

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE FÍSICA

RAFAEL VIEIRA DOS SANTOS

**Dinâmica de reorientação em cristais  
líquido nemáticos dopados com  
nanopartículas de ouro**

Maceió - Brasil  
Março - 2016

RAFAEL VIEIRA DOS SANTOS

# Dinâmica de reorientação em cristais líquido nemáticos dopados com nanopartículas de ouro

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Matéria Condensada do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física

Orientador: Prof. Dr. Italo M. Nunes de Oliveira  
Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lidiane M. Omena da Silva

Maceió - Brasil  
Março - 2016

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

Bibliotecário Responsável: Valter dos Santos Andrade

S237d Santos, Rafael Vieira dos.  
Dinâmica de reorientação de cristais líquidos nemáticos dopados com nanopartículas de ouro / Rafael Vieira dos Santos. – 2016.  
68 f. : il.

Orientador: Ítalo Marcos Nunes de Oliveira.  
Coorientadora: Lidiane Maria Omena da Silva.

Dissertação (mestrado em Física da Matéria Condensada) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2016.

Bibliografia: f. 65-68.

1. Física. 2. Cristais líquidos. 3. Nanopartículas de ouro. 3. Propriedades eletro-ópticas. I. Título.

CDU: 538.9:531.746.64



**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**  
**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**“Dinâmica de reorientação de cristais líquidos nemáticos dopados  
com nanopartículas de ouro”**

por

Rafael Vieira dos Santos

A Banca Examinadora composta pelos professores Italo Marcos Nunes de Oliveira (Orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Lidiane Maria Omena da Silva (co-orientadora), do Departamento de Física da Universidade Federal de Alagoas (Campus Arapiraca), Marcos Vinícius Dias Vermelho, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, e Mário Roberto Meneghetti, do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, consideram o candidato **aprovado com grau “A”**.

Maceió, 08 de março de 2016

  
Prof. Dr. Italo Marcos Nunes de Oliveira

  
Profª. Drª. Lidiane Maria Omena da Silva

  
Prof. Dr. Marcos Vinícius Dias Vermelho

  
Prof. Dr. Mário Roberto Meneghetti

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.

E a coorientadora Lidiane Omena, pelo acompanhamento e sugestões durante os experimentos.

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

Nos últimos anos, tem crescido o interesse no melhoramento das propriedades de sistemas líquido-cristalinos usando nanopartículas metálicas. Isso porque esses materiais apresentam propriedades ópticas e elétricas particulares, associadas ao fenômeno de ressonância de plásmon. Recentemente, vários trabalhos têm demonstrado que a adição de nanopartículas de ouro afetam a resposta elétrica de cristais líquidos dependendo da geometria das nanopartículas utilizadas e do alinhamento líquido-cristalino. Neste trabalho, nós investigamos os efeitos da adição de nanopartículas de ouro com diferentes geometrias sobre o tempo de relaxação de amostras do cristal líquido 4-octil-4-cianobifenil (8CB) nas condições de confinamento helicoidal. Nós usamos um aparato experimental que explora o ângulo de Brewster para investigar como a aplicação de um campo elétrico externo e a temperatura do sistema afetam a dinâmica de reorientação do vetor diretor nas proximidades da transição de fase nemática-esméctica-A. Os resultados obtidos foram analisados dentro da teoria elástica de Franck-Oseen e permitiu-nos avaliar os efeitos das nanopartículas sobre os parâmetros viscoelásticos do sistema. Nossos resultados mostram que a adição de nanopartículas afeta significativamente a resposta eletro-óptica dos cristais líquidos investigados, especialmente nas condições de alta temperatura e baixa amplitude do campo elétrico aplicado. Além disso, nós observamos que a geometria das nanopartículas desempenha um papel fundamental na modificação das propriedades eletro-ópticas do sistema.

**Palavras-chave:** 1. Cristais líquidos. 2. Nanopartículas de ouro. 3. Transição de Fréedericksz 4. Tempo de reorientação 5. Propriedades eletro-ópticas

## ABSTRACT

In recent years, the interest in improving the properties of liquid-crystalline systems by using metallic nanoparticles has grown. This is because these materials have particular optical and electrical characteristics, associated with the plasmon resonance phenomenon. Recently, several studies have shown that the addition of gold nanoparticles affects the electrical response of liquid crystals depending on the nanoparticles geometry and the liquid-crystalline alignment. In this study, we investigated the effects of the addition of gold nanoparticles with different geometries on the relaxation time of the 4-octyl-4-cyanobiphenyl (8CB) liquid crystal, under the helical confinement conditions. We used an experimental setup that explores the Brewster angle to investigate how the application of an external electrical field and temperature of the system affect the reorientation dynamics of the director vector nearby the transition of nematic-smectic-A phase. The results obtained were analyzed within the elastic theory of Franck-Oseen e allowed us to evaluate the effects of nanoparticles on the viscoelastic parameters of the system. Our results show that the addition of nanoparticles significantly affects the electro-optical response of the investigated liquid crystals, especially in conditions of high temperature and low amplitude of the applied electrical field. In addition, we have observed that the geometry of the nanoparticles plays a key role in the modification of the electro-optical properties of the system.

**Keywords:** 1. Liquid crystals. 2. Gold nanoparticles. 3. Transition Fréedericksz 4. Reorientation time 5. Electro-optical properties.

# Sumário

<b>1</b>	<b>CRITAIS LÍQUIDOS - BREVE INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1	INTRODUÇÃO	1
1.1.1	Breve História dos Cristais Líquidos	2
1.2	Tipos de Cristais Líquidos	4
1.2.1	Cristais Líquidos Liotrópicos (CLL's)	4
1.2.2	Cristais Líquidos Termotrópicos (CLT's)	5
1.3	Fases Líquido-Cristalinas	6
1.3.1	Fase Nemática	6
1.3.2	Fase Esmética	7
1.3.3	Fase Colestérica	8
1.4	Aplicações Tecnológicas	9
1.5	Cristais Líquidos e Nanopartículas de Ouro	10
1.5.1	Objetivos e Descrição do Trabalho	11
<b>2</b>	<b>EFEITOS ELÉTRO-ÓPTICOS EM CRITAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS</b>	<b>13</b>
2.1	Vetor Diretor	13
2.2	Ordem Orientacional	14
2.2.1	Parâmetro de Ordem Microscópico	14
2.2.2	Parâmetro de Ordem Macroscópico	16
2.3	Teoria Elástica do Contínuo	16
2.4	Efeitos de Campos Externos e Efeitos Ópticos	18
2.4.1	Anisotropia Elétrica	18
2.4.2	Efeito de Fréedericksz	20
2.4.3	Anisotropia Óptica	21
2.4.4	Torque Óptico em Cristais Líquidos	23
2.5	Efeitos de Superfície	24
2.6	Dinâmica de Reorientação do Vetor Diretor	26
2.7	Dinâmica da Célula com Deformação Helicoidal	27
2.7.1	Dinâmica da Transição de Fréedericksz	28
2.7.2	Determinação Experimental da Reorientação	29

---

<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>31</b>
3.1	INTRODUÇÃO . . . . .	31
3.2	Preparação das Amostras . . . . .	31
3.3	Preparação das Células com Deformação Helicoidal . . . . .	32
3.4	Microscopia Óptica de Luz Polarizada . . . . .	34
3.5	Aparato Para as Medidas de Reorientação . . . . .	37
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCURSSÕES</b>	<b>40</b>
4.1	Reorientação do Vetor Diretor no 8CB Puro . . . . .	40
4.2	Reorientação do Vetor Diretor no 8CB Dopado com Nanoesferas de Ouro . . . . .	44
4.3	Reorientação do Vetor Diretor no 8CB Dopado com Nanobastões de Ouro . . . . .	49
4.4	Comparação Entre as Dinâmicas de Reorientação . . . . .	53
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>56</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>57</b>

# 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	Estrutura química de uma molécula calamítica de cristal líquido. . . . .	5
1.3	Esquema da ordem orientacional da fase nemática formada por moléculas calamíticas. . . . .	7
1.4	Representação esquemática das fases: (a) esmética-A, (b) esmética-C e (c) esmética-C*. . . . .	8
1.5	Representação esquemática da fase colestérica. . . . .	9
1.6	(a) Dependência da temperatura nas componentes longitudinal $\epsilon_{\parallel}$ e transversal $\epsilon_{\perp}$ da permissividade dielétrica nas fases nemática e isotrópica em uma amostra de cristal líquido 5CB (1) puro e (2) com nanopartículas dispersas. (b) Mudança no limiar da voltagem para o cristal líquido 5CB puro (vermelho) e dopado com nanopartículas de ouro (verde). . . . .	11
2.1	Representação esquemática do alinhamento preferencial do vetor diretor em uma amostra de cristal líquido: (a) moléculas calamíticas e (b) moléculas discóides. . . . .	14
2.2	Configuração do vetor diretor em torno de uma molécula calamítica. . . . .	15
2.3	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) $s = 1$ . . . . .	16
2.4	Tipos de ditorções relacionados a constantes elásticas: (a) $K_{11}(Splay)$ , (b) $K_{22}(Twist)$ e (c) $K_{33}(Bend)$ . . . . .	17
2.5	Ilustração da configuração de alinhamento das moléculas de cristal líquido sob a ação de um campos elétrico externos: (a) campo nulo, (b) alinhamento ao longo da direção do campo aplicado ( $\Delta\epsilon > 0$ ) e (c) alinhamento perpendicular ao campo aplicado ( $\Delta\epsilon < 0$ ). . . . .	19
2.6	Componentes do vetor polarização. . . . .	19
2.7	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. . . . .	21

2.8	Representação da direção de propagação e de polarização das ondas ordinárias e extraordinárias, $\hat{k}$ é a direção de propagação da onda inicial, $\mathbf{E}_1$ é o campo elétrico da onda ordinária e $\mathbf{E}_2$ é o campo elétrico da onda extraordinária. . . . .	22
2.9	Configuração dos índices de refração referente ao eixo óptico. . . . .	24
2.10	Tipos de ancoramento superficial em uma amostra nemática entre duas superfícies planares e paralelas: (a) ancoramento planar, (b) ancoramento oblíquo e (c) ancoramento homeotrópico. . . . .	25
2.11	Configuração helicoidal do diretor de uma amostra nemática confinada entre duas superfícies planares, com eixos fáceis ortogonais (linhas vermelhas). . . . .	27
2.12	Dinâmica de reorientação de uma célula com distorção helicoidal. . . . .	28
2.13	Dinâmica de reorientação para para uma amostra com distribuição helicoidal. . . . .	30
2.14	Tipo de oscilograma que define o tempo de resposta de efeito twist. . . . .	30
3.1	Estrutura química do cristal líquido (8CB) . . . . .	32
3.2	Os espectros de extinção de nanobastões e nanoesferas de ouro dispersos no 8CB. A banda plasmon transversal (507nm) é maior do que a banda plásmom longitudinal (669nm), indicando que o nanobastões de ouro estão alinhados paralelamente ao campo do diretor da fase nemática. . . . .	33
3.3	Modelo do aparato usado para fazer o alinhamento. . . . .	34
3.4	Modelo da montagem da célula do cristal líquido. . . . .	35
3.5	Configuração básica usada na microscopia de luz polarizada. . . . .	35
3.6	Texturas das células de cristais líquidos na fase esmética-A com alinhamento helicoidal: a) 8CB puro, b) 8CB com nanobastões de ouro e c) 8CB com nanoesferas de ouro. . . . .	37
3.7	Ilustração do aparato experimental para determinar o tempo de orientação das lâminas CL com alinhamento twist. . . . .	38
3.8	Imagem da tela do osciloscópio mostrando o transiente nas intensidades medidas pelos detetores 1 (curva laranja) e 2 (curva azul) quando o campo elétrico é (a) ligado ou (b) desligado. . . . .	38
4.1	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, com $t_r = 0,0065$ . . . . .	41
4.2	Evolução temporal da intensidade da luz transmitida pela amostra de 8CB puro durante a dinâmica de reorientação: (a) campo externo ligado e (b) campo externo desligado. As medidas foram realizada em diferentes temperaturas da amostra, com a voltagem aplicada fixa em $V = 2,8$ V. . . . .	43
4.3	Dependência dos tempos de reorientação na dinâmica de reorientação do diretor com a amplitude da voltagem aplicada para a amostra de 8CB em diferentes temperaturas: a) $t_r = 0,0013$ b) $t_r = 0,0032$ e c) $t_r = 0,0065$ . Note que o cruzamento entre $\tau_{on}$ e $\tau_{off}$ ocorre em voltagens cada vez menores à medida que a temperatura da amostra cresce. . . . .	44

4.4	Dependência térmica dos tempos de reorientação do eixo óptico, $\tau_{on}$ e $\tau_{off}$ , para diferentes amplitudes da voltagem aplicada: a) $V = 2,8V$ , b) $V = 3,2V$ e c) $V = 3,6V$ . . . . .	45
4.5	Dinâmica de reorientação para a amostra de 8CB dopada com nanoesferas de ouro quando o campo elétrico externo é (a) ligado e (b) desligado. As medidas foram realizadas na temperatura reduzida de $t_r = 0,0065$ . Note que a mudança no transiente é menor quando a amplitude do campo aplicado aumenta. . . . .	46
4.6	Dinâmica de reorientação para o 8CB dopado com nanoesferas de ouro para diferentes temperatura da amostra, quando o campo externo é (a) ligado ou (b) desligado. As medidas foram realizadas sob um pontencial de $V = 2,8V$ . Note que as oscilações na intensidade tornam-se mais evidentes do que no caso do 8CB puro logo após a voltagem ser desligada. . . . .	47
4.7	Tempos de reorientação do eixo óptico em função da voltagem aplicada para amostra de 8CB dopada com nanoesferas de ouro. As medidas foram realizadas em três temperaturas: a) $t_r = 0,0013$ b) $t_r = 0,0032$ e c) $t_r = 0,0065$ . Note que $\tau_{on}$ cresce significativamente nas vizinhanças da transição nemática-esméctica-A. . . . .	48
4.8	Tempos de reorientação do vetor diretor em função da temperatura reduzida para amostra de 8CB dopado com nanoesferas de ouro. Diferentes amplitudes da voltagem aplicada foram consideradas: a) $V = 2,8V$ , b) $V = 3,2V$ , e c) $V = 3,6V$ . . . . .	49
4.9	Evolução temporal da intensidade da luz transmitida pela amostra de 8CB contendo nanobastões de ouro durante a dinâmica de reorientação: (a) campo externo ligado e (b) campo externo desligado. As medidas foram realizadas na temperatura reduzida de $t_r = 0,0065$ . . . . .	50
4.10	Dinâmica de reorientação para o 8CB dopado com nanobastões de ouro para diferentes temperatura da amostra, quando o campo externo é (a) ligado ou (b). As medidas foram realizadas sob um pontencial de $V = 2,8V$ . . . . .	51
4.11	Tempos reorientação do eixo óptico em função da voltagem aplicada para amostra de 8CB dopada com nanobastões de ouro, sob diferentes temperaturas: a) $t_r = 0,0013$ b) $t_r = 0,0032$ e c) $t_r = 0,0065$ . . . . .	52
4.12	Dependência térmica dos tempos de reorientação do eixo óptico, $\tau_{on}$ e $\tau_{off}$ , da amostra de 8CB dopada com nanobastões de ouro, sob diferentes amplitudes da voltagem aplicada: a) $V = 2,8V$ , b) $V = 3,2V$ , e c) $V = 3,6V$ . . . . .	53
4.13	Dependência térmica do tempo de reorientação do vetor diretor quando um campo elétrico é aplicado, $\tau_{on}$ , em diferentes amostras: 8CB puro (círculos pretos), 8CB dopado com nanoesferas de ouro (quadrados vermelhos) e 8CB dopado com nanobastões de ouro (triângulos azuis). Diferentes voltagem foram aplicadas: a) $V = 2,8V$ , b) $V = 3,2V$ e c) $V = 3,6V$ . Em todos os casos, a adição de nanobastões reduz o tempo de reorientação do vetor diretor quando o campo elétrico externo é aplicado. . . . .	54

- 4.14 Dependência térmica do tempo de reorientação do vetor diretor quando o campo elétrico aplicado é desligado,  $\tau_{off}$ , em diferentes amostras: 8CB puro (círculos pretos), 8CB dopado com nanoesferas de ouro (quadrados vermelhos) e 8CB dopado com nanobastões de ouro (triângulos azuis). Diferentes voltagem foram aplicadas: a)  $V = 2,8V$ , b)  $V = 3,2V$  e c)  $V = 3,6V$ . Em todos os casos, a adição de nanobastões reduz o tempo de reorientação do vetor diretor quando o campo elétrico externo é aplicado. . . . . 55

# Lista de Tabelas

3.1	Constantes físicas do cristal líquido 8CB . . . . .	31
3.2	Temperaturas de transição nemática-esméctica-A e as espessuras das amostras do cristal líquido 8CB puro e dopado com nanopartículas de ouro. . .	36

# 1

## CRITAIS LÍQUIDOS - BREVE INTRODUÇÃO

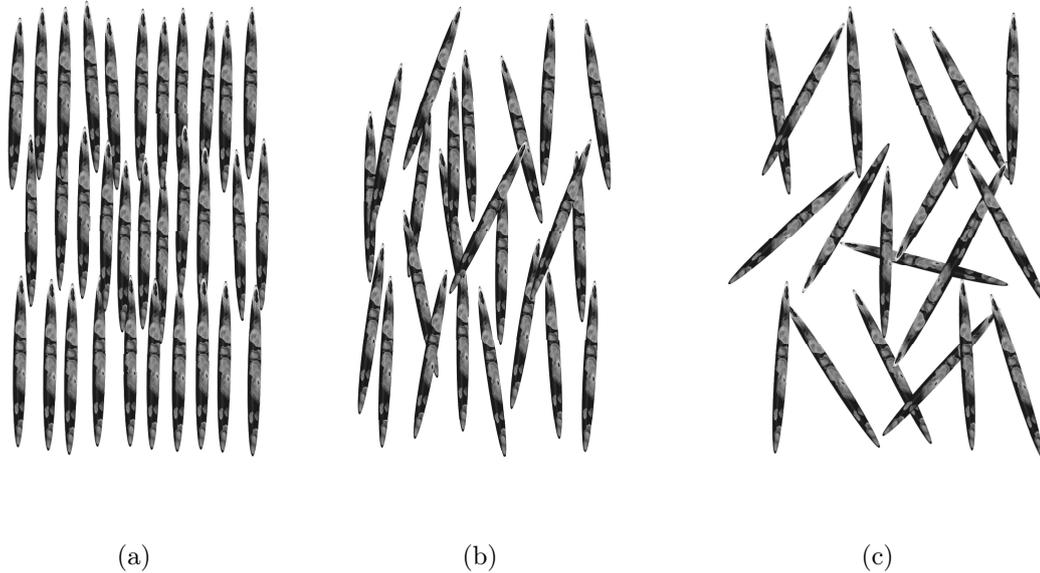
### 1.1 INTRODUÇÃO

Durante nossos anos na escola, fomos ensinados que a matéria pode ser encontrada em três estados: sólido, líquido e gasoso. No entanto, essa informação não é totalmente correta. Isto porque alguns materiais orgânicos não demonstram uma única transição de fase a partir do líquido isotrópico para o sólido cristalino, e sim uma ou diversas fases intermediárias separadas entre si por transições de fase em temperaturas bem definidas, apresentando características intermediárias entre os estados líquido isotrópico e sólido cristalino. Materiais que apresentam essas propriedades são chamados de mesógenos e se caracterizam por apresentar uma estrutura molecular anisotrópica, de forma que as interações intermolecular reflete essa anisotropia. As diversas fases que podem existir entre os estados sólido cristalino e líquido isotrópico são denominadas de mesofases (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. Materias com essas propriedades ficaram amplamente conhecidos como cristais líquidos.

Para entender o significado das mesofases, é útil recordar primeiro a distinção entre um sólido cristalino e um líquido isotrópico. Na fase sólida cristalina, as moléculas estão fixas em estrutura que corresponde a uma rede periódica tridimensional. Suas moléculas possuem ordem posicional e orientacional de longo alcance. Na fase líquida isotrópica, as moléculas possuem ordem orientacional e posicional de curto alcance, 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. Os cristais líquidos podem ser observados entre estas fases, apresentando uma ordem orientacional de longo alcance que pode coexistir com algum grau de ordenamento posicional em uma ou duas dimensões.

A principal característica de um cristal líquido é a anisotropia na forma de seus constituintes (moléculas ou agregados). Isto faz com que suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas sejam semelhantes às de um sólido cristalino, enquanto as propriedades mecânicas são semelhantes aos dos líquidos isotrópicos. Os cristais líquidos são classificados em

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: Autor, 2016.

mesofases levando em conta essencialmente sua simetria e grau de ordenamento. Graças 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.

### 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  $52^{\circ}\text{C}$ , completamente opaca a  $58^{\circ}\text{C}$  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 um físico alemão especialista em cristais desenvolveu um microscópio de luz polarizada, acoplado a um dispositivo que permitia o aquecimento e arrefecimento das amostras para investigar suas transições de fase [1]. Em suas pesquisas, ele visava identificar os processos de cristalização das substâncias. Lehmann encontrou determinadas substâncias que não cristalizavam diretamente a partir de um líquido trans-

parente, 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 cristalinos.

Em 1888, Friedrich Reinitzer 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°C. Em seguida, uma nova transição de fase foi observada, onde o líquido turvo tornava-se transparente a 178,5°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 [2], 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 no cristal líquido uma orientação segundo uma dada direção. 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 uma requisito importante para que uma substância apresentasse propriedades líquidas 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 [3], 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 [4]. Anos mais tarde, a teoria contínua dos cristais líquidos foi desenvolvida com sucesso por Frank na Inglaterra

[5]. 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 líquido 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, Fergason, 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 [6]. A situação tomou outro rumo em 1957, quando o químico Glen Brown publicou um artigo revisando as fases líquido-cristalinas [7], junto 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 Institut) 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 [8, 9, 10]. 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 [6]. 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 [6].

## 1.2 Tipos de Cristais Líquidos

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

### 1.2.1 Cristais Líquidos Liotrópicos (CLL's)

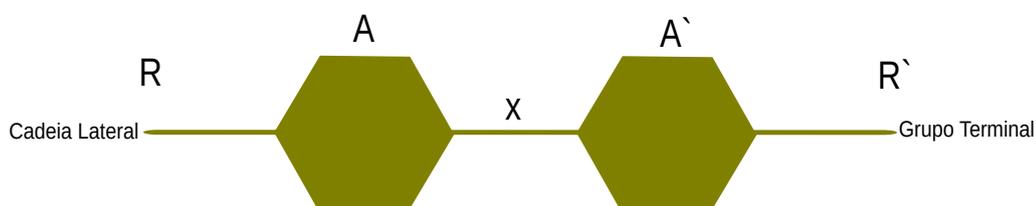
Os cristais líquidos liotrópicos correspondem aos sistemas onde as fases líquido-cristalinas podem ser obtidas a partir da variação da concentração de um composto numa solução. Mais especificamente, cristais líquidos liotrópicos são formados por uma mistura

binária, ternária ou quaternária de compostos anfífilos e solventes polares em determinadas condições de temperatura e pressão. As transições de fase podem ser induzidas tanto por meio da variação da temperatura da amostra quanto pela variação da concentração do composto anfílico na solução. As moléculas anfílicas se caracterizam por possuir uma anisotropia química, sendo formadas por uma cabeça hidrofílica (polar) ligada a uma cadeia carbônica hidrofóbica (apolar). Exemplos de sistemas anfílicos são os surfactantes (sabões), os fosfolipídios e os sais de ácidos graxos. Quando dissolvidos em solventes polares numa certa concentração, as moléculas anfílicas tendem a dar origem a uma estrutura auto-organizada denominada de micela, que expõem a cabeça polar ao solvente, protegendo a cadeia apolar. A concentração a partir do qual há a formação de micelas é denominada de concentração 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, os estados líquido-cristalinos são observados [11, 12].

### 1.2.2 Cristais Líquidos Termotrópicos (CLT's)

Um cristal líquido está classificado nesta classe quando a maneira de induzir uma transição de fase for exclusivamente por meio da variação de temperatura. Os compostos que formam essa classe são constituídos por moléculas orgânicas com formas anisométricas. Esse tipo de cristal líquido é, geralmente, classificado com respeito ao formato de seus constituintes básicos. Geralmente, a estrutura molecular dos cristais líquidos termotrópicos tem formato de bastão rígido, de forma a contribuir para o surgimento de uma ordem orientacional de longo alcance, que pode coexistir com algum grau de ordem posicional. As moléculas que apresentam o formato de bastão são denominadas de calamíticas. Na Figura 1.2, é apresentada a estrutura básica de uma molécula calamítica de cristal líquido. 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 1.2: Estrutura química de uma molécula calamítica de cristal líquido.



Fonte: Autor, 2016.

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 [13]. A cadeia de ligação é responsável pela a forma alongada das moléculas e tem influência sobre a temperatura de transição de fase e no espectro de absorção do composto [14]. O grupo terminal é o responsável pela anisotropia dielétrica dos cristais líquidos. Uma anisotropia dielétrica alta é uma

característica de grupos terminais polares [13, 15]. 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 [16].

Todas as propriedades físicas e químicas de cristais líquidos são determinadas a partir das propriedades dos grupos funcionais com os quais o composto é sintetizado. 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 projetadas [17]. Uma vez que estas moléculas podem possuir uma grande variedade de estruturas moleculares anisotrópicas, é praticamente impossível tratar todas as possíveis variações nas arquiteturas moleculares que resultam em alterações nas propriedades físicas dos compostos [17]. Os cristais líquidos termotrópicos possuem uma vasta aplicação do ponto de vista tecnológico, sendo importantes na fabricação de sensores de pressão e temperatura, de mostradores digitais e de dispositivos eletro-ópticos. Na próxima seção, serão apresentadas as principais fases observadas em compostos termotrópicos calamíticos, onde uma breve revisão das propriedades elásticas e ópticas de cada fase será realizada.

## 1.3 Fases Líquido-Cristalinas

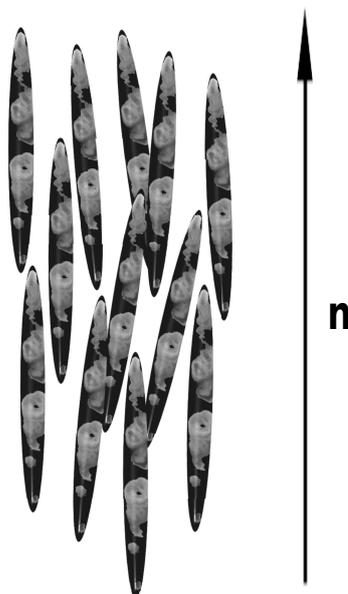
Como vimos, foi Lehmann que nomeou o novo estado da matéria que acabara de ser descoberto por Reinitzer como cristal líquido. Esse grupo de substâncias apresentam propriedades que eram apenas atribuídas até então aos sólidos cristalinos, tais como anisotropia nas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, assim como resistência a certas deformações mecânicas [11]. Uma vez que os cristais líquidos preservam a fluidez da fase líquida isotrópica, as fases líquido-cristalinas correspondem a um estado intermediário entre o estado sólido cristalino e o líquido isotrópico. Cerca de um século depois da descoberta de Lehman, uma grande variedade de fases líquido-cristalinas foi identificada, onde cada uma delas é diferenciada e classificada pelo grau de ordenamento de suas moléculas constituintes. A seguir serão apresentadas as três principais fases observadas em cristais líquidos termotrópicos formados por moléculas calamíticas.

### 1.3.1 Fase Nemática

Em um líquido isotrópico, as moléculas estão livres para se transladar e rotacionar em todas as direções do espaço, de forma que não há uma ordem posicional ou orientacional de longo alcance neste sistema. É esta desordem e a completa simetria de rotação que torna o fluido isotrópico. A primeira quebra de simetria que pode ser observada em um material líquido-cristalino é o surgimento de alinhamento molecular médio ao longo de uma direção preferencial, como está representado na figura 1.3. Neste caso, há o surgimento de uma ordem orientacional de longo alcance, acompanhada de uma ordem posicional de curto alcance. A fase líquido-cristalina com estas características é denominada de fase nemática. A quebra de simetria na ordem orientacional é representada por um vetor unitário

$\hat{n}$ , denominado de vetor diretor. A fase nemática é observada em compostos formados por moléculas calamíticas aquirais, de forma que essa fase é uniaxial e centrossimétrica, com  $\hat{n} = -\hat{n}$  [18]. Isto faz com que essa fase apresente uma forte birrefringência em relação às direções paralela e perpendicular ao vetor  $\hat{n}$ . A fase nemática é a mesofase mais simples e apresenta fluidez semelhante ao estado líquido isotrópico, uma vez que a ordem posicional é de curto alcance. É possível ainda observar a fase nemática em compostos formados por moléculas discóides ou com formato de banana. Neste dois casos, é discutida a possibilidade de existir fases nemáticas com quebra de simetria em duas direções, correspondendo a fases biaxiais [13, 14].

Figura 1.3: Esquema da ordem orientacional da fase nemática formada por moléculas calamíticas.



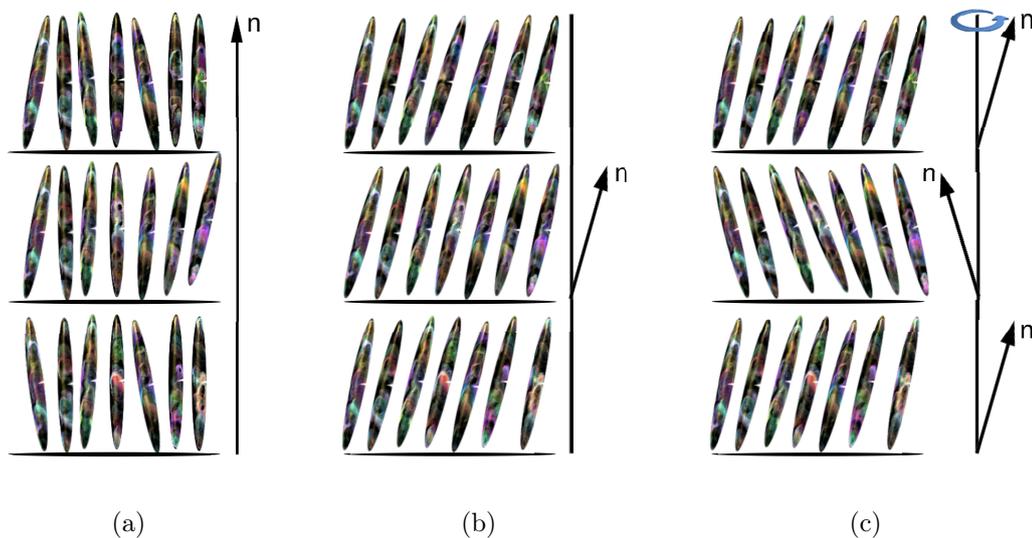
Fonte: Autor, 2016.

### 1.3.2 Fase Esmética

A mesofase esmética tem um padrão de organização molecular mais bem definido do que a mesofase nemática, ocorrendo em temperaturas abaixo do domínio nemático. Nas mesofases esméticas, as moléculas estão arranjadas em camadas paralelas entre si, com a manutenção de uma ordem orientacional bem definida no interior das camadas [11], ao longo de uma direção preferencial dada por  $\hat{n}$ . Desta forma, a fase esmética apresenta uma ordem orientacional de longo alcance que coexiste com uma ordem posicional de quase-longo alcance, definida pelo surgimento das camadas esméticas. O espaçamento médio entre as camadas é bem definido, podendo ou não ocorrer regularidade no posicionamento das moléculas no interior de cada camada. A fase esmética é mais viscosa que a fase nemática e sua fluidez é atribuída à fraca interação entre as camadas, quando comparada

a interação lateral entre as moléculas. Isto faz com que as camadas possam deslizar umas sobre as outras sem qualquer custo energético. Por esta razão, define-se a fase esmética como a superposição de camadas líquidas bidimensionais com espaçamento bem definido, que coexiste com uma ordem orientacional de longo alcance. Dependendo da direção relativa entre o vetor diretor e a direção normal ao plano das camadas esméticas, é possível subdividir a fase esmética em [19, 20]: (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 frustrado de uma camadas para outra. Neste caso, a fase é formada por composto quiral e é denominada de fase esmética-C\* [11].

Figura 1.4: Representação esquemática das fases: (a) esmética-A, (b) esmética-C e (c) esmética-C\*.



Fonte: Autor, 2016.

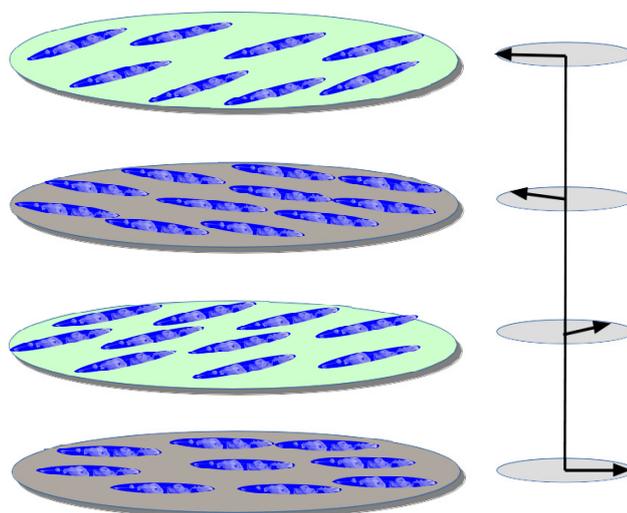
### 1.3.3 Fase Colestérica

A fase colestérica corresponde a uma fase nemática que apresenta uma distorção helicoidal no vetor diretor ao longo da amostra. Esta fase é observada em compostos formado por moléculas calamíticas quirais ou em compostos aquirais dopados com um corante quiral. 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  $2\pi$ , como está representado na figura 1.5.

Essa mesofase apresenta uma propriedade interessante associada a sua estrutura helicoidal, que é a reflexão seletiva da luz circularmente polarizada no mesmo sentido da distorção helicoidal. Esta reflexão seletiva depende do passo da hélice e da birrefringência

do composto em análise, sendo assim sensível à variação da temperatura da amostra. A reflexão seletiva ocorre apenas numa faixa de comprimentos de onda, segundo a condição de reflexão de Bragg. Isto faz com que a luz refletida pela fase colestérica possua uma cor característica, que varia com a temperatura e com a espessura da amostra.

Figura 1.5: Representação esquemática da fase colestérica.



Fonte: Autor, 2016.

## 1.4 Aplicações Tecnológicas

Desde as primeiras pesquisas realizadas a partir da descoberta dos cristais líquidos, ficou clara a possibilidade de explorar a anisotropia nas propriedades óptica e eletromagnéticas dos cristais líquidos no desenvolvimento de novos dispositivos. Um exemplo disso é que há toda uma indústria que gira em torno do desenvolvimento e melhoria dos mostradores digitais baseados em cristais líquidos. O funcionamento destes mostradores digitais é baseado no princípio de reorientação do eixo óptico do material, a partir da aplicação de um campo elétrico externo. Embora o estado de cristal líquido tenha sido descoberto em 1888, vale salientar que foi apenas 80 anos depois que o primeiro mostrador de cristal líquido foi desenvolvido, a partir da aplicação do efeito espalhamento dinâmico (DS) [21]. Atualmente, os mostradores digitais usam uma configuração em que o vetor diretor apresenta uma distorção helicoidal similar a observada em cristais líquidos colestéricos [22], criada por Schadt e Helfrich em 1970. No entanto, tal deformação helicoidal é produzida por efeitos de superfície e não pela presença de corantes quirais.

A reorientação do eixo óptico e a forte birrefringência dos cristais líquidos têm sido atualmente explorada em novos dispositivos, tais como em moduladores eletro-ópticos usados na fabricação de hologramas [15]. Há ainda um grande potencial de aplicação dos cristais líquidos em janelas inteligentes e lentes ajustáveis. No que diz respeito aos cristais líquidos liotrópicos, tais materiais têm sido empregados em aplicações voltadas para sistemas biológicos. Entre as possíveis aplicações estão a administração controlada

de fármacos [23] e a detecção de patógenos.

## 1.5 Cristais Líquidos e Nanopartículas de Ouro

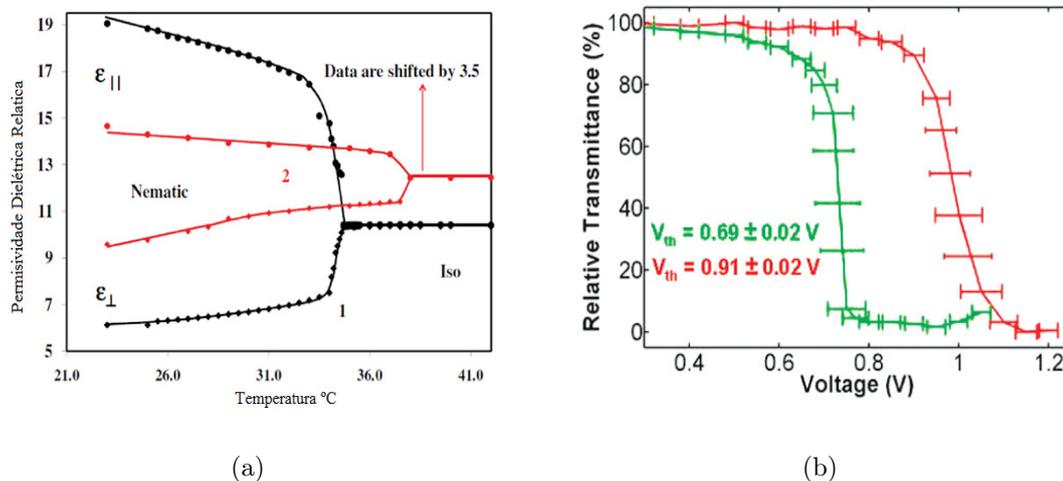
O interesse científico em estudar a influência exercida pela adição de nanopartículas sobre as propriedades dos cristais líquidos tem aumentado consideravelmente desde o início desta década [24]. Os cristais líquidos dopados com nanopartículas veem sendo estudado por diferentes grupos de pesquisadores ao redor do mundo devido a possibilidade de melhorar as propriedades ópticas dos cristais líquidos, gerando dispositivos eletro-ópticos com um melhor desempenho. Entre os diversos efeitos associados à adição de nanopartículas em cristais líquidos estão a alteração nas propriedades dielétricas [25, 26], melhoria da resposta eletro-óptica [25, 27, 28], efeitos de memória [27] e a geração de fotoluminescência [28, 29].

A principal ideia da adição de nanopartículas em cristais líquidos é produzir nanocolóides estáveis que não apresentem deformações no diretor da matriz nemática, sendo macroscopicamente semelhantes ao cristal líquido puro. Neste caso, são usadas baixas concentrações de nanopartículas com dimensões inferiores a 100 nm [25]. A interação entre as nanopartículas e a matriz líquido-cristalina faz com que o nanocolóide apresente uma resposta superior a agentes externos do que a amostra pura. Por exemplo, foi observado que a incorporação de partículas ferromagnéticas em amostras nemáticas aumenta drasticamente a sensibilidade dos cristais líquidos a um campo magnético [30, 31]. Um outro exemplo é a melhoria das propriedades ópticas e dielétricas de cristais líquidos por conta da adição de nanopartículas ferroelétricas [25, 32]. Além disso, a combinação da alta birrefringência dos cristais líquidos com a possibilidade de controle efetivo da orientação do eixo óptico abre a possibilidade de criar materiais com propriedades ópticas ajustáveis, que exploram a sensibilidade do espectro de absorção de nanopartículas metálicas ao alinhamento da matriz líquido-cristalina [33, 34]. Neste caso, a geometria, composição e natureza da superfície das nanopartículas tendem a desempenhar um papel fundamental nas propriedades das amostras líquido-cristalinas [24, 35], contribuindo tanto para melhoria das propriedades eletromagnéticas como para o grau de desordem na ordem orientacional. Dependendo da geometria e tamanho das nanopartículas, elas podem gerar deformações elásticas que tendem a produzir interações de longo alcance entre os colóides, dando origem a aglomerados [36, 37].

Dentre a grande variedade de materiais usados para produzir nanopartículas, tem sido grande o destaque dado às nanopartículas de ouro por conta da ampla possibilidade de aplicações destes materiais [38, 39]. A dispersão de nanopartículas em hospedeiros anisotrópicos tem sido explorada nos últimos anos, com o objetivo de produzir amostras com uma melhor resposta eletro-óptica [40, 33]. Contudo, tem sido observado que a aplicação de altas voltagens induz o surgimento de efeitos de memória em cristais líquidos ferroelétricos dopados com nanopartículas de ouro [27, 33], devido ao fenômeno de eletroforese. Por outro lado, adição das nanopartículas reduz a voltagem limite para que ocorra a reorientação dos constituintes dos cristais líquido ferroelétrico (FLC) [41, 33]. Além do mais, foi verificado que a temperatura de transição nemática-isotrópica pode ser afetada

pela adição de nanopartículas, devido um aumento no parâmetro de ordem do cristal líquido, ocasionando um aumento na temperatura de transição como mostrado na figura 1.6 a), que dependendo da concentração e da geometria das nanopartículas [42, 33]. Se a concentração for alta e as dimensões das nanopartículas forem grandes, pode ocorrer a redução da temperatura de transição nemática-esméctica em decorrência do surgimento de desordem local na ordem orientacional [26].

Figura 1.6: (a) Dependência da temperatura nas componentes longitudinal  $\epsilon_{||}$  e transversal  $\epsilon_{\perp}$  da permissividade dielétrica nas fases nemática e isotrópica em uma amostra de cristal líquido 5CB (1) puro e (2) com nanopartículas dispersas. (b) Mudança no limiar da voltagem para o cristal líquido 5CB puro (vermelho) e dopado com nanopartículas de ouro (verde).



Fonte:(a) [42] (b) [33]

Na presença de um campo elétrico externo, as nanopartículas podem produzir uma mudança no tempo necessário para que haja a reorientação do eixo óptico, quando comparado ao tempo de reorientação no cristal líquido puro [43, 33], devido ao aumento da anisotropia dielétrica do cristal líquido [40, 33], como mostra a figura 1.6 b), a influência no limiar da voltagem de reorientação do eixo óptico para um amostra de cristal líquido 5CB.

### 1.5.1 Objetivos e Descrição do Trabalho

Este trabalho tem como objetivo o estudo da dinâmica de reorientação de cristais esmectogênicos dopados com nanopartículas de ouro com diferentes geometrias, sob a condição de alinhamento planar com distorção helicoidal (*twist cell*). Em particular, queremos verificar qual o efeito da geometria das nanopartículas sobre a dinâmica de reorientação do eixo óptico das amostras. Usando um aparato simples para a medir a transmitância das amostras durante o processo de reorientação do vetor diretor, foi possível determinar como o tempo característico de reorientação em células helicoidais

depende da temperatura nas proximidades da transição de fase nemática-esméctica-A. Os efeitos associados à aplicação de um campo externo também foram investigados.

No próximo capítulo, serão apresentados os elementos básicos para compreensão do fenômeno de reorientação do vetor diretor. Em particular, faremos uma breve revisão da teoria do contínuo desenvolvida por Frank para descrever o custo energético de deformações na ordem orientacional. A seguir, será deduzida a equação de movimento para o vetor diretor, será feita a dedução do tempo característico de reorientação dentro da aproximação de uma constante. Em seguida, será apresentado o modelo utilizado para medir o tempo característico de reorientação a partir da transmitância normalizada de amostras nemáticas.

No capítulo 3 serão apresentadas as amostras e os métodos experimentais usados neste trabalho. Faremos uma breve descrição do processo de fabricação de células nemáticas com distorção helicoidal e do preparo das nanopartículas de ouro. Neste capítulo serão apresentados os espectros de absorção e as micrografias ópticas e eletrônica das amostras investigadas. O aparato experimental usado também será descrito com detalhes neste capítulo.

Os principais resultados para a dinâmica de reorientação do eixo óptico serão apresentados no capítulo 4. Serão avaliados os efeitos da adição de nanopartículas de ouro com formato de esfera e de bastão, bem como a dependência do tempo de reorientação com a temperatura e com amplitude de um campo elétrico alternado. Os resultados obtidos mostram que é possível produzir respostas eletro-ópticas mais eficientes a partir da adição das nanopartículas, desde que os efeitos de desordem local sejam suprimidos. Por fim, serão apresentadas as principais conclusões do trabalho e as perspectivas de realização de novos trabalhos.

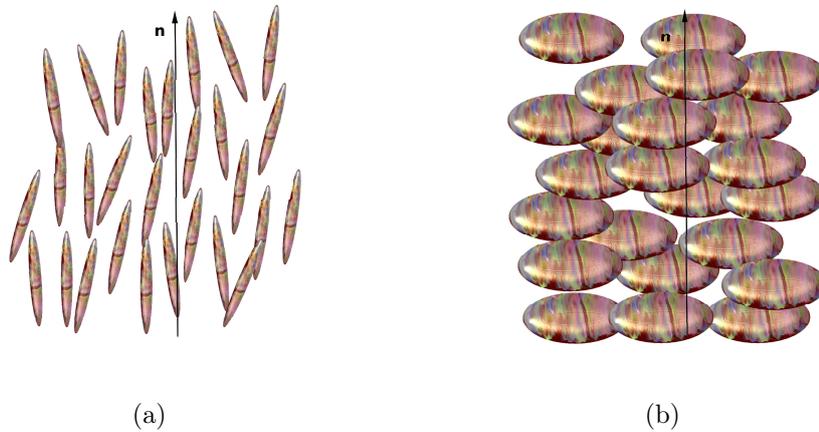
# EFEITOS ELÉTRO-ÓPTICOS EM CRISTAIS LÍQUIDOS NEMÁTICOS

Os impactos do desenvolvimento tecnológico ligado aos cristais líquidos sobre a sociedade contemporânea são evidentes, sendo fruto de diversos estudos voltados à compreensão das propriedades ópticas, elétricas e mecânicas destes materiais para o uso em dispositivos ópticos e eletrônicos. O estudo das propriedades eletro-ópticas de cristais líquidos permitiu o desenvolvimento e melhoria dos mostradores digitais e contribuíram para grande disseminação da informações por meio de tablets, celulares inteligentes, entre outros *gadgets*. Nas últimas décadas, muitos trabalhos foram desenvolvidos com o intuito de controlar as propriedades eletro-ópticas dos cristais líquidos por meio da adição de dopantes, tais como corantes e nanopartículas. No entanto, a compreensão das propriedades eletro-ópticas requer o conhecimento específico sobre as propriedades elásticas, efeitos de campo externo e efeitos de superfície em cristais líquidos. Neste capítulo, veremos com mais detalhes algumas propriedades eletro-ópticas para um cristal líquido nemático, com ênfase na condição de confinamento twist, que é a princípio o material na qual é desenvolvida essa dissertação. De um modo geral, será apresentado o formalismo usado na descrição dos fenômenos hidrodinâmicos de cristais líquidos nemáticos.

## 2.1 Vetor Diretor

Como vimos no capítulo anterior, a ordem orientacional de longo alcance da fase nemática é representada macroscopicamente por um vetor unitário  $\hat{n}$ , que descreve o alinhamento molecular médio ao longo de uma direção preferencial, num dado ponto da amostra. Para os cristais líquidos nemáticos formados por moléculas discóides,  $\hat{n}$  representa a direção média dos vetores normais em relação ao plano que contém a molécula. Em cristais líquidos formados por moléculas calamíticas,  $\hat{n}$  representa a direção média do eixo longo molecular. Uma vez que a fase nemática é uniaxial e centrossimétrica, o vetor diretor deve satisfazer a condição que  $\hat{n} = -\hat{n}$ , como podemos vê na figura 2.1.

Figura 2.1: Representação esquemática do alinhamento preferencial do vetor diretor em uma amostra de cristal líquido: (a) moléculas calamíticas e (b) moléculas discóides.



Fonte: Autor, 2016.

## 2.2 Ordem Orientacional

Como foi visto anteriormente, as fases de agregação de um composto podem ser identificadas de acordo com o tipo de simetria apresentada. Nos cristais líquidos, é possível ocorrer a quebra de simetria orientacional, preservando a simetria de translação, fazendo com que as propriedades ópticas destes materiais sejam semelhantes as dos sólidos cristalinos, enquanto suas propriedades mecânicas sejam similares aos dos líquidos isotrópicos. A fase em que isso ocorre é denominada de fase nemática e o vetor diretor é usado para representar a quebra de simetria orientacional. Contudo, esta é uma descrição macroscópica e reflete apenas a orientação molecular em um dado ponto da amostra. A descrição microscópica da ordem orientacional é usualmente feita por meio de um parâmetro de ordem,  $s$ , que representa a quebra de simetria e maior organização da fase nemática [14]:  $s \neq 0$  - fase nemática;  $s = 0$  - fase isotrópica. A seguir faremos uma breve revisão sobre a descrição microscópica da fase nemática.

### 2.2.1 Parâmetro de Ordem Microscópico

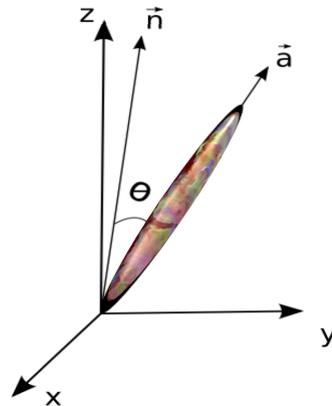
Considere uma molécula calamítica, cuja a direção de seu eixo maior é dado pelo vetor unitário  $\hat{a}$ . Este vetor faz um ângulo arbitrário com a direção do vetor diretor  $\hat{n}$ , conforme ilustrado na figura 2.2.

Podemos definir  $\hat{a}$  em função dos ângulos polar  $\theta$  e azimutal  $\phi$  como:

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

O alinhamento médio das moléculas pode ser descrito em termos de uma função distribuição em torno do vetor diretor, onde a mudança de fase é identificada pela modificação na distribuição do alinhamento molecular. Neste caso, o estado de alinhamento das moléculas pode ser escrito pela função distribuição  $f(\theta, \phi)d\Omega$ , que mede a probabilidade de

Figura 2.2: Configuração do vetor diretor em torno de uma molécula calamítica.



Fonte: Autor, 2016.

encontrar os bastões em um pequeno ângulo sólido  $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ , em torno da direção  $(\theta, \phi)$ . Para os cristais líquidos nemáticos, a função distribuição  $f(\theta, \phi)$  deve ser independente de  $\phi$ , 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 equivalentes. Analisando a figura com esses dois vetores, podemos escrever o valor médio da projeção de  $\hat{a}$  na direção de  $\hat{n}$  como

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

Aqui,  $\cos\theta$  é representado como o primeiro termo dos polinômios de Legendre,  $P_1(\cos\theta)$ . Na fase nemática, por causa da equivalência de  $\hat{n}$  e  $-\hat{n}$ , uma molécula apresenta igual probabilidade de se orientar com ângulos  $\theta$  e  $\pi - \theta$ , ou seja,  $f(\theta) = f(\pi - \theta)$ . Uma vez que há mudança de sinal do  $\cos\theta$  quando  $\theta \rightarrow \pi - \theta$ , temos que a projeção de  $\hat{a}$  na direção de  $\hat{n}$  não pode ser usada para descrever o alinhamento microscópico das moléculas em torno de  $\hat{n}$ . Uma outra alternativa 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 a se orientar aleatoriamente em todas as direções, de forma que

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

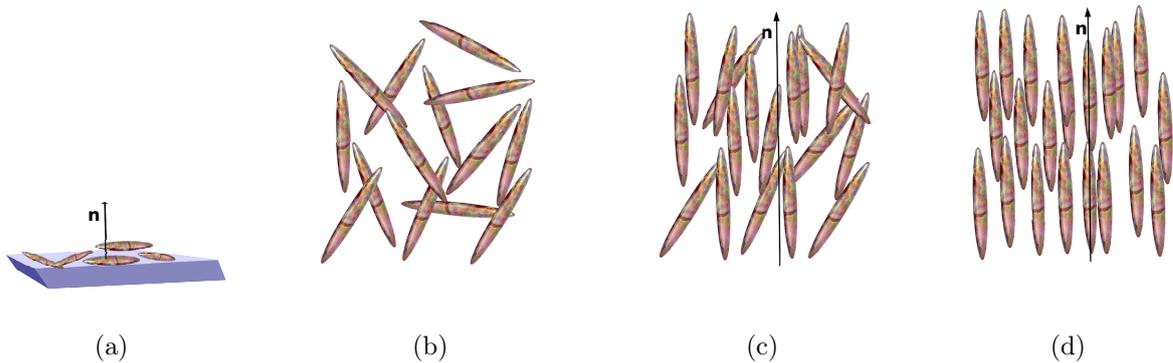
Em uma fase totalmente orientada, esta grandeza assume valor igual a  $\langle (\cos\theta)^2 \rangle = 1$ , já que todas as moléculas estão orientadas na mesma direção de  $\hat{n}$ . O parâmetro de ordem que caracteriza matematicamente em que fase o sistema se encontra é definido do seguinte modo

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

onde  $P_2(\cos\theta)$  é o segundo polinômio de Legendre. Se há um completo alinhamento

molecular nas direções  $\theta = 0$  ou  $\theta = \pi$ , temos que  $s = 1$ . Se o alinhamento molecular ocorre em  $\theta = \frac{\pi}{2}$ ,  $s = -\frac{1}{2}$ . Se orientação molecular for aleatória, temos  $s = 0$ . Esse parâmetro de ordem escalar foi primeiro introduzido por Tsvetkov em 1942 [44], e suas configurações estão representados na figura 2.3.

Figura 2.3: 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, 2016.

### 2.2.2 Parâmetro de Ordem Macroscópico

É possível utilizar o parâmetro de ordem  $s$  e o vetor diretor  $\hat{n}$  para definir um parâmetro macroscópico que expresse todas as simetrias da fase nemática. Assim, introduziremos um parâmetro de ordem tensorial, que chamaremos de *tensor parâmetro de ordem*,  $\bar{\mathbf{Q}}$ . Assim, o tensor parâmetro de ordem macroscópico é considerado como sendo uma grandeza anisotrópica  $\mathbf{Q}$ , de elementos  $Q_{ij}$ , caracterizando o ordenamento macroscópico do material. Se 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:

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

onde 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  $\delta_{ij}$  é a delta de Kronecker e 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.

## 2.3 Teoria Elástica do Contínuo

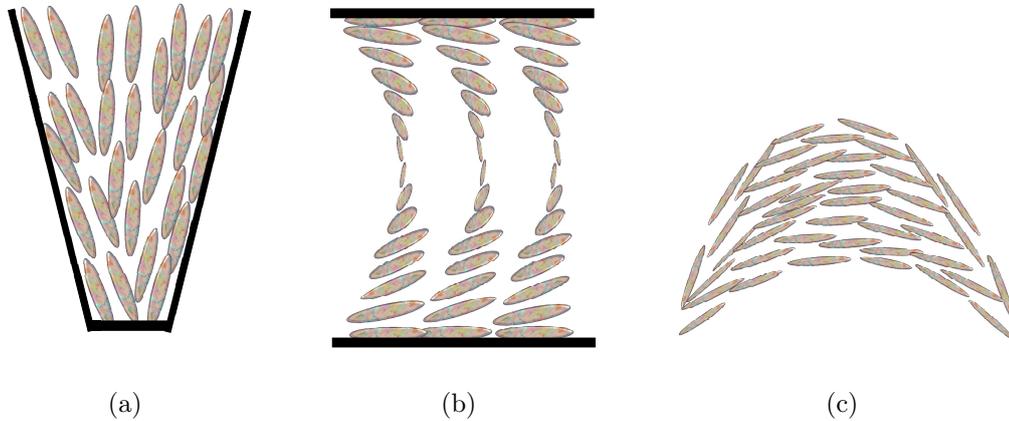
A descrição das propriedades hidrodinâmicas da fase nemática é geralmente feita por meio da teoria elástica para deformações do vetor diretor. Para isso, iremos considerar

que o diretor do cristal líquido possa ser definido em um volume infinitesimal, mas que seja grande o suficiente para englobar um *emsemble* de moléculas. Desta maneira, a direção preferencial pode variar continuamente no espaço, mantendo o sentido da direção média molecular. As variações permitidas para o diretor devem ocorrer de forma uniforme ao longo do cristal líquido, numa escala superior a distância média entre as moléculas. Assim, poderemos tratar o sistema líquido cristalino como um meio elástico, com uma densidade de energia  $f_0$  associada às variações do diretor ao longo do espaço. Pela simetria da fase nemática uniaxial, a densidade de energia elástica é definida como sendo [45, 46]:

$$f_d = \frac{1}{2} [K_{11}(\nabla \cdot \hat{n})^2 + K_{22}(\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2 + K_{33}(\hat{n} \times \nabla \times \hat{n})^2] \quad . \quad (2.7)$$

$f_d$  é conhecida como densidade de energia elástica de Oseen-Frank, onde  $K_{11}$ ,  $K_{22}$  e  $K_{33}$  são as constantes elásticas associadas ao custo energético para induzir deformações do tipo *splay*, *twist* e *bend*, respectivamente. Estas deformações são representadas na figura 2.4. A deformação *splay* corresponde a uma divergência no vetor diretor, como mostra a figura 2.4 a). A deformação *twist* está associada a uma deformação helicoidal do diretor ao longo da amostra, como mostra a figura 2.4 b). Já a deformação do tipo *bend* representa uma curvatura no campo do diretor, como mostra a 2.4 c).

Figura 2.4: Tipos de distorções relacionados a constantes elásticas: (a)  $K_{11}$ (*Splay*), (b)  $K_{22}$ (*Twist*) e (c)  $K_{33}$ (*Bend*)



Fonte: Autor, 2016.

Integrando a equação 2.7 no volume, encontramos a energia elástica associada as deformações ocorridas na fase nemática,

$$F_N = \int_{vol} d^3r f_d. \quad (2.8)$$

Substituindo a equação 2.7 na equação 2.8 obtemos

$$F_N = \frac{1}{2} \int_{vol} [K_{11}(\nabla \cdot \hat{n})^2 + K_{22}(\hat{n} \cdot \nabla \times \hat{n})^2 + K_{33}(\hat{n} \times \nabla \times \hat{n})^2] d^3r. \quad (2.9)$$

A partir da equação 2.9, é possível determinar a configuração do vetor diretor no 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 livre  $F_N$ , 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:

$$F_d = \frac{K}{2} \int_{\text{volume}} [(\nabla \cdot \hat{n})^2 + (\nabla \times \hat{n})^2] d^3r. \quad (2.10)$$

Embora o uso da aproximação de uma única constante não seja suficiente para descrever as características da fase nemática, ela permite ter uma boa ideia da fenomenologia destes sistemas, como veremos mais adiante.

## 2.4 Efeitos de Campos Externos e Efeitos Ópticos

Nessa seção, serão abordados os fenômenos de reorientação do vetor diretor sob a ação de um campo elétrico estático ou de um campo elétrico dependente do tempo.

### 2.4.1 Anisotropia Elétrica

Um dos principais motivos para que os cristais líquidos sejam de grande importância em aplicações tecnológicas é sua sensibilidade à ação de campo elétrico externo. Apenas a aplicação de pequenos campos em células de cristais líquidos é suficiente para mudar a direção do vetor diretor  $\hat{n}$ . Com isso, as propriedades ópticas podem ser ajustadas por conta da alta birrefringência destes materiais. A mudança na orientação das moléculas de cristal líquido pode ser ocasionada tanto pela aplicação de um campo elétrico quanto por um campo magnético. No entanto, a resposta a um campo magnético é usualmente muito baixa por se tratar de materiais diamagnéticos.

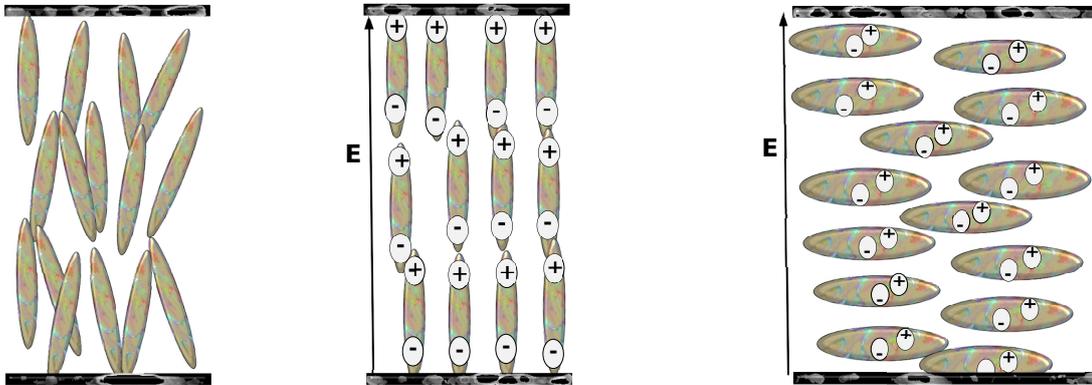
As moléculas de cristais líquidos são eletricamente neutras na ausência de campo elétrico. Entretanto, há uma redistribuição das cargas migrando para as extremidades das moléculas quando um campo elétrico externo é aplicado, gerando um dipolo induzido pelo campo. Também há alguns cristais líquidos formados por moléculas polares, no qual o momento de dipolo elétrico é permanente. Com a formação de um dipolo induzido, o campo provoca um torque sobre as moléculas de cristais líquidos, resultando em uma reorientação do vetor diretor na direção paralela ou perpendicular ao campo aplicado, conforme representado na figura 2.5. Quando o cristal líquido apresenta anisotropia elétrica positiva ( $\Delta\varepsilon > 0$ ), o vetor diretor tende a se reorientar ao longo da direção do campo aplicado. Se a anisotropia dielétrica for negativa ( $\Delta\varepsilon < 0$ ), o alinhamento do diretor é perpendicular ao campo aplicado.

Em meios isotrópicos, a polarização para campos pequenos pode ser aproximada por

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}. \quad (2.11)$$

sendo  $\chi$  a susceptibilidade elétrica do meio e  $\mathbf{P}$  a polarização por unidade de volume. Para meios anisotrópicos, a resposta elétrica depende da direção do campo aplicado. Em

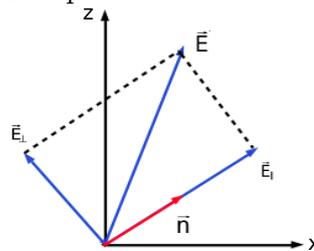
Figura 2.5: Ilustração da configuração de alinhamento das moléculas de cristal líquido sob a ação de um campos elétricos externos: (a) campo nulo, (b) alinhamento ao longo da direção do campo aplicado ( $\Delta\varepsilon > 0$ ) e (c) alinhamento perpendicular ao campo aplicado ( $\Delta\varepsilon < 0$ ).



Fonte: Autor, 2016.

crisais líquidos, ela depende da direção relativa entre o diretor  $\hat{n}$  e o campo elétrico  $\mathbf{E}$ . Para obter a polarização em crisais líquidos, iremos reescrever a equação da polarização para meios isotrópicos com simetria axial. Neste caso, devemos decompor a polarização em duas componentes: uma paralela ao diretor,  $\mathbf{P}_{\parallel}$ , e outra perpendicular ao diretor,  $\mathbf{P}_{\perp}$ . Decompondo o campo elétrico nessas direções, tal como ilustra a figura 2.6, podemos escrever que.

Figura 2.6: Componentes do vetor polarização.



Fonte: Autor, 2016.

$$\mathbf{P}_{\parallel} = \varepsilon_0 \chi_{\parallel} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{n}, \quad (2.12)$$

e

$$\mathbf{P}_{\perp} = \chi_{\perp} [\mathbf{E} - (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{n}]. \quad (2.13)$$

Aqui  $\chi_{\parallel}$  e  $\chi_{\perp}$  são as susceptibilidades paralela e perpendicular ao diretor, respectivamente. Desta maneira, chegamos a

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \{ \chi_{\parallel} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{n} + \chi_{\perp} [\mathbf{E} - (\mathbf{n} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{n}] \} \quad (2.14)$$

Definindo as constantes dielétricas paralela e perpendicular ao diretor em termos das

susceptibilidades,  $\varepsilon_{\parallel} = \chi_{\parallel} + 1$  e  $\varepsilon_{\perp} = (\chi_{\perp} + 1)$ , chegamos a seguinte relação  $\Delta\chi = \Delta\varepsilon$ . Aqui  $\Delta\varepsilon$  é a anisotropia dielétrica do material. Com isso, é possível obter que:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0[\chi_{\perp}\mathbf{E} + \Delta\varepsilon(\mathbf{E} \cdot \mathbf{n})\mathbf{n}] \quad (2.15)$$

No processo de polarização, ocorre transferência de energia entre o campo elétrico e o meio que está sendo polarizado. Para pequenas variações induzidas pelo o campo elétrico  $\mathbf{E}$  no diretor nemático, podemos até considerá-lo constante no interior do material. Dessa forma, a densidade de energia dielétrica é obtida por:

$$f_e = -\frac{1}{2}\mathbf{E} \cdot \mathbf{P} \quad (2.16)$$

Por fim obtemos,

$$f_e = -\frac{1}{2}\varepsilon_0[\chi_{\perp}|E|^2 + \Delta\varepsilon(\mathbf{E} \cdot \mathbf{n})^2] \quad (2.17)$$

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

$$f_e = -\frac{1}{2}\varepsilon_0[\Delta\varepsilon(\mathbf{E} \cdot \mathbf{n})^2] \quad (2.18)$$

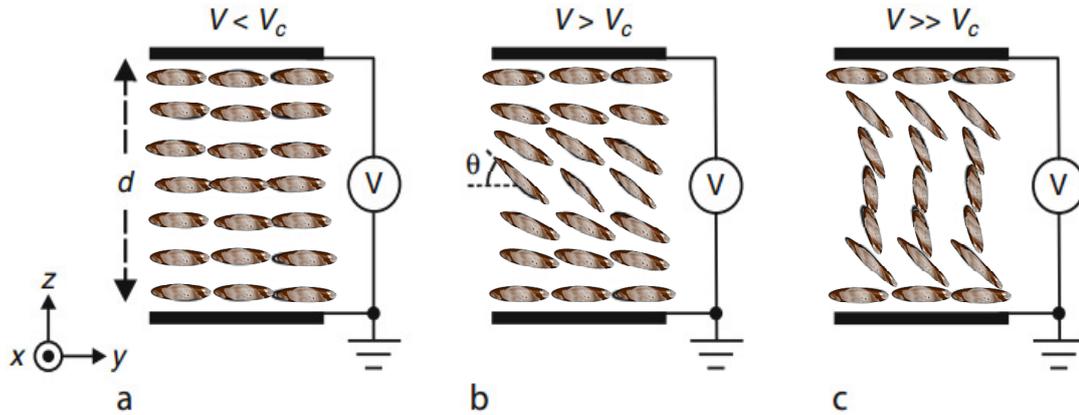
Aqui podemos notar que a anisotropia dielétrica desempenha um papel importante na configuração final do diretor quando um campo elétrico externo é aplicado. Se  $\Delta\varepsilon > 0$ , a configuração de menor energia é aquela em que o diretor se alinha na direção do campo. Por outro lado, a configuração de menor energia ocorre quando o diretor é perpendicular ao campo aplicado se  $\Delta\varepsilon < 0$ .

## 2.4.2 Efeito de Fréedericksz

A transição de Fréedericksz nada mais é do que a mudança de orientação do vetor diretor de um nemático sob ação de um campo elétrico ou magnético. Foi inicialmente observada por Fréedericksz e Zolina no ano de 1933 [47]. A transição de Fréedericksz está relacionada com as constantes elásticas do material, com a espessura da célula de cristal líquido e com a amplitude do campo elétrico aplicado. A deformação ou reorientação sofrida pelo o diretor nemático é um tanto interessante, pois não é proporcional ao campo aplicado. Para amplitudes de campo abaixo de certo valor limiar, o material permanece na configuração não perturbada. Ou seja, não há reorientação do diretor. Quando a amplitude do campo atinge um certo valor, as deformações começam a ocorrer e aumentam com o acréscimo na amplitude do campo. A resposta do material nemático ao campo aplicado depende de sua anisotropia dielétrica, como podemos ver na equação 2.18. A figura 2.7 mostra uma representação esquemática para a transição de Fréedericksz em um material com anisotropia positiva,  $\Delta\chi > 0$ , quando aplicamos um campo elétrico na direção do eixo z.

O campo elétrico aplicado exercerá torque sobre o diretor nemático, de modo a reorientá-lo em sua direção minimizando a densidade de energia. No caso de uma amostra com anisotropia dielétrica negativa, a reorientação ocorre para que o diretor fique perpendi-

Figura 2.7: 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, 2016.

cular ao campo aplicado. Durante a reorientação do vetor diretor, há ocorrência de um torque elástico que tende a reduzir as distorções na ordem nemática. A configuração de equilíbrio é aquela em que o somatório dos torques elástico e do campo se contrabalança, dando origem a uma nova orientação ao diretor. Esta mudança na orientação do diretor é denominada de *Transição de Fréedericksz*. Na aproximação de uma constante, o valor do campo limiar  $E_c$  é dado por:

$$E_c = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{K}{\varepsilon_0 |\Delta\varepsilon|}} \quad (2.19)$$

Aqui  $d$  é a espessura do filme de cristal líquido,  $\Delta\varepsilon$  a anisotropia e  $\varepsilon_0$  a permissividade elétrica do vácuo. Para que a transição ocorra, o campo elétrico tem que ter uma amplitude superior a  $E_c$ . Como podemos ver,  $E_c$  depende da constante elástica e da anisotropia dielétrica. De fato, é necessário que a redução da energia elétrica compense o ganho de energia elástica do sistema. Isso ocorre apenas quando o campo elétrico atinge o valor  $E_c$ . De acordo com a equação 2.19, quanto menor for a espessura do filme, maior será o campo necessário para que a orientação do diretor seja distorcida. Considerando a amostra como um capacitor de placas paralelas, podemos definir a voltagem de limiar,  $V_c$ , como

$$V_c = \pi \sqrt{\frac{K}{\varepsilon_0 |\Delta\varepsilon|}} \quad (2.20)$$

Note que  $V_c$  independe da espessura do filme.

### 2.4.3 Anisotropia Óptica

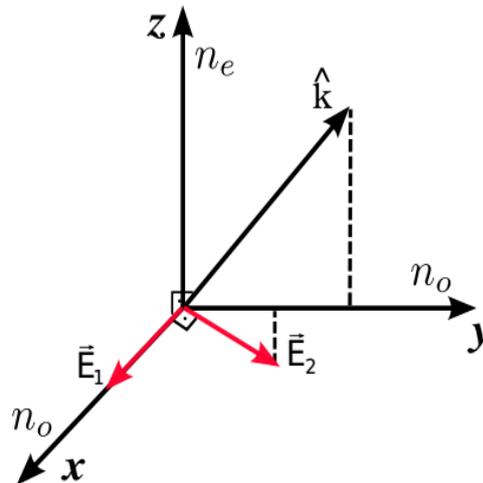
Como vimos, uma das propriedades importantes dos cristais líquidos nemáticos uniaxiais é a birrefringência. Em particular, cristais líquidos nemáticos uniaxiais apresentam

dois índices de refração:

- Índice de refração ordinário,  $n_o$  - medido quando a direção de polarização da luz incidente é perpendicular ao eixo óptico;
- Índice de refração extraordinário,  $n_e$  - medido quando a direção de polarização da luz incidente é paralela ao eixo óptico.

O eixo óptico nada mais é que, a direção em que a luz se propaga no material sem ter seu estado de polarização alterado. A birrefringência ou a anisotropia óptica dos cristais líquidos corresponde a diferença entre os dois índices de refração, o extraordinário e o índice ordinário, como podemos ver na figura 2.8,

Figura 2.8: Representação da direção de propagação e de polarização das ondas ordinárias e extraordinárias,  $\hat{k}$  é a direção de propagação da onda inicial,  $\mathbf{E}_1$  é o campo elétrico da onda ordinária e  $\mathbf{E}_2$  é o campo elétrico da onda extraordinária.



Fonte: Autor, 2016.

$$\Delta n = n_o - n_e = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad (2.21)$$

Quando a direção de polarização do feixe faz um ângulo arbitrário com o vetor diretor, o índice de refração efetivo experimentado pelo feixe será dado por [48]:

$$n_{eff} = \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e^2 \cos^2 \theta + n_o^2 \sin^2 \theta}} \quad , \quad (2.22)$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre o eixo óptico e a direção de propagação da luz. Nesta situação, a birrefringência será dada por:

$$\Delta n = n_{eff} - n_o \quad (2.23)$$

Como podemos analisar a equação 2.23, quando a direção de propagação da onda luminosa for paralela ao eixo óptico  $\theta = 0$ , temos  $n_{eff} = n_o$ , que é o mesmo índice de refração para a onda ordinária. Assim, as ondas geradas se propagam com a mesma

velocidade e são indistinguíveis. Quando a propagação for perpendicular ao eixo óptico, teremos  $n_{eff} = n_e$ , teremos a propagação de duas ondas com polarizações ortogonais ao longo do matéria: 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 saírem do meio birrefringente, as ondas ordinárias e extraordinárias são recombinadas formando uma única onda novamente, em geral possuem velocidade de propagação diferente. Contudo, quando se recombinam, elas apresentam a mesma propriedade da onda inicial com exceção de uma diferença de fase  $\delta$  na polarização do feixe que emerge do material nemático. Essa diferença pode ser calculada pela equação:

$$\delta = \int_0^d \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right) (n_{eff} - n_o) dz = \int_0^d \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right) \left( \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e^2 \cos^2 \theta + n_o^2 \sin^2 \theta}} - n_o \right) dz \quad (2.24)$$

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

#### 2.4.4 Torque Óptico em Cristais Líquidos

A reorientação do diretor nemático é um importante mecanismo para induzir efeitos ópticos em cristais líquidos. Então quando um sistema nemático é submetido a um campo óptico, suas moléculas anisotrópicas tendem a se reorientar devido à interação do campo com os dipolos permanentes ou induzidos das moléculas. O realinhamento mudará o índice de refração do material, assim como seu espectro de absorção. É importante lembrar que a reorientação induzida pelo campo óptico ocorre de maneira a produzir uma nova configuração para o diretor  $\hat{n}$ , minimizando a energia total do sistema [49, 50].

Podemos descrever a reorientação do vetor diretor  $\hat{n}$  minimizando a equação de energia elástica de Frank, apresentada nas seções anteriores. Para isso vamos considerar a contribuição do campo óptico para a densidade de energia do sistema  $f_{opt}$ , de forma que a densidade de energia total é

$$f = f_d + f_{opt} \quad , \quad (2.25)$$

onde  $f_{opt}$  é dado por:

$$f_{opt} = -\frac{\varepsilon_{\perp}}{8\pi} E^2 - \frac{\Delta\varepsilon \langle (\hat{n} \cdot \mathbf{E})^2 \rangle}{8\pi} \quad . \quad (2.26)$$

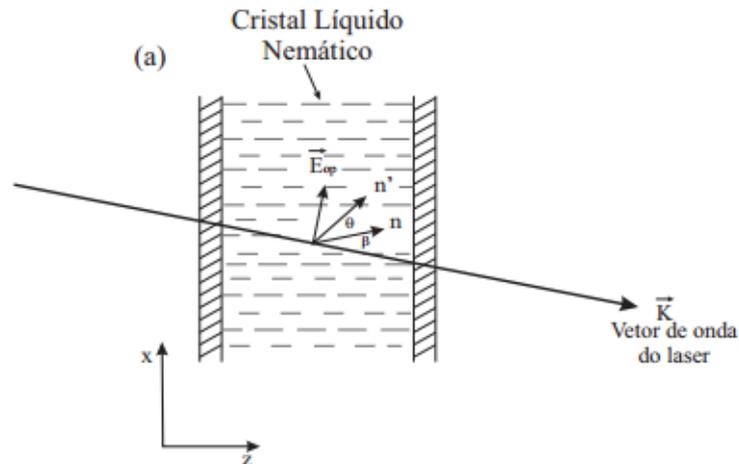
Aqui  $\langle \dots \rangle$  corresponde ao valor médio para campo óptico  $\langle E^2 \rangle = |E|^2/2$ , onde  $|E|$  é a magnitude do campo. Esta equação 2.26 é semelhante a equação 2.17, então as mesmas considerações são válidas. O torque óptico  $\mathbf{T}_{opt}$  que provoca a reorientação pode ser escrito como:

$$\mathbf{T} = \mathbf{P} \times \mathbf{E} = \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi} \langle (\hat{n} \cdot \mathbf{E})(\hat{n} \times \mathbf{E}) \rangle \quad (2.27)$$

Considerando aproximação de uma constante e que um feixe linearmente polarizado incide em um cristal líquido nemático, como representado na figura 2.9.

O vetor de propagação da onda,  $\mathbf{k}$ , faz um ângulo  $\beta$  com a direção do vetor diretor

Figura 2.9: Configuração dos índices de refração referente ao eixo óptico.



Fonte: [17]

$\hat{n}$ , antes da perturbação óptica. Sendo uma amostra com anisotropia dielétrica positiva ( $\Delta\varepsilon > 0$ ), a aplicação do campo óptico irá promover uma reorientação no diretor, que irá rotacionar de um ângulo  $\theta$ . O vetor de propagação de onda  $\mathbf{k}$  passa a fazer um ângulo  $\beta + \theta$  com o vetor diretor perturbado. Para pequenas distorção do vetor diretor  $\hat{n}$ , é possível minimizar a energia total de forma a obter uma equação de equilíbrio entre o torque óptico e o torque elástico, dada por:

$$K \frac{d^2\theta}{dz^2} + \frac{\Delta\varepsilon \langle E_{opt}^2 \rangle}{8\pi} \sin 2(\beta + \theta) = 0 \quad , \quad (2.28)$$

onde  $E_{opt}^2$  é o valor médio da campo elétrico óptico. Para pequenos valores de  $\theta$ , podemos escrever a equação acima como:

$$2\zeta^2 \frac{d^2\theta}{dz^2} + (2 \cos 2\beta)\theta + \sin 2\beta = 0 \quad , \quad (2.29)$$

onde  $\zeta^2 = 4\pi K / [\Delta\varepsilon \langle E_{opt}^2 \rangle]$  é um comprimento característico, denominado de comprimento de coerência. Considerando que a superfície da célula induz um alinhamento normal à parede, denominado de alinhamento homeotrópico, temos que  $\theta = 0$  em  $z = 0$  e em  $z = d$ . Assim, a solução para equação anterior é:

$$\theta = \frac{1}{4\zeta^2} \sin 2\beta (dz - z^2). \quad (2.30)$$

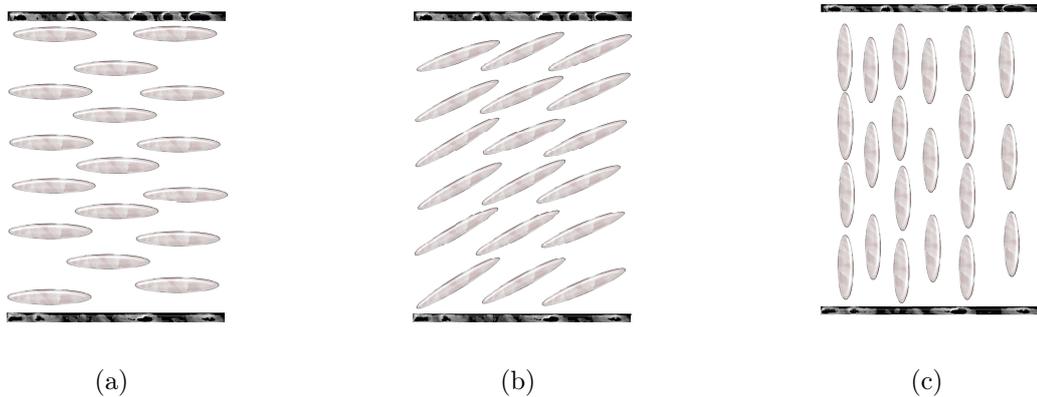
Esta equação mostra que a reorientação é máxima no centro da amostra, sendo suprimida pela orientação induzida pela superfícies do filme.

## 2.5 Efeitos de Superfície

Quando uma amostra líquido-cristalina entra em contato com uma superfície, há o surgimento de uma interação dos átomos ou moléculas que formam a superfície com as moléculas de cristal líquido. Essa interação pode ser usada para fixar o alinhamento

das moléculas líquido-cristalinas nas vizinhanças da superfície, gerando um alinhamento macroscópico no sistema [51]. A presença de uma superfície define então uma direção preferencial para o vetor diretor. Este fenômeno é chamado de ancoramento superficial e foi descoberto por Mauguin [52] em 1913, durante a análise um sistema líquido-cristalino depositado em uma superfície de mica. O ancoramento superficial pode ser três tipos: planar, oblíquo ou homeotrópico, como está representado na figura 2.10.

Figura 2.10: 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, 2016.

As superfícies podem receber tratamento mecânico e/ou químico no intuito de viabilizar o melhoramento e controle da direção induzida pelo ancoramento superficial. Nesse trabalho, realizamos um tratamento mecânico que produz ranhuras por fricção na superfície de um substrato vítreo com deposição de polímero. Esse processo é chamado de esfregamento ou *rubbing*.

De acordo com a intensidade da interação efetiva existente na interface, podemos classificar o ancoramento de ordem orientacional em dois tipos: *ancoramento superficial forte* [53] e *ancoramento superficial fraco* [46]. O ancoramento é dito do tipo forte quando as forças de superfície são fortes o suficiente para impor uma direção bem definida ao vetor diretor  $\hat{n}$  na superfície. Assim as condições de contorno impostas pelas superfícies são sempre satisfeitas. O ancoramento é dito do tipo fraco quando a configuração do diretor não é bem definida, podendo variar na superfície.

A energia de ancoramento tem uma dependência com a orientação do diretor nas proximidades da interface. A direção preferencial induzida pela superfície é chamada de *eixo fácil* e uma vez que um cristal líquido orienta-se na direção desse eixo, sua energia de superfície será mínima. A densidade de energia de superfície foi primeiro proposta por Rapini-Papoular [54] através da seguinte expressão

$$f_s = \frac{1}{2} W_0 \sin^2 \phi \quad , \quad (2.31)$$

onde a constante  $W_0$  é a intensidade de ancoramento e possui unidade de energia por área [55],  $\phi$  é o ângulo entre o diretor  $\hat{n}$  e o eixo fácil. A partir da equação 2.31 podemos

escrever a energia de ancoramento da seguinte forma

$$F_s = \frac{1}{2} \int_s W_0 \sin^2 \phi \, d^2r. \quad (2.32)$$

Quanto maior for a intensidade do ancoramento, mais energia será necessária para desviar o diretor do eixo fácil [55].

## 2.6 Dinâmica de Reorientação do Vetor Diretor

Para obter a dinâmica de reorientação do diretor em uma célula de cristal líquido nemático, é preciso levar em consideração todos os torques que atuam no vetor diretor  $\hat{n}$ , tais como: o torque óptico, elástico e viscoso. Vamos considerar a geometria da figura 2.9. Usando a aproximação de uma contante, a equação de equilíbrio dos torques é dada por:

$$\gamma \frac{\partial \theta}{\partial t} = K \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \frac{\Delta \varepsilon \langle E_{opt}^2 \rangle}{8\pi} \sin(2\beta + 2\theta) \quad , \quad (2.33)$$

onde  $\gamma$  é o coeficiente de viscosidade efetivo. O termo do lado esquerdo da igualdade corresponde a resistência viscosa para rotacionar o diretor. Considerando  $\theta$  muito pequeno, temos que  $\sin \theta \approx \theta$  e  $\cos \theta \approx 1$ . Considerando que  $\mathbf{E}_{opt}$  é campo elétrico produzido por uma onda plana, que podemos escrever que  $\theta(t, z) = \theta(t) \sin(\frac{\pi z}{d})$ . Assim, temos que a equação para a dinâmica de reorientação do diretor é dado por:

$$\gamma \frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{K\pi^2}{d^2} \theta + \frac{\Delta \varepsilon \langle E_{opt}^2 \rangle}{8\pi} \sin(2\beta) + \theta \frac{\Delta \varepsilon \langle E_{opt}^2 \rangle}{4\pi} \cos(2\beta) \quad (2.34)$$

Como podemos ver na equação 2.33, para que ocorra o dinâmica de reorientação do vetor diretor o torque óptico  $\gg$  torque elástico, ou seja:

$$\left| \frac{\Delta \varepsilon \langle E_{opt}^2 \rangle}{8\pi} \sin(2\beta + 2\theta) \right| \gg \left| K \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \right| \quad . \quad (2.35)$$

Desconsiderando o efeito da contribuição do torque elastico na equação 2.34, obtemos a seguinte expressão:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = a + b\theta \quad , \quad (2.36)$$

onde

$$a = \frac{\Delta \varepsilon \langle E_{opt}^2 \rangle}{8\pi\gamma} \sin(2\beta), \quad (2.37)$$

e

$$b = \frac{\Delta \varepsilon \langle E_{opt}^2 \rangle}{4\pi\gamma} \cos(2\beta). \quad (2.38)$$

Se considerarmos que o termo  $E_{opt}^2$  está associado a um pulso quadrado, de maneira que  $E_{opt}^2 = 0$  para  $t < 0$  e  $E_{opt}^2 = E_o^2$  para  $0 < t < \tau_p$ , a solução para  $\theta$  é:

$$\theta(t) = \frac{a}{b}(e^{bt} - 1) \quad , \quad 0 < t < \tau_p. \quad (2.39)$$

Aqui  $\tau_p$  representa a duração do pulso eletromagnético. A dependência com o fator geométrico  $\sin 2\beta$  se deve à orientação relativa entre o diretor e direção de propagação do pulso. Para uma onda estacionária, o valor de  $\theta$  pode ser dado pela equação

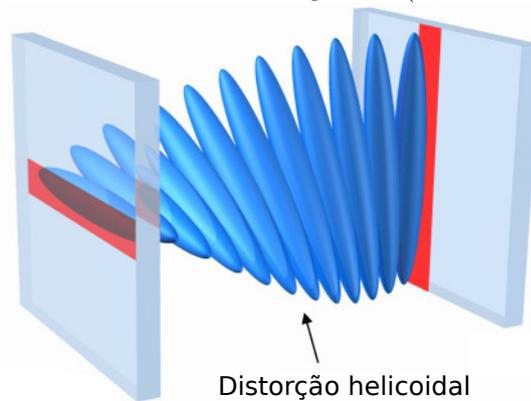
$$\frac{\theta(t)}{\langle \theta \rangle} = \frac{12}{\pi^2} \frac{t}{\tau_r} \frac{t}{\tau_r} \quad , \quad (2.40)$$

onde  $\langle \theta \rangle$  é o valor médio de  $\theta$  sobre toda a espessura da amostra e  $\tau_r$  é o tempo de reorientação do vetor diretor na fase nemática, dado por  $\tau_r = \gamma d^2 / K \pi^2$ .

## 2.7 Dinâmica da Célula com Deformação Helicoidal

Como foi dito no capítulo anterior, os mostradores digitais de cristais líquidos atuais 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 2.11.

Figura 2.11: Configuração helicoidal do diretor de uma amostra nemática confinada entre duas superfícies planares, com eixos fáceis ortogonais (linhas vermelhas).



Fonte: [56].

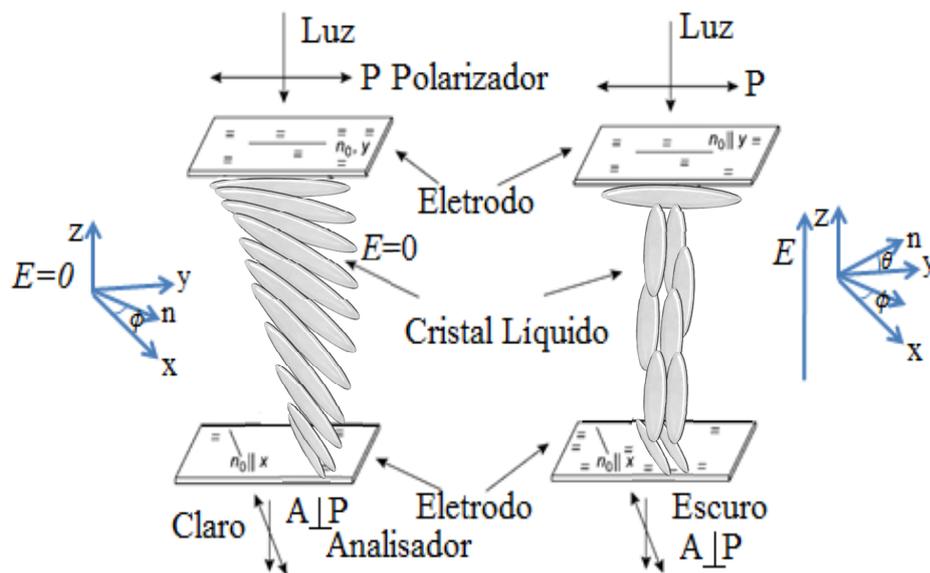
A partir de agora, vamos considerar sempre um material com anisotropia dielétrica positiva  $\Delta\varepsilon > 0$ . Quando um campo elétrico é aplicado ao eixo  $z$  de uma célula com essa configuração helicoidal, como mostra a figura 2.11, ocorre o efeito de reorientação do diretor. No entanto, essa reorientação é acompanhada pelas deformações do tipo divergência (*Splay*), curvatura (*Bend*) e torção (*Twist*) [57, 58]. Na ausência de um campo elétrico externo, a polarização de uma luz incidente de baixa intensidade tende a rotacionar, seguindo a semi-hélice circular produzida pelo diretor [57, 58]. A rotação na polarização é de  $\phi = \frac{\pi}{2}$  e ocorre quando a seguinte relação é satisfeita

$$\frac{\Delta n d}{\lambda} \gg 1 \quad , \quad (2.41)$$

aqui  $\Delta n$  é anisotropia óptica,  $d$  é a distância entre as lâminas e  $\lambda$  o comprimento de onda da luz incidente. Quando uma voltagem muito acima do limiar de Fredericksz é aplicada, o diretor  $\hat{n}$  é reorientado na direção perpendicular as superfícies da célula, de forma que não há rotação na polarização da luz incidente, como está representado na figura 2.12. Para esta geometria, o limiar de voltagem é dado por:

$$V_c = \pi \sqrt{\frac{(K_{11} + \frac{K_{33} - 2K_{22}}{4})}{\varepsilon_0 \Delta \varepsilon}} \quad (2.42)$$

Figura 2.12: Dinâmica de reorientação de uma célula com distorção helicoidal.



Fonte: Autor, 2016.

### 2.7.1 Dinâmica da Transição de Fréedericksz

Para células com deformação helicoidal do diretor, o fenômeno de reorientação é muito mais complexa do que aquela descrita na seção 2.6. Isto porque a reorientação do eixo óptico envolve a variação dos ângulos polar  $\theta(z)$  e azimutal  $\phi(z)$ , com o diretor sendo dado por  $\hat{n} = (\cos \theta \cos \phi, \cos \theta \sin \phi, \sin \theta)$ . As equações de movimento para estes ângulos são obtidas usando o balanço dos torques, de forma que:

$$\begin{aligned} \gamma \frac{\partial \phi}{\partial t} &= (K_{11} \cos^2 \phi + K_{33} \sin^2 \phi) \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \right) + (K_{33} - K_{11}) \sin \phi \cos \phi \left( \frac{\partial \phi}{\partial z} \right)^2 \\ &+ [2K_{22} \cos^2 \phi + K_{33} (\sin^2 \phi - \cos^2 \phi)] \sin \phi \cos \phi \left( \frac{\partial \theta}{\partial z} \right)^2 \end{aligned} \quad (2.43)$$

$$\begin{aligned} \gamma \frac{\partial \theta}{\partial t} &= (K_{22} \cos^2 \phi + K_{33} \sin^2 \phi) \left( \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \right) \\ &- 2 [2K_{22} \cos^2 \phi + K_{33} (\sin^2 \phi - \cos^2 \phi)] \tan \phi \left( \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) \left( \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (2.44)$$

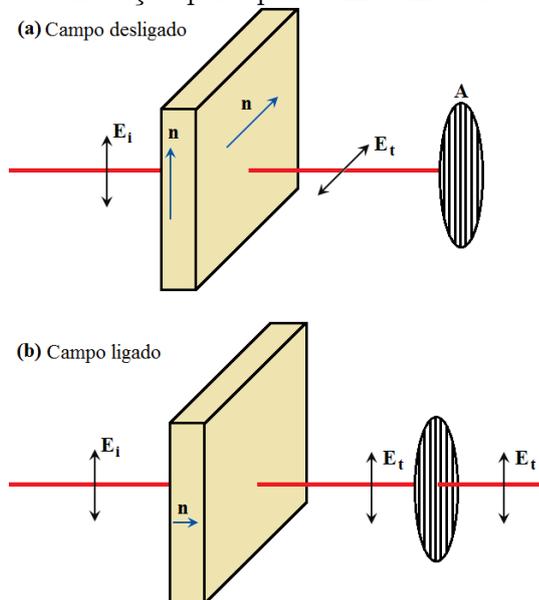
A solução deste par de equações diferenciais é complexa e só pode ser feita numericamente, o que dificulta a análise de medidas de reorientação óptica nesta geometria. Contudo, diferentes estratégias foram desenvolvidas para estimar o tempo de relaxação de células nemáticas com distorção helicoidal durante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

### 2.7.2 Determinação Experimental da Reorientação

Considere que a transição de Fredericksz é monitorada em uma amostra nemática com distribuição helicoidal do diretor, por meio da medida da intensidade da luz transmitida pela amostra. Vamos supor que a polarização do feixe incidente é paralela à orientação do vetor diretor na face de incidência, como mostra a figura 2.13. Com o campo elétrico desligado, a polarização da luz sofrerá uma rotação de  $\pi/2$  ao se propagar através da amostra. Se um analisador **A**, com direção seletiva igual ao do campo incidente, é colocado após a amostra, não haverá luz transmitida, de forma que intensidade medida é zero. Quando o campo externo é ligado e o sistema atinge a configuração de equilíbrio, o vetor diretor é orientado na direção do campo externo, de forma que não há rotação na polarização do feixe ao se propagar ao longo da amostra. Nesta situação, a intensidade da luz transmitida pelo analisador será máxima.

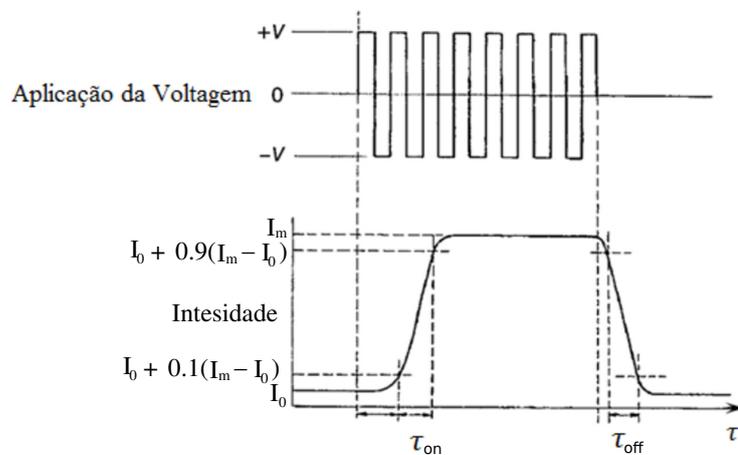
A dinâmica da transição de Fredericksz é feita medindo o transiente na intensidade do feixe que passa pelo analisador quando o campo é ligado ou desligado. Neste caso, podemos definir dois tempos característicos para o transiente na intensidade:  $\tau_{on}$  - tempo no qual a intensidade do feixe que passa pelo analisador cresce de 10% até 90% do valor de equilíbrio após o campo ser ligado;  $\tau_{off}$  - tempo no qual a intensidade do feixe diminui de 90% até 10% do valor de equilíbrio após o campo ser desligado. A figura 2.14 mostra uma representação do sinal medido e a definição dos tempos  $\tau_{on}$  e  $\tau_{off}$ , 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 2.13: Dinâmica de reorientação para para uma amostra com distribuição helicoidal.



Fonte: Autor, 2016.

Figura 2.14: Tipo de oscilograma que define o tempo de resposta de efeito twist.



Fonte: Autor, 2016.

# 3

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 3.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo apresentaremos materiais e os aparatos experimentais utilizados para medir o tempo de reorientação do vetor diretor  $\hat{n}$  quando está submetido a um campo elétrico. Apresentamos os compostos usados nesta pesquisa, ressaltando suas principais características. Mais especificamente, será apresentado o processo de preparação das amostras, que consiste na dopagem do cristal líquido, na preparação de células que geram o alinhamento helicoidal e no preenchimento das células. Além disso, será apresentada a técnica de microscopia óptica luz polarizada (MOLP), que foi de extrema importância para determinar alguns parâmetros do cristal líquido, como alinhamento e temperatura de transição.

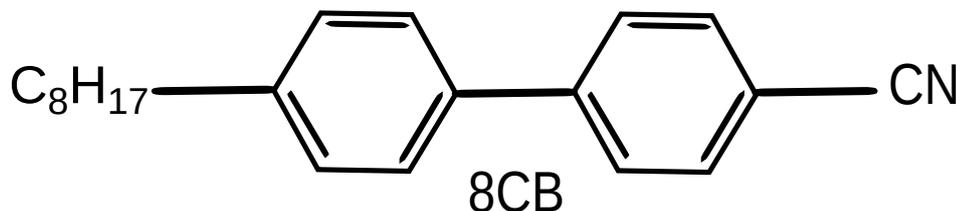
### 3.2 Preparação das Amostras

Foi escolhido o composto *4-n-octil-4-n-cianobifenil* (8CB) como nossa amostra de cristal líquido. Ele apresenta 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 após exposição a laser e foi adquirido da empresa *Sigma – Aldrich*, sendo utilizado como foi recebido. A 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 ( $P < 200mW$ ). A tabela 3.1 mostra os valores das constantes físicas do 8CB, como: elásticas [59], densidade, viscosidade rotacional [60], índice de refração [59] e anisotropia dielétrica [61], respectivamente.

Tabela 3.1: Constantes físicas do cristal líquido 8CB

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

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



Fonte: Autor, 2016.

As nanopartículas utilizadas neste trabalho foram sintetizadas pelo Grupo de Catálise e Reatividade Química, coordenado pelo professor Mario Roberto Meneghetti. Foram usados nanopartículas em formato de bastão e esfera para dopar os cristais líquidos. Os nanobastões ouro foram preparados em solução aquosa pelo método mediado por semente [62], com comprimento final de 40 nm e razão de comprimento e largura de 2,5. Nanoesferas ouro foram sintetizadas em tolueno por um sistema líquido-líquido de duas fases [63], com diâmetro de 4nm. Nas síntese das nanopartículas, foi utilizado o surfactante CTAB (Brometo de CetilTrimetilAmonio) como agente estabilizante.

Amostras de 8CB foram dopadas com nanoesferas e nanobastões na concentração de 0,02% 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 3.2 mostra as microscopias eletrônicas de varredura e o espectro de absorção da amostras de 8CB dopados com nanobastões (NB) e nanoesferas (NE) de ouro [64]. 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 plásmon do ouro. Em particular, vemos que a banda de plasmon transversal, centrada em 507 nm, é maior do que a banda plásmon longitudinal, centrada em 669 nm, indicando que o nanobastões de ouro estão alinhados paralelamente ao campo do diretor da fase nemática.

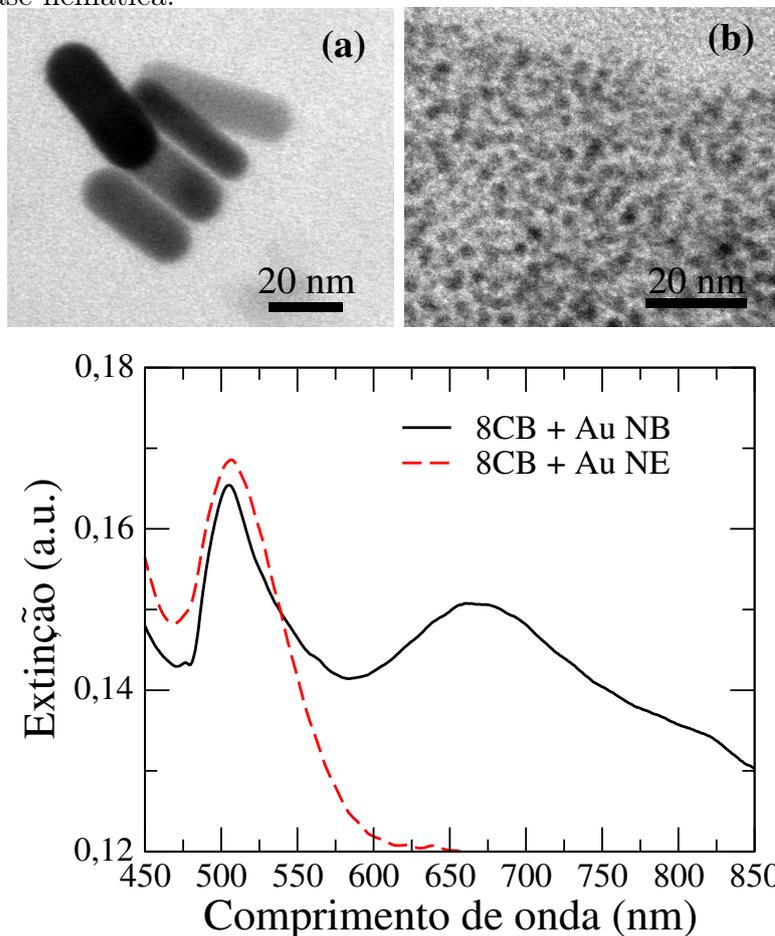
### 3.3 Preparação das Células com Deformação Helicoidal

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 2cm<sup>2</sup>. 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 3.2: Os espectros de extinção de nanobastões e nanoesferas de ouro dispersos no 8CB. A banda plasmon transversal (507nm) é maior do que a banda plásmom longitudinal (669nm), indicando que o nanobastões de ouro estão alinhados paralelamente ao campo do diretor da fase nemática.



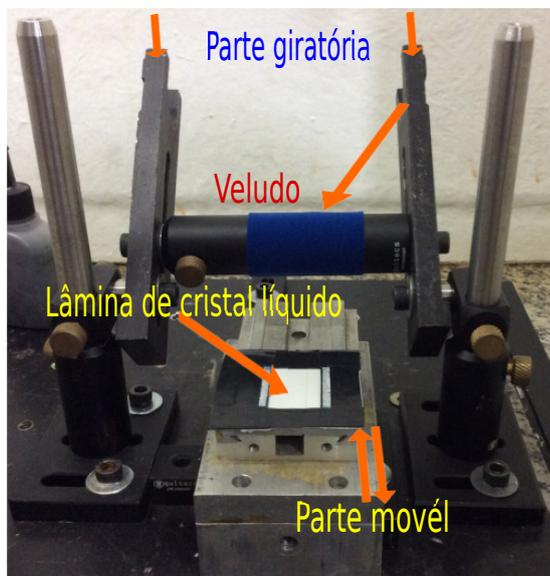
Fonte:[64]

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  $200 \text{ rad}/s^2$ , durante 60s. Em seguida, as lâminas foram levadas à estufa por 1 hora, sob temperatura de 373K.

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 3.3, 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.

Figura 3.3: Modelo do aparato usado para fazer o alinhamento.



Fonte: Autor, 2016.

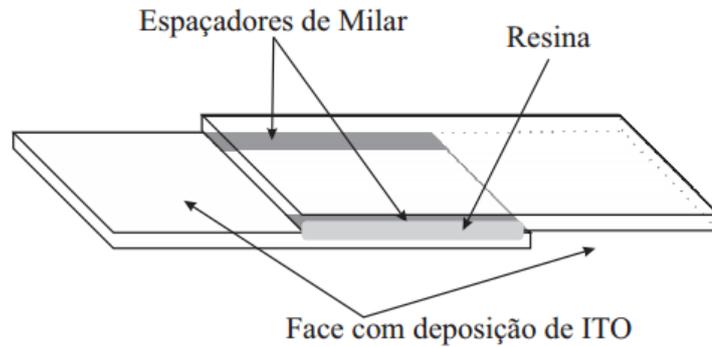
Uma vez definido eixo fácil sobre a superfície de PVA, é feita a colagem dos vidros de forma que a direção relativa do esfregamento em cada superfície seja de noventa graus. Neste caso, são usados espaçadores de mylar com  $80 \mu\text{m}$  de espessura para fixar a separação das lâminas, conforme representado na figura 3.4. 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 eficiência da distorção helicoidal é realizada a 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.

### 3.4 Microscopia Óptica de Luz Polarizada

A técnica de microscopia óptica de luz polarizada é um método de investigação bem estabelecido para o estudo de sistemas líquido-cristalinos, que permite determinar com boa precisão as fases e as temperaturas de transição de uma dada amostra. Embora tenha sido desenvolvida no final do século XIX, ela continua a ser a técnica mais empregada no estudo de cristais líquido. A microscopia de luz polarizada permite tanto identificar as fases líquido-cristalinas exibidas por novos compostos sintetizados, e também determinar como os agentes dopantes afetam as transições de fase de compostos já bem conhecidos. Além disso, esta técnica permite verificar a qualidade das células de cristais líquidos que

Figura 3.4: Modelo da montagem da célula do cristal líquido.

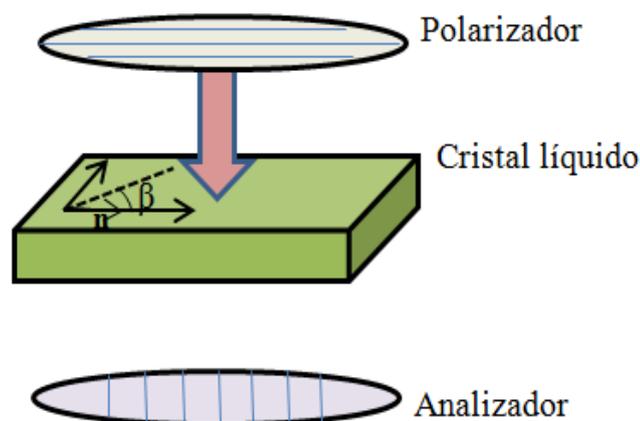


Fonte: Autor, 2016.

serão usadas no estudo de propriedades ópticas e eletro-ópticas.

Em linhas gerais, a técnica de microscopia de luz polarizada consiste na obtenção de imagens a partir da luz transmitida por uma amostra situada entre dois polarizadores cruzados. Se a amostra é isotrópica, a imagem obtida é escura por conta da ausência de luz transmitida, uma vez que não há rotação do plano de polarização da luz durante a 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.

Figura 3.5: Configuração básica usada na microscopia de luz polarizada.



Fonte: Autor, 2016.

Para entender melhor a técnica, vamos considerar uma amostra líquido-cristalina com

Tabela 3.2: Temperaturas de transição nemática-esmética-A e as espessuras das amostras do cristal líquido 8CB puro e dopado com nanopartículas de ouro.

Amostra	$T_{NA}$ (K)	Espessura $\ell$ ( $\mu\text{m}$ )
8CB	306,6	93
8CB + Au NB	306,2	90
8CB + Au NE	306,0	85

alinhamento planar, com o diretor  $\hat{n}$  está paralelo ao plano da célula  $XY$ . A amostra está situada entre dois polarizadores cruzados, conforme a figura 3.5. Ao passar pelo primeiro polarizador, um feixe de luz adquire uma polarização linear bem definida, que faz um ângulo  $\beta$  com o vetor diretor  $\hat{n}$  o regime de incidência é normal. Ao se propagar pela amostra, o feixe é decomposto em duas ondas: uma ordinária e outra extraordinária, que apresentam polarizações ortogonais. Estas ondas se propagam com velocidades diferentes ao longo da amostra por conta da birrefringência do material, dando origem a uma diferença de fase entre as duas ondas. Como consequência, o feixe transmitido pela amostra tem o seu plano de polarização rotacionado em relação ao plano de polarização da luz incidente. Desta forma, a intensidade da luz que passa pelo segundo polarizador dependerá dos índices de refração ordinário e extraordinário,  $n_o$  e  $n_e$ , do ângulo  $\beta$  e da espessura da amostra  $d$ , sendo dada por:

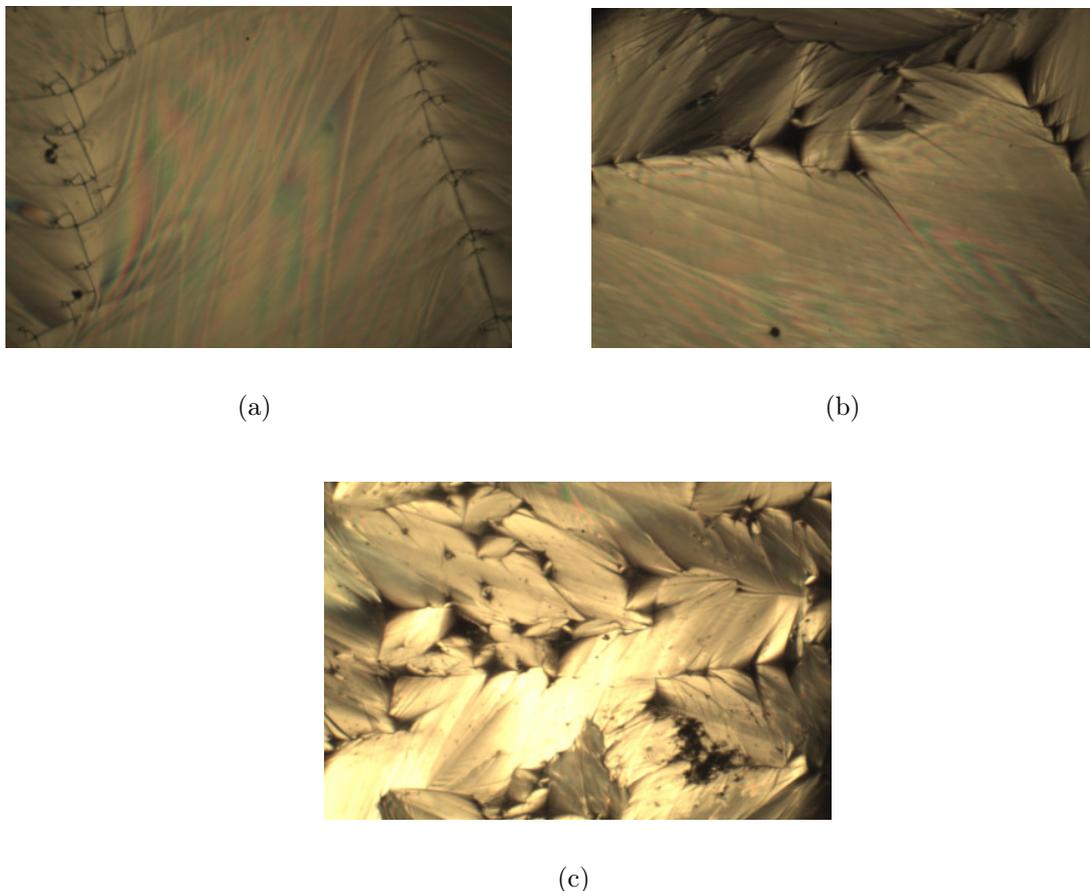
$$I = I_0 \sin^2 2\beta \sin^2 \left[ \frac{\pi d}{\lambda_0} \left( \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e^2 \cos^2 \theta + n_o^2 \sin^2 \theta}} - n_o \right) \right], \quad (3.1)$$

onde  $I_0$  é intensidade da luz incidente sobre a amostra e  $\lambda_0$  é o comprimento de onda usado. Aqui  $\theta$  corresponde a um eventual ângulo que o vetor diretor faz com o eixo  $z$ . No caso de uma amostra planar,  $\theta = 0$ .

As medidas de microscopia óptica de luz polarizada foram realizadas em um microscópio trinocular *LT2000TAC*, da empresa Bioval. Nas medidas, foi utilizado uma objetiva acromática 10x e a imagem foi adquirida por uma câmara de 3 megapixels, com auxílio do *softwareTSViwer*. O sistema de aquecimento foi usado um forno INSTECHCS 412W, conectado a um controlador de temperatura mK2000. O sistema de aquecimento apresenta resolução de  $0,001K$  e taxa de aquecimento que pode ser controlado por meio do software Win Temp.

Na figura 3.6, são apresentadas as microscopias de luz polarizadas para a fase esmética-A das amostras de 8CB puro e dopado com 0,02% em massa de nanopartículas de ouro em formato de bastão (NB) esfera (NE). As amostras estavam confinadas na geometria helicoidal, conforme descrito na seção anterior. As imagens mostram um bom alinhamento das amostras, com a formação de domínio focais cônicos típicos da fase esmética A. Usando a microscopia de luz polarizada, foi possível estimar a temperatura de transição nemática-esmética-A,  $T_{NA}$  de cada amostra, como mostrado na tabela 3.1:

Figura 3.6: Texturas das células de cristais líquidos na fase esmética-A com alinhamento helicoidal: a) 8CB puro, b) 8CB com nanobastões de ouro e c) 8CB com nanoesferas de ouro.



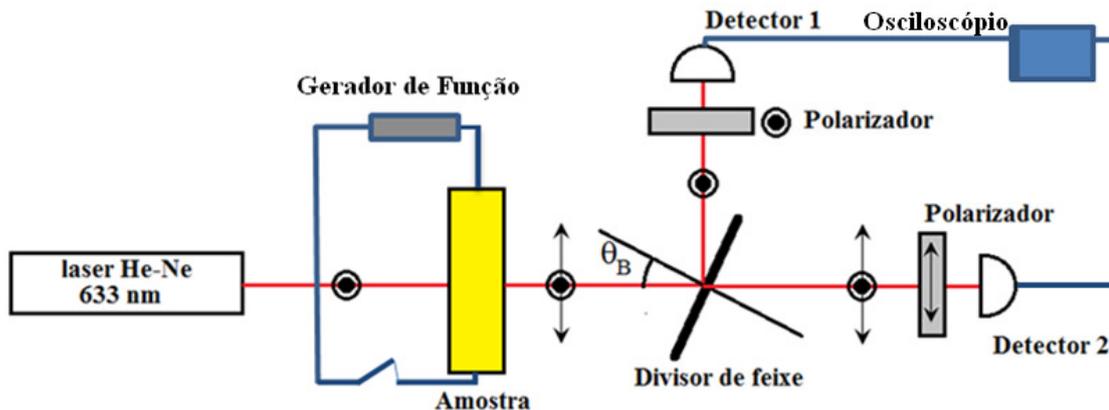
Fonte: Autor, 2016.

### 3.5 Aparato Para as Medidas de Reorientação

Aqui mostraremos o aparato experimental usado para determinar o tempo de chaveamento óptico nas amostras de cristal líquido 8CB puro e dopado com nanopartículas de ouro. O aparato experimental utilizado para caracterizar o fenômeno de reorientação do vetor diretor está representado na figura 3.7 para a amostra com alinhamento twist. Foi usado como fonte de luz um laser de  $He - Ne$ , com comprimento de onda de 633 nm, linearmente polarizado na direção vertical. Foi usada a configuração de incidência normal, com a amostra situado no 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 MSG 4220 da empresa Minipa. Foi aplicada uma voltagem AC sobre as amostra, com frequência de 1 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

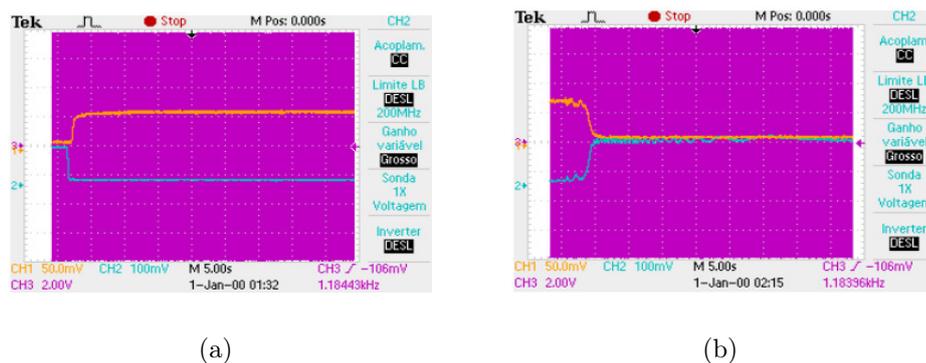
de refração  $n_{sl} = 1.5$ , o ângulo de Brewster é  $\theta_B \approx 56^\circ$ . O feixe transmitido e refletido foram medidos por dois detectores PDA36A, da empresa Thorlabs. Foram usados polarizadores em frente de cada detetor para eliminar eventuais sinais residuais gerados por espalhamento. Os sinais medidos pelos detectores foram coletados usando um osciloscópio *TDS2022B* da empresa Tektronik.

Figura 3.7: Ilustração do aparato experimental para determinar o tempo de orientação das lâminas CL com alinhamento twist.



Fonte: Autor, 2016.

Figura 3.8: Imagem da tela do osciloscópio mostrando o transiente nas intensidades medidas pelos detectores 1 (curva laranja) e 2 (curva azul) quando o campo elétrico é (a) ligado ou (b) desligado.



Fonte: Autor, 2016.

Uma vez que a voltagem é ligada ou desligada, as intensidades das ondas com polarização horizontal e vertical variam no tempo, conforme descrito no final do capítulo 2. 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. A figura 3.8 mostra a variação da intensidade dos feixes nos dois detectores quando o campo é ligado e desligado.

---

No próximo capítulo serão apresentados os principais resultados obtidos neste trabalho, onde os efeitos associados à adição de nanopartículas de ouro serão explorados. Como veremos, a geometria das nanopartículas desempenha um papel significativo na resposta eletro-óptica dos cristais líquidos, especialmente nas proximidades da transição de fase nemática-esmética-A.

## RESULTADOS E DISCURSÕES

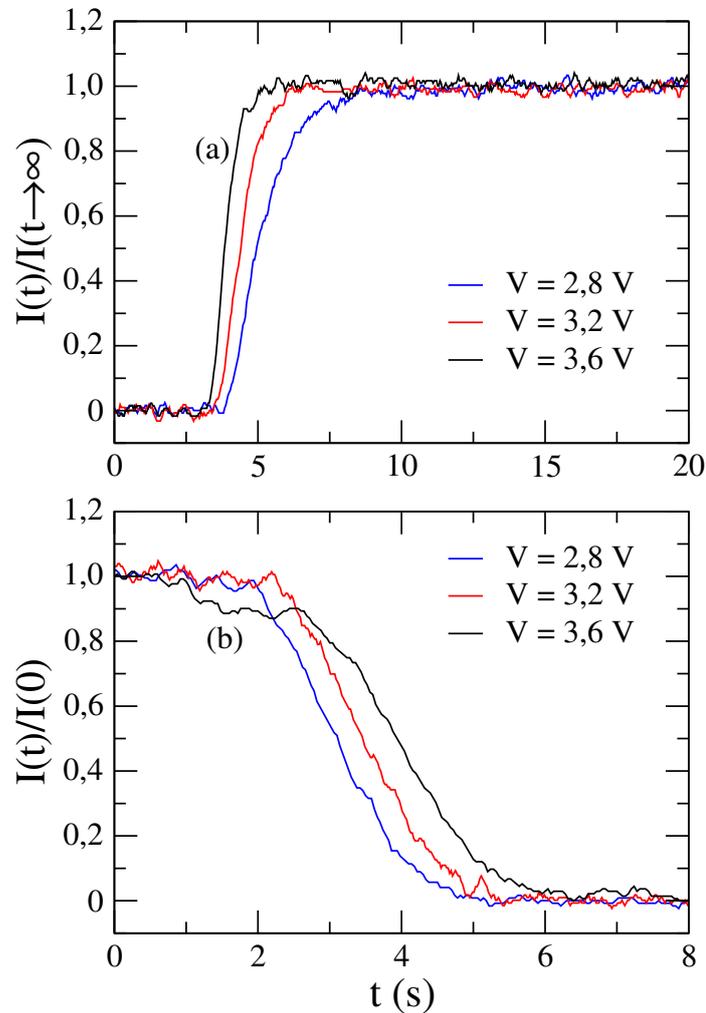
Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos para a dinâmica de reorientação do eixo óptico em amostras de cristais líquidos 8CB puro e dopado com nanopartículas de ouro (Au), confinadas em células com configuração helicoidal. Em particular, foram usadas nanopartículas nos formatos de esfera (NE) e bastão (NB). Como vimos no capítulo anterior, a adição de nanopartículas promoveu uma leve redução na temperatura de transição nemática-esméctica-A do 8CB, indicando a formação de uma pequena desordem local [64]. As espessuras das amostras são  $d_P = 93\mu\text{m}$  (8CB puro),  $d_E = 83\mu\text{m}$  (8CB + Au NE) e  $d_B = 90\mu\text{m}$  (8CB + Au NB).

A dinâmica de reorientação foi investigada usando um aparato experimental que é sensível a variações na polarização da luz transmitida pela amostra. Neste caso, a partir do transiente na intensidade do feixe medido em um dos detetores, é possível determinar os tempos de chaveamento óptico  $\tau_{on}$  e  $\tau_{off}$  quando um campo externo é ligado ou desligado. 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 Fredericksz, estimado experimentalmente em  $V_c \approx 1.8$  V.

### 4.1 Reorientação do Vetor Diretor no 8CB Puro

O tempo de resposta, ou chaveamento, característico para a reorientação do eixo óptico é uma propriedade fundamental para o desempenho de dispositivos eletro-ópticos baseados em cristais líquidos. Um exemplo disso, é que o ângulo formado pelo desvio na orientação dos vetores diretores em um mostrador digital afeta o tempo de resposta e a taxa de contraste do dispositivo. Na Figura 4.1, é mostrado o transiente na intensidade do feixe durante a reorientação, para diferentes valores da tensão aplicada. As medidas foram realizadas na temperatura reduzida  $t_r = 0,0065$ . A temperatura reduzida é definida como  $t_r = [1 - T/T_{NA}]$ , onde  $T$  é a temperatura da amostra e  $T_{NA}$  é a temperatura da transição nemática-esméctica-A. Ao ligar o campo, vemos que a intensidade do sinal medido pelo detetor cresce continuamente, indicando que a configuração helicoidal evolui para uma configuração homeotrópica no interior da célula, como mostra a figura 4.1 (a). Podemos notar ainda que o tempo para que a reorientação ocorra diminui à medida que a tensão aplicada aumenta, com o transiente se tornando mais íngreme.

Figura 4.1: 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, com  $t_r = 0,0065$ .



Fonte: Autor, 2016.

Quando o campo é desligado, vemos que a reorientação ocorre de forma mais rápida nas amostras submetidas ao maior potencial, como mostra a figura 4.1 (b). Neste caso, vemos que a intensidade medida pelo detector diminui, mas com 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 calamítica, num fenômeno conhecido como escoamento inverso ou *backflow* [65]. Estas oscilações na intensidade do feixe dependem do ancoramento superficial ao qual a amostra é submetida. O escoamento inverso tende a induzir uma rotação no diretor antes que o estado final 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 [65]. De fato, o ancoramento superficial tende a suprimir o escoamento inverso. No que diz respeito ao tempo de reorientação para retornar à configuração helicoidal, é possível notar

que ele diminui quando a voltagem aplicada é maior, refletindo o alto custo energético associado à deformação da ordem helicoidal induzida pelas superfícies das células.

Na figura 4.2, é apresentada a evolução temporal da intensidade transmitida pela amostra em diferentes temperaturas, quando o campo externo é ligado ou desligado. Neste caso, a amplitude da voltagem aplicada foi fixada em  $V = 2,8V$ . Quando o campo externo é ligado, vemos que o tempo de reorientação tende a ser mais longo à medida que a temperatura se aproxima da transição de fase nemática-esmética-A ( $t_r \rightarrow 0$ ). Isto pode estar associado ao fato da viscosidade rotacional cresce à medida que a amostra se aproxima da fase esmética-A. De fato, é esperado que as constantes elásticas e viscosidade rotacional da fase nemática cresçam nas proximidades da transição nemática-esmética-A [59]. Com isso, a dinâmica de reorientação torna-se sensível à temperatura da amostra. Quando o campo é desligado, vemos que dinâmica de reorientação é praticamente independente da temperatura da amostra, não havendo sinais de efeitos associados à proximidade da transição nemática-esmética-A. Isto mostra que o retorno para configuração helicoidal ocorre por meio de um processo complexo, onde escoamento inverso pode ter uma contribuição predominante. De fato, o escoamento inverso é governado por um processo de difusão de massa. Uma vez que constante de difusão varia muito pouco nessa faixa de temperatura ( $\Delta T \approx 2K$ ), a dinâmica de reorientação da configuração homeotrópica induzida pelo campo para a configuração helicoidal induzida pelas superfícies deve ser independente da temperatura.

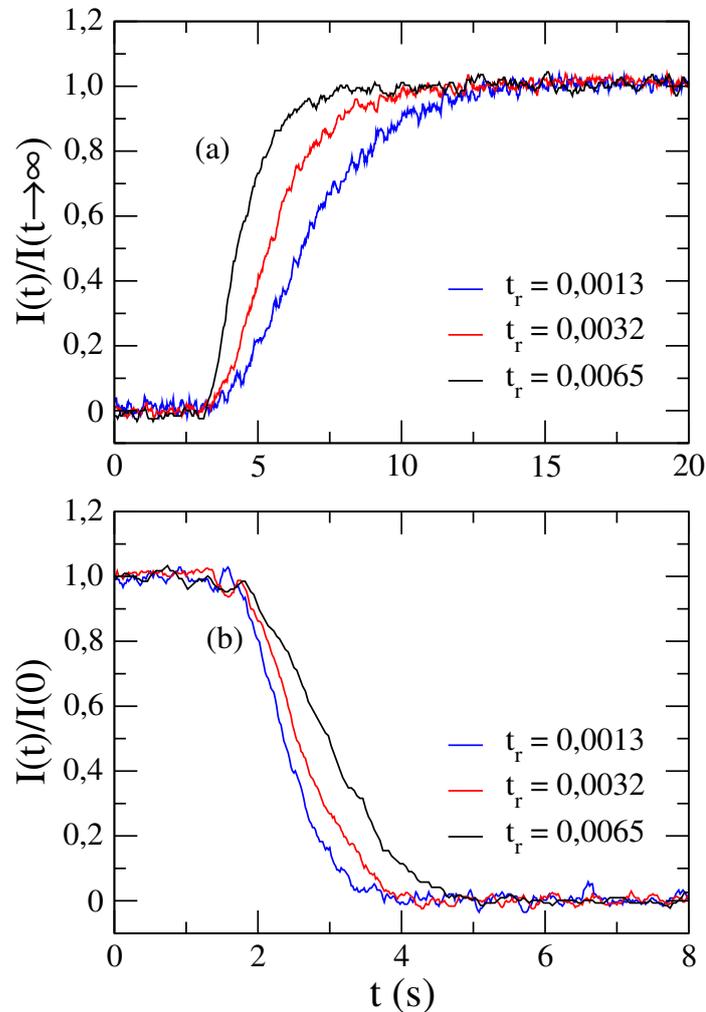
Usando a definição do tempo de chaveamento mostrado na seção 2.7.2, podemos estimar os tempos  $\tau_{on}$  e  $\tau_{off}$  quando campo externo é ligado e desligado, respectivamente. Na figura 4.3, é apresentado a dependência dos tempos de chaveamento como função da voltagem aplicada, para diferentes temperaturas da amostra. Como podemos notar, o tempo de reorientação quando o campo é ligado,  $\tau_{on}$  diminui à medida que a amplitude do campo cresce, enquanto  $\tau_{off}$  permanece praticamente constante. Próximo da transição nemática-esmética-A ( $t_r = 0,0013$ ), podemos observar uma diferença acentuada entre os tempos de  $\tau_{on}$  e  $\tau_{off}$ , especialmente para pequenos valores do potencial elétrico, como mostra a figura 4.3 (a). Esta diferença entre  $\tau_{on}$  e  $\tau_{off}$  diminui à medida que a voltagem aplicada cresce, de forma que há uma tendendência de que  $\tau_{on} < \tau_{off}$  quando a voltagem se torna muito maior que o limiar de Fredericksz. Este cenário persiste à medida que a temperatura da amostra cresce, como mostram as figuras 4.3 (b) e 4.3 (c). Contudo, é possível notar que o cruzamento entre  $\tau_{on}$  e  $\tau_{off}$  tende a ocorrer em voltagens cada vez menores à medida que a temperatura aumenta. Isto se deve ao fato do tempo reorientação  $\tau_{on}$  ser bastante sensível à variação de temperatura, enquanto  $\tau_{off}$  permanece constante.

A equação para  $\tau_{on}$  em função da voltagem aplicada pode ser escrita da seguinte forma [66]:

$$\tau_{on} = \frac{\tau_{off}}{\left[\left(\frac{V}{V_c}\right)^2 - 1\right]} \quad (4.1)$$

onde  $V_c$  é o potencial de limiar para que a transição de Fredericksz ocorra. A equação 4.1 mostra que é possível determinar  $V_c$  a partir do cruzamento do de  $\tau_{on}$  e  $\tau_{off}$ . Se  $V_c$  é a voltagem para qual  $\tau_{on} = \tau_{off}$ , então  $V_c = \sqrt{2}V_c$ . Um vez que o cruzamento ocorre em

Figura 4.2: Evolução temporal da intensidade da luz transmitida pela amostra de 8CB puro durante a dinâmica de reorientação: (a) campo externo ligado e (b) campo externo desligado. As medidas foram realizada em diferentes temperaturas da amostra, com a voltagem aplicada fixa em  $V = 2,8$  V.

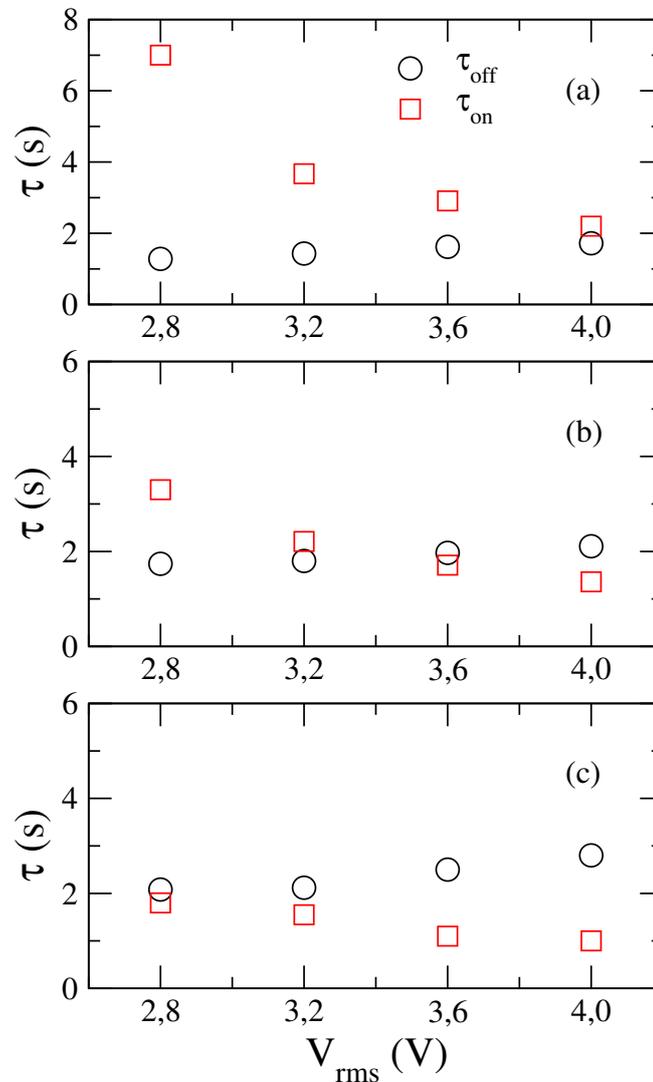


Fonte: Autor, 2016.

voltagens cada vez menores quando a temperatura aumenta, temos que o limiar para a transição de Fredericksz também diminui.

Na figura 4.4, é apresentada a dependência térmica para os tempos de reorientação  $\tau_{on}$  e  $\tau_{off}$  para diferentes valores da voltagem aplicada. Aqui podemos notar que o tempo de reorientação,  $\tau_{on}$ , para a transição entre as configurações helicoidal - homeotrópico cresce significativamente à medida que a temperatura se aproxima da temperatura de transição nemática-esméctica-A. Esta divergência de  $\tau_{on}$  reflete a variação da viscosidade rotacional, das constantes elásticas e da anisotropia dielétrica com a temperatura. Podemos notar que esta a variação de  $\tau_{on}$  com a temperatura depende da amplitude do campo elétrico aplicado, sendo cada vez maior para  $V \gg V_c$ . Por outro lado, vemos que  $\tau_{off}$  tende a ser constante no intervalo de temperatura investigado, com exceção quando  $t_r \rightarrow 0$ . Neste caso, as oscilações na intensidade do feixe transmitido dificultam a estimativa de  $\tau_{off}$ , o

Figura 4.3: Dependência dos tempos de reorientação na dinâmica de reorientação do diretor com a amplitude da voltagem aplicada para a amostra de 8CB em diferentes temperaturas: a)  $t_r = 0,0013$  b)  $t_r = 0,0032$  e c)  $t_r = 0,0065$ . Note que o cruzamento entre  $\tau_{on}$  e  $\tau_{off}$  ocorre em voltagens cada vez menores à medida que a temperatura da amostra cresce.



Fonte: Autor, 2016.

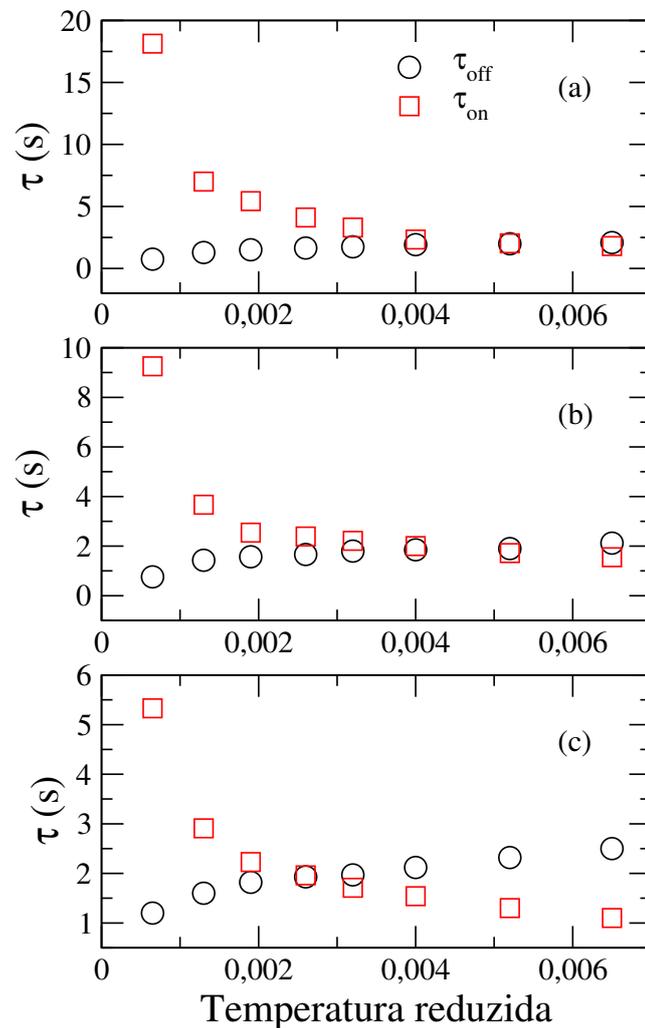
que pode introduzir erros na determinação do valor para esta grandeza.

## 4.2 Reorientação do Vetor Diretor no 8CB Dopado com Nanoesferas de Ouro

A partir de agora analisamos os efeitos da adição de nanopartículas de ouro na dinâmica de reorientação do vetor diretor de amostras de 8CB na configuração de célula helicoidal. Vamos iniciar a análise a partir dos efeitos associados à adição de nanopartícula de ouro em formato esférico.

Na figura 4.5, é exibido transiente da intensidade transmitida pela amostra durante o

Figura 4.4: Dependência térmica dos tempos de reorientação do eixo óptico,  $\tau_{on}$  e  $\tau_{off}$ , para diferentes amplitudes da voltagem aplicada: a)  $V = 2,8V$ , b)  $V = 3,2V$  e c)  $V = 3,6V$ .

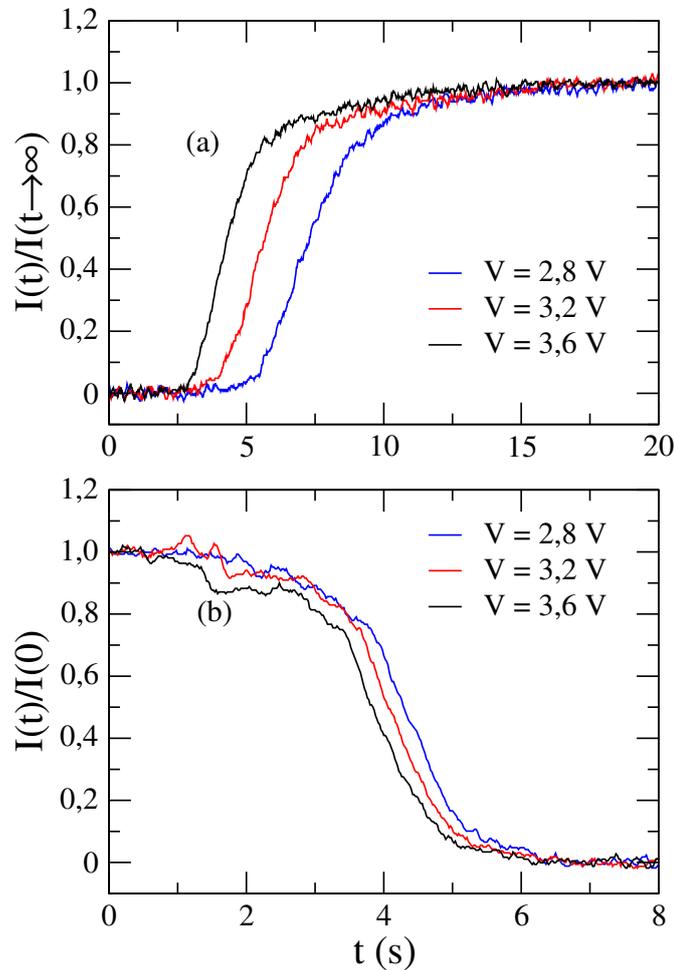


Fonte: Autor, 2016.

fenômeno de reorientação do eixo óptico do 8CB dopado com nanoesferas de ouro. Mais uma vez, as medidas foram realizadas à temperatura constante, variando a amplitude do campo aplicado. As medidas foram realizadas na mesma temperatura reduzida para o caso do 8CB puro, com  $t_r = 0,0065$ . Similar ao que foi observado para o 8CB, vemos que a intensidade do feixe transmitido com polarização vertical cresce continuamente após o campo elétrico ser aplicado. Contudo, é possível notar que a variação na dinâmica de reorientação com a voltagem aplicada parece ser menos evidente do que o observado para o 8CB. Quando o campo é desligado, vemos que a reorientação do eixo óptico da configuração homeotrópica para configuração planar ocorre de forma similar ao obtidos para o 8CB puro. É possível notar ainda as oscilações na intensidade imediatamente após o campo ser desligado, indicando a presença de escoamento inverso.

O efeito térmico sobre a dinâmica de reorientação para amostra de 8CB contendo nanoesferas de ouro é analisado na figura 4.6. Aqui, a amplitude do potencial foi fixada em  $V = 2,8V$ . Mais uma vez, é possível notar uma reorientação quando o campo externo

Figura 4.5: Dinâmica de reorientação para a amostra de 8CB dopada com nanoesferas de ouro quando o campo elétrico externo é (a) ligado e (b) desligado. As medidas foram realizadas na temperatura reduzida de  $t_r = 0.0065$ . Note que a mudança no transiente é menor quando a amplitude do campo aplicado aumenta.

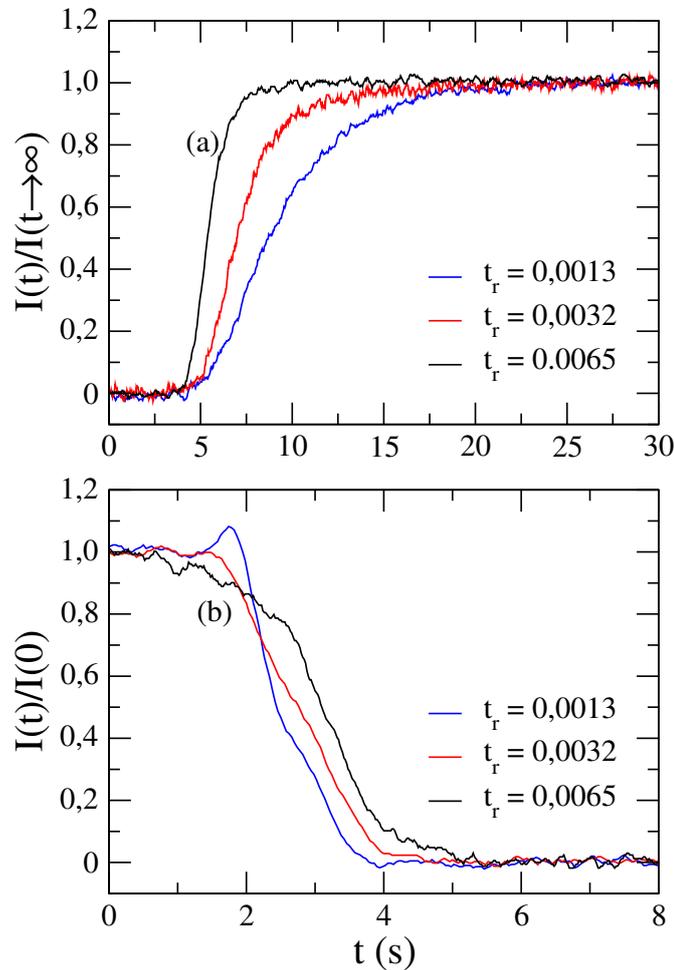


Fonte: Autor, 2016.

é ligado, sendo similar ao observado para o caso do 8CB puro, com a dinâmica se tornando mais rápida à medida que a temperatura da amostra cresce. Por outro lado, vemos que a adição de nanoesferas de ouro induziu um aumento nas oscilações na intensidade do feixe transmitido pela amostra logo após o campo ser desligado. O aumento das oscilações indicam que a introdução de nanoesferas pode afetar a eficiência com que as superfícies induzem a formação da conformação helicoidal na célula, devido a geração de defeitos. De fato, cada nanoesfera se comporta como um defeito na topologia do campo do vetor diretor, o que pode afetar a dinâmica de reorientação do eixo óptico.

Na figura 4.7 podemos observar a dependência dos tempos reorientação  $\tau_{on}$  e  $\tau_{off}$  do vetor diretor em função da voltagem aplicada, para o 8CB dopado com nanoesferas de ouro. Em todas as temperaturas, vemos que  $\tau_{on}$  diminui à medida que a amplitude do campo elétrico é aumentado sobre a amostra. Contudo, vemos que a dependência de  $\tau_{on}$  com a voltagem parece diminuir à medida que a temperatura da amostra é aumentada.

Figura 4.6: Dinâmica de reorientação para o 8CB dopado com nanoesferas de ouro para diferentes temperatura da amostra, quando o campo externo é (a) ligado ou (b) desligado. As medidas foram realizadas sob um pontencial de  $V = 2,8V$ . Note que as oscilações na intensidade tornam-se mais evidentes do que no caso do 8CB puro logo após a voltagem ser desligada.

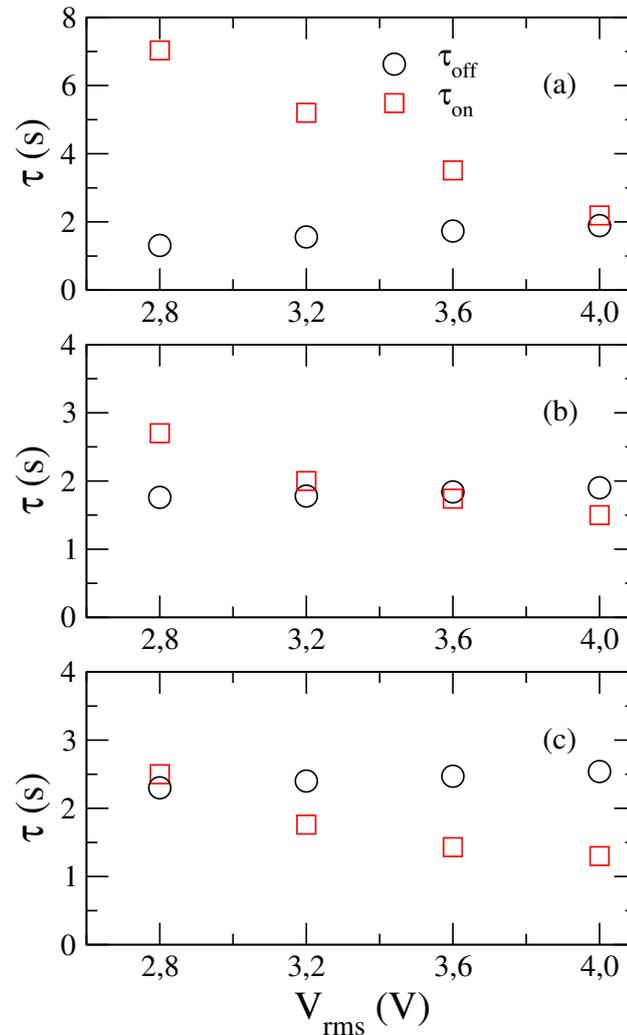


Fonte: Autor, 2016.

Além disso, vemos que  $\tau_{off}$  apresenta uma pequena dependência com o campo aplicado, especialmente em altas temperaturas. Este resultado mostra que a presença nanoesferas tende aumentar o tempo de retorno para a configuração de geometria helicoidal, por conta da geração de desordem em torno da nanopartículas. De fato, o CTAB induz um alinhamento homeotrópico na superfície das nanoesferas, que perturba a ordem orientacional induzida pela superfície da célula. Com isso cada nanopartícula esférica age com um centro de desordem local, que deve aumentar os efeitos associados ao escoamento inverso. Quando a temperatura da amostra é aumentada, a mobilidade das nanopartículas cresce, fazendo com que os efeitos da desordem local cresçam, resultando em um aumento do tempo de reorientação do vetor diretor na transição do estado homeotrópico induzido pelo campo para a configuração helicoidal induzida pela superfície das células. Em todas as temperaturas, é possível notar ainda que o cruzamento entre  $\tau_{on}$  e  $\tau_{off}$  ocorre em voltagens superiores do que as observadas para amostra de 8CB puro, indicando mais uma

vez que desordem local das nanoesferas afeta a reorientação do eixo óptico.

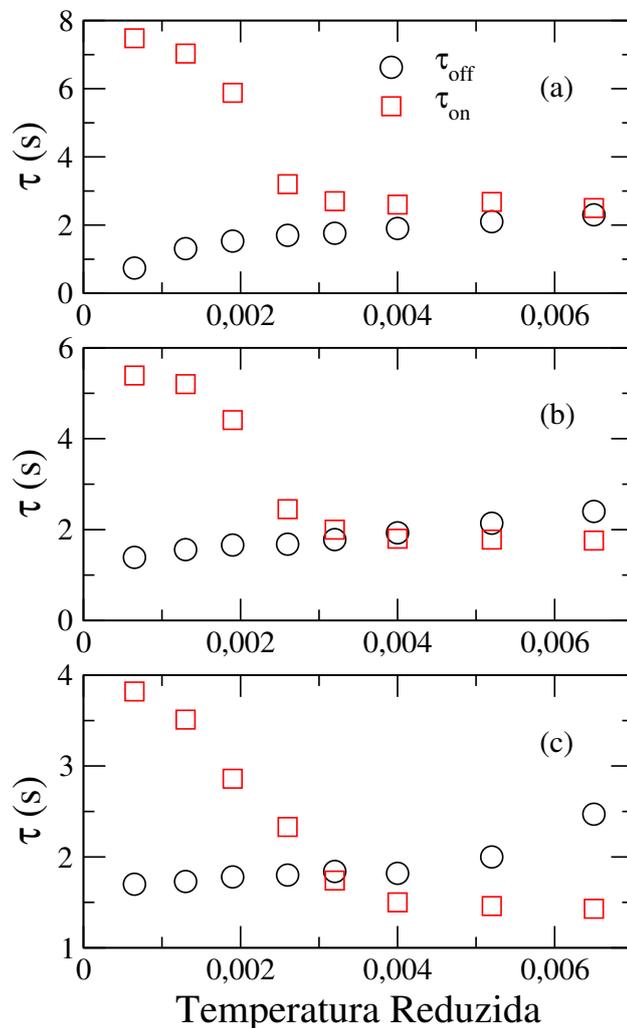
Figura 4.7: Tempos de reorientação do eixo óptico em função da voltagem aplicada para amostra de 8CB dopada com nanoesferas de ouro. As medidas foram realizadas em três temperaturas: a)  $t_r = 0,0013$  b)  $t_r = 0,0032$  e c)  $t_r = 0,0065$ . Note que  $\tau_{on}$  cresce significativamente nas vizinhanças da transição nemática-esmética-A.



Fonte: Autor, 2016.

A análise da dependência térmica dos tempos de reorientação,  $\tau_{on}$  e  $\tau_{off}$ , do vetor diretor para a amostra de 8CB dopado com nanoesferas de ouro é mostrada na figura 4.8. Diferentes valores do potencial aplicado foram considerados. Podemos notar que os tempos de reorientação apresentam um comportamento similar àquela observada para a amostra de 8CB puro, com  $\tau_{on}$  crescendo à medida que a temperatura diminui, enquanto  $\tau_{off}$  cresce lentamente com  $t_r$ . Contudo, vemos que o crescimento de  $\tau_{on}$  com a redução da temperatura é bem inferior na amostra contendo nanoesferas de ouro, mostrando que a desordem local contribui de forma significativa para a destruição da configuração helicoidal do diretor quando campo elétrico externo é ligado.

Figura 4.8: Tempos de reorientação do vetor diretor em função da temperatura reduzida para amostra de 8CB dopado com nanoesferas de ouro. Diferentes amplitudes da voltagem aplicada foram consideradas: a)  $V = 2,8V$ , b)  $V = 3,2V$ , e c)  $V = 3,6V$ .



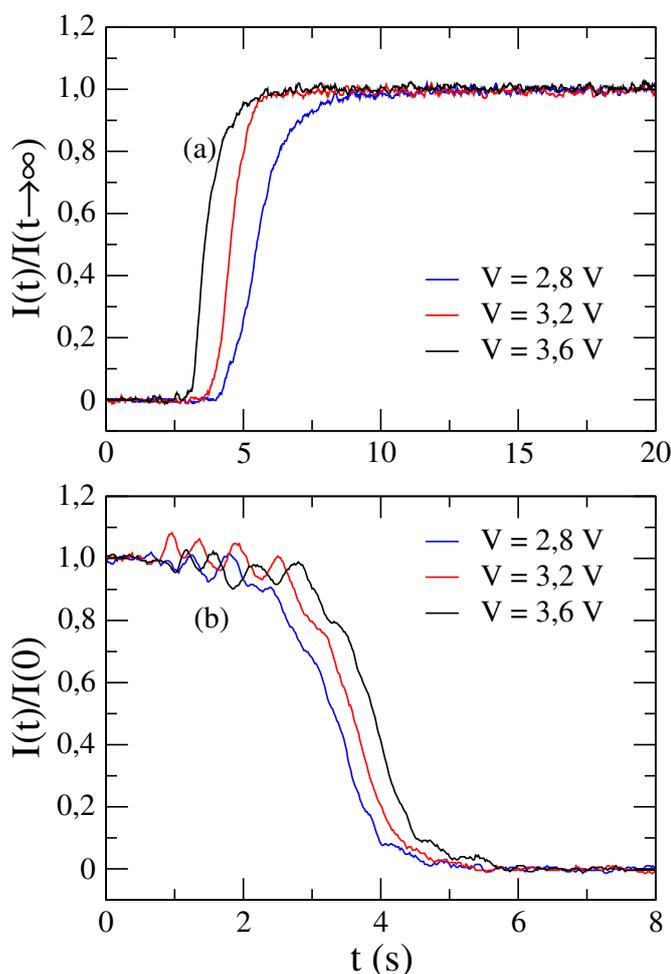
Fonte: Autor, 2016.

### 4.3 Reorientação do Vetor Diretor no 8CB Dopado com Nanobastões de Ouro

Agora vamos analisar os efeitos da adição das nanobastões de ouro sobre a dinâmica de reorientação do vetor diretor na transição entre a configuração helicoidal induzida pela superfície e a configuração homeotrópica induzida pelo campo elétrico externo. Na figura 4.9, é mostrado o transiente na intensidade do feixe com polarização vertical transmitido pela amostra de 8CB contendo nanobastões de ouro, quando o campo elétrico externo é ligado e desligado. Diferentes voltagens foram aplicadas, com a temperatura da amostra fixa em  $t_r = 0,0065$ . É possível notar que a intensidade medida cresce continuamente com o tempo após o campo ser ligado, com o sistema evoluindo para a configuração de equilíbrio de forma mais rápida quando a amplitude do campo aplicado é maior, como

mostra a figura 4.9 a). Além disso, notamos a ocorrência de oscilações na intensidade do feixe medido imediatamente após o campo elétrico externo, indicando a presença de escoamento inverso. Estas oscilações são mais evidentes do que aquelas observadas para as amostras de 8CB puro e 8CB dopado com nanoesferas de ouro. É possível ver ainda que a dinâmica de reorientação da configuração homeotrópica para a configuração helicoidal parece independe da voltagem inicialmente aplicada.

Figura 4.9: Evolução temporal da intensidade da luz transmitida pela amostra de 8CB contendo nanobastões de ouro durante a dinâmica de reorientação: (a) campo externo ligado e (b) campo externo desligado. As medidas foram realizadas na temperatura reduzida de  $t_r = 0,0065$ .

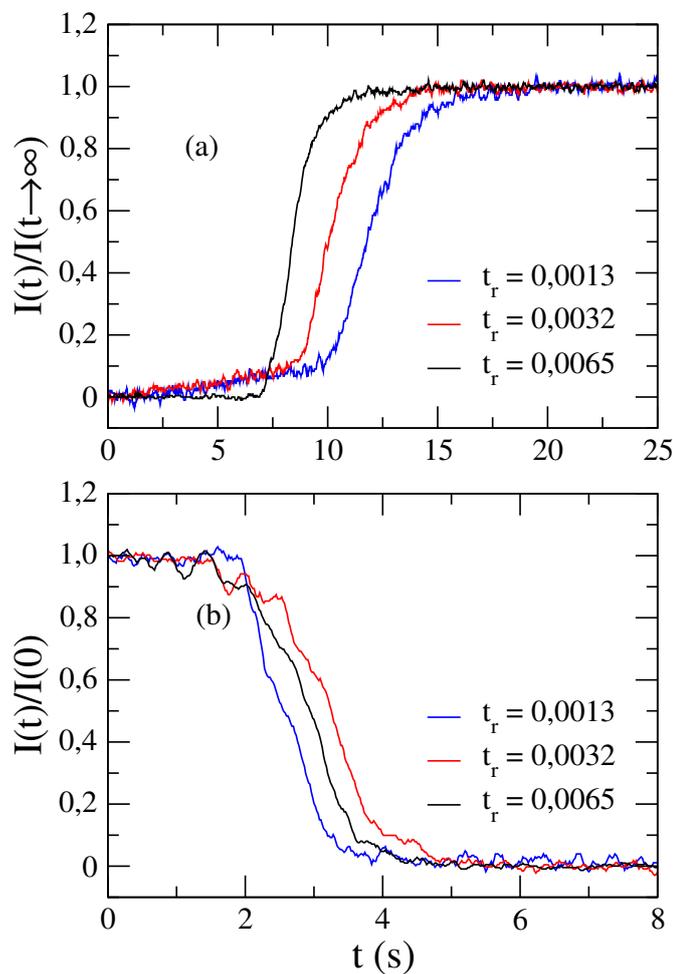


Fonte: Autor, 2016.

É apresentada na figura 4.10 a evolução temporal da intensidade da luz com polarização vertical transmitida pela amostra de 8CB dopado com nanobastões de ouro, em diferentes temperaturas. Mais uma vez podemos notar que a dinâmica de reorientação é afetada pela temperatura da amostra na situação em que o campo elétrico é ligado. Em particular, é possível notar o surgimento de um estágio inicial de reorientação quando a temperatura da amostra se aproxima da temperatura de transição, o que pode indicar um realinhamento dos nanobastões após o campo ser aplicado. O tempo para o alinhamento dos nanobastões tende a ser mais longo à medida que a temperatura diminui, sendo no entanto mais

curto que o alinhamento coletivo do que o vetor diretor. Vale salientar que, embora o CTAB tenda a induzir uma orientação homeotrópica nas superfícies dos nanobastões, a tendência é que estas partículas se alinhem na direção do vetor diretor para minimizar as deformações na ordem orientacional, reduzindo assim o seu custo energético. Quando o campo é desligado, vemos que a dinâmica de reorientação da configuração homeotrópica para a helicoidal parece não depender da temperatura da amostra, de forma similar ao observado para as amostras pura e dopada com nanoesferas de ouro.

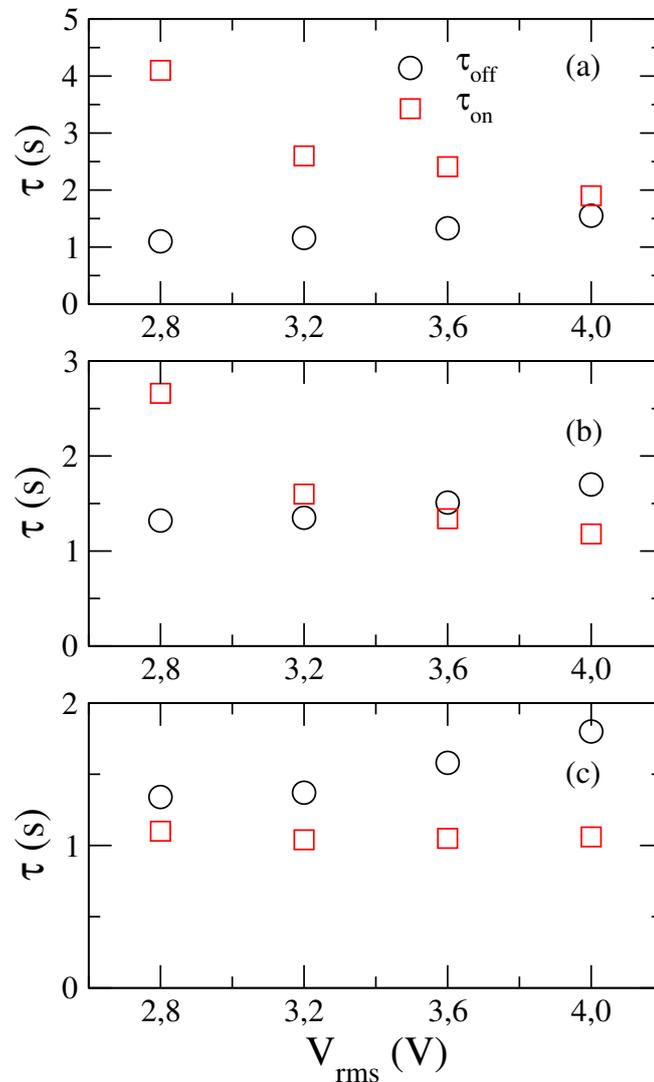
Figura 4.10: Dinâmica de reorientação para o 8CB dopado com nanobastões de ouro para diferentes temperatura da amostra, quando o campo externo é (a) ligado ou (b). As medidas foram realizadas sob um potencial de  $V = 2,8V$ .



Fonte: Autor, 2016.

A figura 4.11 mostra a dependência dos tempos de reorientação do eixo óptico,  $\tau_{on}$  e  $\tau_{off}$ , como função da voltagem aplicada, para a amostra de 8CB dopada com nanobastões de ouro sob diferentes temperaturas. Como podemos notar,  $\tau_{on}$  decresce significativamente com a voltagem aplicada em baixas temperaturas, enquanto  $\tau_{off}$  permanece constante. Além disso, vemos que  $\tau_{on}$  parece não depender da voltagem aplicada no limite de altas temperaturas. Notamos ainda que o cruzamento entre  $\tau_{on}$  e  $\tau_{off}$  ocorre em tempos menores em amostras de 8CB dopadas com nanobastões, indicando que a presença dos nanobastões

Figura 4.11: Tempos reorientação do eixo óptico em função da voltagem aplicada para amostra de 8CB dopada com nanobastões de ouro, sob diferentes temperaturas: a)  $t_r = 0,0013$  b)  $t_r = 0,0032$  e c)  $t_r = 0,0065$ .

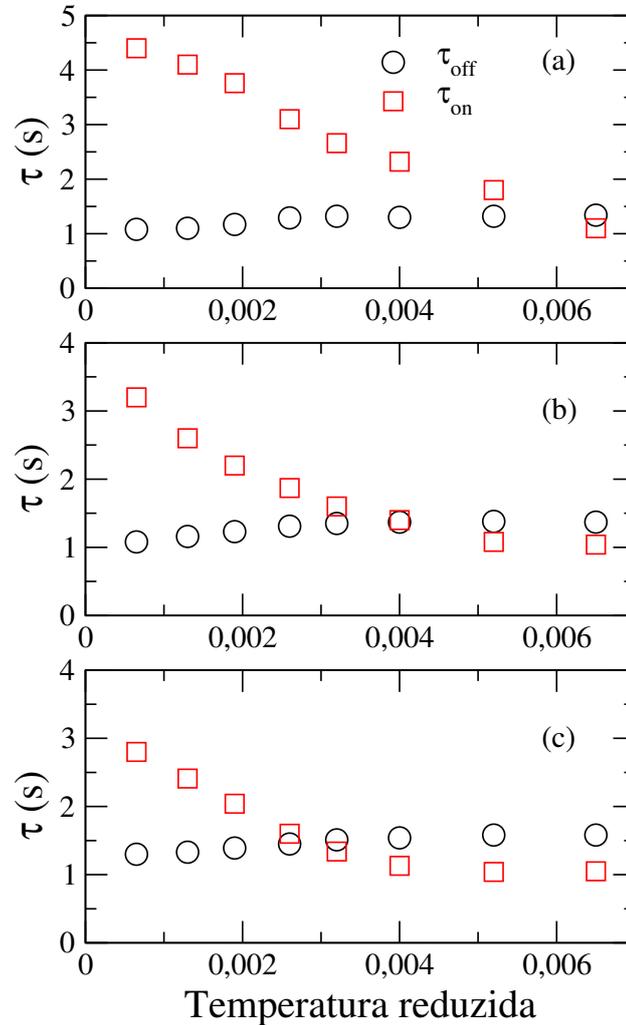


Fonte: Autor, 2016.

induz a uma redução no limiar da transição de Freedericksz.

Na figura 4.12, são analisados os tempos de reorientação,  $\tau_{on}$  e  $\tau_{off}$ , para a amostra de 8CB dopada com nanobastões, como função da temperatura reduzida. Aqui diferentes amplitudes da voltagem são consideradas. Vemos que  $\tau_{on}$  decresce à medida que a temperatura aumenta, enquanto a  $\tau_{off}$  permanece constante em toda a faixa de temperaturas investigadas. Além disso, vemos que a dependência de  $\tau_{on}$  com a temperatura reduzida é sensível à voltagem aplicada. Por outro lado, vemos que o valor de  $\tau_{off}$  independe do campo aplicado.

Figura 4.12: Dependência térmica dos tempos de reorientação do eixo óptico,  $\tau_{on}$  e  $\tau_{off}$ , da amostra de 8CB dopada com nanobastões de ouro, sob diferentes amplitudes da voltagem aplicada: a)  $V = 2,8V$ , b)  $V = 3,2V$ , e c)  $V = 3,6V$ .



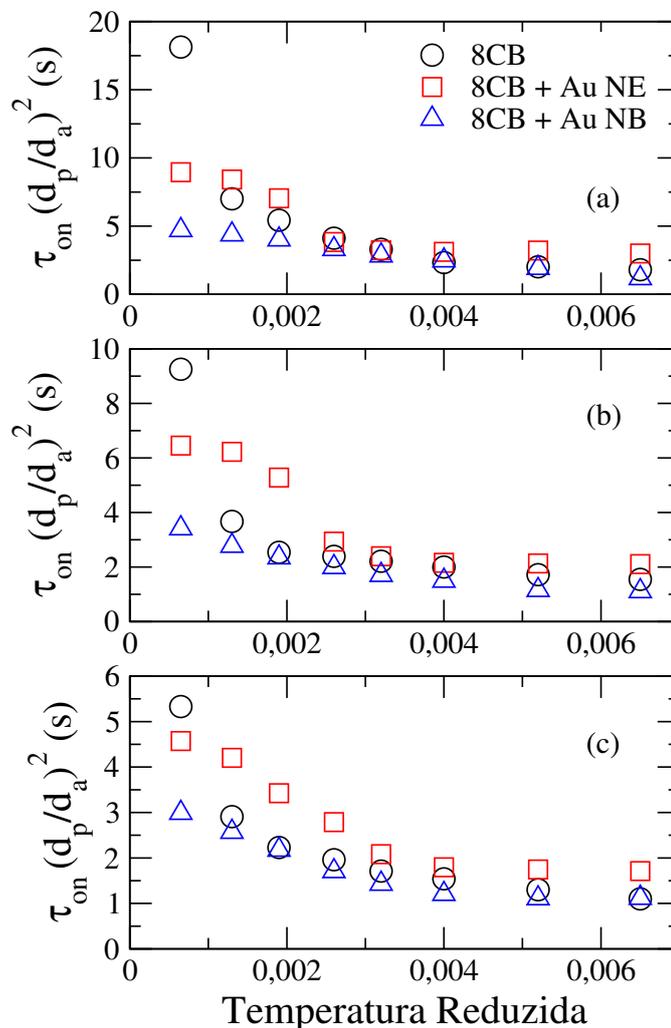
Fonte: Autor, 2016.

## 4.4 Comparação Entre as Dinâmicas de Reorientação

Com objetivo de comparar os efeitos associados com a adição das nanopartículas de ouro sobre as propriedades eletro-ópticas das amostras de cristais líquidos, na figura 4.13 é mostrada a dependência térmica dos tempo de reorientação  $\tau_{on}$ , para diferente valores do campo elétrico. Uma vez que as espessuras das amostra são diferentes, os tempos foram regularizados pela razão  $(d_p/d_a)^2$  de forma a eliminar a dependência do tempo de reorientação com a espessura da amostra. Aqui  $d_p$  é a espessura da célula do cristal líquido puro e  $d_a$  é a amostra de interesse. Como podemos ver, o tempo de reorientação é menor na amostra contendo nanopartículas em formato de bastão, para todas as amplitudes da voltagem aplicada. Isto indica que a presença das nanopartículas de bastão favorece a reorientação da configuração helicoidal para a configuração homeotrópica induzida pelo campo. Embora a presença dos nanobastões gere certa desordem local por conta do

ancoramento homeotrópico em sua superfície devido ao CTAB, a reorientação dos nanobastões quando o campo elétrico é aplicado, contribui para uma redução do tempo de reorientação do vetor diretor. Este efeito é mais relevante nas proximidades da transição nemática-esméctica-A e para pequenas amplitudes do campo elétrico. Entretanto, a adição de nanoesferas teve um efeito contrário, com  $\tau_{on}$  sendo maior em praticamente toda as faixas de temperaturas e voltagem investigadas

Figura 4.13: Dependência térmica do tempo de reorientação do vetor diretor quando um campo elétrico é aplicado,  $\tau_{on}$ , em diferentes amostras: 8CB puro (círculos pretos), 8CB dopado com nanoesferas de ouro (quadrados vermelhos) e 8CB dopado com nanobastões de ouro (triângulos azuis). Diferentes voltagem foram aplicadas: a)  $V = 2,8V$ , b)  $V = 3,2V$  e c)  $V = 3,6V$ . Em todos os casos, a adição de nanobastões reduz o tempo de reorientação do vetor diretor quando o campo elétrico externo é aplicado.

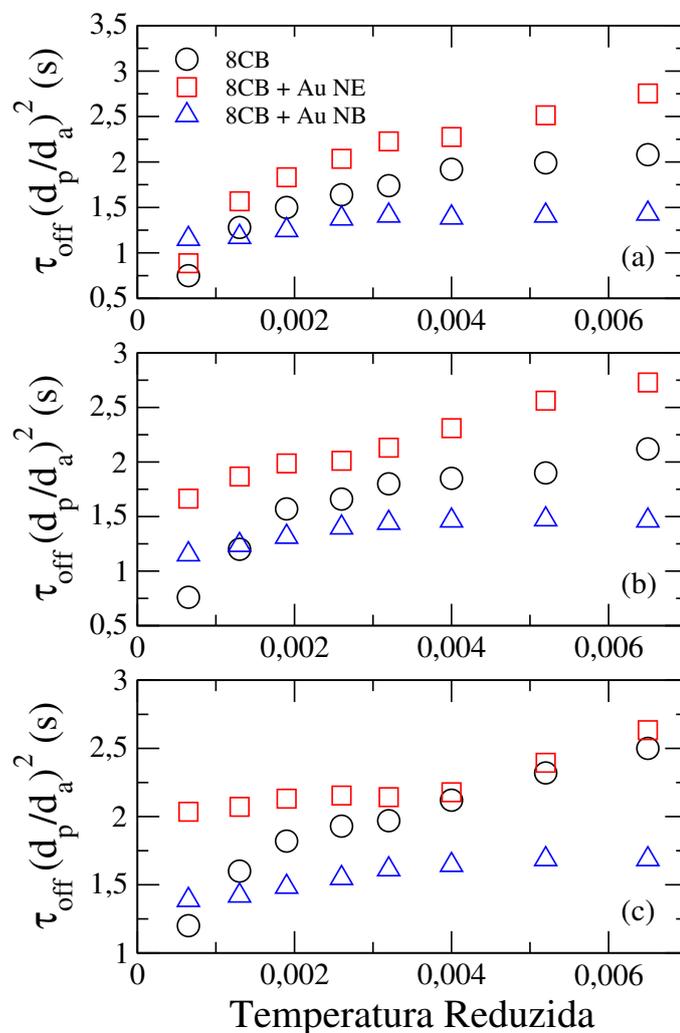


Fonte: Autor, 2016.

Na figura 4.14 é mostrada a comparação entre os tempos de reorientação das diferentes amostras quando o campo elétrico aplicado é desligado. Foram consideradas diferentes amplitude iniciais para a voltagem aplicada. Mais uma vez, os tempos foram regularizados pela razão  $(d_p/d_a)^2$  de forma a eliminar a dependência do tempo de reorientação

com a espessura da amostra. Para todas as voltagens aplicadas, vemos que a dinâmica de reorientação do estado homeotrópico para a configuração helicoidal foi mais rápida na amostra contendo nanobastões de ouro. Isto demonstra que a presença de uma nanopartícula anisotrópica tende a favorecer as propriedades eletro-ópticas do 8CB, especialmente nas condições de alta temperatura e baixa tensão aplicada. Por outro lado, a adição de nanoesferas induziu um aumento em  $\tau_{off}$ , mostrado que inserção de desordem local reduz a eficiência do processo de reorientação nas amostras líquido-cristalinas investigadas.

Figura 4.14: Dependência térmica do tempo de reorientação do vetor diretor quando o campo elétrico aplicado é desligado,  $\tau_{off}$ , em diferentes amostras: 8CB puro (círculos pretos), 8CB dopado com nanoesferas de ouro (quadrados vermelhos) e 8CB dopado com nanobastões de ouro (triângulos azuis). Diferentes voltagem foram aplicadas: a)  $V = 2,8V$ , b)  $V = 3,2V$  e c)  $V = 3,6V$ . Em todos os casos, a adição de nanobastões reduz o tempo de reorientação do vetor diretor quando o campo elétrico externo é aplicado.



Fonte: Autor, 2016.

## CONCLUSÃO

Este trabalho teve como propósito investigar os efeitos associados a dinâmica de reorientação do vetor diretor de um cristal líquido dopado com nanopartículas de ouro, nas proximidades da transição de fase nemática-esméctica-A. Usando um aparato experimental que usa o ângulo de Brewster como seletor de polarização do feixe transmitido pela amostra, foi possível associar o transiente da intensidade da luz com a reorientação do vetor diretor. A amostra usada foi confinada em uma célula com geometria helicoidal, correspondendo a lâminas de vidro com os eixos fáceis mutuamente ortogonais. Usando nanopartículas com geometria esférica e de bastão, foi observado que a dinâmica do vetor diretor é modificada, mesmo em amostra contendo baixas concentrações. Além disso, foi observado que as nanopartículas em formato de esfera tendem a induzir a formação de desordem local, que contribui para o aumento dos tempos de reorientação característicos da transição de Freedericksz. Por outro lado, foi observado que as nanopartículas em formato de bastão favorecem a reorientação do vetor diretor, com uma significativa redução nos tempos de reorientação da transição de Freedericksz.

Os resultados obtidos neste trabalho abrem a possibilidade de usar nanopartículas em formato de bastão para melhorar a eficiência da reorientação do vetor diretor, que constitui o principal mecanismo de funcionamento dos mostradores digitais baseados em cristais líquidos. No entanto, há vários aspectos que precisam ser investigados, tais como o papel da razão de aspecto das nanopartículas sobre a reorientação, bem como a forma da onda usada para reorientar o vetor diretor. Além disso, efeitos associados com a inserção de corantes e ao processo de reorientação sobre as propriedades ópticas não-lineares podem ser investigados. Isto porque o uso de corantes para melhorar a reorientação foto-induzida dos cristais líquidos aparece como uma forma eficiente de realizar gravamento de informações e produção de sólitons ópticos nestes sistemas.

# Referências Bibliográficas

- [1] Kelker, H. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **21** 1-48 (1973).
- [2] Gattermann, L. and Ritschke, A. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **23** 1738-1750 (1890).
- [3] Oseen, C. *Fortschr. d. Chemie, Eucken, A., Ed* (1929).
- [4] Zocher, H. *Transactions of the Faraday Society* **29**(140) 945-957 (1933).
- [5] Frank, F.C. *Discussions of the Faraday Society* **25** 19-28 (1958).
- [6] Collings, P. *Princeton, NJ* (1990).
- [7] Brown, G. H. and Shaw, W. G. *Chemical Reviews* **57**(6) 1049-1157 (1957).
- [8] Maier, W. and Saupe, A. *Z. Naturforsch A* **15** 287 (1960).
- [9] Maier, W. and Saupe, A. *Z. Naturforsch. A* **14** 882 (1959).
- [10] Maier, W. and Saupe, A. *Z. Naturforsch. A* **13** 564 (1958).
- [11] Bechtold, I. H. *Rev. B. E. F.* **27** 333-342 (2005).
- [12] Neto, A. M. F. and Salinas, S. R. A. *Oxford University Press* (2005).
- [13] Kumar, S. *Cambridge University Press* (2001).
- [14] De, Gennes P. G, Prost, J and others. *The International Series of Monographs on Physics, Clarendon Press, Oxford* (1993).
- [15] Khoo, I. C. and Wu, S. T. *World Scientific* (1993).
- [16] Funahashi, M. and Hanna, J. I. *Physical review letters* **78** 2184 (1997).
- [17] Khoo, I. C. **2nd ed** (2007).
- [18] Madhusudana, N. *Current Science* **80** 1018-1025 (2001).
- [19] Vertogen, G. and Jeu, W. H. *Springer*, (1988).

- [20] Demus, D. and Richter, L. *Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie*, (1980).
- [21] Schadt, M. and Helfrich, W. *Applied Physics Letters***18** 127-128 (1971).
- [22] Heilmeyer, G. H, Zanoni, L. and Barton, L. *Proceedings of the IEEE* **56** 1162-1171 (1968).
- [23] Formariz, T. P., Urban, M. C. C, Junior, A. A. S, Gremião, P. D. and Oliveira, A. *G Rev. b. c. f* **41** 301-313 (2005).
- [24] Stark, H. *Physics Reports* **351** 387-474 (2001).
- [25] Reznikov, Y., Buchnev, O., Tereshchenko, O., Reshetnyak, V., Glushchenko, A. and West, J. *Applied Physics Letters* **82** 1917-1919 (2003).
- [26] Prasad, S. K., Sandhya, K. L., Geetha, G. N. Uma, S. H., Yelamaggad, C. V. and Sampath, S. *Liquid crystals* **33** 1121-1125 (2006).
- [27] Prakash, J., Choudhary, A., Kumar, A., Mehta, D. and Biradar, A. *Applied Physics Letters* **93** 112904 (2008).
- [28] Singh, D. P., Yadav, S. P., Tripathi, P. K., Tripathi, P., Manohar, R., Sharma, P. K. and Pandey, A. C. *Soft Materials* **11** 305-314 (2013).
- [29] Urbanski, M., Kinkead, B., Hegmann, T. and Kitzerow, H.S. *Liquid Crystals* **37** 1151-1156 (2010).
- [30] Kopcansky, P. et al. *Physical Review E* **78** 011702 (2008).
- [31] Ouskova, E. et al. *Applied Physics Letters* **525**, 104-111 (2010).
- [32] Blach, J. F., Saitzek, S., Legrand, C., Dupont, L., Henninot, J. F. and Warenghem, M. *Journal of Applied Physics***107** 074102 (2010).
- [33] Khatua, S., Manna, P., Chang, W. S., Tcherniak, A., Friedlander, E., Zubarev, E. R. and Link, S. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 7251-7257 (2009).
- [34] Jiang, Y.Y., Li, J. and Huang, L.Y *Journal of Nonlinear Optical Physics the Materials* **17** 377-385 (2008).
- [35] Gupta, M., Satpathy, I., Roy, A. and Pratibha, R. *Journal of colloid and interface science* **352** 292-298 (2010).
- [36] Musevic, I., Skarabot, M. and Humar, M. *Journal of Physics: Condensed Matter* **23** 284112 (2011).
- [37] Mitov, M., Portet, C., Bourgerette, C., Snoeck, E. and Verelst, M. *Nature materials* **1** 229-231 (2002).
- [38] Elghanian, R., Storhoff J.J., Mucic R.C., Letsinger R.L and Mikkin C.A. *Science* **227**, 1078-1081 (1997).

- [39] Daniel, M. C. and Astruc, D. *Chemical reviews* **104** 293-346 (2004).
- [40] Qi, H., Kinkead, B. and Hegmann, T. *Advanced Functional Materials* **18** 212-221 (2008).
- [41] Joshi, T., Kumar, A., Prakash, J. and Biradar, A. *Liquid Crystals* **37** 1433-1438 (2010).
- [42] Pandey, A. S., Dhar, R., Kumar, S. and Dabrowski, R. *Liquid Crystals* **38** 115-120 (2011).
- [43] Mikulko, A., Arora, P., Glushchenko, A., Lapanik, A. and Haase, W. *EPL (Europhysics Letters)* **87** 27009 (2009).
- [44] Tsvetkov, V. N. *Acta Physicochim* **16** 132-147 (1942).
- [45] Barbero, G. and Evangelista, L.R. *World Scientific* (2001).
- [46] Stewart, I. W. *Crc Press* **vol 1** (2004).
- [47] Fredericksz, V. and Zolina, V. *Transactions of the Faraday Society* **29** 919-930 (1933).
- [48] Blinov, L. M. *Springer Science* **123** (2010).
- [49] Khoo, I. C. *Physical Review A* **23**, 2077 (1981).
- [50] Durbin, S., Arakelian, S. and She, Y. *Physical Review Letters* **47**, 1411 (1981).
- [51] Jerome, B. *Reports on Progress in Physics* **54**, 391 (1991).
- [52] Mauguin, C. *CR Acad. Sci* **156**, 1246-1247 (1913).
- [53] Sonin, A. A. *Gordon and Breach Publishers* **1 edition** (1995).
- [54] Rapini, A. and Papoular, M. *J. Phys. Colloq.* **30** (1969).
- [55] Crawford G. P., Allender, D. W. and Doane, J. W. *Phys. Rev. A* **45**, 8693-8708 (1992).
- [56] Gear, C. and Diest, K. and Liberman, V. and Rothschild, M. *Optics express* **23** 807-814 (2015).
- [57] Chigrinov, V. G *Artech House* (1999).
- [58] Blinov, L. M. and Chigrinov, V. *Springer Science* (1994).
- [59] Dunmur, D. A. and Fukuda, A. and Luckhurst, G. R. *EMIS Datareviews series; no.25 ISBN 0 5296 84 5*
- [60] Capar, M. I. and Cebe, E. *Chemical physics letters.* **407**, 454-459 (2005)
- [61] Mishra, M. et al. *Liquid Crystals* **42** 1580-1590 (2015)

- 
- [62] Silva, M. G. A., Nunes, A. M., Meneghetti, S. M. P. and Meneghetti, M. R. *C. R. Chimie* **16**, 640 (2013).
- [63] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **7 ed** 801-802 (1994).
- [64] 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).
- [65] Berreman, D. W. *J. of Applied Physics* **46** 3746-3751 (1975).
- [66] Tarumi, K., Finkenzeller, U. and Schuler, B. *J. Appl. Phys.* **31**, 2829-2836 (1992).