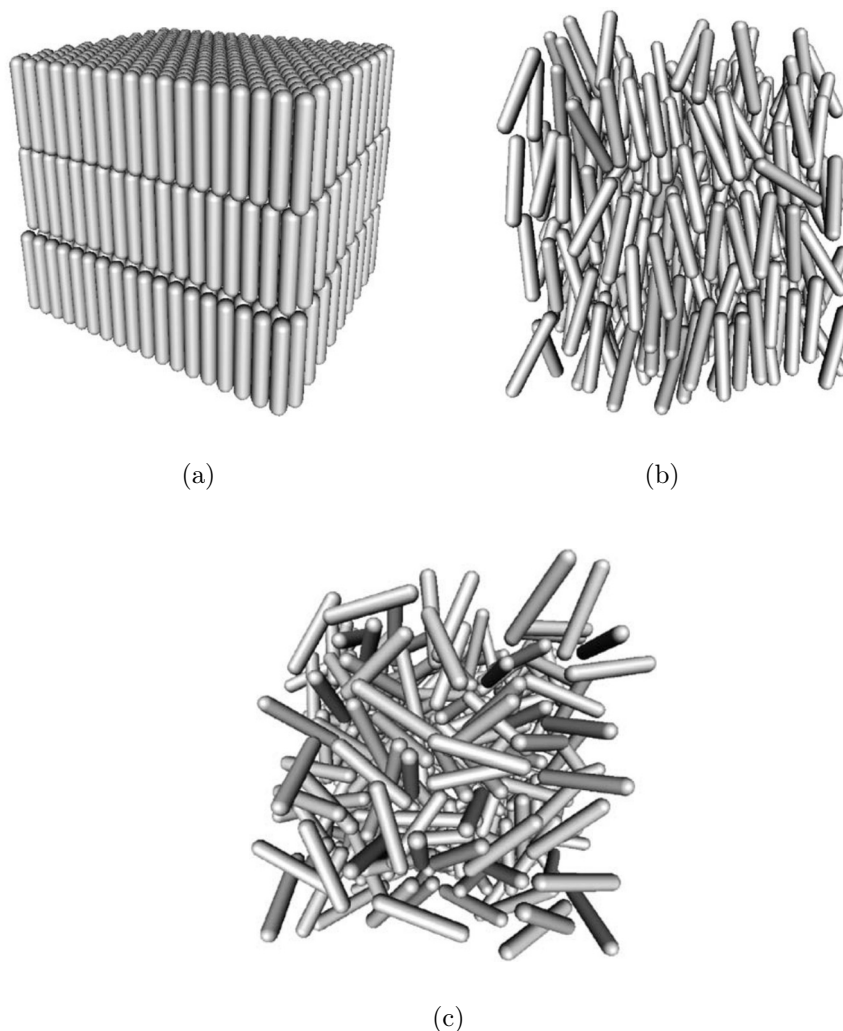
1.1 Introdução

Geralmente a matéria pode ser encontrada em três estados: sólido, líquido e gasoso. No entanto, alguns materiais orgânicos não demonstram uma única transição de fase [1] a partir do estado líquido isotrópico para o estado sólido cristalino, e sim uma ou diversas fases intermediárias, separadas entre si por transições de fase em temperaturas bem definidas. Estas fases apresentam características físicas intermediárias entre as do estado líquido isotrópico e sólido cristalino [2, 3, 4]. Materiais que apresentam essas propriedades são chamados de mesógenos [2] e se caracterizam por apresentar uma estrutura molecular anisotrópica, de forma que as interações intermoleculares refletem essa anisotropia. As diversas fases que podem existir entre o estado sólido cristalino e líquido isotrópico são denominadas de mesófases (grego Mesos Morphe- entre fases) e se caracterizam por apresentar propriedades ópticas, mecânicas e estruturas intermediárias entre as da fase sólida cristalina e da líquida isotrópica [2, 4]. Materiais com essas propriedades ficaram amplamente conhecidos como cristais líquidos [5].

Para compreender o significado das mesófases, é importante recordar a distinção entre um sólido cristalino e um líquido isotrópico [4]. Na fase sólida cristalina, as moléculas estão fixas em uma estrutura que corresponde a uma rede periódica tridimensional e

possuem ordem posicional e orientacional de longo alcance. Na fase líquida isotrópica, as moléculas não possuem ordem orientacional e posicional, podendo fluir uniformemente em todas as orientações e posições ao longo de todo o espaço disponível por meio do mecanismo de difusão, como ilustrado na figura 1.1 (c). Os materiais classificados como cristais líquidos, podem apresentar características intermediárias entre as fases líquido-cristalina, apresentando uma ordem orientacional de longo alcance que pode coexistir com algum grau de ordenamento posicional em uma ou duas dimensões.

Figura 1.1: Representação esquemática das transições de fase em um sistema líquido-cristalino: (a) sólido cristalino, (b) cristal líquido e (c) líquido isotrópico.



Fonte: [6].

A principal característica de um cristal líquido é a anisotropia na forma de seus cons-

tituintes. Suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas sejam semelhantes as de um sólido cristalino, enquanto suas propriedades mecânicas são semelhantes aos dos líquidos isotrópicos [2, 4]. Os cristais líquidos são classificados em mesófases, considerando a simetria e grau de ordenamento. Devido a essas propriedades, as pesquisas científicas voltadas à caracterização dos cristais líquidos apresentam um caráter multidisciplinar, abrangendo diversas áreas da Física, Química, Biologia, Engenharia Elétrica e Eletrônica [4].

1.1.1 Breve História dos Cristais Líquidos

Entre meados dos anos 1850 a 1890, haviam relatos na comunidade científica que determinadas substâncias apresentavam um comportamento um tanto diferente quando transitavam da fase sólida cristalina para a fase líquida isotrópica. Foi observado que as propriedades ópticas de algumas substâncias mudavam descontinuamente com o aumento da temperatura, enquanto permaneciam no estado fluido. Em meados de 1850, o químico W. Heintz, que pesquisava as propriedades das gorduras naturais, verificou que a estearina apresentava um comportamento pouco usual no seu processo de fusão: tornava-se translúcida a 52°C , completamente opaca a 58°C e finalmente transparente a $62,5^{\circ}\text{C}$. Esta modificação a $62,5^{\circ}\text{C}$ foi descrita como correspondendo a um segundo ponto de fusão. Até então esse pesquisador não se deu conta que este fenômeno indicava a existência de um novo estado da matéria.

Em 1877, Otto Lehmann [5] um físico alemão especialista em cristais desenvolveu um microscópio de luz polarizada, acoplado um dispositivo que permitia o aquecimento e arrefecimento das amostras para investigar suas transições de fase [7]. Em suas pesquisas, ele visava identificar os processos de cristalização das substâncias. Lehmann observou que determinadas substâncias que não cristalizavam diretamente a partir de um líquido transparente, apresentando uma fase amorfa turva antes de cristalizar completamente. Inicialmente, ele acreditou que este fenômeno era uma transição de fase imperfeita do estado líquido para o estado sólido cristalino.

Em 1888, Friedrich Reinitzer [1] estudava a fusão do benzoato de colesterila e descobriu um fenômeno semelhante àquele observado por Lehmann, observando a existência

de dois pontos de fusão distintos para esta substância. Em seu experimento, Reinitzer observou a ocorrência de uma transição da fase sólida cristalina para um líquido turvo na temperatura de $145,5^{\circ}\text{C}$. Em seguida, uma nova transição de fase foi observada, onde o líquido turvo tornava-se transparente a $178,5^{\circ}\text{C}$. Reinitzer conhecia o trabalho de Lehmann com o microscópio de luz polarizada e enviou-lhe algumas amostras para estudo, sugerindo a Lehmann que esse fluido turvo era uma nova fase da matéria. Lehmann realizou muitos estudos com o benzoato de colesterila, adquirindo gradualmente a convicção de que aquele líquido turvo era uma fase fluida uniforme. Neste caso, a nova fase fluida tinha a propriedade de interagir com a luz polarizada da forma similar ao observado nos sólidos cristalinos. Por conta da combinação da fluidez dos líquidos e com as propriedades ópticas semelhantes as dos cristais, Lehmann denominou o novo estado da matéria como cristal líquido.

Nos anos seguintes, dois químicos alemães, Gattermann e Ritschker [8], foram os primeiros a produzir um cristal líquido sintético, a p-azoxianisolina (PAA). A partir da síntese de novos compostos com características líquido-cristalinas, a análise de Lehmann usando microscopia de luz polarizada, concluiu que alguns cristais líquidos apresentavam comportamentos diferentes entre si. Lehmann foi a figura dominante na investigação sobre cristais líquidos no início do século XX. Foi ele quem observou que uma superfície sólida em contato com uma substância líquida cristalina pode induzir as moléculas de cristal líquido a uma orientação em uma dada direção preferencial. Esta observação teve importância decisiva na posterior concepção dos mostradores digitais baseados em cristais líquidos. Outra personalidade importante neste contexto foi o químico alemão Daniel Volander que trabalhava em Halle. Através de uma série de estudos, Volander determinou quais estruturas moleculares que podiam dar origem a cristais líquidos. Uma importante conclusão de Volander foi que a estrutura molecular de forma linear alongada era um requisito importante para que uma substância apresentasse propriedades líquido-cristalinas.

Em 1922, George Friedel propôs um esquema de classificação dos cristais líquidos utilizando as palavras esmétrico, nemático e colestérico. Friedel explicou também a razão

da existência das diferentes texturas observadas em microscopia óptica de luz polarizada. Mais especificamente, Friedel associou a existência das texturas às variações bruscas da orientação média das moléculas ao longo da amostra. Além disso, Friedel sugeriu pela primeira vez que os cristais líquidos podem ser orientados por um campo elétrico e também discutiu a presença de defeitos nos cristais líquidos.

A partir de 1922, vários trabalhos teóricos foram desenvolvidos com a finalidade de descrever matematicamente as propriedades ópticas e mecânicas dos cristais líquidos. O primeiro trabalho de grande impacto foi desenvolvido por Oseen [9], que foi capaz de descrever as propriedades elásticas dos cristais líquidos. Em seguida, Zöcher desenvolveu o primeiro modelo contínuo para a análise dos cristais líquidos [10]. Anos mais tarde, a teoria contínua dos cristais líquidos foi desenvolvida com sucesso por Frank na Inglaterra [11]. Em 1942, V. Tsevtkov introduziu o parâmetro de ordem orientacional, s , definido em termos da média da orientação relativa entre o eixo óptico do cristal líquido e o eixo maior das moléculas.

Depois da Segunda Guerra Mundial, o interesse por cristais líquidos diminuiu muito. Isto porque os escritores de livros textos de física da época não mencionava a existência do estado líquido-cristalino, impossibilitado assim a ampla divulgação da existência desses novos materiais. Então, Ferguson, um pioneiro no desenvolvimento dos mostradores de cristais líquidos, sugeriu que a principal razão para a falta de interesse em cristais líquidos era a sua aparente falta de aplicação [12]. A situação tomou outro rumo em 1957, quando o químico Glen Brown publicou um artigo revisando as fases líquido-cristalinas [13], com o trabalho de Chistakoff, na Rússia, Gray e Frank, na Inglaterra. A partir do trabalho de Brown, foi desenvolvido um novo interesse pelos cristais líquidos pela comunidade científica. Brown foi o responsável pela organização da primeira conferência internacional de cristais líquidos e pela fundação do LCI (Liquid Crystal Institute) na Universidade de Kent, nos Estados Unidos.

Em 1961, os físicos alemães Wilhelm Maier e Alfred Saupe formularam pela primeira vez uma teoria microscópica que relaciona as características moleculares com as fases líquido-cristalinas [14, 15, 16]. Em 1962, George Gray publica um tratado completo

sobre cristais líquidos e apresenta grandes contribuições no estudo de cristais líquidos macromoleculares, comumente chamados de cristais líquidos poliméricos.

Em 1960, Pierre-Gilles de Gennes, físico teórico francês, quando trabalhava com magnetismo e supercondutividade mudou seu interesse para os materiais líquidos cristalinos e logo percebeu brilhantes analogias entre os cristais líquidos e supercondutores, bem como com materiais magnéticos. Por conta de sua enorme contribuição para a compreensão da fenomenologia dos cristais líquidos, de Gennes foi laureado com o prêmio Nobel em Física no ano de 1991.

Em 1968, os cientistas do RCA (Radio Corporation of America) criaram o primeiro mostrador de cristal líquido [12]. Desde então, o interesse em cristais líquidos cresceu muito, não só pela rica fenomenologia, mas pelo grande impacto comercial dos mostradores digitais de cristais líquidos (LCDs) sobre a economia mundial [12].

1.2 Aplicações Tecnológicas

O funcionamento dos dispositivos proveniente dos cristais líquidos, são baseados no princípio de reorientação do eixo óptico do material, a partir da aplicação de um campo elétrico externo. O primeiro mostrador de cristal líquido foi desenvolvido, a partir da aplicação do efeito espalhamento dinâmico (DS) [17]. Atualmente, os mostradores digitais usam uma configuração em que o vetor diretor apresenta uma distorção helicoidal similar a observada em cristais líquidos colestéricos [18], criada por Schadt e Helfrich em 1970.

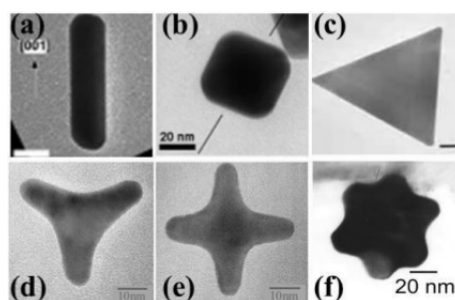
A reorientação do eixo óptico e a forte birrefringência dos cristais líquidos é a base explorada atualmente em novos dispositivos, tais como em moduladores eletro-ópticos usados na fabricação de hologramas [19]. Há ainda um grande potencial de aplicação dos cristais líquidos em janelas inteligentes e lentes ajustáveis.

1.3 Nanopartículas de Ouro

Entre a variedade de nanopartículas de metais nobres produzidas hoje, as nanopartículas de ouro estão entre as mais estudadas devido a uma série de propriedades interessantes

como: física, química e mecânica, que mostram uma grande promessa para uma gama de aplicações em nanoescala [21]. Vários estudos têm mostrado possíveis aplicações em diagnóstico por imagem e tratamento de doenças [22, 23, 24] e como agentes terapêuticos fototérmicos [25, 26], dentre outras. Estudos relatam a dependência das propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas das nanopartículas em relação a seu tamanho, bem como a sua compatibilidade química com certas biomoléculas [27]. Muitas das propriedades desejáveis estão fortemente ligadas à morfologia das nanopartículas, incluindo características como tamanho, forma geométrica e grau de anisotropia dimensional [21]. Os nanobastões de ouro exibem coeficiente de extinção óptica em determinados comprimentos de onda visível podendo variar até o infravermelho próximo, ajustando-se o comprimento e o diâmetro dos nanobastões [28, 29, 30, 31, 32]. A razão entre o comprimento e o diâmetro dos nanobastões é denominada de razão de aspecto, é uma forma eficiente de variar a resposta óptica dos nanobastões em ampla faixa espectral do visível à região do NIR [33]. Mais especificamente, nanopartículas de ouro, absorve luz em certos comprimentos de onda, um fenômeno conhecido como ressonância plasmônica de superfície [34, 35, 31]. Essa ressonância surge de oscilações coletivas dos elétrons na banda de condução do metal e depende fortemente do tamanho, forma geométrica, ambiente [36] e funcionalização das nanopartículas (NPs) [37]. O tamanho e a forma são aspectos predominantes para as aplicações das nanopartículas de ouro, uma vez que há uma relação direta entre suas propriedades ópticas e suas características morfológicas [38, 39, 40].

Figura 1.2: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas de ouro anisotrópicas: (a) nanobastão, (b) nanocubo, (c) nanoprato, (d) nanotripé e) nanotretapé e f) nanoestrela.

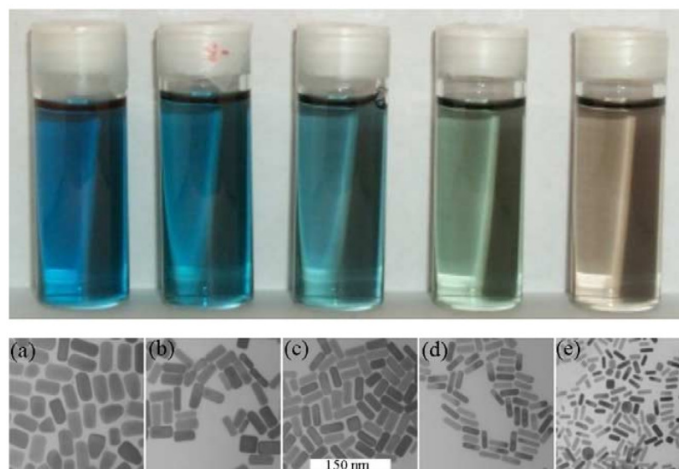


Fonte adaptada: [41, 42, 43]

Como dito anteriormente, as nanopartículas de ouro (NPs_{Au}) exibem propriedades

ópticas fascinantes que podem ser ajustadas em uma faixa espectral ampla, a partir do controle de seus parâmetros geométricos [41, 42, 43], como está representado na figura 1.2. Tais propriedades ópticas resultam das oscilações coletivas dos elétrons livres da banda de condução na interface entre as nanopartículas metálicas e o ambiente, quando excitadas por radiação eletromagnética, este fenômeno é conhecido como ressonância plasmônica de superfície localizada (RPSL) [44]. A ressonância plasmônica de superfície é a excitação coerente dos elétrons livres na banda de condução [45, 46, 47, 48]. Como podemos ver na figura 1.3, as soluções nanobastões de ouro com diferentes razões de aspecto apresentam cores distintas, em decorrência das oscilações coerentes coletivas dos elétrons livres na banda de condução [33]. A ressonância plasmônica de superfície localizada se manifesta como uma forte absorção da radiação eletromagnética numa região do espectro [48, 49].

Figura 1.3: Imagem dos nanobastões de ouro dispersos em soluções aquosa e suas respectivas micrografias eletrônicas de transmissão. As mudanças nas cores estão relacionado a proporção média das nanopartículas.

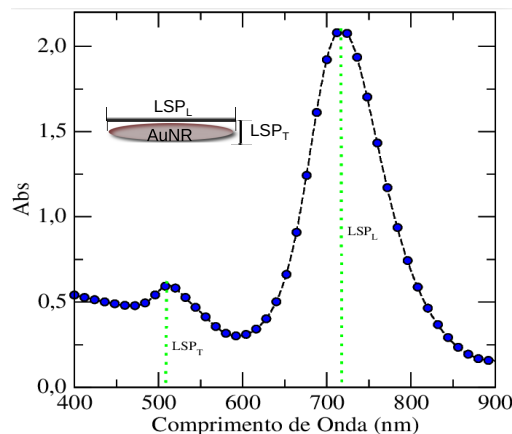


Fonte: [31]

Para nanopartículas de ouro, com geometria esferocilíndrica, denominado de nanobastão, são observados dois coeficientes de extinção óptica características associadas às ressonâncias plasmônicas de superfície para oscilações eletrônicas ao longo do eixo maior (plásmon longitudinal) e na direção perpendicular ao eixo maior (plásmon transversal), como está representado na 1.4.

A incidência de um campo elétrico homogêneo sobre uma partícula metálica, induz o

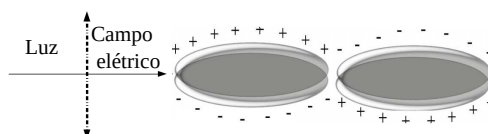
Figura 1.4: Espectros de absorção de NPsAu em meio aquoso, destacando as bandas de absorção atribuídas ao plásmom de superfície transversal (LSP_T) e ao plasmon de superfície longitudinal (LSP_L) respectivamente



Fonte: Autor, 2020.

deslocamento de cargas elétricas no sentido contrário ao campo elétrico da onda incidente. Este deslocamento das cargas proporciona a indução de um dipolo elétrico na partícula. O dipolo induzido propicia o aparecimento de uma força restauradora na partícula, o qual tem a função de restaurar o equilíbrio dado pela distorção das cargas. Esta força restauradora e a indução do dipolo, quando acopladas, geram a ressonância plasmônica, como mostrado na figura 1.5. O campo elétrico de uma onda de luz incidente induz uma polarização dos elétrons de condução (livres) em relação ao núcleo iônico muito mais pesado, uma diferença de carga líquida é sentida apenas nos limites das nanopartículas (superfície) que por sua vez, atuam como uma força restauradora. Desta forma, uma oscilação dipolar dos elétrons é criada com o período T . Isto é conhecido como a absorção de plasmon de superfície.

Figura 1.5: Ilustração do deslocamento de cargas elétricas, gerando um dipolo elétrico e a força restauradora criada devido a separação de cargas na partícula.



Fonte: Autor, 2020.

A frequência de ressonância plasmônica depende de vários parâmetros, tais como a

composição das nanopartículas, morfologia, concentração, índice de refração do solvente, carga de superfície e temperatura [34, 50]. A banda de ressonância plasmôn de superfície transversal ocorre em um comprimento de onda próximo ao de NPsAu esféricas, enquanto a banda longitudinal está na região acima de 600 nm, dependendo da razão de aspecto do nanobastão [51, 52].

1.4 Cristais Líquidos e Nanopartículas de Ouro

Nos últimos anos, os cristais líquidos (CLs) atraíram atenção considerável devido a sua birrefringência, com potenciais aplicações em vários dispositivos, como monitores de tela plana, lente óptica e moduladores espaciais de luz. Além disso, os compósitos formados por cristais líquidos (CL) e nanopartículas (NP) têm atraído atenção significativa por vários grupos de pesquisa ao redor do mundo e são sem dúvidas um dos tópicos mais relevantes na pesquisa de CL [53, 54]. A agregação das propriedades ópticas desses compósitos CL-NP permite investigar uma combinação favorável das propriedades únicas dos CLs [27, 55]. As propriedades ópticas das nanopartículas podem ser sintonizadas a partir da variação da orientação do eixo óptico dos cristais líquidos [56]. Devido às propriedades únicas das NPs, elas são ótimas candidatas na melhoria de dispositivos eletrônicos baseados em cristais líquidos. Entre os diversos efeitos associados a adição de nanopartículas [58] em cristais líquidos estão a alteração nas propriedades dielétricas [59, 60], melhoria da resposta eletro-óptica [59, 61, 62], efeito de memória [61] e a geração de fotoluminescência [62, 63]. Estudos relatam melhoria no desempenho eletro-óptico de cristais líquidos nemáticos (CLNs) dopados com nanopartículas de ouro (NPsAu). Dados experimentais, revela que adição de baixa concentrações de nanopartículas (NPs) pode diminuir o limiar da voltagem para a reorientação do eixo óptico dos cristais líquidos, em decorrência da alteração das constantes elásticas do hospedeiro líquido-cristalino [64]. Além disso, têm sido verificado que o tempo de resposta dos cristais líquidos a um campo elétrico externo é afetado pela adição de nanopartículas de ouro, devido à diminuição da viscosidade rotacional das amostras [64, 65]. As nanopartículas podem influenciar a temperatura de transição de fase dos cristais líquidos poliméricos [65]. Os nanobastões de ouro (NbAu) influenciam

as propriedades eletro-ópticas e dielétricas dos cristais líquidos ferroelétricos, diminuindo significativamente o tempo de reorientação e a viscosidade rotacional das amostras [66]. A adição de nanopartículas de Au também pode influenciar a textura observada em micrografias ópticas de cristais líquidos ferroelétricos [67], bem como modificar a condutividade elétrica nestes compostos [68]. Outro fator importante é a composição da natureza da superfície das nanopartículas de ouro tendem a desempenhar um papel fundamental nos parâmetros eletro-ópticos e dielétricos das matrizes de cristais líquidos [69, 70, 71]. No que diz respeito aos efeitos associados às bandas de ressonância plasmônica, foi verificado que a variação térmica dos índices de refração é afetada pela adição de nanopartículas de ouro em cristais líquidos nemáticos [72].

A principal razão da incorporação de nanopartículas em cristais líquidos nemáticos é produzir nanocolóides estáveis que não apresentem deformações no vetor diretor da matriz nemática, sendo macroscopicamente semelhantes ao cristal líquido puro. A interação entre as nanopartículas em baixa concentração e a matriz líquido-cristalina faz com que o nanocolóide formado apresente uma resposta eletro-óptica e térmica superior à observada nas amostras líquido-cristalinas puras, tornando-os ótimos candidatos para aplicações tecnológicas.

1.4.1 Objetivos e Descrição do Trabalho

Esta Tese visa estudar a comutação eletro-óptica de cristais líquidos nemáticos dopados com nanobastões de ouro em diferentes razões de aspectos, sob alinhamento planar com distorção helicoidal (*twist cell*). Em particular, verificar qual o efeito da razão de aspecto dos nanobastões de ouro sobre a comutação de reorientação do eixo óptico do cristal líquido nemático. Usando um aparato experimental, determinar alguns parâmetros das células helicoidais nemáticas durante o processo de reorientação do vetor diretor, como: a transmitância óptica, tempo característico de reorientação, birrefringência, efeitos capacitivos e viscoelástico. Como também a temperatura de transição das fases do cristal líquido 8CB puro e dopados com os nanobastões, além disso, investigamos os efeitos associados a variação da aplicação do campo elétrico externo.

No capítulo 2, é apresentado os elementos básicos para compreensão do fenômeno de reorientação do vetor diretor. Em particular, é feito uma breve revisão da teoria do contínuo desenvolvida por Frank para descrever o custo energético de deformações na ordem orientacional. É apresentado a equação de movimento para o vetor diretor, com definição do tempo característico de reorientação com aproximação de uma contante. Será apresentado o modelo utilizado para medir o tempo típico para reorientação a partir da transmitância normalizada de amostras nemáticas submetidas a campo externo.

No capítulo 3, serão apresentadas as amostras e os métodos experimentais usados nesta Tese. E feito uma breve descrição do processo de fabricação de células nemáticas com distorção helicoidal e do preparo das nanopartículas de ouro. É apresentado os espectros de absorção e as micrografias ópticas e eletrônica das amostras estudadas, também é descrito em detalhes o aparato experimental usado.

Os principais resultados para a comutação eletro-óptica serão apresentadas no capítulo 4. Serão avaliados os efeitos associados a adição dos nanobastões de ouro variando a razão de aspectos, sob um campo elétrico. Os resultados obtidos, mostra que é possível produzir respostas eletro ópticas eficientes, a partir da adição dos nanobastões de ouro, desde que os efeitos de desordem local sejam suprimidos. Por fim, serão apresentadas as principais conclusões do trabalho e as perspectivas de realização de trabalhos futuros.

2

PROPRIEDADES FUNDAMENTAIS NOS CRISTAIS LÍQUIDOS

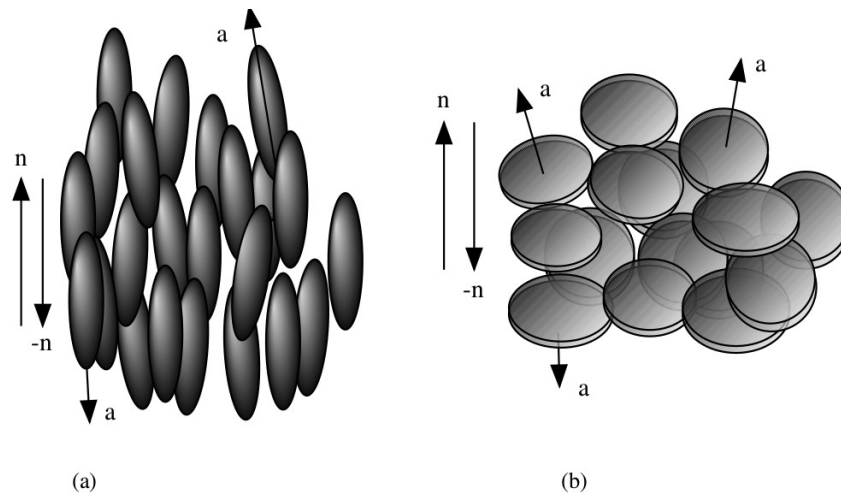
É evidente a melhoria no desenvolvimento tecnológicos de dispositivos que utiliza cristais líquidos na sociedade contemporânea, resultado de pesquisas destinadas a compreender os cristais líquidos. Compreender as propriedades ópticas, elétricas e mecânicas desses materiais para aplicação em equipamentos ópticos e eletrônicos. O estudo das propriedades eletro-ópticas de cristais líquidos possibilitou a melhoria dos mostradores digitais e contribuíram para propagação de informações através de tabletes, celulares inteligentes, entre outros aparelhos. Nas últimas décadas, muito trabalho foi feito para melhorar as propriedades eletro-ópticas dos cristais líquidos por meio da adição de dopantes como corantes e nanopartículas. A compreensão das propriedades eletro-ópticas, requer compreensão específica da elasticidade, efeitos de campo externo e efeitos de superfície dos cristais líquidos. . Neste capítulo, é apresentado em detalhes algumas propriedades eletro-ópticas para um cristal líquido nemático em condição de confinamento torcido (*twist*), é a configuração usada no desenvolvimento dessa tese. De modo geral, será apresentado o formalismo usado na descrição de fenômenos dinâmico de cristais líquidos nemáticos.

2.1 Estrutura Básica dos Cristais Líquidos

A estrutura molecular dos cristais líquidos pode ser classificada em vários tipos [2]. As moléculas em formato de bastão são denominadas calamíticas e aquelas constituídas

por moléculas em formato de disco são chamados discoides, como mostra a figura 2.1. As moléculas mesogênicas calamíticas possuem uma parte central rígida, de maneira a produzir interações que favoreçam o seu alinhamento.

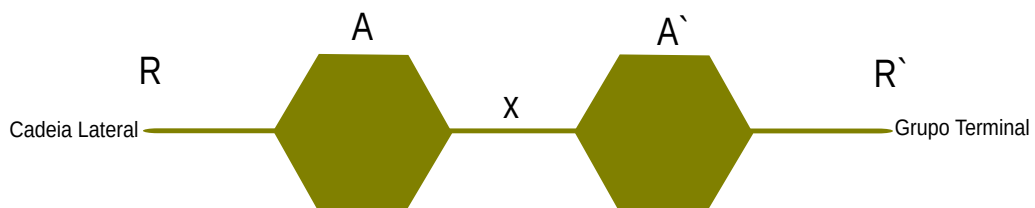
Figura 2.1: Estrutura geométrica de molécula a) calamítica e b) discoides.



Fonte: [73]

A estrutura básica de uma molécula calamítica contém dois grupos cíclicos (A e A'), uma cadeia de ligação X, uma cadeia lateral R e um grupo terminal R'.

Figura 2.2: Estrutura química de uma molécula calamítica de cristal líquido.



Fonte: Autor, 2021.

Na estrutura da molécula calamítica, cada grupo desempenha uma função específica, para a observação do estado líquido-cristalino e de suas propriedades. A cadeia lateral é responsável pela temperatura de transição de fase [74]. A cadeia de ligação é responsável pela forma alongada das moléculas e tem influência sobre a temperatura de transição de fase e no espectro de absorção do composto [2]. O grupo terminal é o responsável pela anisotropia dielétrica dos cristais líquidos. Uma anisotropia dielétrica alta é uma característica de grupos terminais polares [19, 74]. Os grupos cíclicos são responsáveis pelas

propriedades eletromagnéticas dos compostos líquido-cristalinos e podem ser saturados, aromáticos ou uma combinação deles. Cada um desses grupos cíclicos, contribui de maneira diferente para a temperatura de transição de fase, índice de refração e viscosidade do composto [75].

As propriedades físicas e químicas dos cristais líquidos são caracterizadas a partir dos grupos funcionais com os quais o composto é formado, tais como: constantes dielétricas e elásticas, viscosidades, espectros de absorção, temperatura de transição, existência de mesofases, anisotropia e não linearidades ópticas, são todas consequências de como essas moléculas são formadas [19]. Estas moléculas podem apresentar uma gama de variedade estruturas e anisotrópicas, sendo impossível tratar todas as possíveis variantes nas arquiteturas moleculares que resultam em alterações nas propriedades físicas dos compostos [19]. Do ponto de vista tecnológico, os cristais líquidos termotrópicos têm uma ampla gama de aplicações e são importantes na fabricação de sensores de pressão e temperatura, displays digitais e dispositivos eletro-ópticos. Na próxima secção, apresentaremos as principais fases observadas em compostos termotrópicos calamíticos, e uma breve revisão das propriedades elásticas e ópticas de cada fase.

2.2 Classificações dos Cristais Líquidos

Os cristais líquidos são classificados, principalmente, de acordo com a sua composição física e pela forma com que os estados líquido-cristalinos se apresenta. Neste contexto, é possível classificar os cristais líquidos em termotrópicos e liotrópicos [4], como descreveremos a seguir.

2.2.1 Cristais Líquidos Liotrópicos (CLL's)

Os cristais líquidos liotrópicos é formado por sistemas onde as fases líquido-cristalinas é obtidas a partir da variação da concentração de um composto numa solução [76]. São formados por uma mistura binária, ternária ou quaternária de compostos anfífilos e solventes polares em determinadas condições de temperatura e pressão. As transições

de fase podem ser induzidas por meio da variação da temperatura, ou pela variação da concentração do composto anfifílico na solução [76]. As moléculas anfifílicas possuem uma anisotropia química, sendo formadas por uma cabeça hidrofílica (polar) ligada a uma cadeia carbônica hidrofóbica (apolar). Sistemas anfifílicos são os surfactantes (sabões), os fosfolipídios e os sais de ácidos graxos, por exemplo. Quando dissolvidos em solventes polares em determinadas concentrações, as moléculas anfifílicas dão origem a uma estrutura auto-organizada denominada de micela, que expõem a cabeça polar ao solvente, protegendo a cadeia apolar. Em determinadas concentrações micelar crítica, as micelas podem assumir diferentes formas a partir da variação da concentração dos componentes da mistura. Quando as micelas formam estruturas anisotrópicas, tais como bastões ou membranas, é observado o estado líquido-cristalino. [77, 78].

2.2.2 Cristais Líquidos Termotrópicos (CLT's)

Os cristais líquidos termotrópicos são amplamente estudados e utilizados, graças a suas propriedades ópticas lineares e não-lineares. Eles exibem várias fases líquida-cristalinas que podem ser observadas a partir da variação da temperatura da amostra. Geralmente, a estrutura molecular dos cristais líquidos termotrópicos tem formato de bastões rígidos. Este formato anisométrico faz com que as interações moleculares sejam anisotrópicas, que podem dar origem a estruturas ordenadas, caracterizadas pela existência de uma ordem orientacional de longo alcance, que pode coexistir com algum grau de ordem posicional. Os cristais líquidos termotrópicos são divididos em três classes principais: nemática, colestérica e esméctica, serão abordadas com ênfase na próxima seção. Existem várias subclassificações de cristais líquidos esmécticos de acordo com os arranjos posicionais e direcionais das moléculas [2, 76].

2.3 Fases Líquido-Cristalinas

Como foi visto, foi Lehmann quem batizou a nova substância recém-descoberta por Reinitzer de cristal líquido. As propriedades desse grupo de substâncias eram atribuídas

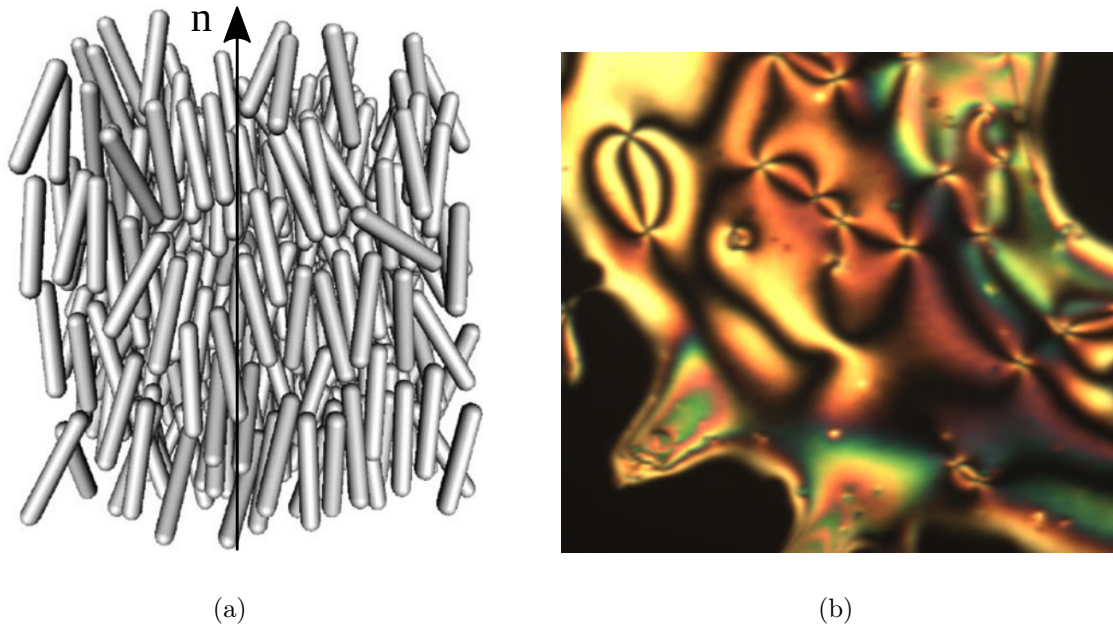
anteriormente apenas a sólidos cristalinos, como Anisotropia de propriedades ópticas, elétricas, magnéticas e resistência a certas deformações mecânicas, característico dos líquidos isotrópicos [77]. Cerca de um século depois da descoberta de Lehman, várias fases líquido-cristalinas foi identificada, onde cada uma delas é diferenciada e classificada pelo grau de ordenamento de suas moléculas constituintes, as fases líquido-cristalinas, correspondem a um estado intermediário entre o estado sólido cristalino e o líquido isotrópico. A seguir, serão apresentadas às três principais fases observadas em cristais líquidos termotrópicos formados por moléculas calamíticas.

2.3.1 Fase Nemática

Ao diminuir a temperatura de uma amostra na fase isotrópica, caracterizada pela aleatoriedade da organização molecular, como representada na figura 1.1(a), as interações anisotrópicas contribuem para um ordenamento orientacional de longo alcance associada pelo alinhamento molecular médio ao longo de uma direção preferencial. Por outro lado, os centros de massa moleculares podem ainda estar distribuídos aleatoriamente ao longo da amostra, de maneira que a ordem posicional é de curto alcance, como representado na figura 1.1(a). A fase líquido-cristalina com estas características é denominada de fase nemática. A mudança de simetria na ordem orientacional é representada por um vetor unitário \hat{n} , denominado de vetor diretor. O material ainda é um fluido, mas em cada ponto \mathbf{r} desse fluido as moléculas tendem a orientar-se em média ao longo de $n(\mathbf{r})$.

A fase nemática é observada em compostos formados por moléculas calamíticas aquirais, uniaxial e centrossimétrica, com $\hat{n} = -\hat{n}$ [79]. Possui forte birrefringência nas direções paralela e perpendicular ao vetor \hat{n} . A fase nemática é a fase intermediária mais simples e sua fluidez é semelhante à de um líquido isotrópico porque a ordem posicional é de curto alcance. A fase nemática pode ser observada em compostos formados por moléculas em forma de disco ou banana. Em ambos os casos, pode existir a possibilidade de quebra de simetria em duas direções, correspondendo a fase biaxial [2, 74].

Figura 2.3: Esquema da ordem orientacional da fase nemática e b) microscopia óptica da fase nemática em uma amostra 5 CB .



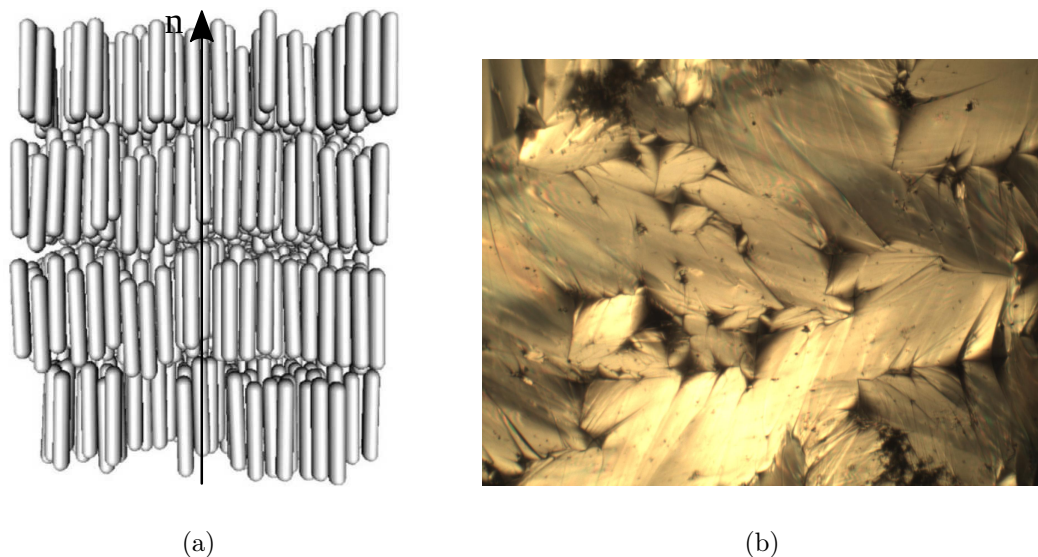
Fonte: [6], b) Autor, 2021.

2.3.2 Fase Esmética

A certas temperaturas, geralmente abaixo da fase nemática ou às vezes diretamente abaixo da fase isotrópica [2, 6], pode haver o surgimento de uma organização dos centros de massa moleculares em planos equidistantes, caracterizando uma ordem posicional de quase-longo alcance. Quando isso acontece, o cristal líquido forma a fase esmética. Nesta fase, as moléculas formam camadas líquidas bidimensionais paralelas entre si, com a manutenção de uma ordem orientacional bem definida no interior das camadas [77] ao longo de uma direção preferencial dada por \hat{n} . A fase esmética apresenta uma ordem orientacional de longo alcance que apresenta uma ordem posicional de quase-longo alcance, definida pelo surgimento das camadas esméticas. O grau de espaçamento médio formado pelas camadas é bem definido, podendo ou não ocorrer periodicidade no posicionamento das moléculas no interior de cada camada.

É mais viscosa que a fase nemática e sua fluidez é atribuída à pequena interação entre as camadas, podendo as camadas deslizarem umas sobre as outras sem qualquer perda energética. Pode-se definir a fase esmética como a superposição de camadas líquidas

Figura 2.4: a) Representação esquemática e b) microscopia óptica fase esmética-A em uma amostra de 8 CB.



Fonte: [6], b) Autor, 2021.

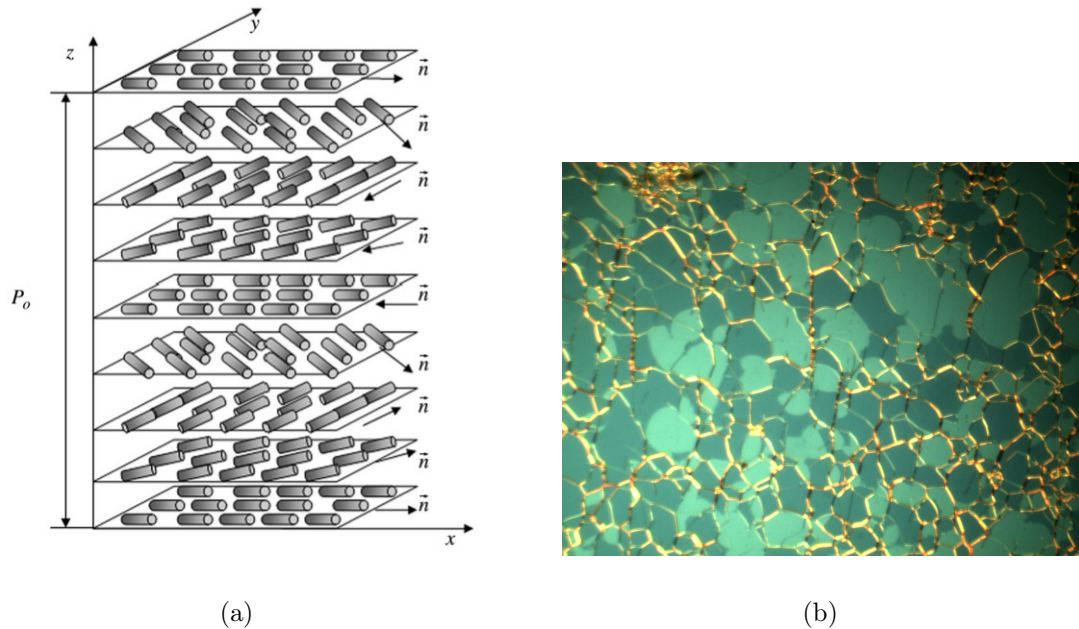
bidimensionais com espaçamento bem definido, que coexiste com uma ordem orientacional de longo alcance. É possível subdividir direção entre o vetor diretor e a direção normal aos planos das camadas esmélicas em [80, 81]: (i) fase esmética-A, o vetor diretor é perpendicular ao plano camadas; e (ii) fase esmética-C, o vetor diretor faz um certo ângulo com a direção normal ao plano das camadas. Há ainda a possibilidade de observar uma fase esmética-C onde o vetor diretor é defasado de uma camada para outra. Neste caso, a fase é formada por composto quiral e é denominada de fase esmética-C* [77].

2.3.3 Fase Colestérica

As moléculas não-quirais possuem isometria óptica, de modo que a molécula é igual a sua imagem no espelho. No entanto, existem moléculas que não possuem esta isometria óptica, sendo chamadas de quirais. Os primeiros estudos da quiralidade molecular foram citados por Louis Pasteur em 1848. No entanto, a definição de objetos quirais foi dada por Lord Kelvin em 1893 [2, 6].

Se dissolvermos moléculas quirais em um cristal líquido nemático, observamos que a

Figura 2.5: a) Representação esquemática e b) microscopia óptica de fase colestérica em uma amostra 5 CB.



Fonte:[82], b) Autor, 2021.

ordem orientacional de longo alcance sofre uma distorção helicoidal. A mesma distorção também é encontrada nos ésteres de colesterol puro (que também são quirais). Por esse motivo, essa fase é chamada de colestérica [2, 6]. Localmente, uma fase colestérica é muito semelhante a um material nemático, ou seja, os centros de gravidade não têm ordem de longo alcance e a orientação molecular é determinada pela orientação preferencial de seus constituintes em torno do vetor diretor \mathbf{n} , no entanto, o vetor diretor \mathbf{n} não é constante no espaço apresentando uma configuração helicoidal. As moléculas preferem ficar próximas uma das outras em uma orientação ligeiramente inclinada. Isso induz uma configuração helicoidal na qual o diretor gira através do material 2.5. A quiralidade faz com que o diretor sofra uma torção uniforme em torno de eixo normal a \mathbf{n} , resultando em uma estrutura helicoidal com um passo da hélice ou pitch P . Esse passo da hélice é a distância para que o vetor diretor \mathbf{n} complete uma rotação de 2π [2, 82], como representado na figura 2.5.

Essa mesófase tem uma característica interessante relacionada à sua estrutura espiral, ou seja, a luz polarizada circularmente é refletida seletivamente na mesma direção da

polarização. Esta reflexão seletiva depende do passo da hélice e da birrefringência do composto analisado, portanto, é sensível a mudanças na temperatura da amostra. De acordo com as condições de reflexão de Bragg, a reflexão seletiva ocorre apenas dentro de uma certa faixa de comprimento de onda. Isso dá à luz refletida pela fase colestérica uma cor característica, que varia com a temperatura e a espessura da amostra.

O sentido do giro da polarização em uma estrutura helicoidal pode ser determinado pelo sentido da rotação na direção da polarização da luz incidente no meio ao longo do eixo helicoidal. Se a direção da polarização gira no sentido horário, chamamos de dextrógiro; e levógiro se o giro for no sentido anti-horário.

2.4 Ordem Orientacional

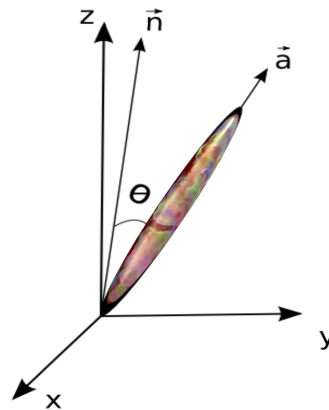
A ordem orientacional de longo alcance da fase nemática é representado macroscopicamente por um vetor unitário \hat{n} , que descreve o alinhamento médio molecular ao longo de uma direção preferencial, em um dado volume na amostra. Em cristais líquidos formado por moléculas calamíticas, \hat{n} representa a direção média ao longo do eixo molecular, como esta representado na figura 2.1. A fase nemática, por ser é uniaxial e centrossimétrica, o vetor diretor deve satisfazer a condição $\hat{n} = -\hat{n}$ [83].

As fases de agregações de um composto, podem ser identificadas de acordo com o tipo de simetria apresentada. Em cristais líquidos, é possível ocorrer a quebra de simetria de orientação e manter a simetria translacional, de forma que as propriedades ópticas desses materiais sejam semelhantes às dos sólidos cristalinos, enquanto as propriedades mecânicas são semelhantes às dos líquidos isotrópicos. [2]. Essa fase é denominada de fase nemática, e o vetor diretor é usado para representar a quebra de simetria orientacional. No entanto, a descrição macroscópica reflete apenas a orientação molecular média em um dado volume da amostra. A descrição microscópica da ordem orientacional é usualmente feita através do parâmetro de order, s , que representa a quebra de simetria e maior organização da fase nemática [2, 83]: $s \neq 0$ - fase nemática; $s = 0$ - fase isotrópica. A seguir faremos uma breve revisão sobre a descrição microscópica da fase nemática.

2.4.1 Parâmetro de Ordem Microscópico

Considere uma molécula calamítica, cuja a direção de seu eixo maior é dado pelo vetor unitário \hat{a} , fazendo um ângulo arbitrário com a direção do vetor diretor \hat{n} , conforme ilustrado na figura 2.6.

Figura 2.6: Configuração do vetor diretor em torno de uma molécula calamítica.



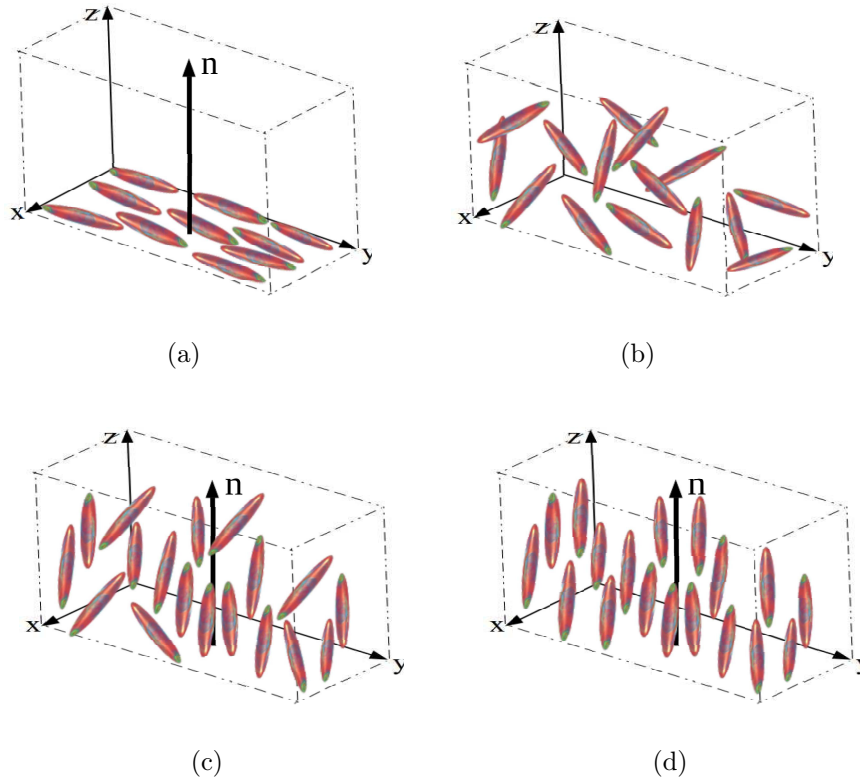
Fonte: Autor, 2021.

O vetor \hat{a} é definido em função dos ângulos polar θ e azimutal ϕ temos:

$$\hat{a} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta) \quad (2.1)$$

O arranjo médio das moléculas pode ser descrito pela função de distribuição em torno do vetor diretor, onde a mudança de fase é detectado pela mudança de distribuição do arranjo molecular. Deste modo, o arranjo médio no alinhamento das moléculas pode ser escrito pela função distribuição $f(\theta, \phi)d\Omega$, quantifica a probabilidade de encontrar os bastões em um pequeno ângulo sólido $d\Omega = \sin \theta d\theta d\phi$, em torno da direção (θ, ϕ) . Para os cristais líquidos nemáticos, a função distribuição $f(\theta, \phi)$ deve ser independente de ϕ , pois a fase apresenta simetria azimutal em torno de \hat{n} . Além disso, a função de distribuição deve obedecer a centrossimetria, com $f(\theta) = f(\pi - \theta)$, já que as direções \hat{n} e $-\hat{n}$ são iguais. Analisando a figura 2.6, com esses dois vetores, podemos escrever o valor médio da projeção de \hat{a} na direção de \hat{n} como:

Figura 2.7: Diagrama esquemático mostrando as diferentes configurações associadas aos valores do parâmetro de ordem orientacional: (a) $s = -1/2$, (b) $s = 0$, (c) $s = 1/2$ e (d) $s = 1$.



Fonte: Autor, 2021.

$$\langle \hat{a} \cdot \hat{n} \rangle = \langle \cos \theta \rangle = \langle P_1(\cos \theta) \rangle = \int \cos \theta f(\theta) d\Omega \quad . \quad (2.2)$$

O $\cos \theta$ representa o primeiro termo dos polinômios de Legendre, $P_1(\cos \theta)$. Na fase nemática, devido à equivalência de \hat{n} e $-\hat{n}$, uma molécula apresenta igual probabilidade de se orientar com ângulos θ e $\pi - \theta$, ou seja, $f(\theta) = f(\pi - \theta)$. Há mudança de sinal do $\cos \theta$ quando $\theta \rightarrow \pi - \theta$, assim, a projeção de \hat{a} na direção de \hat{n} não pode ser usada para descrever o alinhamento microscópico das moléculas em torno de \hat{n} . Outro modo equivalente é usar o quadrado da projeção, tal que:

$$\langle (\hat{a} \cdot \hat{n})^2 \rangle = \langle (\cos \theta)^2 \rangle \quad . \quad (2.3)$$

Na fase isotrópica, as moléculas tendem se orientar aleatoriamente em todas as direções, de forma que:

$$\langle (\cos \theta)^2 \rangle = \frac{\int \cos^2 \theta \, d\Omega}{\int d\Omega} = \frac{1}{3} \quad (2.4)$$

Quando a fase é totalmente orientada, esta grandeza assume valor igual a $\langle (\cos \theta)^2 \rangle = 1$, e todas as moléculas estão orientadas na mesma direção de \hat{n} . O parâmetro de ordem que caracteriza matematicamente em que fase o sistema se encontra é definido do seguinte modo:

$$s = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \frac{1}{2} \langle (3 \cos^2 \theta - 1) \rangle = \frac{1}{2} \int (3 \cos^2 \theta - 1) f(\theta) d\Omega \quad , \quad (2.5)$$

onde $P_2(\cos \theta)$ é o segundo polinômio de Legendre. Quando há um completo alinhamento molecular nas direções $\theta = 0$ ou $\theta = \pi$, temos $s = 1$. Se o alinhamento molecular ocorre em $\theta = \frac{\pi}{2}$, $s = -\frac{1}{2}$. Se orientação molecular for aleatória, $s = 0$. Esse parâmetro de ordem escalar foi primeiro introduzido por Tsvetkov em 1942 [84], e suas configurações estão representados na figura 2.7.

2.4.2 Parâmetro de Ordem Macroscópico

Utilizando o parâmetro de ordem s e o vetor diretor \hat{n} , é possível definir um parâmetro macroscópico que represente toda simetria da fase nemática. Para isso, é introduzido um parâmetro de ordem tensorial, denominado *tensor parâmetro de ordem*, $\bar{\mathbf{Q}}$. O tensor parâmetro de ordem macroscópico é uma grandeza anisotrópica $\bar{\mathbf{Q}}$, de elementos Q_{ij} , caracterizando o ordenamento macroscópico do material. Quando os autovalores de $\bar{\mathbf{Q}}$ são nulos, temos a fase simétrica. Por outro lado, se os autovalores de $\bar{\mathbf{Q}}$ são não nulos, temos a fase menos simétrica. As componentes de $\bar{\mathbf{Q}}$ podem ser escritas da seguinte forma:

$$Q_{ij} = s \left(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \quad (2.6)$$

Os índices i e j indicam as coordenadas espaciais e variam de 1 a 3, n_i e n_j representam as componentes do vetor diretor \hat{n} . O termo δ_{ij} é a delta de Kronecker, assume os 0 ($i \neq j$) ou 1 ($i = j$). O tensor parâmetro de ordem é simétrico e tem traço nulo, ou seja, $Tr \bar{\mathbf{Q}} = Q_{11} + Q_{22} + Q_{33} = 0$. Este parâmetro de ordem tensorial \mathbf{Q} expressa a anisotropia

de grandezas físicas encontradas no cristal líquido.

2.5 Propriedades Físicas de uma Fase Líquido-Cristalina

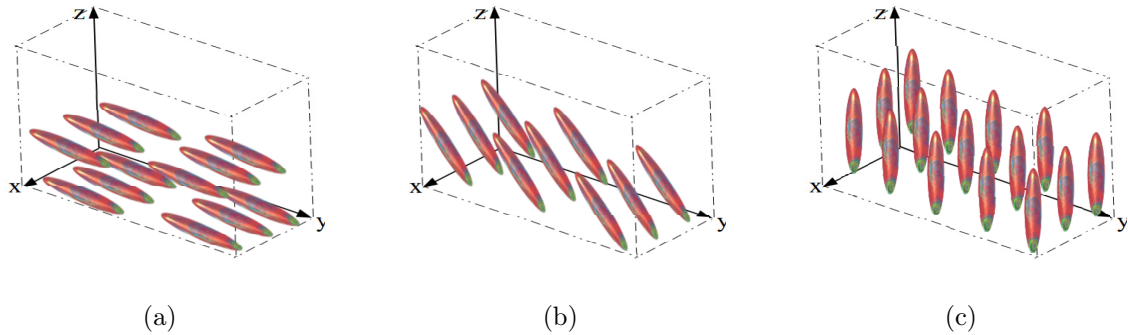
A seguir descreveremos alguns parâmetros físicos que contribuem principalmente para o comportamento eletro-óptico das células de cristal líquido. As propriedades físicas de uma mistura de dois ou mais compostos são interconectadas, sendo definidas pelas estruturas moleculares dos constituintes. Assim é impossível alterar arbitrariamente um parâmetro de cristal líquido sem afetar os demais. Por este motivo, desenvolver um novo material de cristal líquido é um trabalho delicado. A seguir descreveremos algumas propriedades físicas do cristal líquido.

2.5.1 Efeitos de Superfície na Ordem Líquida-Cristalina

Em geral, as características do ancoramento das moléculas de cristais líquidos em um substrato são muito importantes para uma descrição física correta das propriedades das amostras que influenciam o desempenho dos dispositivos de cristais líquidos. A ancoragem é o fenômeno de reorientação das moléculas do cristal líquido imposto quando em contato com superfície, decorrente da interação dos átomos ou moléculas que formam a superfície com as moléculas de cristal líquido. Esse contato molecular pode fixar o alinhamento das moléculas líquido-cristalinas nas vizinhanças da superfície, gerando um alinhamento macroscópico no sistema [85], definindo assim, a direção preferencial para o vetor diretor. Este fenômeno é chamado de ancoramento superficial e foi descoberto por Mauguin [86] em 1913, durante a análise um sistema líquido-cristalino depositado em uma superfície de mica. O ancoramento superficial pode ser definido em três tipos: planar, oblíquo ou homeotrópico, como está representado na figura 2.8.

A superfície pode ter tratamento mecânico ou químico, viabilizando o melhoramento no controle da direção induzida pelo ancoramento superficial. O procedimento mais comum consiste em esfregar a superfície mecanicamente, de forma a produzir ranhuras por fricção na superfície de um substrato vítreo com deposição de polímero. Geralmente,

Figura 2.8: Tipos de ancoramento superficial em uma amostra nemática entre duas superfícies planares e paralelas: (a) ancoramento planar, (b) ancoramento oblíquo e (c) ancoramento homeotrópico.



Fonte: Autor, 2021.

obtém-se um alinhamento paralelo às ranhuras. Isto se dá graças a uma energia adicional associada à existência de um microrrelevo na superfície, caracterizado pela formação de sulcos no polímero depositado sobre o substrato vítreo [87]. A existência dos sulcos favorece o alinhamento paralelo das moléculas às ranhuras. A energia de superfície f_s está associada à interação química das moléculas locais com a superfície e as forças de dispersão de Van Der Waals [88].

Dependendo da força da interação efetiva que existe na interface, a ancoragem direcional é dividida em dois tipos: *ancoramento superficial forte* [89] e *ancoramento superficial fraco* [90]. Quando a força da superfície é forte o suficiente para definir uma direção bem definida ao vetor diretor \hat{n} na superfície, a ancoragem é forte. Portanto, as condições de contorno impostas pela superfície são sempre satisfeitas. Se a configuração do diretor não for bem definida na superfície, a ancoragem é chamada de fraca.

A energia de ancoramento depende da orientação do diretor nas proximidades da interface. A direção preferencial induzida pela superfície é chamada de *eixo fácil*, assim as moléculas do cristal líquido orienta-se na direção desse eixo, e sua energia de superfície será mínima. Essa energia de superfície foi proposta por Rapini-Papoular [91] através da seguinte expressão:

$$f_s = \frac{1}{2} W_0 \sin^2 \phi \quad , \quad (2.7)$$

onde a constante W_0 é a intensidade de ancoramento [88, 92], que corresponde ao trabalho que deve ser feito para girar o diretor da posição de equilíbrio estável para a instável [88]. ϕ é o ângulo entre o diretor \hat{n} e o eixo fácil. A partir da equação 2.7 podemos escrever a energia de ancoramento da seguinte forma

$$F_s = \frac{1}{2} \int_s W_0 \sin^2 \phi \, d^2r. \quad (2.8)$$

Quanto maior for a intensidade do ancoramento, mais energia será necessária para desviar o diretor do eixo fácil [92].

2.5.2 Efeitos da Anisotropia Óptica

A anisotropia óptica é uma propriedade física essencial para a otimização de misturas de cristais líquidos para aplicação em dispositivos baseados nestes materiais. Os cristais líquidos são materiais opticamente anisotrópicos, isto é, a velocidade de propagação da luz no meio não é isotrópica, mas depende da direção relativa entre o vetor de polarização e o eixo óptico, definido pelo diretor. Em outras palavras, o material possui índice de refração diferentes para as direções paralela e perpendicular ao diretor. Com isso, é possível explorar o fenômeno de retardo da fase para controlar a polarização da luz transmitida por amostras líquido-cristalinas. De fato, é a capacidade dos cristais líquidos de controlar a polarização da luz que resultou em mostradores digitais. Os cristais líquidos uniaxiais, exibem dois índices de refração principais, o índice de refração ordinário n_o , quando a polarização da luz incidente é perpendicular ao diretor; e o índice de refração extraordinário n_e , quando a polarização da luz é paralela ao diretor. A birrefringência ou a anisotropia óptica dos cristais líquidos, depende do comprimento de onda e da temperatura e corresponde a diferença entre os dois índices de refração: extraordinário e ordinário, e é representado pela equação a seguir.

$$\Delta n = n_e - n_o = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad , \quad (2.9)$$

onde n_{\parallel} e n_{\perp} são os componentes paralela e perpendiculares ao diretor, respectivamente. Para moléculas em forma de bastonete $n_{\parallel} > n_{\perp}$; e Δn é positivo [4].

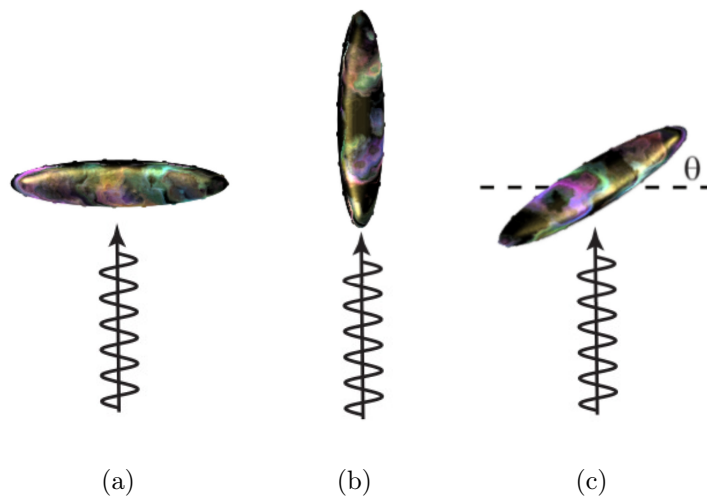
Caso a direção de polarização do feixe fizer um ângulo arbitrário com o vetor diretor, o índice de refração efetivo sentido pelo feixe será dado por [93]:

$$n_{eff} = \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e^2 \cos^2 \theta + n_o^2 \sin^2 \theta}} \quad , \quad (2.10)$$

Sendo θ o ângulo entre o eixo óptico e a direção de propagação da luz. Nesta situação, a birrefringência será dada por:

$$\Delta n = n_{eff} - n_o \quad (2.11)$$

Figura 2.9: a) Ilustração da anisotropia dielétrica do cristal líquido calamíticos b) positiva e c) negativa.



Fonte: Autor, 2021.

Se a direção de propagação da onda luminosa for paralela ao eixo óptico $\theta = 0$, obtendo $n_{eff} = n_o$, que é o mesmo índice de refração para a onda ordinária, como esta representado na equação 2.11. Comportamento típico de meio isotrópico, ou seja, independente da direção do campo elétrico do feixe de luz incidente. Assim, as componentes da luz incidente se propagam com a mesma velocidade e são indistinguíveis. Quando a propagação for perpendicular ao eixo óptico, o índice de refração depende da direção do campo elétrico

assim $n_{eff} = n_e$, teremos a propagação de duas ondas com polarizações ortogonais ao longo da amostra: uma onda ordinária e outra extraordinária. Para $n_e > n_o$, o material é classificado como uniaxial positivo. Quando $n_e < n_o$, o material é classificado como uniaxial negativo. Ao emergir do meio birrefringente, as ondas ordinárias e extraordinárias se recombina formando uma única onda novamente. Contudo, quando se recombina, elas apresentam a mesma propriedade da onda inicial com exceção de uma diferença de fase δ na polarização do feixe que emerge do material nemático. Essa diferença pode ser calculada pela equação:

$$\delta = \int_0^d \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) (n_{eff} - n_0) dz = \int_0^d \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right) \left(\frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e^2 \cos^2 \theta + n_o^2 \sin^2 \theta}} - n_0 \right) dz \quad (2.12)$$

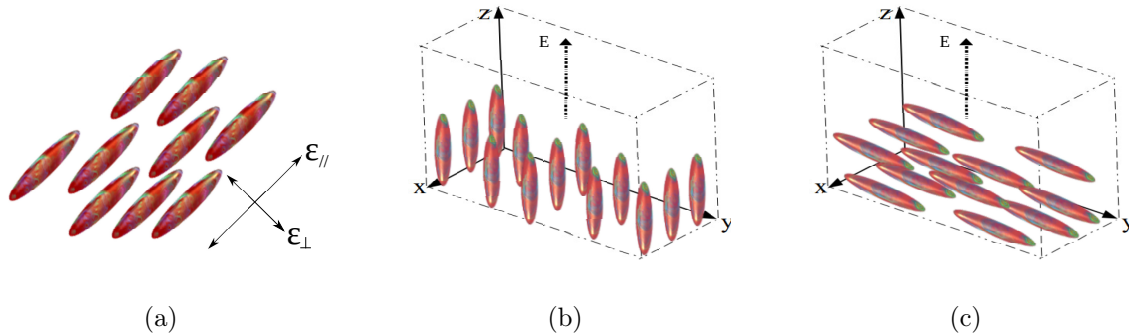
onde d é a espessura da amostra nemática e λ é o comprimento de onda da luz incidente.

2.5.3 Efeitos da Anisotropia Dielétrica

Uma das principais razões pelas quais os dispositivos de cristais líquidos ser muito importante em aplicações tecnológicas, é a sensibilidade a campos externos, ou seja, aplicações de pequenos campos é suficiente para mudar a configuração do vetor diretor \hat{n} . Desta forma, devido à alta anisotropia dielétrica desses materiais, as propriedades ópticas podem ser ajustadas. A mudança na orientação das moléculas de cristal líquido pode ser causada pela aplicação de um campo elétrico ou magnético. No entanto, por ser um material diamagnético, sua resposta aos campos magnéticos costuma ser muito baixa.

As moléculas de cristal líquido são eletricamente neutras na ausência de um campo externo. Porém, sob a ação de um campo elétrico, as cargas migram para as extremidades das moléculas, produzindo um dipolo induzido pelo campo. Com a formação do dipolo induzido, este campo provoca um torque nas moléculas, resultando em uma reorientação do vetor diretor na direção paralela ou perpendicular ao campo aplicado, conforme representado na figura 2.10. Também tem alguns cristais líquidos formado por moléculas polares em que o momento de dipolo elétrico é permanente.

Figura 2.10: Ilustração da configuração de alinhamento das moléculas de cristal líquido sob a ação de um campos elétrico externos: Aplicando o campo na amostra nemática, (a) dependendo da anisotropia das moléculas do sistema, b) as moléculas podem se alinhar ao longo da direção do campo aplicado ($\Delta\varepsilon > 0$) ou (c) podem se alinhar perpendicularmente ao campo aplicado ($\Delta\varepsilon < 0$).



Fonte: Autor, 2021.

Devido à organização das moléculas calamíticas, os cristais líquidos são uniaxialmente simétricos, ou seja, o eixo de simetria é paralelo ao eixo das moléculas (vetor diretor n). Como consequência dessa simetria uniaxial, as constantes dielétricas diferem em magnitude nas direções paralelas $\varepsilon_{||}$ e perpendicular ε_{\perp} ao vetor diretor. Essa anisotropia dielétrica $\Delta\varepsilon$ é definida como [94]:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{||} - \varepsilon_{\perp} \quad (2.13)$$

Devido à anisotropia das constantes dielétricas, as moléculas podem alinhar paralelamente ou perpendicularmente a um campo elétrico aplicado, dependendo do sinal de sua anisotropia dielétrica, conforme ilustrado na Figura 2.10 (a). Para cristais líquidos com anisotropia dielétrica positiva ($\Delta\varepsilon > 0$), o vetor diretor tende a se reorientar ao longo da direção do campo aplicado. Quando a anisotropia dielétrica for negativa ($\Delta\varepsilon < 0$), o alinhamento do diretor é perpendicular ao campo aplicado. Para os cristais líquidos calamíticos, a polarizabilidade ao longo do diretor tende a ser predominante. Para cristais líquidos calamíticos não polares, a anisotropia dielétrica tende a ser positiva $\Delta\varepsilon > 0$ [94]. Para cristais líquidos calamíticos polares, o momento dipolar permanente pode ser perpendicular ao eixo maior das moléculas, resultando em $\Delta\varepsilon < 0$, como está mostrado

na figura 2.10 c). Além disso, é importante ressaltar que a anisotropia dielétrica é uma função da temperatura e vai a zero na fase isotrópica ($\Delta\varepsilon \rightarrow 0$).

2.6 Teoria Elástica do Contínuo

O estudo hidrodinâmico de cristais líquidos nemáticos e colestéricos, emprega o campo vetorial unitário \hat{n} para descrever o alinhamento molecular médio em um ponto x no dado volume V da amostra. Variações espaciais do vetor diretor, estão associadas a um certo custo energético. A densidade de energia elástica da fase nemática obedece a centrossimetria do vetor diretor, sendo dada por [90, 95, 96]:

$$F_D = \frac{1}{2} [K_{11}(\nabla \cdot \hat{n})^2 + K_{22}(\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2 + K_{33}(\hat{n} \times \nabla \times \hat{n})^2] \quad . \quad (2.14)$$

F_D é definida como densidade de energia elástica de Oseen-Frank, sendo K_{11} , K_{22} e K_{33} as constantes elásticas associadas ao custo energético para induzir deformações do tipo *splay*, *twist* e *bend*, respectivamente. Estas deformações são representadas na figura 2.11. A deformação *splay* corresponde a uma divergência no vetor diretor, como mostra a figura 2.11 a). A deformação *twist* está associada a uma deformação helicoidal do diretor ao longo da amostra, como mostra a figura 2.11 b). Já a deformação do tipo *bend* representa uma curvatura no campo do diretor, como mostra a 2.11 c).

Integrando a equação 2.14 no volume, encontramos a energia elástica associada as deformações ocorridas na fase nemática,

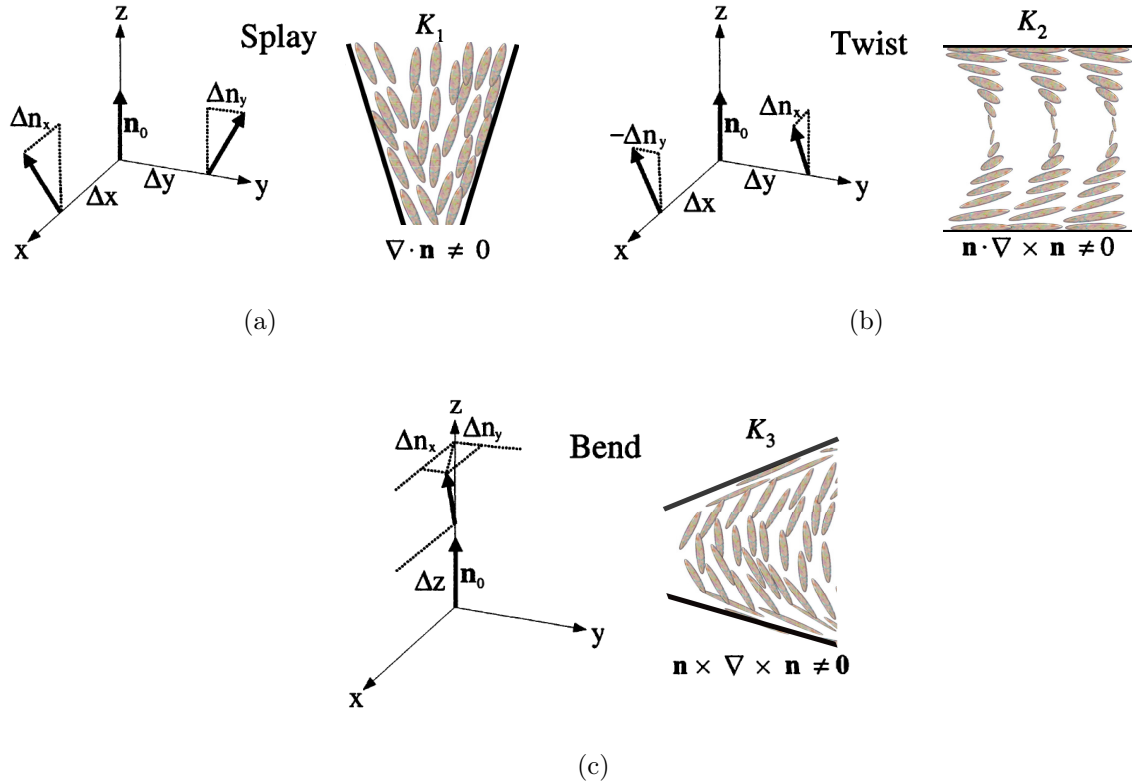
$$F_N = \int_{vol} d^3r f_d. \quad (2.15)$$

Substituindo a equação 2.14 em 2.15 obtemos

$$F_N = \frac{1}{2} \int_{vol} [K_{11}(\nabla \cdot \hat{n})^2 + K_{22}(\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2 + K_{33}(\hat{n} \times \nabla \times \hat{n})^2] d^3r. \quad (2.16)$$

A partir da equação 2.16, é possível determinar a configuração do vetor diretor no

Figura 2.11: Tipos de ditorções relacionados a constantes elásticas: (a) K_{11} (*Splay*), (b) K_{22} (*Twist*) e (c) K_{33} (*Bend*)



Fonte: Autor, 2021.

estado de equilíbrio, ou seja, no estado de menor energia. Podemos minimizar a energia F_N , utilizando as equações de Euler-Lagrange do cálculo de variações. Devido a complexidade da energia F_N , determinar a configuração de equilíbrio do diretor não é uma tarefa simples. Na maioria das vezes, é feita aproximação de uma constante, em que $K_{11} = K_{22} = K_{33} \equiv K$. Com essa aproximação é possível escrever a energia elástica da seguinte forma:

$$F_d = \frac{K}{2} \int_{\text{volume}} [(\nabla \cdot \hat{\mathbf{n}})^2 + (\nabla \times \hat{\mathbf{n}})^2] d^3r. \quad (2.17)$$

Embora o valor aproximado de uma única constante não seja suficiente para descrever as características da fase nemática, nos dá uma boa compreensão da fenomenologia desses sistemas.

2.7 Efeito de Campo Externo na Ordem Líquido-Cristalina

Os sólidos, líquidos e gases, são pouco suscetíveis quando submetidos a um campo externo mesmo quando exposto a fortes campos. Diferentemente, os cristais líquidos, respondem com mudanças estruturais significativas, mesmo para campos fracos. Na presença de um campo elétrico externo, as moléculas são forçadas a alinharem-se em sua direção ($\Delta\varepsilon > 0$), reorientando assim o alinhamento molecular [2].

Supondo que a amostra de cristal líquido termotrópico, seja colocada sob a influência de um campo magnético ou elétrico. Como as moléculas de cristal líquido são geralmente diamagnéticas, polarizáveis eletricamente e anisotrópicas em suas propriedades magnéticas e elétricas, a aplicação de um campo gera uma contribuição adicional para a densidade de energia livre que é oposta aquela da densidade de energia livre de distorção.

Vamos considera apenas a contribuição do campo elétrico, em uma pequena região da amostra caracterizada por um diretor local $\hat{n}(r)$, alinhado paralelamente ao eixo z , em um sistema cartesiano de coordenadas $\hat{n} = \hat{n}_0 = (0, 0, 1)$.

A aplicação de um campo elétrico \mathbf{E} em uma amostra de cristal líquido produz uma polarização na amostra, denotado por \mathbf{P} . A anisotropia do cristal líquido pode forçar \mathbf{E} e \mathbf{P} a terem direções diferentes. Eles são relacionados pelo tensor de susceptibilidade elétrica χ_e através da equação.

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi_e \mathbf{E} \quad , \quad (2.18)$$

sendo χ_e a susceptibilidade elétrica do meio. Podemos definir as quantidade χ_{\parallel} e χ_{\perp} como as susceptibilidades elétricas nas direções paralela e perpendicular ao vetor diretor, respectivamente. Em cristais líquidos a resposta elétrica depende da direção relativa entre o campo elétrico \mathbf{E} e o diretor \hat{n} . O deslocamento elétrico \mathbf{D} induzido por \mathbf{E} e \mathbf{P} é definido por:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.19)$$

De acordo com a equação anterior, obtemos:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \epsilon \mathbf{E}, \quad \epsilon = 1 + \chi_e \quad , \quad (2.20)$$

onde 1 é o tensor identidade e ϵ é o tensor dielétrico, cujas componentes podem ser escritas da seguinte forma: $\epsilon_{\parallel} = 1 + \chi_{e_{\parallel}}$ e $\epsilon_{\perp} = 1 + \chi_{e_{\perp}}$.

Os coeficientes ϵ_{\parallel} e ϵ_{\perp} denotam as permissividades dielétricas (relativas), também chamadas constantes dielétricas do cristal líquido que indica se e o diretor é paralelo ou perpendicular ao campo externo, respectivamente. Em termos de \hat{n}_0 , podemos rescrever a equação 2.20 da seguinte forma:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \epsilon_{\parallel} \mathbf{E} + \varepsilon_0 \epsilon_a (\mathbf{n}_0 \cdot \mathbf{E}) \mathbf{n}_0 \quad (2.21)$$

onde $\epsilon_a = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$, rescrevendo n localmente, mudando n_0 para um quadro cartesiano adequado, podemos em geral escrever o deslocamento elétrico como:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \epsilon_{\parallel} \mathbf{E} + \varepsilon_0 \epsilon_a (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{n} \quad (2.22)$$

A quantidade ϵ_a ou $\Delta\epsilon$ é chamada de anisotropia dielétrica do cristal líquido nemático. Os valores da anisotropia podem ser $\Delta\epsilon > 0$ ou $\Delta\epsilon < 0$, dependendo das características particulares de cada indivíduo nemático ou colestérico. Então quando um cristal nemático é submetido ao campo externo o vetor diretor tende alinhar-se paralelamente ao campo se $\Delta\epsilon > 0$ e quando $\Delta\epsilon < 0$ sua orientação preferida é perpendicular ao campo.

Também podemos encontrar a densidade de energia elétrica f_e integrando a equação 2.22 em torno do campo elétrico. Obtendo,

$$f_e = -\frac{1}{2} \mathbf{D} \cdot \mathbf{E} \quad (2.23)$$

Os fenômenos eletro-ópticos observados em estruturas nemáticas são puramente orientacionais, isto é, os fluxos macroscópicos estão ausentes e variações suficientemente lentas de campos elétricos (ou magnéticos) externos resultam nas transformações correspondentes da orientação do diretor. O vetor diretor \mathbf{n} nemático reorienta-se em um campo

elétrico sob a ação do torque dielétrico que é proporcional à anisotropia dielétrica. A contribuição correspondente f_e para a densidade da energia livre nemática é dada por

$$f_e = -\frac{1}{2}\varepsilon_0[\epsilon_{\perp}E^2 + \epsilon_a(\mathbf{n} \cdot \mathbf{E})^2] \quad (2.24)$$

O primeiro termo é independente da orientação do diretor, ele pode ser descartado assim temos,

$$f_e = -\frac{1}{2}\varepsilon_0[\Delta\varepsilon(\mathbf{E} \cdot \mathbf{n})^2] \quad (2.25)$$

Por fim podemos adicionar a contribuição do campo elétrico em um cristal líquido nemático obtendo o conjunto de equações fundamentais da teoria elástico do contínuo de cristais líquidos nemáticos.

$$f_d = \frac{1}{2} \left\{ K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + K_{22}(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2 + K_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 - \frac{1}{2}\varepsilon_0\Delta\varepsilon(\mathbf{E} \cdot \mathbf{n})^2 \right\}. \quad (2.26)$$

Integrando a equação 2.26 no volume, encontramos a energia elástica associada as deformações ocorridas na fase nemática na presença do campo elétrico, substituindo na equação 2.15 obtemos a energia total associada com as contribuições elásticas e elétricas.

$$F_d = \frac{1}{2} \int_{vol} \left\{ K_{11}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + K_{22}(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2 + K_{33}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 - \frac{1}{2}\varepsilon_0\Delta\varepsilon(\mathbf{E} \cdot \mathbf{n})^2 \right\} d^3r \quad (2.27)$$

Um princípio básico envolvido em aplicações das equações fundamentais para soluções de problemas reais, é que o estado de equilíbrio do vetor diretor é dado pela configuração que minimiza a energia livre do sistema, em dadas condições de contorno específicas. Antes de entrar em cálculos reais, primeiro simplificamos a equação 2.27 definindo $K_{11} = K_{22} = K_{33} = K$. Isso facilita muito a matemática, mas não afeta o comportamento qualitativo dos resultados. No momento, temos:

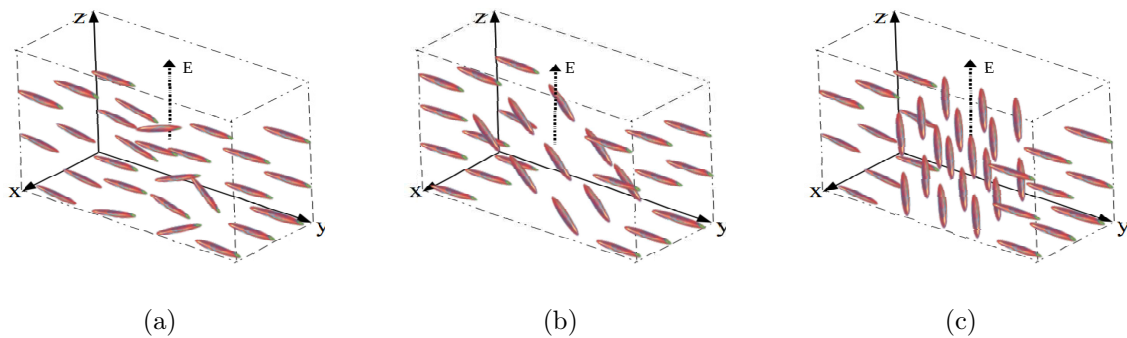
$$f_d = \frac{K}{2} \left\{ (\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + (\nabla \times \mathbf{n})^2 - \frac{1}{2K} \varepsilon_0 \Delta \varepsilon (\mathbf{E} \cdot \mathbf{n})^2 \right\}. \quad (2.28)$$

2.7.1 Transição ou Efeito de Fréedericksz

Vamos considerar uma célula planar de cristal líquido nemático, com o vetor diretor ancorado ao longo da direção \hat{x} em ambas as superfícies localizadas nos planos XY em $z = 0$ e $z = d$, como mostrado na figura 2.12. Vamos supor que a amostra possui uma anisotropia positiva, $\Delta \varepsilon > 0$. Na presença de um campo elétrico que faz um ângulo θ com o diretor, o torque sobre as moléculas líquido-cristalinas é dado por $\tau_E = \mathbf{P} \times \mathbf{E}$, ou ainda $\tau_E = \Delta \varepsilon (\mathbf{n} \times \mathbf{E})(\mathbf{n} \cdot \mathbf{E})$. Com isso, o módulo do torque pode ser escrito como

$$\tau_E = \varepsilon_0 \Delta \varepsilon E^2 \cos(\theta) \sin(\theta) \quad . \quad (2.29)$$

Figura 2.12: Configuração da reorientação das moléculas do cristal líquido quando submetidas a um potencial: (a) $V < V_c$, (b) $V > V_c$ e (c) $V \gg V_c$, onde V_c é a tensão de limiar para a transição de Fréedericksz.



Fonte: Autor, 2021.

Neste caso, vemos que o torque sobre as moléculas líquido-cristalinas se anulam quando $\theta = 0$ ou $\theta = \pi/2$. No entanto, o torque induzido pelo campo pode ser não nulo nestas condições, em decorrência das flutuações térmicas do vetor diretor em torno da direção do eixo fácil induzido pelas superfícies. Para tanto, a amplitude do campo aplicado deve ser superior a um certo limiar característico, denominado de limiar de Fréedericksz E_c . Se o campo externo é fraco ($E < E_c$), o vetor diretor é não perturbado e deve satisfazer as condições de equilíbrio local, como está representado na figura 2.12(a). Para campos

fortes ($E \geq E_C$), as moléculas tendem a se alinhar na direção do campo, exceto aquelas que estão próximas das superfícies como mostra a figura 2.12(b) e (c). O campo elétrico aplicado exercerá torque sobre o diretor nemático, de modo a reorientá-lo em sua direção minimizando a densidade de energia. Na aproximação de uma constante, o valor do campo limiar E_c é dado por:

$$E_c = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K}{\varepsilon_0 |\Delta\varepsilon|}} . \quad (2.30)$$

Sendo d a espessura do filme de cristal líquido, $\Delta\varepsilon$ a anisotropia dielétrica e ε_0 a permissividade elétrica do vácuo. Para ocorrer a transição, o campo elétrico deve possuir uma amplitude limiar E_c . Há dependência das constantes elásticas e da anisotropia dielétrica, para a reorientação do diretor nemático quando submetido a um campo eterno E_c . Para isso, é necessário a redução da energia elétrica compense o ganho de energia elástica do sistema. Isso ocorre apenas quando o campo elétrico atinge o valor E_c .

Considerando a amostra como um capacitor de placas paralelas, a voltagem de limiar V_c , é definida do seguinte modo:

$$V_c = \pi \sqrt{\frac{K}{\varepsilon_0 |\Delta\varepsilon|}} \quad (2.31)$$

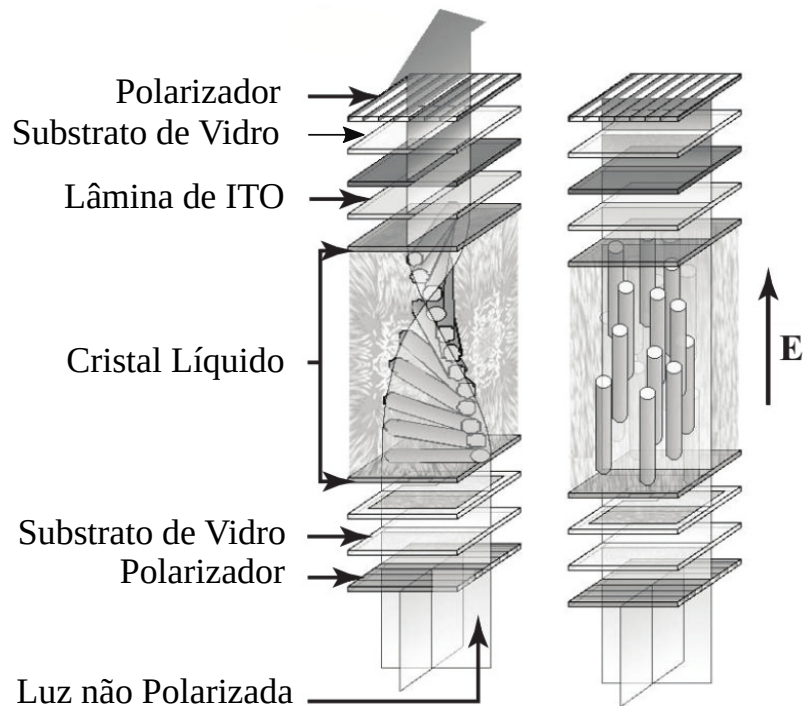
a voltagem limiar V_c , independe da espessura do filme.

Quando uma voltagem acima do limiar de Fréedericksz é aplicada em uma amostra de cristal líquido com distorção helicoidal, o diretor \hat{n} é reorientado na direção perpendicular as superfícies da célula. Quando a voltagem é desligada, o sistema retorna a configuração de célula com distorção helicoidal do diretor. Este é princípio usado nos mostradores digitais, como mostrado na figura 2.13. Para esta geometria, o limiar de voltagem, V_{th} , é dado por [99]:

$$V_{th} = \pi \sqrt{\frac{(K_{11} + \frac{K_{33} - 2K_{22}}{4})}{\varepsilon_0 \Delta\varepsilon}} \quad (2.32)$$

De maneira simplificada, um pixel de mostrador digital é formado por uma amostra de cristal líquido com distorção helicoidal do diretor, mantida entre dois polarizadores cru-

Figura 2.13: Reorientação de uma célula com distorção helicoidal.



Fonte:[94]

zados, como representada na figura 2.13. Após o primeiro polarizador, a luz linearmente polarizada sofrerá um retardo de fase ao se propagar pela amostra líquido-cristalina com distorção helicoidal, passando para um estado de polarização linear ortogonal ao feixe de entrada. Esse processo, permite que a luz passe através do segundo polarizador, como mostra a Figura 2.13. Isso é válido se o ângulo de torção, neste caso $\pi/2$, for muito menor que o retardo do cristal líquido nemático ($2\pi\Delta nd/\lambda$), conhecido como condição Mauguin. Se esse limite não for satisfeito, a luz que sai da camada de cristal líquido é polarizada elipticamente e a intensidade óptica no segundo polarizador será reduzida [97]. Essa configuração é chamada normalmente branca, que descreve o estado de voltagem zero como sendo o estado transmissivo. Os polarizadores também podem ser dispostos em uma configuração paralela, assim o estado de voltagem zero será normalmente preto.

Quando a voltagem externa é aplicada a célula, as moléculas de cristal líquido ($\Delta n > 0$) se orientam paralelamente a direção do campo elétrico, o que quebra a simetria da configuração torcida. Nesse estado, a polarização não é mais distorcida e o segundo polarizador absorve toda a luz, resultando em um estado opticamente escuro, como esta

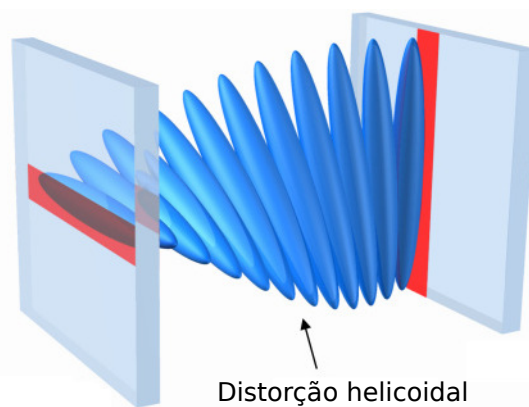
representado na figura 2.13. Portanto, os dispositivos provenientes de cristais líquido atuam no estado de polarização modulando a intensidade da luz.

Esta transição de estado não deformado para uma configuração distorcida do vetor diretor, é conhecida como *Transição de Fréedericksz*, e o campo acima da qual essa transição ocorrer é chamado de campo crítico. Foi observado pela primeira vez por Fréedericksz [98] em 1927, que tal célula sofreria uma mudança abrupta em suas propriedades ópticas, quando submetida a um campo externo aplicado perpendicularmente ao diretor nemático excedendo um limiar bem definido. Este fenômeno tem apresentado muita relevância nas pesquisas científicas, principalmente em aplicações em dispositivos ópticos baseados em cristal líquidos.

2.8 Célula Nemática Helicoidal

Como vimos na seção anterior, uma amostra nemática com distorção helicoidal é uma das principais configurações usadas dispositivos ópticos. Na Figura 2.14, mostramos como essa configuração é obtida a partir do uso de duas superfícies com alinhamento planar, mas com eixos fáceis perpendiculares entre si. A questão é saber como esta torção é distribuída ao longo da célula, ou seja, se a distribuição é ou não, uniforme.

Figura 2.14: Configuração helicoidal do diretor de uma amostra nemática confinada entre duas superfícies planares, com eixos fáceis ortogonais (linhas vermelhas).



Fonte: [102].

Vamos calcular a energia livre de um padrão de torção arbitrário com condições de

contorno específicas. A configuração da torção do diretor deve minimizar a energia livre do sistema. Assumindo que todos os diretores estão no plano $y - z$, escrevemos $\mathbf{n} = (0, \sin \theta(x), \cos \theta(x))$. A partir dessa representação do campo diretor, podemos calcular $\nabla \cdot \mathbf{n} = 0$ e $\nabla \times \mathbf{n} = \left(\frac{d\theta(x)}{dx} \right) [\sin \theta \hat{j} + \cos \theta \hat{k}]$ onde $\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$ são os vetores unitário nas direções x, y, z respectivamente.

Usando as equações 2.17 e 2.28 obtemos:

$$F_N = \int_{vol} \frac{K}{2} \{ \nabla \times \mathbf{n} \}^2 d^3r$$

$$F_N = \frac{K}{2} \int_{vol} \left\{ \frac{d\theta(x)}{dx} \right\}^2 d^3r$$

$$F_N = \frac{KA}{2} \int_d \left\{ \frac{d\theta(x)}{dx} \right\}^2 dx \quad , \quad (2.33)$$

onde d é a espessura, A a área da célula no plano $y-z$.

Podemos minimizar a energia F_N utilizando as equações de Euler-Lagrange do cálculo de variações, obtendo como resultado $\left\{ \frac{d^2\theta(x)}{dx^2} \right\} = 0$ ou $\left\{ \frac{d\theta(x)}{dx} \right\} = C$. C é uma constante de integração que pode ser obtida pelas condições de contorno $Cd = \pm\pi/2$, já que para a fase nemática uniaxial as orientações $+\pi/2$ e $-\pi/2$ são indistinguíveis. Aqui vemos que a distorção helicoidal ocorre uniformemente ao longo de toda a célula. Numa célula nemática com distorção helicoidal, as flutuações do vetor diretor no sentido horário ou anti-horário são igualmente prováveis e são usualmente presente. Este fenômeno é representado pela existência de linhas de desclinações visíveis separando regiões que apresentam a rotação do diretor em sentidos opostos [90, 99]. De acordo com a aplicabilidade de cristais líquido nemático [100], é possível evitar essas flutuações induzindo a reorientação do vetor diretor em um único sentido, usando a quiralidade de alguns materiais.

2.9 Dinâmica da Geometria Helicoidal

Na seção anterior, a transição de Fréedericksz foi descrita de forma sucinta, com ênfase no estados de equilíbrio de uma amostra nemática com distorção helicoidal do vetor diretor. No entanto, há uma rica fenomenologia associada à dinâmica com que a transição entre os estados de equilíbrio ocorre. Nesta seção, faremos uma breve revisão sobre a dinâmica de reorientação do vetor diretor de uma amostra nemática com distorção helicoidal. Aqui, vamos supor que a transição de Fréedericksz ocorre na ausência de fluxo de fluido. Ou seja, não há transporte de massa induzido pelo campo. Na configuração helicoidal pura, o alinhamento molecular médio pode girar dentro do plano xy , sem qualquer movimento translacional [99, 101]. Além da dependência espacial, o vetor diretor possui uma dependência temporal t , podendo representá-lo da seguinte forma:

$$\mathbf{n} = (\cos \theta(z, t), \sin \theta(z, t), 0) \quad (2.34)$$

A dinâmica de reorientação do diretor em uma célula de cristal líquido nemático, é governada por uma equação de movimento que expressa o balanço entre os torques que atuam no vetor diretor \hat{n} , tais como: o torque elétrico, elástico e viscoso. Como o campo nemático é não massivo, o balanço entre os torques deve ser igual ao termo dissipativo para alterações na orientação do vetor diretor. Usando a aproximação de uma contante, a equação que descreve a dinâmica do vetor diretor na presença de um campo elétrico é dada por [99, 101]:

$$\gamma \frac{\partial \theta}{\partial t} = K \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \Delta \varepsilon E^2 \sin \theta \cos \theta \quad , \quad (2.35)$$

onde γ é o coeficiente de viscosidade rotacional efetivo. O termo do lado esquerdo da igualdade corresponde a resistência viscosa para rotacionar o diretor. Considerando θ muito pequeno, podemos aproximar $\sin \theta \approx \theta$ e $\cos \theta \approx 1$. Assim, obtemos a equação para a dinâmica de reorientação do vetor diretor, dado por:

$$\gamma \frac{\partial \theta}{\partial t} = K \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \Delta \varepsilon E^2 \theta \quad . \quad (2.36)$$

Impondo as condições de contorno para uma amostra nemática com distorção helicoidal, a solução desta equação é dada da seguinte forma:

$$\theta = \theta_m \exp(t/\tau_{on}) \sin(\pi z/d) \quad , \quad (2.37)$$

onde [90, 99]

$$\tau_{on} = \frac{\gamma d^2}{K \pi^2 \left(\frac{V^2}{V_{th}^2} - 1 \right)} \quad , \quad (2.38)$$

onde V é a diferença de potencial entre as superfícies, com $E = V/d$, e V_{th} é o limiar de Fréedericksz. Este resultado para τ_{on} representa uma ótima aproximação para o tempo característico de reorientação do vetor diretor, quando submetido a um campo elétrico. Note que a solução 2.37 satisfaz as fortes condições de contorno de ancoragem:

$$\theta|_{z=0} = \theta|_{z=d} = 0 \quad ,$$

com θ tendo o seu valor máximo no centro da camada $\theta(z = d/2) = \theta_m$

Se o campo elétrico é desligado, o tempo característico τ_{off} para o processo de relaxamento do diretor nemático é definido da seguinte forma:

$$\tau_{off} = \frac{\gamma}{K} \left(\frac{d}{\pi} \right)^2 \quad (2.39)$$

Se agora considerarmos a anisotropia das constantes elásticas, o vetor diretor poderá executar dois movimentos durante a reorientação: precessionar em torno do eixo z e reorientar-se ao longo de z . Neste caso, o vetor diretor deve ser escrito como $\mathbf{n} = (\cos \theta \cos \phi, \cos \theta \sin \phi, \sin \theta)$ [90], de maneira que é necessário um par de equações de movimento para descrever a dinâmica do diretor [19, 90, 99]:

$$\begin{aligned} \gamma \frac{\partial \phi}{\partial t} &= (K_{11} \cos^2 \phi + K_{33} \sin^2 \phi) \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \right) + (K_{33} - K_{11}) \sin \phi \cos \phi \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right)^2 \\ &+ [2K_{22} \cos^2 \phi + K_{33} (\sin^2 \phi - \cos^2 \phi)] \sin \phi \cos \phi \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right)^2 \end{aligned} \quad (2.40)$$

$$\begin{aligned} \gamma \frac{\partial \theta}{\partial t} &= (K_{22} \cos^2 \phi + K_{33} \sin^2 \phi) \left(\frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \right) \\ &- 2 [2K_{22} \cos^2 \phi + K_{33} (\sin^2 \phi - \cos^2 \phi)] \tan \phi \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right) \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (2.41)$$

A solução deste par de equações diferenciais é complexa para ser feita analiticamente, o que dificulta a análise de medidas de reorientação óptica nesta geometria. Contudo, diferentes estratégias foram desenvolvidas para calcular o tempo de relaxação de células nemáticas com distorção helicoidal durante a transição de Fréedericksz. A seguir, apresentaremos o procedimento padrão usado na determinação dos tempos de relaxação para células nemáticas com distorção helicoidal.

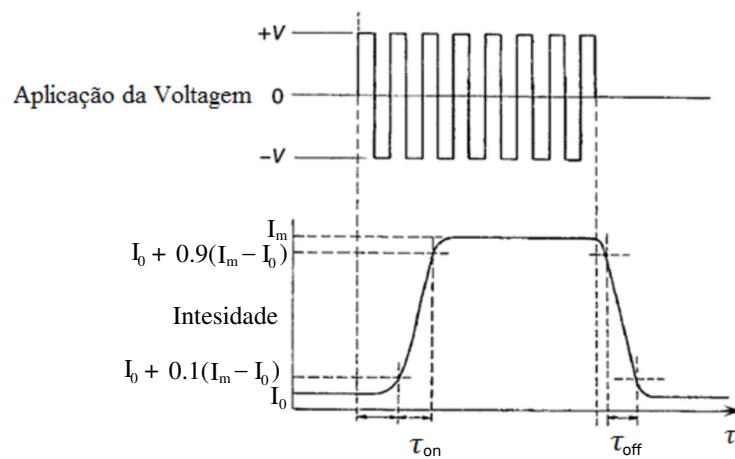
2.9.1 Determinação Experimental da Reorientação

A transição de Fréedericksz em uma amostra nemática com distribuição helicoidal do diretor, pode ser quantificada em função da intensidade da luz transmitida pela amostra. Supondo que a polarização do feixe incidente é paralela à orientação do vetor diretor na face de incidência, como mostra a figura 2.13. Na ausência de o campo elétrico, a polarização da luz sofrerá uma rotação de $\pi/2$ ao se propagar através da amostra. Se o analisador **A**, colocado após a amostra possui a mesma direção seletiva do campo incidente, não haverá luz transmitida, toda intensidade medida é zero. Quando o campo externo é ligado, o vetor diretor é orientado na direção do campo externo, não ocorrendo rotação na polarização do feixe ao se propagar ao longo da amostra. Nesta situação, a intensidade da luz transmitida pelo analisador será máxima.

A dinâmica da transição de Fréedericksz é feita aparti da medida do transiente na intensidade do feixe que passa pelo analisador quando o campo é ligado ou desligado. Teoricamente é definido dois tempos característicos para o transiente na intensidade: τ_{on}

- tempo no qual a intensidade do feixe que passa pelo analisador cresce de 10% até 90% do valor de equilíbrio, quando submetido ao campo externo; τ_{off} - tempo no qual a intensidade do feixe diminui de 90% até 10% do valor de equilíbrio após o campo externo ser desligado. A figura 2.15 mostra uma representação gráfica no sinal medido e a definição dos tempos τ_{on} e τ_{off} , quando uma onda quadrada é aplicada numa amostra com deformação helicoidal. Neste caso, I_0 é a intensidade inicial medida e I_m é valor máximo da intensidade.

Figura 2.15: Tipo de oscilograma que define o tempo de resposta de efeito twist.



Fonte: Autor, 2021.

Vale salientar que a validade desse modelo, deve-se ao fato do movimento de precessão do diretor ocorrer em tempos curtos, muito menores do que os tempos característicos τ_{on} e τ_{off} . Em amostras com forte anisotropia nas constantes elásticas, estes tempos característicos são definidos como:

$$\tau_{on} = \frac{\gamma d^2}{K_{eff} \pi^2 \left(\frac{V^2}{V_{th}^2} - 1 \right)}$$

e

$$\tau_{off} = \frac{\gamma}{K_{eff}} \left(\frac{d}{\pi} \right)^2 ,$$

onde K_{eff} é a constante elástica efetiva,

$$K_{eff} = K_1 + \left(\frac{K_3 - 2K_2}{4} \right) \quad (2.42)$$

As expressões acima são extremamente úteis para a determinação experimental da razão γ/K_{eff} , chamado de coeficiente viscoelástico.

2.10 Espectros de Transmissão de Cristais Líquidos Torcido

Como foi dito no capítulo anterior, os mostradores digitais atuais de cristais líquidos, usam uma célula nemática com distorção helicoidal. Esta distorção helicoidal é produzida usando superfícies com ancoramento planar, onde os eixos fáceis são ortogonais, como mostra a figura 2.14.

A partir de agora, vamos considerar sempre um material com anisotropia dielétrica positiva $\Delta\varepsilon > 0$. Quando um campo elétrico é aplicado na direção \hat{z} , de uma célula com essa configuração helicoidal ocorre o efeito de reorientação do diretor, como mostra a figura 2.14. No entanto, é importante ter em mente que essa reorientação é acompanhada por modos de flutuação térmica do tipo divergência (*Splay*), curvatura (*Bend*) e torção (*Twist*) [99, 103].

Uma propriedade óptica importante desta estrutura, está associada ao giro do plano de polarização da luz transmitida através do filme. Se a luz polarizada incidir sobre o filme de tal maneira que o plano de polarização seja paralelo (ou perpendicular) ao diretor na superfície de entrada, então o plano de polarização é rotacionado em 90° à medida que a luz atravessa o filme. Ou seja, a amostra nemática com distorção helicoidal possui atividade óptica induzida pelas condições de contorno. Se um campo elétrico é aplicado através do filme, as moléculas se realinham paralelamente ao campo para formar o estado homeotrópico, que não tem atividade óptica [104].

A luz plana polarizada transmitida por uma célula com um ângulo de torção θ , emerge elipticamente polarizada com o seu plano de polarização girado em θ' . A elipticidade ε e o ângulo de rotação θ' são dados por [104]:

$$\varepsilon = \tan \left[\frac{1}{2} \sin^{-1} \left(\frac{2u}{1+u^2} \sin^2[\theta(1+u^2)^{1/2}] \right) \right] \quad (2.43)$$

e

$$\tan 2(\theta' - \theta) = \frac{2(1+u^2)^{1/2} \tan[\theta(1+u^2)^{1/2}]}{(1+u^2) - (1-u^2) \tan^2[\theta(1+u^2)^{1/2}]} \quad , \quad (2.44)$$

onde $u = \pi d \Delta n / \theta \lambda$, d é a espessura do filme, Δn a anisotropia do índice de refração, e λ o comprimento da onda incidente.

Essas equações definem o estado de polarização da radiação transmitida por uma estrutura nemática torcida. O feixe transmitido então tende possuir polarização paralela ao do vetor diretor da superfície de saída, dependendo tanto da birrefringência (Δn) e da espessura (d) da amostra, bem como do comprimento de onda do feixe. Se o filme nemático com distorção helicoidal encontra-se entre polarizadores paralelos, a transmitância é dada por [104]:

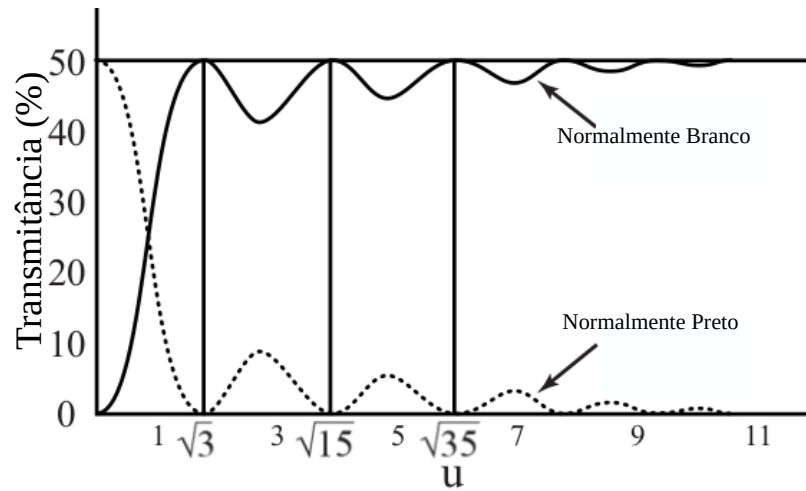
$$T = \frac{\sin^2[\theta(1+u^2)^{1/2}]}{(1+u^2)} \quad . \quad (2.45)$$

A expressão 2.45 determina os espectros de transmissão de uma célula nemática torcida, quando os polarizadores de entrada e saída são paralelos à direção do alinhamento em $z = 0$, mas perpendiculares ao eixo fácil em $z = d$. Se a amostra possui uma rotação do diretor de $\theta = \pi/2$ rad, a transmitância apresentará mínimos sucessivos, dada a dependência da função seno no numerador, como mostra a a figura 2.16. Note que a transmitância oscila entre máximos e mínimos à medida que $u = \pi d \Delta n / \theta \lambda$ varia, e a amplitude dessas oscilações diminui à medida que o comprimento de onda aproxima-se de zero.

2.10.1 Condições de Gouch-Tarry e o Mínimo de Mauguin

Examinando a função 2.45, pode-se ver que ela possui uma sequência de mínimos dados pelos valores de u , nos quais a função seno no numerador será nula, uma vez que seu denominador permanecerá finito e não nulo. Conseqüentemente, os mínimos da transmitância serão dados por:

Figura 2.16: Transmissão de uma amostra nemática torcida, os pontos de mínimos são descritos por m que é o mínimo de Mauguin.



Fonte: [104]

$$\theta(1 + u^2)^{1/2} = m\pi \quad (2.46)$$

onde m é inteiro ($m = 1, 2, 3, \dots$). Neste caso, o valor de m define as condições de transmissão mínima de Gouch-Tarry. Podemos ainda estabelecer em quais comprimentos de onda as condições de Gouch-Tarry ocorrem [99]:

$$\frac{2d\Delta n}{\lambda_m} = (4m^2 - 1)^{1/2}, \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (2.47)$$

aqui λ_m é denominado de mínimo de Mauguin. Esta expressão é particularmente útil para determinar o valor da birrefringência da amostra no comprimento de onda λ_m .

2.11 Efeitos da Reorientação do Diretor sobre a Capacitância ΔC

A reorientação do eixo diretor induzida por campo elétrico também é acompanhada por uma alteração na capacitância da célula. A mudança na capacitância, ΔC , pode ser determinada a partir da reorientação do diretor ao longo da amostra [19, 105], obeden-

cendo a dois regimes em relação à tensão aplicada:

a) Limite de baixa tensão: $V \sim V_{th}$

$$\frac{\Delta C}{C_{\perp}} = \frac{2\Theta}{1 + \kappa + \Theta} \left(\frac{V}{V_{th} - 1} \right) ; \quad (2.48)$$

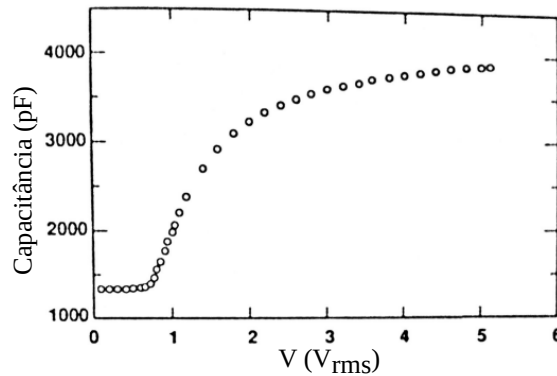
b) Limite de alta tensão: $V \gg V_{th}$

$$\frac{\Delta C}{C_{\perp}} = \Theta - [(1 + \Theta)^{3/2} - (1 + \Theta)] \left(\frac{V}{V_{th}} \right) . \quad (2.49)$$

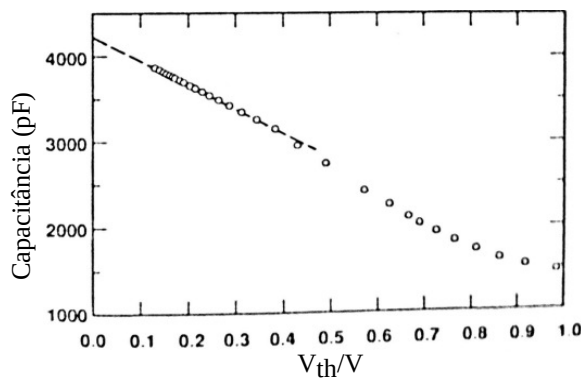
Aqui $C_{\perp} = C(0)$ é a capacitância da célula nemática a campo nulo e $\Theta = \varepsilon_{\parallel}/\varepsilon_{\perp} - 1$. No regime de baixa tensão ($V \sim V_{th}$), a mudança de capacitância é linearmente proporcional à tensão aplicada. Por outro lado, essa alteração é inversamente proporcional a V no regime de alta tensão. Neste limite, é possível determinar experimentalmente o parâmetro Θ a partir da curva $\Delta C/C_{\perp}$ versus V_{th}/V . A interseção da curva $\Delta C/C_{\perp}$ em $V_{th}/V = 0$ fornece o valor de Θ . Assim, a partir da medição da capacitância em função da voltagem, é possível determinar as constantes dielétricas do CL.

Vale ressaltar que C_{\perp} representa o valor da capacitância quando o vetor diretor é normal ao campo elétrico aplicado, o que só ocorre quando $V < V_{th}$. Para valores em que $V > V_{th}$, a capacitância efetiva medida depende de C_{\perp} e de C_{\parallel} , uma vez que o diretor tende a possuir uma componente não nula ao longo do campo elétrico aplicado. No limite em que $V \gg V_{th}$, a capacitância tende ao valor em que o diretor é paralelo ao campo aplicado, como podemos ver na figura 2.17 a). Entretanto, não se pode simplesmente extrapolar a capacitância C_{\parallel} para $V \rightarrow \infty$, porque ΔC é uma função não linear de V . A análise teórica 2.49 mostra que a mudança de capacitância é inversamente proporcional a tensão no limite de alta voltagens, $V \gg V_{th}$. Assim, traça-se os dados da capacitância em função de V_{th}/V de fato, obtendo uma dependência linear entre ΔC e V_{th}/V , conforme indicado na figura 2.17 b).

Figura 2.17: a) Dependência da capacitância em função da voltagem para uma célula com alinhamento planar, b) dependência linear da capacitância em função de V_{th}/V .



(a)



(b)

Fonte: [19].

2.12 Birrefringência e Modelo de Banda Única

Nesta seção, vamos realizar uma breve revisão sobre como a birrefringência de uma amostra líquido-cristalina depende do comprimento de onda da luz e do parâmetro de ordem que caracteriza a fase nemática. Este conhecimento será particularmente importante para a compreensão dos efeitos da adição de nanopartículas de ouro sobre as propriedades eletro-ópticas dos cristais líquidos investigados neste trabalho.

Em 1966, Vuks desenvolveu um modelo para correlacionar as polarizações moleculares aos índices de refração macroscópicos de materiais cristalinos [106]. A permissividade macroscópica relativa ϵ_r , está relacionada à polarizabilidade molecular, α , por meio da

relação Clausius-Mossotti [107, 108].

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha \quad (2.50)$$

onde N é o número de moléculas por cm^3 e todos os valores aqui estão no sistema de unidades cgs.

Esta equação é válida para baixas frequências do campo elétrico aplicado. No regime de frequência óptica, podemos substituir $\epsilon \rightarrow n^2$ [106, 107], obtendo a equação de Lorentz-Lorenz [109, 110],

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha \quad (2.51)$$

Em um cristal líquido, no entanto, temos dois índices de refração, n_{\perp} e n_{\parallel} . O mesmo vale para polarizabilidades moleculares, considerando que cada polarizabilidade, α_{\perp} e α_{\parallel} , está relacionada a um índice de refração, n_{\perp} e n_{\parallel} , respectivamente. Aqui, α é substituído por $\alpha_{\parallel,\perp}$, e n por $n_{\parallel,\perp}$ na equação 2.49 [111]. No entanto, experimentos posteriores mostraram que essa suposição é inadequada, mostrando a necessidade de uma outra abordagem. Vários modelos foram desenvolvidos na tentativa de relacionar a permissividade macroscópica de cristais líquidos com as polarizabilidades moleculares [112, 113], mas as expressões para as permissividades são bastante complexas para uso prático. Um modelo específico que produz resultados promissores é feita em [114], onde o campo interno dos cristais líquidos é considerado como sendo isotrópico [115]. Isso é,

$$\mathbf{E}_i = \frac{\langle n^2 \rangle + 2}{3} \mathbf{E} \quad (2.52)$$

Com essa suposição, uma expressão útil pode ser derivada relacionando polarizabilidades moleculares microscópicas e os índices de refração macroscópicos [114],

$$\frac{n_{\perp,\parallel}^2 - 1}{\langle n^2 \rangle + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha_{\perp,\parallel} \quad (2.53)$$

O valor médio dos índices de refração na fase nemática é dado pela relação [99, 116]

$$\langle n^2 \rangle = \frac{1}{3}(n_{\parallel}^2 + 2n_{\perp}^2) \quad (2.54)$$

Conseqüentemente, a birrefringência, $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$, pode ser escrita como

$$\Delta n = \left(\frac{\langle n^2 \rangle + 2}{n_{\parallel} + n_{\perp}} \right) \frac{4\pi}{3} N(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \quad (2.55)$$

No entanto, como nosso material é um cristal líquido e suas propriedades encontram-se situadas entre as de um sólido cristalino e um líquido isotrópico, sua polarizabilidade, α , estará relacionada a de um cristal perfeito por um parâmetro de ordem, S [93]. Isso é,

$$\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} = S(\Gamma_{\parallel} - \Gamma_{\perp}) \quad (2.56)$$

Aqui, Γ_{\parallel} e Γ_{\perp} representam os componentes longitudinais e transversais do tensor de polarização molecular e S , o parâmetro de ordem que descreve o grau de ordenamento dos cristais líquidos. A polarização de uma molécula no estado fundamental em uma dada frequência, é proporcional a soma de todas as transições quânticas possíveis de um determinado estado para um estado superior [99, 116, 117].

$$\Gamma_m \propto \sum_n \frac{Z f_{mn}}{\omega_{mn}^2 - \omega^2} \quad , \quad (2.57)$$

onde Z é o número de elétrons ativos por molécula, f_{mn} e ω_{mn} são a força do oscilador (proporcional à probabilidade de absorção ou transição) e a frequência da ressonância para transições entre os níveis n e m , respectivamente. Se as forças do oscilador para transições para níveis mais altos forem aproximadamente as mesmas, as transições de comprimento de onda mais longas farão a maior contribuição para a polarização das moléculas em uma determinada frequência, já que, neste caso, o denominador da equação 2.57 assume o menor valor. Equivalentemente, podemos escrever a equação 2.57 em termos do comprimento de onda,

$$\frac{Z f_{mn}}{\omega_{mn}^2 - \omega^2} \propto Z f_{mn} \frac{\lambda_{mn}^2 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{mn}^2} \quad . \quad (2.58)$$

Se considerarmos as bandas de absorção típicas de moléculas calamíticas de sistemas de cristais líquidos, $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, supondo que cada banda está intimamente separada uma da outra, com f_1, f_2, f_3 como suas forças de oscilação, em um comprimento de onda longe de ressonância ($\lambda \gg \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$), temos que

$$f_{m1}\lambda_1^2 + f_{m2}\lambda_2^2 + f_{m3}\lambda_3^2 \approx \bar{f}_m\bar{\lambda}^2 \quad , \quad (2.59)$$

onde $\bar{\lambda}^2 = (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2)/3$ e $\bar{f}_m = f_{m1} + f_{m2} + f_{m3}$, aqui \bar{f}_m não terá muita importância, pois é apenas uma constante de proporcionalidade. A polarização resultante será

$$\Gamma_m \propto Z\bar{f}_m \frac{\bar{\lambda}^2\lambda^2}{\lambda^2 - \bar{\lambda}^2} \quad (2.60)$$

Através das equações (2.55), (2.57), (2.58) e (2.60), chegamos à nossa expressão final para a birrefringência,

$$\Delta n(\lambda, T) = gNZS(\bar{f}_{\parallel} - \bar{f}_{\perp}) \frac{\bar{\lambda}^2\lambda^2}{\lambda^2 - \bar{\lambda}^2} \quad (2.61)$$

onde g é uma constante de proporcionalidade, envolvendo as constantes multiplicativas na equação 2.55 e o fator de proporcionalidade implícito na equação 2.57. O fator $gNZS(\bar{f}_{\parallel} - \bar{f}_{\perp})$, depende da temperatura, mas independente do comprimento de onda [19]. Portanto, podemos agrupar todas as contribuições térmicas em uma constante $G(T)$, para ficar com

$$\Delta n(\lambda, T) = G(T) \frac{\bar{\lambda}^2\lambda^2}{\lambda^2 - \bar{\lambda}^2} \quad (2.62)$$

A equação 2.62 prevê o comportamento da birrefringência a medida que a temperatura e o comprimento de onda variam. O que é particularmente notável no modelo de banda única, é a possibilidade de relacionar as medidas de birrefringência em dois comprimentos de onda distintos, desde que as medidas tenham sido realizadas na mesma temperatura, desde que os comprimentos de onda estejam dentro do domínio em que a equação 2.62 se aplica. Ou seja, longe das bandas de ressonância da amostra. Em particular, experimentos de índices de refração e coeficientes de absorção realizados em série homóloga cianobifernil

mostraram que a equação 2.62 fornecem bons ajustes de dados experimentais [118]. A expressão 2.62 será útil para identificar os efeitos da adição de nanobastões de ouro sobre a dependência térmica da birrefringência em amostras líquido-cristalinas.

3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, apresentaremos os compostos utilizados ressaltando suas principais características, também é apresentamos o aparato experimental utilizado para investigar o fenômeno de reorientação do vetor diretor \hat{n} quando submetido a um campo elétrico. Mais especificamente, será apresentado o processo de síntese dos nanobastões de ouro, método de preparação das amostras, que consiste na dopagem do cristal líquido, e preparação de células que geram o alinhamento helicoidal e no preenchimento das células. Será apresentada a técnica de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP), que foi de suma importância para determinar alguns parâmetros do cristal líquido, como alinhamento e temperatura de transição.

3.2 Preparação das Amostras

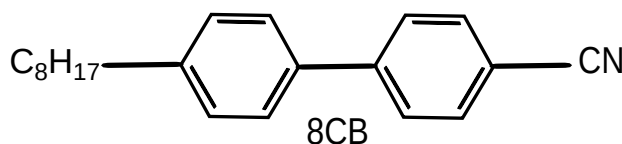
O cristal líquido adotado é o composto *4-n-octil-4-n-cianobifenil* (8CB). Possui uma transição de fase isotrópica-nemática na temperatura de $T_{NI} = 313K$ e uma transição nemático-esmética-A em $T_{NA} = 306,5K$. Este composto exibe uma boa estabilidade química sob exposição a laser e foi adquirido junto a empresa *Sigma – Aldrich*. A

Tabela 3.1: Constantes físicas do cristal líquido 8CB

K_{11} (10^{-12} N)	K_{22} (10^{-12} N)	K_{33} (10^{-12} N)	ρ (g/cm ³)	γ (mPa·s)	n_e	n_o	ε_{\perp}	ε_{\parallel}
7,0	4,9	11,0	0,99	28,0	1,66	1,52	5,4	13,3

estrutura química do 8CB é mostrada na figura 3.1. O 8CB apresenta boa estabilidade fotoquímica, possibilitando assim estudar suas propriedades fototérmicas e fotoelétricas, mesmo quando submetido a feixes de laser de potência moderada ($P < 200\text{mW}$). A tabela 3.1 mostra os valores das constantes físicas do 8CB, como: constantes elásticas [119], densidade, viscosidade rotacional [120], índice de refração [119] e anisotropia dielétrica [121], respectivamente.

Figura 3.1: Estrutura química do cristal líquido (8CB)



Fonte: Autor, 2021.

3.3 Síntese dos Nanobastões

Todos os experimentos relacionados a síntese e transferência para a matriz orgânica de cristal líquido foram realizados junto ao laboratório do Grupo de Catálise e Reatividade Química do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas (GCaR/IQB/UFAL), coordenado pelo Professor Doutor Mario Roberto Meneghetti. A metodologia utilizada nesse trabalho para sintetizar os nanobastões de ouro foi o método mediado por semente [122]. A síntese envolve a redução do sal metálico por um fraco agente redutor em presença de uma solução contendo núcleos: nanopartículas esféricas com cerca de ~ 4 nm. A síntese foi dividida em três etapas:

- Preparação da solução de sementes metálicas;
- Preparação da solução de crescimento;
- Processo de crescimento.

3.3.1 Materiais, Solvente e Reagentes

A solução do precursor metálico $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ácido tetracloroáurico triidratado, é preparada pela dissolução de 1,0 g do ácido em 100 mL de água deionizada (25,0 mM). A solução é submetida a desgaseificação por alto vácuo e estocada em um frasco de *Schlenck* sob atmosfera inerte (Argônio) e sob o abrigo da luz. A solução do agente redutor, borohidreto de sódio, NaBH_4 , é preparada imediatamente antes do uso e deixada em baixa temperatura ($\sim 10^\circ\text{C}$). Foi preparada uma solução do surfactante brometo de cetiltrimetilamônio, CTAB, na concentração de 0,20 M, acima da segunda concentração micela crítica para este surfactante. Como o CTAB não é solúvel em água a temperatura ambiente ($\sim 20^\circ\text{C}$), é necessário um processo de aquecimento para sua completa solubilização.

3.3.2 Preparação da Solução de Sementes Metálicas

Com o auxílio de uma pipeta analítica microvolumétrica, uma solução aquosa de CTAB de 0,20 mol/L (2,5 mL; 0,5 mmol) é adicionada a um frasco de vidro tubular de 10 mL, contendo água deionizada (4,9 mL) e uma solução aquosa de HAuCl_4 de 2,5 mmol/L (100 μL ; 0,0025 mol) sob agitação magnética de 680 rpm. Imediatamente, a cor da solução obtida passa de amarelo-claro para amarelo-ouro. Em seguida, uma solução aquosa resfriada ($\sim 10^\circ\text{C}$) de NaBH_4 de 0,01 mol/L (600 μL ; 0,006 mol) é adicionada de uma só vez à solução anterior, deixando-se sob a mesma agitação durante 2 min. Nesse período, há a liberação de gases e a coloração da solução muda de amarelo-ouro para castanho. Em seguida, a solução resultante é deixada sob repouso por no mínimo duas horas em temperatura ambiente, podendo ser utilizada para a etapa seguinte até o período de 3 dias.

Esta solução semente é preparada a partir de íons de $\text{Au}_{(3)}$ obtidos do precursor metálico $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, em presença de um agente redutor relativamente forte, nesse caso o NaBH_4 . Assim, todo $\text{Au}_{(3)}$ em solução é transformado em $\text{Au}_{(0)}$, em presença de CTAB. Durante esta etapa de crescimento dos nanobastões, a solução permanece em repouso, escurecendo gradativamente até assumir uma coloração castanha após 4 h.

3.3.3 Preparação da Solução de Crescimento

Em um frasco tubular de 10 mL, é preparada uma solução formada por água deionizada (4,8 mL) e uma solução aquosa de HAuCl_4 2,5 mmol/L (200 μL ; 0,005 mmol) sob agitação magnética de 680 rpm. Com auxílio de uma pipeta analítica microvolumétrica, é adicionada uma solução aquosa de CTAB de 0,20 mol/L (2,5 mL; 0,5 mmol), mudando a coloração da solução de amarelo claro para amarelo ouro. Em seguida, adiciona-se uma solução de AgNO_3 de 0,0040 mol/L (150 μL ; 0,0006 mmol). Por fim, adiciona-se uma solução de um fraco agente redutor, o ácido ascórbico de 0,0788 mol/L (70 μL ; 0,0055 mmol), gerando uma solução incolor.

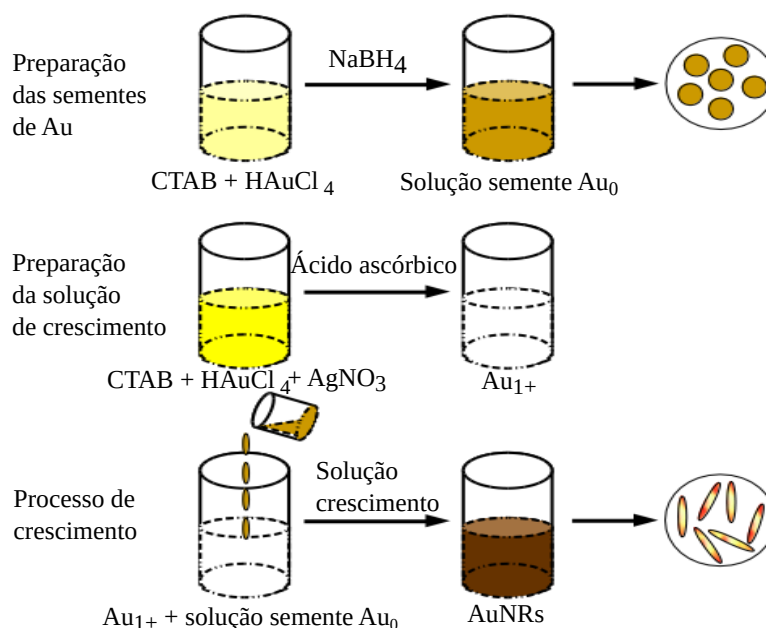
A segunda solução é a de solução de crescimento. Essa solução contém íons de $\text{Au}_{(1)}$, sendo preparada a partir de íons de $\text{Au}_{(3)}$ em presença de um agente redutor mais brando, como o ácido ascórbico, e CTAB. A solução de crescimento contém uma mistura de íons de ouro e prata, e quando o ácido ascórbico é adicionado, somente os íons de ouro são reduzidos, já que os íons de prata só podem ser reduzidos em valores básicos de pH [123, 124]. Além do CTAB, a adição de AgNO_3 à solução de crescimento também é considerada importante para a formação reprodutível e controlada de nanobastões de ouro; A presença dos íons de prata aumenta o rendimento da síntese, bem como auxilia o ajuste da razão de aspectos dos nanobastões [125, 126]. No entanto, o papel dos íons de prata não é claramente compreendido durante o processo reacional, assim duas teorias foram propostas para explicar a formação de nanobastões de ouro na presença de íons de prata [31]. Quando os íons de AgNO_3 entram em contato com o meio reacional contendo CTAB, eles levam a formação de brometo de prata AgBr . Primeiro, os íons Brometos de prata são formados aos pares ligados à superfície da semente de ouro, diminuindo a densidade de carga entre os grupos polares do CTAB e, conseqüentemente, a repulsão entre os grupos polares vizinhos a superfície do ouro, resultando no alongamento da matriz do CTAB [125]. O que leva acreditar no fato das micelas de CTAB possuírem maior afinidade pelas facetas laterais em comparação com as facetas finais da semente de ouro [127]. No segundo mecanismo, foi proposta a adsorção de brometo de prata às facetas preferenciais dos nanocristais de ouro, semelhante ao CTAB, diminuindo a redução de ouro e induzindo

o crescimento monocristalino dos nanobastões [128].

3.3.4 Processo de Crescimento

A etapa final no processo de síntese consiste no crescimento dos nanobastões. Sob agitação magnética em 680rpm, é adicionada a solução semente, de uma só vez, sobre a solução de crescimento recentemente preparada. Após 10 s, a solução é deixada sob repouso e mantida nessa condição durante 12 horas. O tempo máximo para o uso e extração dos nanobastões nessa solução é 3 dias. A razão de aspecto dos nanobastões pode ser obtida apenas variando o valor da concentração da solução sementes na solução de crescimento, obtendo assim a razão de aspecto desejada. Quanto maior a concentração de semente na solução, maior a razão de aspectos dos nanobastões [129].

Figura 3.2: Crescimento de NBsAu de duas etapas mediadas por sementes.



Fonte: Autor, 2021.

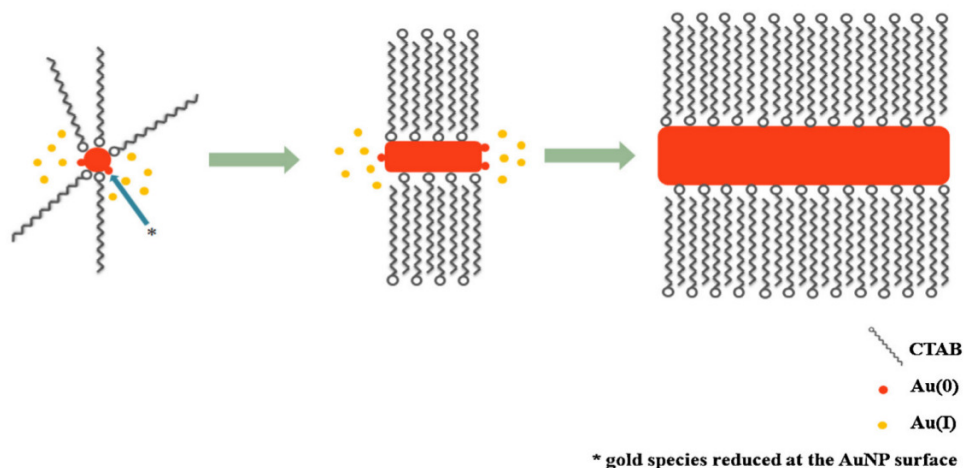
O processo propriamente dito de formação de bastões inicia-se a partir da mistura das soluções de semente e crescimento. Neste caso, os íons Au₍₁₎ são a fonte de ouro para a geração e crescimento dos bastões. Nesta etapa, os íons Au₍₁₎ são reduzidos pelo excesso de ácido ascórbico presente na solução de crescimento. No entanto, cabe salientar que esse processo só ocorre na presença de partículas de Au₍₀₎, que atuam como catalisador

do processo redução do número de oxidação. Na figura 3.2, ilustramos o procedimento da síntese dos nanobastões de ouro, descrito nas seções anteriores.

3.3.5 Estrutura Cristalográfica dos NBsAu

No processo de formação de nanopartículas anisotrópicas, como nanobastões, há uma interação preferencial do agente de direcionamento, o CTAB, por uma determinada face cristalina da partícula, bloqueando o crescimento dessa face em relação às outras [31]. O tensoativo CTAB é importante para a síntese de nanobastões de ouro (NBsAu), porque este funciona tanto como um agente de direcionamento de estrutura para controlar a forma final das partículas, mas também atua como um estabilizador para proteger os NBsAu sintetizadas contra agregação [130, 131], como está ilustrado na figura 3.3.

Figura 3.3: Ilustração esquemática do crescimento anisotrópico de uma partícula semente e espécies de íons Au_1 que são reduzidas a Au_0 na superfície da partícula metálica, originando uma partícula no formato de nanobastão.



Fonte:[122]

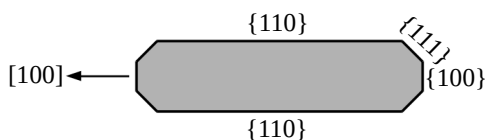
A superfície dessas NBsAu é coberta por uma dupla camada de moléculas de *CTAB* carregadas positivamente [132]. Essas bicamadas adsorvem sobre as nanopartículas, com a primeira monocamada voltada para a superfície do ouro [130]. A incorporação das micelas da dupla camada apresenta o formato cilíndrico [31].

A monocamada interna do CTAB, possui afinidade preferencial pelas faces cristalográficas de ouro existentes ao longo dos lados das hastes duplamente geminadas, em

comparação com as faces das extremidades. O crescimento de nanobastões de ouro seria então governado pela adsorção preferencial de CTAB a diferentes faces de cristal durante o crescimento [133]. Durante este processo de crescimento, as sementes são adsorvidas pelo CTAB, que delimita o crescimento em determinadas direções cristalográficas.

Os nanobastões apresentam uma direção de crescimento axial $[001]$ e sua superfície é coberta por faces $\{100\}$ e $\{110\}$ [134, 127], como está ilustrado na figura 3.4, enquanto as partículas esféricas de ouro são normalmente fechadas por faces $\{100\}$ e $\{111\}$ [134]. O crescimento de NBsAu ocorre quando os íons Au_1 são preferencialmente reduzidos nas faces $\{001\}$ das partículas sementes, enquanto as faces $\{110\}$ são preferencialmente estabilizadas por moléculas de CTAB adsorvidas [127, 125]. A forma final dos NBsAu depende de qual das três faces mostradas na Figura 3.4 cresce de maneira predominante. NBsAu curtos são formados quando as faces $\{100\}$ e $\{110\}$ crescem preferencialmente, enquanto partículas esféricas são formadas quando $\{100\}$ e $\{111\}$ crescem predominantemente [134].

Figura 3.4: Estrutura cristalográfica de NBsAu mostrando diferentes faces do cristal. A direção de crescimento $[100]$.



Fonte:[134]

3.3.6 Técnica de Caracterização dos Nanobastões

As dispersões coloidais preparadas em meio aquoso foram analisadas por espectroscopia ultravioleta visível (Uv-vis). Quando transferidas para a matriz orgânica, as dispersões coloidais foram analisadas pela técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e por Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES).

As análises de espectroscopia por absorção no ultravioleta e visível foram analisadas em um espectrofotômetro *VARIAN Cary 50* configurado para correção de baseline de água deionizada e faixa de absorção entre 400 nm e 1000 nm, utilizando cubetas de quartzo

com caminho óptico de 1,0 cm.

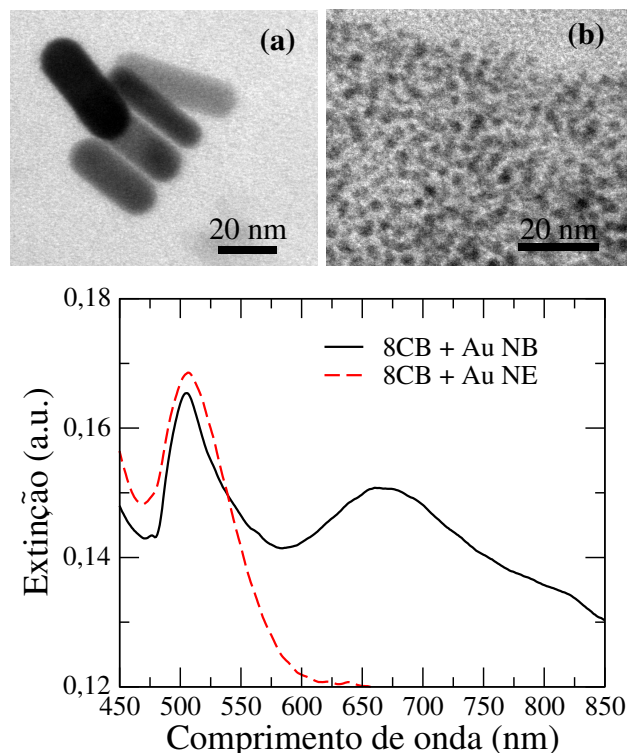
As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas em um microscópio *Tecnai Spirit Biotwin* (*Empresa FEI, Hillsboro, OR, EUA*), a uma voltagem de aceleração de 120 kV, a partir da adesão de uma fina película de cristal líquido dopado com nanobastões de ouro em uma grade de cobre, revestida com um filme de carbono poroso. Micrografias TEM foram avaliadas usando o *software* de processamento de imagem *Image J Version 1.48v*. Mais de 100 partículas foram analisadas para extrair o tamanho médio dos NBsAu.

A determinação da quantidade de ouro nas amostras foi realizada por ICP-OES, usando um espectrômetro óptico de emissão atômica *Spectro – Arcos – ICP – OS* (*Kleve, Alemanha*) com plasma acoplado indutivamente. As amostras foram digeridas usando solução de água Regia convencional em um bloco digestor.

3.4 Transferência das nanopartículas Au para o cristais líquido

Para a produção das dispersões coloidais de nanobastões de ouro em cristais líquidos, cerca de 7,12 mL de uma solução aquosa de nanobastões de ouro foi centrifugada em tubo de Eppendorf por 15 min, a 13500 rpm. O sobrenadante foi removido com auxílio de pipetas analíticas microvolumétricas e o restante do solvente foi lavado com etanol, sendo submetido novamente à centrifugação por 5 min, a 13500 rpm. O líquido sobrenadante foi removido com auxílio de pipetas analíticas microvolumétricas, com as nanopartículas secas aderindo à parede lateral do tubo de Eppendorf. Sobre as nanopartículas secas foram adicionados 30 μ L de tolueno, até a completa dispersão dos nanobastões no solvente. A seguir, 150 μ L do cristal líquido 8CB foram adicionados à solução de nanopartículas em tolueno, a 30 °C. Para a dispersão completa das nanopartículas na matriz orgânica, o sistema foi sonificado durante 30 min, numa temperatura de 60 °C. O material foi deixado sob alto vácuo por cerca de 5 dias, em períodos de 14 h/dias, para remoção do solventes voláteis. Por fim, o sistema foi sonificado por 2 horas, em uma temperatura de 40 °C.

Figura 3.5: imagens de microscopia eletrônica a) nanobastões e b) nanoesferas. c) Os coeficiente de extinção de nanobastões e nanoesferas de ouro dispersos no 8CB. A banda plásmom transversal (507nm) é maior que a banda plásmom longitudinal (669nm), indicando que o nanobastões de ouro estão alinhados paralelamente ao campo do diretor da fase nemática.



Fonte:[135]

Amostras de 8CB foram dopadas com nanobastões na concentração de 0,6% em massa de nanopartículas, sendo submetidas a vácuo para a completa eliminação do solvente. Foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de transmissão para verificar a dopagem dos cristais líquidos com as nanopartículas. A figura 3.5 mostra as microscopias eletrônicas e o coeficiente de extinção da amostras de 8CB dopados com nanobastões (NB) e nanoesferas (NE) de ouro [135]. Os espectros de absorção foram medidos em amostras na fase nemática e com alinhamento homeotrópico, de forma que o vetor diretor é perpendicular à polarização da luz incidente. Como podemos ver pelo espectro de absorção, as amostras apresentam as bandas típicas para ressonância de plásmom do ouro. Em particular, vemos que a banda de plásmom transversal, centrada em 507 nm, é maior do que a banda plásmom longitudinal, centrada em 669 nm, indicando que o nanobastões de ouro estão alinhados paralelamente ao campo do diretor da fase nemática.

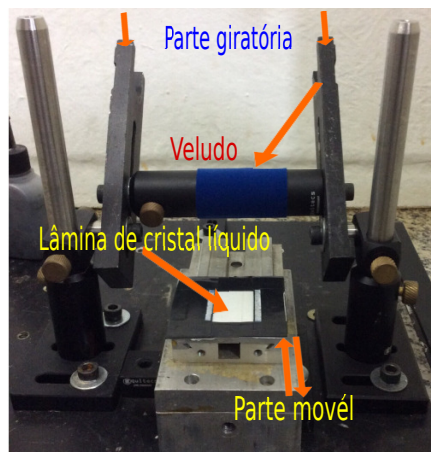
3.5 Preparação das Células com Deformação Helicoidal

O procedimento de preparo das células consistiu em duas etapas:

- Etapa 1 - Limpeza de lâminas de vidro e deposição de polímero

Nesta etapa, foram utilizadas lâminas de vidro com deposição de ITO (óxido de Índium e Estanho). O ITO é um material condutor transparente que permite a aplicação de campos elétricos. As lâminas foram cortadas com área de $1,6 \text{ cm}^2$. Após o corte, as lâminas foram lavadas com água e sabão em banho ultrassônico por trinta minutos, seguida por um enxague com água destilada. As lâminas foram então lavadas com álcool etílico PA em banho ultrassônico por trinta minutos e enxaguadas novamente com água destilada. Após a lavagem, as lâminas foram secas em estufa, numa temperatura de 373K .

Figura 3.6: Modelo do aparato usado para fazer o alinhamento.



Fonte: Autor, 2021.

Após a limpeza das lâminas, foi preparada uma solução aquosa de PVA (álcool polivinílico), numa concentração de 2% em massa. A solução foi vigorosamente agitada até a completa dissolução do polímero. A solução de PVA foi depositada na superfície condutora das lâminas de vidro, com o sistema sendo submetido à centrifugação usando Spin-Coater 200CBX da empresa Brewer Science Inc. O Spin-Coater foi operado em uma rotação de 3000 rpm, com aceleração de 200 rad/s^2 , durante 60 s, para obter um filme bem homogêneo de 100 nm de espessura. Em seguida, as lâminas foram levadas à estufa

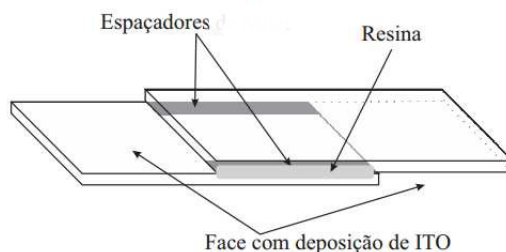
por uma hora, sob temperatura de 373 K.

- Etapa 2 - Montagem das células com deformação helicoidal

Após a deposição do polímero sobre as lâminas de vidro condutor, foi realizado o esfregamento mecânico das lâminas com o objetivo de produzir ranhuras e definir o eixo fácil sobre a superfície polimérica. Para tanto, foi utilizado o aparato mostrado na figura 3.6, que consiste em cilindro metálico envolto por veludo. A fixação do eixo fácil é realizada a partir do esfregamento levemente pressionado do veludo sobre a superfície polimérica, numa direção fixa. O esfregamento é repetido de 3 a 5 vezes para garantir a formação de uma alta densidade superficial de ranhuras.

Uma vez definido eixo fácil sobre a superfície de PVA, é feita a colagem dos vidros de forma que a direção relativa do esfregamento em cada superfície seja de 90° . Neste caso, são usado como espaçadores micropartículas de celulose com 20 nm de diâmetro para fixar a separação das lâminas, conforme representado na figura 3.7.

Figura 3.7: Modelo da montagem da célula do cristal líquido.



Fonte: Autor, 2021.

As lâminas são coladas com cola epoxi e preenchidas com amostras líquido-cristalinas na fase isotrópica. O preenchimento das células é feito por capilaridade. Após o preenchimento, as amostras são seladas e resfriadas lentamente para que ocorra a distorção helicoidal do vetor diretor. A verificação da distorção helicoidal é realizada partir da medida de rotação da polarização de um feixe laser linearmente polarizado. Em todas as amostras, a eficiência na rotação na polarização foi superior a 98%, comprovando a deformação helicoidal do diretor na célula.

Após o preenchimento das células, a uniformidade das amostras foi verificada por meio de microscopia de luz polarizada, descrito a seguir.

3.6 Espessura das células usando método interferométrico

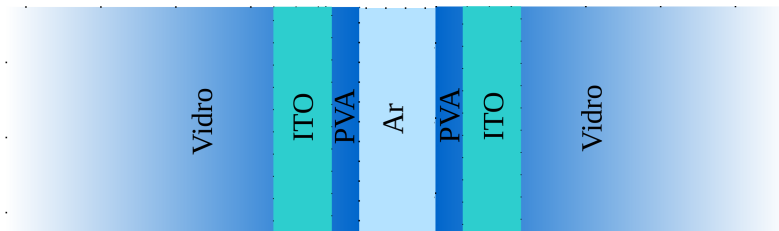
A determinação precisa da espessura de uma célula de cristal líquido é um dos passos importantes no processo de fabricação de monitores de cristal líquido (LC) de alto contraste. O método interferométrico espectral de Fabry-Perot (FP) é mais usado para medir o valor da espessura da célula, consistindo na medição dos vários picos de interferência em função do comprimento de onda. Este método tem sido amplamente utilizado nas indústrias para caracterizar a espessura de filmes finos [138]. Uma célula vazia, formada por paredes de vidro de 0,5-1,0 mm e espessura cerca 10 μm , apresenta oscilações quase senoidal nas intensidades da luz refletida e transmitida em função do comprimento de onda na região visível, causada pelo efeito Fabry-Perot. O período da oscilação Fabry-Perot observada pode ser usado diretamente para derivar o valor da espessura da celular com ótima precisão [138, 139].

A estrutura típica das células usadas no nosso trabalho está representado na figura 3.8. As faces internas das lâminas de vidro é revestida com óxido de índio-estanho (ITO) e uma camada de álcool polivinílico (PVA) com cerca de 100 nm, esta última sendo usada para produzir o alinhamento dos cristais líquidos nemático. Utilizando o método interferométrico espectral, o *gap* aparente derivado dos picos de reflexão ou transmissão em função do comprimento de onda apresenta uma precisão aproximada de 1% em relação a espessura real [138]. Como mostrado na figura 3.8, a célula vazia consiste em sete camadas ópticas, e cada substrato de vidro como tendo uma espessura infinita.

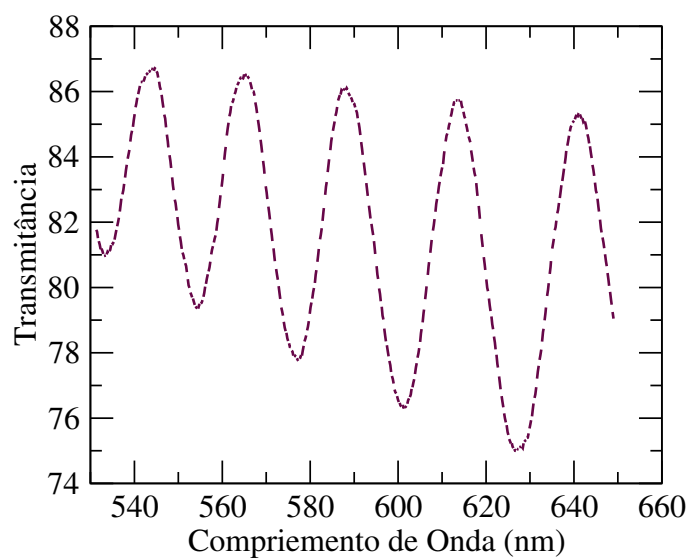
O resultado experimental típico para medidas de transmissão é mostrado na figura 3.9. A partir dessa figura, podemos derivar o d_{ap} usando a seguinte equação [138]:

$$2d_{ap} \left(\frac{1}{\lambda_l} - \frac{1}{\lambda_{l+1}} \right) = 1 \quad , \quad (3.1)$$

Figura 3.8: Representação esquemática das camadas da célula de vidro vazia.



Fonte: Autor, 2021.

Figura 3.9: Transmitância em função do comprimento de onda para uma célula de vidro vazia, espessura aparente $d_{ap} = 10\mu\text{m}$.

Fonte: Autor, 2021.

onde λ_l denota o comprimento de onda no qual ocorre o pico ou vale de reflexão ou transmissão. As células utilizadas apresentam um *gap* celular de aproximadamente 10 μm , correspondendo ao segundo mínimo da curva de transmissão de Gooch-Tarry [104].

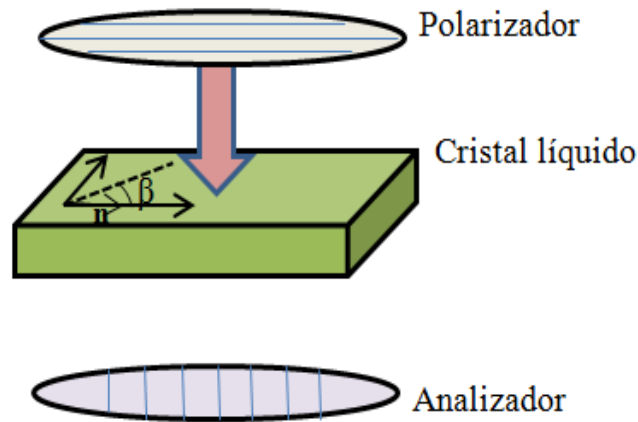
3.7 Microscopia Óptica de Luz Polarizada - MOLP

A técnica de microscópio óptico de luz polarizada é um método de pesquisa bem estabelecido que estuda sistemas líquido-cristalina detre outras, pode determinar com precisão a fase do cristal líquido exibida pelo composto, determinar como os agentes dopantes afetam as transições de fase do composto e textura, por Exemplo. A qualidade das células de cristais líquidos utilizadas para o estudo das propriedades eletro-ópticas foi constatadas apartir da técnica de MOLP.

A técnica de microscopia de luz polarizada consiste na detecção de imagens a partir da luz transmitida por uma amostra situada entre dois polarizadores. Se a amostra é isotrópica, a imagem obtida é escura por conta da ausência de luz transmitida, acaso a amostra encontre se entre polarizadores cruzados, uma vez que não há rotação do plano de polarização da luz durante sua propagação através da amostra. Se a amostra é birrefringente, há a rotação do plano de polarização da luz e a imagem obtida reflete a distribuição espacial do eixo óptico ao longo da amostra. A imagem obtida neste caso é chamada de textura e varia de acordo com o alinhamento, temperatura e fase de agregação da amostra.

Considerando uma amostra líquido-cristalina com alinhamento planar, o diretor nemático \hat{n} esta paralela ao plano da célula xy . A amostra encontra se entre os polarizadores cruzados, conforme esta representada na figura 3.10. O feixe de luz, ao passar pelo primeiro polarizador adquire uma polarização linear bem definida, que faz um ângulo β com o vetor diretor \hat{n} , no regime de incidência normal. Ao se propagar pela amostra, o feixe de luz é decomposto em duas ondas: uma ordinária e outra extraordinária. Por conta da birrefringência do material, estas ondas se propagam com velocidades diferentes, dando origem a uma diferença de fase entre às duas ondas. Como consequência, o feixe transmitido pelo meio, tem o seu plano de polarização rotacionado em relação ao plano de

Figura 3.10: Configuração básica da técnica de microscopia óptica de luz polarizada.



Fonte: Autor, 2021.

polarização da luz incidente. Assim, a intensidade da luz que passa pelo segundo polarizador passa até uma dependência dos índices de refração ordinário e extraordinário, n_o e n_e , do ângulo β e da espessura da amostra d , matematicamente é representado por:

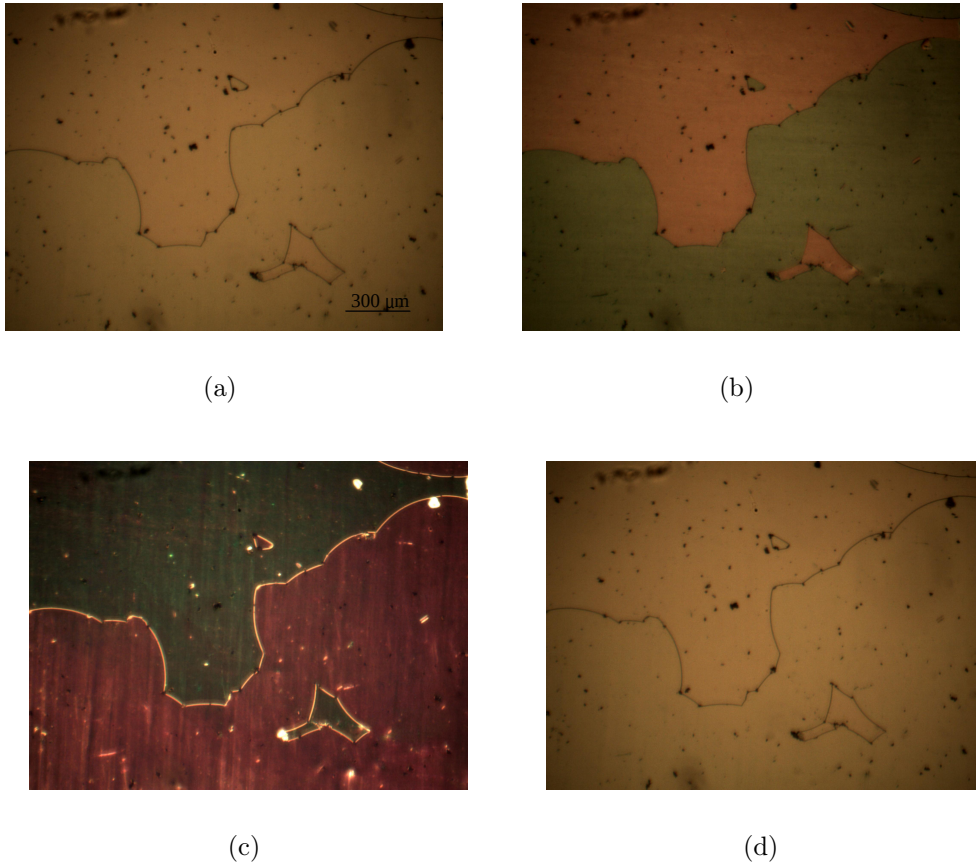
$$I = I_0 \sin^2 2\beta \sin^2 \left[\frac{\pi d}{\lambda_0} \left(\frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e^2 \cos^2 \theta + n_o^2 \sin^2 \theta}} - n_o \right) \right], \quad (3.2)$$

onde I_0 é intensidade da luz incidente sobre a amostra e λ_0 é o comprimento de onda usado. O ângulo θ , corresponde a um provável ângulo que o vetor diretor faz com o eixo z . Para uma amostra com alinhamento planar, $\theta = 0$.

Para as medidas de microscopia óptica de luz polarizada, foi usado um microscópio trinocular LT2000T AC, da empresa Bioval. Utilizando uma objetiva acromática 4x e a imagem foi adquirida por uma câmara de 3 megapixels, com auxílio do *software TS Viwer*. Como sistema de aquecimento, foi usado um forno INSTEC HCS-412W, conectado a um controlador de temperatura mK2000. O sistema de aquecimento apresenta resolução de 0,001 K e a taxa de aquecimento foi controlada por meio do software Win-Temp, fornecido pelo fabricante do forno.

Na figura 3.11, são apresentadas as microscopias de luz polarizadas para a fase nemática para uma amostras de 8CB dopado com 0,2 wt% em massa de nanopartículas

Figura 3.11: Texturas da célula de cristais líquidos na fase nemática com alinhamento helicoidal entre polarizadores: a) 0° , b) 40° , c) 90° e d) 180° .



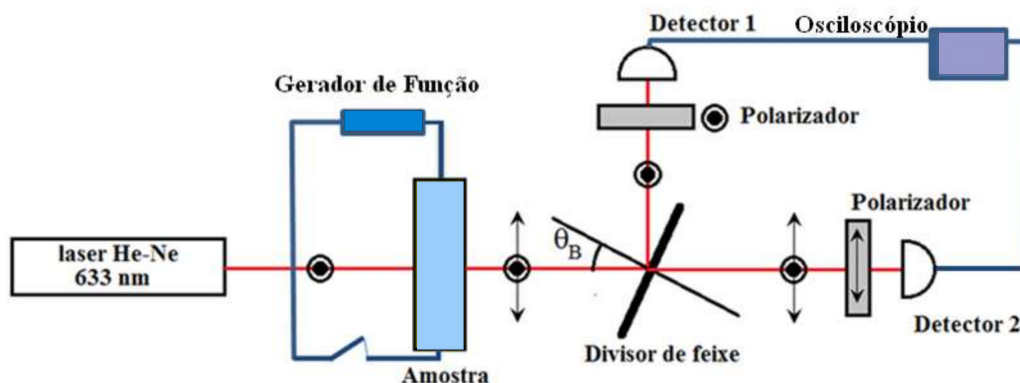
Fonte: Autor, 2021.

de ouro em formato de bastão (NbAu). A amostra encontra-se confinada na geometria helicoidal. As imagens mostram uma ótima textura helicoidal com formação de domínios típicos da fase nemática. Como a helicidade da distorção helicoidal não foi fixa a partir da adição de traços de corantes quirais, as amostras tendem a apresentar domínios com distorções helicoidais em sentidos opostos, como mostra a 3.11. Estes domínios são caracterizados pela mudança de cores ao variar o ângulo relativo entre os polarizadores. Usando a microscopia de luz polarizada, foi possível estimar a temperatura de transição isotrópica-nemática T_{NI} e nemática-esméctica-A, T_{NS} de cada amostra, como mostrado na tabela 4.1:

3.8 Aparato Para as Medidas de Reorientação

O aparato experimental usado para caracterizar o tempo de comutação óptico do vetor diretor nemático \hat{n} das amostras de cristal líquido 8CB puro e dopado com nanobastões de ouro com alinhamento helicoidal, está representado na figura 3.12. Usando uma fonte de luz laser de $He - Ne$, com comprimento de onda de 633 nm linearmente polarizado na direção vertical, na mesma configuração de incidência é utilizado para a amostra situada no forno $HCS - 412W$, da empresa *InsteC Inc.* A temperatura da amostra foi controlada através de um controlador $mK2000$, conforme descrito na seção anterior. Para aplicação do campo elétrico na amostra, foi usado um gerador de funções *Tetronix AFG1022*.

Figura 3.12: Ilustração do aparato experimental para determinar o tempo de comutação óptica das lâminas CL com alinhamento twist.



Fonte: Autor, 2021.

Foi aplicada uma voltagem AC sobre as amostras, com frequência de 1,2 KHz e amplitude ajustável. Após a amostra, foi colocada uma lâmina de vidro sodalime como divisor de feixe, orientada de forma que o ângulo de incidência do feixe sobre a lâmina correspondesse ao ângulo de *Brewster*. Nesta geometria, uma onda com polarização horizontal não é refletida pela lâmina. Para o vidro sodalime com índice de refração $n_{sl} = 1.5$, o ângulo de *Brewster* é $\theta_B \approx 56^\circ$. Os feixes transmitido e refletido pela divisor de feixe foram medidos por dois detectores *PDA36A*, da empresa *Thorlabs*. Foram usados polarizadores em frente de cada detetor para eliminar eventuais sinais residuais gerados por

espalhamento. Os sinais medidos pelos detectores foram coletados usando um osciloscópio *TDS 2022B*, da empresa *Textronik*.

Uma vez que a voltagem é ligada ou desligada, as intensidades das ondas com polarização horizontal e vertical variam no tempo, conforme o eixo óptico é reorientado. Este aparato permite então acompanhar o transiente na intensidade do feixe e verificar como a adição das nanopartículas afeta dinâmica de reorientação de amostras de 8CB na configuração helicoidal.

No próximo capítulo, é apresentado os principais resultados obtidos nesta pesquisa, exploramos os efeitos associados à adição de nanobastões de ouro variando a razão de aspectos sobre a comutação óptica do vetor diretor nemático. Como veremos, a variação do comprimento médio das nanopartículas desempenha uma papel significativo na resposta eletro-ópticas dos cristais líquidos nemático.

4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

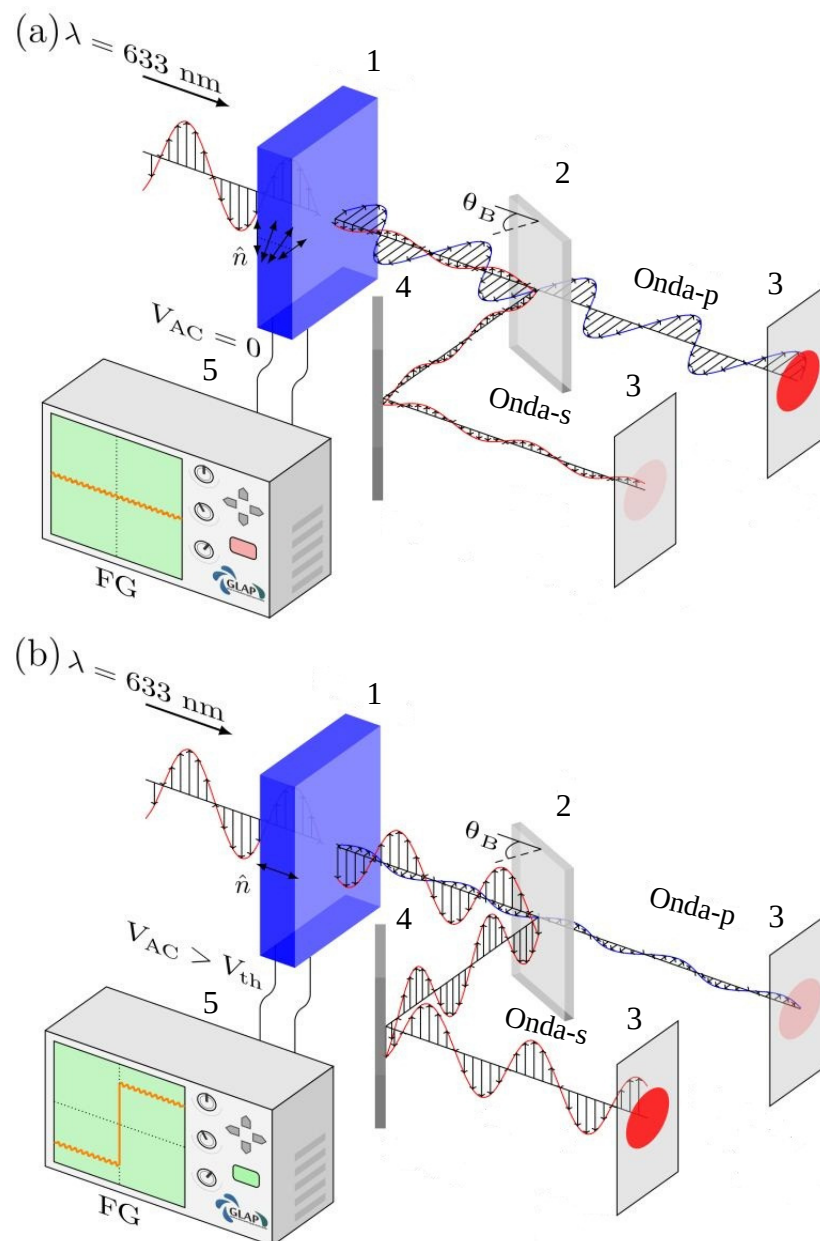
No capítulo que se segue, será apresentado os resultados obtidos para a comutação do eixo óptico em amostras de cristais líquidos 8CB puro e dopado com nanobastões de ouro (NBsAu), variando a razão de aspectos, confinadas em células com configuração helicoidal. Como veremos a seguir, a adição de nanobastões promoveu um leve acréscimo na temperatura de transição isotrópica-nemática do 8CB, indicando a formação de uma pequena desordem local [135]. As espessuras das amostras são $d_P = 10\mu\text{m}$ (8CB puro) e $d_B = 10\mu\text{m}$ (8CB + NBsAu).

A comutação de reorientação óptica foi investigada usando um aparato experimental como o representado na figura 4.1 que é sensível a variações na polarização da luz transmitida pela amostra. A partir do transiente na intensidade do feixe medido em um dos detetores, é possível determinar os tempos de chaveamento óptico τ_{on} e τ_{off} , quando ligar ou desligar o campo externo. Inicialmente, vamos analisar esta dinâmica para cada uma das amostras e depois comparar os principais resultados obtidos. Em todos os casos investigados, a voltagem aplicada foi superior ao limiar da transição de Freedericksz, estimado experimentalmente em $V_{th} \approx 1,5$ V.

Na figura demonstrativa 4.1 O gerador de função arbitrária (FG) foi usado para produzir um campo elétrico AC de onda quadrada, enquanto um divisor de feixe (BS) no ângulo de Brewster (θ_B) foi usado para dividir as componentes de polarização s e p do sinal transmitido pela amostra. Abaixo do limiar Fréedericksz 4.1(a), a configuração helicoidal do diretor nemático tende a induzir uma rotação de polarização de um feixe de

laser satisfazendo o limite Mauguin, com a onda p-polarizada correspondendo ao estado natural da célula nemática. Acima do limiar de Fredericksz 4.1(b), a rotação de polarização do feixe laser é suprimida pela reorientação do diretor nemático induzida pelo campo, com onda s-polarizada correspondendo ao estado eletricamente ligado da célula nemática.

Figura 4.1: Representação esquemática da configuração experimental usada estudar a reorientação do diretor, induzida pelo campo em células nemáticas torcidas: (1) amostra, (2) divisor de feixe, (3) polarizadores, (4) espelho e (5) gerador de funções. (a) Campo externo desligado e (b) Campo externo ligado



Fonte: [136]

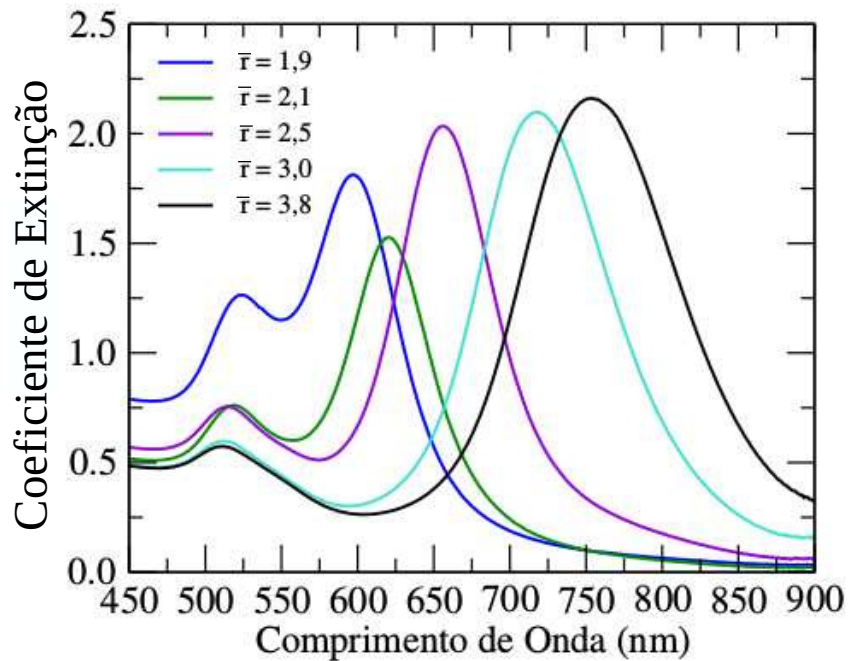
As medidas de reorientação foram repetidas em 15 pontos das amostras, com o ob-

jetivo de minimizar a influência de efeitos locais sobre o comportamento macroscópico das amostras. Além disso, é importante enfatizar que todas as amostras foram resfriadas lentamente, de maneira a obter um alinhamento helicoidal, sem a observação de domínios com diferentes helicidades. A reorientação do diretor também foi monitorada a partir da dependência da capacitância das células líquido-cristalinas com a voltagem aplicada. Em particular, as capacitâncias foram obtidas usando circuito elétrico controlado por computador, sob a ação de voltagem alternada formada por ondas quadradas de frequência 1.2 kHz e amplitude entre 0,5 V e 5,0 V.

Os nanobastões de ouro foram preparados em solução aquosa pelo método mediado por sementes, usamos o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como agente estabilizante. As diferentes proporções de nanobastões de ouro foram obtidas variando a concentração da solução sementes na solução de crescimento. Para verificar as dispersões aquosas, analisamos o espectro característico de extinção dos nanobastões de ouro como uma primeira estimativa da razão de aspecto, $\bar{r} = L/D$ [137]. Aqui L é o comprimento médio dos bastões, enquanto D é o diâmetro médio. As dispersões aquosas foram analisadas em uma cubeta de quartzo e as curvas de extinção de luz não polarizada foram obtidas usando um espectrômetro portátil UV-VIS (Ocean Optics USB 4000) e software Ocean Optics Spectra Suite. Foram sintetizadas várias dispersões aquosas de nanobastões de ouro em diferentes razões de aspecto, variando entre $\bar{r} = 1,9$ e $\bar{r} = 3,8$. Seus espectros de extinção são mostrados na figura 4.2. Embora todas as nanopartículas das dispersões aquosas tenham sido transferidas para o composto de cristal líquido, nem todas as amostras foram utilizadas neste trabalho.

Na Figura 4.3, apresentamos os coeficientes de extinção dos nanobastões de ouro sintetizado em água, pode-se observar os picos típicos da ressonância de plásmon de superfície transversal e longitudinal. Os coeficientes de extinção foram obtidos a temperatura ambiente, usando uma fonte de luz não polarizada. Mas especificamente, realizamos o processo de síntese usando duas concentrações diferentes de solução sementes Au_0 , resultando em dois conjuntos de nanopartículas anisotrópicas com diâmetros e comprimentos médios distintos. Ambas as amostras exibem uma banda de absorção centrada em $\lambda_T = 512nm$,

Figura 4.2: Coeficiente de extinção plasmônica de nanobastões de ouro com diferentes razões de aspectos, dispersas meio aquoso.

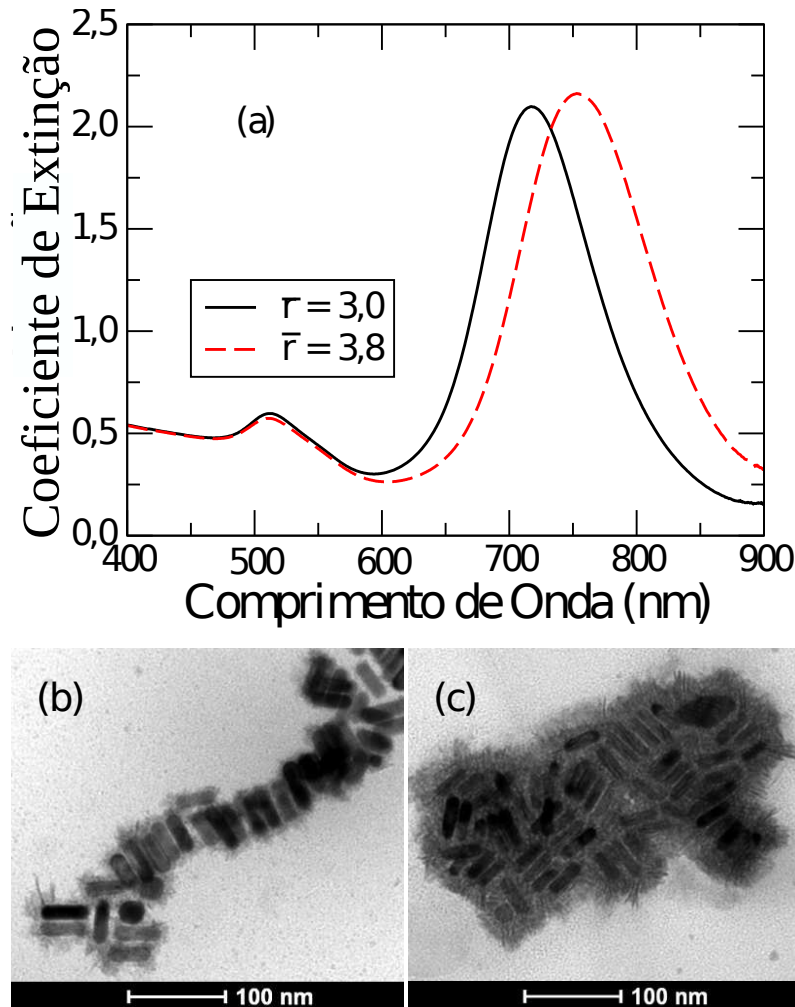


Fonte: Autor, 2021.

sendo consistente com a ressonância plasmônica da superfície transversal. Por outro lado, bandas de absorção distintas ocorrem na região vermelha do espectro visível, devido à sensibilidade da ressonância plasmônica de superfície longitudinal para a razão de aspecto das nanopartículas.

Para caracterizar a morfologia dos coloides, apresentamos as imagens TEM das amostras de 8CB contendo nanobastões de ouro nas figuras 4.3(b) e 4.3(c). Essas partículas hospedeiras corresponde aquelas analisadas na Figura 4.1(a). Como as nanopartículas sintetizadas apresentam proporções médias distintas, \bar{r} , escolhemos duas razões de aspectos abordadas acima e rotulamos as amostras de cristais líquidos dopados com nanobastões de ouro: 8CBNR1 e 8CBNR2. A análise de espectrometria de emissão atômica de plasma acoplado indutivamente determinou que a concentração de ouro nas amostras de cristal líquido é em torno de $c = 0,2\%$ em massa. Como se pode notar nas imagens TEM, as nanopartículas em forma de bastões dispersas em 8CB apresentam uma morfologia homogênea, sendo caracterizadas por uma estreita distribuição de tamanho, conforme resumido na Tabela 4.1.

Figura 4.3: (a) Coeficiente de extinção da solução aquosa de nanobastões de ouro com proporções diferentes: $\bar{r} = 3,0$ (linha sólida preta) e $\bar{r} = 3,8$ (linha tracejada vermelha). Imagens TEM de amostras de cristais líquidos contendo nanobastões de ouro com (b) $\bar{r} = 3,0$ e (c) $\bar{r} = 3,8$. Observe que os nanobastões de ouro são cercados por uma camada de 8CB, onde observamos um alinhamento de curto alcance das partículas hospedeiras



Fonte: [136]

Além disso, vemos que os nanobastões de ouro são circundados por uma casca de cristal líquido 8CB, onde pode ser observado um alinhamento de curto alcance das partículas hóspedes. Utilizando a microscopia óptica de luz polarizada, determinamos os efeitos dos nanobastões de ouro nas transições de fase do 8CB, conforme os valores apresentados na tabela 4.1. Os resultados de MOLP, revelaram que a temperatura de transição isotrópica-nemática T_{IN} , teve um aumento em função do aumento da razão de aspecto, acompanhada da diminuição da temperatura de transição de fase nemática-esméctica- T_{NE} , todos os resultados estão resumidos na Tabela 4.1. O aumento de T_{IN} está associ-

Tabela 4.1: Rotulagem da amostras de 8CB com base em sua composição. A temperatura de transição isotrópica-nemática (T_{NI}), relação de aspectos (\bar{r}), ressonância plasmônica transversal (λ_T) e ressonância plasmônica longitudinal (λ_L).

Amostras	T_{NI} (K)	T_{NE} (K)	L (nm)	D (nm)	\bar{r}	λ_T (nm)	λ_L (nm)
8CB Puro	313.6	306.6	-	-	-	-	-
8CBNR1	314.5	305.3	42±4	14±1	3.0	512	716
8CBNR2	315.6	304.2	38±3	10±1	3.8	512	753

ado ao efeito de diluição [140], que está relacionado ao volume excluído pelas partículas anisotrópicas no sistema líquido-cristalino. Um cenário diferente é observado para o T_{NE} , onde ocorre uma redução devido à adição de materiais não mesogênico em cristal líquido [141].

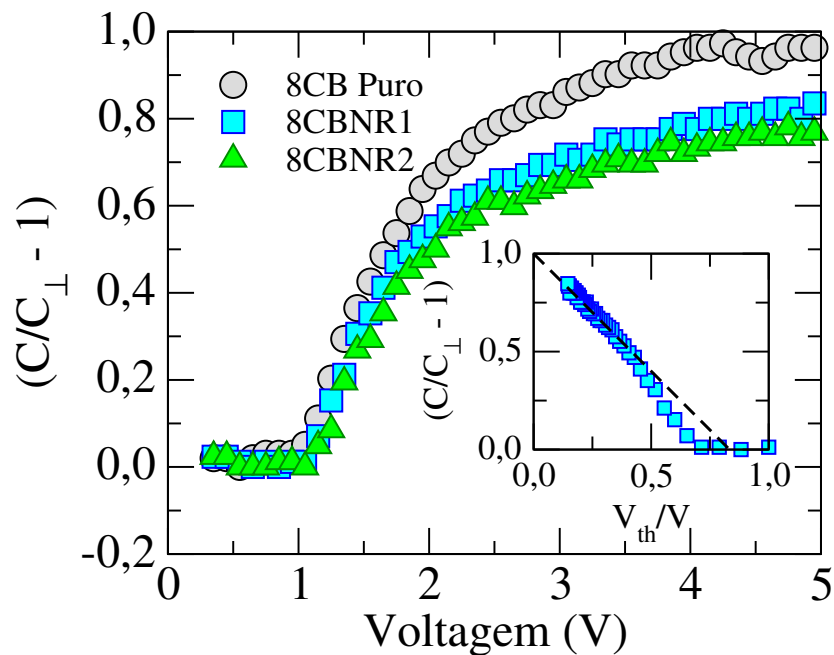
4.1 Efeito Capacitivo em Cristal Líquido Nemático Torcido

A dependência da capacitância C das células de cristal líquido em função da voltagem, é apresentado na figura 4.4. Em particular, mostramos a variação da capacitância $C/C_{\perp} - 1$, onde C_{\perp} é a capacitância de uma célula de cristal líquido que exhibe um diretor nemático normal ao campo elétrico externo. Todas as medições foram realizadas na mesma temperatura reduzida $t_{red} = |(T/T_{NI})/1| \approx 0,01$, com a frequência fixada em $f = 1,2 \text{ kHz}$. Para $V < V_{th}$ as células de cristal líquido exibem uma capacitância correspondente a um perfil diretor com distorção helicoidal não perturbado, que pode ser usado para estimar a constante dielétrica perpendicular, ε_{\perp} , onde V_{th} é o campo limiar da transição de Freedericksz, campo necessário para perturba a configuração de equilíbrio do diretor nemático. Quando a voltagem aplicada é elevada acima do limiar de Freedericksz, no limiar de até 5 Volts, a capacitância da célula apresenta um aumento monotônico, que esta associada a reorientação do diretor na direção do campo. Como pode observar, o valor assintótico das curvas de capacitância é levemente menor nas amostras dopadas com os nanobastões comparadas ao 8CB puro. Para $V \gg V_{th}$, a mudança na capacitância da célula é inversamente proporcional a voltagem aplicada, sendo dada por [19, 105]:

$$\frac{C}{C_{\perp}} - 1 = \left(\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_{\perp}} \right) - \left[\left(1 + \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_{\perp}} \right)^{3/2} - \left(1 + \frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_{\perp}} \right) \right] \left(\frac{V_{th}}{V} \right) \quad (4.1)$$

Neste caso, o valor da anisotropia dielétrica pode ser estimado a partir da interseção de $C/C_{\perp} - 1$ em $V_{th}/V = 0$, valores na figura 4.4. Os valores da anisotropia dielétrica da amostra 8CB pura e dopadas estão resumidos na Tabela 2. Observamos que a adição de nanobastões de ouro leva a uma diminuição substancial da anisotropia dielétrica do 8CB, indicando uma redução na ordem de orientação nas amostras 8CB torcido. De fato, a anisotropia dielétrica é altamente sensível a alterações no parâmetro de ordem nemático, s , com $\varepsilon_a \propto s^2$. Mais especificamente, a presença de nanobastões de ouro dá origem a uma contribuição entrópica adicional em amostras nemáticas torcidas, devido à formação de defeitos topológicos e distorções no ordenamento helicoidal nemático. Como consequência, amostras de 8CB contendo nanobastões de ouro tendem a apresentar um parâmetro de ordem menor do que uma amostra pura na mesma temperatura reduzida.

Figura 4.4: O valor assintótico das curvas de capacitância é menor nas amostras de 8CB dopados com nanobastões, comparadas com a pura. A inserção mostra $C/C_{\perp} - 1$ como uma função de V_{th}/V para a amostra 8CBNR1. A linha tracejada preta corresponde à interseção de $C/C_{\perp} - 1$ em $V_{th}/V = 0$, o que leva a determinação da anisotropia dielétrica de amostras de 8CB, conforme definido pela Eq. 4.1.



Fonte:[136].

Na figura 4.4, apresentamos a dependência da capacitância $C/C_{\perp} - 1$ em função da voltagem, das células nemáticas torcidas: 8CB puro (círculos cinza), 8CBNR1 (quadrados azuis) e 8CBNR2 (triângulos verdes). Aqui, C_{\perp} é a capacitância normal exibida pelo diretor nemático das células de cristal líquido quando submetidas ao campo elétrico externo: $C_{\perp} = 1,6$ nF (pura), $C_{\perp} = 1,4$ nF (8CBNR1) e $C_{\perp} = 1,3$ nF (8CBNR2). Visto que as lâminas de cristal líquido comporta se como um capacitor de placas paralelas, a capacitância C , foi obtida experimental a partir de um circuito elétrico com resistência elétrica pré-estabelecida. Inicialmente, calculamos a constante de tempo de carga dos capacitores em função das voltagens, com isso determinamos os valores das capacitâncias C necessária para plotar os gráficos. Já o valor da capacitância perpendicular C_{\perp} foi obtida diretamente no capacitímetro são semelhantes aos valores mencionado anteriormente para as capacitâncias apresentadas pelas amostras nemáticas quando submetidas ao campo elétrico externo até a ordem do campo limiar de Freedericksz V_{th} , onde não é detectado flutuações na reorientação do vetor diretor nemático.

4.2 Reorientação do Vetor Diretor

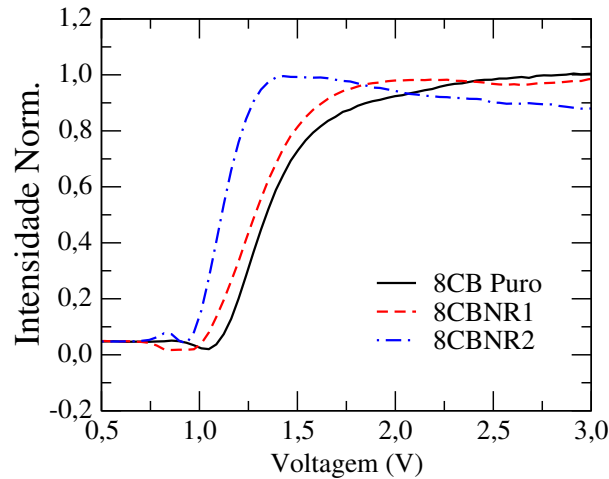
4.2.1 Configuração de Equilíbrio

Consideremos agora as propriedades eletro-óptica das amostras 8CB torcidas e dopadas com nanobastões de ouro com diferentes razões de aspectos. De modo minimizar os efeitos da adição de nanobastões na temperatura de transição isotrópica-nemática, todas as medições foram realizadas na mesma temperatura reduzida $t_{red} = |(T/T_{IN}) - 1| \approx 0.01$, onde a ordem nemática está bem estabelecida ($|T - T_{IN}| = 3K$) e frequência fixa em 1, 2kHz.

Na Figura 4.5, mostramos a intensidade do estado estacionário do feixe laser polarizado em função da tensão AC de onda quadrada aplicada em células nemáticas torcidas contendo nanobastões de ouro com proporções distintas para transição de Freedericksz.

Em particular, analisamos a dependência da configuração de equilíbrio do diretor nemático com a voltagem aplicada, monitorando a intensidade do estado estacionário da

Figura 4.5: A adição de nanobastões de ouro reduz a tensão limiar de Fredericksz da célula nemática torcida. Puro (linha sólida preta), 8CBNR1 (linha tracejada vermelha) e 8CBNR2 (linha tracejada pontilhada azul).



Fonte: [136]

componente da onda-s do feixe de laser polarizado, como representado na Figura 4.1. No regime estacionário, a configuração torcida se mantém quando a tensão aplicada V é inferior ao limiar de Fredericksz, V_{th} , resultando em uma intensidade independente da tensão para a componente da onda do feixe polarizado. Para $V > V_{th}$, o campo externo induz uma inclinação no diretor nemático ao longo da amostra, com o alinhamento torcido sendo preservado. Como consequência, uma modulação de fase ocorre no feixe transmitido, dando origem a um pequeno aumento na intensidade do feixe s-polarizado. Neste caso, o limiar de Fredericksz corresponde ao ponto em que a curva de intensidade do estado estacionário começa a mudar. Como se pode observar na Figura 4.5, a tensão limiar de Fredericksz é menor em amostras de 8CB dopadas com nanobastões de ouro do que em cristais líquido puro, exibindo uma pequena dependência da relação de aspecto dos nanobastões. Entre outras constantes físicas determinadas, os valores do limiar de Fredericksz são apresentados na Tabela 4.2.

A redução na tensão limiar de Fredericksz pode estar associada a desordem na ordem orientacional induzida pelas partículas hospedeiras e/ou o aumento do campo elétrico local devido à ressonância plasmônica de superfície. Mas especificamente, as nanopartículas tendem a distorcer o alinhamento nemático em torno delas devido à ancoragem homeotró-

Tabela 4.2: Parâmetros eletro-ópticos de amostras nemáticas torcidas estimadas a partir dos melhores ajustes das Figs. 4 e 5(b), de acordo com as Eqs. 4.2 e 4.1: Tensão limite V_{th} ; tempo característico de desligamento τ_{off} ; anisotropia dielétrica ε_a ; constante elástica efetiva K e viscosidade rotacional γ .

Amostras	V_{th} (V)	τ_{off} (ms)	ε_a	K (pN)	γ (mPa·s)
8CB Puro	0,95	240	6,5	5,3	125,5
8CBNR ₁	0,75	170	4,9	2,5	41,9
8CBNR ₂	0,75	130	4,3	2,2	28,2

pica na superfície dos coloides, levando ao surgimento de defeitos topológicos e desordem na ordem orientacional. Com relação a uma eventual contribuição da ressonância plasmônica de superfície, é importante ressaltar que as nanopartículas sintetizadas apresentam uma pequena absorção no comprimento de onda-s do feixe laser, como mostra a Figura 4.1(a). A medida que a voltagem aplicada é elevada bem acima do limiar de Fredericksz, o diretor nemático é reorientado ao longo da direção do campo, a rotação de polarização do feixe laser a onda-s desaparece quando o alinhamento torcido é suprimido.

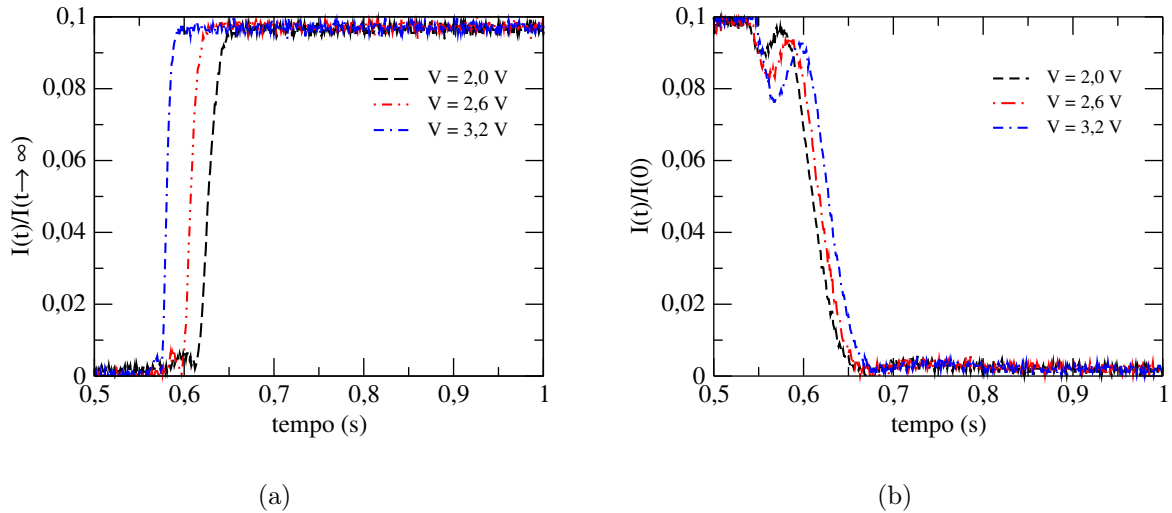
4.2.2 Dinâmica de Reorientação

O tempo de resposta para a reorientação do eixo óptico é uma característica importante para um ótimo desempenho de dispositivos eletro-óptico baseados em cristais líquidos. Uma vez que o tempo de resposta e a taxa de contraste do dispositivo é afetada pelo ângulo formado pelo desvio na orientação dos vetores diretores em um mostrador digital. Na Figura 4.6 apresentamos o transiente na intensidade do feixe transmitido pela amostra de 8CB puro, durante a reorientação do diretor.

Ao ligar o campo, há um aumento contínuo na intensidade transmitida pela amostra, sinalizando que a configuração helicoidal evolui para uma configuração homeotrópica onde não há mais reorientação do eixo diretor no interior da célula, o transiente de reorientação tem uma dependência em função da voltagem aplicada como mostra a figura 4.6(a).

Ao desligar o campo, há uma redução na intensidade da transmitância e surge a existência de algumas oscilações quando o campo externo é imediatamente desligado. Estas oscilações estão associadas ao fato que o retorno para a configuração helicoidal envolve uma mudança na posição do centro de massa das moléculas calamíticas, um fenômeno

Figura 4.6: Transiente na intensidade do feixe transmitido durante a dinâmica de reorientação para o 8CB puro, quando o campo externo é (a) ligado e (b) desligado. A amostra foi mantida na fase nemática



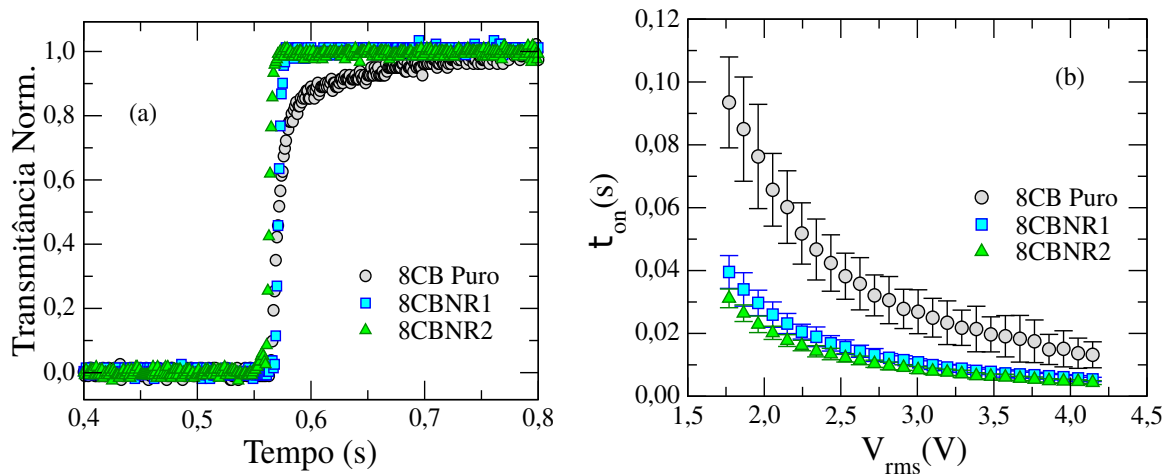
Fonte: Autor, 2021.

conhecido como escoamento inverso ou *backflow* [142] e dependem do ancoramento superficial ao qual a amostra é submetida, quanto maior a energia de ancoramento menor as oscilações como mostra a figura 4.6 (b). O escoamento inverso induzir uma rotação no diretor antes que o estado de equilíbrio seja atingido, especialmente no centro do filme. Isto implica que quanto menor a amplitude das oscilações, maior é a energia de ancoramento superficial e mais eficiente é o processo de reorientação [142]. Outro fator observado, esta associado ao tempo de relaxamento para o vetor diretor retornar à configuração helicoidal, observamos que diminui a medida que a voltagem aplicada aumenta, mostrando o alto custo energético associado à deformação da ordem helicoidal produzida pelas superfícies das células.

Na Figura 4.7 analisamos a dinâmica de reorientação induzida eletricamente em células nemáticas torcidas de amostras 8CB puras e dopadas. Todas as medições foram realizadas na mesma temperatura reduzida $t_{red} = |(T/T_{NI}) - 1|$. Na Figura 4.7(a), apresentamos a transmitância óptica da componente de onda-s do feixe polarizado quando submetidos a uma tensão externa AC, com $V = 4$ V. Podemos notar uma reorientação monotônica do diretor, sem uma evidência do fenômeno do escoamento inverso, oscilações que surge

imediatamente quando aplica se ou desliga se o campo elétrico. Mas especificamente, verificamos que o fenômeno de escoamento inverso ocorre somente em amostra pura, quando a tensão externa AC é ligeiramente maior que o limiar da tensão de Fréedericksz, com $V_{th} \leq V \leq 1,5V_{th}$. Além disso, observamos que a introdução de nanobastões de ouro favoreceu o melhoramento no tempo da comutação óptica τ_{on} , exibindo uma dependência na razão de aspecto dos nanobastões.

Figura 4.7: Transmitância óptica do feixe laser polarizado em amostras 8CB torcidas contendo nanobastões de ouro com proporções distintas. (a) Observa se que as amostras dopadas apresentam uma dinâmica de reorientação mais rápida do que a amostra pura. (b) Tempo de comutação característica, τ_{on} , em função da tensão aplicada. Observamos que a adição de nanobastões de ouro em células nemáticas torcidas induziu uma redução no tempo de comutação óptica.



Fonte: [136]

Na Figura 4.7(b), mostramos o tempo de chaveamento característico, τ_{on} das amostras nemáticas torcida em função da voltagem externa AC. Para evitar os efeitos de defeitos locais em resultados individuais, tomamos a média de 15 medições para cada amostra. Como se pode notar, a adição de nanobastões de ouro leva a uma redução pronunciada de τ_{on} , especialmente no regime de voltagem externa AC que é ligeiramente maior que o limiar de Freedericksz. Como é bem conhecido, τ_{on} depende da tensão aplicada da seguinte forma:

$$\tau_{on} = \frac{\tau_{off}}{(V/V_{th})^2 - 1} \quad , \quad (4.2)$$

onde τ_{off} é o tempo de desligamento característico da célula nemática helicoidal, definido

como $\tau_{off} = \gamma d^2 / \pi^2 K$, γ é a viscosidade rotacional e K representa uma constante elástica efetiva, sendo definido como $K = K_1 - (2K_2 - K_3)/4$. Aqui, K_1 , K_2 e K_3 são respectivamente as constantes elásticas *splay*, *twist* e *bend*. Pode-se usar a Equação 4.2 para determinar os valores de τ_{off} a partir do ajuste de curva τ_{on} na figura 4.7(b).

A Tabela 4.2 resume os parâmetros eletro-ópticos das amostras torcidas na fase nemáticas dopadas com nanobastões de *Au*. A partir dos ajustes verificamos que, ao desligar o campo, o diretor nemático tende remotar a configuração helicoidal, para alcança esse estágio o diretor nemático leva um certo tempo característico, o τ_{off} . Constatamos que a razão de aspecto dos nanobastões reduziu o tempo de comutação óptica referente ao retorno do diretor nemático quando o desligamento externo. Além disso, diminui o valor da constante elástica efetiva K e a viscosidade rotacional γ amostras de 8CB torcionadas.

4.3 Condições do mínimo de Mauguin e de Gooch-Tarry

Como discutimos anteriormente, a introdução dos nanobastões de ouro em amostras nemáticas leva ao surgimento de desordem na ordem de orientação, que pode afetar a dinâmica de reorientação do diretor nemático. Os efeitos da desordem nas propriedades eletro-ópticas das amostras nemáticas torcidas podem ser estimadas a partir do comportamento térmico da birrefringência, considerando as condições do Gooch-Tarry e os mínimos de Mauguin para uma célula nemática torcionada [104]. Assumindo uma rotação do eixo óptico de $\pi/2$ imposto pelas condições de contorno, a configuração helicoidal do diretor nemático induz uma rotação no plano de polarização do feixe de luz que se propaga através da amostra, quando a condição de Mauguin é satisfeita:

$$\Delta n d / \lambda \gg 1 \quad . \quad (4.3)$$

Aqui, Δn e d é a birrefringência e espessura da amostra respectivamente, e λ é o comprimento de onda da luz. No regime de Mauguin, a transmissão de luz no meio nemático torcido pode ser escrita como

$$T(u) = \frac{\sin^2 \left(\varphi_0 \sqrt{1+u^2} \right)}{1+u^2} \quad , \quad (4.4)$$

onde $u = \pi d \Delta n / \varphi_0 \lambda$ e φ_0 é o ângulo de torção entre as direções de fricção da célula torcida. Os mínimos da $T(u)$ são os mínimos de $\sin x$, que são exatamente $\varphi_0 \sqrt{1+u^2} = m\pi$ com m sendo um número inteiro. Para uma célula nemática apresentando ângulo de torção $\pi/2$, é fácil mostrar que um mínimo de transmissão ocorre a um comprimento de onda λ_M para [104]:

$$\Delta n = \frac{\lambda_M}{d} \frac{\sqrt{4m^2 - 1}}{2}, \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (4.5)$$

A relação acima é denotada como as condições de Gooch-Tarry, enquanto λ_M é definida como o mínimo de Mauguin. A condição de Gooch-Tarry pode ser usada para obter a birrefringência da amostra nemática a partir seu espectro de transmissão, em um comprimento de onda e temperatura específica. Mas especificamente, pode-se estimar Δn para um comprimento de onda específico medido próximo do mínimo de Mauguin. Considerando o modelo de banda única [143, 144], a birrefringência do cristal líquido pode ser escrita:

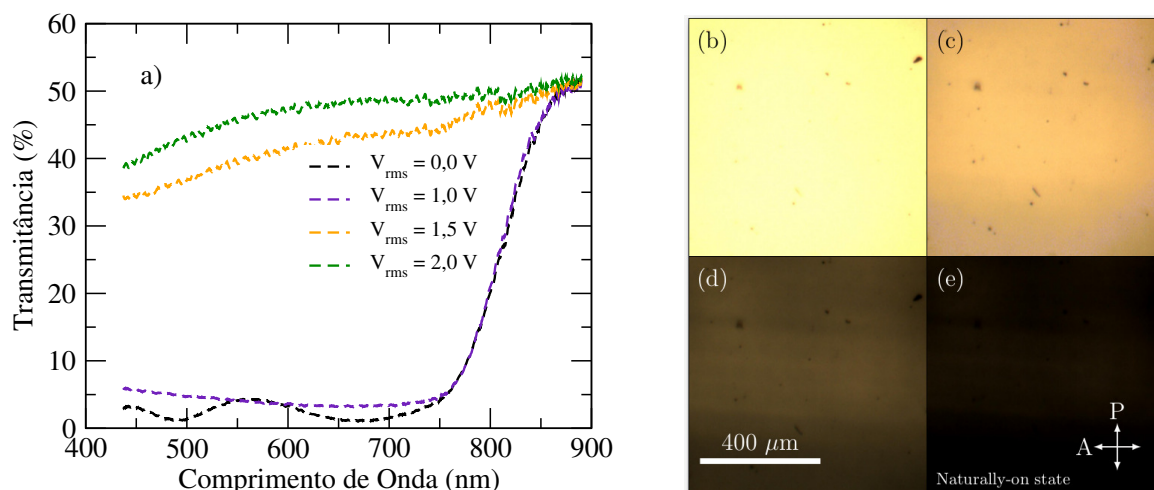
$$\Delta n = G(T) \frac{\lambda^2 \bar{\lambda}^2}{\lambda^2 - \bar{\lambda}^2} \quad , \quad (4.6)$$

onde $\bar{\lambda}^2 = (\lambda_0^2 + \lambda_1^2 + \lambda_2^2)/3$, com λ_0 , λ_1 , e λ_2 sendo os picos da correspondente absorção de cianobifenil. O parâmetro $G(T)$ é uma função da temperatura, sendo definida como $G(T) = NZS (\bar{f}_{\parallel} - \bar{f}_{\perp})$. Aqui N é o número de moléculas por unidade de volume, Z é o número efetivo de elétrons envolvidos no sistema, \bar{f}_{\parallel} e \bar{f}_{\perp} são a força média do oscilador paralelo e perpendicular ao comprimento de onda médio de ressonância $\bar{\lambda}$. Tal aproximação fornece uma relação direta entre a birrefringência e o mínimo de Mauguin e o comprimento de onda próximo de λ_M a uma temperatura fixa.

Apresentamos na figura 4.8, a célula nemática torcida dopada com nanobastões de ouro 8CBNR1 a $T = 313.8\text{K}$ sob um campo elétrico AC para várias magnitudes de voltagem. Na figura 4.8 (a) São mostrado as curvas do espectros da transmissão para o

estado naturalmente desligado, isto é, as amostras nemáticas torcidas entre polarizadores paralelos com luz incidente paralela ao diretor no plano $z = 0$. Na figura 4.8 (b)-(e), Imagens obtidas através de microscopia óptica de luz polarizada (MOLP) para o estado naturalmente ligado, onde as amostras são colocadas entre polarizadores cruzados, com luz incidente polarizada paralela ao diretor em $z = 0$. Exposição, ganho e balanço do branco, mantido constante em todas as imagens.

Figura 4.8: (a) Espectro de transmissão entre polarizador paralelo. Microscopia óptica da amostra nemática entre polarizadores cruzados, (b) sem tensão aplicada, (c) 1,010 V, (d) 2,020 V e (e) 3,030 V, as imagens ficam escuras indicando a reorientação do diretor nemático em função do campo aplicado.

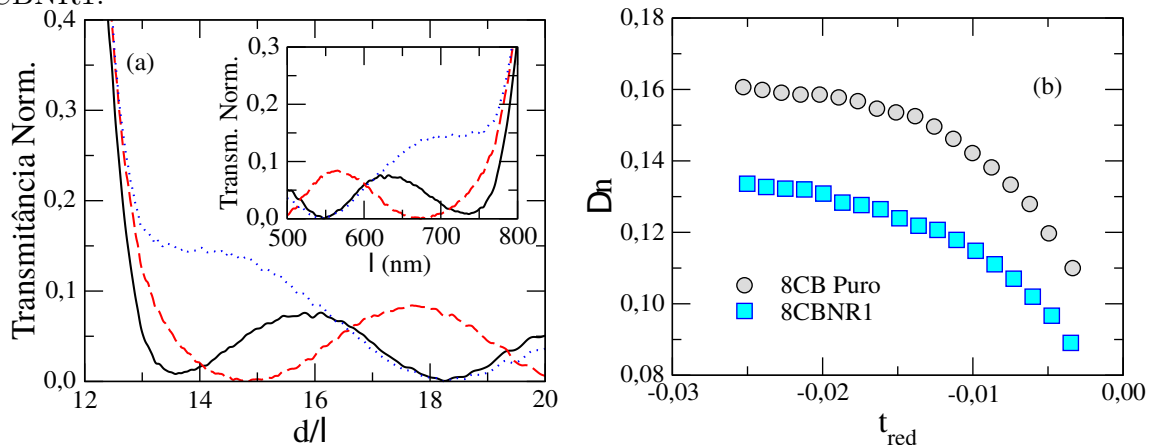


Fonte: [136]

Na Figura 4.8(a), apresentamos o espectro de transmitância em função da voltagem para a célula nemática torcida 8CBNR1 entre polarizadores paralelos. Os espectros de transmissão foram registrados em diferentes voltagens para $T = 313,8$ K. À medida que a voltagem aplicada é elevada, pode-se notar que a transmitância é deslocada para maiores valores de comprimento de onda. Como esperado, entre polarizadores paralelo não há transmissão de luz, já que estamos tratando de uma amostra helicoidal. Para valores maiores que o limiar de Freedericksz, o alinhamento torçionado é modificado para o alinhamento homotrópico, possibilitando assim a transmissão de luz. O processo inverso é observado quando a amostra torcida encontra-se entre polarizadores cruzados. Para

voltagem menor que o limiar de Fredericksz, é observado a maior transmitância pois a amostra encontra-se com alinhamento torçionado. À medida que a voltagem aumenta, a configuração espacial do diretor tende para o alinhamento homeotropico, resultando a não transmissão da luz. Este comportamento fica evidente pelas imagens na microscopia óptica de luz polarizada.

Figura 4.9: (a) Transmissão normalizada em função de d/λ para uma célula nemática 8CBNR2 torcida entre polarizadores paralelos. Os espectros de transmitância foram registrados em temperaturas distintas: $T = 307$ K (linha sólida preta), $T = 311$ K (linha tracejada vermelha) e $T = 313$ K (linha pontilhada azul), a inserção mostra os espectros de transmitância normalizados, com o segundo mínimo Mauguin ocorrendo na região visível. (b) Comportamento térmico da birrefringência nemática para amostras primárias e 8CBNR1.



Fonte: [136].

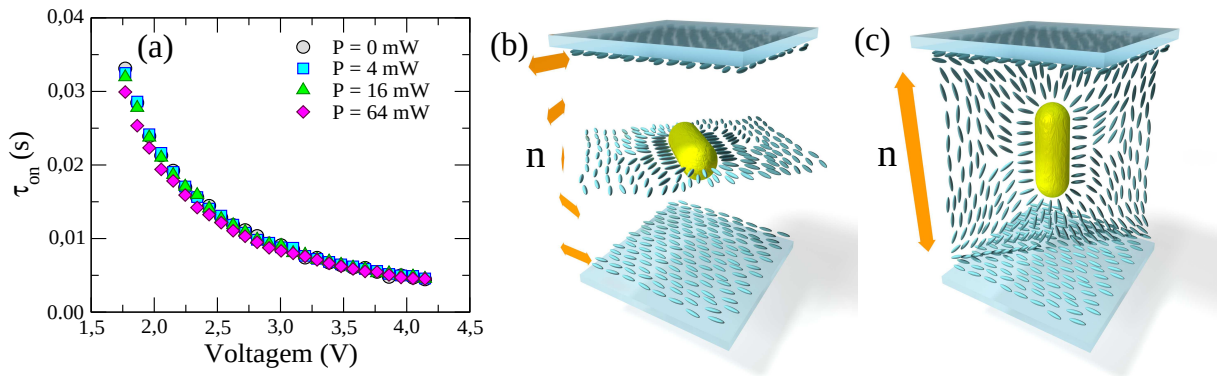
Na Figura 4.9 (a), apresentamos o espectro de transmitância em função de d/λ , para uma célula nemática 8CBNR2 torçionada entre polarizadores paralelos, d é a espessura da amostra e λ é o comprimento de onda da luz. Os espectros de transmissão foram registrados em diferentes temperaturas. Para $T = 307$ K, notamos que uma transmitância nula ocorre em $d/\lambda \approx 13.5$, correspondendo ao segundo mínimo de Mauguin ($m = 2$) com $\lambda_M = 735$ nm. De fato, espera-se que o primeiro mínimo de Mauguin ocorra em $\lambda \approx 1.6 \mu\text{m}$, para uma amostra de 8CB com $d = 10 \mu\text{m}$. À medida que a temperatura da amostra é elevada, pode-se notar que o mínimo da transmitância é deslocado para maiores valores de d/λ , indicando um deslocamento do mínimo de Mauguin para o azul. Um comportamento semelhante foi observado para amostras pura e 8CBNR1 (não mostradas). Combinando Eq. 4.5 e Eq. 4.6, tal resultado pode ser usado apropriadamente para

calcular o comportamento térmico da birrefringência de amostras pura e dopadas em $\lambda = 633$ nm. Em particular, usamos os comprimentos de onda de absorção típicos do cristal líquido 8CB [145], com $\lambda_0 = 200$ nm, $\lambda_1 = 220$ nm, e $\lambda_2 = 282$ nm, resultando em $\bar{\lambda} = 234$ nm. Na Figura 4.9(b), mostramos a dependência térmica de Δn para amostras de 8CB puro e 8CBNR1. Mas uma vez, a temperatura reduzida é definida como $t_{red} = (T - T_{IN})/T_{IN}$. Como se pode notar, a introdução de nanobastões de ouro diminui o valor de Δn , mesmo em temperaturas onde a ordem nemática está bem estabelecida. Além disso, observa-se uma redução na descontinuidade da birrefringência nas proximidades da transição de fase isotrópica-nemática, indicando que a adição de nanobastões de ouro leva ao surgimento de desordem na ordem de orientação das moléculas.

Para determinar a relevância da ressonância de plasmons de superfície na dinâmica de reorientação de amostras nemáticas torcionadas contendo nanobastões de ouro, realizamos as medidas ópticas da transição de Freedericksz em amostras de 8CB expostas a um feixe laser da (*Obis Cohrent*) com comprimento de onda fixado em 785 nm, valor bem próximo do centro da banda da ressonância plasmônica longitudinal para a amostra nemática dopada com os nanobastões de ouro com razão de aspecto $\bar{r} = 3,8$ e o comprimento de onda ressonância plasmônica longitudinal fixa em 753 nm. Na Figura 4.10(a), mostramos o tempo característico τ_{on} como uma função da tensão aplicada AC na célula nemática torcida de 8CBNR2, variando a potência do laser a 785 nm. Novamente, as medidas de transição de Freedericksz foram realizadas na temperatura reduzida $t_{red} = |(T/T_{IN}) - 1| \approx 0.01$. A frequência de voltagem foi fixada em 1,2 kHz. Embora a amostra 8CBNR2 apresente uma banda de absorção centrada em $\lambda_L = 753$ nm, observamos que τ_{on} é quase independente do valor da potência do feixe laser, indicando que a desordem induzida pelas partículas hospedeiras é a principal contribuição para a redução dos tempos de ativação característicos em amostras nemáticas torcidas contendo nanobastões de ouro.

Tal resultado indica que a dinâmica do diretor não é afetada pela amplificação do campo elétrico local, com a excitação das ressonâncias plasmônicas de superfície sendo significativa apenas para os fenômenos ópticos não-lineares [146, 147, 135, 148]. Neste caso, a redução dos tempos de chaveamento característicos em amostras de 8CB dopadas está

Figura 4.10: (a) Tempo de ativação característico τ_{on} , em função da tensão aplicada para amostra 8CBNR2, excitada com feixe de laser $\lambda = 785$ nm. (b) Representação esquemática de nanobastões de ouro em células nemáticas torcidas no estado naturalmente desligado e (c) célula nemática torcida no estado eletricamente ligado.



Fonte: [136].

principalmente associada a desordem induzida pelas partículas hóspedes que modifica a ordem orientacional ao seu entorno, proporcionado pela ancoragem normal na superfície dos coloides induzidos pelo surfactante *CTAB*, levando a uma redução dos tempos de comutação óptica e do limiar de Freedericksz. Mais especificamente, a ancoragem homeotrópico na superfície dos coloides tende a modifica o alinhamento molecular médio em torno das partículas, como representado nas figuras 4.10(b) e 4.10(c). Na ausência de campo, as nanopartículas hospedeiras distorcem o alinhamento helicoidal imposto pelas condições de contorno, como representado na Figura 4.10(b). A presença de nanopartículas metálicas também perturba a orientação homeotrópica induzida pelo campo elétrico, conforme apresentado na Figura 4.10(c). Em particular, a desordem induzida pela adição de nanobastões de ouro diminuem as constantes elásticas das amostras nemáticas devido à redução do parâmetro de ordem orientacional, resultando em uma diminuição do limiar de Freedericksz. Resultados semelhantes foram relatados em células nemáticas planas dopadas com nanobastões de ouro e nanoesferas [149, 150]. No que diz respeito à redução dos tempos característicos do transiente, pode estar associado a uma diminuição da viscosidade rotacional das amostras nemáticas. De acordo com a estrutura de Osipov-Terentjev, a viscosidade rotacional pode ser escrita como [151].

$$\gamma = \frac{\rho\xi}{6v_m} \left(\frac{\bar{J}_0 s}{k_B T} \right)^{1/2} \exp \left\{ \frac{\bar{J}_0 s}{k_B T} \right\} , \quad (4.7)$$

onde ρ , ξ , e v_m são respectivamente a densidade de massa, o coeficiente de atrito molecular e o volume molecular da amostra. \bar{J}_0 é a constante de acoplamento de campo médio, enquanto s é o parâmetro de ordem nemático. Devido à baixa concentração de nanobastões de ouro, a fração volumétrica de moléculas, v_m , na amostra líquida cristalina é apenas ligeiramente modificada pela presença de coloides, sendo os efeitos relacionados com alterações no coeficiente de atrito insignificantes. Por outro lado, a equação 4.7 revela que a viscosidade rotacional é fortemente sensível a mudanças no parâmetro de ordem nemática. Como vimos na figura 4.9 (b), uma diminuição no parâmetro de ordem nemática ocorre devido à adição de nanobastões de ouro, uma vez que $\Delta n \propto s$, levando a uma redução da viscosidade rotacional em amostras dopadas.

5

CONCLUSÃO

Em resumo, estudamos os efeitos da adição de nanobastões de ouro na dinâmica de reorientação de células nemáticas torcidas. Utilizando um arranjo experimental óptico para investigar a reorientação nemática induzida por campo, calculamos o limiar de Fredericksz, os tempos de chaveamento característicos e a birrefringência de amostras de 8CB contendo nanopartículas como bastonetes com diferentes proporções. Nossos resultados revelaram uma redução pronunciada nos tempos característicos de reorientação em amostras dopadas, indicando que a ressonância plasmônica de superfície e a desordem induzida por partículas hospedeiras não-mesogênicas podem ter um papel importante na dinâmica de reorientação em células torcidas. No entanto, a análise da transição de Fredericksz mostrou que os tempos característicos não são afetados pela exposição a laser em amostras 8CB dopadas em um comprimento de onda correspondente à banda de plásmom longitudinal. Por outro lado, observou-se que a introdução de nanobastões de ouro leva a um aumento da temperatura de transição isotrópica-nemática, o que é acompanhada pela diminuição da descontinuidade da birrefringência na fase de transição. Embora esses resultados pareçam contraditórios à primeira vista, eles dependem de fenômenos diferentes. Mais especificamente, uma redução da birrefringência nemática está associada à ruptura no ordenamento orientacional em torno das nanopartículas anisotrópicas, enquanto o aumento da temperatura de transição isotrópica-nemática resulta do efeito de diluição, relacionado à contribuição do volume excluído [140]. Devido à desordem induzida pelas partículas hóspedes, observamos que as amostras de 8CB dopadas

exibem uma menor temperatura de transição nemática-esmética-A em relação à amostra pura, dependendo da relação de aspecto dos nanobastões. Em temperaturas onde a fase nemática está bem estabelecida, também verificamos que a adição de nanobastões modifica os parâmetros eletro-ópticos e viscoelásticos de amostras 8CB torcidas, sendo caracterizada por uma diminuição da viscosidade rotacional e das constantes elásticas efetivas. Nossos resultados mostram que a dinâmica de reorientação em células nemáticas de células torcidas é altamente sensível à desordem induzidas pelas nanopartículas metálicas, o que supera os efeitos associados à ressonância plasmônica de superfície. Em particular, a contribuição da ressonância plasmônica de superfície parece ser relevante para o fenômeno óptico não linear em amostras líquidas cristalinas, como a modulação de fase auto-induzida [148, 135] e a formação de redes ópticas dinâmicas [146, 147]. Os presentes resultados mostram que a introdução de nanobastões de ouro em amostras nemáticas torcidas pode ser um procedimento viável para modificar a resposta eletro-óptica desses sistemas, que pode ser explorado no desenvolvimento de dispositivos ópticos com uma resposta mais rápida.

Referências Bibliográficas

- [1] Friedrich, Reinitzer. **Beiträge zur kenntniss des cholesterins.** *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 9(1) 421–441 (1888).
- [2] De, Gennes PG and Prost, J and others. **The physics of liquid crystals.** *The International Series of Monographs on Physics*, Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [3] Demus, D. and Goodby, J. and Gray, G. W. and Spiess, H.-W. and Vill, V. **Handbook of liquid crystals.** *Weinheim; New York; Chichester; Brisbane; Singapore; Toronto: Wiley-VCH ISBN 3-527-29502-X*. vol. 1 Fundamentals ISBN 3-527-29270-5, 1998.
- [4] Singh, Shri and Dunmur, David A **Liquid crystals: fundamentals.** *World Scientific*, 2002.
- [5] Lehmann, Otto. **Über fließende krystalle.** *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 4(1) 462–472 (1889).
- [6] Jákli, Antal and Saupe, Alfred **One-and two-dimensional fluids: properties of smectic, lamellar and columnar liquid crystals** 2006.
- [7] Hans Kelker. **History of liquid crystals.** *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 21(1-2):1–48, 1973.
- [8] Gattermann, L and Ritschke, A. **Ueber azoxyphenoläther.** *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 23(1):1738–1750, 1890.

- [9] Oseen, CW. **Flussige kristalle tatsachen und theorien.** *Fortschr. d. Chemie, Eucken, A., Ed*, 1929.
- [10] Zocher, H. **The effect of a magnetic field on the nematic state.** *Transactions of the Faraday Society*, 29(140):945–957, 1933.
- [11] Frank, Frederick C. **I. liquid crystals on the theory of liquid crystals.** *Discussions of the Faraday Society*, 25:19–28, 1958.
- [12] Collings, P.J. **Liquid crystals: nature's delicate phase of matter** Princeton university press. *Princeton, NJ*, 1990.
- [13] Brown, Glenn H and Shaw, Wilfred G. **The mesomorphic state-liquid crystals.** *Chemical Reviews*, 57(6):1049–1157, 1957.
- [14] Maier, W and Saupe, A. **Eine einfache molekular-statistische theorie der nematischen kristallinflüssigen phase .2 (in german).** *Zeitschrift für Naturforsch.*, A 15:287, 1960.
- [15] Maier, W and Saupe, A. **Eine einfache molekular-statistische theorie der nematischen kristallinflüssigen phase .1 (in german).** *Zeitschrift für Naturforsch.*, A 14:882, 1959.
- [16] Maier, W and Saupe, A. **Eine einfache molekulare theorie des nematischen kristallinflüssigen zustandes (in german).** *Zeitschrift für Naturforsch.*, A 13:564, 1958.
- [17] Schadt, Martin and Helfrich, W. **Voltage-dependent optical activity of a twisted nematic liquid crystal.** *Applied Physics Letters*, 18:127–128, 1971.
- [18] Heilmeyer, George H and Zanoni, Louis and Barton, Lucian and others. **Dynamic scattering: A new electrooptic effect in certain classes of nematic liquid crystals.** *Proceedings of the IEEE*, 56(7):1162–1171, 1968.
- [19] Khoo, Iam-Choon and Wu, Shin-Tson. **Optics and nonlinear optics of liquid crystals.** *World Scientific*, 1 1993.

- [20] Formariz, Thalita Pedroni and Urban, Maria Cristina Cocenza and Silva Júnior, AA and Gremião, Maria Palmira Daflon and Oliveira, AG. **Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos.** *Revista brasileira de ciências farmacêuticas*, 41(3), 2005.
- [21] Sau, Tapan K and Rogach, Andrey L. **Complex-shaped metal nanoparticles: bottom-up syntheses and applications.** 2012.
- [22] Murphy, Catherine J and Gole, Anand M and Stone, John W and Sisco, Patrick N and Alkilany, Alaaldin M and Goldsmith, Edie C and Baxter, Sarah C. **Gold nanoparticles in biology: beyond toxicity to cellular imaging.** *Accounts of chemical research*, 41(12):1721–1730, 2008.
- [23] Huang, Xiaohua and El-Sayed, Ivan H and El-Sayed, Mostafa A. **Applications of gold nanorods for cancer imaging and photothermal therapy.** *Cancer nanotechnology*, 343–357, 2010.
- [24] Zhang, Yinan and Yu, Jun and Birch, David JS and Chen, Yu. **Gold nanorods for fluorescence lifetime imaging in biology.** *Journal of biomedical optics*, 15(2):020504, 2010.
- [25] Choi, Jihye and Yang, Jaemoon and Jang, Eunji and Suh, Jin-Suck and Huh, Yong-Min and Lee, Kwangyeol and Haam, Seungjoo. **Gold nanostructures as photothermal therapy agent for cancer.** *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry (Formerly Current Medicinal Chemistry-Anti-Cancer Agents)*, 11(10):953–964, 2011.
- [26] Samim, Mohd and Prashant, CK and Dinda, AK and Maitra, AN and Arora, Indu. **Synthesis and characterization of gold nanorods and their application for photothermal cell damage.** *International journal of nanomedicine*, 6:1825, 2011.
- [27] Daniel, Marie-Christine and Astruc, Didier. **Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and appli-**

- cations toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical reviews*, 104(1):293–346, 2004.
- [28] Foss Jr, Colby A and Hornyak, Gabor L and Stockert, Jon A and Martin, Charles R. **Template-synthesized nanoscopic gold particles: optical spectra and the effects of particle size and shape.** *The Journal of Physical Chemistry*, 98(11):2963–2971, 1994.
- [29] Yu, Yu-Ying and Chang, Ser-Sing and Lee, Chien-Liang and Wang, CR Chris. **Gold nanorods: electrochemical synthesis and optical properties.** *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(34):6661–6664, 1997.
- [30] Link, Stephan and Mohamed, MB and El-Sayed, MA. **Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant.** *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(16):3073–3077, 1999.
- [31] Pérez-Juste, Jorge and Pastoriza-Santos, Isabel and Liz-Marzán, Luis M and Mulvaney, Paul. **Gold nanorods: synthesis, characterization and applications.** *Coordination chemistry reviews*, 249(17-18):1870–1901, 2005.
- [32] Gulati, Amneet and Liao, Hongwei and Hafner, Jason H. **Monitoring gold nanorod synthesis by localized surface plasmon resonance.** *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(45):22323–22327, 2006.
- [33] Eustis, Susie and El-Sayed, Mostafa A. **Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes.** *Chemical society reviews*, 35(3):209–217, 2006.
- [34] Link, Stephan and El-Sayed, Mostafa A. **Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals.** *International reviews in physical chemistry*, 19(3):409–453, 2000.

- [35] Chang, Ser-Sing and Shih, Chao-Wen and Chen, Cheng-Dah and Lai, Wei-Cheng and Wang, CR Chris. **The shape transition of gold nanorods.** *Langmuir*, 15(3):701–709, 1999.
- [36] Andrea Tao, Prasert Sinsermsuksakul, and Peidong Yang. **Polyhedral silver nanocrystals with distinct scattering signatures.** *Angewandte Chemie International Edition*, 45(28):4597–4601, 2006.
- [37] Tao, Andrea and Sinsermsuksakul, Prasert and Yang, Peidong. **Tunable plasmonic lattices of silver nanocrystals.** *Nature nanotechnology*, 2(7):435, 2007.
- [38] Pastoriza-Santos, Isabel and Liz-Marzán, Luis M. **Colloidal silver nanoplates. state of the art and future challenges.** *Journal of Materials Chemistry*, 18(15):1724–1737, 2008.
- [39] Xia, Younan and Halas, Naomi J. **Shape-controlled synthesis and surface plasmonic properties of metallic nanostructures.** *MRS bulletin*, 30(5):338–348, 2005.
- [40] Anker, Jeffrey N and Hall, W Paige and Lyandres, Olga and Shah, Nilam C and Zhao, Jing and Van Duyne, Richard P. **Biosensing with plasmonic nanosensors.** *In Nanoscience And Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*, 308–319, 2010.
- [41] Chu, Hsin-Cheng and Kuo, Chun-Hong and Huang, Michael H. **Thermal aqueous solution approach for the synthesis of triangular and hexagonal gold nanoplates with three different size ranges.** *Inorganic chemistry*, 45(2):808–813, 2006.
- [42] Carbó-Argibay, Enrique and Rodríguez-González, Benito and Pacifico, Jessica and Pastoriza-Santos, Isabel and Pérez-Juste, Jorge and Liz-Marzán, Luis M. **Chemical sharpening of gold nanorods: the rod-to-octahedron transition.** *Angewandte Chemie International Edition*, 46(47):8983–8987, 2007.

- [43] Chen, Sihai and Wang, Zhong Lin and Ballato, John and Foulger, Stephen H and Carroll, David L. **Monopod, bipod, tripod, and tetrapod gold nanocrystals.** *Journal of the American Chemical Society*, 125(52):16186–16187, 2003.
- [44] Willets, Katherine A and Van Duyne, Richard P. **Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing.** *Annu. Rev. Phys. Chem.*, (58):267–297, 2007.
- [45] Henglein, A. **Catalysis and electrocatalysis at nanoparticle surfaces.** *J. Phys. chem.*, 97:8457, 1993.
- [46] Paul Mulvaney. **Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles.** *Langmuir*, 12(3):788–800, 1996.
- [47] Papavassiliou, George C. **Optical properties of small inorganic and organic metal particles.** *Progress in Solid State Chemistry*, 12(3-4):185–271, 1979.
- [48] Kumar, Challa SSR. **Uv-vis and photoluminescence spectroscopy for nanomaterials characterization.** 2013.
- [49] Bohren, Craig F and Huffman, Donald R. **Absorption and scattering of light by small particles.** 2008.
- [50] Sharma, Naveen and Bhatt, Ganesh and Kothiyal, Preeti. **Gold nanoparticles synthesis, properties, and forthcoming applications-a review.** *Indian Journal of Pharmaceutical and Biological Research*, 3(2):13, 2015.
- [51] Alekseeva, AV and Bogatyrev, VA and Khlebtsov, BN and MelâNikov, AG and Dykman, LA and Khlebtsov, NG. **Gold nanorods: synthesis and optical properties.** *Colloid Journal*, 68(6):661–678, 2006.
- [52] Tokonami, Shiho and Yamamoto, Yojiro and Shiigi, Hiroshi and Nagaoka, Tsutomu. **Synthesis and bioanalytical applications of specific-shaped metallic nanostructures: A review.** *Analytica chimica acta*, 716:76–91, 2012.

- [53] Hegmann, Torsten and Qi, Hao and Marx, Vanessa M. **Nanoparticles in liquid crystals: synthesis, self-assembly, defect formation and potential applications.** *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 17(3):483–508, 2007.
- [54] Bisoyi, Hari Krishna and Kumar, Sandeep. **Liquid-crystal nanoscience: an emerging avenue of soft self-assembly.** *Chemical Society Reviews*, 40(1):306–319, 2011.
- [55] Kumar, Sandeep. **Self-organization of disc-like molecules: chemical aspects.** *Chemical Society Reviews*, 35(1):83–109, 2006.
- [56] Koenig Jr, Gary M and Gettelfinger, Brian T and De Pablo, Juan J and Abbott, Nicholas L. **Using localized surface plasmon resonances to probe the nanoscopic origins of adsorbate-driven ordering transitions of liquid crystals in contact with chemically functionalized gold nanodots.** *Nano letters*, 8(8):2362–2368, 2008.
- [57] Goodby, John W and Saez, Isabel M and Cowling, Stephen J and Görtz, Verena and Draper, Michael and Hall, Alan W and Sia, Susan and Cosquer, Guirac and Lee, Seung-Eun and Raynes, E Peter **Transmission and amplification of information and properties in nanostructured liquid crystals.** *Angewandte Chemie International Edition*, 47(15):2754–2787, 2008.
- [58] Qi, Hao and Hegmann, Torsten. **Liquid crystal–gold nanoparticle composites.** *Liquid Crystals Today*, 20(4):102–114, 2011.
- [59] Reznikov, Yurii and Buchnev, Olexander and Tereshchenko, Olexander and Reshetnyak, Victor and Glushchenko, Anatoliy and West, John. **Ferroelectric nematic suspension.** *Applied Physics Letters*, 82(12):1917–1919, 2003.
- [60] Krishna Prasad, S and Sandhya, KL and Nair, Geetha G and Hiremath, Uma S and Yelamaggad, CV and Sampath, S **Electrical conductivity and dielectric**

- constant measurements of liquid crystal–gold nanoparticle composites.** *Liquid crystals*, 33(10):1121–1125, 2006.
- [61] Prakash, J and Choudhary, A and Kumar, A and Mehta, DS and Biradar, AM. **Nonvolatile memory effect based on gold nanoparticles doped ferroelectric liquid crystal.** *Applied Physics Letters*, 93(11):112904, 2008.
- [62] Singh, Dharmendra Pratap and Yadav, Satya Prakash and Tripathi, Pankaj Kumar and Tripathi, Prachi and Manohar, Rajiv and Sharma, Prashant Kumar and Pandey, Avinash Chandra. **Concentration dependent physical parameters of ferroelectric liquid crystal and znos nano material composite system.** *Soft Materials*, 11(3):305–314, 2013.
- [63] Urbanski, Martin and Kinkead, Brandy and Hegmann, Torsten and Kitzerow, Heinz-S. **Director field of birefringent stripes in liquid crystal/nanoparticle dispersions.** *Liquid Crystals*, 37(9):1151–1156, 2010.
- [64] Hsu, Che-Ju and Lin, Li-Jyuan and Huang, Mao-Kun and Huang, Chi-Yen. **Electro-optical effect of gold nanoparticle dispersed in nematic liquid crystals.** *Crystals*, 7(10):287, 2017.
- [65] Sokina Fakhry, Khalid. **Effect of gold nanoparticle on electro _ optical properties of polysiloxane liquid crystal polymer.** *of Industrial Engineering Research*, 1:99–108, 2015.
- [66] Podgornov, Fedor V and Ryzhkova, Anna V and Haase, Wolfgang. **Influence of gold nanorods size on electro-optical and dielectric properties of ferroelectric liquid crystals.** *Applied Physics Letters*, 97(21):212903, 2010.
- [67] Kaur, S and Singh, SP and Biradar, AM and Choudhary, Amit and Sreenivas, K. **Enhanced electro-optical properties in gold nanoparticles doped ferroelectric liquid crystals.** *Applied physics letters*, 91(2):023120, 2007.

- [68] Infusino, M and De Luca, A and Ciuchi, F and Ionescu, A and Scaramuzza, N and Strangi, G. **Effects of gold nanoparticle dispersion in a chiral liquid crystal matrix.** *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 572(1):59–65, 2013.
- [69] Stark, Holger. **Physics of colloidal dispersions in nematic liquid crystals.** *Physics Reports*, 351(6):387–474, 2001.
- [70] Gupta, Meenal and Satpathy, Ipsita and Roy, Arun and Pratibha, R. **Nanoparticle induced director distortion and disorder in liquid crystal-nanoparticle dispersions.** *Journal of colloid and interface science*, 352(2):292–298, 2010.
- [71] Lapanik, A and Rudzki, A and Kinkead, B and Qi, H and Hegmann, Torsten and Haase, W. **Electrooptical and dielectric properties of alkylthiol-capped gold nanoparticle–ferroelectric liquid crystal nanocomposites: influence of chain length and tethered liquid crystal functional groups.** *Soft Matter*, 8(33):8722–8728, 2012.
- [72] Lysenko, D and Ouskova, E and Ksondzyk, S and Reshetnyak, V and Cseh, L and Mehl, GH and Reznikov, Yu. **Light-induced changes of the refractive indices in a colloid of gold nanoparticles in a nematic liquid crystal.** *The European Physical Journal E*, 35(5):1–7, 2012.
- [73] Kleman, Maurice and Laverntovich, Oleg D **Soft matter physics: an introduction**, 2007.
- [74] Kumar, Satyen. **Liquid crystals: experimental study of physical properties and phase transitions.** *Cambridge University Press*, 2001.
- [75] Funahashi, Masahiro and Hanna, Jun-ichi. **Fast hole transport in a new calamitic liquid crystal of 2-(4-heptyloxyphenyl)-6-dodecylthiobenzothiazole.** *Physical review letters*, 78(11):2184, 1997.
- [76] Khoo, Iam-Choon **Liquid crystals**, 64 2007.

- [77] Bechtold, Ivan Helmuth. **Cristais líquidos: Um sistema complexo de simples aplicação.** *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 27(3):333–342, 2005.
- [78] Neto, Antônio M Figueiredo and Salinas, Silvio RA. **The Physics of Lyotropic Liquid Crystals: Phase Transitions and Structural Properties.** *Oxford University Press*, 2005.
- [79] Madhusudana, NV. **Recent advances in thermotropic liquid crystals.** *Current Science*, 80(25):1018–1025, 2001.
- [80] Vertogen, Ger and Jeu, Wim H **Thermotropic liquid crystals, fundamentals.** *Springer*, 1988.
- [81] Demus, Dietrich and Richter, Lothar. **Textures of liquid crystals.** *Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie*, 1980.
- [82] Yang, Deng-Ke and Wu, Shin-Tson. **Fundamentals of liquid crystal devices** 2014.
- [83] Oswald, Patrick and Pieranski, Pawel **Nematic and cholesteric liquid crystals: concepts and physical properties illustrated by experiments.** 2005.
- [84] V. N. Tsvetkov. *Acta Physicochim* 16 132-147, 1942.
- [85] Jerome, Blandine. **Surface effects and anchoring in liquid crystals.** *Reports on Progress in Physics*, 54(3):391, 1991.
- [86] Mauguin, Ch. **Orientation of liquid crystals by mica sheets.** 1913.
- [87] Berreman, Dwight W. **Solid surface shape and the alignment of an adjacent nematic liquid crystal.** *Physical review letters* 28 26 1683 1972.
- [88] Barbero, Giovanni and Evangelista, Luiz Roberto **Adsorption phenomena and anchoring energy in nematic liquid crystals.** 2005.
- [89] Sonin, Andrey A. **The surface physics of liquid crystals.** *Gordon and Breach Publishers*, 1^ª edition, 1995.

- [90] Stewart, Iain W. **The static and dynamic continuum theory of liquid crystals: a mathematical introduction.** *Crc Press*, 2004.
- [91] A. Rapini, M. Papoular. **Distorsion d'une lamelle nématique sous champ magnétique conditions d'ancrage aux parois** *J. Phys. Colloq.*, 30, 1969.
- [92] Crawford, G. P. and Allender, D. W. and Doane, J. W. **Surface elastic and molecular-anchoring properties of nematic liquid crystals confined to cylindrical cavities.** *Phys. Rev. A*, 45, 1992.
- [93] Blinov, Lev M. **Structure and properties of liquid crystals.** 123, 2010.
- [94] Woltman, Scott J and Crawford, Gregory Philip and Jay, Gregory D. **Liquid crystals: frontiers in biomedical applications** *World Scientific* 2007.
- [95] Frank, FC. *Discuss. Faraday Soc.*, 25:19, 1958.
- [96] Barbero, Giovanni and Evangelista, Luiz Roberto. **An elementary course on the continuum theory for nematic liquid crystals.** *World Scientific*, 2001.
- [97] Yeh, P and Gu, C. **Optics of Liquid Crystal Displays;** *JohnWiley & Sons. Inc.: New York*, 1999.
- [98] Fréedericksz, V and Repiewa, A. **Theoretisches und experimentelles zur frage nach der natur der anisotropen flüssigkeiten.** *Zeitschrift für Physik*, 42(7):532–546, 1927.
- [99] Blinov, L.M.;Chigrinov, V.G. **Electrooptic effects in liquid crystal materials.** *Springer Science*, 1994.
- [100] Kuo, Chie-Tong and Li, Chien-Yu and Lin, Shih-Hung and Yeh, Hui-Chen. **Electrically controllable fresnel lens in 90° twisted nematic liquid crystals.** *Optics express*, 23(20):26041–26048, 2015.
- [101] De Jeu, Wilhelmus Hendrikus and Jeu, Wilhelmus Hendrikus and de Jeu, Wim H. **Physical properties of liquid crystalline materials.** *CRC Press*, 1 1980.

- [102] Gear, Christopher and Diest, Kenneth and Liberman, Vladimir and Rothschild, Mordechai. **Engineered liquid crystal anchoring energies with nanopatterned surfaces.** *Optics express*, 23:807–814, 2015.
- [103] Chigrinov, V.G. **Devices liquid crystal: Physics and applications.** 1999.
- [104] Gooch, CH and Tarry, HA. **The optical properties of twisted nematic liquid crystal structures with twist angles 90 degrees,** *Journal of Physics D: Applied Physics* 8 13 1575 1975
- [105] Deuling, H. J **Elasticity of nematic liquid crystals,** 1978.
- [106] Li, Jun and Wu, Shin-Tson. **Self-consistency of Vuks equations for liquid-crystal refractive indices.** *Journal of applied physics*, 96 11 6253-6258, 2004.
- [107] Jackson, John David. **Classical electrodynamics** 2 edition, 1962.
- [108] Lorrain, Paul and Corson, Dale R. **Electromagnetic fields and waves.** *Electromagnetic fields and waves., by Lorrain, P.; Corson, DR. Second edition. San Francisco, CA (USA): WH Freeman, 706 p.* 1970.
- [109] Lorenz, Ludvig. **Ueber die refractionsconstante** *Annalen der Physik* 247 9 70-103 1880.
- [110] Lorentz, HA. **Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der kinetischen Theorie der Gase.** *Annalen der physik* 248 1 127-136 1881.
- [111] Bunn, CW and Daubeny, R de P. **The polarizabilities of carbon-carbon bonds,** *Transactions of the Faraday Society.* 50 1173-1177 1954.
- [112] Neugebauer, H.E.J. **Clausius-Mosotti equation for certain types of anisotropic crystals,** *Canadian Journal of Physics.* 32 1 1-8 1954.
- [113] De Jeu, W.H and Bordewijk, P. **Physical studies of nematic azoxybenzenes. II. Refractive indices and the internal field.** *The Journal of Chemical Physics.* 68 1 109-115 1978.

- [114] M. F. Vuks. **Optische Spektroskopie** 20 644, 1966.
- [115] Vertogen, Ger and De Jeu, Wim H. **Thermotropic liquid crystals, fundamentals**. *Springer Science & Business Media* 45 2012.
- [116] Wu, Shin-Tson **Birefringence dispersions of liquid crystals**. *Physical Review A* 33 2 1270 1986.
- [117] Astapenko, Valeriy. **Polarization Bremsstrahlung on Atoms, Plasmas, Nanostructures and Solids**. *Springer Science & Business Media* 72 2013.
- [118] Wu, Shin-Tson **A semiempirical model for liquid-crystal refractive index dispersions**. *Journal of applied physics* 69 4 2080-2087 1991.
- [119] Dunmur, D.A. and Fukuda, A. and Luckhurst, G. R.. *EMIS Datareviews* 25 ISBN 0 5296 84 5.
- [120] Capar, M. I and Cebe, E. **Rotational viscosity in liquid crystals: A molecular dynamics study**. *Chemical physics letters*, 407(4):454–459, 2005.
- [121] Mishra, Mukesh et al. **Electrical and electro-optical parameters of 4-octyl-4-cyanobiphenyl nematic liquid crystal dispersed with gold and silver nanoparticles**. *Liquid Crystals* 42 1580-1590, 2015.
- [122] Silva, M.G.A. Nunes, A. M. Meneghetti, S. M. P. and Meneghetti, M. R. *C. R. Chimie*, 16:640, 2013.
- [123] Pal, Tarasankar and De , Swati and Jana, Nikhil R and Pradhan, Narayan and Mandal, Rampada and Pal, Anjali and Beezer, Anthony E and Mitchell, John C. **Organized media as redox catalysts**. *Langmuir*, 14(17):4724–4730, 1998.
- [124] Alivisatos, A Paul. **Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals**. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(31):13226–13239, 1996.
- [125] Nikoobakht, Babak and El-Sayed, Mostafa A. **Preparation and growth mechanism of gold nanorods (nrs) using seed-mediated growth method**. *Chemistry of Materials*, 15(10):1957–1962, 2003.

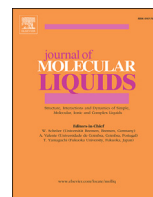
- [126] Liu, Mingzhao and Guyot-Sionnest, Philippe. **Mechanism of silver (i)-assisted growth of gold nanorods and bipyramids.** *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(47):22192–22200, 2005.
- [127] Wang, ZL and Gao, RP and Nikoobakht, B and El-Sayed, MA. **Surface reconstruction of the unstable {110} surface in gold nanorods.** *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(23):5417–5420, 2000.
- [128] Sau, Tapan K and Murphy, Catherine J. **Seeded high yield synthesis of short au nanorods in aqueous solution.** *Langmuir*, 20(15):6414–6420, 2004.
- [129] Pérez-Juste, Jorge and Correa-Duarte, Miguel A and Liz-Marzán, Luis M. **Silica gels with tailored, gold nanorod-driven optical functionalities.** *Applied Surface Science*, 226(1-3):137–143, 2004.
- [130] Nikoobakht, Babak and El-Sayed, Mostafa A. **Evidence for bilayer assembly of cationic surfactants on the surface of gold nanorods.** *Langmuir*, 17(20):6368–6374, 2001.
- [131] Murphy, Catherine J and Thompson, Lucas B and Chernak, Davin J and Yang, Jie An and Sivapalan, Sean T and Boulos, Stefano P and Huang, Jingyu and Alkilany, Alaaldin M and Sisco, Patrick N. **Gold nanorod crystal growth: from seed-mediated synthesis to nanoscale sculpting.** *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16(2):128–134, 2011.
- [132] Cao, Jie and Sun, Tong and Grattan, Kenneth TV. **Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensors: A review.** *Sensors and actuators B: Chemical*, 195:332–351, 2014.
- [133] Jana, Nikhil R and Gearheart, Latha A and Obare, Sherine O and Johnson, Christopher J and Edler, Karen J and Mann, Stephen and Murphy, Catherine J. **Liquid crystalline assemblies of ordered gold nanorods.** *Journal of Materials Chemistry*, 12(10):2909–2912, 2002.

- [134] Wang, ZL and Mohamed, MB and Link, S and El-Sayed, MA. **Crystallographic facets and shapes of gold nanorods of different aspect ratios.** *Surface Science*, 440(1-2):L809–L814, 1999.
- [135] Melo, P.B; Nunes, A.M; Omena, L; Nascimento, S.M.S; Silva, M.G.A; Meneghetti, M.R; Oliveira, I.N *Physical Review E*, 92:42504, 2015.
- [136] dos Santos, R.V and de Melo, P.B and Nunes, A.M and Meneghetti, M.R and Lyra, M.L and de Oliveira, I.N. **Electro-optical switching in twisted nematic samples doped with gold nanorods.** *Journal of Molecular Liquids*, 295 111704 2019.
- [137] Link, S and El-Sayed, M.A. **Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant,** *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 20 10531-10532 2005.
- [138] Yang, KH. **Measurements of empty cell gap for liquid-crystal displays using interferometric methods.** *Journal of applied physics*, 64(9):4780–4781 (1988).
- [139] Swanepoel, R. **Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon.** *Journal of Physics E: Scientific Instruments*. 16(12) 1214 (1983).
- [140] Gorkunov, M. V. and Osipov, M. A. **Mean-field theory of a nematic liquid crystal doped with anisotropic nanoparticles.** *Soft Matter*, 77:4348.
- [141] Denolf, Katleen and Van Roie, Bert and Glorieux, Christ and Thoen, Jan. **Effect of nonmesogenic impurities on the order of the nematic to smectic-a phase transition in liquid crystals.** *Physical review letters*, 97(10):107801, 2006.
- [142] Berreman, Dwight W. **Liquid-crystal twist cell dynamics with backflow.** *J. of Applied Physics*, 46(9):3746–3751, 1975.

- [143] Khoo, I.C.. **Liquid Crystals: Physical Properties and Nonlinear Optical Phenomena** *Wiley Interscience*. 1994.
- [144] Wu, S. T. **Birefringence dispersions of liquid crystals**. *Phys. Rev. A*, 1270(33), 1986.
- [145] Wu, S.T. **A semiempirical model for liquid-crystal refractive index dispersions**. *J. Appl. Phys.*, 69:2080, 1991.
- [146] Lysenko, D. and Ouskova, E. and Ksondzyk, S. and Reshetnyak, V. and Cseh, L. and Mehl, G.H. and Reznikov, Y. **Light-induced changes of the refractive indices in a colloid of gold nanoparticles in a nematic liquid crystal**. *Eur. Phys. J. E*, 35(33), 2012.
- [147] Podoliak, Nina and Bartczak, Dorota and Buchnev, Oleksandr and Kanaras, Antonios G. and Kaczmarek, Malgosia. **High Optical Nonlinearity of Nematic Liquid Crystals Doped with Gold Nanoparticles**. *J. Phys. Chem. C*, 116:12934–12939, 2012.
- [148] Silva, R. S. and de Melo, P. B. and Omena, L. and Nunes, A. M. and da Silva, M. G. A. and Meneghetti, M. R. and de Oliveira, I. N. **Temperature dependence of the nonlinear optical response of smectic liquid crystals containing gold nanorods**. *Phys. Rev. E*, 96:062703, 2017.
- [149] Madhuri, P. L. and Prasad, S. K. and Shinde, P. and Prasad, B. L. V. **Large reduction in the magnitude and thermal variation of Frank elastic constants in a gold nanorod/nematic composite**. *J. Phys. D*, 49:425304, 2016.
- [150] Pandey, Abhay S. and Dhar, R. and Kumar, S. and Dabrowski, R. **Enhancement of the display parameters of 4-pentyl-4-cyanobiphenyl due to the dispersion of functionalised gold nano particles**. *Liq. Cryst.*, 38:115–120, 2011.
- [151] Osipov, M. A. and Terentjev, E. M. **Rotational diffusion and rheological properties of liquid crystals**. *Z. Naturforsch*, 44A:785, 1988.

6

Anexos



Electro-optical switching in twisted nematic samples doped with gold nanorods

R.V. dos Santos^a, P.B. de Melo^a, A.M. Nunes^b, M.R. Meneghetti^b, M.L. Lyra^a,
I.N. de Oliveira^{a,*}

^a Instituto de Física, Universidade Federal de Alagoas, Maceió 57072-970, AL, Brazil

^b Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, 57072-970 Maceió, AL, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 May 2019

Received in revised form

2 September 2019

Accepted 5 September 2019

Available online 6 September 2019

Keywords:

Nematic liquid crystals

Reorientation

Gold nanorods

ABSTRACT

The present study is devoted to the investigation of reorientation properties of 8CB liquid crystal samples doped with gold nanorods with distinct aspect ratios. By using an optical experimental setup to probe the electro-optic response of twist cells under an AC electric field, we measure the characteristic switch times and Freedericksz threshold of doped nematic liquid crystals. The effects associated with the surface plasmon resonance and disorder induced by the metallic guest particles are analyzed. Further, we exploit the Gooch-Tarry conditions and Mauguin minima to account the thermal dependence of nematic birefringence in pristine and doped samples. Our results show that the electro-optical and thermal parameters of twisted nematic cells are strongly affected by the addition of gold nanorods.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Soft materials containing metallic nanoparticles have been extensively investigated over the past decade, due to the possibility of designing a new generation of optical devices based on active materials with tunable electro-optical properties [1-5]. A prominent example is the use of metallic nanoparticles as a feasible alternative to replace dichroic dyes in guest-host liquid-crystalline systems [6], exploiting the optically induced collective oscillations of the electrons in the conduction band [7], denoted as surface plasmon resonance (SPR). In particular, SPR phenomenon leads to the formation of a local electric field which tends to modify the nematic orientational order around the guest particle, resulting in a reduction of the Freedericksz threshold [8], enhancement of the nonlinear optical response [9], and improvement of the diffraction efficiency in nematic samples [10]. Further, it has been verified that the field-induced reorientation of the nematic director can be used as an efficient mechanism to change the orientational and spatial distributions of the anisotropic nanoparticles [6, 11], enabling the adjustment of spectral properties of colloidal liquid crystal systems. This rich phenomenology opens the possibility of development of a new class of optical devices based on plasmonic liquid crystals, such as spatial light modulators [12, 13] and tunable filters [14, 15].

Recently, a lot of attention has been devoted to the study of the electro-optical response of liquid crystal systems doped with nanoparticles [4, 6, 11, 16-21]. In particular, the electrical switching of the nematic director is sensitive to changes in the viscoelastic coefficients and dielectric anisotropy of the samples, being a powerful experimental technique to probe the effects associated with the introduction of dyes and colloidal particles on the orientational order of liquid crystals [22]. In nematic samples doped with multiferroic nanoparticles, it has been verified that the nematic director exhibits a faster relaxation dynamics than in pristine ones, which results from the interplay of modifications in the viscoelastic constants and the restoring force imparted by the local orientational order induced by the guest particles [16]. Changes in the electro-optical response have also been observed in planar nematic samples containing gold nanorods [6, 11, 18, 20]. More specifically, the analysis of the nematic reorientation dynamics has revealed that the introduction of anisotropic guest particles leads to a slight increase in the ratio between rotational viscosity and splay/bend elastic constant in planar cells [6, 11, 18], which is attributed to the enhancement of the rotational viscosity due to large inertial moment of guest particles [6]. Further, measurements of the Freedericksz threshold and the voltage-dependent capacitance have revealed that the addition of gold nanorods leads to a pronounced reduction in the magnitude and thermal variations of splay and bend elastic constants [20]. Similar results have been reported in planar and twisted nematic samples doped with ferroelectric nanoparticles [23].

* Corresponding author.

E-mail address: italo@fis.ufal.br (I.N. Oliveira).

Although metallic guest effects have been widely analyzed, only a few studies report the electro-optical properties of nematic samples doped with gold nanorods under twisted boundary conditions. In fact, the introduction of metallic particles may be a successful strategy to improve the performance of a large amount of optical devices based on twisted nematic samples, such as active polarizers for terahertz waves [24], fast response switchable lens [25], all-optical bistable resonators [26], and holographic storage data media [27]. From a fundamental point of view, the investigation of the director reorientation in twisted nematic cells allows to understand important features involving the guest-host interaction which cannot be captured in the study of planar configuration, such as the effects of disorder induced by non-mesogenic guests on the hydrodynamical properties of nematic samples exhibiting a helical distortion. The present study is devoted to the analysis of the electro-optical properties of twisted nematic cells of 4-octyl-4'-cyanobiphenyl (8CB) samples containing gold nanorods with different aspect ratios. In particular, we measure the switching times during the director reorientation induced by an external AC electric field. In combination with the measurements of Freedericksz threshold and capacitance of twisted cells, we determine the effects of nanoparticles addition on the dielectric anisotropy and the viscoelastic constants of the samples. Further, we exploit the Gooch-Tarry conditions and Mauguin minima to account the thermal dependence of nematic birefringence in pristine and doped samples from their transmission spectra. Our results show that director reorientation times, threshold voltages, and thermal behavior of the nematic birefringence are strongly sensitive to the aspect ratio of anisotropic guest particles. We also analyze the effects associated with the surface plasmon resonance and disorder induced by the metallic guest particles on the director dynamics.

2. Materials and methods

We used the compound 4-octyl-4'-cyanobiphenyl (8CB) as our liquid crystal sample, which was purchased from Sigma-Aldrich. This compound exhibits an isotropic-nematic phase transition at $T_{NI} = 313.5$ K and a nematic-smectic-A transition at $T_{AN} = 306.5$ K. 8CB presents a good chemical stability upon laser exposure, being used without further purification.

Gold nanorods were synthesized using the seed mediated method [28], with the cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as the capping agent [29]. Such a surfactant tends to induce a homeotropic anchoring at the colloid surface, staying stable during the exchange of solvents and subsequent transfer process of the colloids to the liquid crystal host. By varying the concentration of seed solution in the synthesis process, the average aspect ratio \bar{r} of nanorods can be adjusted, with $\bar{r} = L/D$ measuring the anisotropy degree between length L and diameter D of the metallic nanoparticles. Aiming a homogeneous dispersion of guest particles, the studied nanoparticles were dispersed in 8CB at the isotropic phase, where no visible aggregates were observed in the resultant system. The size and shape of the metallic particles were determined using a Tecnai Spirit Biotwin transmission electron microscope (FEI Company), operating at 120 kV. The samples were prepared by casting a thin film of 8CB doped with gold nanorods on a copper grid coated with a porous carbon film. Micrographs from TEM were evaluated using the image processing software ImageJ Version 1.48v, where more than 100 particles were examined to extract the mean size of the gold nanorods. In order to determine the gold concentration in liquid crystal samples, we have analyzed the atomic emission with inductively coupled plasma of the samples using a Spectro-Arcos-ICP-OES optical spectrometer. The samples were digested using the conventional aqua regia digestion in a digester block.

Twisted cells were prepared by coating cleaned indium-tin oxide (ITO) glass surfaces with polyvinyl alcohol (PVA), which were rubbed in orthogonal directions to obtain a twisted orientation inside the cell. Cellulose spacers were used to maintain the cell thickness around $d = 10 \mu\text{m}$. The thickness of each cell was determined using the interferometric method before filling it with the liquid crystal sample. The cells were filled by capillary action in the isotropic phase of 8CB ($T \approx 323$ K), being slowly cooled down to the room temperature. Twisted alignment and transition temperature of liquid crystal samples were verified by polarized light optical microscopy (POM) and transmission spectra using a Ocean Optics USB2000 UV-VIS spectrometer. The transition temperatures of twisted nematic samples are presented in Table 1.

Aiming the study of the electro-optical properties of 8CB samples containing gold nanorods, we used an optical experimental setup to investigate the field-induced nematic reorientation, as shown in Fig. 1. More specifically, we analyze the transient intensity of a linearly polarized He-Ne laser beam (HNL020L, Thorlabs) during the Freedericksz transition in a twisted nematic sample. In order to avoid electrophoresis phenomenon of gold nanoparticles, we used an arbitrary function generator (AFG1022, Tektronix) to produce a square-wave AC electric field at 1.2 kHz. A beam splitter at the Brewster angle was used to split s- and p-polarization components of the transmitted laser beam. The time evolution of naturally on and naturally off states of twisted nematic cells were recorded using a digital oscilloscope (TDS 2012B, Tektronix). In particular, the authors developed a homemade software to send SCPI commands to instruments using TekVISA library in Python language, allowing to control the AC field strength applied to the cells and to record the transient intensities of s- and p-polarization components of the transmitted laser beam. Reorientation measurements were repeated at 15 different sample locations in order to minimize the influence of local effects on macroscopic behavior of the samples. Further, it is important to emphasize that all samples were slowly cooled down in order to obtain a homogeneous twisted alignment, without the observation of domains with opposite handedness. The director reorientation was also accompanied by the voltage-dependence of the liquid crystal cells capacitance. In particular, we measured the cells capacitance using a computer-controlled electric circuit upon a square-wave AC voltage, presenting a frequency of 1.2 kHz and amplitude ranging from 0.5–5.0 V.

3. Results

In Fig. 2 (a), we present the absorption spectra of the synthesized gold nanorods in water, where the typical peaks of transversal and longitudinal surface plasmon resonances can be observed. The spectra were recorded at room temperature, using an unpolarized light source. More specifically, we have performed the synthesis process using two different concentration of the gold seed solution, resulting in two sets of anisotropic nanoparticles with distinct average diameter and average length. Both samples exhibit an absorption band centered at $\lambda_T = 512$ nm, being consistent with the

Table 1
Labeling of 8CB samples based on their composition. Several physical properties of the samples are presented: the nematic-isotropic transition temperature (T_{NI}), smectic-nematic transition temperature (T_{AN}), average length (L) and diameter (D) of nanorods, average aspect ratio (r), transversal plasmon resonance (λ_T), and longitudinal plasmon resonance (λ_L).

Sample	T_{NI} (K)	T_{AN} (K)	L (nm)	D (nm)	\bar{r}	λ_T (nm)	λ_L (nm)
Pristine	313.6	306.6	–	–	–	–	–
8CBNR1	314.2	305.3	42 ± 4	14 ± 1	3.0	512	716
8CBNR2	314.6	304.2	38 ± 3	10 ± 1	3.8	512	753

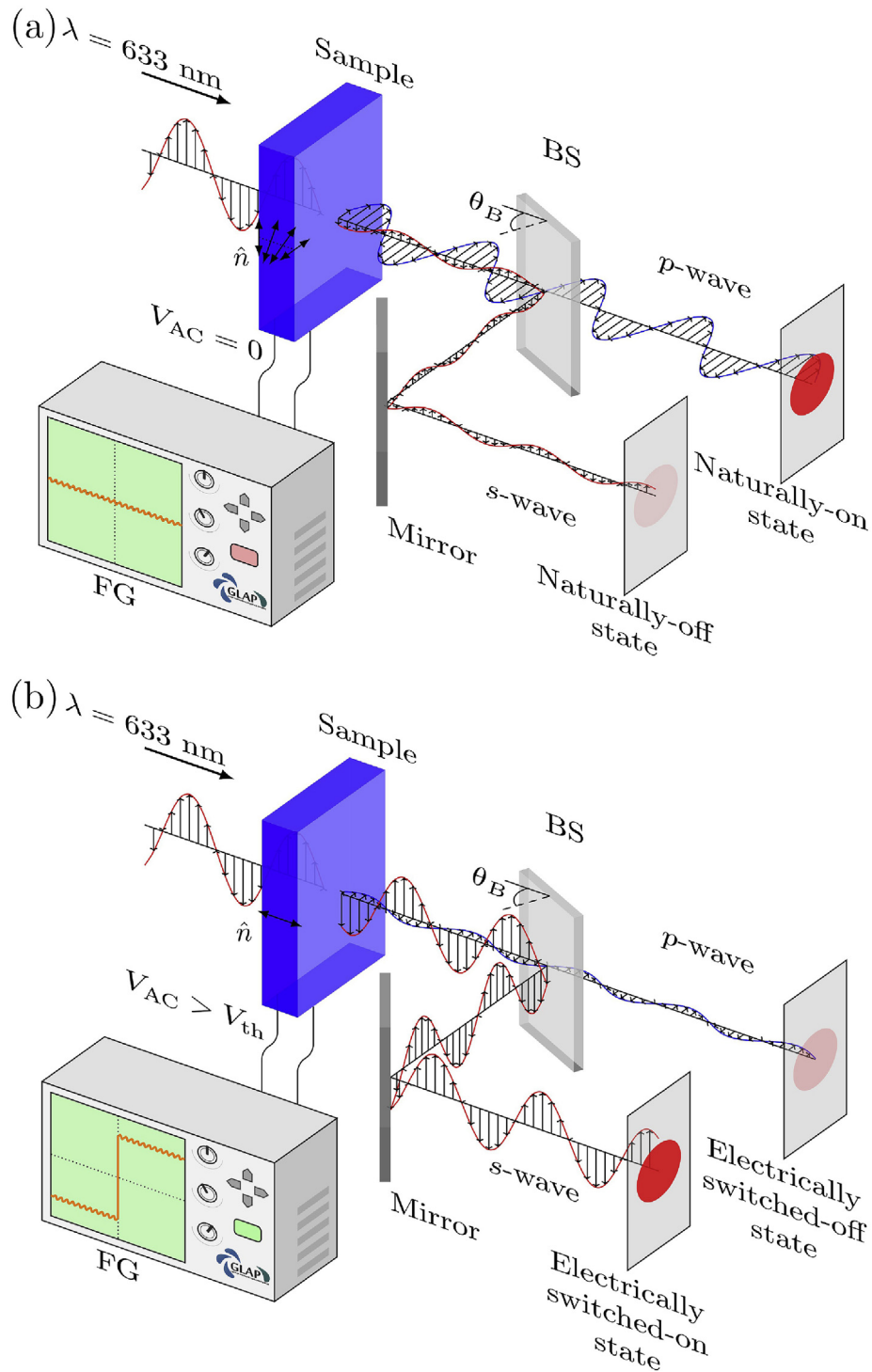


Fig. 1. Schematic representation of the experimental setup used to probe the field-induced reorientation in twisted nematic cells. An arbitrary function generator (FG) was used to produce a square-wave AC electric field, while a beam splitter (BS) at the Brewster angle (θ_B) was used to split s- and p-polarization components of the transmitted laser beam. (a) Below the Freedericksz threshold, the helical configuration of nematic director tends to induce a polarization rotation of a laser beam satisfying the Mauguin limit, with the p-polarized wave corresponding to the naturally on state of the nematic cell. (b) Above the Freedericksz threshold, the polarization rotation of the laser beam is suppressed by the field-induced reorientation of nematic director, with s-polarized wave corresponding to the electrically switched-on state of the nematic cell.

transversal surface plasmon resonance. On the other hand, distinct absorption bands take place at the red region of the visible spectrum, due to the sensitivity of the longitudinal surface plasmon resonance to the aspect ratio of nanoparticles. In order to characterize the colloids morphology, we present the TEM images of 8CB samples containing gold nanorods in Fig. 2 (b) and (c), with guest

particles corresponding to that analyzed in Fig. 2 (a). As the synthesized nanoparticles present distinct average aspect ratios, \bar{r} , we label our doped liquid crystals samples as 8CBNR1 and 8CBNR2. Further, the analysis of the atomic emission with inductively coupled plasma has determined that the gold concentrations in liquid crystal samples are around $c = 0.2$ wt. %. As one can notice in

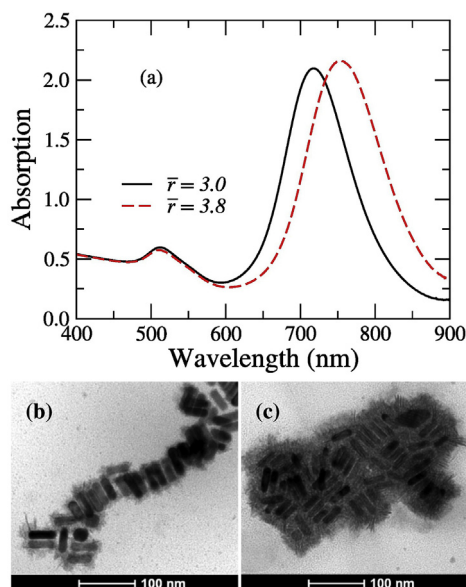


Fig. 2. (a) Absorption spectra of aqueous solution of gold nanorods with different aspect ratios: $\bar{r} = 3.0$ (black solid line) and $\bar{r} = 3.8$ (red dashed line). TEM images of liquid crystal samples containing gold nanorods with (b) $\bar{r} = 3.0$ and (c) $\bar{r} = 3.8$. Notice that gold nanorods are surrounded by an 8CB shell, where a short-range alignment of guest particles is observed.

TEM images, the rod-like nanoparticles dispersed in 8CB present a homogeneous morphology, being characterized by a narrow size distribution, as summarized in Table 1. In addition, we observe that gold nanorods are surrounded by an 8CB shell, where a short-range alignment of guest particles can be noted. By using cross polarized optical microscopy, we have also determined the effects of the gold nanorods in the phase transitions of 8CB. In particular, our results reveal a small increase in the nematic-isotropic transition temperature T_{NI} as the aspect ratio is enhanced, while a significant decrease of the smectic-A-nematic phase transition T_{NA} is observed. All results are summarized in Table 1. The increase of T_{NI} is associated with the dilution effect [30], which is related to the excluded volume by the anisotropic guest particles in the liquid crystalline system. A distinct scenario is observed for T_{NA} , where a reduction takes place due the addition of nonmesogenic materials in smectic samples [31].

Let us now consider the electro-optical properties of twisted 8CB samples doped with gold nanorods presenting distinct aspect ratios. In order to minimize the effects of nanorod addition on the nematic-isotropic transition temperature, all measurements have been performed at the same reduced temperature $t_{red} = |(T/T_{NI}) - 1| \approx 0.01$, where the nematic order is well established ($|T - T_{NI}| = 3$ K). In Fig. 3, we show the steady-state intensity of the Fredericksz transition measurements as a function of the applied square-wave AC voltage in twisted nematic cells of pristine and nanorod doped 8CB samples. In particular, we analyze the voltage dependence of the equilibrium configuration of the nematic director, monitoring the steady-state intensity of s-polarized component of the probe laser beam, as represented in Fig. 1. In the stationary regime, the twisted configuration holds when the applied voltage V is inferior to the Fredericksz threshold, V_{th} , resulting in a voltage-independent intensity for the s-polarized component of the probe beam. For $V > V_{th}$, the external field induces a tilt in the director along the sample, with the twisted alignment being preserved. As a consequence, a phase modulation takes place in the transmitted beam, giving rise to a small change in the intensity of the s-polarized beam. In this case, the Fredericksz

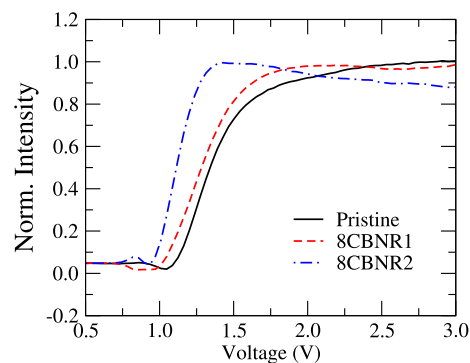


Fig. 3. Steady-state intensity of the s-polarized laser beam as a function of the applied square-wave AC voltage in twisted 8CB samples containing gold nanorods with distinct aspect ratios: Pristine (black solid line), 8CBNR1 (red dashed line) and 8CBNR2 (blue dot-dashed line). The voltage frequency was fixed at 1.2 kHz. All measurements have been performed at the same reduced temperature $t_{red} = |(T/T_{NI}) - 1| \approx 0.01$, where the nematic order is well established ($|T - T_{NI}| = 3$ K). Notice that the addition of gold nanorods reduces the Fredericksz threshold voltage of twisted nematic cells.

threshold corresponds to the point when the steady-state intensity curve starts to change. As one can notice in Fig. 3, the Fredericksz threshold voltage is lower in 8CB samples doped with gold nanorods than in the pristine one, exhibiting a small dependence on the nanorods aspect ratio. The values of the Fredericksz threshold are presented in Table 2. Such a reduction in Fredericksz threshold voltage may be associated with the disorder in the orientational order induced by guest particles or/and the enhancement of the local electric field due to the surface plasmon resonance. More specifically, the nanoparticles tend to distort the nematic alignment around them due to the homeotropic anchoring at the colloid surface, thus leading to the emergence of topological defects and disorder in the orientational order. Concerning an eventual contribution of the surface plasmon resonance, it is important to emphasize that the synthesized nanoparticles present a small absorption at the wavelength of the probe laser beam ($\lambda = 633$ nm), as shown in Fig. 2 (a). As the applied voltage is raised well above the Fredericksz threshold, the nematic director is reoriented along the field direction, with the polarization rotation of the probe laser beam vanishing as the twisted alignment is suppressed.

The voltage dependence of liquid crystal cells capacitance, C , is presented in Fig. 4. In particular, we show the variation of the cells capacitance, $C/C_{\perp} - 1$, where C_{\perp} is the capacitance of a liquid crystal cell exhibiting a nematic director normal to the external electric field. All measurements have been performed at the same reduced temperature $t_{red} = |(T/T_{NI}) - 1| \approx 0.01$, with the voltage frequency being fixed at $f = 1.2$ kHz. For $V < V_{th}$, the liquid crystal cells exhibit a capacitance corresponding to an undistorted twist director profile, which can be used to estimate the perpendicular dielectric constant, ϵ_{\perp} . As the applied voltage is raised above the Fredericksz threshold, the cell capacitance presents a monotonic increase, being associated with the director reorientation along the field direction. As one can note, the asymptotic value of the cells capacitance is slightly lower in doped 8CB samples than in the

Table 2

Electro-optical parameters of twisted nematic samples estimated from the best fits of Figs. 4 and 5(b), according to Eqs. (1) and (2): Threshold voltage, V_{th} ; switch-off characteristic time, τ_{off} ; dielectric anisotropy, ϵ_a ; effective elastic constant, K ; and rotational viscosity, γ .

Sample	V_{th} (V)	τ_{off} (ms)	ϵ_a	K (pN)	γ (mPa·s)
Pristine	0.95	240	6.5	5.3	125.5
8CBNR1	0.75	170	4.9	2.5	41.9
8CBNR2	0.75	130	4.3	2.2	28.2

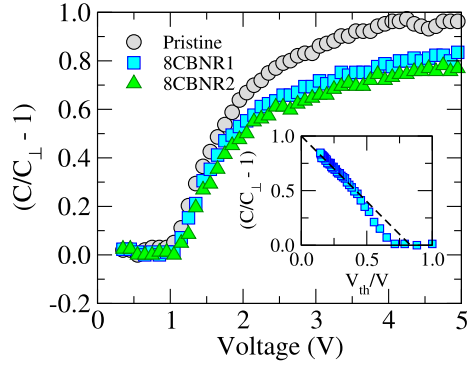


Fig. 4. Voltage dependence of the capacitance, C , of twisted nematic cells filled with 8CB samples: Pristine (gray circles), 8CBNR1 (blue squares) and 8CBNR2 (green triangles). Here, C_{\perp} is the capacitance of the liquid crystal cell exhibiting a nematic director normal to the external electric field: $C_{\perp} = 1.6$ nF (pristine), $C_{\perp} = 1.4$ nF (8CBNR1), and $C_{\perp} = 1.3$ nF (8CBNR2). All measurements have been performed at the same reduced temperature $t_{\text{red}} = |(T/T_{\text{NI}}) - 1| \approx 0.01$, with voltage frequency being fixed at $f = 1.2$ kHz. We observe that the asymptotic value of capacitance is lower in doped 8CB samples than in pristine one. The inset shows $C/C_{\perp} - 1$ as a function of V_{th}/V for the 8CBNR1 sample. The black dashed line corresponds to the intersection of $C/C_{\perp} - 1$ at $V_{\text{th}}/V = 0$, which leads to the determination of the dielectric anisotropy of 8CB samples, as defined by Eq. (1).

pristine one. For $V \gg V_{\text{th}}$, the change in the cell capacitance is inversely proportional to the applied voltage, being given by [22, 32]

$$\frac{C}{C_{\perp}} - 1 = \left(\frac{\epsilon_a}{\epsilon_{\perp}} \right) - \left[\left(1 + \frac{\epsilon_a}{\epsilon_{\perp}} \right)^{3/2} - \left(1 + \frac{\epsilon_a}{\epsilon_{\perp}} \right) \right] \left(\frac{V_{\text{th}}}{V} \right) \quad (1)$$

In this case, the value of dielectric anisotropy can be estimated from the intersection of $C/C_{\perp} - 1$ at $V_{\text{th}}/V = 0$ (see the inset of Fig. 4). The values of the dielectric anisotropy of pristine and doped 8CB samples are summarized in Table 2. We observe that the addition of gold nanorods leads to a substantial decrease of the dielectric anisotropy of the 8CB, indicating a reduction in the orientational ordering in the twisted 8CB samples. In fact, the dielectric anisotropy is highly sensitive to changes in the nematic order parameter, s , with $\epsilon_a \propto s^2$. More specifically, the presence of gold nanorods gives rise to an additional entropic contribution in twisted nematic samples, due to the formation of topological defects and the disruption of nematic ordering. As a consequence, 8CB samples containing gold nanorods tend to present a smaller order parameter than a pristine sample at the same reduced temperature.

In Fig. 5 we analyze the electrically-induced reorientation dynamics in twisted nematic cells of pure and doped 8CB samples. All measurements have been performed at the same reduced temperature $t_{\text{red}} = |(T/T_{\text{NI}}) - 1| \approx 0.01$. In Fig. 5 (a), we present the transient transmittance of s-polarized component of the probe beam in pristine and doped twisted nematic samples when an AC external voltage is turned on, with $V = 4$ V. Here, we can notice a monotonic director reorientation, without an evidence of the backflow phenomenon. More specifically, we have verified that the backflow phenomenon only takes place in the pristine sample, when the AC external voltage is slightly greater than the Freedericksz voltage threshold, with $V_{\text{th}} \leq V \leq 1.5V_{\text{th}}$. Further, we observe that the introduction of gold nanorods seems to reduce the characteristic switch-on time, τ_{on} , of the director reorientation, exhibiting a slight dependence on the aspect ratio of guest particles. In particular, τ_{on} is defined as the time required to the transient transmittance to change from 10% to 90%. In Fig. 5 (b), we show the characteristic switch-on time of twisted nematic samples as a

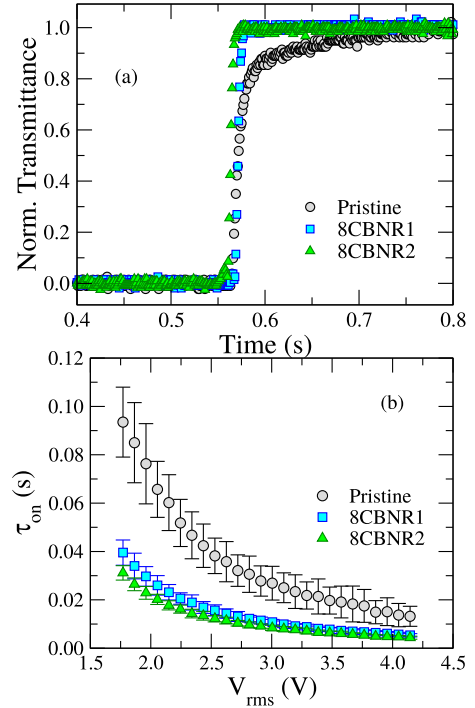


Fig. 5. (a) Transient transmittance of the s-polarized laser beam in twisted 8CB samples containing gold nanorods with distinct aspect ratios: Pristine (gray circles), 8CBNR1 (blue squares) and 8CBNR2 (green triangles). Here, the bias voltage was fixed at $V = 4$ V, with $f = 1.2$ kHz. All measurements have been performed at the same reduced temperature $t_{\text{red}} = |(T/T_{\text{NI}}) - 1| \approx 0.01$. Notice that doped samples seem to present a faster reorientation dynamics than the pristine one. (b) Characteristic switch time, τ_{on} , as a function of the applied voltage. We observe that the addition of gold nanorods leads to a huge reduction on the electrically-induced switch time of twisted nematic cells.

function of the AC external voltage. In order to avoid the effects of local artifacts in individual results, we have taken the average of 15 measurements for each sample. As one can note, the addition of gold nanorods leads to a pronounced reduction of τ_{on} , specially in the regime where the AC external voltage is slightly greater than the Freedericksz threshold. As it is well known, τ_{on} depends on the bias voltage as follows:

$$\tau_{\text{on}} = \frac{\tau_{\text{off}}}{(V/V_{\text{th}})^2 - 1} \quad (2)$$

where τ_{off} is the characteristic switch-off time of twisted nematic cell, defined as $\tau_{\text{off}} = \gamma d^2 / \pi^2 K$. γ is the rotational viscosity and K represents an effective elastic constant, being defined as $K = K_1 - (2K_2 - K_3)/4$. Here, K_1 , K_2 , and K_3 being respectively the splay, twist, and bend elastic constants. Further, we use the definition of Freedericksz threshold, $V_{\text{th}} = \pi \sqrt{K/\epsilon_0 \epsilon_a}$, where ϵ_0 is the vacuum permittivity. One can use Eq. (2) to determine the values of τ_{off} from the fitting of τ_{on} curves in Fig. 5 (b). Table 2 summarizes the electro-optical parameters of pristine and doped twisted nematic samples. From the best fits, we have verified that the addition of nanorods also reduces the values of the characteristic switch-off time, with τ_{off} decreasing as the aspect ratio of guest particles increases. Such a result shows that the introduction of rod-like colloids lessens the viscoelastic coefficient γ/K of the twisted 8CB samples. Combining the results for τ_{off} , V_{th} , and ϵ_a , we can determine the effective elastic constant K and rotational viscosity γ of pristine and doped 8CB samples, as summarized in Table 2. It is observed that the addition of guest nanoparticles diminishes the values of K and γ , with the reduction becoming more

pronounced as the aspect ratio of nanorods is increased.

3.1. Mauguin minima and Gooch-Tarry conditions

As we have discussed earlier, the introduction of gold nanorods in nematic samples leads to the emergence of disorder in the orientational order, which may affect the reorientation dynamics of the nematic director. The disorder effects on the electro-optical properties of twisted nematic samples can be estimated from the thermal behavior of the birefringence, considering the Mauguin minima and Gooch-Tarry conditions for a twisted nematic cell [33]. Assuming a $\pi/2$ rotation of the optical axis imposed by the boundary conditions, the helical configuration of the nematic director induces a rotation in the polarization plane of a light beam propagating through the sample, when the Mauguin condition is satisfied:

$$\Delta n d / \lambda \gg 1 \quad (3)$$

Here, Δn is the sample birefringence, d is the sample thickness, and λ is the light wavelength. In the Mauguin regime, the light transmission of a twisted nematic cell can be written as [33]

$$T(u) = \frac{\sin^2(\varphi_0 \sqrt{1+u^2})}{1+u^2}, \quad (4)$$

where $u = \pi d \Delta n / \varphi_0 \lambda$ and φ_0 is the twist angle between rubbing directions of the twisted cell. The minima of $T(u)$ are the minima of $\sin x$, which are exactly $\varphi_0 \sqrt{1+u^2} = m\pi$, with m being an integer number. For a nematic cell presenting a $\pi/2$ twist angle, it is straightforward to show that a transmission minimum takes place at a wavelength λ_M for [33]

$$\Delta n = \frac{\lambda_M}{d} \frac{\sqrt{4m^2 - 1}}{2}, \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (5)$$

Such above relations are denoted as the Gooch-Tarry conditions, while λ_M is defined as a Mauguin minimum. The Gooch-Tarry conditions can be used to obtain the birefringence of a nematic sample from its transmission spectrum, at a specific wavelength and temperature. More specifically, one can estimate Δn for a wavelength near the measured Mauguin minimum λ_M . Considering the single-band model [22, 34], the liquid crystal birefringence can be written as

$$\Delta n = G(T) \frac{\lambda^2 \bar{\lambda}^2}{\lambda^2 - \bar{\lambda}^2}, \quad (6)$$

where $\bar{\lambda}^2 = (\lambda_0^2 + \lambda_1^2 + \lambda_2^2)/3$, with λ_0 , λ_1 , and λ_2 being the band peaks of the cyanobiphenyl absorption. The parameter $G(T)$ is a function of the sample temperature, being defined as $G(T) = NZS(\bar{f}_{\parallel} - \bar{f}_{\perp})$. Here, N is the number of molecules per unity of volume, Z is the effective number of electrons involved in the molecular orbital excitations, while \bar{f}_{\parallel} and \bar{f}_{\perp} are the parallel and perpendicular average oscillator strengths at the average resonance wavelength $\bar{\lambda}$. Such approximation provides a direct relation between the birefringence at the Mauguin minima and another wavelength near λ_M at a fixed temperature.

In Fig. 6 (a), we present the transmittance spectra as a function of d/λ for a twisted nematic cell of the 8CBNR1 sample between parallel polarizers. The transmittance spectra were recorded at different temperatures. For $T = 307$ K, we notice that a null transmittance takes place at $d/\lambda \approx 13.5$, corresponding to the second Mauguin minimum ($m = 2$) with $\lambda_M = 735$ nm (see inset). In fact,

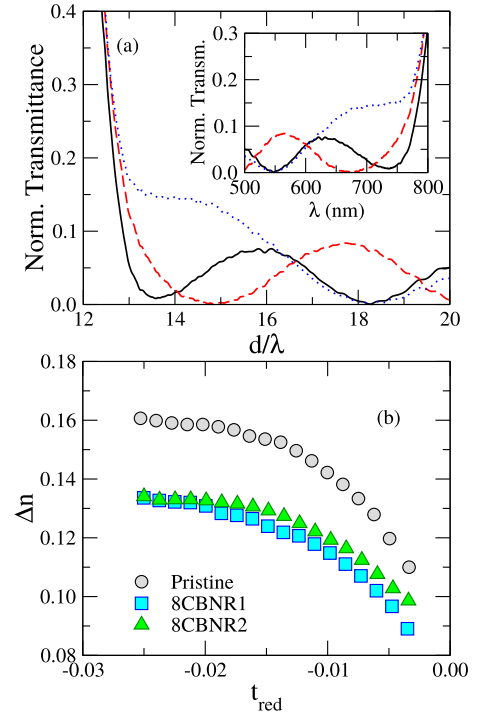


Fig. 6. (a) Normalized transmittance as a function of d/λ for a twisted nematic cell of 8CBNR1 sample between parallel polarizers. Here, d is the sample thickness and λ is the light wavelength. The transmittance spectra were recorded at distinct temperatures: $T = 307$ K (black solid line), $T = 311$ K (red dashed line), and $T = 313$ K (blue dotted line). Notice that the transmittance minimum is shifted as the sample temperature is raised. The inset shows the normalized transmittance spectra, with the second Mauguin minimum occurring in the visible region. (b) Thermal behavior of the nematic birefringence for pristine and nanorod doped samples. One can note that the addition of gold nanorods reduces the birefringence discontinuity at the vicinity of nematic-isotropic phase transition.

the first Mauguin minimum is expected to occur at $\lambda \approx 1.6 \mu\text{m}$, for a 8CB sample with $d = 10 \mu\text{m}$. As the sample temperature is raised, one can notice that the transmittance minimum is displaced to larger values of d/λ , indicating a blue shift of the Mauguin minimum. A similar behavior has been observed for pristine and 8CBNR2 samples (not shown). Combining Eqs. (5) and (6), such a result can be properly used to compute the thermal behavior of the birefringence of pure and doped samples at $\lambda = 633$ nm. In particular, we have used the typical absorption wavelength of 8CB liquid crystals [35], with $\lambda_0 = 200$ nm, $\lambda_1 = 220$ nm, and $\lambda_2 = 282$ nm, resulting in $\bar{\lambda} = 237$ nm. In Fig. 6 (b), we show the temperature dependence of Δn for pristine and doped samples. Here, t_{red} is the reduced temperature, defined as $t_{\text{red}} = (T - T_{\text{NI}})/T_{\text{NI}}$. As one can note, the introduction of gold nanorods diminishes the value of Δn at temperatures where the nematic ordering is well established. Further, a reduction in the birefringence discontinuity at the vicinity of the nematic-isotropic phase transition is observed, indicating that the addition of gold nanorods leads to the emergence of disorder in the orientational order of the molecules. Such results are in agreement with previous theoretical predictions using Mean Field Theory [30] and Monte Carlo Simulations [36]. In particular, it has been predicted that the addition of anisotropic particles leads to a reduction of nematic order parameter [30], with the orientational correlations exhibiting a short-ranged nature at finite disorder concentrations [36]. As a consequence, a decrease in the dielectric anisotropy and elastic constants occurs in nematic samples doped with gold nanorods, due to the functional dependence of these parameters on the orientational order parameter.

In order to determine the relevance of the surface plasmon

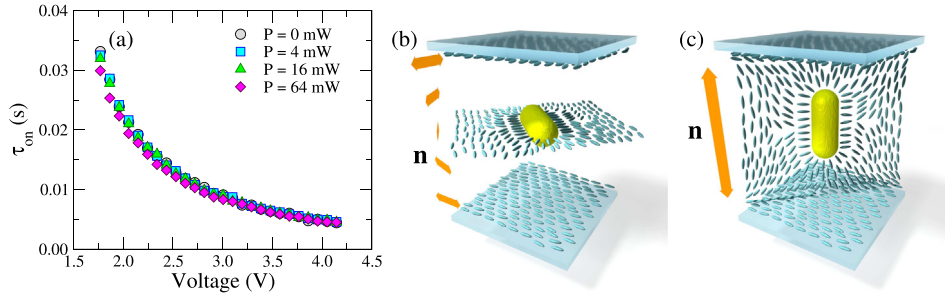


Fig. 7. (a) Characteristic switch-on time, τ_{on} , as function of the applied voltage for the twisted 8CBNR2 sample. The liquid-crystalline sample was exposed to a pump laser beam at $\lambda = 785$ nm, which is close to the band center of the longitudinal plasmon resonance of gold nanorods with $\bar{r} = 3.8$. The external AC voltage and sample temperature are the same of Fig. 3. Note that τ_{on} is almost independent of the excitation power P , indicating that the disorder induced by the guest particles is the major contribution to the reduction of characteristic switch-on times in twisted nematic samples containing gold nanorods. (b) Schematic representation of gold nanorods in a twisted nematic cell at the naturally-on state. The presence of guest particles modifies the orientational order around them due to the normal anchoring at colloid surface, thus leading to a reduction of the characteristic switch times and Fredericksz threshold. (c) Schematic representation of gold nanorods in a twisted nematic cell at the electrically-on state.

resonance to the reorientation dynamics of twisted nematic samples containing gold nanorods, we have performed the optical measurements of the Fredericksz transition in 8CB samples exposed to a pump laser beam at 785 nm (Obis Coherent). In Fig. 7 (a), we show the characteristic switch-on time as a function of the AC applied voltage in the twisted nematic cell of 8CBNR2, considering different powers of the pump laser. Again, Fredericksz transition measurements have been performed at the reduced temperature $t_{red} = |(T/T_{NI}) - 1| \approx 0.01$, with voltage frequency fixed at 1.2 kHz. Although 8CBNR2 presents an absorption band centered at $\lambda_L = 753$ nm, we observe that τ_{on} is almost independent of the laser power. Such result indicates that the director dynamics is not affected by the enhancement of the local electric field, with the excitation of surface plasmon resonances being significant only to thermo-optical and nonlinear optical phenomena [9, 37–39]. In this case, the reduction of the characteristic switch times in doped 8CB samples is mainly associated with the disorder induced by the guest particles. More specifically, the normal anchoring at the colloid surface tends to modify the average molecular alignment around the particles, as represented in Fig. 7 (b) and (c). In the naturally-on state, the guest nanoparticles disrupt the twist alignment imposed by the boundary conditions, as represented in Fig. 7 (b). The presence of metallic nanoparticles also disturbs the homeotropic orientation induced by the electric field, as depicted in Fig. 7 (c). In particular, the disorder induced by the addition of gold nanorods diminishes the elastic constants and dielectric anisotropy of nematic samples due to the reduction of the orientational order parameter, resulting in a decrease of the Fredericksz threshold. Similar results have been reported in planar nematic cells doped with gold nanorods and nanospheres [8, 20]. Concerning the reduction in the characteristic switch times, it can be associated with a decrease in the rotational viscosity of nematic samples. According to the Osipov-Terentjev framework, the rotational viscosity can be written as [40]

$$\gamma = \frac{\rho \xi}{6\nu_m} \left(\frac{\bar{J}_0 s}{k_B T} \right)^{1/2} \exp \left\{ \frac{\bar{J}_0 s}{k_B T} \right\} \quad (7)$$

where ρ , ξ , and ν_m are respectively the mass density, the molecular frictional coefficient, and the molecular volume of the sample. \bar{J}_0 is the mean field coupling constant, while s is the nematic order parameter. Due to the low concentration of gold nanorods, the volume fraction of molecules, ϕ , in the liquid crystalline sample is only slightly modified by the colloid presence, with the effects related to changes in the frictional coefficient being negligible. On the other hand, Eq. (7) reveals that the rotational viscosity is strongly sensitive to changes in the nematic order parameter. As we

have observed in Fig. 6 (b), a decrease in the nematic order parameter takes place due to the addition of gold nanorods once $\Delta n \propto s$, thus leading to a reduction of the rotational viscosity in doped samples.

4. Summary and conclusion

In summary, we have studied the effects of gold nanorod addition on the reorientation dynamics of twisted nematic cells. By using an optical experimental setup to investigate the field-induced nematic reorientation, we have computed the Fredericksz threshold, characteristic switch times, and the birefringence of 8CB samples containing rod-like nanoparticles with different aspect ratios. Our results revealed a pronounced reduction in the characteristic switch times in doped samples, indicating that the surface plasmon resonance and the disorder induced by nonmesogenic guest particles may play an important role to the reorientation dynamics in twisted cells. However, the analysis of Fredericksz transition showed that the characteristic switch times are not affected by the laser exposure of doped 8CB samples at a wavelength corresponding to the longitudinal plasmon band. On the other hand, it was observed that the introduction of gold nanorods leads to an increase of the nematic-isotropic transition temperature, which is accomplished by a decrease of the birefringence discontinuity at the phase transition. Although these results seem contradictory at first sight, they rely in different phenomena. More specifically, a reduction of the nematic birefringence is associated with the disruption in the orientational ordering around the anisotropic nanoparticles, while the enhancement of the nematic-isotropic transition temperature results from the dilution effect related to the excluded volume contribution [30]. Due to the disorder induced by the guest particles, we have observed that doped 8CB samples exhibit a lower smectic-nematic transition temperature than the pristine one, depending on the aspect ratio of the nanorods. At temperatures where the nematic phase is well established, we have also verified that the nanorod addition modifies the electro-optical and viscoelastic parameters of twisted 8CB samples, being characterized by a decrease of the dielectric anisotropy, rotational viscosity, and effective elastic constants. The reduction of the dielectric anisotropy and the effective elastic constant is in agreement with previous reports for planar 8CB samples doped with gold nanorods [20, 41]. However, it is important to emphasize that the Fredericksz transition in planar cells is governed by the splay deformation of the nematic director, while the field-induced reorientation phenomenon in twisted cells exhibits a more complex scenario, being determined by the interplay of splay, bend and twist deformations of the director. The present

findings reveal that the reorientation dynamics in twisted nematic cell is highly sensitive to the disorder induced by metallic nanoparticles, which overcomes the effects associated with the surface plasmon resonance. In particular, the contribution of the surface plasmon resonance seems to be relevant to nonlinear optical phenomenon in liquid crystalline samples, such as the self-induced phase modulation [38, 39] and the formation of dynamic optical gratings [9, 37]. The present results show that the introduction of gold nanorods in twisted nematic samples may be a feasible procedure to modify the electro-optical response of these systems, which can be exploited to the development optical devices with a faster response.

Acknowledgments

This work was partially supported by Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Fluidos Complexos (INCT-FCx), CAPES, CNPq/MCT, FAPEAL and FINEP (Brazilian Research Agencies).

References

- [1] J. Li, S. Liu, Y. Liu, F. Zhou, Z.-Y. Li, Anisotropic and enhanced absorptive nonlinearities in a macroscopic film induced by aligned gold nanorods, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 263103.
- [2] J.S. Pendery, O. Merchiers, D. Coursault, J. Grand, H. Ayeb, R. Greget, B. Donnio, J.-L. Gallani, C. Rosenblatt, N. Félidj, Y. Borensztein, E. Lacaze, Gold nanoparticle self-assembly moderated by a cholesteric liquid crystal, *Soft Matter* 9 (2013) 9366.
- [3] S. Zhang, R. Xiong, M.A. Mahmoud, E.N. Quigley, H. Chang, M. El-Sayed, V.V. Tsukruk, Dual-excitation nanocellulose plasmonic membranes for molecular and cellular SERS detection, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 18380.
- [4] B. Rozić, J. Fresnais, C. Molinaro, J. Calixte, S. Umadevi, S. Lau-Truong, N. Felidj, T. Kraus, F. Charra, V. Dupuis, T. Hegmann, C. Fiorini-Debuisschert, B. Gallas, E. Lacaze, Oriented gold nanorods and gold nanorod chains within smectic liquid crystal topological defects, *ACS Nano* 11 (2017) 6728.
- [5] P. Tripathi, M. Mishra, S. Kumar, R. Dabrowski, R. Dhar, Dependence of physical parameters on the size of silver nano particles forming composites with a nematic liquid crystalline material, *J. Mol. Liq.* 268 (2018) 403.
- [6] Q. Liu, Y. Yuan, I.I. Smalyukh, Electrically and optically tunable plasmonic guest-host liquid crystals with long-range ordered nanoparticles, *Nano Lett.* 14 (2014) 4071.
- [7] S. Link, M.B. Mohamed, M.A. El-Sayed, Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 3073.
- [8] A.S. Pandey, R. Dhar, S. Kumar, R. Dabrowski, Enhancement of the display parameters of 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl due to the dispersion of functionalised gold nano particles, *Liq. Cryst.* 38 (2011) 115.
- [9] N. Podoliak, D. Bartczak, O. Buchnev, A.G. Kanaras, M. Kaczmarek, High optical nonlinearity of nematic liquid crystals doped with gold nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 12934.
- [10] A. Anczykowska, S. Bartkiewicz, M. Nyk, J. Myśliwiec, Enhanced photorefractive effect in liquid crystal structures co-doped with semiconductor quantum dots and metallic nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 191109.
- [11] G.H. Sheetah, Q. Liu, B. Senyuk, B. Fleury, I.I. Smalyukh, Electric switching of visible and infrared transmission using liquid crystals co-doped with plasmonic gold nanorods and dichroic dyes, *Opt. Express* 26 (2018) 22264.
- [12] A. Heber, M. Selmke, F. Cichos, Metal nanoparticle based all-optical photo-thermal light modulator, *ACS Nano* 8 (2014) 1893.
- [13] S. Khatua, W.-S. Chang, P. Swanglap, J. Olson, S. Link, Active modulation of nanorod plasmons, *Nano Lett.* 11 (2011) 3797.
- [14] Y. Zhang, Q. Liu, H. Mundoor, Y. Yuan, I.I. Smalyukh, Metal nanoparticle dispersion, alignment, and assembly in nematic liquid crystals for applications in switchable plasmonic color filters and e-polarizers, *ACS Nano* 9 (2015) 3097.
- [15] Y.J. Liu, G.Y. Si, E.S.P. Leong, B. Wang, A.J. Danner, X.C. Yuan, J.H. Teng, Optically tunable plasmonic color filters, *Appl. Phys. A* 107 (2012) 49.
- [16] P. Nayek, G. Li, Superior electro-optic response in multiferroic bismuth ferrite nanoparticle doped nematic liquid crystal device, *Sci. Rep.* 5 (2015) 10845.
- [17] A. Rastogi, G. Pathak, A. Srivastava, J. Herman, R. Manohar, Cd1-XZnXS/ZnS core/shell quantum dots in nematic liquid crystals to improve material parameter for better performance of liquid crystal based devices, *J. Mol. Liq.* 255 (2018) 93.
- [18] G.H. Sheetah, Q. Liu, I.I. Smalyukh, Self-assembly of pre-designed optical materials in nematic codispersions of plasmonic nanorods, *Opt. Lett.* 41 (2016) 4899.
- [19] P. Nayek, S. Ghosh, S. Karan, T.P. Majumder, S.K. Roy, Bias dependent dielectric relaxation dynamics of electrically tuned large-scale aligned zinc oxide nanorods in nematic liquid crystal host, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 112905.
- [20] P.L. Madhuri, S.K. Prasad, P. Shinde, B.L.V. Prasad, Large reduction in the magnitude and thermal variation of Frank elastic constants in a gold nanorod/nematic composite, *J. Phys. D* 49 (2016) 425304.
- [21] M.M. Mishra, R.S. Dabrowski, R. Dhar, Thermodynamical, optical, electrical and electro-optical studies of a room temperature nematic liquid crystal 4-pentyl-4'-(*)-cyanobiphenyl dispersed with barium titanate nanoparticles, *J. Mol. Liq.* 213 (2016) 247.
- [22] I.C. Khoo, *Liquid Crystals: Physical Properties and Nonlinear Optical Phenomena*, Wiley- Interscience, 1994.
- [23] N. Podoliak, O. Buchnev, M. Herrington, E. Mavrona, M. Kaczmarek, A.G. Kanaras, E. Stratakis, J.-F. Blach, J.-F. Henninot, M. Warengem, Elastic constants, viscosity and response time in nematic liquid crystals doped with ferroelectric nanoparticles, *RSC Adv.* 4 (2014) 46068.
- [24] T. Sasaki, H. Okuyama, M. Sakamoto, K. Noda, H. Okamoto, N. Kawatsuki, H. Ono, Twisted nematic liquid crystal cells with rubbed poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) films for active polarization control of terahertz waves, *J. Appl. Phys.* 121 (2017) 143106.
- [25] Y.-H. Lee, F. Peng, S.-T. Wu, Fast-response switchable lens for 3D and wearable displays, *Opt. Express* 24 (2016) 1668.
- [26] P.T. Thanh, D. Tanaka, R. Fujimura, Y. Takanishi, K. Kajikawa, Low-power all-optical bistable device of twisted-nematic liquid crystal based on surface plasmons in a metal-insulator-metal structure, *Appl. Phys. Express* 63 (2013) 011701.
- [27] J.S. Jang, D.H. Shin, Optical representation of binary data based on both intensity and phase modulation with a twisted-nematic liquid-crystal display for holographic digital data storage, *Opt. Lett.* 26 (2001) 1797.
- [28] M.G.A. da Silva, A.M. Nunes, S.M.P. Meneghetti, M.R. Meneghetti, New aspects of gold nanorod formation via seed-mediated method, *C. R. Chimie* 16 (2013) 640.
- [29] B. Nikoobakht, M.A. El-Sayed, Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method, *Chem. Mater.* 15 (2003) 1957.
- [30] M.V. Gorkunov, M.A. Osipov, Mean-field theory of a nematic liquid crystal doped with anisotropic nanoparticles, *Soft Matter* 77 (2011) 4348.
- [31] K. Denolf, B.V. Roie, C. Glorieux, J. Thoen, Effect of nonmesogenic impurities on the order of the nematic to smectic- A phase transition in liquid crystals, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 107801.
- [32] H.J. Deuling, *Elasticity of Nematic Liquid Crystals*, Solid State Phys. Suppl. 14, Academic Press, 1978.
- [33] C.H. Gooch, H.A. Tarry, The optical properties of twisted nematic liquid crystal structures with twist angle $\leq 90^\circ$, *J. Phys. D* 8 (1975) 1575.
- [34] S.T. Wu, Birefringence dispersions of liquid crystals, *Phys. Rev. A* 33 (1986) 1270.
- [35] S.-T. Wu, A semiempirical model for liquid-crystal refractive index dispersions, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 2080.
- [36] T. Bellini, M. Buscaglia, C. Chiccoli, F. Mantegazza, P. Pasini, C. Zannoni, Nematics with quenched disorder: what is left when long range order is disrupted? *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 1008.
- [37] D. Lysenko, E. Ouskova, S. Ksondzyk, V. Reshetnyak, L. Cseh, G. Mehl, Y. Reznikov, Light-induced changes of the refractive indices in a colloid of gold nanoparticles in a nematic liquid crystal, *Eur. Phys. J. E* 35 (2012) 33.
- [38] P.B. de Melo, A.M. Nunes, L. Omena, S.M.S. do Nascimento, M.G.A. da Silva, M.R. Meneghetti, I.N. de Oliveira, Thermo-optical properties and nonlinear optical response of smectic liquid crystals containing gold nanoparticles, *Phys. Rev. E* 92 (2015) 042504.
- [39] R.S. Silva, P.B. de Melo, L. Omena, A.M. Nunes, M.G.A. da Silva, M.R. Meneghetti, I.N. de Oliveira, Temperature dependence of the nonlinear optical response of smectic liquid crystals containing gold nanorods, *Phys. Rev. E* 96 (2017) 062703.
- [40] M.A. Osipov, E.M. Terentjev, Rotational diffusion and rheological properties of liquid crystals, *Z. Naturforsch* 44A (1988) 785.
- [41] M. Mishra, R.S. Dabrowski, J.K. Vij, A. Mishra, R. Dhar, Electrical and electro-optical parameters of 4-octyl-4'-cyanobiphenyl nematic liquid crystal dispersed with gold and silver nanoparticles, *Liq. Cryst.* 42 (2015) 1580.