

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE FÍSICA

LIDIANE MARIA OMENA DA SILVA

**Efeitos da adição de fulereno nas propriedades
ópticas, térmicas e eletrônicas de cristais
líquidos esméticos**

Maceió - Brasil
Maio - 2014

LIDIANE MARIA OMENA DA SILVA

Efeitos da adição de fulereno nas propriedades ópticas, térmicas e eletrônicas de cristais líquidos esméticos

Tese apresentada no Instituto de Física
da Universidade Federal de Alagoas,
como requisito necessário para a obtenção
do título de Doutora em Física.

Orientador: Prof. Italo M. N. de Oliveira

Maceió - Brasil
Maio - 2014

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Maria Auxiliadora G. da Cunha

- S586e Silva, Lidianne Maria Omena da.
Efeitos da adição de fulereno nas propriedades ópticas, térmicas e eletrônicas do cristal líquido esméticos / Lidianne Maria Omena da Silva. - 2014.
121 f.: il. gráfs.

Orientador: Italo M. N. de Oliveira.

Tese (Doutorado em Física da Matéria Condensada) — Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física, Maceió, 2014.

Bibliografia: f. 101 – 107.
Anexos: f. 108 – 121.

1. Cristais líquidos. 2. Transições de fase. 3. Fulereno. 4. Efeitos termo-ópticos. 5. Propriedades óptico-eletrônicas. I. Título.

CDU: 537.533.3

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE
TESE DE DOUTORADO

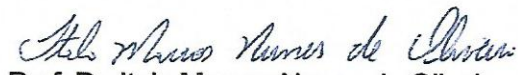
***“Efeitos da adição de fulereno nas propriedades térmicas,
ópticas e eletrônicas de cristais líquidos esméticos”***

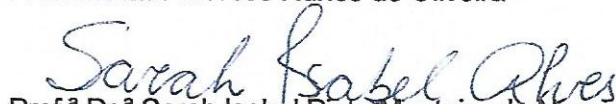
por

Lidiane Maria Omena da Silva

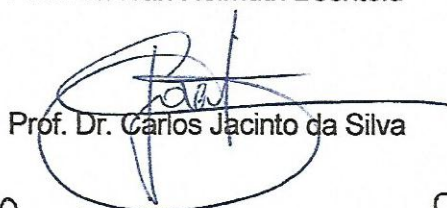
A Banca Examinadora composta pelos professores Italo Marcos Nunes de Oliveira (orientador), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, Sarah Isabel Pinto Monteiro do Nascimento Alves, do Departamento de Ciências Exatas e da Terra da Universidade Federal de São Paulo e Ivan Helmuth Bechtold, do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina, Carlos Jacinto da Silva, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, e Maria Socorro Seixas Pereira, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, consideram a candidata aprovada com grau “A”.

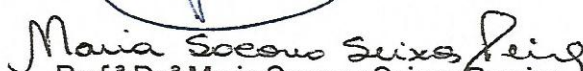
Maceió, 30 de maio de 2014


Prof. Dr. Italo Marcos Nunes de Oliveira


Prof.ª Dr.ª Sarah Isabel Pinto Monteiro do Nascimento Alves


Prof. Dr. Ivan Helmuth Bechtold


Prof. Dr. Carlos Jacinto da Silva


Prof.ª Dr.ª Maria Socorro Seixas Pereira

Dedico esta tese
ao meu esposo Neto Leão,
a minha mãe Claudete Omena e minha irmã Lívia Omena.

Agradecimentos

A Deus, por ter sido meu rochedo e minha fortaleza em mais esta etapa da minha vida.

Ao meu esposo Neto, pelo seu amor que me conforta sempre. Sua paciência e compreensão nessa fase tão difícil. Sua presença e apoio fundamentais em cada conquista.

A minha mãe Claudete, por estar sempre ao meu lado com suas palavras de conforto e seu amor incondicional. Por seu incentivo, sua alegria, sua sabedoria, enfim, por ser o que é...uma mãe maravilhosa.

A minha irmã Lívia, que sempre foi um exemplo de determinação na minha vida. Sua perseverança na busca de conhecimentos e responsabilidade com que administra suas atividades motivou-me a melhorar cada vez mais.

Ao professor Italo Nunes de Oliveira pelo crédito de confiança em meu trabalho. Por conceder uma nova oportunidade para o desenvolvimento da minha formação. Por sua orientação, sempre com muita sabedoria e paciência. Também por sua amizade, por me fazer acreditar e buscar amadurecer profissionalmente.

A grande família, pessoas essenciais! D. Fátima, Seu Ilson, Fernanda, Ilson Jr, Lidyane Ignácio, Ielson Leão, Iris Lima, Ivens Leão, Gabriela Azevedo, Regina Toledo e André Nunes por terem acreditado e apoiado nas minhas decisões. Pelos momentos em que estão todos reunidos, sempre com alegria, com festa, com boas e sábias conversas. Às crianças Leonardo, Maria Leticia, Maria Rita e Ian Rafael pela alegria das pequenas descobertas. Em especial ao Ilson Jr., quem primeiro me incentivou ao estudo de física.

Ao grupo tucano azul, amigos-irmãos: Emanuelle Satiko, André Moura, Tamirys Macedo e Henrique Araujo. Por toda a amizade e companherismo. Por todas as boas conversas, também por todos os momentos difíceis que sempre estiveram presentes me ajudando a suportar.

Aos amigos Wandearley e Socorro, pessoas importantes nesta etapa, com importantes orientações e incentivos. Pelas boas e divertidas conversas.

Aos amigos do GLAP, Rafael Rocha, Ana Paula, Pedro Jr, Pedro Vítor, Helena e Sendy, pelas boas conversas, que fazem as horas de trabalho se tornarem mais divertidas. Em especial ao Pedro Jr por toda colaboração e ao Pedro Vítor que teve uma participação essencial neste trabalho, apesar de tão pouco tempo conosco. Também gostaria de mencionar Thiago Bento e Moniellen Monteiro, que sempre farão parte desta família.

Ao André Moura (Gabeh) por ter se colocado sempre disposto a ajudar. Por seus dias de folga trocados por dias de trabalhos intensos e cansativos no laboratório.

Aos amigos de sala: Nuccia Carla, Andréa Ferreira e Gentil II, pela troca de conhecimento e pelos momentos de descontração.

Aos amigos da pós: Alex, Ueslen, Wesley, Geovana, Samuel, Thaila, Wellington, Alexsandro, Frederico, Tamires e Carlos. Todos os outros que não tive a oportunidade de conviver melhor.

À Rosa e Patrícia pela amizade. Por saber que sempre posso contar com vocês. Pela boas e divertidíssimas conversas.

Aos professores do IF, essenciais na minha formação. Em especial aos professores: Kléber Serra, Crisógono, Tereza Araujo, Marcos Vermelho, Carlos Jacinto e Pedro Valentin,

por pelo importante papel no meu crescimento profissional.

Aos professores da banca, por aceitar participar deste momento importante na minha formação.

Aos funcionários do IF, que sempre contribuem para o bem estar de todos, em especial à Gilza, Jane e Maria.

Ao CNPq e CAPES pelo apoio financeiro do Doutorado.

"Viver é enfrentar um problema atrás do outro.
O modo como você o encara é que faz a diferença."
(Benjamin Franklin)

Resumo

O estudo de propriedades ópticas, térmicas e eletrônicas de sistemas líquido-cristalinos tem atraído enorme interesse da comunidade científica, por conta do grande potencial de aplicação destes sistemas em dispositivos eletro-ópticos. Neste trabalho, são investigados os efeitos da adição de fulereno C_{60} sobre as propriedades físico-químicas de cristais líquidos. Usando diferentes técnicas experimentais, foi possível determinar como a adição de um agente não-mesogênico e doador de elétrons afeta parâmetros físicos importantes, tais como a difusividade térmica e o índice de refração não-linear. A partir de medidas de varredura Z resolvida no tempo, as propriedades termo-ópticas das amostras de cristal líquido puro e dopado com fulereno são investigadas. Os nossos resultados mostram que a inserção de fulereno reduz a temperatura de transição nemática-esmética-A, bem como afeta os processos de difusão de calor nas fases nemática e esmética-A. No que diz respeito às propriedades ópticas não-lineares, é observado que a transição de Fredericksz óptica apresenta uma natureza contínua na fase nemática, com o número de anéis de auto-modulação de fase aumentado à medida que intensidade da excitação cresce acima do limiar de Fredericksz. Além disso, é observado que a adição de fulereno aumenta significativamente a resposta óptica não-linear do sistema. Usando a técnica de acoplamento de dois feixes e medidas de fotocondutividade no regime estacionário, as propriedades de transporte das amostras dopadas também são analisadas.

Palavras-chave: 1. Cristais líquidos. 2. Transições de Fase. 3. Fulereno. 4. Efeitos termo-ópticos. 5. Propriedades óptico-eletrônicas.

Abstract

The study of optical, thermal and electronic properties of liquid-crystalline systems has attracted an enormous interest of the scientific community, due to the potencial applicability of such systems in eletro-optical devices. In this work, the effects of C₆₀ fullerene addition on the physico-chemical properties of liquid crystals are investigated. By using different experimental techniques, it was possible to determine how the addition of a non-mesogenic and electron donor compound affects important physical parameters, such as the thermal diffusivity and the non-linear refractive index. From time-resolved Z-scan measurements, the thermo-optical properties of the fullerene-doped and pure liquid crystal samples are investigated. Our results show that the insertion of fullerene reduces the nematic-smectic-A transition temperature, as well as affects the heat diffusion mechanisms in nematic and smectic phases. Concerning the non-linear optical properties, it is observed that the optical Freedericksz transition presents a continuous nature in the nematic phase, with the number of self-modulation rings increasing as the excitation intensity is enhanced above the Freedericksz threshold. Further, it is observed that the addition of fullerene increases the non-linear optical reponse of the system. Using the two-beam coupling technique and photoconductivity measurements in the steady-state regime, the transport and photorefractive properties of doped sample are also analyzed.

Keywords: 1. Liquid crystals. 2. Phase transitions. 3. Fullerene. 4. Thermo-optical effects. 5. Optical-electronic properties.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Cristais líquidos - Histórico	2
1.2	Aplicações tecnológicas	4
1.3	Principais tipos de cristais líquidos	5
1.3.1	Cristais líquidos liotrópicos	6
1.3.2	Cristais líquidos poliméricos	6
1.3.3	Cristais líquidos termotrópicos	8
1.4	Apresentação geral do trabalho	8
2	Fenomenologia dos cristais líquidos	11
2.1	Estrutura molecular dos cristais líquidos termotrópicos	11
2.2	Fases líquido-cristalinas	12
2.2.1	Fase nemática	13
2.2.2	Fase colestérica	13
2.2.3	Fase esmética	15
2.3	Grau de ordem orientacional	18
2.4	Transições de fase em cristais líquidos	20
2.4.1	Transição nemática - líquida isotrópica	20
2.4.2	Transição esmética-A - nemática	23
2.5	Efeitos de superfície	24
2.5.1	Efeitos de superfície na fase nemática	24
2.5.2	Efeitos de superfície na fase esmética	25
2.6	Teoria hidrodinâmica das fases nemática e esmética	26
2.6.1	Teoria elástica de fase nemática	26
2.6.2	Teoria elástica de fase esmética-A	26
2.6.3	Efeitos de campos externos	29
2.6.4	Efeitos de campos externos na fase nemática	29
2.6.5	Efeitos de campos externos na fase esmética	30
3	Propriedades ópticas não-lineares de cristais líquidos	32
3.1	Resposta óptica não-linear de cristais líquidos	32
3.2	Torque óptico em cristais líquidos	33

3.2.1	Dinâmica de reorientação	38
3.2.2	Efeito Jánossy	40
3.2.3	Fotoisomerização	40
3.2.4	Aplicações da reorientação do vetor diretor - Efeito fotorefrativo . .	42
4	Preparação das amostras	46
4.1	Cristal líquido 8CB	46
4.2	Fulereo	47
4.3	Corante vermelho de metila	48
4.4	Preparação das amostras	48
4.4.1	Alinhamento homeotrópico	49
4.5	Microscopia de luz polarizada	51
4.6	Absorção óptica	54
5	Propriedades fototérmicas de cristais líquidos dopados com fulereo	57
5.1	Técnica de varredura Z	58
5.1.1	Técnica de varredura Z resolvida no tempo	59
5.1.2	Modelo de lente térmica	62
5.2	Aparato experimental	63
5.2.1	Medição do perfil do feixe	65
5.3	Resultados	66
6	Efeitos da adição do fulereo na transição de Freedericksz	75
6.1	Torque óptico	76
6.2	Efeito Helfrich-Hurault	77
6.3	Aparato experimental	80
6.4	Resultados	80
7	Fotocorrente	87
7.1	Fotocorrente em materiais orgânicos	87
7.2	Efeito fotorefrativo	89
7.2.1	Acoplamento de dois feixes	90
7.3	Aparato experimental	91
7.4	Resultados	92
7.4.1	Medidas de fotorefratividade	92
7.4.2	Medidas de fotocorrente	94
8	Considerações Finais e Perspectivas	98
	Referências Bibliográficas	101
	Anexos	108
A	Artigos publicados	108

Introdução

O termo *Cristal Líquido* é usado para designar um estado de agregação de certos compostos orgânicos que é intermediário entre os estados sólido cristalino e líquido isotrópico. Em particular, há uma grande variedade de fases líquido-cristalinas que são observadas nos chamados *mesógenos*, que são materiais constituídos por moléculas que possuem uma forma anisotrópica e que apresentam uma interação intermolecular que reflete tal anisotropia. As várias fases nas quais eles podem existir são denominadas mesofases (do grego *Mesos Morphe* - entre fases) e que se caracterizam por apresentar propriedades óticas, mecânicas e estruturais intermediárias entre as fases sólida cristalina e líquida isotrópica.

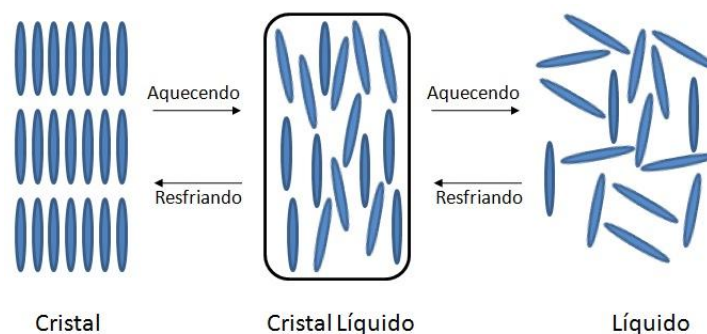
As características e propriedades das mesofases podem ser melhor compreendidas a partir de um entendimento mais claro sobre as diferenças entre as fases sólida cristalina e líquida isotrópica. Na fase sólida cristalina, a posição e orientação das moléculas, ou grupos de moléculas, estão fixas na estrutura que corresponde a uma rede periódica tridimensional. Ou seja, o cristal possui ordem posicional e orientacional de longo alcance. Na fase líquida isotrópica, cada molécula explora uniformemente posições e orientações ao longo de todo o espaço disponível por meio de mecanismos de difusão. Nos cristais líquidos, há a existência de ordem orientacional de longo alcance, que pode coexistir com algum grau de ordenamento posicional em uma ou duas dimensões. A figura 1.1 ilustra esquematicamente a transição de fase de um sistema líquido-cristalino, formado por moléculas com forma geométrica similar a um bastão.

Uma das principais características apresentada por esses compostos é a anisotropia¹ em suas propriedades óticas, elétricas e magnéticas semelhantes a um sólido cristalino anisotrópico, e propriedades mecânicas semelhantes aos líquidos, como sua capacidade de fluir. As mesofases são classificadas essencialmente por sua simetria e grau de ordenamento.

Devido as suas propriedades peculiares, a pesquisa sobre os cristais líquidos tem sido desenvolvida em diversas áreas de estudos, como na Química, Física, Biologia, Engenharia Elétrica e Eletrônica. O interesse no estudo desses materiais vai desde aspectos da física básica, como o estudo de transições de fase e emergência de forças intermoleculares e

¹Um composto é dito anisotrópico quando suas propriedades físicas não são uniformes em todas as direções.

Figura 1.1: Esquema ilustrativo do grau de ordenamento da fase cristalina, líquido-cristalina e líquido-isotrópica.



Fonte: Autora, 2014.

interfaciais, até aplicações tecnológicas voltadas ao desenvolvimento de novos dispositivos eletro-ópticos, tais como sensores [1, 2, 3, 4], guias de onda [4, 5, 6], chaveadores ópticos [7] e dispositivos fotocondutores [8, 9].

1.1 Cristais líquidos - Histórico

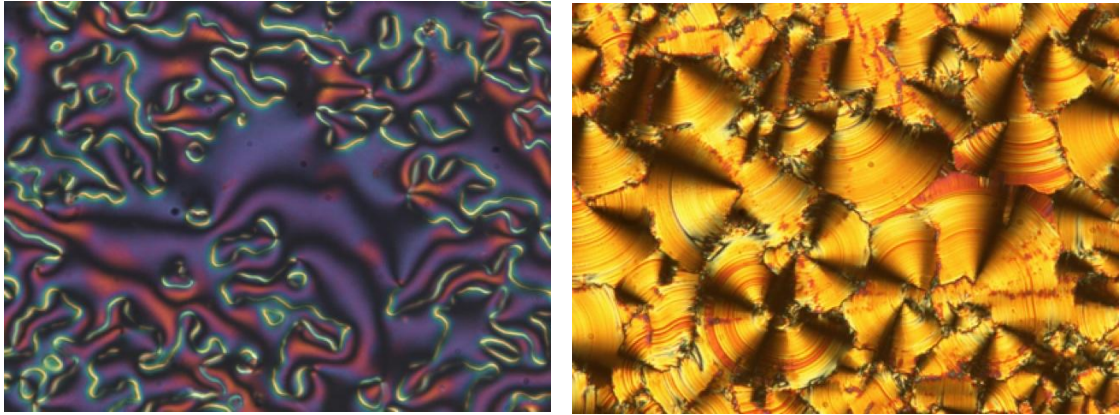
O estudo sobre os cristais líquidos teve início em 1888, com o botânico austríaco Friedrich Reinitzer [10, 11]. Em seu trabalho, ele observou que o composto benzoato de colesterila apresentava pontos distintos de fusão. Ao aumentar a temperatura de uma amostra sólida deste composto, observou-se que ocorria uma transição para um líquido turvo e viscoso em $145,5^{\circ}\text{C}$. Aumentando ainda mais a temperatura ($178,5^{\circ}\text{C}$), a amostra se tornava um líquido transparente e menos viscoso. Devido a este trabalho, Reinitzer é frequentemente citado como descobridor de um novo estado de agregação da matéria - os cristais líquidos.

Outras investigações sobre este fenômeno foram realizadas pelo físico alemão Otto Lehmann [12]. Usando o primeiro microscópio óptico polarizado, ele confirmou que a fase translúcida consistia em um líquido homogêneo, mas que se comportava como um cristal na presença de luz polarizada. Esta é a origem da denominação *Cristal Líquido*. É importante salientar que a técnica de microscopia de luz polarizada ainda permanece como o método experimental mais utilizado na caracterização de novas mesofases, assim como na determinação de novos compostos líquido-cristalinos.

Em 1907, o químico alemão Daniel Vorländer realizou um extenso estudo no qual foi possível identificar as características moleculares com maior possibilidade de dar origem a fases líquido-cristalinas [13]. A conclusão mais importante desse trabalho foi a tendência das moléculas que possuem formas lineares em formarem mesofases. Georges Friedel publicou em 1922 um trabalho em que descreve as diferentes mesofases [14]. Surge então a classificação das fases líquido-cristalinas em nemática, esméctica e colestérica. Friedel explica a razão pela qual existem linhas na observação de cristais líquidos em microscopia polarizada, estas correspondem às bruscas variações das orientações das moléculas, como

pode ser visto na figura 1.2.

Figura 1.2: Micrografia em luz polarizada de cristais líquidos.



Fonte: Upadhyaya e Debnath, 2013 [15, 16].

A partir dos trabalhos de caracterização dos estados líquido-cristalinos, uma grande quantidade de trabalhos foram desenvolvidos com o objetivo de compreender as propriedades físicas destes sistemas. C. Oseen [17, 18] e F.C. Frank [19] realizaram um estudo teórico entre os anos de 1920 e 1958, no qual descrevem as propriedades elásticas dos cristais líquidos, denominado de *Teoria Contínua* ou *Teoria do Contínuo*. Segundo esta teoria, as propriedades elásticas dos cristais líquidos podem ser completamente descritas a partir das deformações na ordem orientacional e/ou posicional das mesofases. Isto permitiu compreender várias propriedades hidrodinâmicas dos cristais líquidos, tais como a formação das texturas observadas na técnica de microscopia de luz polarizada. No que diz respeito ao estudo de transições de fase, em 1942, V. Tsevtkov introduz um parâmetro de ordem definido como $s = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle$, onde θ é o ângulo entre o vetor que representa a orientação média das moléculas (vetor diretor) e o eixo maior da molécula. 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 [20, 21, 22]. Em 1962, G. Gray publica um trabalho completo sobre cristais líquidos, no qual destaca grandes contribuições no estudo de cristais líquidos macromoleculares - polímeros. Ainda na década de 60, o físico teórico francês Pierre-Gilles de Gennes que trabalhava com magnetismo e supercondutividade, voltou seu interesse para os cristais líquidos e logo encontrou analogias fascinantes entre os cristais líquidos e supercondutores, bem como materiais magnéticos [23]. Em 1991, de Gennes foi agraciado com o Nobel de Física por sua ampla contribuição para compreensão dos fenômenos que envolvem cristais líquidos.

A descoberta de um novo estado da matéria não motivou apenas os trabalhos de físicos teóricos e experimentais, mas também despertou o interesse de químicos para a síntese destes novos materiais. O primeiro cristal líquido sintético, o *p-azoxyanisole*, foi produzido por Ritschke e Gatterman. Posteriormente, mais cristais líquidos foram sintetizados e agora é possível produzir cristais líquidos com propriedades específicas previamente determinadas. Graças às contribuições de Reinitzer, Lehmann e seus seguidores,

conhecemos milhares de substâncias que apresentam uma diversidade de mesofases. Alguns deles mostram-se muito úteis em aplicações ligadas a inovações tecnológicas, entre as quais destacam-se os mostradores digitais baseados em cristais líquidos e termômetros de cristais líquidos.

1.2 Aplicações tecnológicas

O interesse em cristais líquidos tem crescido nos últimos anos, em parte devido à grande variedade de fenômenos exibidos por esses materiais, como por causa do seu enorme interesse comercial. A anisotropia apresentada por esses materiais em suas propriedades dielétricas e diamagnéticas permite mudanças de suas propriedades óticas a partir da aplicação de campos elétricos ou magnéticos. A mudança nas propriedades óticas desses materiais nos permite modular a luz, sendo este efeito a base da maior parte das aplicações tecnológicas dos cristais líquidos.

A história moderna dos cristais líquidos é predominantemente a história do desenvolvimento dos mostradores digitais ou *displays* feitos com cristais líquidos, também conhecidos como “LCDs”. O desenvolvimento destes dispositivos iniciou com a descoberta do modo de espalhamento dinâmico em 1964, por Heilmer [24]. Os fabricantes de LCDs representavam uma pequena parcela na indústria de mostradores eletrônicos que era dominado pelo uso de tubos catódicos, fornecendo *displays* de tamanho pequeno para calculadoras de bolso e relógios digitais. Um marco importante foi alcançado em 1988, quando um display *TFT Active-Matrix* foi demonstrado [25]. A indústria eletrônica reconheceu que o sonho da TV de tela plana havia se tornado uma realidade. Com a redução nos custos de produção dos mostradores digitais, a indústria de LCD supera a gigante indústria de TV de tubo de raios catódicos. Hoje, o desenvolvimento de telas de LCD sensíveis ao toque permitiu o desenvolvimento de uma nova geração de telefones portáteis, os denominados telefones inteligentes, assim como o surgimento de novos aparelhos de inclusão de digital, tais como os *tablets*.

Outros dispositivos baseados nas propriedades eletro-ólicas dos compostos líquido-cristalinos também foram desenvolvidos. Podemos citar como exemplo os sensores de temperatura que baseiam-se na propriedade de reflexão seletiva dos cristais líquidos colestéricos para determinar a temperatura [26]. A luz refletida pelos cristais líquidos colestéricos possuem comprimento de onda igual ao *pitch* do material. Uma vez que essa grandeza varia com a temperatura, a cor refletida também depende da temperatura.

Nos últimos anos, os cristais líquidos vem se tornando objeto de estudo para aplicações em gravações holográficas [27, 28, 29]. Segundo Iam-Choon Khoo, estes materiais tornam-se atrativos devido ao fato de que é possível gerar respostas óticas não-lineares com magnitudes superiores do que as observadas em qualquer outro material conhecido [30]. Atualmente, tem sido observado que as propriedades óticas não-lineares de cristais líquidos podem ser drasticamente modificadas a partir da adição de nanopartículas e/ou corantes, dando origem a toda uma linha de pesquisa voltada a caracterização da modificação das propriedades óticas e eletrônicas de cristais líquidos. Diversos trabalhos mostram que a dopagem moderada de nanopartículas melhora a resposta eletro-óptica

dos cristais líquidos, fazendo desses sistemas dopados bons candidatos para o emprego em dispositivos e mostradores digitais [31, 32, 33, 34]. Também é conhecido que a introdução de nanopartículas pode introduzir defeitos e desordem orientacional em cristais líquidos [35, 36], dependendo de sua natureza e tratamento superficial.

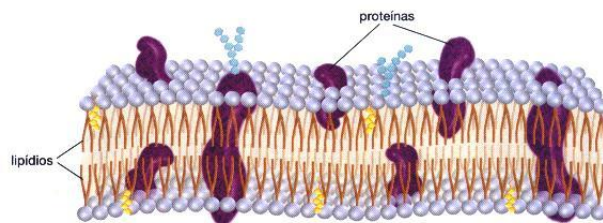
Os dispositivos baseados em cristais líquidos dopados com corante têm atraído bastante a atenção da comunidade científica devido a sua alta transmitância e estrutura [37, 38, 39]. Esses sistemas são convenientes para aplicações em chaveamento óptico, uma vez que as moléculas de corante são facilmente alinhadas pelas moléculas de cristais líquidos [40, 41]. A eficiente incorporação de fulereno C_{60} em cristais líquidos é demonstrada em vários trabalhos [42, 43, 44]. As moléculas de fulereno são capazes de melhorar os efeitos associados à reorientação do diretor em cristais líquidos sob a ação de um campo óptico ou elétrico externo. A combinação de fulereno e corante, mais especificamente o azo corante *Methyl Red* (MR), como dopantes em sistemas líquidos-cristalinos tem apresentado resultados bastante satisfatórios [45, 46]. Esses dois dopantes apresentam diferentes efeitos de reorientação. O azo corante MR sofre uma fotoisomerização *trans-cis* quando excitado em um dado comprimento de onda, enquanto que o fulereno C_{60} injeta portadores de cargas, favorecendo a fotorefratividade destes sistemas, fenômeno que também está ligado ao mecanismo de reorientação. No entanto, o estudo sobre os efeitos destes dopantes nas propriedades de cristais líquidos esméticos ainda não foi devidamente explorado.

Podemos ainda mencionar outra aplicação bastante importante dos cristais líquidos no âmbito da área biológica. Os cristais líquidos podem ser usados na liberação e atenuação de fármacos. Atyabi e colaboradores realizaram um estudo sobre a utilização de cristais líquidos termotrópicos como mecanismos de liberação de fármacos. Para obter tal mecanismo, foi utilizado membranas monocamadas com cristal líquido embebido em uma matriz celulósica, dessa forma é possível controlar a permeabilidade e variabilidade dos poros em função de sua característica termotrópica [47]. Dessa forma, a liberação de fármacos pode ocorrer apenas ao atingir locais de hipertermia, como desejado na aplicação de quimioterápicos. Formariz e colaboradores observaram que os cristais líquidos podem mudar significativamente a velocidade de liberação dos fármacos, aumentando a solubilidade, absorção e controle da biodisponibilidade, diminuindo a toxicidade e aumentando a eficácia clínica [48]. Neste caso, as mesofases liotrópicas são as mais utilizadas para a incorporação de fármacos.

1.3 Principais tipos de cristais líquidos

Como vimos, os cristais líquidos apresentam um grande potencial de aplicação associado as suas propriedades físicas anisotrópicas. Contudo, estas propriedades refletem o grau de ordenamento observado de em cada fase líquido-cristalina. Com o objetivo de melhor compreender as propriedades dos cristais líquidos, nesta seção serão apresentados os principais tipos de cristais líquidos e suas principais fases. De modo geral, os cristais líquidos podem ser classificados de acordo com os parâmetros físicos que podem ser variados para observação das fases líquido-cristalinas, tais como concentração e temperatura.

Figura 1.3: Os cristais líquidos liotrópicos estão presentes nas células vivas, cujas membranas, contêm bicamadas fosfolipídicas.



Fonte: Figueiredo Neto, 2011 [49].

Existem três tipos de cristais líquidos, são eles: Liotrópicos, Poliméricos e Termotrópicos.

1.3.1 Cristais líquidos liotrópicos

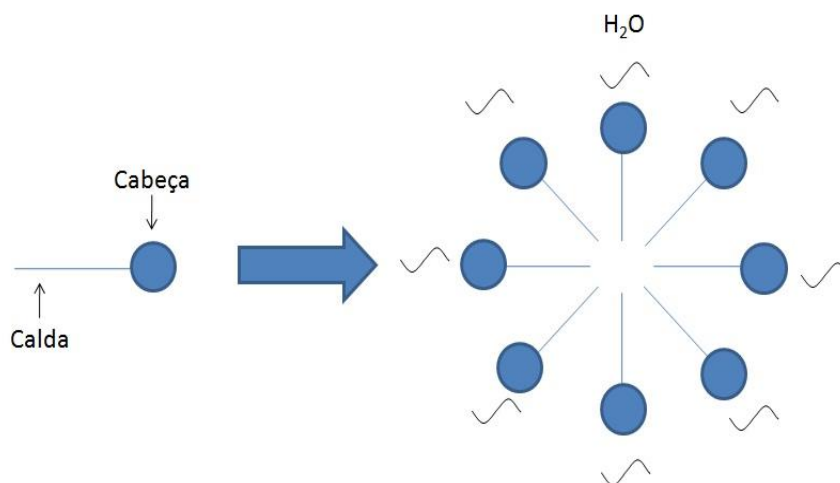
Os cristais líquidos *liotrópicos* são obtidos quando uma concentração apropriada de moléculas anfifílicas é dissolvida em algum solvente, em determinadas condições de temperatura e pressão. As moléculas anfifílicas apresentam em sua estrutura grupos químicos que se comportam de forma muito diferente na presença de outras moléculas que possuam ou não momento de dipolo elétrico. Os sistemas mais comuns são os formados por água e moléculas anfifílicas. Neste caso, dizemos que a molécula possui uma parte hidrofílica (atração pela água) e outra parte dita hidrofóbica (aversão à água). Aqui a variável mais importante que controla a existência da fase líquido-cristalina é a quantidade de solvente (ou concentração). São exemplos de sistemas anfifílicos os surfactantes (sabões), os fosfolipídios e os ácidos graxos.

Na presença de solventes, as moléculas anfifílicas tendem, a partir de determinada concentração, a se auto-organizar em superestruturas primárias, chamadas de micelas. Estas por sua vez, podem se organizar em outras estruturas secundárias. A figura 1.4 apresenta a estrutura química e uma ilustração representativa de *dodecilsulfato de sódio* (sabão) formando micelas.

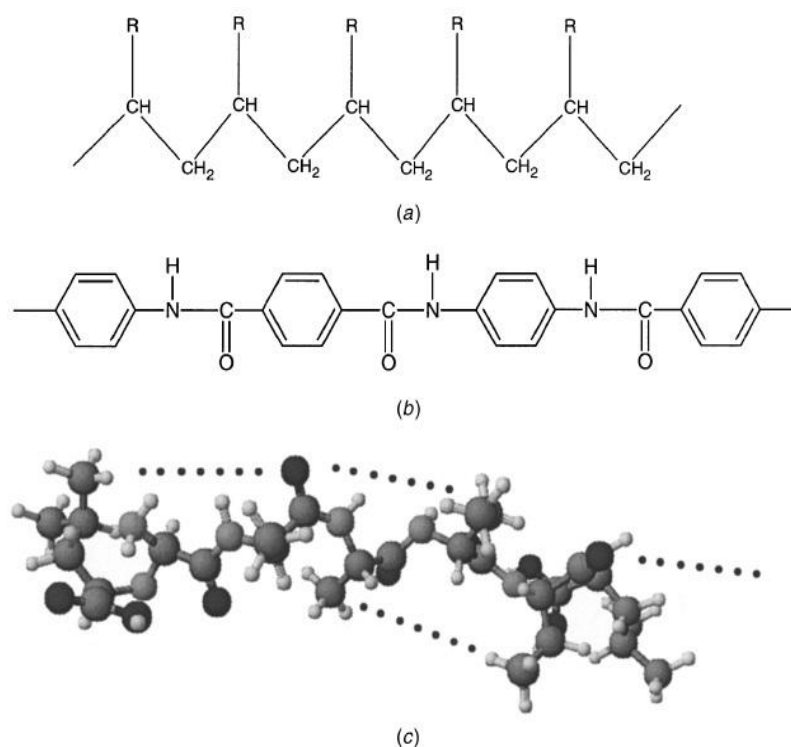
1.3.2 Cristais líquidos poliméricos

Os cristais líquidos *poliméricos* são estruturas macromoleculares constituídas por blocos moleculares flexíveis e rígidos, que combinam propriedades típicas de polímeros e de cristais líquidos. Há três tipos comuns de cristais líquidos poliméricos, como mostra a figura 1.5, onde cada um é caracterizado pelo grau de flexibilidade. Na figura 1.5a é apresentado o tipo Vinyl, que é o tipo mais flexível. Na figura 1.5b, temos ilustrado o polímero Dupont Kevlar, que é um exemplo de polímero semi-rígido. Para exemplificar o tipo mais rígido, citamos a cadeia polipeptídica, mostrada na figura 1.5c.

Os polímeros líquido-cristalinos são classificados de acordo com a estrutura molecular dos monômeros mesogênicos. Polímeros de cadeia principal são constituídos juntando os grupos mesogênicos rígidos como ilustrado na figura 1.6(a). Os polímeros líquido-cristalinos de cadeia lateral são formados por radicais mesogênicos inseridos lateralmente

Figura 1.4: Figura ilustrativa de uma molécula anfifílica e a formação de micela.

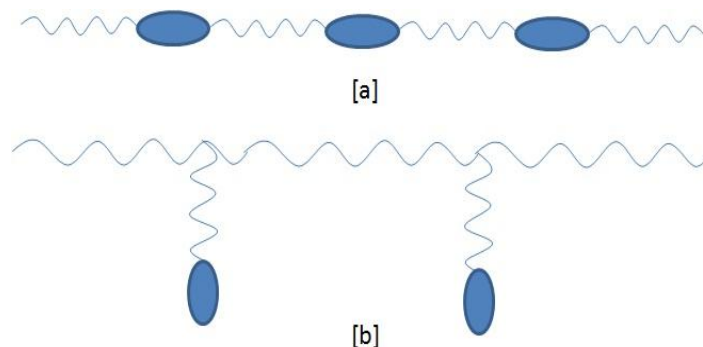
Fonte: Autora, 2014.

Figura 1.5: Três tipos de cristais líquidos poliméricos. (a) Tipo Vinyl, (b) polímero Kevlar e (c) cadeia polipeptídica

Fonte: Khoo, 2007 [30].

na cadeia principal do polímero, figura 1.6(b). Em geral, os cristais líquidos poliméricos são caracterizados por apresentarem viscosidade maior que dos monômeros. Estes materiais são úteis para aplicações em gravação óptica.

Figura 1.6: Cristais líquidos poliméricos: (a) cadeia principal e (b) cadeia lateral.



Fonte: Autora, 2014.

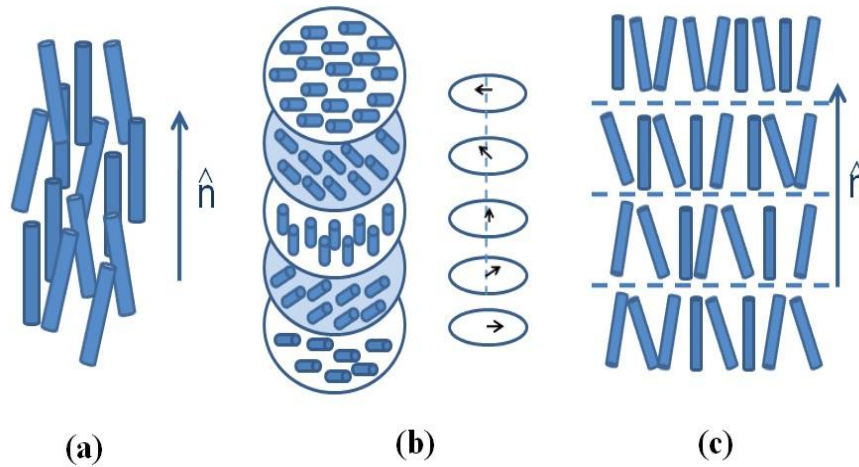
1.3.3 Cristais líquidos termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos são os mais amplamente utilizados e extensivamente estudados devido a suas propriedades ópticas lineares e não-lineares. Eles se caracterizam pelo fato que as transições entre as mesofases ocorrem a partir da variação da temperatura da amostra. Geralmente, a estrutura molecular dos cristais líquidos termotrópicos corresponde a hastes rígidas, onde o potencial de interação anisotrópico pode dar origem a estruturas ordenadas distintas. Há três classes principais de cristais líquidos termotrópicos: nemática, colestérica e esmética. Na fase nemática, as moléculas apresentam ordem orientacional de longo alcance, com uma ordem posicional de curto alcance, como representado a figura 1.7a. A fase colestérica se caracteriza pela distorção helicoidal da ordem orientacional típica da fase nemática, como mostra a figura 1.7b. Na fase esmética, há a estratificação das moléculas em camadas líquidas bidimensionais, dando origem a uma ordem posicional de quase-longo alcance, como visto na figura 1.7c. Contudo, existem várias subclassificações de cristais líquidos esméticos a depender do arranjo posicional e orientacional das moléculas dentro das camadas. Uma vez que este trabalho é voltado ao estudo de cristais líquidos termotrópicos, no próximo capítulo faremos uma abordagem mais ampla sobre as propriedades destes sistemas.

1.4 Apresentação geral do trabalho

Este trabalho é voltado ao estudo dos efeitos associados à adição de fulereno C_{60} sobre as propriedades ópticas, térmicas e eletrônicas de cristais líquidos, especialmente nas proximidades da transição nemática-esmética. Para uma melhor compreensão do trabalho, no próximo capítulo faremos uma ampla revisão sobre a fenomenologia dos cristais líquidos termotrópicos, com ênfase nas propriedades termodinâmicas e hidrodinâmicas das fases nemática e esmética. Em particular, serão apresentadas as características da transição nemática-esmética, bem como sua dependência com a estrutura molecular do composto investigado. Serão abordados ainda como efeitos de superfície e da aplicação de campos externos afetam as propriedades de cristais líquidos nemático e esméticos. Além

Figura 1.7: Principais classes de cristais líquidos termotrópicos: (a) nemática, (b) colestérica e (c) esmética



Fonte: Autora, 2014

disso, apresentaremos como a energia livre destes sistemas está associada às deformações elásticas na ordem que caracteriza as fases nemática e esmética.

No capítulo 3, será apresentada uma breve revisão dos principais efeitos associados à aplicação de campo elétrico óptico sobre as propriedades de cristais líquidos. Em particular, será visto como a presença do campo elétrico óptico pode alterar a ordem orientacional em sistemas líquido-cristalinos a partir do torque óptico. Além disso, será mostrado como o torque óptico pode ser utilizado para a gravação de grades holográficas em cristais líquidos, ressaltando o papel da injeção de portadores de carga para a formação do efeito fotorefrativo. Será discutido ainda como a adição de corantes pode favorecer a reorientação molecular em cristais líquidos a partir da fotoisomerização e do efeito Jànossy. Este capítulo será importante para compreensão dos resultados que serão apresentados no capítulo 7.

No capítulo 4, serão apresentadas as amostras que foram usadas neste trabalho, assim como o procedimento experimental usado no preparo dos porta amostras. Os primeiros resultados serão mostrados, tais como espectro de absorção dos cristais líquidos usados e de soluções de fulereno. Além disso, serão mostradas imagens de microscopia óptica das amostras.

No capítulo 5, será mostrado como a adição de traços de fulereno C_{60} afeta as propriedades termo-ópticas de cristais líquidos nas proximidades da transição nemática-esmética. Usando a técnica de varredura Z resolvida no tempo, será observado como a adição de fulereno influencia o mecanismo de difusão de calor de amostras do cristal líquido 8CB. Em particular, veremos que o coeficiente termo-óptico e a difusividade térmica são afetadas pela adição de fulereno. Nossos resultados mostram que o uso de fulereno como agente injetor de portadores de carga pode alterar as propriedades térmicas das amostras líquido-cristalinas usadas em dispositivos eletro-ópticos.

No que diz respeito as propriedades hidrodinâmicas de cristais líquidos, no capítulo 6 será apresentado os resultados obtidos para a modificação da ordem orientacional de

amostras dopadas com fulereno. Serão realizadas medições do padrão de difração produzido por auto-modulação de fase decorrente da interação da luz com o composto. Em particular, será possível estimar como a adição de fulereno altera o torque óptico nas amostras líquido-cristalinas investigadas. Além disso, iremos determinar se a transição óptica de Freedericksz ocorre de forma contínua ou descontínua. Os resultados apresentados neste capítulo poderão ter impacto no desenvolvimento de dispositivos eletro-ópticos baseados na reorientação do eixo óptico.

As propriedades eletrônicas de cristais líquidos dopados são objeto de estudo no capítulo 7. Usando a técnica de fotoexcitação contínua de portadores, será investigado como ocorre a difusão de portadores de cargas nas amostras líquido-cristalinas, avaliando a viabilidade destas para o uso em gravação holográfica. Nossos resultados mostram que em amostras esmetogênicas, embora o fenômeno de acoplamento de feixes possa ser observado, o efeito fotorefrativo é bem menos pronunciado do que em amostras nematogênicas. Estes resultados são discutidos dentro do contexto da mobilidade eletrônica dos portadores de cargas nestas amostras.

Por fim, serão apresentadas as principais conclusões deste trabalho a partir dos resultados obtidos, bem como as perspectivas para o desenvolvimento de novos trabalhos dentro do Grupo de Líquidos Anisotrópicos e Polímeros.

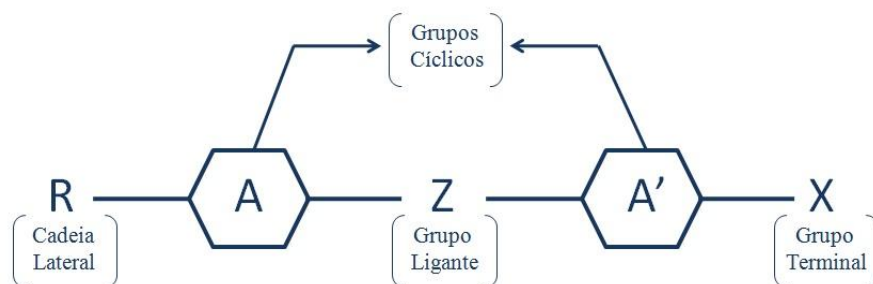
Fenomenologia dos cristais líquidos

As fases líquido-cristalinas são classificadas segundo o tipo de ordem organizacional de suas moléculas constituintes. O estudo das transições de fase indicam que estas são caracterizadas pela mudança na sua simetria estrutural, ou seja, ocorre transformações na ordem organizacional das moléculas. Este estudo tem sido importante para o avanço e compreensão de propriedades dos cristais líquidos, o que possibilita sua aplicação no desenvolvimento de novas tecnologias. Neste capítulo faremos uma breve revisão das propriedades fundamentais dos cristais líquidos, dando ênfase aos cristais líquidos termotrópicos. Discutiremos ainda os aspectos das transições de fase e dos efeitos de campos externos nestes sistemas. Tal revisão dessas propriedades será importante para a compreensão dos resultados obtidos, que serão apresentados nos próximos capítulos.

2.1 Estrutura molecular dos cristais líquidos termotrópicos

Como vimos no capítulo anterior, a transição entre as mesofases dos cristais líquidos termotrópicos ocorre devido a variação na temperatura. Basicamente, as moléculas de um composto líquido-cristalino tendem a se organizar sob a ação de uma força intermolecular anisotrópica, que reflete a estrutura molecular anisotrópica. Usualmente, a estrutura molecular dos cristais líquidos termotrópicos apresenta a forma de bastões rígidos, de forma favorecer o surgimento de uma ordem orientacional de longo alcance, que pode coexistir com algum grau de ordem posicional. Em particular, são denominados de *calamíticos* os cristais líquidos constituídos por moléculas neste formato. A figura 2.1 ilustra a estrutura química das moléculas que compõem os cristais líquidos calamíticos, onde R é chamada de cadeia lateral, A e A' são grupos cíclicos, Z é denominada de cadeia de ligação e X é o grupo terminal.

A cadeia lateral R consiste em uma cadeia orgânica aberta que pode ser polar ou apolar, sendo a principal responsável pela variedade de fases de uma série homóloga. Os grupos cíclicos A e A' são geralmente anéis aromáticos e determinam as propriedades eletromagnéticas dos compostos líquido-cristalinos. É importante mencionar que quanto maior o número de anéis, maior será a temperatura de transição entre a mesofase e a fase

Figura 2.1: Estrutura química básica de uma molécula de cristal líquido.

Fonte: Autora, 2014.

líquido isotrópica.

A cadeia de ligação Z é responsável por manter o formato alongado da molécula e possui ainda importante contribuição para a temperatura de transição e propriedades físicas dos cristais líquidos. Vale salientar que a estabilidade química dos cristais líquidos depende muito dos grupos que formam as cadeias de ligação. Os compostos que não apresentam cadeias de ligação estão entre os cristais líquidos mais estáveis.

O grupo terminal X , por sua vez, contribui diretamente com a anisotropia dielétrica. Muitos grupos polares e apolares podem ser usados como grupos terminais. Compostos que possuem grupos terminais fracamente polares ou apolares, possuem anisotropia dielétrica fraca ($\Delta\epsilon \sim 1$), onde podemos citar o grupo aquila como exemplo ($-C_nH_{2n+1}$). Para compostos com grupo terminal fortemente polar, a anisotropia dielétrica será alta ($\Delta\epsilon \sim 20$), neste caso, temos como exemplo o grupo ciano ($-C \equiv N$).

Outra característica importante associada à estrutura molecular dos cristais líquidos, é que estes materiais são transparentes na região do visível. De fato, moléculas orgânicas tendem a apresentar bandas de absorção na região do ultravioleta. Esta característica permite a utilização de radiação laser em qualquer comprimento de onda na região visível para investigar as propriedades ópticas e hidrodinâmicas das mesofases. Os compostos termotrópicos podem apresentar várias fases líquido-cristalinas. A seguir, apresentaremos uma descrição das principais mesofases.

2.2 Fases líquido-cristalinas

Como foi dito no capítulo anterior, os cristais líquidos termotrópicos são divididos em três classes principais: nemática, colestérica e esmética. As mesofases são definidas e caracterizadas por alguns parâmetros físicos, tais como ordem orientacional de longo alcance e a existência de ordem posicional de curto ou quase-longo alcance. Nas próximas seções faremos uma breve discussão das características dessas mesofases, onde nos basearemos no modelo de bastões rígidos para descrever o arranjo molecular em cada situação.

2.2.1 Fase nemática

Uma das fases líquido-cristalinas mais comuns é a nemática, onde as moléculas possuem ordem posicional de curto alcance, estando livres para se difundir ao longo da amostra, mas possuem ordem orientacional de longo alcance. Desta forma, as moléculas fluem semelhantes a um fluido isotrópico, mas elas tendem a se alinhar em média na mesma direção. A maioria dos cristais líquidos nemáticos são uniaxiais, apresentando apenas uma direção preferencial que define o eixo óptico da amostra. Contudo, há alguns casos em que uma biaxialidade é observada, de forma que além de se orientar ao longo de uma direção definida pelo eixo principal molecular, as moléculas também tendem a orientar-se ao longo de um eixo secundário. Isto ocorre em moléculas com formato de "V", sendo chamadas de moléculas bananas. Neste trabalho, vamos nos ater apenas ao estudo de moléculas com formato calamítico.

Nas amostras uniaxiais, o alinhamento molecular médio é caracterizado por um vetor unitário $\hat{n}$, denominado de *vetor diretor*. Uma característica importante da fase nemática é que esta é formada apenas por moléculas aquirais, de forma que a fase é centrossimétrica. Ou seja, suas propriedades físicas são invariantes quanto as direções $+\hat{n}$ e $-\hat{n}$. Como foi dito, a ordem orientacional da fase nemática está relacionada a anisotropia de forma das moléculas, ou seja, não possuem simetria esférica. Geralmente, o alinhamento molecular é arbitrário no espaço, sendo possível defini-lo a partir da aplicação de campos externos, impurezas ou efeitos de superfície. A figura 2.2 mostra uma representação esquemática da ordem nemática.

Figura 2.2: Esquema da ordem nemática para moléculas calamíticas.



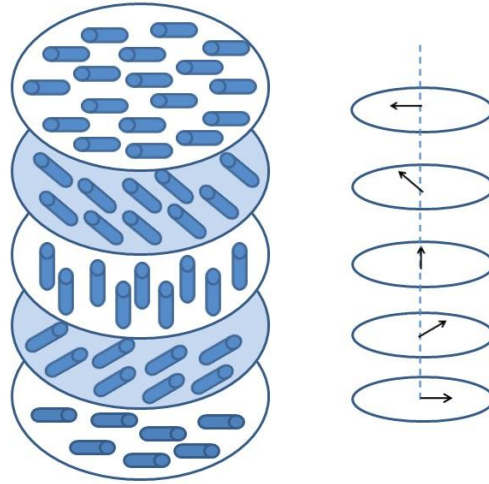
Fonte: Autora, 2014.

2.2.2 Fase colestérica

A fase colestérica é semelhante à fase nemática em termos de ordem orientacional longo alcance. Ela difere da fase nemática no fato de que o diretor varia segundo uma conformação helicoidal ao longo da amostra, como mostrado na figura 2.3. Em particular, os cristais líquidos colestéricos são observados em compostos quirais ou em amostras

nemáticas dopadas com moléculas quirais¹. A maior parte das substâncias derivadas do colesterol apresentam uma fase colestérica.

Figura 2.3: Representação esquemática da fase colestérica.



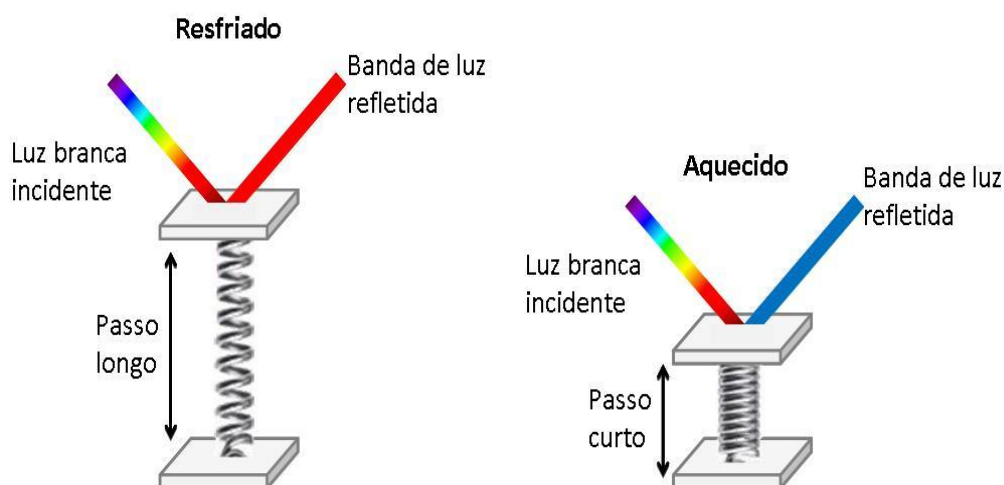
Fonte: Autora, 2014.

Observe que a fase colestérica possui uma estrutura de planos nemáticos superpostos, onde as moléculas estão orientadas numa determinada direção preferencial. Essa direção se modifica continuamente de um plano nemático para outro, formando uma estrutura helicoidal com um passo da hélice ou *pitch* P . O passo da hélice é definido como a distância medida ao longo do eixo helicoidal no qual o vetor diretor completa uma rotação de 2π radianos.

Algumas propriedades ópticas da fase colestérica são resultantes da estrutura helicoidal, que é característico dessa mesofase. Podemos citar, como exemplo, a reflexão seletiva da luz. Isto é, há uma relação matemática entre o passo da hélice e o comprimento de onda da luz refletida pela estrutura colestérica. Como o passo da hélice é muito sensível às variações de temperatura, substâncias que apresentam a fase colestérica têm sido utilizadas como sensores de temperatura, aplicação mencionada no capítulo anterior. Como ilustrado na figura 2.4, o funcionamento basea-se no fato de que, quando posto em contato com uma superfície, o termômetro de cristal líquido entra em equilíbrio térmico com essa superfície. Consequentemente, o material colestérico sintoniza o passo da hélice e apenas uma componente da luz branca incidente vai ser refletida. Dessa maneira, identificamos qualitativamente a temperatura da superfície pela mudança de cor do material [26].

¹Moléculas quirais são aquelas moléculas que não produzem uma simetria especular, ou seja, as moléculas diferem da sua imagem no espelho.

Figura 2.4: Cristais líquidos colestéricos têm uma estrutura similar a uma mola. Em equilíbrio térmico, o material colestérico sintoniza o passo da hélice e apenas uma componente da luz branca incidente vai ser refletida.



Fonte: Autora, 2014.

A concentração dos constituintes moleculares também influenciam no passo da hélice. De modo que, se a concentração das moléculas que apresentam atividade ótica dextrógira e levógiras² for igual, dita mistura racêmica, a amostra se torna opticamente inativa e a substância terá propriedades puramente nemáticas.

2.2.3 Fase esmética

Na fase esmética, semelhante a fase nemática, as moléculas tendem a orientar-se ao longo do eixo do vetor diretor $\hat{n}$. Nesta fase, as moléculas possuem ordem posicional de quase-longo alcance em uma dimensão. Tal ordem é caracterizada pela estrutura estratificada em camadas líquidas bidimensionais que tendem a manter um espaçamento bem definido, que coexiste com uma ordem orientacional bem definida. Em comparação com a fase nemática, a fase esmética é mais ordenada e ocorre em temperaturas inferiores. Embora seja mais viscosa que a fase nemática, a fluidez dessa fase pode ser atribuída a fraca interação entre as camadas quando comparadas às forças laterais entre as moléculas. Deste modo, as camadas podem deslizar facilmente umas sobre as outras, uma vez que não há qualquer custo de energia para isso.

Existem várias subfases esméticas descobertas ao longo dos anos, que diferem entre si de acordo com o arranjo ou orientação molecular média ao longo das camadas, definindo assim sua simetria estrutural. Os primeiros trabalhos com o objetivo de classificar as diferentes fases esméticas foi feito por D. Vorländer, em 1929. Podemos distinguir entre três grupos:

²A atividade ótica é dita dextrógira quando o plano da luz polarizada é desviada para a direita, enquanto que a atividade ótica que desvia o plano da luz polarizada para a esquerda é chamada de levógira.

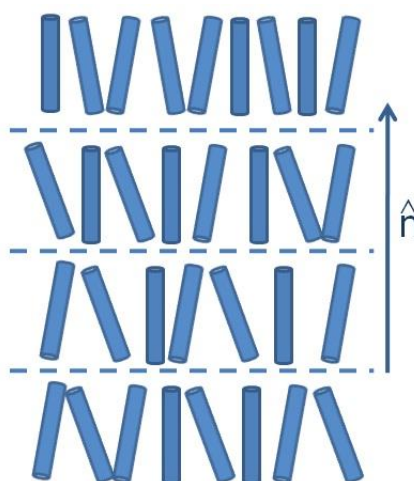
- Fases possuindo ordem de curto alcance no interior das camadas, semelhante aos líquidos: Fases esmética-A e esmética-C. Na fase esmética-A, o alinhamento molecular médio é perpendicular ao plano das camadas, representado pelo vetor unitário $\hat{n}$. Já na fase esmética-C, o alinhamento molecular médio faz um ângulo agudo com vetor normal ao plano das camadas, sendo representado pelo vetor unitário $\hat{n}$.
- Fases possuindo o chamado vínculo de ordem orientacional dentro das camadas, sendo designadas de fases esméticas hexagonais. As moléculas estão localmente ordenadas em hexágonos e a orientação desses hexágonos (a orientação de uma "ligação" fictícia entre moléculas vizinhas) é ordenada de longo alcance. As fases líquido-cristalinas com ordem hexagonal da rede são as fases hexática-B, hexática-I e hexática-F, que se distiguem entre si pelo tipo de ordem orientacional dentro das camadas.
- Fases possuindo ordem posicional tridimensional de longo alcance: fases esmética-B, esmética-E, esmética-G, entre outras. As moléculas são posicionalmente ordenadas dentro das camadas e há correlação de longo alcance entre as camadas. Essas fases foram inicialmente designadas como "esméticas", mas são agora consideradas como fases cristalinas.

Neste texto iremos voltar nossa atenção apenas para as fase esmética-A e C.

• Fase esmética-A

A fase esmética-A (SmA) é constituída por moléculas não quirais, que podem ser fracamente polares ou apolares. Nessa fase, as moléculas não apresentam ordem posicional dentro das camadas, de forma que cada uma dessas camadas constitui um líquido bidimensional. As moléculas estão orientadas em média com o eixo maior perpendicular ao plano das camadas. A fase esmética-A é uniaxial, onde o eixo ótico é determinado pelo eixo normal ao plano das camadas, como observado na figura 2.5. Observe que as direções $+z$ e $-z$ são equivalentes.

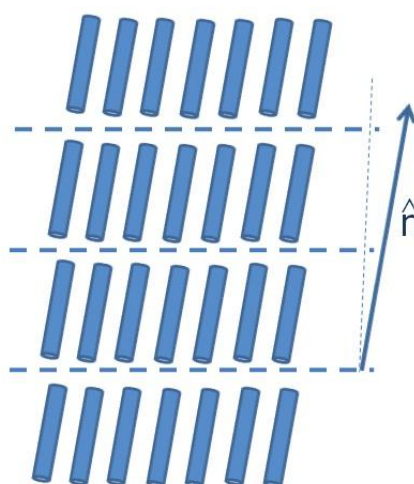
Em princípio, as moléculas podem se difundir através das camadas esméticas a partir de um processo chamado de *permeação*. No entanto, a densidade de moléculas é considerada constante, uma vez que o processo de permeação é muito lento. A espessura das camadas está relacionada com a estrutura molecular do material. A espessura é determinada pelo comprimento da parte rígida da molécula (anéis aromáticos mais cadeia de ligação) e também da flexibilidade da cadeia lateral e do grupo terminal, uma vez que o arranjo molecular é perpendicular ao plano das camadas.

Figura 2.5: Representação esquemática da fase esmética A.

Fonte: Autora, 2014.

• Fase esmética-C

A fase esmética-C (SmC) é semelhante à fase esmética-A, mas com as moléculas orientadas em média ao longo de uma direção $\hat{n}$, que forma um certo ângulo θ em relação à normal ao plano das camadas. Em cristais líquidos esméticos não quirais, na ausência de influências externas, o vetor diretor $\hat{n}$ é uniformemente alinhado (ver figura 2.6).

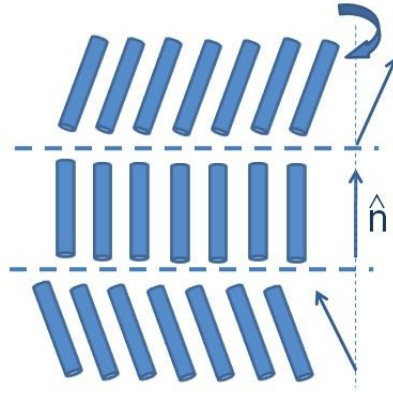
Figura 2.6: Representação esquemática da fase esmética C.

Fonte: Autora, 2014.

O ângulo de inclinação θ , conhecido como *ângulo de cone esmético* ou *ângulo de inclinação esmética*, é usualmente dependente da temperatura e, portanto, constitui um parâmetro de ordem para essa fase, podendo variar desde 0° até $45 - 50^\circ$. Uma consequência da inclinação das moléculas é que essa fase exibe propriedades óticas biaxiais.

A fase esmética-C quiral (SmC^*), assim como na fase esmética-C, as moléculas estão inclinadas em relação à normal ao plano das camadas. A diferença é que este ângulo rotaciona de uma camada para outra, formando uma hélice. Isto significa que o vetor diretor $\hat{n}$ não é paralelo nem perpendicular as camadas e rotaciona de uma camada à outra, como pode ser verificado na figura 2.7.

Figura 2.7: Representação esquemática da fase esmética C^* .



Fonte: Autora, 2014.

As propriedades ópticas dos compostos na fase esmética- C^* apresentam uma sensibilidade com a variação da temperatura, o que permite sua aplicação em termômetros. Essa dependência é observada quando a temperatura é aumentada, onde observa-se que o ângulo de inclinação diminui, resultando em um acréscimo no comprimento do passo da hélice.

2.3 Grau de ordem orientacional

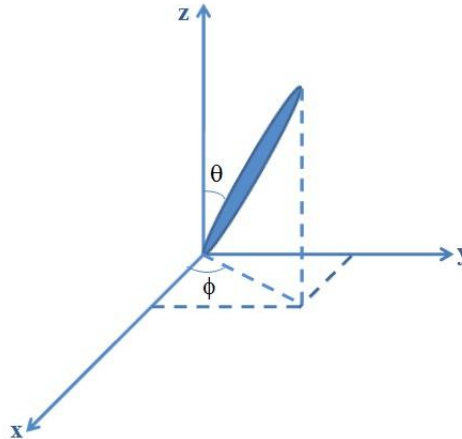
Embora haja uma grande variedade de cristais líquidos, podemos descrever suas propriedades físicas em termos dos chamados *parâmetros de ordem*. O caso mais simples está associado com a fase nemática, que se caracteriza pela existência de uma ordem orientacional de longo alcance. Em particular, as moléculas na fase nemática tendem a alinhar-se preferencialmente em uma determinada direção denominado vetor diretor $\hat{n}$, que satisfaz a condição de centros de simetria $\hat{n} = -\hat{n}$. Tsvetkov [50] introduziu um parâmetro de ordem S que fornece uma medida da correlação direcional de longo alcance.

Em um cristal líquido, a orientação instantânea de cada molécula pode ser escrita da seguinte forma, como mostra a figura 2.8:

$$\hat{v}_\alpha = S \sin \theta_\alpha (\cos \phi_\alpha \hat{i} + \sin \phi_\alpha \hat{j}) + \cos \theta_\alpha \hat{k} \quad , \quad (2.1)$$

onde $\hat{k}$ é a direção ao longo do eixo molecular e θ é o ângulo entre o eixo de uma molécula individual e o vetor diretor. A média é calculada sobre o conjunto completo de moléculas.

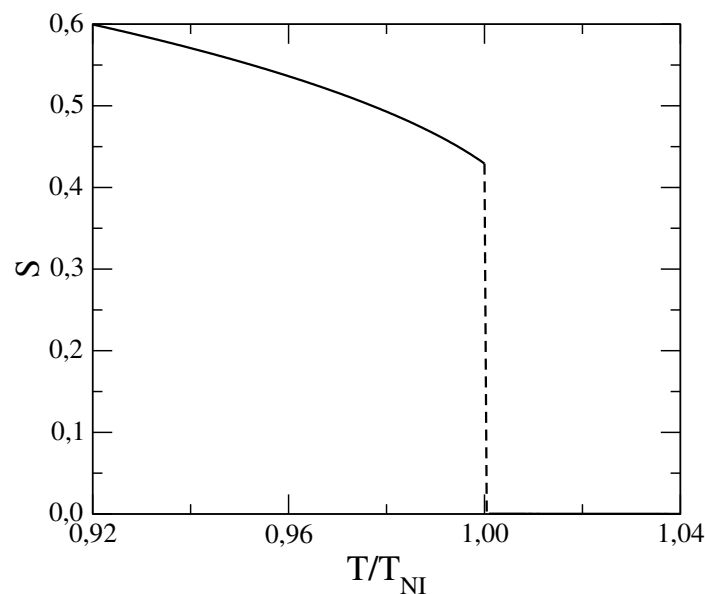
O parâmetro de ordem é definido por [51]:

Figura 2.8: Orientação instantânea de uma molécula líquido-cristalina

Fonte: Autora, 2014.

$$S_{ij} = \langle \nu_\alpha \nu_\beta - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \rangle \quad . \quad (2.2)$$

Aqui, S é a amplitude do parâmetro de ordem tensorial. A dependência de S com a temperatura de um material hipotético que apresenta a mesofase nemática é ilustrada na figura 2.9. A transição de fase nemática - isotrópica é de primeira ordem, onde o valor de S pode apresentar uma mudança abrupta na temperatura de transição T_{NI} . Nas seções seguintes, abordaremos com maiores detalhes as transições de fase que envolvem a mesofase esmética-A.

Figura 2.9: Dependência do parâmetro de ordem S com a temperatura T .

Fonte: Autora, 2013.

Para um alinhamento molecular perfeito, ($\langle \cos^2\theta \rangle = 1$) resulta em $S = 1$. Enquanto que, para um arranjo verdadeiramente isotrópico, ($\langle \cos^2\theta \rangle = 1/3$) resulta em $S = 0$. Tipicamente o valor máximo de S na fase nemática pode ser entre $S = 0,6-0,7$, enquanto que em fases mais ordenadas como na fase esmética, o parâmetro de ordem orientacional pode ser $S = 0,9$ [52].

2.4 Transições de fase em cristais líquidos

O estudo teórico e experimental das transições de fase envolvendo compostos líquido-cristalinos datam de mais de um século, mas que continua a ser um tópico atual devido a rica fenomenologia observada nesses sistemas. De fato, há uma enorme diversidade de fases que se distinguem uma das outras a partir da simetria apresentada, de modo que uma transição entre mesofases corresponde a uma quebra de simetria do sistema, que é adequadamente descrita pelos *parâmetros de ordem* que caracterizam o sistema.

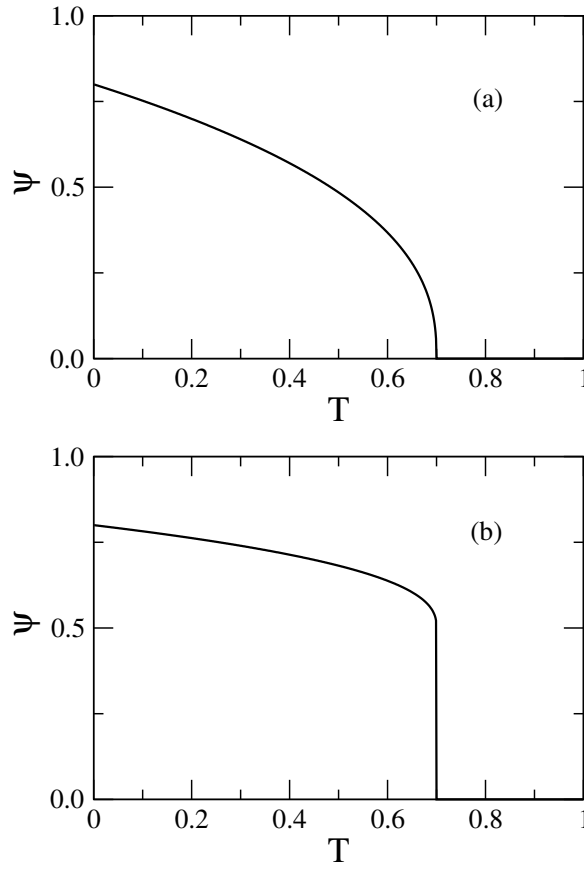
Vimos anteriormente que uma característica fundamental dos cristais líquidos calamíticos é a presença de uma ordem orientacional de longo alcance, que pode coexistir com uma ordem posicional de quase-longo alcance, característica da fase esmética. As transições de fase são identificadas pela variação contínua ou descontínua dos parâmetros de ordem, como mostra a figura 2.10. A mudança descontínua dos parâmetros de ordem na temperatura de transição corresponde a uma transição de primeira ordem, onde é possível observar a coexistência de fases devido a presença de calor latente, assim como variações abruptas de variáveis como o volume e entropia. Já na transição de segunda ordem, observa-se a variação contínua dos parâmetros de ordem na transição, com a função resposta apresentando um comportamento singular na vizinhança da temperatura de transição.

O parâmetro de ordem representa o quanto a configuração das moléculas em uma fase de menor simetria (mais ordenada) difere daquela mais simétrica (menos ordenada). Assim, um ou mais parâmetros de ordem se anulam na fase mais simétrica (menos ordenada), apresentando um valor não-nulo na fase menos simétrica (mais ordenada). Desta forma, os parâmetros de ordem de uma fase são definidos de maneira a refletir o tipo de ordenamento apresentado pelo sistema físico em questão. Neste texto, voltaremos nossa atenção as transições nemática - isotrópica (N-I) e esmética-A - nemática (SmA-N), destacando características essenciais de cada transição.

2.4.1 Transição nemática - líquida isotrópica

Para descrever a transição entre as fases nemática e líquido isotrópico, utilizaremos o formalismo de Landau e de Gennes [53]. A transição N-I é uma transição de primeira ordem, uma vez que o parâmetro de ordem vai a zero abruptamente na temperatura de transição T_C . Baseado na teoria de Landau, a energia livre próximo da transição pode ser expandida em séries de potências do parâmetro de ordem orientacional que caracteriza a fase nemática, da seguinte forma:

Figura 2.10: Dependência do parâmetro de ordem Ψ com a temperatura T . Quando $T \rightarrow T_c$, o parâmetro de ordem pode ir a zero de forma (a) contínua ou (b) descontínua, caracterizando respectivamente transições de segunda ou primeira ordem.



Fonte: Autora, 2014.

$$F = F_0 + \frac{1}{2}A(T)S_{ij}S_{ji} + \frac{1}{3}B(T)S_{ij}S_{jk}S_{ki} + \frac{1}{4}C(T)(S_{ij}S_{ji})^2 + O(S) \quad , \quad (2.3)$$

onde $A(T) = A_i(T - T_C)$, com T_C sendo a temperatura ligeiramente abaixo do ponto de transição real. Todos os termos são invariantes em relação à alguma inversão dos eixos $(x, y, z) \rightarrow (-x, -y, -z)$. Em cada temperatura T , o estado de equilíbrio corresponde ao valor de S_{ij} que minimiza F .

Na fase nemática uniaxial homogênea, sendo $\hat{n}$ um vetor unitário definindo a direção preferencial de orientação molecular, escrevemos S_{ij} como sendo:

$$S_{ij} = S(n_i n_j - \frac{1}{3}\delta_{ij}) \quad , \quad (2.4)$$

onde S corresponde a fração de moléculas orientadas ao longo de $\hat{n}$, com magnitude entre 0 e 1. Por exemplo, se $\hat{n} = (0, 0, 1)$, então,

$$S = \frac{3}{2} \left\langle \cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right\rangle = \langle P_2(\cos \theta) \rangle \quad . \quad (2.5)$$

Assim, a expressão da energia livre pode ser simplificada em termos do novo parâmetro S e do diretor $\hat{n}$, na ausência de campo externo.

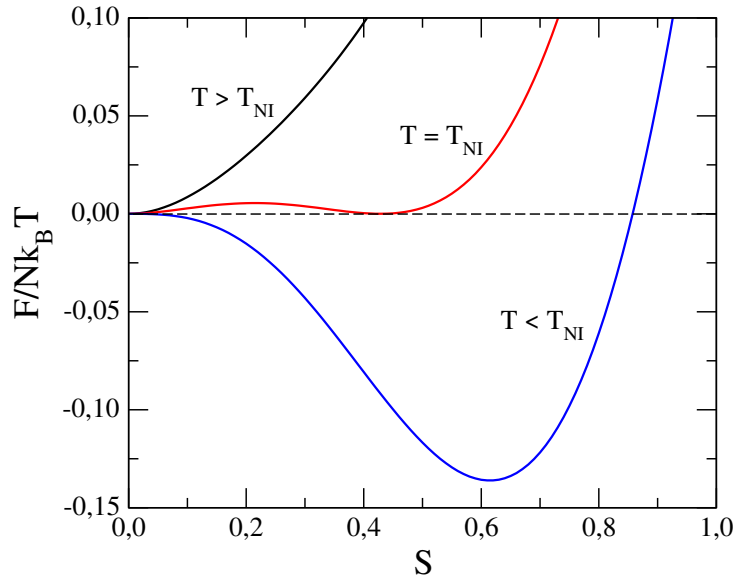
$$F = F_0 + \frac{1}{3}AS^2 - \frac{2}{27}BS^3 + \frac{1}{9}CS^4 + \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \hat{n})^2 + \frac{1}{2}K_{11}(\nabla \cdot \hat{n})^2 + \frac{1}{2}K_{22}(\hat{n} \cdot \nabla \cdot \hat{n})^2 + \frac{1}{2}K_{33}(\hat{n} \times \nabla \times \hat{n})^2 \quad (2.6)$$

Os últimos três termos correspondem a energia de Frank que descreve as três deformações básicas da ordem nemática: *splay*, *twist* e *bend*³. Estes termos serão melhor estudados adiante, quando falaremos da hidrodinâmica dos cristais líquidos nemáticos. Para a presente discussão, tais termos desaparecem no caso da transição nemática - líquida isotrópica. De modo que, a energia livre pode ser escrita da seguinte forma:

$$F = F_0 + \frac{AS^2}{3} - \frac{2BS^3}{27} + \frac{CS^4}{9} \quad (2.7)$$

Ao minimizar F , encontramos que a transição de fase é de primeira ordem [23, 54]. Na figura 2.11 podemos verificar o comportamento da energia livre como uma função do parâmetro de ordem para várias temperaturas. Para $T > T_C$ o mínimo absoluto de F corresponde a $S = 0$ (fase isotrópica). Para $T < T_C$, o mínimo corresponde a $S \neq 0$ (fase nemática). No caso em que $T = T_C$, podemos ver coexistência das fases isotrópica e nemática.

Figura 2.11: Esquema representativo da energia livre como uma função do parâmetro de ordem S para várias temperaturas.



Fonte: Autora, 2014.

³As terminologias *splay*, *twist* e *bend* significam afunilar, rotacionar e dobrar, respectivamente. No entanto, é comum nos referirmos a esses tipos de deformação com a nomenclatura em língua inglesa.

2.4.2 Transição esmética-A - nemática

A transição esmético-A - nemática ($SmA - N$) constitui um dos grandes desafios da física da matéria mole nas últimas décadas, atraindo a atenção de físicos teóricos e experimentais por conta da rica fenomenologia e dos aspectos intrigantes desta transição. Esse tipo de transição envolve um rearranjo dos centros de gravidade das moléculas em planos equidistantes, que corresponde à formação das camadas esméticas, com a manutenção da ordem orientacional característica da fase nemática. As moléculas estão livres para mover-se aleatoriamente no interior das camadas, com o vetor diretor permanecendo perpendicular ao plano das mesmas.

Uma das grandes questões envolvida neste campo de estudo é a ordem de transição. A complexidade da transição $SmA-N$ surge a partir de um acoplamento intrínseco entre os parâmetros de ordem orientacional e translacional. As sutilezas envolvidas neste estudo foram abordadas teoricamente a partir de diferentes modelagens, tais como a teoria microscópica de McMillan [55, 56, 57], teoria de campo médio de Landau-de Gennes [23, 58, 59], simulações de dinâmica molecular e de Monte Carlo [60, 61], entre outras. A grande variedade de resultados sobre a natureza da transição $SmA - N$ despertou o grande interesse em estudar a ordem da transição, bem como seus expoentes críticos e a classe de universalidade dessa transição.

A ordem da transição $SmA - N$ é influenciada pelo acoplamento intrínseco entre o parâmetro de ordem orientacional nemático e o parâmetro de ordem para a estrutura em camada unidimensional da fase esmética-A. Tal acoplamento é crucial para a compreender a transição $SmA - N$. Basicamente, foi observado que a transição esmética-A - nemática pode ser de primeira ou de segunda ordem, dependendo da chamada razão entre a temperatura de transição esmética-A - nemática, T_{AN} , e a temperatura de transição nemática - isotrópica, T_{NI} . Em particular, T_{AN}/T_{NI} é chamada de razão de McMillan e mede o quão estabelecida é a ordem orientacional quando a ordem esmética surge. Mais especificamente, a previsão de McMillan é que uma transição de segunda ordem ocorra para $T_{AN}/T_{NI} < 0,87$, pertencente a classe de universalidade do modelo XY tridimensional. Para $T_{AN}/T_{NI} > 0,87$, é previsto que a transição é de primeira ordem, mas com algumas quantidades termodinâmicas com comportamento singulares devido a proximidade com o ponto trícrito ($T_{AN}/T_{NI} = 0,87$), tais como calor específico [62, 63] e difusividade térmica [63]. Experimentalmente, os valores para o qual o comportamento trícrito é observado são um pouco maiores, com $0,93 < T_{AN}/T_{NI} < 1$. Este é o caso dos compostos da série homóloga nCB .

Como visto na seção anterior, o parâmetro de ordem orientacional é dado por $S_{ij} = S(\hat{n}_i\hat{n}_j - \delta_{ij}/3)$, onde S descreve o grau de ordem e $\hat{n}$ indica a direção de ordenamento. A fase esmética A, por sua vez, é caracterizada por uma modulação na densidade ao longo da direção $\hat{z}$, ortogonal ao plano das camadas. Neste caso, a densidade pode ser escrita como

$$\rho(z) = \rho_0[1 + \frac{1}{\sqrt{2}}|\psi(z)|\cos(q_0z - \phi)] \quad , \quad (2.8)$$

onde $2\pi/q_0$ é o espaçamento das camadas esméticas. Uma escolha natural para o parâmetro de ordem da fase esmética A é então $\psi(z)$, onde este pode ser expresso como um número

complexo $\psi(z) = |\psi(z)|\exp(i\phi)$, cuja magnitude é proporcional a amplitude da modulação da densidade. O acoplamento entre $\psi(z)$ e S pode implicar em certas complicações. Se o alinhamento medido por S aumenta, a atração média entre moléculas em uma camada esmética em geral aumenta. Esse acoplamento, embora fraco, altera a estrutura analítica da energia livre.

2.5 Efeitos de superfície

O estudo de efeitos de superfície em cristais líquidos é um dos assuntos mais relevantes, uma vez que existe a necessidade em compreender porque certas superfícies alinham cristais líquidos, enquanto que outras não. Considerando a estrutura destes compostos, temos que estes são muito sensíveis à ação de qualquer efeito de superfície, fazendo com que os fenômenos interfaciais nestes materiais sejam variados e interessantes [64]. Os efeitos de superfície dependem do tipo de mesofase em questão. Neste trabalho, voltaremos nossa atenção para os efeitos presentes nas fases nemática e esmética.

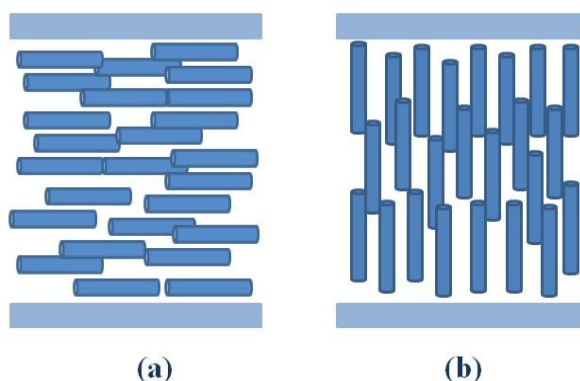
2.5.1 Efeitos de superfície na fase nemática

A orientação média das moléculas de compostos líquido-cristalinos na fase nemática é arbitrária na ausência de campos externos, superfícies ou interfaces, sendo descrita em todos os casos pelo vetor diretor $\hat{n}$. O contato com uma superfície ou interface influencia o diretor, de modo que a orientação do vetor diretor pode ser definida pela superfície do recipiente que comporta a amostra. A este fenômeno dá-se o nome de *ancoramento*. O fenômeno de ancoramento foi descoberto por Mauguin [65] em 1913, quando estudava um sistema líquido-cristalino nemático depositado em uma superfície de mica. Posteriormente, tornou-se evidente que o contato com outras fases também pode resultar no alinhamento de cristais líquidos, ou seja, não é apenas o contato com uma superfície sólida que produz alinhamento nas mesofases.

O ancoramento pode ser do tipo planar, oblíquo ou homeotrópico (ver figura 2.12) dependendo se a direção das moléculas for paralelo, oblíquo ou perpendicular ao plano da superfície, respectivamente. Em todos os casos, as superfícies podem receber tratamentos que permitem um melhor controle da direção induzida pelo ancoramento superficial. Os tratamentos podem ser mecânico ou químico, bem como combinações dos dois tipos. O tratamento mecânico consiste em produzir ranhuras por fricção na superfície do substrato onde o cristal líquido será depositado, sendo conhecido como mecanismo de *rubbing*. Já o ancoramento por tratamento químico consiste na deposição de uma camada de surfactante ou polímeros à superfície [66].

Há dois regimes de ancoramento da ordem orientacional, que estão associados à intensidade da interação efetiva existente na interface. O regime de *ancoramento forte* [67] é o mais comum, onde a presença de um campo externo não é capaz de alterar o alinhamento molecular próximo à superfície. Neste caso, um campo externo só modifica o alinhamento molecular a partir de uma distância ξ da superfície, denominada de comprimento de penetração [68]. Quando o campo externo é retirado, o ancoramento superficial forte faz com que a orientação das moléculas retorne a condição inicial. Já no caso do regime de

Figura 2.12: Tipos de alinhamento. Em (a) alinhamento planar e (b) alinhamento homeotrópico.



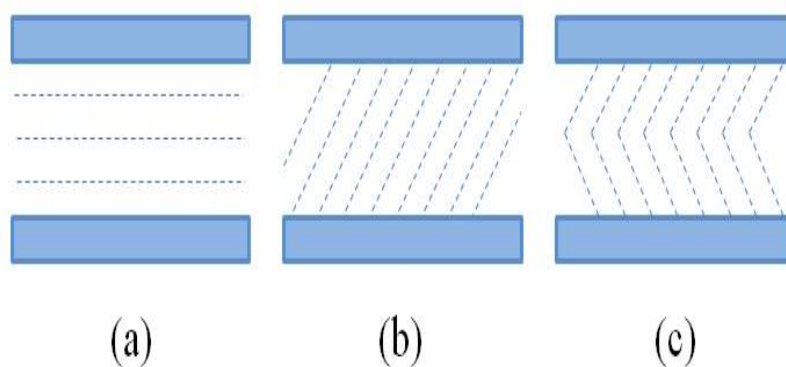
Fonte: Autora, 2014.

ancoramento *superficial fraco* [69], a direção das moléculas é diferente da situação inicial quando retirado o campo externo.

2.5.2 Efeitos de superfície na fase esmética

O alinhamento da superfície também é importante para fase esmética, caracterizada por sua estrutura em camadas. Normalmente, as camadas estão paralelas ao substrato e as moléculas dispostas num alinhamento homeotrópico, como pode ser visto na figura 2.13(a). No entanto, é possível gerar outras configurações, como por exemplo, a estrutura oblíqua, obtida a partir de uma célula planar com um tratamento de alinhamento antiparalelo [70], como representado na figura 2.13(b). Alguns trabalhos mostraram [71, 72] que o alinhamento das camadas esméticas em diferentes direções é possível, como exibido na figura 2.13(c).

Figura 2.13: Alinhamento das camadas esméticas em diferentes direções. As linhas tracejadas representam as camadas esméticas.



Fonte: Autora, 2014 (Adaptação da referência: Takatoh, 2005 [73]).

2.6 Teoria hidrodinâmica das fases nemática e esmética

Nas últimas seções, foram apresentadas algumas propriedades das fases nemática e esmética, descritas a partir da interação microscópica entre as moléculas líquido-cristalinas. Contudo, a descrição de muitos dos fenômenos observados em sistemas líquido-cristalinos requer uma abordagem macroscópica, denominada de Teoria Hidrodinâmica. Em particular, as propriedades das fases nemática e esmética são descritas em termos das deformações elásticas típicas de cada uma destas fases. Nas próximas seções serão discutidos os principais aspectos da teoria elástica de cada uma das fases de interesse para este trabalho.

2.6.1 Teoria elástica de fase nemática

Em um cristal líquido nemático, as moléculas estão orientadas em média ao longo de uma direção preferencial definida pelo vetor diretor $\hat{n}$, onde $\hat{n}$ é um vetor unitário. As distorções nesta fase representam estados nos quais o vetor diretor não possui uma orientação espacial uniforme. Essas distorções estão associadas a uma energia de caráter elástico que pode ser expressa em termos das derivadas espaciais do vetor diretor. A densidade de energia livre para o cristal líquido nemático perturbado pode ser escrito da seguinte forma [19], associadas a deformações distintas:

$$F_d = \frac{1}{2} \left[K_{11}(\vec{\nabla} \cdot \hat{n})^2 + K_{22}(\hat{n} \cdot \vec{\nabla} \times \hat{n})^2 + K_{33}(\hat{n} \times \vec{\nabla} \times \hat{n})^2 \right] . \quad (2.9)$$

Aqui, essas derivadas definem as diferentes distorções do vetor diretor ao longo da amostra. K_{11} , K_{22} e K_{33} são constantes positivas e são chamadas de constantes elásticas de Frank.

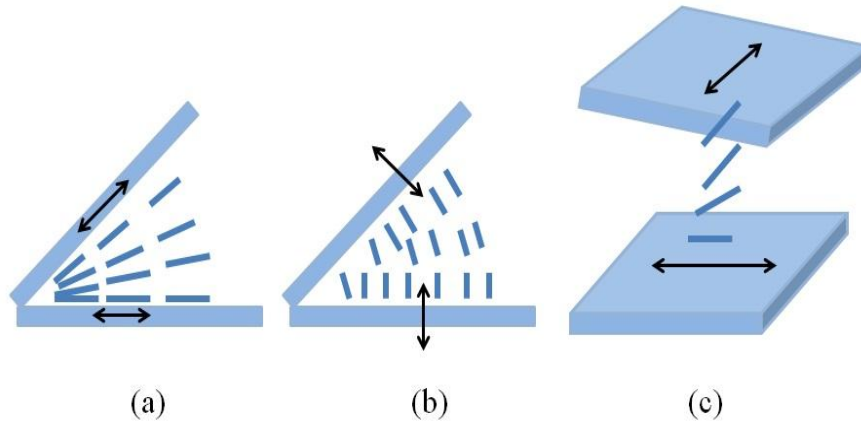
$$\begin{aligned} K_{11} \quad (\text{Splay}) : & \text{ conformação com } \nabla \cdot \hat{n} \quad ; \\ K_{22} \quad (\text{Twist}) : & \text{ conformação com } \hat{n} \cdot (\nabla \times \hat{n}) \quad ; \\ K_{33} \quad (\text{Bend}) : & \text{ conformação com } \hat{n} \times (\nabla \times \hat{n}) \quad . \end{aligned} \quad (2.10)$$

As orientações em cristais líquidos nemáticos podem ser representados em termos de três tipos básicos de deformações: *splay*, *twist* e *bend*. Cada tipo de deformação está associada uma constante elástica característica. A figura 2.14 ilustra como as moléculas tendem a se ordenar nessas distorções.

2.6.2 Teoria elástica de fase esmética-A

A mesofase esmética-A é a fase estruturada em camadas mais simples, possuindo simetria semelhante à fase nemática, uma vez que esta também é uma fase uniaxial. As camadas podem deslizar umas sobre as outras facilmente, porém são resistentes à compressão e dilatação. Podemos dizer que a fase esmética é essencialmente *viscoelástica*, uma vez que se comporta como um fluido no plano das camadas e como um sólido elástico sob compressão ou dilatação normal à superfície das camadas.

Figura 2.14: Tipos de deformação do vetor diretor $\vec{n}$ em amostras líquido-cristalinas entre duas superfícies planas. Em (a) temos uma deformação tipo *splay*, (b) *bend* e em (c) *twist*.



Fonte: Autora, 2014.

Analisando as propriedades estáticas da fase esmética, observamos que o processo de cisalhamento não modifica a energia livre do sistema, uma vez que as moléculas podem se rearranjar localmente (em escala microscópica), a fim de permanecer no mesmo estado de equilíbrio após a deformação. Isto torna-se evidente quando a fase esmética sofre um cisalhamento na direção paralela ao plano das camadas, como mostra a figura 2.15. Se a direção do cisalhamento for perpendicular ao plano das camadas, as moléculas devem inclinar-se em torno do eixo perpendicular a sua direção para restaurar a ordem local inicial. Enquanto que, sob processo de compressão, a densidade e a energia livre do sistema são alterados. Definindo $u(\vec{r})$ como sendo a função que mede as deformações das camadas no ponto $\vec{r}$, podemos escrever a variação da densidade de um filme esmético como

$$\vec{\nabla} u(\vec{r}) \cdot \hat{r} = -\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0}, \quad (2.11)$$

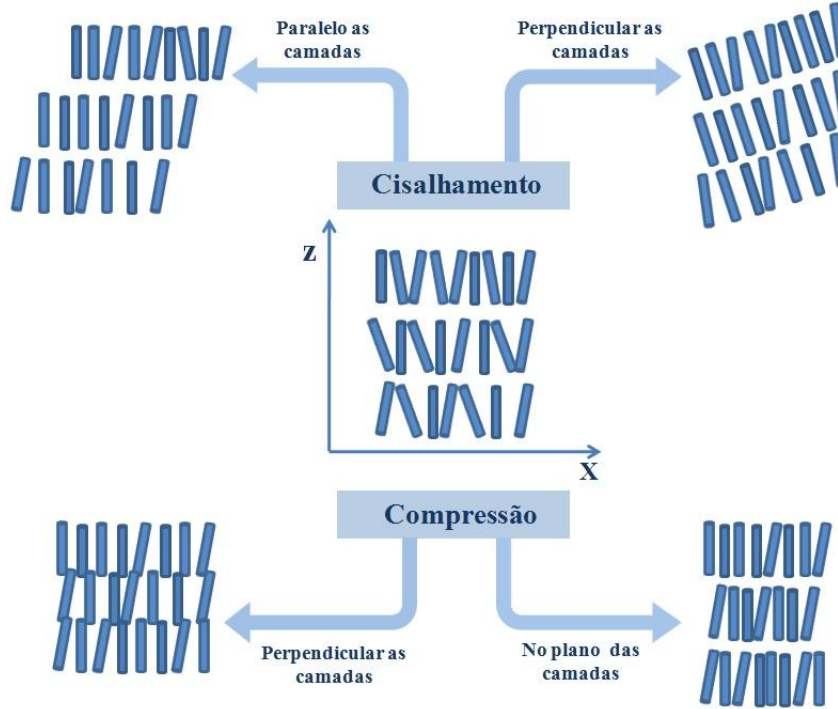
onde ρ é a densidade no ponto $\vec{r}$ e ρ_0 é densidade de equilíbrio.

Na fase esmética, a densidade pode variar por dois motivos: (a) Compressão na direção perpendicular às camadas - a espessura das camadas é alterada, mas a densidade dentro delas permanece constante; (b) Ondulações no plano das camadas - a densidade dentro das camadas é modificada e a espessura das camadas permanece constante.

Analisando as constantes K_{11} , K_{22} e K_{33} da energia de Frank para a fase esmética, temos que:

- A constante K_{22} , relacionada a deformação *twist*, será nula, uma vez que assumimos que o vetor diretor $\hat{n}$ permanece perpendicular ao plano das camadas.
- A constante K_{33} , relacionada a deformação *bend*, pode ser desconsiderada. A deformação *bend* do diretor $\hat{n}$ induz necessariamente a uma variação na espessura das camadas na fase esmética, ver figura 2.16. Em geral, é muito mais difícil variar

Figura 2.15: Diferentes tipos de possíveis deformações na fase esmética A. Após o cisalhamento, a energia da fase esmética permanece inalterada, uma vez que a ordem local inicial pode ser restaurada devido ao rearranjo microscópico das moléculas. Enquanto que, após a compressão, a densidade e a energia são alteradas.



Fonte: Autora, 2013 (Adaptada da referência: Patrick, 2006 [54]).

a espessura das camadas sem que haja uma curvatura no campo do vetor diretor. Assim, o termo K_{33} pode ser negligenciado, uma vez que este é muito menor que o termo associado a compressibilidade das camadas.

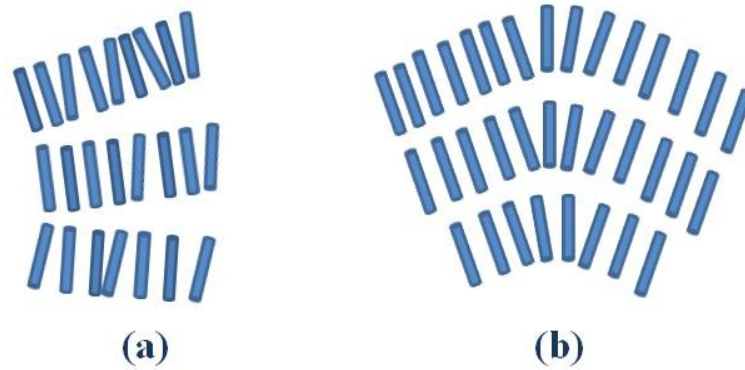
- A constante K_{11} , relacionada a deformação *splay*, pode estar presente uma vez que a espessura das camadas esmélicas permanece constante sob esse tipo de deformação, ver figura 2.16.

As propriedades elásticas podem ser descritas a partir da constante elástica de Frank $K = K_{11}$ e da constante de compressão B . Convenientemente, podemos definir uma constante λ denominada de comprimento característico.

$$\lambda = \sqrt{K/B} \quad , \quad (2.12)$$

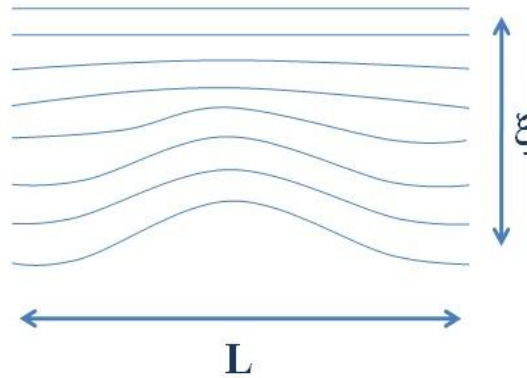
onde λ é da mesma ordem de magnitude da espessura das camadas. Este comprimento característico está relacionado à distância de penetração ξ de uma perturbação com comprimento L [74]. Assumindo que o vetor deslocamento das moléculas é dado por: $u(z = 0) = u_0 \cos(qx)$, com $q = 2\pi/L$ e u_0 é a amplitude. Então, $\xi = 1/(\lambda q^2)$, como mostra a figura 2.17. Na fase nemática, $\xi \approx L$. Na fase esmética, esta distância é muito maior devido ao fator L/λ , que geralmente é muito maior que 1.

Figura 2.16: (a) Deformação *bend* do diretor $\hat{n}$, (b) Deformação *splay* do diretor $\hat{n}$.



Fonte: Autora, 2013 (Adaptada da referência: Patrick, 2006 [54]).

Figura 2.17: Comprimento de penetração de uma modulação com comprimento de onda L .



Fonte: Autora, 2013 (Adaptada da referência: Patrick, 2006 [54]).

2.6.3 Efeitos de campos externos

As moléculas dos compostos que apresentam fases líquido-cristalinas uniaxiais possuem propriedades dielétricas e diamagnéticas e possuem polarizabilidades distintas nas direções paralela e perpendicular ao eixo maior molecular. Desta forma, as propriedades magnéticas e elétricas dos cristais líquidos uniaxiais são anisotrópicas. Tais características fazem com que a presença de um campo externo modifique a energia livre do sistema. Nesta seção, iremos estudar os efeitos dos campos magnético e elétrico nas fases nemática e esmética.

2.6.4 Efeitos de campos externos na fase nemática

Na presença de campos externos (magnéticos e/ou elétricos), é adicionado à energia livre do sistema termos que representam as contribuições desses campos para deformação da ordem líquido-cristalina:

$$F = F_d + F_m + F_e \quad , \quad (2.13)$$

onde F_m e F_e são as densidades de energia associadas ao campo magnético H e ao campo elétrico E , respectivamente. A contribuição de um campo externo pode aumentar ou diminuir a densidade de energia de um sistema, dependendo tanto da anisotropia dielétrica ou diamagnética da amostra, bem como da orientação relativa entre o vetor diretor e a campo aplicado:

$$F_m = -\frac{\chi_a}{2}[\vec{H} \cdot \hat{n}]^2 \quad , \quad (2.14)$$

e

$$F_e = -\frac{1}{2}\Delta\epsilon[\vec{E} \cdot \hat{n}]^2 \quad . \quad (2.15)$$

χ_a corresponde à anisotropia diamagnética do sistema definida por $\chi_a = \chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$, onde $\chi_{\parallel}$ é a susceptibilidade diamagnética na direção paralela ao vetor diretor e $\chi_{\perp}$ é a susceptibilidade diamagnética perpendicular ao vetor diretor. De forma análoga, $\Delta\epsilon$ é a anisotropia dielétrica definida como: $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$, $\epsilon_{\parallel}$ e $\epsilon_{\perp}$ são as anisotropias dielétrica paralela e perpendicular, respectivamente. As anisotropias dielétrica e diamagnética desempenham um papel fundamental nas propriedades de um sistema líquido-cristalino. De modo que, se ($\Delta\epsilon > 0$), as moléculas tendem a se alinhar na direção do campo elétrico externo com o intuito de minimizar a energia do sistema. Porém, se ($\Delta\epsilon < 0$), as moléculas tenderão a se alinhar na direção perpendicular ao campo elétrico externo.

2.6.5 Efeitos de campos externos na fase esmética

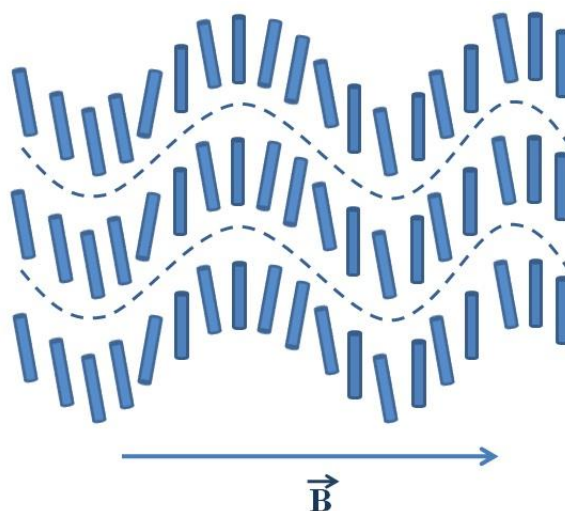
A teoria elástica para a fase esmética-A considera a existência de duas constantes elásticas para esta fase, sendo uma delas associada a ondulações nas camadas ($K_{11} = K$), enquanto a outra corresponde à compressibilidade das camadas (B). A instabilidade ondulacional induzida por um campo magnético ou elétrico externo é conhecido como *Efeito Helfrich-Hurault*. Em uma amostra com alinhamento homeotrópico, tal instabilidade ocorre a partir da aplicação de um o campo magnético $\vec{H}$, por exemplo, na direção x (paralela ao plano das camadas), como pode ser visto na figura 2.18. Se o material exibir anisotropia magnética positiva, as moléculas tendem a alinhar-se paralelamente ao campo magnético $\vec{H}$. Claramente, a reorientação do vetor diretor induzida pelo campo irá produzir uma redução da espessura das camadas, criando distorções elásticas de compressão de alto custo energético.

No efeito Helfrich-Hurault, a conformação de equilíbrio corresponde à formação de uma ondulação das camadas esméticas quando o campo externo atinge um valor de limiar H_c , que é inversamente proporcional a raiz quadrada da espessura da amostra d [23, 75].

$$H_c = \sqrt{\frac{8\pi K}{\chi_a \lambda d}} \quad , \quad (2.16)$$

onde λ é o comprimento característico, definido por $\lambda = \sqrt{K/B}$.

Figura 2.18: Instabilidade ondulacional induzida por um campo magnético - Efeito Helfrich-Hurault.



Fonte: Autora, 2013.

Neste capítulo foram discutidas as propriedades fundamentais dos cristais líquidos termotrópicos, com destaque para as mesofases nemática e esmética-A. O estudo sobre as propriedades dos parâmetros de ordem nas transições nemática - isotrópica e esmética-A - nemática foram apresentados. Por fim, a teoria hidrodinâmicas nas fases nemática e esmética-A foram revisadas. No próximo capítulo, estudaremos as propriedades ópticas não-lineares dos cristais líquidos, destacando o efeito de reorientação, efeito térmico e efeito fotorefrativo.

Propriedades ópticas não-lineares de cristais líquidos

Fenômenos ópticos não-lineares são assim denominados no sentido de que eles ocorrem quando a resposta de um meio material, submetido a um campo eletromagnético, depende não-linearmente da intensidade do campo. Geralmente, para observar resposta óptica não-linear, é necessário uma fonte de luz suficientemente intensa para causar uma não-linearidade no material, tal como uma fonte *laser*. Na maioria dos materiais orgânicos e inorgânicos, a intensidade da excitação laser necessária para observar efeitos ópticos não-lineares é da ordem de 10^{12}W/m^2 [76], sendo necessário o uso de fontes laser de grande potência. No entanto, os cristais líquidos apresentam larga resposta óptica não-linear devido ao fenômeno de reorientação molecular fotoinduzida, que está diretamente associada com a forte anisotropia dielétrica destes sistemas. Em particular, a birrefringência típica dos cristais líquidos varia drasticamente devido à reorientação coletiva do vetor diretor sob ação de um campo óptico externo. Como tal, a resposta óptica não-linear é extraordinariamente grande mesmo sob influência de um fraco campo externo ou uma intensidade óptica baixa. É importante salientar que a luz pode interagir de várias formas com o cristal líquido, produzindo mudanças na orientação do vetor diretor $\hat{n}$. Neste capítulo abordaremos alguns fenômenos dos quais o campo óptico da onda eletromagnética interage com o meio, são eles: (i) Torque óptico do vetor diretor $\hat{n}$ devido ao campo óptico, (ii) Fotoisomerização e (iii) Fotorefratividade.

3.1 Resposta óptica não-linear de cristais líquidos

As propriedades ópticas de um material são definidas pela susceptibilidade elétrica, χ . Para o estudo de processos ópticos não-lineares de origem eletrônica, iremos considerar um meio sujeito a um campo elétrico $\vec{E}$. A polarização induzida $\vec{P}$ pode ser escrita como:

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\chi^{(1)}\vec{E} + \overleftrightarrow{\chi}^{(2)}: \vec{E}\vec{E} + \overleftrightarrow{\chi}^{(3)}: \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots)\vec{P} = P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots \quad (3.1)$$

onde $\chi^{(n)}$ representa a susceptibilidade de ordem n . Num meio linear, a polarização depende linearmente do campo elétrico e, neste caso, apenas $P^{(1)}$ é considerado. $\chi^{(1)}$ descreve a interação linear da luz com o material. $\chi^{(2)}$ e $\chi^{(3)}$ são as susceptibilidades de segunda e terceira ordem, respectivamente. $\chi^{(2)}$ dá origem a efeitos ópticos não-lineares, tais como: geração de segundo harmônico e geração de soma e diferença de frequências. $\chi^{(3)}$ é responsável por efeitos como geração de terceiro harmônico, refração não-linear, absorção de dois fótons, etc.

Na maioria dos cristais líquidos uniaxiais, as direções $\hat{n}$ e $-\hat{n}$ são equivalentes, caracterizando assim a existência de centrosimetria nestes sistemas. Como resultado, cristais líquidos uniaxiais não exibem efeitos ópticos não-lineares de segunda ordem, tal como geração de segunda ordem e efeito eletro-óptico [30]. Este é o caso dos cristais líquidos nemáticos. Desta forma, é natural a observação de efeitos ópticos não-lineares de terceira ordem em cristais líquidos nemáticos e esméticos. Entretanto, é possível induzir a quebra de simetria entre as direções $\hat{n}$ e $-\hat{n}$, especialmente em superfícies e interfaces, sendo possível a geração de segundo harmônico. Isto faz da geração de segundo harmônico uma técnica muito útil para verificar a superfície de ancoramento dos cristais líquidos [77, 78].

Longe de interfaces, os fenômenos ópticos não-lineares em cristais líquidos uniaxiais estão associados a susceptibilidade não-linear de terceira ordem $\chi^{(3)}$, de forma que tais sistema exibem efeitos não-lineares de terceira ordem, tal como o efeito Kerr óptico. Para o efeito Kerr óptico, a variação do índice de refração é proporcional a intensidade óptica I :

$$\Delta n = n_2 I \quad , \quad (3.2)$$

onde n_2 é o índice Kerr óptico não-linear. Embora cristais líquidos possuam $\chi^{(3)}$ devido a contribuições eletrônicas, o efeito é pequeno e da mesma ordem de grandeza que nos líquidos isotrópicos. A principal resposta não-linear de terceira ordem provem da variação do índice de refração devido ao processo de reorientação coletiva.

3.2 Torque óptico em cristais líquidos

A reorientação molecular é um importante mecanismo para induzir resposta óptica não-linear em fluidos. Mesmo se um meio é macroscopicamente isotrópico, moléculas são frequentemente anisotrópicas e, portanto, o campo óptico irá alinhá-las devido à interação com os dipolos permanentes ou induzidos das moléculas. Como consequência, uma redistribuição molecular também ocorre devido a interação entre os dipolos induzidos. Semelhante aos cristais inorgânicos, os cristais líquidos exibem polarizabilidade anisotrópica, especialmente as substâncias líquido-cristalinas compostas por moléculas calamíticas, nas quais voltaremos nossa atenção.

Ao interagir com as moléculas do composto líquido-cristalino, o campo eletromagnético de um feixe de luz induz a formação de um momento de dipolo. Uma vez que a polarizabilidade molecular é anisotrópica, o campo elétrico óptico produz um torque sobre as moléculas calamíticas, reorientando assim o vetor diretor $\hat{n}$. Este realinhamento mudará o índice de refração e a absorção do material. Essa reorientação do vetor diretor

$\hat{n}$ induzida por um campo óptico é responsável pela maior parte das susceptibilidades ópticas observadas nos cristais líquidos. Em cristais líquidos nemáticos, essa reorientação surge como um resultado da tendência do sistema em assumir uma nova configuração com energia mínima [79, 80, 81, 82, 83].

Através de medidas de transmitância de um feixe de luz polarizado, é possível investigar os efeitos auto-induzidos medindo a resposta óptica não-linear do feixe de luz transmitido. Devido a anisotropia do material, o feixe transmitido é consistido pelos campos ordinário e extraordinário, onde cada um possui um índice de refração correspondente: $n_{\perp}$ para o campo ordinário, onde este é constante e a direção da polarização ordinária é perpendicular ao plano principal (plano definido pelas direções do eixo óptico e do vetor de onda). No caso do campo extraordinário, o índice de refração é $n_{\parallel}(\vec{k})$ com a direção da polarização extraordinária situada no plano principal. Como o índice de refração ordinário não depende da direção de propagação, devemos observar o efeito auto-induzido apenas da onda extraordinária que atravessa o meio líquido-cristalino anisotrópico. Para a onda extraordinária, o índice de refração é dado por:

$$n = \frac{n_{\parallel}n_{\perp}}{n_{\parallel}^2 \cos^2\theta + n_{\perp}^2 \sin^2\theta} \quad , \quad (3.3)$$

onde θ é o ângulo entre o vetor de onda da luz e o vetor diretor $\hat{n}$. Os símbolos $\parallel$ e $\perp$ determinam, respectivamente, as direções paralela ou perpendicular ao vetor diretor, $\hat{n}$. Os resultados experimentais mostram que θ varia com a intensidade da luz incidente. Outro caminho para observar o efeito de reorientação é utilizar um segundo feixe (feixe de prova). Neste caso, um feixe de bombeio intenso é usado para induzir o efeito de reorientação e o feixe de prova de intensidade fraca é usado para detectá-lo. A vantagem desta técnica é a capacidade de detectar vários efeitos com pequenas magnitudes.

A descrição da reorientação do vetor diretor é feita através da minimização da equação de energia livre elástica de Frank, apresentada no capítulo anterior, que nos permite descrever a interação entre a luz e as moléculas do cristal líquido. Considerando a contribuição F_{opt} referente a interação com o campo eletromagnético, temos

$$F = F_d + F_{opt} \quad , \quad (3.4)$$

onde F_d é a energia livre elástica de Frank. Para cristais líquidos uniaxiais, o torque provocado pela luz (torque óptico) faz com que as moléculas sofram uma reorientação. A energia livre total do sistema consiste da soma entre a energia de distorção F_d (energia livre elástica de Frank) e a energia de interação óptica F_{opt} :

$$F_d = \frac{1}{2} \left[K_{11}(\vec{\nabla} \cdot \hat{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22}(\hat{n} \cdot \vec{\nabla} \times \hat{n})^2 + \frac{1}{2} K_{33}(\hat{n} \times \vec{\nabla} \times \hat{n})^2 \right] \quad , \quad (3.5)$$

e

$$F_{opt} = -\frac{1}{4\pi} \int \vec{D} \cdot d\vec{E} = -\frac{\varepsilon_{\perp}}{8\pi} E^2 - \frac{\Delta\varepsilon \langle (\hat{n} \cdot \vec{E})^2 \rangle}{8\pi} \quad , \quad (3.6)$$

onde $\vec{D}$ é o campo de deslocamento elétrico, $\langle \rangle$ corresponde ao valor médio para o campo óptico $\langle E^2 \rangle = |E|^2/2$, onde $|E|$ é a magnitude do campo. As constantes elásticas K_{11} , K_{22}

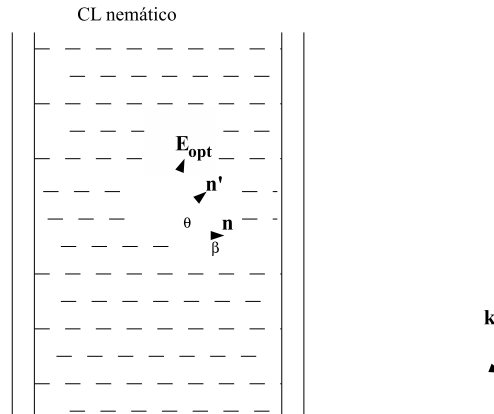
e K_{33} para os casos *splay*, *twist* e *bend*, respectivamente. $\varepsilon_{\perp}$ é a constante dielétrica para o campo óptico polarizado perpendicular ao vetor diretor $\hat{n}$. $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ é a anisotropia dielétrica.

O termo $-\frac{\varepsilon_{\perp}}{8\pi}\vec{E}^2$ é independente da orientação do vetor diretor, de modo que pode ser desconsiderado quando consideramos o processo de reorientação. O segundo termo indica que se $\Delta\varepsilon > 0$, o sistema favorece um realinhamento do vetor diretor ao longo da polarização do campo óptico. O torque óptico que provoca esta reorientação pode ser escrito como:

$$\vec{\Gamma}_{opt} = \vec{P} \times \vec{E} = \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi} \langle (\hat{n} \cdot \vec{E})(\hat{n} \times \vec{E}) \rangle \quad (3.7)$$

Observe que o módulo do torque exercido pela luz sobre as moléculas de cristal líquido será máximo quando o $\hat{n}$ estiver orientado a 45° em relação ao campo elétrico da luz incidente. Considere o caso mais simples onde um laser polarizado linearmente incide em um cristal líquido nemático com alinhamento homeotrópico, como mostra a figura 3.1. O vetor propagação da onda $\vec{k}$ faz um ângulo $\beta + \theta$ com o vetor diretor perturbado, onde β é o ângulo entre $\vec{k}$ e a direção original do vetor diretor antes da perturbação óptica, enquanto θ é o ângulo de reorientação.

Figura 3.1: Interação de um laser polarizado linearmente (raio extraordinário) com um filme de cristal líquido nemático alinhado homeotrópicamente. $\hat{n}$ e $\hat{n}'$ representam o alinhamento molecular médio antes e depois da aplicação do feixe óptico.



Fonte: Autora, 2013.

Neste caso, se o ângulo de reorientação θ for pequeno, então apenas uma constante elástica está envolvida, que é K_{11} (para distorção *splay*). Assim é possível minimizar a energia total e obter a equação de equilíbrio do sistema, que representa o balanço entre os torques óptico e elástico:

$$K_{11} \frac{d^2\theta}{dz^2} + \frac{\Delta\epsilon \langle E_{opt}^2 \rangle}{8\pi} \sin 2(\beta + \theta) = 0 \quad , \quad (3.8)$$

onde $\langle E_{opt}^2 \rangle$ corresponde ao valor médio do campo elétrico óptico. Na aproximação de θ pequeno, é possível simplificar a expressão acima:

$$2\xi^2 \frac{d^2\theta}{dz^2} + (2 \cos 2\beta)\theta + \sin 2\beta = 0 \quad , \quad (3.9)$$

com $\xi^2 = 4\pi K_{11}/[\Delta\epsilon \langle E_{opt}^2 \rangle]$ é um comprimento característico, denominado de comprimento de coerência. Devido à alta birrefringência dos cristais líquidos nemáticos, uma pequena reorientação do vetor diretor será capaz de modificar o índice de refração, gerando um efeito óptico observável. Considerando um forte ancoramento na superfície, nesse caso, alinhamento homeotrópico ($\theta = 0$ em $z = 0$ e em $z = d$), a solução para a equação anterior é

$$\theta = \frac{1}{4\xi^2} \sin 2\beta(dz - z^2) \quad . \quad (3.10)$$

Isto indica que a reorientação é máxima no centro e muito pequena nas superfícies onde ocorre o ancoramento, como pode ser visto na figura 3.2. Como resultado dessa reorientação, o feixe incidente experimenta a variação do índice de refração com dependência em z , dado por

$$\Delta n = n_e(\beta + \theta) - n_e(\beta) \quad , \quad (3.11)$$

onde n_e é o índice de refração extraordinário dado por:

$$n_e(\beta + \theta) = \frac{n_{\parallel} n_{\perp}}{[n_{\parallel}^2 \cos^2(\beta + \theta) + n_{\perp}^2 \sin^2(\beta + \theta)]^{1/2}} \quad . \quad (3.12)$$

Quando θ é pequeno, a variação do índice de refração Δn é proporcional ao quadrado do módulo do campo elétrico óptico, que é

$$\Delta n = n_2(z) \langle E_{opt}^2 \rangle \quad , \quad (3.13)$$

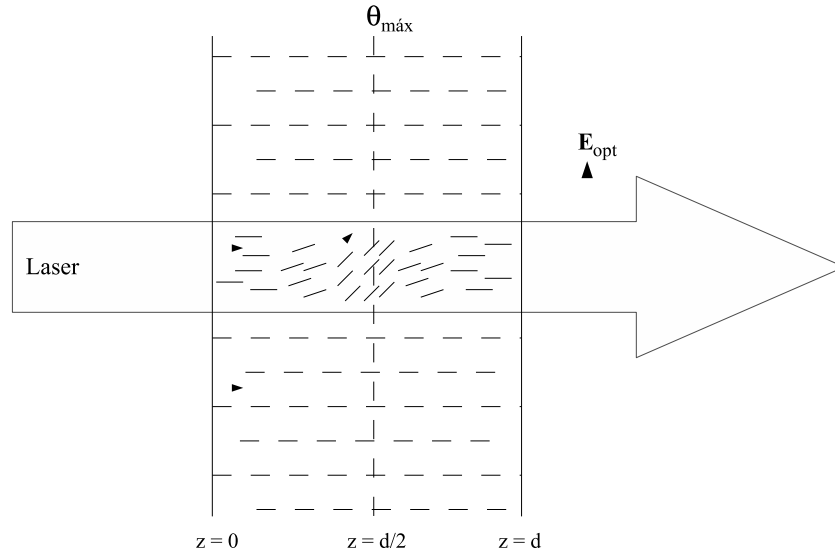
onde

$$n_2(z) = \left[\frac{\Delta\epsilon^2 \sin(2\beta)}{4Kc} \right] (dz - z^2) \quad . \quad (3.14)$$

Aqui c é a velocidade da luz no vácuo. Observe que $\langle n_2 \rangle$ é proporcional ao quadrado da distância z^2 , de forma que a resposta óptica não linear do sistema depende da espessura da amostra. Para uma amostra com espessura de $d = 100\mu m$, $\Delta\epsilon \sim 0,6$, $K = 10^{-6}$ dyn e $\beta = 45^\circ$, temos $\langle n_2 \rangle = 5 \times 10^{-3}$ cm²/W. Na figura 3.3 temos uma ilustração do fenômeno de auto-modulação de fase de um feixe ao se propagar em uma amostra líquido-cristalina [84].

Para $\beta = 0$ existe um campo óptico limite no qual a reorientação é muito pequena. Por esta razão, é possível estudar propriedades ópticas não lineares de cristais líquidos sob incidência normal em condições de contorno homeotrópicas, mas apenas usando feixe

Figura 3.2: Reorientação do vetor diretor induzida por laser linearmente polarizado ao longo de um filme de cristal líquido nemático com alinhamento homeotrópico.



Fonte: Autora, 2014.

Figura 3.3: Fenômeno de auto-modulação de fase de um feixe ao se propagar em uma amostra líquido-cristalina.



Fonte: Simoni, 2013 [84].

intensos. Quando o campo elétrico óptico é maior que este valor limite, o chamado campo óptico de transição de Fréedericksz E_F^2 dado por [83]

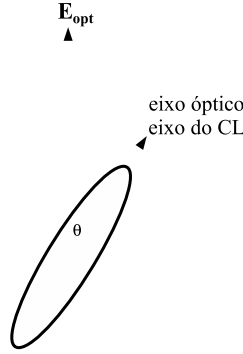
$$\langle E_F^2 \rangle = \frac{8\pi^2}{d^2} \frac{K}{\Delta\epsilon} \frac{\epsilon_{\parallel}}{\epsilon_{\perp}} \quad , \quad (3.15)$$

reorienta o vetor diretor das moléculas de cristal líquido nemático. Ou seja, para $|E_x| < |E_F|$, $\theta = 0$ e para $|E_x| > |E_F|$ haverá reorientação do vetor diretor. Observe que $\langle E_F^2 \rangle$ está relacionada com a constante elástica do material K e com a espessura da amostra d [85]. Este é o análogo óptico da transição de Fréedericksz dc, inicialmente estudada pelos cientistas russos Fréedericksz e Zolina, em 1927 [86]. A transição de Fréedericksz é um dos princípios utilizados na construção de mostradores digitais de cristal líquido. A estrutura consiste em uma amostra confinada, devidamente orientada, entre dois polarizadores cruzados. Quando um feixe de luz incide nesse conjunto, é a transição de Fréedericksz que determina a passagem ou não da luz, definido desse modo o pixel que aparecerá aceso ou apagado no mostrador digital de cristal líquido.

3.2.1 Dinâmica de reorientação

A dinâmica de reorientação das moléculas de cristais líquidos nemáticos é obtida levando em consideração todos os torques atuando no vetor diretor, tais como os torques óptico, elástico e viscoso. Para a interação geométrica dada, ilustrada na figura 3.4, a equação resultante é dada por:

Figura 3.4: Interação entre luz polarizada e uma molécula (birrefringente) anisotrópica.



Fonte: Autora, 2014.

$$\gamma \frac{\partial \theta}{\partial t} = K \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} + \frac{\Delta \varepsilon \langle E_{opt}^2 \rangle}{8\pi} \sin(2\beta + 2\theta) \quad , \quad (3.16)$$

onde γ é o coeficiente de viscosidade efetiva. Considerando que θ é muito pequeno ($\sin \theta \approx \theta$ e $\cos \theta \approx 1$) e que E_{opt}^2 é uma onda plana, de modo que podemos escrever que $\theta(t, z) = \theta(t) \sin(\pi z/d)$, assim a equação 3.16 pode ser expressa como:

$$\gamma\dot{\theta} = -\frac{K\pi^2}{d^2}\theta + \frac{\Delta\varepsilon\langle E_{opt}^2 \rangle}{8\pi}\sin(2\beta) + \theta\frac{\Delta\varepsilon\langle E_{opt}^2 \rangle}{4\pi}\cos(2\beta) \quad . \quad (3.17)$$

Para melhor compreender a dinâmica de reorientação do vetor diretor, iremos voltar nossa atenção para a análise do regime em que ela ocorre:

- Torque óptico » Torque elástico

$$\left| \frac{\Delta\varepsilon\langle E_{opt}^2 \rangle}{8\pi}\sin(2\beta + 2\theta) \right| \gg \left| K\frac{\partial^2\theta}{\partial z^2} \right| \quad . \quad (3.18)$$

Neste regime, iremos desprezar a contribuição do torque elástico na equação 3.17, de modo que obtemos uma expressão da forma:

$$\dot{\theta} = a + b\theta \quad , \quad (3.19)$$

onde

$$a = \frac{\Delta\varepsilon\langle E_{opt}^2 \rangle}{8\pi\gamma}\sin 2\beta \quad , \quad (3.20)$$

e

$$b = \frac{\Delta\varepsilon\langle E_{opt}^2 \rangle}{4\pi\gamma}\cos 2\beta \quad . \quad (3.21)$$

Se E_{opt}^2 está associado com o pulso laser quadrado, onde $E_{opt}^2 = 0$ para $t < 0$ e $E_{opt}^2 = E_o^2$ para $0 < t < \tau_p$, a solução para θ é dessa forma

$$\theta(t) = \frac{a}{b}(e^{bt} - 1) \quad , \quad 0 < t < \tau_p. \quad (3.22)$$

Se τ_p , que corresponde a duração do pulso laser, for pequena, da ordem de nanosegundos, sua intensidade deve ser alta suficiente para induzir uma reorientação do vetor diretor. Neste aspecto, levando em consideração que o torque superficial elástico não está envolvido, a resposta dinâmica do cristal líquidos nemático é bastante similar ao seu comportamento na fase isotrópica. Entretanto, a sua dependência com o fator geométrico $\sin 2\beta$ é um lembrete de que a fase nemática é uma fase ordenada e que sua resposta total depende da direção e polarização do feixe laser incidente. Para o caso estacionário (laser de feixe contínuo) o valor de θ dado na equação 3.10, pode ser escrito como

$$\frac{\theta(t)}{\langle\theta\rangle} = \frac{12}{\pi^2} \frac{t}{\tau_r} \sim \frac{t}{\tau_r} \quad , \quad (3.23)$$

onde $\langle\theta\rangle$ é o valor médio de θ sobre toda a espessura da amostra. τ_r é o tempo de reorientação do vetor diretor na fase nemática, onde $\tau_r = \gamma d^2 / K\pi^2$. Para uma amostra de espessura de $100 \mu\text{m}$, $\gamma = 0,1 \text{ g/cm}\cdot\text{s}$ e $K = 10^{-6} \text{ dyn}$, temos que o tempo de reorientação é $\tau_r \approx 1\text{s}$.

3.2.2 Efeito Jánossy

Com a adição de corante aos compostos líquido-cristalinos é observado um efeito de amplificação no torque óptico que induz a reorientação das moléculas do composto. Este aumento é devido à interação entre as moléculas de corante excitadas e o meio hospedeiro (moléculas de cristais líquidos), que gera um novo torque óptico no sistema conforme o proposto teoricamente por Jánossy. Quando a onda eletromagnética interage com o corante, esta promove a excitação dos orbitais eletrônicos das moléculas, o que pode induzir a formação de um momento de dipolo ou mudar a conformação molecular do corante [87, 88]. Contudo, a interação da luz com as moléculas de corantes depende do alinhamento induzido pela ordem orientacional líquido-cristalina, que por sua vez é reorientada devido ao torque do campo óptico Γ^{opt} . Desta forma, a excitação das moléculas de corante induz um torque Γ^c que afeta a ordem líquido-cristalina, mas que é proporcional ao torque óptico Γ^{opt} :

$$\Gamma^c = \eta \Gamma^{opt} \quad , \quad (3.24)$$

onde η é o fator de amplificação do torque óptico e é uma característica apenas do corante, que pode ser positivo ou negativo.

Assim, o torque total induzido pela luz sobre o sistema é escrito como:

$$\Gamma_T = \Gamma^{opt} + \Gamma^c \quad . \quad (3.25)$$

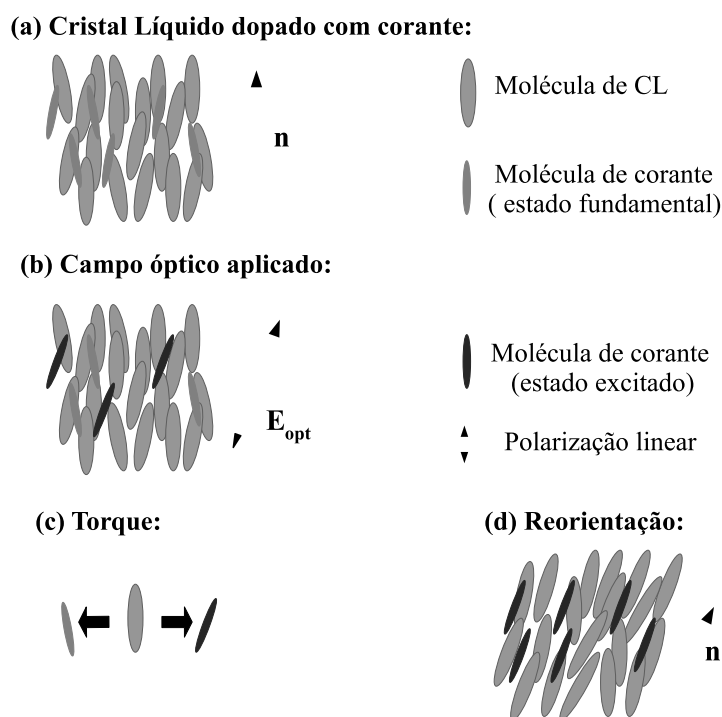
Um valor positivo de η indica que a reorientação molecular do cristal líquido, que é induzido pelo corante, é paralelo ao campo óptico de excitação. Para o caso no qual η é negativo, a reorientação é perpendicular à direção do campo óptico de excitação. A figura 3.5 ilustra o processo de reorientação das moléculas de cristal líquido devido a interação das moléculas de corante e o campo óptico.

3.2.3 Fotoisomerização

Como foi discutido na seção anterior, a interação entre a luz polarizada e as moléculas de corante imersas no cristal líquido induz um torque no vetor diretor. No caso específico dos azocorantes, este efeito é devido à mudança conformacional fotoinduzida no corante, sendo chamada de *fotoisomerização*.

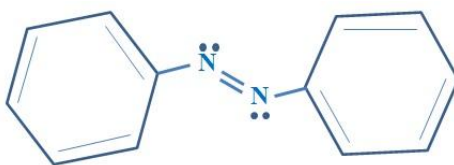
Os azocorantes são corantes orgânicos que foram descobertos entre 1861 e 1863, e apresentam propriedades físico-químicas que atraem a atenção para sua utilização em amostras líquido-cristalinas. A estrutura química típica deste corante é apresentada na figura 3.6. Uma característica importante dos azocorantes é que a estrutura molecular pode ter sua forma geométrica alterada a partir da exposição à radiação eletromagnética, o que o torna um bom candidato para aplicações que envolvem cristais líquidos, tais como gravação holográfica [89, 90, 91], propagação de ondas solitárias (*solitons*) [92, 93], entre outras.

Figura 3.5: Efeito Jánossy. $\mathbf{n}$ é o vetor diretor do cristal líquido, $\mathbf{E}_{opt}$ é o campo óptico de excitação. (a) Arranjo molecular do cristal líquido dopado com corante, (b) Cristal líquido dopado com corante sob ação do campo óptico, (c) Torque induzido pelas moléculas de corante no estado fundamental e no estado excitado.



Fonte: Autora, 2014.

Figura 3.6: Estrutura química de uma molécula de azobenzeno.



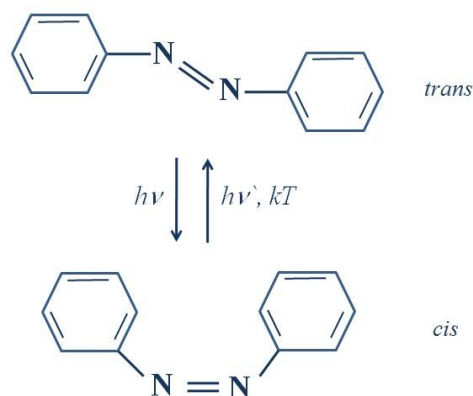
Fonte: Autora, 2014.

A primeira observação do efeito de fotoisomerização foi feita por Hartley em 1937, enquanto observava uma molécula de azobenzeno exposta a luz visível [94, 95]. Com base na alteração das propriedades físicas (ponto de fusão e momento de dipolo elétrico) e dos efeitos de isomerização, Hartley conclui que existem isômeros ¹ *trans* e *cis*. A configuração *trans* corresponde a forma mais estável e possui a conformação mais alongada da molécula. O efeito de fotoisomerização ocorre quando as moléculas são irradiadas por

¹Moléculas que apresentam mesma fórmula molecular, no entanto, suas estruturas espaciais são diferentes, são chamadas de isômeros.

ondas eletromagnéticas com comprimento próximo ao pico de absorção. Em particular, a molécula de azocorante muda da configuração *trans* para a conformação molecular com geometria em forma de V, que corresponde a configuração *cis*. Esta diferença de conformação espacial confere aos isômeros diferentes propriedades físicas e químicas. Devido a isto, o mecanismo de isomerização das moléculas azoaromáticas tem sido amplamente estudado [96, 97]. Na figura 3.7, podemos observar as configurações *trans* e *cis* para a molécula de azobenzeno.

Figura 3.7: Configurações *trans* e *cis* da molécula de azobenzeno.



Fonte: Autora, 2014.

O mecanismo de isomerização pode ocorrer por dois processos. O primeiro é o de rotação da ligação $N=N$ e o outro consiste no mecanismo de inversão, no qual um dos nitrogênios sofre um processo de hibridização tipo sp no estado de transição. O processo de fotoisomerização é reversível, de modo que, o decaimento *cis*→*trans* pode ocorrer por meio de processos como emissão de luz, agitação térmica ou por tunelamento [98].

3.2.4 Aplicações da reorientação do vetor diretor - Efeito fotorefrativo

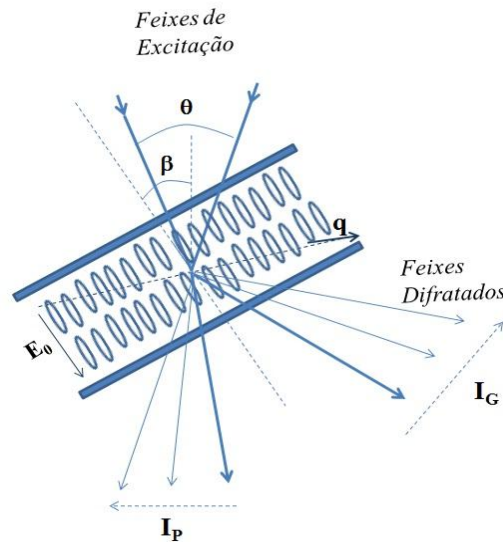
Uma das importantes aplicações do fenômeno de reorientação do vetor diretor está associada ao fenômeno de fotorefratividade, também conhecido como efeito fotorefrativo. A fotorefratividade foi relatada pela primeira vez em 1966, em cristais inorgânicos de $LiNbO_3$ e $LiTaO_3$, onde ficou claro que este efeito poderia ser explorado para armazenamento de imagem e processamento de sinal óptico. Impulsionados por essas aplicações em potencial, a busca por novos materiais fotorefrativos tem continuado por várias décadas, especialmente com o intuito de encontrar meios mais rápidos, com alta resposta eletro-óptica. Em compostos líquido-cristalinos, este efeito foi observado pela primeira vez por Rudenko e Sukhov em 1994.

O efeito fotorefrativo consiste em uma mudança no índice de refração de um material fotorefrativo, induzido por luz [99]. Este efeito depende da fotocondutividade da amostra, que consiste tanto na migração de cargas, quanto da geração de carga fotoinduzida. Este

processos ocorrem através dos mecanismos de difusão ² e/ou arraste ³ de carga.

Em cristais fotorefrativos inorgânicos, o modelo de transporte é o mais usado para descrever o comportamento fotorefrativo destes materiais [99]. Este modelo assume que as cargas são transportadas em bandas de energia bem definidas. Em materiais orgânicos, entretanto, a resposta fotorefrativa observada desviado previsto neste modelo. A principal dificuldade é que a fotogeração e o parâmetro de transporte nestes materiais orgânicos são dependentes do campo. Foi demonstrado que o efeito fotorefrativo em materiais orgânicos é melhor descrito pelo modelo *hopping*, no qual a carga *salta* entre os sítios, em vez do movimento nas bandas de energia. Entretanto, alguns autores ainda utilizam o modelo de bandas de transporte para descrever o efeito em materiais orgânicos, desde que o conceito básico de fotorefratividade é o mesmo para ambos os tipos de materiais.

Figura 3.8: Representação esquemática da geometria experimental usada para observar o efeito fotorefrativo em amostras líquido-cristalinas.



Fonte: Autora, 2014.

Na figura 3.8 temos um esboço da geometria experimental usada para a observação do efeito fotorefrativo. O feixe laser é dividido em dois feixes que incidem sob um ângulo θ na célula preenchida com cristal líquido e cujo alinhamento da célula é homeotrópico (a orientação média das moléculas de cristal líquido é perpendicular à superfície). E_0 é o campo externo aplicado. A célula é ainda rotacionada em um ângulo β em relação ao bisetor θ . Neste caso, um padrão de interferência óptica é criado na forma:

$$I = I_0[1 + m \cos(qx)] \quad , \quad (3.26)$$

onde

²Movimento de portadores de carga gerados não uniformemente no material, onde tal movimento ocorre no sentido de maior para a de menor concentração. Como os portadores possuem carga elétrica, seu movimento de difusão resulta numa corrente elétrica, chamada de corrente de difusão.

³O mecanismo de arraste ocorre quando se aplica um campo elétrico externo. Os portadores de carga são acelerados pelo campo elétrico e adquirem uma velocidade de deriva.

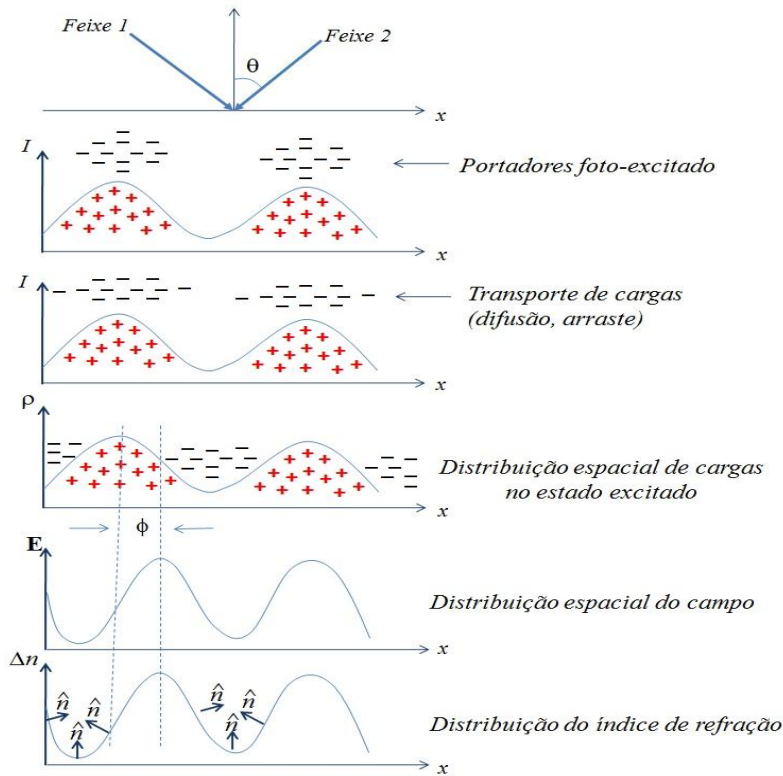
$$m = \frac{2\sqrt{I_1 I_2}}{I_1 + I_2} \quad , \quad (3.27)$$

é o fator de modulação da luz. Esta modulação espacial fotogera portadores de carga e permite migração de cargas ao longo do vetor de onda da grade $\vec{q}$. O resultado é um campo elétrico de modulação sinusoidal, E_{SC} , dado por:

$$\begin{aligned} E_{SC} &= -\frac{mk_B T_q}{2e} \left(\frac{D^+ - D^-}{D^+ + D^-} \right) \frac{\sigma - \sigma_d}{\sigma} \sin(qx) \\ &= E_{SC}^0 \sin(qx) \quad , \end{aligned} \quad (3.28)$$

onde σ é a condutividade do estado iluminado (fotocondutividade), σ_d é a condutividade do estado escuro, k_B é a constante de Boltzmann, e é a carga do elétron transportado, D^+ e D^- são as constantes de difusão para os cátions e ânions, respectivamente.

Figura 3.9: Representação do mecanismo de formação da grade holográfica.



Fonte: Autora, 2013.

Na figura 3.9 temos uma ilustração do efeito fotorefrativo. A modulação da intensidade induzida pela interferência de dois feixes coerentes excita o azocorante e estabiliza uma distribuição espacial periódica de cargas ao longo do cristal líquido (3.9(a)). Ao aplicar uma voltagem de na amostra, a redistribuição espacial de cargas induz um campo espacial não-homogêneo de cargas, que modula periodicamente a orientação média das moléculas

de cristal líquido, resultando em uma distribuição não-local na amostra.

Neste capítulo, foram discutidas as propriedades ópticas não-lineares de cristais líquidos. É importante ressaltar o efeito de reorientação molecular causados pela interação entre o campo elétrico óptico e o vetor diretor da mesma. Este estudo será base para nossas discussões no capítulo 6, onde investigamos o efeito da adição de fulereno sobre as propriedades ópticas do cristal líquido esmétrico 8CB.

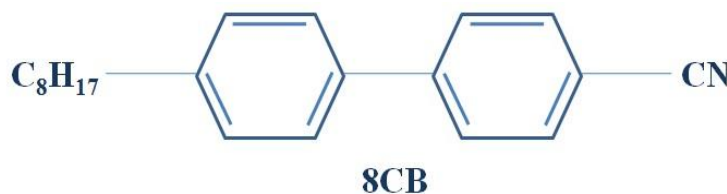
Preparação das amostras

No presente capítulo, apresentaremos o material base desta pesquisa, ressaltando suas principais características, tais como seu potencial em aplicações. Uma breve revisão sobre orbitais moleculares é apresentada para melhor compreender as transições moleculares existentes nesses compostos orgânicos. Relataremos o processo de preparação das amostras, que consiste em: (a) dopagem do cristal líquido, (b) procedimento de deposição de surfactante para obter alinhamento homeotrópico das lâminas e (c) por fim o preenchimento das células com o material resultante. Além disso, a técnica de microscopia de luz polarizada é apresentada, uma vez que foi utilizada para comprovar a qualidade do alinhamento das células preenchidas. Os espectros de absorção também serão apresentados.

4.1 Cristal líquido 8CB

No presente trabalho, utilizamos o cristal líquido 8CB (*4'-n-octil-4-biphenil-carbonitrila*), com estrutura química ilustrada na figura 4.1. Este composto apresenta densidade de aproximadamente $0,99g/cm^3$, massa molecular de $291,43g/mol$ e sua aparência é fluida viscosa de coloração branca. O composto foi adquirido junto a empresa Sigma-Aldrich, sendo utilizado sem maiores purificações.

Figura 4.1: Estrutura química do cristal líquido 8CB.



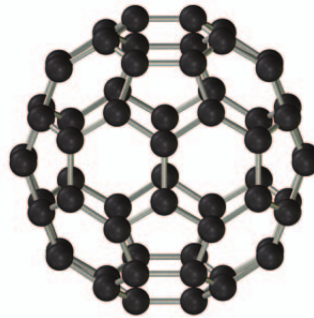
Fonte: Autora, 2014.

O 8CB é classificado como sendo cristal líquido termotrópico calamítico, como visto nos capítulos anteriores. Neste tipo de cristal líquido, as mesofases são observadas a partir da variação da temperatura. As mesofases apresentadas por este composto são: esmética-A e nemática. As transições de fase ocorrem nas seguintes temperaturas: $T_{KA} = 296$ K, para a transição sólido cristalino - esmético-A; $T_{AN} = 306,5$ K; para a transição

esmético-A - nemático; e $T_{NI} = 313,5$ K para a transição nemático - isotrópico [100, 101]. Este composto apresenta boa estabilidade fotoquímica, o que permite que investigar suas propriedades fototérmicas e fotoelétricas mesmo quando submetido a feixes laser de potência moderada ($P < 200mW$).

No capítulo 2, as transições de fases para os compostos esmetogênicos foram revisadas, onde foi descrito que a transição nemático-isotrópico é de primeira ordem, de forma que algumas variáveis termodinâmicas variam descontinuamente na transição, tais como a densidade e o parâmetro de ordem. Entretanto, foi discutido que a natureza da transição esmético-A - nemático não é bem definida. Segundo de Gennes [23], a transição é de primeira ordem para compostos que apresentam uma pequena faixa de temperaturas onde a fase nemática é observada. Além disso, de Gennes sugeriu a existência de um comportamento crítico para a transição de segunda ordem em compostos que apresentam uma ampla faixa de temperaturas onde a fase nemática é observada. Dentro deste contexto, foi estabelecido que a razão T_{AN}/T_{NI} estabelece se a transição nemática-esmética-A é de primeira ou de segunda ordem, sendo denominado de razão de McMillan [102]. Para compostos onde $T_{AN}/T_{NI} < 0,93$, é esperado que a transição nemática-esmética-A seja de segunda ordem, com o calor específico divergindo na transição: $C_V \propto t^{-\alpha}$, com $t = |1 - T/T_{AN}|$ sendo a temperatura reduzida. Para $0,93 < T_{AN}/T_{NI} < 1$, é esperado que a transição seja de primeira ordem, com o expoente α dependendo da proximidade da transição em relação ao ponto trícrito ($T_{AN}/T_{NI} = 1$). No caso do 8CB, temos que $T_{AN}/T_{NI} = 0,977$ e uma transição de primeira ordem é esperada.

Figura 4.2: Estrutura do Fulereno C-60.



Fonte: Hornback, 2006. [103]

4.2 Fulereno

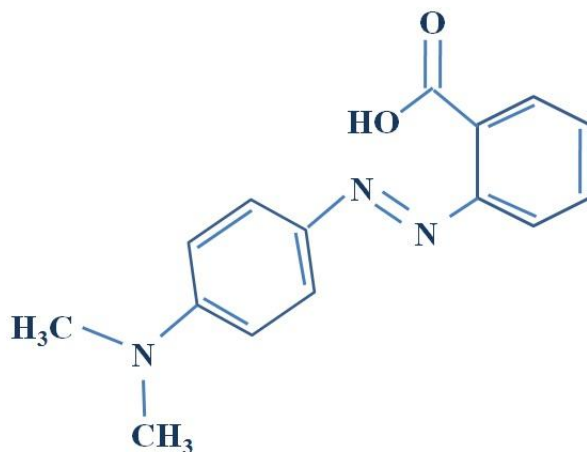
Neste trabalho utilizamos nanopartículas de carbono, fullereno C-60, cujas moléculas possuem formato esférico com 60 átomos de carbono dispostos em hexágonos e pentágonos interligados, semelhante a uma bola de futebol. A figura 4.2 ilustra o formato dessas nanopartículas. As nanopartículas foram adquiridas da empresa Sigma-Aldrich, sendo usadas sem maiores purificações. O fullereno apresenta boa estabilidade fotoquímica e apresenta bandas de absorção nas regiões de 410 nm, 510 nm e 615 nm, referente as

transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. O diâmetro das nanopartículas é da ordem de 0,7 nm e não tendem a formar dímeros por conta fraca repulsão de Van der Waals.

4.3 Corante vermelho de metila

Methyl-Red, identificado como: 2-(4-Dimetilaminophenylazo)benzoicacid ou 4-Dimethylaminoazobenzene-2-carboxylicacid, foi o corante utilizado nas medidas de fotocorrente. Sua estrutura química está ilustrada na figura 4.3. Utilizamos o corante fabricado pela Sigma-Aldrich, que possui massa molecular de 269,3 g/mol e o ponto de fusão entre 179 – 182°C. Este composto apresenta pico de absorção em torno de 410 nm, sendo associada a mudança na conformação de sua estrutura química, denominado de fotoisomerização. Este processo foi descrito com detalhes no capítulo 3.

Figura 4.3: Estrutura química do azocorante Vermelho de Metila.

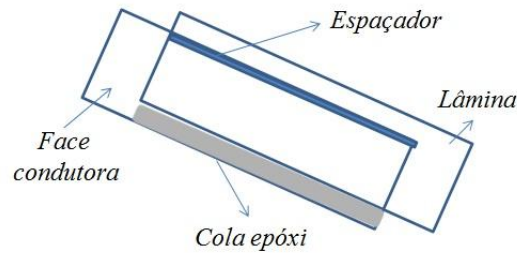


Fonte: Autora, 2014.

4.4 Preparação das amostras

As amostras utilizadas para as medidas consistem basicamente em cristal líquido 8CB dopado com nanopartículas de carbono (Fulereo C-60), ambos de fabricação da Sigma-Aldrich. Foi utilizado uma concentração de $c = 0,1\%$ em massa de nanopartículas. As amostras consistiam em células, cujas lâminas de FTO (Óxido de Titânio dopado com Fluoreto) continha deposição de octadeciltriclorosilano. Foi usado espaçadores de 100 μm . A figura 4.4 ilustra o formato das células.

Para as medidas de fotocorrente, além da amostra mencionada acima, utilizamos também cristal líquido 8CB dopado com azocorante Vermelho de Metila, com concentração de 0,3% em massa. A espessura das células contendo as amostras foi de $l = 100 \mu\text{m}$. Em todas as medidas foram usadas células com alinhamento homeotrópico, cujo procedimento será apresentado no tópico seguinte. O procedimento para a preparação das misturas, 8CB + Fulereo e 8CB + Vermelho de Metila, consistiu nos seguintes passos:

Figura 4.4: Formato das células preenchidas com cristal líquido.

Fonte: Autora, 2014.

- Foi determinada a proporção do dopante utilizado. A massa de dopante necessária e o volume necessário de cristal líquido para cada concentração desejada foram calculadas segundo a relação:

$$c = \frac{m_{\text{dopante}}}{\rho_{cl}V_{cl} + m_{\text{dopante}}} \quad , \quad (4.1)$$

onde c é a concentração, m_{dopante} é a massa do dopante (no nosso caso, fulereno C-60 ou vermelho de metila), ρ_{cl} é a densidade do cristal líquido e V_{cl} é o volume do cristal líquido;

- A solução foi colocada em um tubo *ependorf* devidamente fechado e levado ao banho ultrassônico por um tempo mínimo de 30 minutos;
- Em seguida, a solução foi colocada no agitador magnético até que foi obtido uma mistura homogênea.

Para as pesagens, foi utilizada uma balança de precisão Shimadzu, modelo AUW220D. Para o processo de sonicação, foi utilizado um banho ultrassônico Quimis, modelo Cleaner UltraSonic. O agitador magnético utilizado foi Ceramag Midi do fabricante IKA® Works USA. É importante ressaltar que durante todo o processo de preparação da célula, foram tomados todos os devidos cuidados para evitar contaminação com agentes indesejados.

4.4.1 Alinhamento homeotrópico

Para obter um alinhamento homeotrópico nas células, o procedimento consiste na deposição de um surfactante nas lâminas de vidro previamente limpas. O material necessário são os seguintes:

- Lâminas de vidro (no nosso caso, lâminas de FTO);
- Água destilada;
- Álcool isopropílico;
- Ácido sulfúrico;

- Peróxido de hidrogênio;
- Octadeciltriclorosilano (surfactante);
- Toluol;
- Nitrogênio;
- Vidrarias auxiliares (béqueres, pipetas, placa de petri, etc.);
- Banho ultrassônico;
- Estufa de secagem.

Inicialmente, foi preparada a solução de octadeciltriclorosilano em toluol, onde foi dissolvido 0,39 g de octadeciltriclorosilano em 100 ml de toluol. A solução obtida foi armazenada em frasco escuro para prevenção contra eventuais processos de fotooxidação e de fotodegradação do surfactante. Em seguida, a solução piranha foi preparada, que consistiu da mistura 10 ml de água destilada, 15 ml de peróxido de hidrogênio e 25 ml de ácido sulfúrico. Vale salientar que o ácido sulfúrico deve ser colocado após a água destilada e **nunca** o inverso, pois trata-se de uma reação exotérmica e sem o devido cuidado, pode causar queimaduras. Reservou-se a mistura.

As lâminas de vidro foram mergulhadas em um béquer contendo álcool isopropílico e foram deixadas em banho ultrassônico por 30 minutos. Em seguida, as lâminas foram enxaguadas individualmente com água destilada e secadas com nitrogênio. Foi utilizado o nitrogênio comprimido adquirido na empresa White Martins Praxair Inc. Cada lâmina foi mergulhada na solução piranha por 4 segundos e, em seguida, enxaguadas com água destilada. Posteriormente, as lâminas foram mergulhadas na solução de octadeciltriclorosilano por 15 segundos, logo após, foram enxaguadas novamente com água destilada. Por fim, as lâminas foram levadas para secagem na estufa por 2 horas, a temperatura de 120 °C.

Para a montagem da célula, foram utilizados os seguintes materiais:

- Lâminas de vidro com deposição de surfactante (descrito acima);
- Mini-morsa;
- Espaçadores de Mylar[®];
- Cola epóxi.

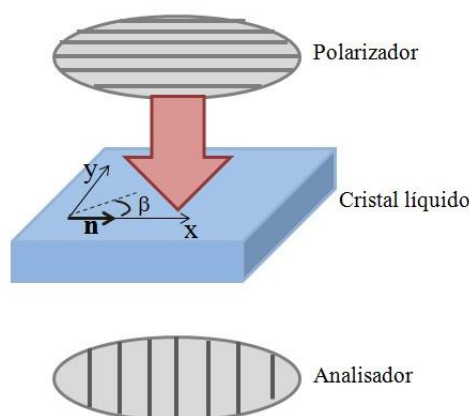
O procedimento para a montagem da célula consistiu em cortar duas tiras finas do espaçador e colocá-las entre duas lâminas. A mini-morsa foi utilizada para estabilizar a configuração ilustrada na figura 4.4 e deixar a célula com espaçamento mais próximo possível da espessura do espaçador usado. No caso de lâminas com superfície condutora, é importante que as faces condutoras estejam voltadas uma para outra no porta amostra. Para isso foi utilizado um multímetro para verificar qual a face é condutora. Para selar o porta amostra, foi aplicado cola epóxi nas laterais. O preenchimento das células com o cristal líquido é feito via capilaridade. No caso do cristal líquido 8CB, que apresenta alta viscosidade, foi necessário aquecê-lo até que atingisse a fase isotrópica, permitindo que a célula fosse preenchida sem grandes dificuldades. Por fim, as duas aberturas restantes foram seladas com cola epóxi.

4.5 Microscopia de luz polarizada

Embora tenha sido a primeira técnica experimental usada para a identificação das fases líquido-cristalinas, a técnica de microscopia de luz polarizada constitui uma importante ferramenta para o estudo de propriedades de sistemas líquido-cristalinos, por conta de sua simplicidade e sensibilidade. Nesta técnica, é explorada a birrefringência e texturas das amostras líquido-cristalinas, tanto para identificação das fases apresentadas por um composto, como para determinar a temperatura de transição e para verificação da qualidade do alinhamento dos porta amostras usados em diferentes experimentos.

Para compreender o mecanismo envolvido no processo de microscopia de luz polarizada, iremos analisar a intensidade transmitida para o caso de uma amostra de cristal líquido nemático entre duas placas de vidro constituindo uma célula. Esta é posicionada entre dois polarizadores cruzados, ou seja, a direção relativa entre os polarizadores era de 90° . Suponha ainda que a célula possui alinhamento planar, neste tipo de alinhamento o diretor $\hat{n}$ está paralelo ao plano da célula (x, y) , como mostra a figura 4.5. Desta forma, $\hat{n}$ não depende da coordenada vertical z . O feixe de luz incide perpendicular ao plano da célula.

Figura 4.5: Propagação da luz através de um polarizador, uma amostra de cristal líquido nemática e um analisador.



Fonte: Autora, 2014.

O primeiro polarizador, posicionado entre a fonte de luz e a amostra, faz com que a luz torne-se linearmente polarizada. Devido ao fato dos cristais líquidos serem birrefringentes, a luz ao atingir a amostra é dividida em duas ondas, ordinária e extraordinária, com polarização perpendicular entre si. Sendo a intensidade do feixe incidente igual a $I = A^2$, onde A é a amplitude da onda, escrevemos as intensidades das ondas ordinárias e extraordinárias como sendo $A \sin \beta$ e $A \cos \beta$, respectivamente. β é o ângulo entre o vetor diretor $\hat{n}$ e a polarização da luz incidente. De forma que, as duas ondas atravessam a amostra em tempos distintos: $n_o d/c$ e $n_e d/c$, onde d é a espessura da célula, c é velocidade da luz no vácuo, n_o e n_e são os índices de refração da onda ordinária e extraordinária, respectivamente. Assim, escrevemos as equações de propagação das ondas

como: $A \sin \beta \cos \left(wt - \frac{2\pi}{\lambda_0} n_e d \right)$ e $A \sin \beta \cos \left(wt - \frac{2\pi}{\lambda_0} n_o d \right)$. A diferença de fase será:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi d}{\lambda_0} (n_e - n_o). \quad (4.2)$$

A projeção na direção de polarização do analisador, posicionado após a amostra, será:

$$a = A \sin \beta \cos \beta \cos \left(wt - \frac{2\pi}{\lambda_0} n_o d \right) \quad (4.3)$$

$$b = -A \sin \beta \cos \beta \cos \left(wt - \frac{2\pi}{\lambda_0} n_e d \right) \quad (4.4)$$

Quando duas ondas harmônicas possuem mesma frequência e mesma direção de propagação, a onda resultante será $\bar{A} \cos(wt + \bar{\phi})$, onde $\bar{A}^2 = A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2 \cos(\phi_1 - \phi_2)$. Assim, a intensidade da luz que atravessa os polarizadores cruzados e a amostra será:

$$I = I_0 \sin^2(2\beta) \sin^2 \left[\frac{\pi d}{\lambda_0} (n_e - n_o) \right]. \quad (4.5)$$

Esta é válida para o caso onde $\hat{n} \perp \hat{z}$, incidência normal em uma célula com alinhamento planar. Se $\hat{n}$ faz um ângulo θ com o eixo z , reescrevemos a equação 4.5 como:

$$I = I_0 \sin^2 2\beta \sin^2 \left[\frac{\pi d}{\lambda_0} \left(\frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e^2 \cos^2 \theta + n_o^2 \sin^2 \theta}} - n_o \right) \right]. \quad (4.6)$$

Para uma célula com alinhamento homeotrópico, onde o vetor diretor $\hat{n}$ está perpendicular ao plano da célula, de modo que temos ainda $\hat{n} \parallel \hat{z}$, assim $\theta = 0$. Neste caso, apenas a onda ordinária se propaga através da amostra, como esta não sofre alteração em sua polarização, ela é bloqueada pelo analisador, como resultado não há passagem de luz e um padrão escuro é obtido, o que está de acordo com a equação 4.6 para o caso em que $\theta = 0 \implies I = 0$.

As medidas de microscopia de luz polarizada foram realizadas em um microscópio trinocular LT2000T AC, da empresa bioval. Nas medidas, foi utilizada uma objetiva acromática 10 $\times$ e a imagem foi adquirida com uma câmera de 3 megapixels, com auxílio do software TS Viwer. Para o aquecimento e o controle de temperatura foi utilizado um sistema de aquecimento montado no laboratório, usando um dispositivo *Peltier*, uma fonte Keithley 2200-32-3 e um multímetro digital Minipa. O sistema de controle de temperatura foi isolado termicamente do ambiente para evitar flutuações de temperatura devido a possíveis trocas de calor com o meio, garantindo uma precisão de cerca 0,1 K. A fonte de voltagem utilizada permitia variações precisas de voltagem, permitindo um controle maior nas variações de temperatura do sistema. O sistema utilizado é mostrado na figura 4.6.

Nas figuras 4.7 e 4.8 temos ilustrado a mesofase esméctica-A para as amostras de 8CB puro e 8CB dopada com 0,1% em massa de fulereno C₆₀ com alinhamento homeotrópico. É possível verificar que não há formação de imagem o que garante a qualidade do alinhamento homeotrópico das amostras.

Estas medidas permitiram obter texturas homogeneamente alinhadas, garantindo a qualidade do alinhamento das células. Também foi possível realizar medições das tem-

Figura 4.6: Aparato experimental de microscopia de luz polarizada.



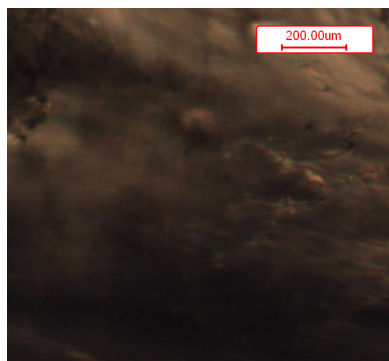
Fonte: Autora, 2014.

Figura 4.7: Amostra de 8CB puro na mesofase esmética-A.



Fonte: Autora, 2014.

Figura 4.8: Amostra de 8CB + 0,1% em massa de fulereno na mesofase esmética-A.



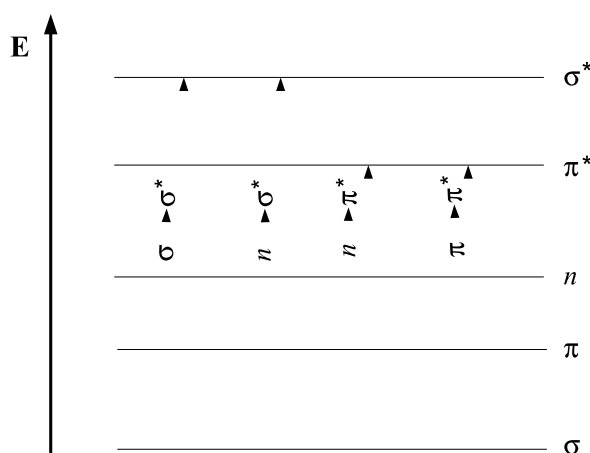
Fonte: Autora, 2014.

peraturas das transições das fases: isotrópica - nemática e nemática - esmética-A para amostra pura de 8CB e dopada com diferentes concentrações de fulereno C₆₀.

4.6 Absorção óptica

Com o objetivo de caracterizar as amostras utilizadas em nosso trabalho, foi usada técnica de espectroscopia de absorção UV-Vis para determinar quais melhores comprimentos de onda de excitação a serem utilizados nas medidas de varredura Z e de fotocorrente. Isto porque a absorção da luz visível e ultravioleta corresponde à excitação de orbitais moleculares dos compostos investigados, que por sua vez corresponde ao mecanismo fundamental para os processos de geração de calor, reorientação molecular e formação de pares elétron-buraco das amostras de interesse. Basicamente, existem três tipos de transição eletrônica que podem ser considerados em compostos orgânicos: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. A figura 4.9 ilustra as possíveis transições eletrônicas mediante excitação pela absorção de um fóton.

Figura 4.9: Possíveis transições eletrônicas mediante excitação pela absorção de um fóton.



Fonte: autora, 2014.

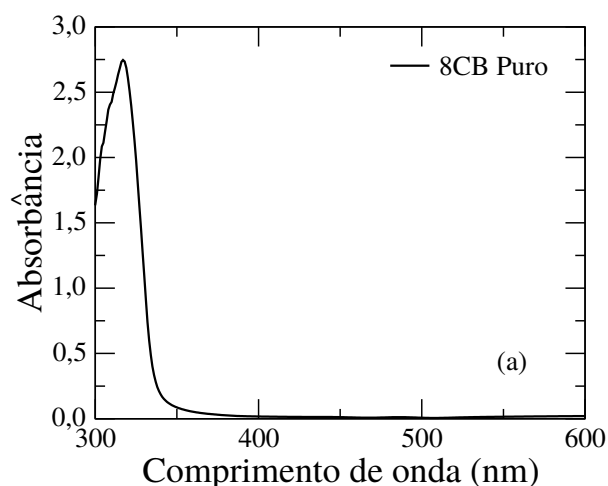
- Transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$: Os orbitais σ são orbitais de mais baixa energia. A transição de um elétron neste orbital para o orbital antiligante ¹ σ^* requer uma alta energia de

¹Orbital molecular ligante (OML) resulta da combinação simétrica dos orbitais atômicos, que possui alta probabilidade de encontrar os elétrons entre os núcleos. Os OML são mais estáveis e possuem uma energia menor do que a do orbital atômico. O orbital molecular antiligante (OMA) resulta da combinação antisimétrica dos orbitais atômicos, de modo que a probabilidade de encontrar um elétron entre os núcleos é reduzida apresentando um nodo. Este por sua vez, apresenta uma energia maior que a dos orbitais atômicos originais.

excitação. O pico de absorção, devido a essa transição, está em torno de $\lambda \approx 125$ nm que corresponde a região do ultravioleta profundo. Por conta da absorção da radiação neste comprimento de onda pelo nitrogênio e oxigênio do ar, este tipo de transição é visto apenas em amostras no vácuo [88].

- Transição $n \rightarrow \sigma^*$: Os orbitais n estão diretamente associados com a existência de heteroátomos em uma molécula orgânica. São exemplos de heteroátomo o oxigênio, o nitrogênio e o fósforo. As transições $n \rightarrow \sigma^*$ necessitam de menos energia que as transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$. O pico de absorção, devido a essa transição, corresponde ao comprimento de onda no intervalo 150 – 250 nm. Contudo, este tipo de transição pode ocorrer em maiores comprimentos de onda se o composto em estudo apresentar grande conjugação de orbitais, caracterizada pela alternância de ligações σ e π [88].
- Transição $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$: Em compostos orgânicos, maioria dos processos de absorção se deve às transições de elétrons π ou n para o estado excitado π^* . Em moléculas contendo um heteroátomo (tais como nitrogênio ou oxigênio), o maior orbital preenchido no estado fundamental são geralmente os não ligantes, essencialmente o orbital n e o menor orbital não preenchido no estado excitado é o π^* . De modo que, a transição $n \rightarrow \pi^*$ é o mecanismo de excitação destas moléculas especiais. Os picos de absorção para estas transições encontram-se na região de (200 – 700 nm) do espectro [88].

Figura 4.10: Espectro de absorção do cristal líquido 8CB.

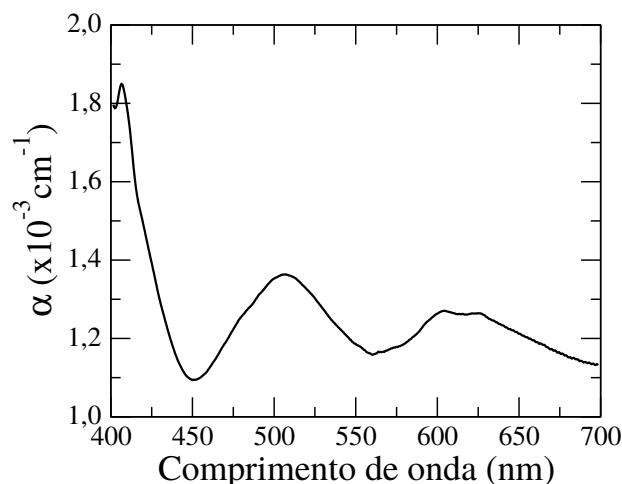


Fonte: Autora, 2013.

Uma vez compreendidas as possíveis transições eletrônicas mediante excitação pela absorção de um fóton, podemos analisar o espectro de absorção obtido para a amostra de 8CB puro e 8CB + 0,1% de fulereno C₆₀. As medidas de absorção foram feitas utilizando um Espectrômetro Lambda 1050 da empresa Perkin Elmer. O equipamento possui duas grades de difração que permitem realizar as medidas em uma faixa de comprimento de onda entre 175 nm e 3300 nm. A aquisição de dados foi feita pelo software *UV Winlab*.

A figura 4.10 apresenta o espectro de absorção do composto 8CB na região visível do espectro de luz. Podemos verificar que o composto apresenta um pico de absorção em 317 nm referente a transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$. Mais especificamente, este pico de absorção se deve a transição entre os níveis $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{2u}$, presente em compostos que apresentam dois anéis aromáticos em sua estrutura. Note que 8CB apresenta uma absorção muito baixa na região do espectro visível.

Figura 4.11: Espectro de absorção do 8CB dopado com 0,1% em massa de fulereno C₆₀.



Fonte: Autora, 2013.

O espectro de absorção do 8CB dopando com 0,1% em massa de fulereno C-60 é ilustrado na figura 4.11, onde podemos observar quatro bandas de absorção associadas ao fulereno C₆₀, com picos em torno dos comprimentos de onda: 407 nm, 497 nm, 609 nm e 620 nm, estes ocorrem devido a transição do estado fundamental $S_0(^1A_g)$ para o primeiro estado excitado S_1 . No entanto, o primeiro estado excitado do fulereno C₆₀ é degenerado, $^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$ e 1G_g . De modo que as bandas de absorção identificadas correspondem as transições: Em 407 nm é devido à $^1T_{1u} \rightarrow ^1A_g$ e as bandas em 497 nm, 609 nm e 620 nm são devido à: $S_0(^1A_g) \rightarrow S_1(^1T_{1g}, ^1T_{2g}, ^1G_g)$ [104].

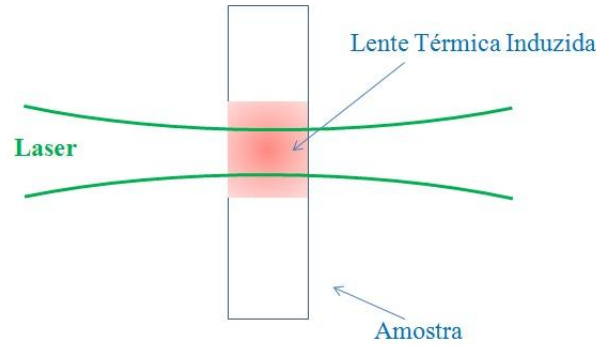
Neste capítulo foi relatado todo o processo de preparação do material de estudo deste trabalho, ressaltamos principais características química e óptica referentes ao composto 8CB e ao fulereno C₆₀, usado como dopante em nosso sistema. Nos capítulos seguintes, apresentaremos o estudo das propriedades térmicas, ópticas e eletrônicas destes materiais.

Propriedades fototérmicas de cristais líquidos dopados com fulereno

A grande demanda por materiais com propriedades não-linearidades cada vez maiores e com respostas cada vez mais rápidas tem impulsionado de forma expressiva a busca por novos materiais para aplicações em dispositivos óptico-eletrônicos mais eficientes. Dentro deste contexto, há um crescente interesse no estudo das propriedades de transporte térmico dos materiais usados em componentes óptico-eletrônicos, o que tem conduzido ao desenvolvimento de diversas técnicas para realizar este tipo de estudo, tais como medidas de fotoacústica [105] e de foto-piroeletricidade [105]. Em particular, o estudo do comportamento crítico dos parâmetros térmicos dos cristais líquidos tem atraído bastante interesse devido a sua grande relevância para dispositivos baseados em propriedades eletrônicas e ópticas de amostras de cristais líquidos. O comportamento crítico dos parâmetros termodinâmicos, tais como a condutividade térmica κ e a difusividade térmica $D = \kappa/\rho c_p$, onde ρ é a densidade e c_p é o calor específico, nas transições de fase dos cristais líquidos tem sido investigado por teóricos e experimentais por décadas [23, 106, 107, 108, 109]. Isto porque a difusividade é um dos parâmetros mais importantes para o desempenho de componentes eletrônicos. É conhecido na literatura que em compostos líquido-cristalinos, a difusividade térmica e a condutividade térmica são anisotrópicas nas fases nemática e esmética [110, 111].

A técnica de varredura Z resolvida no tempo é um método simples e eficaz para o estudo das propriedades termo-ópticas de cristais líquidos. Utilizando esta técnica podemos medir a dependência do coeficiente termo-óptico e a difusividade térmica com a temperatura. O comportamento óptico não-linear devido aos efeitos térmicos é originado pela absorção da luz, como pode ser visto na figura 5.1. Um dos efeitos de origem térmica que alteram a natureza da propagação do feixe de excitação está relacionado com a dependência do índice de refração com a temperatura, que pode ser obtida a partir da análise dos coeficientes termo-óptico da amostra.

Este capítulo é dedicado ao estudo das propriedades termo-ópticas de cristais líquidos dopados com baixa concentração em massa de nanopartículas de carbono, fulereno C_{60} , na vizinhança da transição entre as fases nemática e esmética-A. A técnica de varredura Z resolvida no tempo foi utilizada para obtenção dos parâmetros termo-ópticos das amostras,

Figura 5.1: Ilustração do efeito de lente térmica em uma amostra.

Fonte: Autora, 2014.

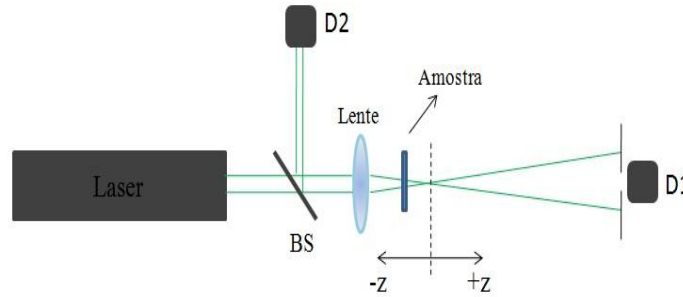
com o objetivo de determinar como alguns parâmetros termodinâmicos são alterados na transição nemática-esmética-A.

5.1 Técnica de varredura Z

Fenômenos ópticos não-lineares ocorrem quando a resposta óptica do material ao campo óptico aplicado depende não linearmente da intensidade do campo. Apenas a luz laser é suficientemente intensa para induzir efeitos ópticos não-lineares. Em 1989, Sheik-Bahae e colaboradores [112] introduziram a técnica de varredura Z para determinar de forma precisa o índice de refração não-linear, relacionado à susceptibilidade de terceira ordem de sistemas com centro-simetria, o que inclui também sistemas líquido-cristalinos.

O princípio fundamental da técnica de varredura Z é a distorção espacial do feixe, que permite estimar o índice de refração não linear n_2 de uma amostra considerando uma relação entre a transmitância do feixe incidente, observada num campo distante, e a distorção de fase induzida no feixe ao passar pela amostra. Neste caso, a focalização e a desfocalização do feixe podem estar associados à existência de um $n_2 > 0$ ou $n_2 < 0$, respectivamente. Esta técnica apresenta um aparato simples, como pode ser verificado na figura 5.2. Um feixe Gaussiano é utilizado para medir a transmitância de um meio não-linear como função da posição da amostra. A técnica consiste em focalizar o feixe Gaussiano, mediante uma lente, enquanto que a posição da amostra é variada em torno da posição focal ao longo da direção de propagação do feixe, definida como eixo z . Um detector é posicionado em um ponto distante da posição focal ($z = 0$), denominado de campo distante, que mede a variação da intensidade do feixe transmitido pela amostra, $I(z)$, através da abertura de uma íris, em função da posição z da amostra. Para eliminar efeitos lineares, o resultado é expresso em termos da transmitância normalizada em função da posição. A transmitância normalizada é definida como a razão entre $I(z)$ e a intensidade transmitida com a amostra situada em um ponto distante do foco $I(z \rightarrow \infty)$, onde a intensidade é pequena [112, 113].

$$T_N(z) = \frac{I(z)}{I(z \rightarrow \infty)} \quad (5.1)$$

Figura 5.2: Aparato experimental típico da técnica de varredura Z.

Fonte: Autora, 2014.

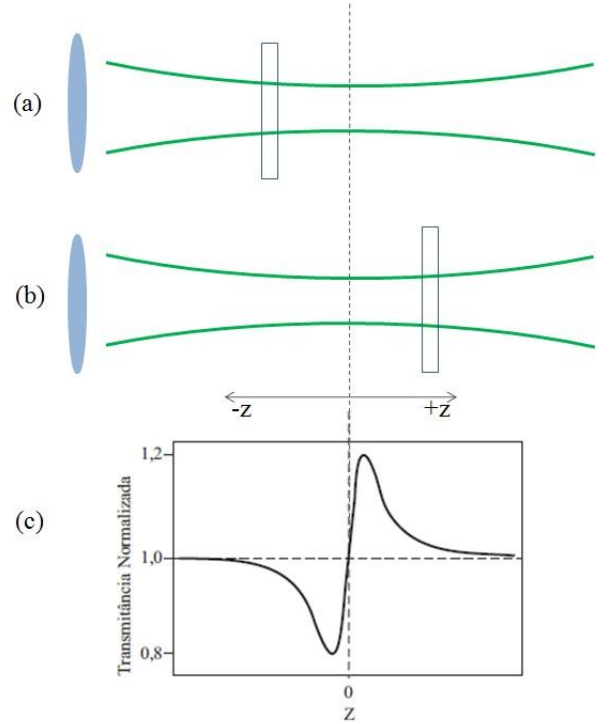
Na figura 5.2, *BS* corresponde ao divisor de feixe, enquanto *D1* e *D2* são os detectores. A partir da figura 5.2, podemos verificar que o detector de campo distante *D1* medirá as variações na intensidade do feixe incidente decorrente dos efeitos lineares e não-lineares que ocorrem na amostra, assim como flutuações do laser. Estas flutuações são eliminadas tomando a razão entre o sinal medido pelo detector *D1* e valor medido em um detector de referência *D2*. A técnica de varredura Z também pode ser utilizada para medir efeitos absorptivos, para isso, deve-se abrir completamente a fenda, permitindo a técnica ser sensível à absorção não-linear [112].

O efeito causado durante a realização de medida de varredura Z é o de focalização ou desfocalização do feixe incidente, dependendo do sinal do índice de refração não-linear do material, como mencionado anteriormente. Se o índice de refração não-linear da amostra for positivo, $n_2 > 0$, o efeito observado é o de autofocalização, que resultará na diminuição da intensidade sobre o detector quando a amostra estiver antes do foco. Ao mover a amostra ao longo do eixo *z*, ocorre uma variação na intensidade do feixe transmitido, de modo que, quando a amostra está após o foco da lente, a intensidade do feixe no detector irá aumentar, ou seja, a amostra se comporta como uma lente convergente. Caso a amostra apresente um índice de refração não-linear negativo, $n_2 < 0$, será observado um comportamento inverso. A curva de transmitância característica para uma amostra com $n_2 > 0$ pode ser observada na figura 5.3. Essa curva apresenta um vale para $z < 0$ e um pico para $z > 0$, pois a amostra se comporta como uma lente convergente. De modo que, a partir da transmitância normalizada obtida é possível identificar o sinal da não linearidade da amostra.

5.1.1 Técnica de varredura Z resolvida no tempo

A técnica de varredura Z resolvida no tempo corresponde a uma extensão para técnica de varredura Z, onde é proposta uma normalização com resolução temporal. Com isso é possível determinar variações no índice de refração na região de absorção utilizando apenas um feixe, sendo capaz de eliminar efeitos lineares que possam existir. Esta técnica consiste em focalizar um feixe de luz pulsado com perfil espacial Gaussiano, enquanto a amostra é deslocada ao longo do eixo *z* (direção de propagação do feixe), varrendo a região

Figura 5.3: Curva de transmitância característica para uma amostra com $n_2 > 0$. A intensidade medida no detector depende da posição da amostra: (a) Intensidade passa por um valor mínimo (vale) quando a amostra se aproxima do foco da lente e (b) por um máximo (pico) quando se afasta do foco da lente. (c) Transmitância normalizada em função da posição z da amostra.



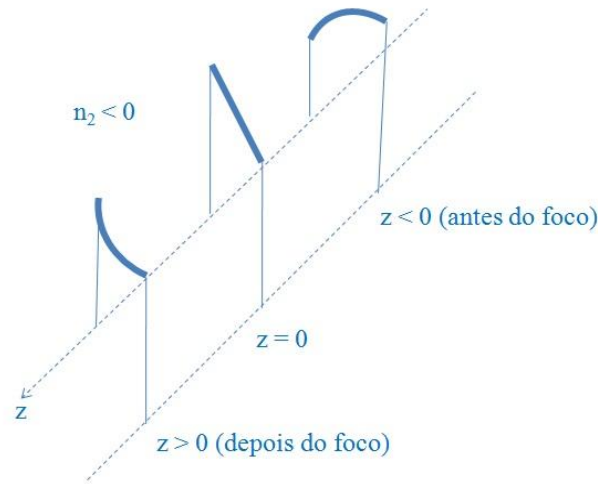
Fonte: Autora, 2014.

focal do feixe. Neste caso, é utilizado um modulador mecânico, denominado de *chopper*, para gerar ondas quadradas em intervalos de tempos regulares.

Quando o *chopper* é aberto, o feixe de luz laser incide sobre a amostra. Num primeiro momento, a luz transmitida pela amostra não apresenta distorções associadas a efeitos de origem térmica, ou seja, apenas os processos eletrônicos e o processo linear de refração estão presentes. Isto ocorre devido ao fato de que nos primeiros instantes, o acúmulo de calor não é suficiente para alterar o índice de refração da amostra. Após um tempo característico da manifestação do efeito, T_1 , é possível verificar variações na transmitância associada ao fato de que a luz absorvida pela amostra é convertida em calor, gerando a mudança em seu índice de refração da amostra. Consequentemente, o sinal da luz transmitida que é medido pelo detector, apresenta uma variação com o tempo. De modo que, o sistema de aquisição mede a intensidade nos instantes $\tau = 0$ e $\tau = T_1$ e calcula a razão entre esses valores, eliminando assim, contribuições devido à efeitos lineares e a processos eletrônicos. A figura 5.4 ilustra a transmitância em função do tempo em posições diferentes em relação ao foco da lente ($z = 0$).

Neste caso, S_1 corresponde a intensidade do feixe transmitido no instante em que o *chopper* é aberto e S_2 corresponde a intensidade medida no instante próximo ao momento em que o *chopper* bloqueia a passagem do feixe. A transmitância é dada então, pela razão

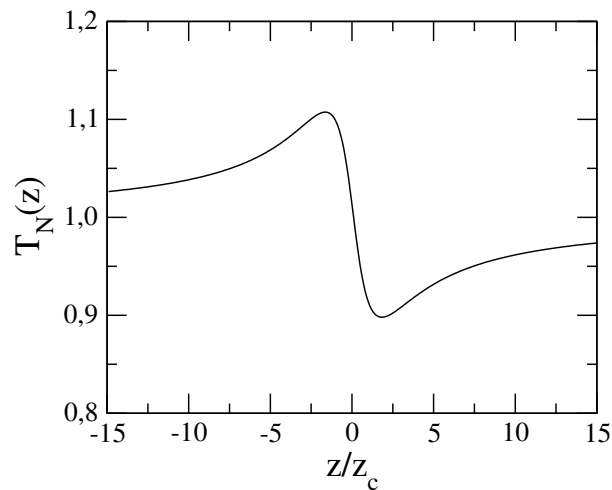
Figura 5.4: Evolução temporal da transmitância assistida por um osciloscópio para uma não-linearidade positiva.



Fonte: Autora, 2014.

$T_N = S_2/S_1$. Calculando a transmitância para todas as posições, obtemos o gráfico para a transmitância normalizada T_N em função da posição z , como pode ser verificado na figura 5.5.

Figura 5.5: Curva característica para a medida de varredura Z resolvida no tempo de uma amostra com comportamento de uma lente divergente.



Fonte: Autora, 2014.

Usualmente, a técnica de varredura Z pode ser utilizada para caracterizar fenômenos de origem térmica ou fenômenos cuja a escala de tempo ocorram na ordem de alguns milissegundos, tais como o fenômeno de reorientação molecular ou efeito Soret [114]. Neste capítulo, estaremos interessados em estudar especificamente os efeitos térmicos em sistemas

líquido-cristalinos dopados com fulereno C_{60} . Na próxima seção, discutiremos como os resultados obtidos em medidas de varredura resolvidas no tempo podem ser analisados dentro do contexto de lente térmica.

5.1.2 Modelo de lente térmica

O fenômeno de Lente Térmica é descrito como o aquecimento da amostra decorrente da conversão da energia absorvida em calor durante propagação de um feixe laser com perfil Gaussiano. Este fenômeno diferencia-se dos fenômenos não-lineares de origem eletrônica, uma vez que ocorre em intervalos de tempo associados ao processo de difusão de calor no meio. Quando um feixe Gaussiano incide sobre uma amostra suficientemente espessa, o calor se difunde radialmente, de forma que no centro do feixe a variação da temperatura $\Delta T(r, \tau)$ é maior do que nas bordas. Neste caso, a condição necessária para que a propagação de calor seja apenas radial é que a espessura, ℓ , da amostra seja bem maior que a cintura do feixe Gaussiano, w_0 , no foco da lente, $z = 0$. Com isso observa-se que a temperatura aumenta gradativamente com o tempo até atingir o estado estacionário em $\tau \gg \tau_c$, onde τ_c é o tempo característico da formação da lente térmica dado por:

$$t_c = \frac{w^2}{4D}, \quad (5.2)$$

onde D é a difusividade térmica e $w = w_0 \sqrt{1 + (z/z_c)^2}$ é o raio do feixe na amostra, com w_0 sendo o raio mínimo do feixe em $z = 0$ e z_c é o parâmetro confocal do feixe. A medição do fenômeno de Lente Térmica utilizando a técnica de varredura Z é feita utilizando a configuração de íris fechada, com a quantificação do efeito de auto-focalização da luz pela amostra. O aumento de temperatura $\Delta T(r, t)$ na amostra gera um gradiente transversal no índice de refração, sendo a variação não-linear do índice de refração $\Delta n(r, t)$ dada pela expressão:

$$\Delta n(r, \tau) = \frac{dn}{dT} \Delta T(r, \tau) \quad . \quad (5.3)$$

Diferentes modelos foram propostos para a descrição do fenômeno de Lente Térmica, onde estes são baseados nas mais diversas condições experimentais, tais como a espessura da amostra e distorções no perfil do feixe [29]. O modelo proposto por Winnery e colaboradores utiliza uma aproximação parabólica para a distribuição de temperatura, permitindo a obtenção dos parâmetros termo-ópticos do sistema a partir de expressões simples [29, 115]. No entanto, o modelo de lente parabólica pode apresentar erros em porcentagem significativa em relação à resposta observada, caso não sejam utilizadas aproximações com limites de validade específicos, tais como assumir que o meio é infinito. Este tipo de aproximação não é conveniente para estudar sistemas líquido-cristalinos com algumas dezenas de micrometros de espessura. Entretanto, um modelo que permite uma melhor descrição do fenômeno corresponde ao que considera a natureza aberrante das lentes térmicas na amostra, permitindo a obtenção de resultados mais precisos. [116, 117]. Neste modelo, as variações na intensidade do feixe transmitido, $I(z, \tau)$, durante uma medida de varredura Z como uma função da posição z da amostra e do tempo τ de excitação podem ser obtidas através das seguintes equações:

$$\frac{I(z, \tau \rightarrow \infty)}{I(z, \tau = 0)} = \left[1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2\gamma}{3 + \gamma^2} \right) \right]^2, \quad (5.4)$$

e

$$I(z, \tau) = I(z, \tau = 0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2\gamma}{3 + \gamma^2 + (9 + \gamma^2)\tau_c/2\tau} \right] \right\}^2, \quad (5.5)$$

onde $\gamma = z/z_c$, z_c é o parâmetro confocal do feixe. O parâmetro θ corresponde a diferença de fase no feixe devido ao efeito de auto-focalização induzido pelo fenômeno de lente térmica entre $r = 0$ e $r = \sqrt{2}w_0$, dado pela equação:

$$\theta = \frac{P_{abs}}{\kappa\lambda} \frac{dn}{dT}, \quad (5.6)$$

onde λ é o comprimento de onda do feixe incidente e dn/dT é o coeficiente termo-óptico. κ é a condutividade térmica dada por:

$$\kappa = \rho c_p D, \quad (5.7)$$

onde ρ é a densidade da amostra, c_p é o calor específico à pressão constante e D é a difusividade térmica. P_{abs} é a potência de excitação absorvida, dada pela expressão:

$$P_{abs} = P_i [1 - \exp(-\alpha\ell_0)] \quad (5.8)$$

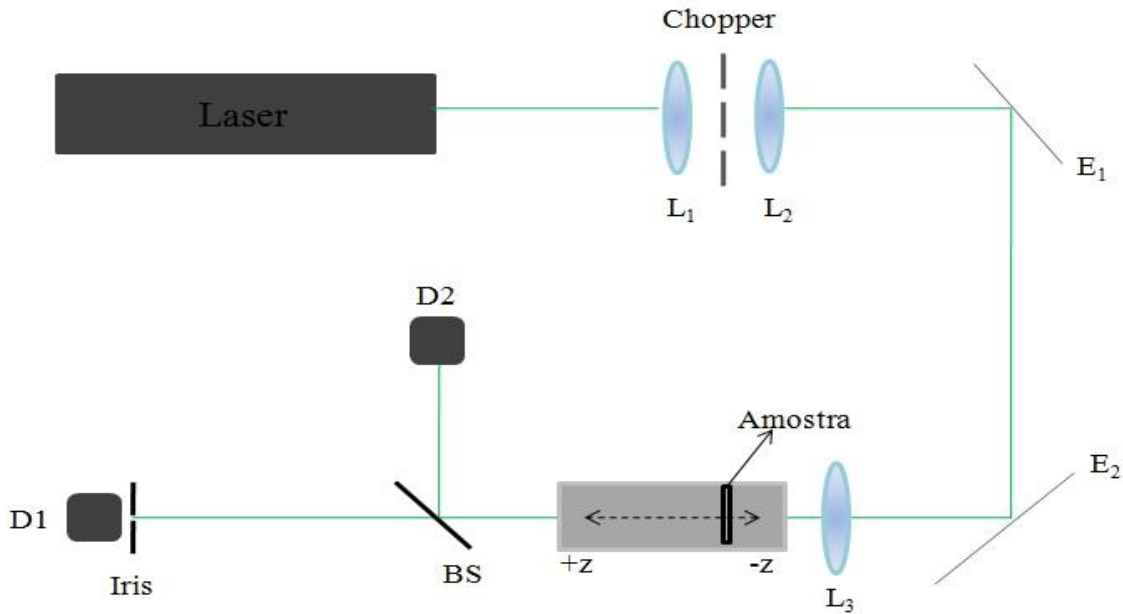
com P_i sendo a potência de incidência do feixe, α é o coeficiente de absorção para o comprimento de onda de excitação e ℓ_0 é a espessura da amostra. Nas equações 5.5 e 5.4, a máxima variação no caminho óptico ocorre na posição $z = \sqrt{3}z_c$. A partir destas equações, é possível determinar os parâmetros livres θ e τ_c através do ajustes dos dados experimentais obtidos nas medidas de varredura Z resolvida no tempo. Nas próximas seções, serão apresentados o aparato experimental e os resultados obtidos usando a técnica de varredura Z resolvida no tempo, bem como os parâmetros termo-ópticos medidos usando as equações 5.5 e 5.4.

5.2 Aparato experimental

O aparato experimental da técnica de varredura Z resolvida no tempo, usado para determinar os parâmetros termo-óptico das amostras de interesse, está ilustrado na figura 5.6. A transmitância da amostra foi detectada no campo distante como uma função da posição da amostra, que variou em torno da posição focal. Usualmente, a faixa de varredura necessária em um experimento depende dos parâmetros do feixe e da espessura da amostra. A amostra foi excitada por um laser Nd:YVO4 Verdi-V6, da empresa Coherent, com o comprimento de onda $532nm$ e linearmente polarizado na vertical. Foi montado um telescópio com intuito de modular e reduzir o diâmetro do feixe, onde foram utilizadas duas lente de focos $f_1 = 10$ cm e $f_2 = 5$ cm. A modulação do feixe foi feita no ponto focal f_1 , usando um *chopper* da empresa Scitec. A frequência do *chopper* foi fixada em 7 Hz, de forma a produzir pulsos de duração de 70 milisegundos. O feixe laser foi

focalizado na posição $z = 0$, onde seu raio é mínimo ($w = w_0$), utilizando uma lente convergente L_3 de foco $f_3 = 15$ cm. As amostras foram deslocadas ao longo do eixo z , usando um translador linear motor M-ILS250PP, com controlador ESP301, ambos da empresa Newport. Antes de incidir sobre a amostra, o feixe foi dividido com o auxílio de uma lamínula, de modo que, parte do feixe foi refletido para um detector de referência, com intuito de eliminar possíveis instabilidades na potência do laser. Após excitar a amostra, o feixe transmitido foi captado pelo detector de campo distante ($z \approx 150$ cm), cuja a área de excitação foi controlada por uma íris, com diâmetro mínimo de 1 mm. Os detectores utilizados foram do modelo PDA36A da empresa ThorLabs. Filtros de densidade neutra foram utilizados nos detectores para evitar saturação do sinal medido. Foi utilizado o medidor de potência da Newport, modelo 1936-C, para o controle da potência de excitação. Essa medição era realizada antes de cada medida. Para a aquisição dos dados, foi utilizado um oscilador Tektronix, modelo TDS2022B.

Figura 5.6: Arranjo experimental da técnica de Varredura Z utilizado nas medidas de não-linearidade óptica de amostra líquido-cristalinas.



Fonte: Autora, 2014.

Um dos objetivos deste trabalho foi estudar os efeitos termo-ópticos na vizinhança da transição de fase nemática - esmética-A. Para tanto, foi utilizado um forno HS400 da empresa Instec, com controlador STC200. Este forno possui estabilidade de 0,1K e permite variar a temperatura da amostra entre a ambiente e 673K. O forno foi adqueadamente posicionado sobre o translador linear, de forma a permitir a incidência normal do feixe laser. Neste caso, ângulo entre o eixo óptico, definido pelo alinhamento homeotrópico do

porta amostra, e a direção de propagação do feixe de excitação foi de 0° . No regime de excitação de baixas potências e sob incidência normal em relação a superfície do porta amostra, os efeitos associados à reorientação do diretor são desprezíveis. A temperatura foi variada em passos de 0,2K, sob um intervalo de 20 minutos após a estabilização da temperatura da amostra, de forma a garantir que o sistema tenha sido atingido o equilíbrio térmico.

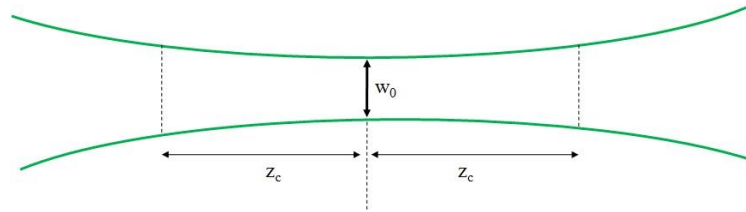
5.2.1 Medição do perfil do feixe

Para o uso das equações 5.5 e 5.4 no ajuste das curvas experimentais, um parâmetro crítico a ser definido é o comprimento de difração (também chamado de comprimento de Rayleigh ou parâmetro confocal), z_c , do feixe focalizado. Este é definido como [112]:

$$z_c = \pi w_0^2 / \lambda \quad , \quad (5.9)$$

onde w_0 é a cintura do feixe. Geometricamente, z_c corresponde à distância de $z = 0$ até o ponto z onde a área do feixe é o dobro da área da cintura do feixe, ou seja, $w = \sqrt{2}w_0$, conforme ilustra a figura 5.7.

Figura 5.7: Relação entre a cintura do feixe w_0 e o comprimento de Rayleigh z_c .



Fonte: Autora, 2014.

A determinação do parâmetro confocal é realizada a partir da medida da cintura do feixe, como mostra a figura 5.8. A medida foi realizada com o auxílio de um Pinhole de $25 \mu\text{m}$ da empresa Newport, modelo 900PH-25 - High-Energy Pinhole Aperture ($25 \pm 2,5 \mu\text{m}$). O pinhole foi posicionado sobre o motor de passo e deslocado ao longo da direção z (direção de propagação do feixe). Variando a posição em passos de 1 mm, a potência transmitida pelo pinhole foi medida usando um medidor de potência da Newport, modelo 1936-C. Os dados obtidos foram ajustados utilizando a relação:

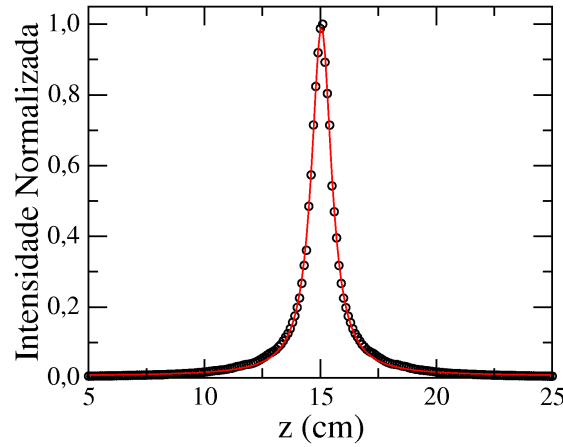
$$\frac{I(z)}{I_0} = \left[1 + \left(\frac{z - z_0}{z_c} \right)^2 \right]^{-1} \quad , \quad (5.10)$$

onde z_0 é a posição do foco da lente em relação a posição inicial do pinhole.

O raio do feixe w se relaciona com a posição z através da equação [112]:

$$w^2(z) = w_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_c^2} \right) \quad , \quad (5.11)$$

Figura 5.8: Medida da cintura do feixe. A linha sólida representa o ajuste usando a equação 5.10. Os valores obtidos foram $z_c = 9,45$ mm e $w_0 = 40$ μ m.



Fonte: Autora, 2014.

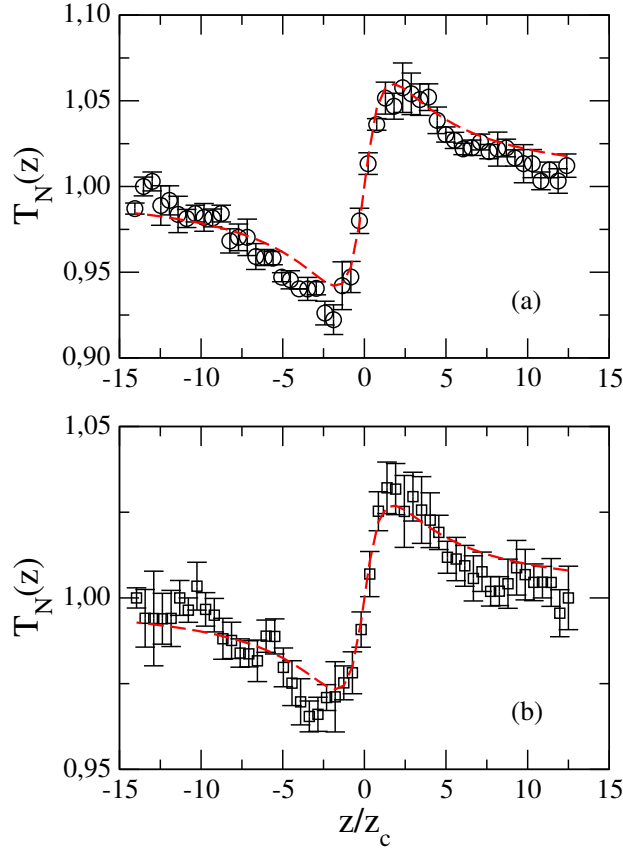
A partir do ajuste dos dados obtidos para a variação da potência ao longo do eixo, foi possível estimar $z_c = 9,45$ mm e $w_0 = 40$ μ m.

5.3 Resultados

Como foi dito no capítulo 4, foi escolhido o composto 4-octil-4'-cianobifenil (8CB), como nossa amostra de cristal líquido. Este composto apresenta uma transição de fase isotrópica - nemático em $T_{NI} = 313,5$ K e uma transição nemática - esmética -A em $T_{AN} = 306,5$ K. Este composto exibe uma boa estabilidade química e foi adquirido da empresa Sigma - Aldrich, sendo usado sem purificação adicional. As nanopartículas de carbono, fulereno C_{60} , foram também adquiridas da empresa Sigma - Aldrich e a sua concentração nas amostras de cristais líquidos variaram entre $c = 0,1 - 0,4\%$ em massa. As amostras foram preparadas utilizando o tratamento homeotrópico e com espaçadores de 100μ m para manter fixa a espessura da célula. As células foram preenchidas por ação de capilaridade na fase isotrópica do 8CB ($T = 323$ K) e, lentamente, resfriadas à temperatura ambiente. As amostras foram observadas no microscópio de luz polarizada para assegurar o alinhamento e a uniformidade. As amostras foram colocadas em um forno a uma temperatura controlada com precisão de $0,1$ K, com a temperatura variando em passos de $\Delta T = 0,2$ K, em uma taxa de $0,1$ K/min. Depois de alcançar a temperatura desejada, a medição foi realizada após um tempo de espera de 20 minutos, a fim garantir de que o sistema atingiu a configuração de equilíbrio. A potência de excitação utilizada variou entre $P_i = 0,8 - 1,7$ mW.

Na figura 5.9 são mostradas as curvas típicas de varredura Z para transmitância normalizada, $T_N(z)$, da amostra de 8CB puro nas fases nemática ($T = 307$ K) e esmética ($T = 305,6$ K). As linhas sólidas correspondem aos ajustes usando a equação 5.4. A potência de excitação foi de $P = 1$ mW. Em ambos os casos, podemos ver que a amostra se comporta como uma lente convergente, caracterizada pelo vale na região pré-focal

Figura 5.9: Curvas típicas de varredura Z para transmitância normalizada, $T_N(z)$, da amostra de 8CB puro em diferentes temperaturas: (a) $T = 307$ K, com a amostra fase nemática; e (b) $T = 305,6$ K, com a amostra na fase esmética. A linha sólida corresponde ao ajuste dos dados experimentais, usando a equação 5.4.

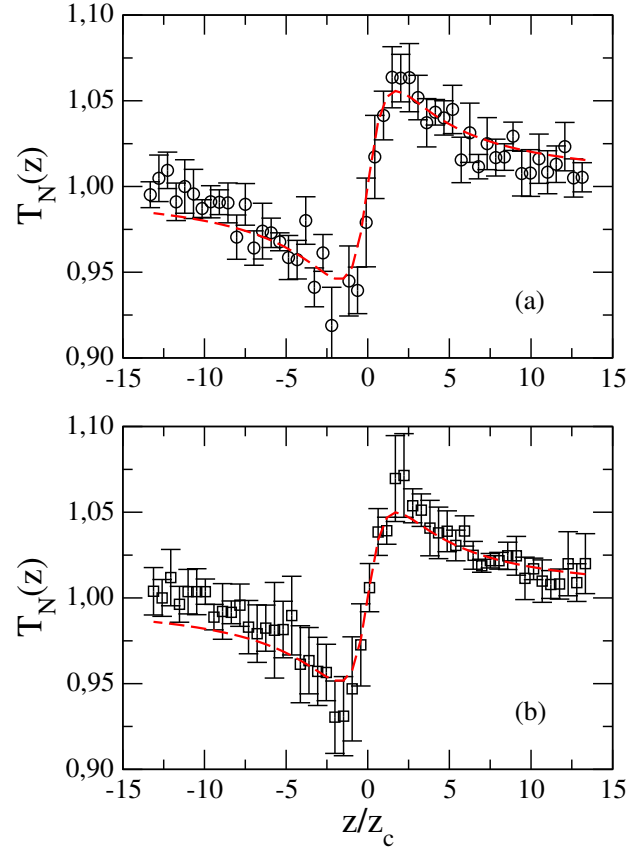


Fonte: Autora, 2014.

($z < 0$), seguido de um pico na região pós-focal ($z > 0$). Além disso, podemos observar que a variação na transmitância entre o pico e o vale ocorre no intervalo $\Delta Z_{pv} \approx 3,4z_c$, indicando que o fenômeno é de origem térmica, como previsto pelo modelo de lente aberrante [117]. A partir do ajuste teórico, os valores obtidos para o parâmetro de distorção de fase, θ , são: $\theta = -0,11$ para a amostra na fase nemática e $\theta = -0,05$ para a amostra na fase esmética. Neste caso, a distorção na frente de onda por conta da variação térmica do índice de refração é maior na fase nemática, indicando que a estrutura estratificada da fase esmética reduz a taxa de variação térmica do índice de refração da amostra durante a fotoexcitação.

A figura 5.10 apresenta as curvas típicas de varredura Z para transmitância normalizada, $T_N(z)$, da amostra de 8CB dopada com 0,1% em massa de fulereno, para $T = 307$ K (fase nemática) e $T = 305,6$ K (fase esmética). A potência de excitação foi de $P = 0,8$ mW. Mais uma vez podemos ver que a amostra se comporta como uma lente convergente, com a variação na transmitância entre o pico e o vale ocorrendo no intervalo $\Delta Z_{pv} \approx 3,4z_c$. A partir do ajuste teórico, os valores obtidos para o parâmetro de distorção de fase, θ , são: $\theta = -0,11$ para a amostra na fase nemática e $\theta = -0,09$ para a amostra na fase esmética.

Figura 5.10: Curvas típicas de varredura Z para transmitância normalizada, $T_N(z)$, da amostra de 8CB dopada com 0,1% em massa de fulereno, medidas em diferentes temperaturas: (a) $T = 307$ K, com a amostra fase nemática; e (b) $T = 305,6$ K, com a amostra na fase esmética. A linha sólida corresponde ao ajuste dos dados experimentais, usando a equação 5.4.



Fonte: Autora, 2014.

Neste caso, vemos que a adição de fulereno induz um aumento significativo no valor do parâmetro θ da fase esmética, quando comparado com o valor obtido para a amostra pura ($\theta = -0,05$). Desta forma, a adição de fulereno aumenta a taxa de variação térmica do índice de refração da amostra durante a fotoexcitação. Na geometria de incidência normal, o deslocamento de fase no feixe devido ao efeito de auto-focalização induzido pelo fenômeno de lente térmica pode ser expresso da seguinte forma:

$$\theta = -\frac{P_i A \ell_0}{\kappa \lambda} \frac{dn_o}{dT} \quad (5.12)$$

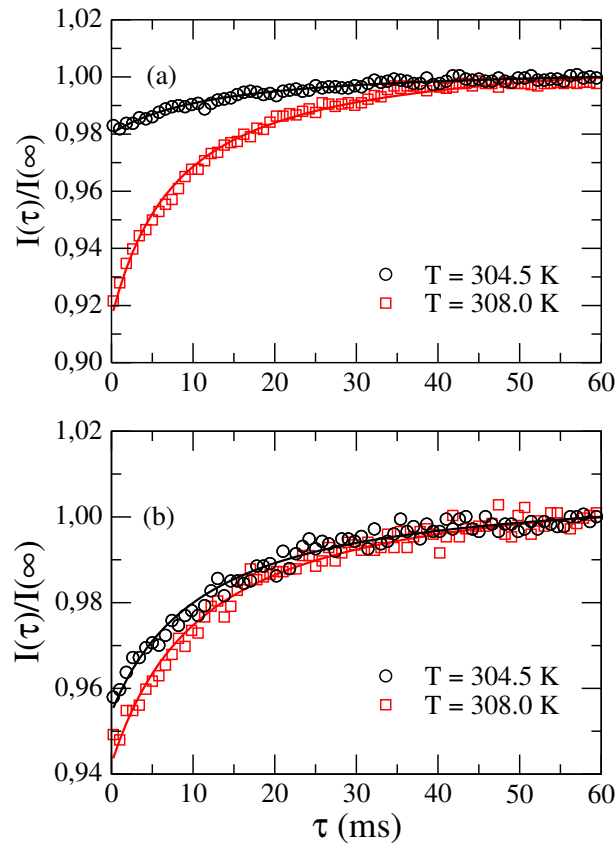
onde P_i é a potência do laser incidente, A é o coeficiente de absorção no comprimento de excitação, κ é a condutividade térmica, ℓ_0 é a espessura da amostra e n_o é o índice de refração ordinário da amostra líquido-cristalina que pode ser definida por [118]:

$$n_o = \bar{n} - \frac{1}{3} \Delta n(T) \quad (5.13)$$

onde $\bar{n}$ é o índice de refração médio e $\Delta n(T)$ é a birrefringência líquido-cristalina, que exibe uma forte dependência com a temperatura da amostra, devido a sua relação com

o parâmetro de ordem orientacional [118]. Trabalhos mostram que o índice de refração médio exibe um decréscimo linear como a temperatura é pronunciado, com $d\bar{n}/dT \approx -10^{-4}\text{K}^{-1}$ [118]. Uma vez que tal contribuição é em torno de duas ordens de magnitude menor que a taxa de variação da birrefringência líquido-cristalina com a temperatura $[d\Delta n(T)/dT]$, a variação térmica no caminho óptico estão principalmente associados com a variação da birrefringência das amostras líquido-cristalinas. Como consequência, os efeitos de temperatura no deslocamento de fases do feixe θ pode ser atribuído diretamente ao coeficiente termo-óptico birrefringente.

Figura 5.11: Transiente da intensidade das medidas de varredura Z resolvidas no tempo em amostras de 8CB (a) puro e (b) dopado com $c = 0,1\%$ em massa de fulereno, realizadas em diferentes temperaturas: $T = 308\text{ K}$ (quadrados vermelhos) e $T = 304,5\text{ K}$ (círculos pretos), correspondendo às fases nemática e esmética-A, respectivamente. As curvas sólidas representam o ajuste usando a equação 5.5. Em ambos os casos, é possível observar que o parâmetro θ , que representa a distorção na frente de onda do feixe propagado, é menor na fase esmética-A.

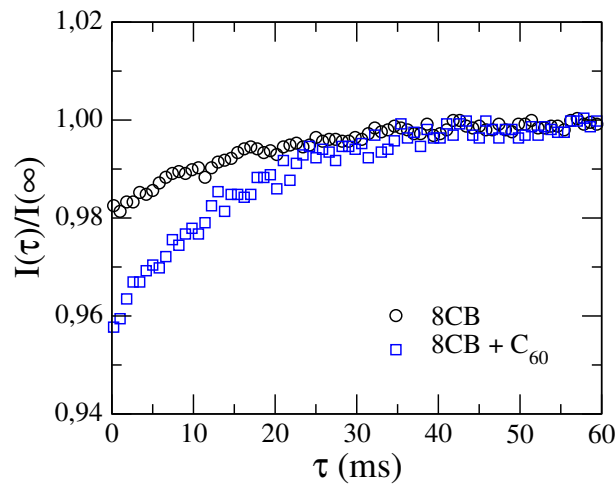


Fonte: Autora, 2013.

Vamos agora nos voltar para a caracterização da dinâmica de formação da lente térmica nas amostras, o que permite avaliar os mecanismos associados à difusão térmica nas amostras pura e dopada. Os transientes na intensidade para medidas de varredura Z resolvida no tempo são mostrados na figura 5.11(a) para amostra de 8CB puro e 5.11(b) para amostra de 8CB dopada com 0,1% em massa de fulereno C_{60} , para as temperaturas $T = 308\text{ K}$ (fase nemática) e $T = 304,5\text{ K}$ (fase esmética). Em ambos os casos, a amostra

foi posicionada em $z = \sqrt{3}z_c$. A partir do transiente na intensidade do feixe detectado durante o processo de formação de lente térmica, é possível determinar o parâmetro θ e o tempo de formação da lente τ_c , a partir da equação 5.5. Na figura 5.11a, para a amostra de 8CB pura, podemos observar que há um comportamento de auto-focalização ocorrendo nas fases nemática e esmética-A, que é caracterizado pelo aumento da transmitância no campo distante com o tempo de exposição. Podemos verificar ainda que a variação na intensidade é menor na fase esmética-A, mas com um relaxamento lento para o regime estacionário de difusão de calor em ambas as fases. De fato, as alterações induzidas pela temperatura na birrefringência dos cristais líquidos são mais pronunciadas na fase nemática. Esta característica se deve ao fato da fase esmética exibir uma ordem translacional de alcance quase-longo, o que restringe as eventuais variações no eixo óptico. Embora as camadas esméticas imponha restrições ao movimento através delas, tem sido observado que a condutividade térmica é afetada apenas levemente pelo surgimento da estrutura em camadas [110, 119, 120], com a observação de uma pequena discontinuidade devido ao acoplamento entre os parâmetros de ordem nemático e esmético [119, 120]. Um comportamento semelhante é observado na amostra de 8CB dopada com 0,1% em massa de fulereno C_{60} . Vemos mais uma vez a assinatura de auto-focalização do feixe laser, com uma menor variação da intensidade do feixe transmitido para a amostra na fase esmética-A, quando comparada com a observada na fase nemática. No entanto, a evolução para o regime estacionário na fase esmética parece ser afetada pela adição de fulereno, com uma redução do tempo característico da lente térmica, de modo que a difusão de calor tende a ocorrer de forma mais eficiente.

Figura 5.12: Transiente da intensidade das medidas de varredura Z resolvidas no tempo nas amostras de 8CB puro (círculos) e dopado com 0,1% em massa de fulereno (quadrados), na temperatura de $T = 304,5$ K, que corresponde a fase esmética-A. Embora o parâmetro de distorção de fase seja maior na amostra dopada, é possível notar que o estado estacionário é atingido mais rapidamente do na amostra pura, indicando que a adição de fulereno reduz o tempo característico para a formação da lente térmica.

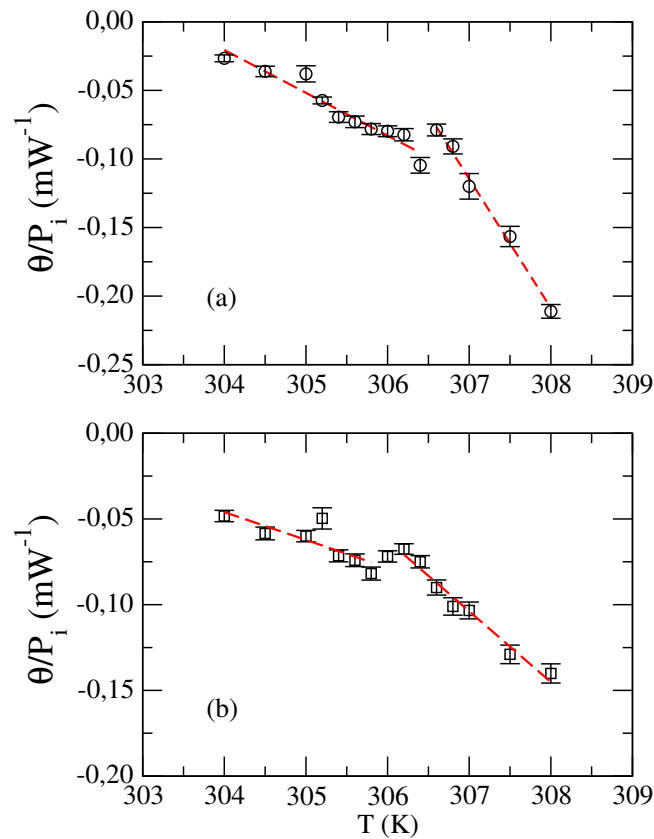


Fonte: Autora, 2013.

Para melhor caracterizar o efeito da adição de fulereno nas propriedades térmicas

da fase esmética-A, na figura 5.12, são apresentados os transientes nas intensidades das medidas de varredura Z resolvida no tempo das amostras de 8CB puro e 8CB + 0,1% de fulereno na temperatura de $T = 304,5\text{K}$, bem abaixo da temperatura de transição esmético-A - nemático. Mais uma vez, as amostras foram colocadas na região pós-focal, com $z = \sqrt{3}z_c$. Comparando os transientes, vemos claramente que o regime estacionário é atingido mais rapidamente na amostra dopada com fulereno, indicando que a adição de fulereno aumenta a difusão de calor na fase esmética-A. De fato, a adição de fulereno aumenta o livre caminho médio dos modos hidrodinâmicos responsáveis pela condução de calor nas amostras líquido-cristalinas, uma vez que o diâmetro das nanopartículas ($d_F \approx 7 \text{ \AA}$) é aproximadamente cinco vezes menor que a espessura de uma camada esmética ($d_S \approx 32 \text{ \AA}$). É importante ressaltar que o transiente na transmitância de campo distante com incidência normal está associada a difusão térmica, porque o torque óptico responsável pela reorientação do vetor diretor é nulo nesta geometria de excitação, como visto no capítulo 3.

Figura 5.13: Parâmetro de distorção de fase, θ , em unidades da potência incidente, como função da temperatura, para as amostras de 8CB (a) puro e (b) dopado com 0,1% em massa de fulereno. A linha tracejada é apenas para guiar os olhos. Note que a inserção de fulereno reduz a discontinuidade em θ na transição.

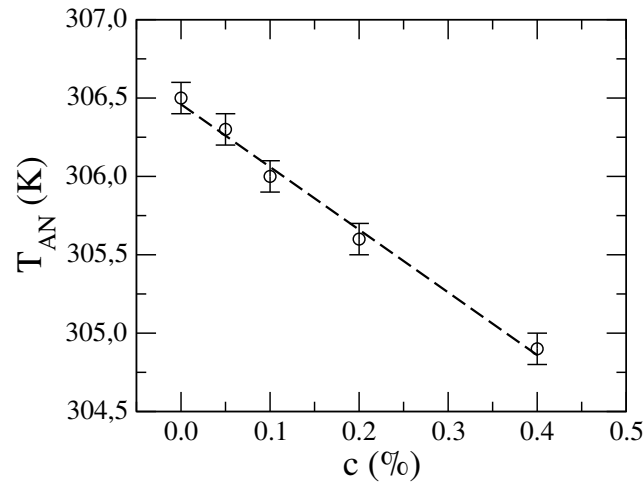


Fonte: Autora, 2013.

Usando a equação 5.5, é possível determinar o parâmetro de distorção de fase, θ , e a difusividade térmica, D , das amostras de 8CB pura e dopada fazendo o ajuste da

evolução temporal da transmitância de campo distante. A figura 5.13 exibe a dependência com a temperatura do parâmetro de distorção de fase na vizinhança da transição de fase esmética-A - nemática. Novamente, consideramos a amostra de 8CB pura e dopada (0,1% de fulereno). O parâmetro de distorção de fase foi reescalado pela potência de excitação laser, com o intuito de obter uma melhor análise dos processos foto-térmicos. Na amostra pura, figura 5.13(a), podemos verificar que o valor absoluto do parâmetro de distorção de fase diminui quando a temperatura é reduzida, porém uma pequena descontinuidade é observada na temperatura de transição nemática - esmética-A. Tal comportamento está associado com o forte acoplamento entre as flutuações térmicas do eixo óptico e o parâmetro de ordem esmético, uma vez que, a mudança de fase reflete a variação da birrefringência da amostra com a temperatura, como definido na equação 5.6. Na verdade, a transição nemática-esmética-A apresenta um comportamento intermediário entre o contínuo e o tricrítico em compostos que apresentam um pequeno intervalo de temperaturas para a fase nemática, caracterizado por uma razão de McMillan entre $0.93 < T_{AN}/T_{NI} < 1$ [62, 105, 119]. De fato, a razão de McMillan para o 8CB é $T_{AN}/T_{NI} = 0.977$, de forma que uma pequena descontinuidade no parâmetro de ordem nemático pode ocorrer na transição devido ao acoplamento entre o parâmetro de ordem esmético e as flutuações na ordem nemática [121]. Em todo caso, uma mudança abrupta em $d\Delta n/dT$ é observada na transição nemática-esmética-A, resultando em uma variação descontínua no parâmetro θ . Para a amostra de 8CB dopada com fulereno, podemos observar que a descontinuidade na transição de fase é reduzida, que por sua vez ocorre em uma temperatura ligeiramente mais baixa do que a temperatura de transição T_{AN} da amostra de 8CB pura, como mostra a figura 5.13(b). Além disso, podemos observar que a adição de fulereno nesta concentração induz um pequeno aumento no valor absoluto do parâmetro de distorção de fase, θ , na fase esmética-A.

Figura 5.14: Temperatura de transição nemática-esmética-A como função da concentração em massa de fulereno. A linha tracejada é a regressão linear usando a expressão $T_{AN}(c) = T_{AN}(0) - \Gamma c$.

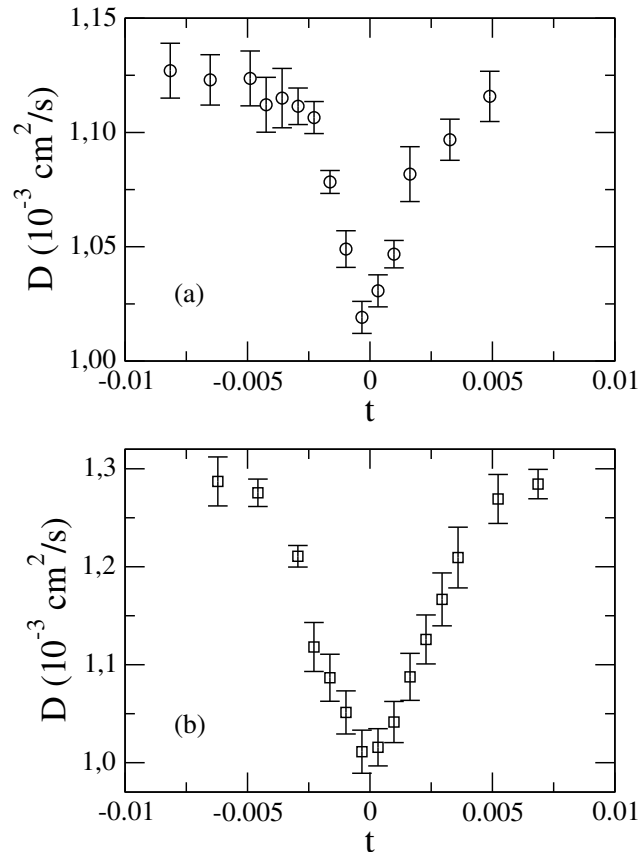


Fonte: Autora, 2013.

Para determinar o efeito da adição de fulereno na temperatura de transição da fase

nemática - esmética-A (T_{AN}), apresentamos na figura 5.14 T_{AN} como função da concentração de fulereno. As temperaturas de transição T_{AN} foram obtidas a partir da microscopia de luz polarizada das amostras de 8CB dopadas com as diferentes concentrações de fulereno. Notamos que a temperatura de transição T_{AN} apresenta uma redução linear com o aumento da concentração de fulereno, o que indica que a introdução de tal composto modifica a interação efetiva que dá origem a fase esmética. De fato, há na literatura trabalhos que relatam que a adição de materiais não-mesogênicos em amostras de cristais líquidos tende a reduzir a temperatura de transição nemática - esmética-A [122], devido ao surgimento de um termo adicional na energia livre, associado com o acoplamento entre o parâmetro de ordem esmético e a concentração do soluto. Mais especificamente, foi mostrado que $T_{AN}(c) = T_{AN}(0) - \Gamma(c)$, onde $T_{AN}(0)$ é a temperatura de transição da amostra pura e $\Gamma(c)$ é o coeficiente que representa o acoplamento entre o parâmetro de ordem esmético e a concentração do dopante não-mesogênico [122].

Figura 5.15: Difusividade térmica efetiva das amostras de 8CB (a) puro e (b) dopado em função da temperatura reduzida. A concentração de fulereno na amostra dopada foi $c = 0,1\%$ em massa. Note que o comportamento crítico da difusividade térmica não é modificado pela adição de fulereno.



Fonte: Autora, 2013.

O comportamento da difusividade térmica efetiva como função da temperatura reduzida, $t = [T - T_{AN}(c)]/T_{AN}(c)$, para as amostras de 8CB pura e dopada com 0,1% em massa de fulereno está apresentada na figura 5.15. A difusividade térmica foi obtida

utilizando a equação 5.2, a partir da estimativa do tempo característico de formação da lente térmica na amostra. Para a amostra de 8CB pura, observamos que a difusividade térmica exibe um comportamento crítico na transição de fase nemática - esmética-A, diminuindo significativamente na transição, como mostra a figura 5.15(a). Tal comportamento é semelhante ao descrito na literatura para o 8CB, onde foram usadas as técnicas de foto-piroeletricidade e de ondas térmicas [105, 123]. Em particular, a redução crítica da difusividade térmica é usualmente associada com a divergência do calor específico na transição, enquanto que a condutividade térmica permanece finita [105]. De fato, a divergência do comprimento de correlação e o surgimento de correlações de longo alcance não afetam a condutividade térmica, que é governada por processos de curto alcance [124]. Um comportamento similar é observado para amostra de $8CB + 0,1\%$ fulereno, figura 5.15(b), com a difusividade térmica apresentando uma redução crítica na temperatura de transição da amostra com fulereno. Embora a inclusão de fulereno tenda a suprimir a divergência crítica do calor específico, semelhante ao relatado para a amostra de 8CB contendo pequenas esferas de quartzo em baixas concentrações [125], a redução crítica da difusividade térmica ainda se mantém. Neste caso, a adição de fulereno não favorece um acoplamento não-dissipativo entre os modos de Goldstone, cujas taxas de relaxamento vai a zero quando o comprimento de correlação diverge, o que daria origem a um comportamento crítico divergente da condutividade térmica na transição de fase nemática - esmética-A [126].

Os presentes resultados mostram que a inserção de fulereno promove importante modificações nas propriedades termo-ópticas de cristais líquidos, um aspecto que pode ser explorado em aplicações futuras destes sistemas em dispositivos eletro-ópticos. No próximo capítulo, vamos apresentar os resultados obtidos para a transição de Freedericksz, avaliando o papel da inserção de fulereno.

Efeitos da adição do fulereno na transição de Freedericksz

Um das características mais interessantes em sistemas líquido-cristalinos é o fato de apresentarem uma grande variação em sua birrefringência quando excitados com um feixe laser, mesmo de baixa intensidade. Isto faz com que as propriedades ópticas não-lineares destes sistemas sejam extensivamente estudadas, especialmente por conta do seu enorme potencial em diversas aplicações tecnológicas. Em particular, uma grande variedade de fenômenos pode ser associada à gigantesca resposta não linear destes sistemas, tais como os fenômenos de fotorefratividade [88], mistura de ondas [127] e propagação de ondas solitárias [128]. De fato, amostras líquido-cristalinas apresentam um índice de refração não-linear muito grande, resultante de diferentes mecanismos físicos, tais como flutuações na densidade local [88], reorientação do vetor diretor [39, 84], efeitos de origem térmica [129] e excitações eletrônicas [45].

Nas últimas décadas, vários trabalhos têm sido dedicados ao estudo de como as propriedades ópticas não lineares de cristais líquidos são modificadas pela adição de fulereno (C_{60}) [44, 130, 131]. Em particular, foi demonstrado que a adição de fulereno amplifica a eficiência de difração de amostras nemáticas em medidas de holografia em tempo real [130]. De fato, foi observado que a adição de C_{60} favorece a modulação do índice de refração das amostras por conta da injeção de portadores de cargas (elétrons e buracos), favorecendo assim o acoplamento entre os feixes incidentes usados nas medidas de fotorefratividade [130]. Muito embora a adição de C_{60} em matrizes nemáticas tenha produzido resultados interessantes, ainda há muitos pontos que não foram devidamente explorados. Um bom exemplo disso é que não há um estudo sistemático de como adição de nanopartículas de carbono modifica algumas propriedades ópticas e termodinâmicas de cristais líquidos, tais como a amplificação do torque óptico e do índice de refração não-linear das amostras dopadas. Além disso, não há trabalhos na literatura especializada que reportem os efeitos da adição de C_{60} nas propriedades de fases líquido-cristalinas mais organizadas, tais como a fases esméctica-A.

Neste capítulo, faremos o estudo das propriedades ópticas não-lineares de cristais líquidos dopados com fulereno C_{60} , com ênfase nos efeitos associados à reorientação do vetor diretor. Para isso, faremos uma breve discussão sobre torque óptico, efeito Helfrich-Hurault

e a transi o de Fredericksz. Devido as características de supressão da reorienta o do diretor na fase esmética, como veremos a seguir, voltaremos nossa aten o para o estudo da não-linearidade devido a processos de reorienta o para fase nemática.

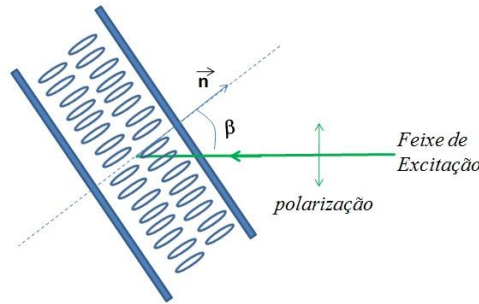
6.1 Torque  ptico

A intera o entre um feixe de luz polarizada e um cristal líquidos uniformemente alinhado conduz ao surgimento de efeitos de reorienta o. Quando o campo óptico ultrapassa um valor limite, dependente dos parâmetros do material, tais como espessura e constantes elásticas, a orienta o inicial torna-se instável e um torque óptico atua no vetor diretor levando a uma nova orienta o, como mostra a figura 6.1. O mecanismo básico para processos de reorienta o induzida por luz ocorre a partir da intera o entre o campo elétrico e a polariza o elétrica induzida nas moléculas de cristais líquidos, que   descrito em termos do torque experimentado pelas moléculas de cristais líquidos, dado por [84]:

$$\vec{\Gamma}_{opt} = \left(\frac{\Delta\epsilon}{4\pi} \right) \langle (\hat{n} \cdot \vec{E}) (\hat{n} \times \vec{E}) \rangle, \quad (6.1)$$

onde $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$   anisotropia dielétrica, com $\epsilon_{\parallel}$ e $\epsilon_{\perp}$ sendo as constante dielétricas medidas nas dire o es paralela e perpendicular ao vetor diretor $\hat{n}$, respectivamente. $\vec{E}$   o campo elétrico aplicado, que por sua vez faz um ângulo β com o vetor diretor. O símbolo $\langle \dots \rangle$ representa a média temporal, uma vez que o campo óptico   oscilante. Aqui podemos observar que o torque óptico   nulo para os ângulos $\beta = \pi/2$ e $\beta = 0$.

Figura 6.1: Feixe polarizado linearmente incidindo obliquamente em uma amostra com alinhamento homeotrópico.



Fonte: Autora, 2014.

Devido ao caráter anisotrópico dos cristais líquidos, a onda eletromagnética ao se propagar neste meio divide-se em duas componentes, uma onda ordinária e uma extraordinária. A onda ordinária sempre cumpre a condi o $\hat{n} \cdot \vec{E} = 0$, desta forma, nenhum torque pode ser originado a partir dela. Consequentemente, apenas a onda extraordinária pode induzir reorienta o óptica e ser afetada por ela durante sua propaga o, dando origem a efeitos ópticos não-lineares. Quando um feixe linearmente polarizado incide sobre uma amostra nemática com alinhamento homeotrópico com incidência normal, ou

seja, o vetor de onda sendo paralelo ao vetor $\hat{n}$, então o torque óptico é nulo e não ocorre reorientação. No entanto, as flutuações térmicas na ordem orientacional podem se acoplar ao campo óptico, de forma que o torque seja não nulo. Se o campo é intenso o suficiente, a orientação inicial torna-se instável e uma reorientação pode ocorrer. Assim que uma pequena reorientação é estabelecida, pode continuamente aumentar devido ao surgimento de uma onda extraordinária no meio. Está é a configuração típica que conduz ao fenômeno limite no qual uma amostra alinhada homeotropicamente reorienta sob incidência normal, em um fenômeno conhecido como *transição óptica de Fredericksz*. Este é caracterizado por um limiar de intensidade óptico bem definido e pode ocorrer sempre que a geometria inicial permita a propagação apenas da onda ordinária. O efeito de transição óptica de Fredericksz e outros fenômenos limites podem ser considerados como *efeitos de transição de ordem*.

A transição óptica de Fredericksz é a contrapartida óptica do conhecido efeito de transição de Fredericksz induzido pelo campo elétrico ou magnético em cristais líquidos. Em cristais líquidos esméticos, no entanto, segundo o efeito Helfrich-Hurault, é previsto uma supressão da reorientação do diretor induzida por campos externos. Esta supressão está relacionada ao alto custo energético associado a compressão das camadas esméticas. Na próxima seção discutiremos brevemente sobre este efeito.

6.2 Efeito Helfrich-Hurault

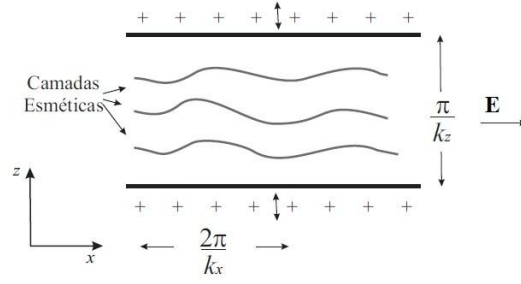
Considere uma amostra esmética em uma célula com condições de contorno homeotrópicas, de forma que as camadas esméticas tendem a se alinhar paralelas às superfícies do porta amostra, que estão no plano xy . Dessa forma, as moléculas estarão alinhadas ao longo da direção z . Em uma amostra com anisotropia dielétrica positiva, se um campo elétrico $\vec{E}$ for aplicado na direção x , o sistema deve rotacionar o eixo óptico de modo a minimizar a energia livre associada ao campo, como visto no capítulo 2. Como consequência, as camadas esméticas seriam comprimidas pela ação do campo. No caso em que o campo elétrico for muito alto, uma reorientação do diretor ao longo do eixo x corresponderia ao caso limite:

$$\frac{\partial u}{\partial z} \rightarrow \infty \quad . \quad (6.2)$$

Desta forma, a reorientação do diretor corresponderia a uma energia de compressão infinita das camadas esméticas, como previsto na pela teoria hidrodinâmica da fase esmética-A [132]. Neste caso, uma configuração de equilíbrio distinta deve ocorrer no sistema, de maneira a evitar o colapso das camadas esméticas. A solução deste problema é conhecido como efeito Helfrich-Hurault e considera que a configuração de equilíbrio corresponde a distorções periódicas das camadas esméticas ao longo do eixo x , como ilustrado na figura 6.2.

Considerando que as deformações na ordem esmética podem ser descritas por uma função deslocamento u , as distorções periódicas das camadas esméticas ao longo do eixo x podem ser escritas por:

$$u(x, z) = u_0(z) \cos kx \quad , \quad (6.3)$$

Figura 6.2: Distor es periódicas na presença de uma campo $\vec{E} > \vec{E}_c$.

Fonte: Autora, 2014 (Adapta o da referência: De Gennes [23]).

onde k   o vetor de onda da distor o periódica. A dependência em z nesta equa o indica que o deslocamento deve desaparecer em ambas as superfícies em contato devido ao ancoramento homeotrópico, com $u_0(z = 0, d) = 0$. De fato, para pequenas amplitudes de distor o, podemos tomar $u_0(z)$ como uma onda senoidal que desaparece tanto para $z = 0$ quanto para $z = d$, de modo que

$$u_0(z) = u_0 \sin(k_z z) \quad , \quad (6.4)$$

com $k_z = \pi/d$. Esta distor o das camadas corresponde a um eixo óptico localmente definido por:

$$n_x = -\frac{\partial u}{\partial x} = \epsilon \sin(k_z z) \sin kx, \quad (6.5)$$

$$n_y = 0, \quad (6.6)$$

$$n_z \simeq 1 \quad (6.7)$$

Substituindo $u_0(z)$ em $u(x, z)$,   possível escrever que o valor médio da densidade de energia livre na fase esmética, $\langle F_T \rangle$, como [23]:

$$\langle F_T \rangle = \frac{\epsilon^2}{8} B \left[\left(\frac{k_z}{k} \right)^2 + k^2 \lambda_c^2 \right] - \frac{\epsilon^2}{32\pi} \epsilon E^2. \quad (6.8)$$

Nesta equa o, quando o coeficiente ϵ^2   maior que zero para todos os valores de k , o arranjo com as camadas esméticas não-perturbadas corresponde   conforma o mais estável. Por outro lado, haverá instabilidade para qualquer valor de campo quando o termo elástico for mínimo:

$$\frac{d}{dk} \left[\left(\frac{k_z}{k} \right)^2 + k^2 \lambda_c^2 \right] = 0 \implies k^2 = \frac{\pi}{\lambda_c d} \quad (6.9)$$

Além disso, a configura o de equilíbrio se torna instável se as contribui es elásticas de compressão e elétrica se cancelarem, permitindo assim determinar o valor do campo

Tabela 6.1: Valores das constantes do 8CB: anisotropia dielétrica $\Delta\epsilon$ [133], índices de refração $n_{\parallel}$ e $n_{\perp}$ [133], constante elástica de compressão B [134], constante elástica de ondulação K [134], densidade ρ e temperatura de transição nemática-esméctica A T_{SN} . $t = |(T - T_{SN})/T_{SN}|$ é a temperatura reduzida.

ϵ	$n_{\parallel}$	$n_{\perp}$	B (dyn/cm ²)	K (dyn)	ρ (g/cm ³)	T_{SN} (K)
6,65	1,665	1,523	$7,5t^{0,4} \times 10^8$	$5,2 \times 10^{-7}$	0.98	306,5

crítico, $\vec{E}_c$:

$$\frac{1}{8\pi}\epsilon E_c^2 = 2B \left(\frac{k_z}{k} \right)^2 = 2Bk_2\lambda_c = 2\pi \frac{B\lambda_c}{d}. \quad (6.10)$$

Observe que E_c é proporcional à $1/\sqrt{d}$. Em particular, para uma amostra típica de cristal líquido esméctico podemos estimar o valor de E_c , como:

$$\epsilon E_c^2 = 8\pi \frac{K}{\lambda_c d}. \quad (6.11)$$

No caso de um campo elétrico óptico, podemos estimar qual a potência do laser de incidência seria necessária para observar o efeito. Neste caso, devemos calcular o limiar de intensidade I_{th} para observar o fenômeno:

$$I_{th} = \frac{c_0 n_e(\beta) E_c^2 \cos^2(\beta)}{8\pi}, \quad (6.12)$$

onde c_0 é a velocidade da luz no vácuo e $n_e(\beta)$ é o índice de refração extraordinário para um ângulo de incidência β :

$$n_e(\beta) = \frac{n_{\parallel} n_{\perp}}{\left[n_{\parallel}^2 \cos^2(\beta) + n_{\perp}^2 \sin^2(\beta) \right]^{1/2}}. \quad (6.13)$$

Desta forma, considerando que a área do feixe nas proximidades do foco de uma lente é $A = \pi w_e^2$, temos que o limiar de potência do feixe incidente para observação do efeito Helfrich-Hurault é

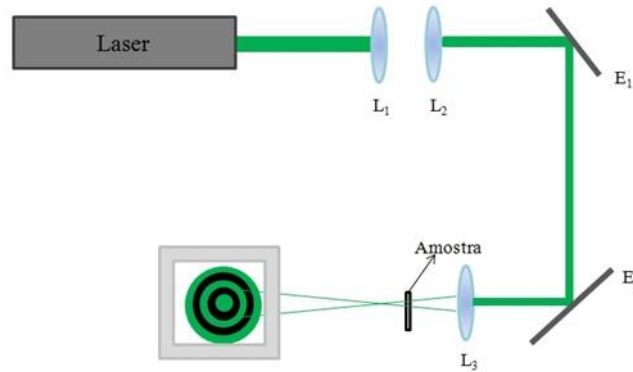
$$P_{th} = \frac{2w_e^2 c_0 n_e(\beta) \lambda_c B \cos^2(\beta)}{d \Delta\epsilon}, \quad (6.14)$$

Usando os valores informados na Tabela 6.1, com $w_e \approx 4.0 \times 10^{-3}$ cm, $T = 300$ K, $c_0 = 3 \times 10^{10}$ cm/s e $\beta = 0^\circ$, o valor do limiar de potência óptica é da ordem de $P_{th} \approx 3$ W. Este é um valor muito alto, de forma que, embora prevista teoricamente, é um fenômeno difícil de ser observado experimentalmente. Nas próximas seções, serão apresentados o aparato e os resultados associados ao estudo dos efeitos da adição de fulereno nas propriedades ópticas não-lineares do 8CB na fase nemática. Neste caso, serão utilizados os conceitos associados à transição de Fredericksz nestas amostras.

6.3 Aparato experimental

Neste capítulo, temos como objetivo estudar a transição de Fredericksz foto-induzidas nas amostras de 8CB puro e dopado, avaliando se a adição de fulereno afeta a reorientação do vetor diretor. O aparato experimental utilizado para caracterizar o fenômeno de reorientação é apresentado na figura 6.3. A amostra foi excitada por um laser Nd:YVO4 Verdi-V6, da empresa Coherent, com o comprimento de onda 532nm e linearmente polarizado na vertical. As amostras foram colocadas no forno HS400 da Instec Inc, com a temperatura da amostra sendo ajustada pelo controlador ST2000 da Instec, Inc. Por conta da pequena janela do forno, foi montado um telescópio com intuito de reduzir o diâmetro do feixe, formado por duas lente de focos $f_1 = 10$ cm e $f_2 = 5$ cm, permitindo uma ampla variação no ângulo de incidência. Além disso, foi utilizado uma lente convergente L_3 de foco $f_3 = 15$ cm, de forma a obter altas intensidades do feixe incidente. O feixe transmitido foi projetado em um anteparo a cerca de 3 metros da amostra, de forma a permitir a contagem dos anéis gerados pela auto-modulação de fase do feixe. Foi utilizado o medidor de potência da Newport, modelo 1936-C, para o controle da potência incidente.

Figura 6.3: Aparato experimental utilizado para medidas de reorientação do diretor.



Fonte: Autora, 2014.

6.4 Resultados

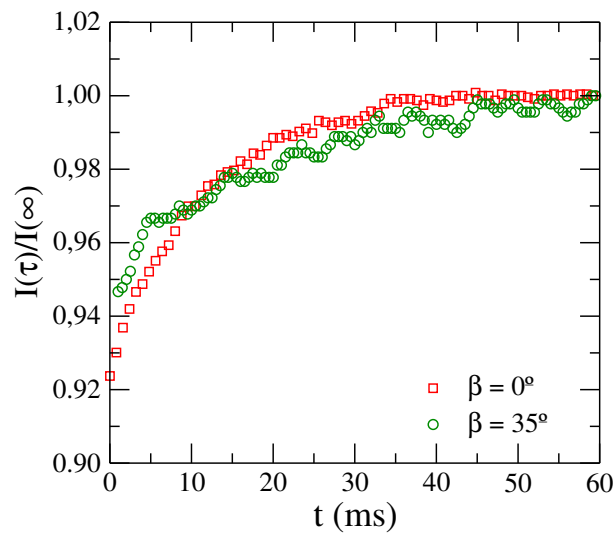
Com o objetivo de estudar a influência da adição de fulereno na reorientação fotoinduzida do vetor diretor nas amostras de 8CB, foi medido o número de anéis produzidos pela auto-modulação de fase no composto, originado pela interação entre a fonte de radiação laser e o material. Este efeito corresponde a uma forte distorção da frente de onda durante sua propagação por conta dos efeitos não-lineares, sendo observado quando um feixe laser focalizado incide em uma amostra de cristal líquido nemático.

Ao incidir um feixe laser perpendicularmente sobre a superfície de uma amostra com alinhamento homeotrópico, o vetor diretor será reorientado quando o campo óptico atingir

um certo valor limite, que depende das propriedades da amostras em estudo, tais como espessura d , anisotropia dielétrica $\Delta\epsilon$, e da constante elástica de curvatura (*bending*) K_{33} . Em particular, o campo de limiar como E_F é definido como:

$$\langle E_F^2 \rangle = \frac{4\pi^2}{d^2} \frac{K_{33}}{\Delta\epsilon} \quad . \quad (6.15)$$

Figura 6.4: Transiente da intensidade das medidas de varredura Z resolvida no tempo em um amostra de 8CB puro na fase nemática ($T = 308,5$ K), para incidência normal $\beta = 0^\circ$ (quadrados) e incidência oblíqua (círculos) $\beta = 35^\circ$. A potência de excitação foi $P_i = 1$ mW. É possível notar a diferença no tempo necessário para que o sistema atinja o estado estacionário nos dois casos.



Fonte: Autora, 2014.

Este é também conhecido como campo de transição de Freedericksz [85] e delimita o limite para qual não há reorientação molecular induzida pelo campo óptico. É importante salientar que a reorientação tende a ocorrer em um tempo característico, τ_r , que depende da intensidade do campo de transição de Freedericksz. Para campos intensos, o tempo característico de reorientação pode diminuir significativamente, ocorrendo em um intervalo de tempo da mesma ordem dos efeitos térmicos. Para ilustrar esse comportamento, na figura 6.4 são apresentados os transientes na intensidade das medidas de varredura Z para uma amostra de 8CB puro na fase nemática ($T = 308,5$ K), em diferentes ângulos de incidência. A potência de excitação foi $P_i = 1$ mW e a posição da amostra corresponde a $z = \sqrt{3}z_c$. Para incidência normal, vemos o típico comportamento associado à formação de uma lente térmica, como descrito no capítulo anterior, uma vez que a excitação é bem inferior ao limiar de intensidade para que a reorientação de Freedericksz ocorra $P_c \approx 50$ mW. Para um ângulo de incidência de $\beta = 35^\circ$, vemos que o estado estacionário é atingido em um tempo significativamente mais longo, indicando que a existência de uma contribuição associada à reorientação do vetor diretor.

O estudo do fenômeno de reorientação foi realizado a partir na contagem do número de anéis gerados no fenômeno de auto-modulação do feixe incidente, permitindo assim

estimar a a varia o do  ndice de refra o , através da seguinte expressão [80]:

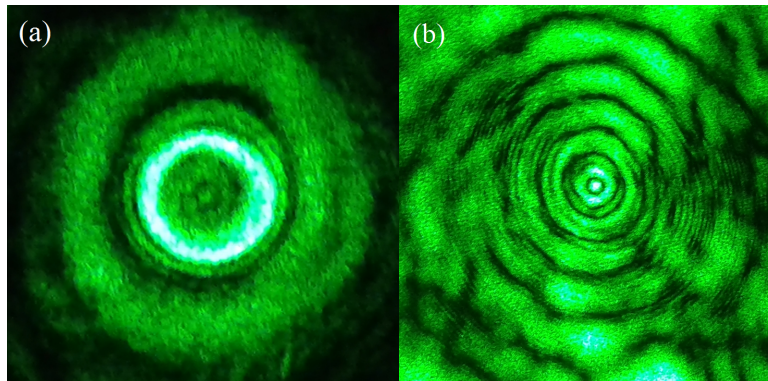
$$N = \frac{\Delta n d}{\lambda} \quad , \quad (6.16)$$

onde d   a espessura da amostra e λ   o comprimento de onda. Assim, o  ndice de refra o não-linear pode ser escrito como:

$$n_2 = \frac{N\lambda}{Id} \quad . \quad (6.17)$$

A contagem do número de anéis não permite obter o sinal da contribui o não-linear do  ndice de refra o n_2 , sendo necessário o uso de outras técnicas experimentais, como a varredura Z. Entretanto, o 8CB possui uma anisotropia dielétrica positiva, $\epsilon = 6,15$, de forma que as moléculas tendem a se alinhar paralelamente ao campo incidente. Assim, a reorienta o tende a ocorrer na dire o do campo óptico, resultando em um  ndice de refra o não-linear positivo $n_2 > 0$. Isto pôde ser comprovado em medidas de varredura Z com feixe contínuo (não mostrado), onde um padrão vale-pico foi observado.

Figura 6.5: Padrão de anéis originados pela auto-modula o de fase do feixe incidente em uma amostra de 8CB dopado com 0,1% em massa de fulereno, para diferentes potência de excita o: (a) $P_i = 23,0$ mW e (b) $P_i = 35,0$ mW. Em ambos os casos a temperatura da amostra foi $T = 311$ K, o que corresponde a uma fase nemática

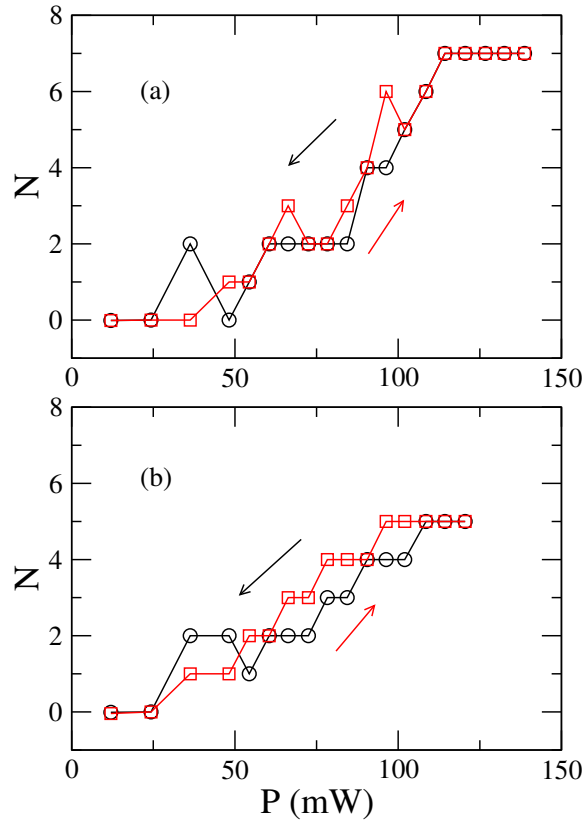


Fonte: Autora, 2014.

Como foi dito nas se o es anteriores, o processo de reorienta o do diretor, devido   intera o com o campo elétrico incidente, faz com que a onda eletromagnética extraordinária seja afetada por essa reorienta o, dando origem a efeitos ópticos não-lineares. Na figura 6.5,   apresentado o padrão de anéis associados   auto-modula o de fase do feixe incidente para a amostra de 8CB dopada com 0,1% em massa de fulereno, para um ângulo de incidência de $\beta = 30^\circ$. Na figura 6.5(a), podemos ver cerca de 3 anéis para uma potência do feixe incidente de cerca de $P_i = 23,0$ mW. Já na figura 6.5(b),   possível identificar cerca de 7 anéis para uma potência do feixe incidente de $P_i = 35,0$ mW. Observe que a quantidade de anéis varia a medida que variamos a potência incidente. Com o estudo desse comportamento podemos obter informa o es sobre a transi o óptica de Fredericksz, que pode ser de primeira ou segunda ordem, onde em processos de primeira ordem há uma descontinuidade no comportamento observado indicando uma biestabilidade associada a

esse tipo de transição. Na transição de segunda ordem observa-se uma mudança contínua na orientação a partir do estado inicial.

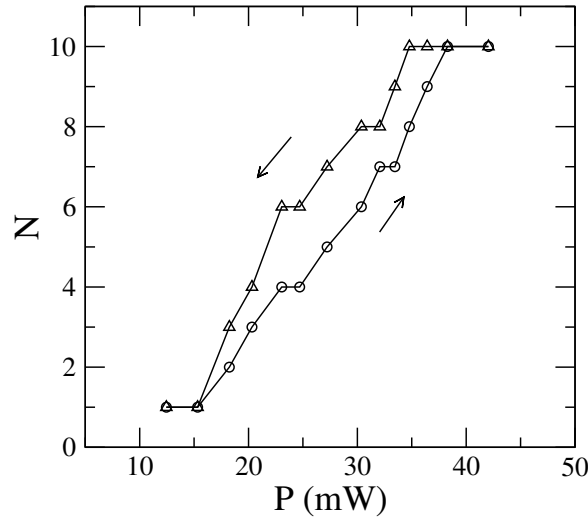
Figura 6.6: Número de anéis de auto-modulação de fase em função da variação da potência incidente para as amostras de (a) 8CB puro e (b) dopado com 0,1% de fulereno. Em ambos os casos, a temperatura foi $T = 311$ K e as amostras foram excitadas sob incidência normal. Note que a adição de fulereno reduz a potência de limiar necessária para que a transição de Freedericksz ocorra.



Fonte: Autora, 2014.

Visando caracterizar os efeitos associados à adição de fulereno sobre a reorientação do diretor, na figura 6.6 é exibido o número de anéis de auto-modulação de fase como função da potência incidente, para amostras de 8CB puro e dopado com 0,1% em massa de fulereno. Aqui as amostras apresentam alinhamento homeotrópico, com espessura $d = 100$ μm . Em ambos os casos, a temperatura foi mantida em $T = 311$ K. Em ambos os casos, podemos verificar que a transição óptica de Freedericksz é de segunda ordem, ou seja, a quantidade de anéis varia continuamente a partir do estado inicial, à medida que variamos a potência do feixe incidente. De fato, não há sinais de bi-estabilidade quando a potência é variada de forma crescente ou decrescente. Desta forma, podemos ver que a adição de fulereno não altera o sentido de reorientação do diretor, como ocorre em amostras dopadas com corantes dicróicos [135]. Por outro lado, é possível notar uma grande redução na potência de limiar para que a transição de Freedericksz ocorra. Desta forma, a adição de fulereno deve modificar os parâmetros hidrodinâmicos da fase nemática do 8CB, tais como a anisotropia dielétrica $\Delta\epsilon$ e constante elástica de curvatura K_{33} .

Figura 6.7: Número de anéis de auto-modulação de fase em função da potência incidente para a amostra de 8CB dopado com 0,1% de fulereno em massa, sob o ângulo de incidência de $\beta = 30^\circ$.



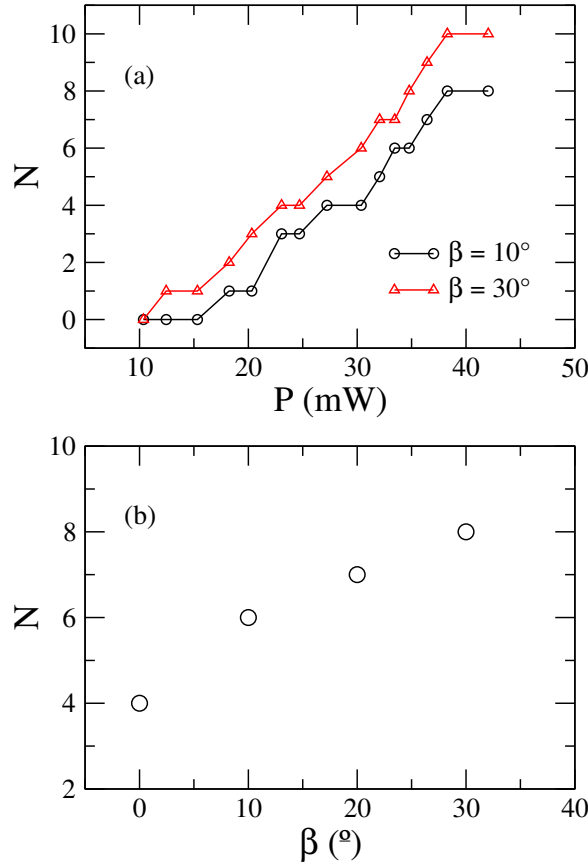
Fonte: Autora, 2014.

Na figura 6.7, é mostrada a dependência do número de anéis de auto-modulação de fase para a amostra de 8CB dopado com 0,1% em massa de fulereno, no regime de excitação oblíqua, com $\beta = 30^\circ$. Mais uma vez a temperatura da amostra foi mantida em $T = 311$ K. Aqui podemos notar o surgimento de uma pequena diferença no número de anéis de auto-modulação de fase, indicando a existência de uma histerese na reorientação do diretor sob excitação oblíqua. Contudo, esse tipo de comportamento só é observado para amostras líquido-cristalinas dopadas com corantes que apresentam um fator de amplificação do torque óptico negativo. Desta forma, a aparente biestabilidade no comportamento de anéis gerados pela auto-modulação de fase pode estar relacionada a limitação experimental ligada à contagem do número anéis, que pode ser atribuído a um erro de ± 1 anel por medida.

Variando o ângulo de incidência com uma potência de excitação fixa, é possível notar que o número de anéis de auto-modulação cresce à medida que o ângulo entre os vetores $\vec{E}$ e $\hat{n}$ aumenta, como mostra a figura 6.8(a). Novamente, a temperatura da amostra foi mantida em $T = 311$ K. De fato, o efeito de reorientação do diretor é favorecido à medida que o ângulo de incidência cresce, atingindo o valor máximo em $\beta = 45^\circ$, uma vez que o torque óptico depende do ângulo de incidência com $\Gamma_{opt} \propto \sin(2\beta)$. Além disso, podemos verificar que o limiar de potência para a transição de Freedericksz é reduzido significativamente à medida que o ângulo de incidência aumenta. Na figura 6.8(b), é mostrado o número de anéis de auto-modulação de fase, mantendo a potência de incidência fixa em $P_i = 34,8$ mW.

O índice de refração não-linear n_2 pode ser estimado a partir da relação entre variação dos anéis de difração e intensidade do feixe incidente, dado por:

Figura 6.8: (a) Número de anéis de auto-modulação de fase em função da variação da potência incidente para a amostra de 8CB dopado com 0,1% de fulereno em massa, para diferentes ângulos de incidência. (b) Número de anéis de automodulação de fase na amostra dopada como função do ângulo de incidência, com $P_i = 34,8$ mW.



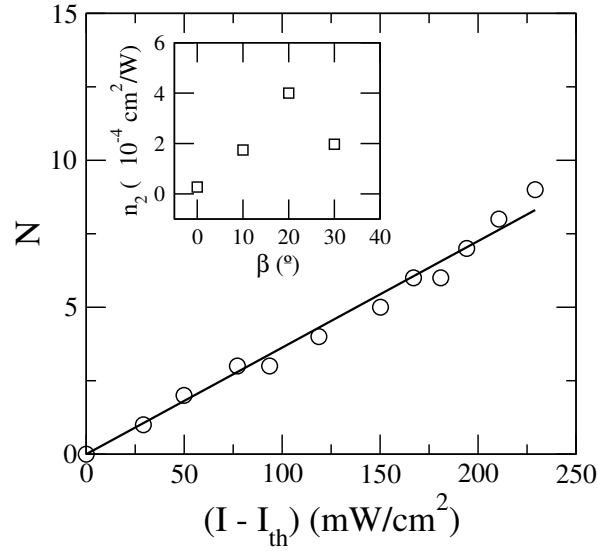
Fonte: Autora, 2014.

$$N = \frac{n_2 d}{\lambda} (I - I_{th}) \quad , \quad (6.18)$$

onde $\lambda = 532\text{nm}$ foi o comprimento de onda do feixe incidente, I é a intensidade do feixe incidente, I_{th} é o limiar de Freedericksz e $d = 100\mu\text{m}$ a espessura da amostra. Na figura 6.9, podemos verificar a estimativa de n_2 para a amostra de 8CB dopado com fulereno ($c = 0,1\%$), sob um ângulo de incidência de 30° . Mais uma vez, a medida foi realizada a uma temperatura de $T = 311$ K. Considerando que a cintura do feixe é $w = 190\mu\text{m}$ na posição em que a amostra foi excitada, foi estimado um valor de $n_2 = 4,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{W}$, valor compatível com o obtido na literatura [84]. O valor estimado para n_2 do 8CB puro é de $n_2 = 0,6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{W}$. Desta forma, vemos que a adição de fulereno aumentou cerca de três vezes o valor do índice de refração não linear do 8CB na fase nemática. O detalhe da figura 6.9 mostra a dependência de n_2 com o ângulo de incidência.

Neste capítulo foi possível investigar propriedades ópticas do cristal líquido 8CB, verificando como a adição de fulereno nas propriedades ópticas não-lineares deste composto, associadas ao fenômeno de reorientação do eixo óptico. Para estes sistemas, foi verifi-

Figura 6.9: Estimativa do índice de refração não-linear, n_2 , para amostra de 8CB dopada com fulereno ($c = 0,1\%$), a partir da dependência do número de anéis de auto-modulação com intensidade do feixe incidente, com $\beta = 30^\circ$. A linha sólida representa o ajuste usando a equação 6.18. Aqui o valor estimado foi $n_2 = 4,0 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{W}$. O detalhe mostra a dependência de n_2 com ângulo de incidência.



Fonte: Autora, 2014.

cado uma transição de Fredericksz é de segunda ordem, de modo que o número de anéis de auto-modulação de fase crescem continuamente com a potência do feixe incidente. No próximo capítulo, vamos investigar como a adição de fulereno afetam as propriedades eletrônicas das amostras de 8CB, com ênfase na análise da injeção de carga nestes sistemas.

Fotocorrente

Efeitos ópticos associados à reorientação molecular em cristais líquidos na presença de um campo elétrico são extensivamente estudados [88, 84, 127, 128]. Dentre estes, o efeito fotorefrativo destaca-se pelo alto potencial de aplicação tanto em gravação óptica, como em processamento de informações [84, 130, 131]. Embora existam vários materiais fotorefrativos, os compostos orgânicos destacam-se por suas características únicas, tal como flexibilidade e reciclabilidade. Em materiais orgânicos, especialmente cristais líquidos, a resposta fotorefrativa é dominada pelo efeito de reorientação molecular e pelo transporte de portadores de carga [136]. No entanto, o fenômeno de fotorefratividade envolve também o mecanismo de fotoexcitação e geração de cargas [84, 136], de modo que existe uma correlação direta entre fotocondutividade e fotorefratividade. Neste contexto, iremos realizar o estudo da fotocondutividade em cristais líquidos esméticos dopados com fulereno com intuito de compreender o efeito fotorefrativo, avaliando os processos de geração e transporte de cargas no regime estacionário.

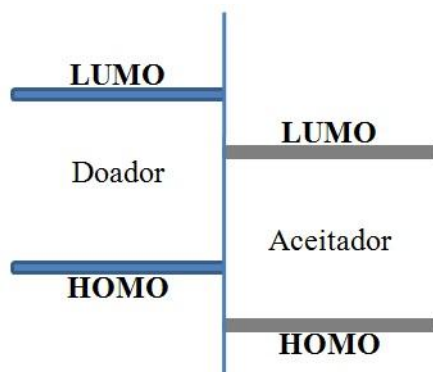
7.1 Fotocorrente em materiais orgânicos

Em materiais orgânicos, a produção de portadores de carga ocorre por meio da geração de um par elétron-buraco gerado após a absorção de um fóton. Neste tipo de material, encontramos os orbitais moleculares HOMO e LUMO, onde estes correspondem ao orbital de maior energia ocupado e o de menor energia desocupado do estado excitado, respectivamente. Na figura 7.1, temos uma representação esquemática destes orbitais para dois materiais, correspondendo ao doador e o aceitador, de modo que o primeiro apresenta níveis HOMO e LUMO mais energéticos que o segundo material [137].

Após a geração dos pares elétron-buraco devido à absorção de um fóton, ocorre então a difusão destes pares no material em direção à interface doador-aceitador, onde ocorre então a separação dos portadores de carga livres. Ao atingir a interface o elétron será transferido para o material de menor LUMO enquanto que o buraco será aceito pelo material de maior HOMO. Este processo de geração e transporte de portadores de carga em um material orgânico pode ser relatado em quatro etapas:

- Primeira etapa: absorção do fóton, resultando na geração de um par elétron-buraco.

Figura 7.1: Diagrama de energia de uma interface doador-aceitador. Cada material apresenta os orbitais HOMO e LUMO, onde a diferença de energia entre o LUMO e HOMO consiste no *gap* de energia.



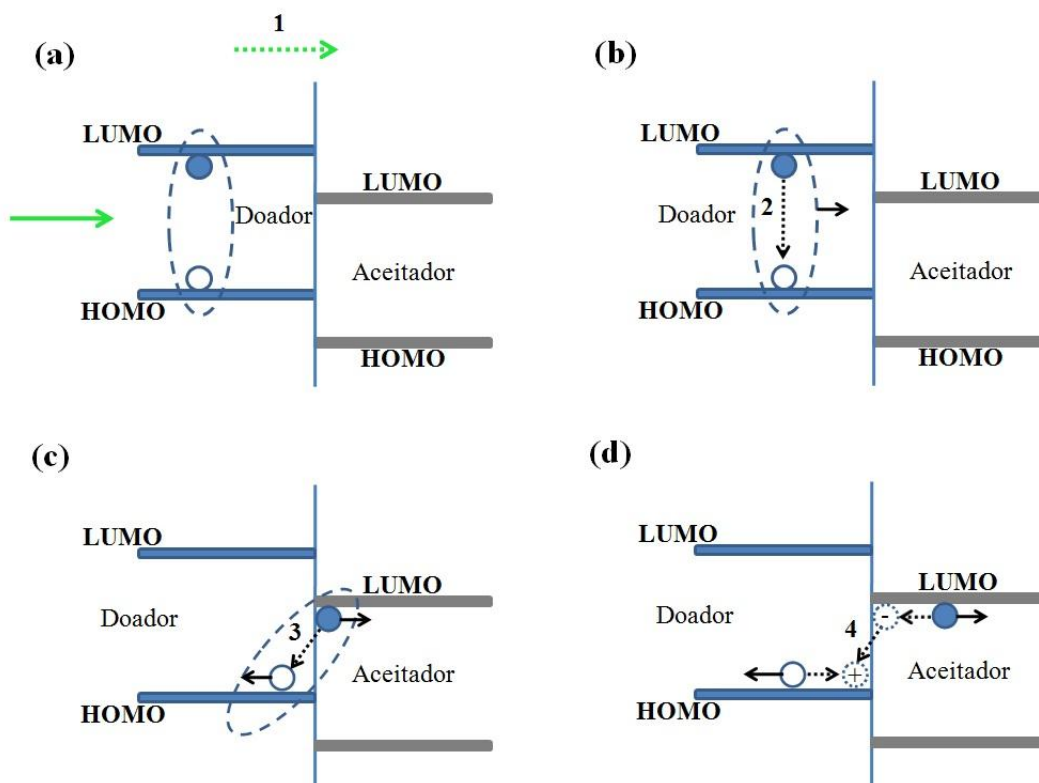
Fonte: Autora, 2014 (Adaptação da referência: Yeh, 2013 [137]).

- Segunda etapa: difusão dos pares elétron-buraco em direção a interface doador-aceitador.
- Terceira etapa: dissociação do par elétron-buraco em portadores de carga livres.
- Quarta etapa: transporte dos portadores de carga livres no material.

As etapas constituintes do processo de fotocorrente são ilustradas na figura 7.2. É importante mencionar que em tais etapas podem ser interrompidas, por conta de mecanismos de perdas, que podem ser identificados como: na primeira etapa (figura 7.2(a)) pode ocorrer a não absorção do fóton (1), na segunda etapa (figura 7.2(b)) pode haver o decaimento da excitação par elétron-buraco (2), na terceira etapa (figura 7.2(c)) originar uma recombinação de pares e na quarta etapa (figura 7.2(d)) recombinação bimolecular [136, 137].

Este transporte de portadores de carga livres gera no material uma modulação na densidade de moléculas no volume. Consequentemente, uma variação no índice de refração não-linear é verificada. No estudo do efeito fotorefrativo em materiais orgânicos, há a verificação deste processo de geração e transporte de portadores de carga livres, que dá origem a modulação na distribuição do vetor diretor. Isto resulta em uma variação espacial no índice de refração não-linear, que se deve a interação entre os dois feixes lasers incidentes. A interferência entre estes feixes induz os processos aqui descritos, gerando uma grade de fase (na verdade, modulação espacial do vetor diretor) no material, caracterizado por uma constante troca de energia entre os dois feixes. Tal efeito é amplamente estudado em cristais líquidos nemáticos, uma vez que tais materiais apresentam características atrativas como: larga birefringência (Δn 0,2 – 0,5), transparência de 400nm a 20 μ m, baixo consumo de potência, compatibilidade com materiais eletro-ópticos, entre outros [88, 138]. O interesse na investigação do efeito fotorefrativo em estruturas moleculares mais organizadas, tais com em cristais líquidos esméticos motivou a realização deste trabalho.

Figura 7.2: Etapas do processo de geração e transporte de portadores de carga livres em materiais orgânicos. (a) Absorção de fótons e geração de pares elétron-buraco, (b) difusão de pares elétron-buraco para interface doador-aceitador, (c) dissociação dos pares em portadores de cargas livres e (d) transporte dos portadores de carga.



Fonte: Autora, 2014 (Adaptação da referência: Yeh, 2013 [137]).

7.2 Efeito fotorefrativo

O efeito fotorefrativo consiste na mudança no índice de refração devido a uma nova distribuição opticamente induzida dos elétrons e buracos. Isto ocorre devido a característica do material de apresentar uma modulação em seu índice de refração ao serem iluminados por um padrão luminoso não uniforme, gerado pela interferência entre os dois feixes incidentes, comumente denominados de feixes de escrita e leitura. O efeito fotorefrativo consiste nos processos:

- Migração de portadores de cargas de regiões claras para regiões escuras no material. Este processo é chamado foto-indução e pode ser observado em qualquer material fotocondutor.
- Alteração do índice de refração causada pela redistribuição espacial das cargas. Este processo é chamado efeito eletro-óptico.

Quando dois feixes de luz coerentes incidem em um material fotorefrativo, interferem no interior do mesmo, ocorrendo uma variação periódica da intensidade devido a inter-

ferência entre estes feixes. Consequentemente, uma modulação no índice de refração é gerada. A técnica de mistura de duas ondas é muito apropriada ao estudo de efeitos fotorefrativos, pois permite obter interferogramas de boa visibilidade em tempo real.

7.2.1 Acoplamento de dois feixes

A teoria de ondas acopladas nos permite analisar o comportamento e a relação entre os feixes no interior do material fotorefrativo. Quando dois feixes laser, monocromáticos, coerentes e com mesma polarização, interferem em um meio fotorefrativo, um padrão de interferência é criado na amostra, na forma [139]:

$$I \propto |E_{01}|^2 + |E_{02}|^2 + E_{01}^* E_{02} e^{-i\vec{K}\cdot\vec{r}} + E_{01} E_{02}^* e^{+i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad , \quad (7.1)$$

onde

$$\vec{E}_{1,2} = \vec{E}_{01,02} e^{-i(\vec{k}_{1,2}\cdot\vec{r}-\omega t)} \quad , \quad (7.2)$$

são os campos ópticos incidentes, $\vec{k}_1$ e $\vec{k}_2$ são seus vetores de onda, com $|\vec{k}_1| = |\vec{k}_2|$ e $\vec{K} = \vec{k}_2 - \vec{k}_1$ é o vetor de onda da grade. O padrão de intensidade modulada espacialmente produzirá uma distribuição não uniforme de cargas, resultando em um campo elétrico devido a distribuição espacial de cargas. Isto criará uma grade de fase (reorientação do diretor), havendo assim, uma mudança no índice de refração definido pela orientação do diretor. Os feixes se propagam através do meio, a intensidade de um dos feixes aumentam enquanto que a do outro diminui [140, 141], devido a troca de energia entre eles.

As intensidades dos feixes como uma função entre as distâncias percorridas no material fotorefrativo são dadas por [141, 139]:

$$I_1(z) = I_1(0) \frac{1 + m^{-1}}{1 + m^{-1}e^{\gamma z}} e^{-\alpha z} \quad (7.3)$$

e

$$I_2(z) = I_2(0) \frac{1 + m}{1 + me^{-\gamma z}} e^{-\alpha z} \quad , \quad (7.4)$$

onde $m = I_1(0)/I_2(0)$ é a taxa da intensidade incidente. γ é o coeficiente de ganho, dado por:

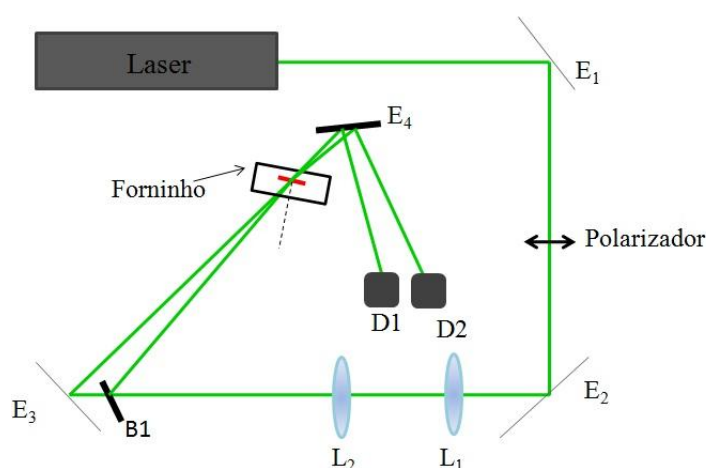
$$\gamma = \frac{2\pi\Delta n}{\lambda \cos \theta} \sin \phi \quad , \quad (7.5)$$

sendo λ o comprimento de onda do feixe, θ é a metade do ângulo entre os dois feixes incidindo do meio, ϕ é o deslocamento de fase fotorefrativo e Δn é a amplitude de modulação do índice de refração. Neste caso, é desprezada qualquer tipo de absorção da rede. Para o caso onde o registro em materiais fotorefrativo ocorre sob o regime de difusão, temos uma defasagem de $\phi = \pi/2$, no qual a transferência de energia é máxima. No entanto, quando o holograma é gravado sob o regime de arraste, ou seja, onde há aplicação de um campo elétrico externo, temos $\phi = 0$ ou $\phi = \pi$ e assim não haverá transferência de energia.

7.3 Aparato experimental

No estudo do efeito fotorefrativo foi utilizado um laser Nd:YVO4 Verdi-V6, da empresa Coherent, com o comprimento de onda 532 nm e linearmente polarizado na horizontal como fonte de excitação. Um laser de He-Ne com comprimento de onda de 632,8 nm e linearmente polarizado na vertical, da empresa Thorlabs Inc, foi utilizado como feixe de prova. Um filtro de intensidade contínua foi utilizado para dividir o feixe excitação em dois, com mesma intensidade. Espelhos foram utilizados para refletir os feixes em direção a amostra, de modo que o ângulo entre os dois feixes lasers era de aproximadamente 1° . O feixe de prova foi direcionado para incidir entre os dois feixes laser Nd:YVO4. Dois detectores do modelo PDA36A, da empresa ThorLabs, foram posicionados após a amostra para detectar os dois feixes transmitidos. Para a aquisição dos dados, foi utilizado um oscilador Tektronix, modelo TDS2022B. O aparato encontra-se ilustrado na figura 7.3. Para o controle de temperatura da amostra foi utilizado um forno da empresa Instec, modelo HS400.

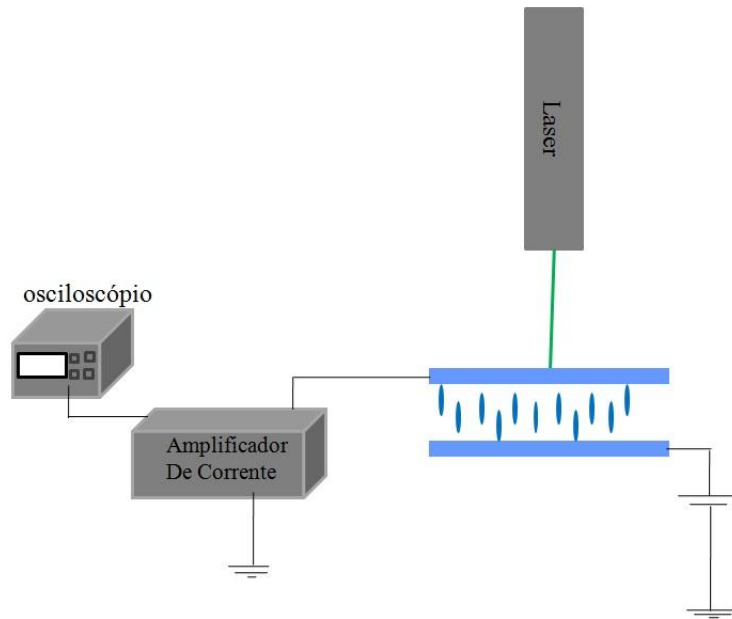
Figura 7.3: Aparato experimental utilizado para medidas de acoplamento dos feixes.



Fonte: Autora, 2014.

No estudo de fenômenos de fotocorrente foi utilizado um laser Nd:YVO4 Verdi-V6, da empresa Coherent, com o comprimento de onda 532nm e linearmente polarizado na vertical. Espelhos foram usados para direcionar o feixe até a amostra. Uma lente de foco de 10cm foi utilizada para focalizar o feixe sobre as amostras. Uma fonte de voltagem da empresa Minipa, modelo MPL-3305, foi utilizada para aplicar uma diferença de potencial nos terminais da amostra. O sinal de corrente foi amplificado através de um amplificador de corrente da empresa Stanford Research Systems, modelo SR570. Para a aquisição dos dados, foi utilizado um oscilador Tektronix, modelo TDS2022B. O aparato encontra-se ilustrado na figura 7.4. Para o controle de temperatura da amostra foi utilizado um forno da empresa Instec, modelo HS400.

Figura 7.4: Aparato experimental utilizado para medidas de fotocorrente.

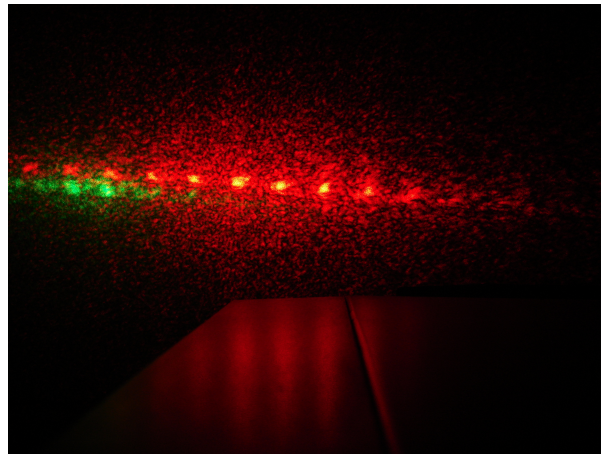


Fonte: Autora, 2014.

7.4 Resultados

7.4.1 Medidas de fotorefratividade

Figura 7.5: Feixes difratados pela grade de fase formada no material fotorefrativo: 5CB dopado com vermelho de metila

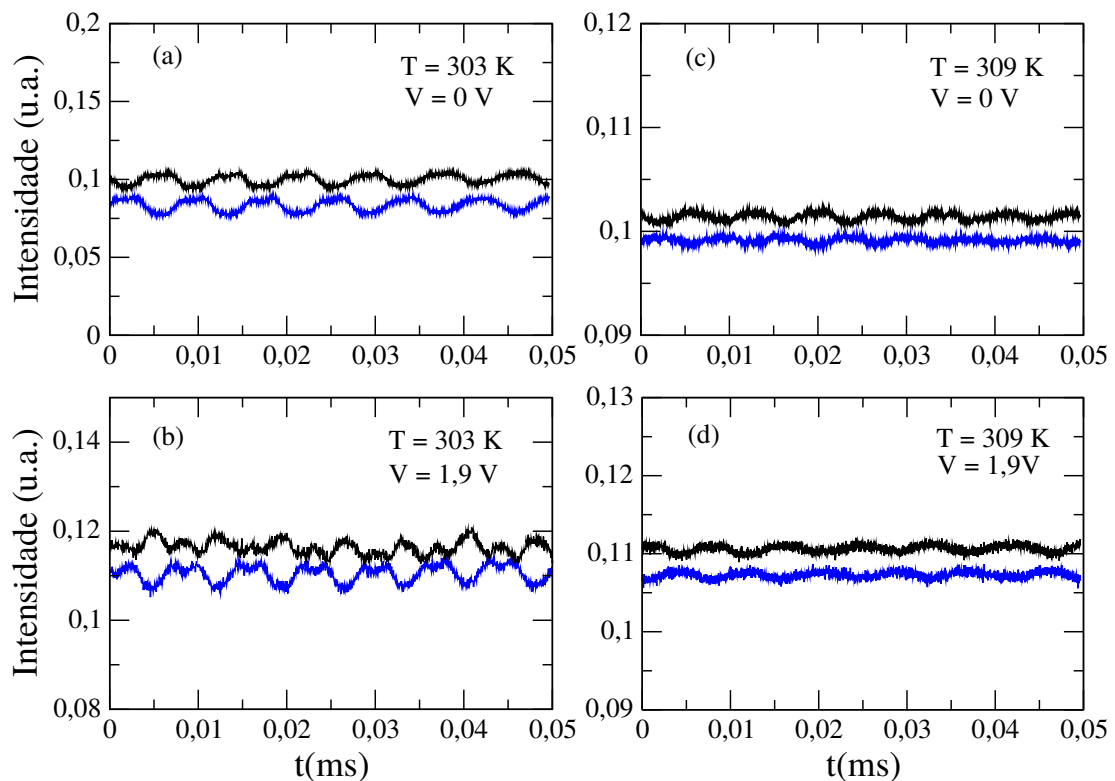


Fonte: Autora, 2014.

Quando dois feixes laser mutuamente coerentes interferem dentro de um material fotorefrativo, uma grade fotorefrativa é formada, fazendo com que os feixes sejam difratados para fora da grade, surgindo então um padrão de feixes difratados, como pode ser verificado na figura 7.5. Este resultado é referente a amostra de 5CB dopada com 0,3% em

massa de corante vermelho de metila. Uma vez que este material é amplamente investigado na literatura, ele foi utilizado como amostra padrão para nossas análises a cerca do efeito fotorefrativo em cristais líquidos esméticos dopados com vermelho de metila e fulereno C_{60} . Utilizamos a técnica de acoplamento de feixes com intuito de obter informações sobre o comportamento e relação entre os feixes no interior do cristal 8CB dopado com 0,3% em massa de corante vermelho de metila. Nesta etapa do trabalho, utilizamos o corante vermelho de metila como parâmetro para estudo dos efeitos fotorefrativos.

Figura 7.6: Padrão de acoplamento dos feixes no estado estacionário na amostra de 8CB dopada com 0,3% em massa de cornte vermelho de metila em diferentes fases e para diferentes valores da tensão aplicada: (a) fase esmética- A, com $V = 0$ V; (b) fase esmética-A, com $V = 1,9$ V; (c) fase nemática, com $V = 0$ V; e (d) fase nemática, com $V = 1,9$ V. A potência de excitação foi de 10 mW para cada um dos feixes do interferômetro. Note que a presença do campo externo estabiliza o acoplamento dos feixes, uma vez que os batimentos nas oscilações desaparecem.



Fonte: Autora, 2014.

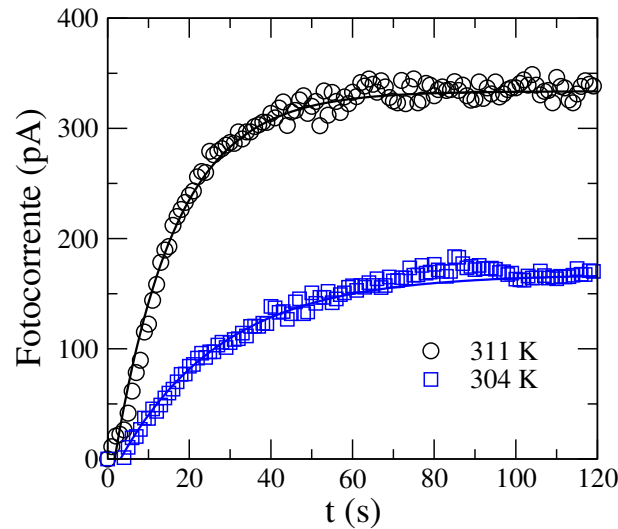
Devido a grande não-linearidade óptica nos cristais líquido é possível observar o acoplamento dos feixes utilizando baixa potência incidente. Em nosso caso, utilizamos uma potência da ordem de uma dezena de miliWatts. A figura 7.6 mostra os interferogramas em tempo real através da técnica de acoplamento de feixes, obtidos a partir da perturbação da mesa óptica. As medidas foram realizadas no 8CB dopado com 0,1% de vermelho de metila, nas fases esmética-A ($T = 303$ K) e fase nemática ($T = 309$ K). Os resultados foram obtidos para uma potência excitação de aproximadamente 10mW, com ou sem aplicação de voltagem externa. Na fase esmética-A, vemos que a perturbação induz uma oscilação na intensidade dos feixe medidos, com uma diferença de fase de π , indicando

que há um acoplamento entre os feixes de excitação em ambas as voltagens. Além disso, é possível observar um batimento nas oscilações, indicando que há uma certa instabilidade no acoplamento entre os feixes medidos. Um comportamento similar é observado na fase nemática, com uma oscilação na intensidade dos feixe medidos, com uma diferença de fase de π . Contudo, não há sinais de batimento nas oscilações, indicando que o acoplamento entre os feixes é mais estável.

Embora o acoplamento entre os feixes seja observado, nenhuma transferência de energia entre os dois feixes foi identificada para as amostras de 8CB dopado com vermelho de metila, em ambas as fases. Isto ocorre quando a grade holográfica é formada no regime de arraste, caracterizada por um deslocamento de fase $\phi = 0$ ou π . Resultados similares foram obtidos para as amostras de 8CB com adição de fulereno, o que mostra que o cristal líquido 8CB apresenta peculiaridades que dificultam a gravação de uma grade fotorefrativa. Diante deste cenário, é interessante investigar o mecanismo de transporte dos portadores de carga nas amostras de 8CB, com o intuito de identificar como ocorre os processos de geração e injeção nestes sistemas.

7.4.2 Medidas de fotocorrente

Figura 7.7: Transiente da fotocorrente gerada na amostra de 8CB dopada com fulereno ($c = 0,1\%$), em diferentes temperaturas: $T = 304$ K (quadrados), correspondente a fase esmética; e $T = 311$ K (círculos), correspondendo a fase nemática. A potência de excitação utilizada foi de 12 mW. Note que a corrente estacionária é menor na fase esmética, indicando que a formação das camadas reduz o arraste dos portadores de carga. As linhas sólidas correspondem ao ajuste usando a equação 7.6.



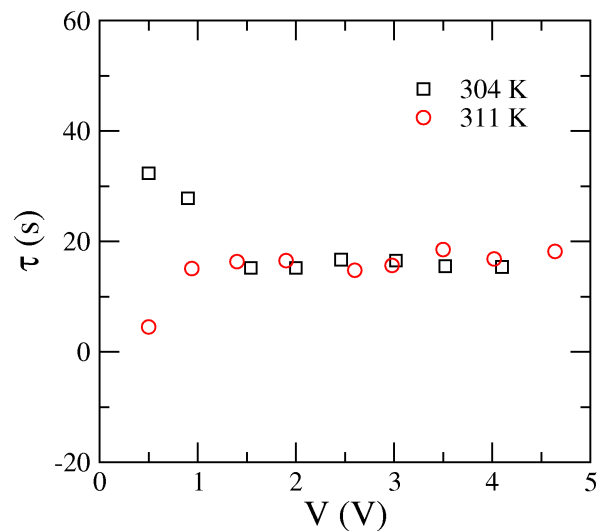
Fonte: Autora, 2014.

A partir de agora, vamos analisar as características de transporte estacionário de cargas nas amostras de 8CB dopadas com fulereno, numa concentração $c = 0,1\%$ em massa. A amostra possui espessura de $100 \mu\text{m}$ e alinhamento homotrópico. Inicialmente, foi aplicada uma voltagem nos terminais da amostra não iluminada, de modo que uma

corrente capacitiva é observada. Em todas amostras investigadas, esta corrente cresce imediatamente até um valor máximo logo após a aplicação da voltagem externa, depois cai lentamente até atingir ao estado estacionário. Após o estado estacionário ser atingido, o feixe de excitação é liberado sobre a face do porta amostra de menor potencial e a medida da fotocorrente é registrada. A potência de excitação utilizada foi de 12 mW.

Na figura 7.7, é apresentado o transiente da fotocorrente para a amostra nas fases nemática ($T = 311$ K) e esmética ($T = 304$ K). Em ambos os casos, é observado um crescimento exponencial da fotocorrente, com a corrente estacionária sendo maior na fase nemática. De fato, uma vez que a amostra apresenta um alinhamento homeotrópico, a formação das camadas esméticas reduz a superposição das funções de onda dos grupos cíclicos moleculares ao longo da direção de propagação do feixe, reduzindo assim o transporte dos portadores de carga ao longo da amostra via mecanismo de *hopping* [142]. Além disso, a estratificação da fase esmética tende a reduzir a difusão molecular na direção perpendicular ao plano das camadas, reduzindo assim o processo de arraste dos portadores de carga. Um aspecto importante da fotocorrente nas amostras investigadas é que o valor da corrente no estado estacionário é cerca de cem vezes menor do que a observada em amostras que apresentam resposta fotorefrativa [143]. Desta forma, podemos concluir que a amplitude do campo elétrico induzido pelo padrão de interferência não é suficiente para produzir uma resposta fotorefrativa nestas amostras. De fato, resultados anteriores demonstraram que a resposta fotorefrativa em cristais líquidos é governado pelo campo elétrico não-uniforme gerado pelos portadores de carga presentes na amostra [45].

Figura 7.8: Constante de tempo, τ , para o transiente de corrente em função da tensão aplicada, na amostra de 8CB dopado com C_{60} , nas temperaturas $T = 304$ K (quadrados) e $T = 311$ K (círculos), que correspondem respectivamente as fases esmética e nemática da amostra investigada. Note que τ apresenta comportamento distintos nas duas fases, mas que tendem a um mesmo valor no limite de altas voltagens.



Fonte: Autora, 2014.

Com o objetivo de determinar a escala de tempo em que a migração de cargas ocorre nas amostras 8CB dopadas com fulereno, os transientes da fotocorrente foram ajustados

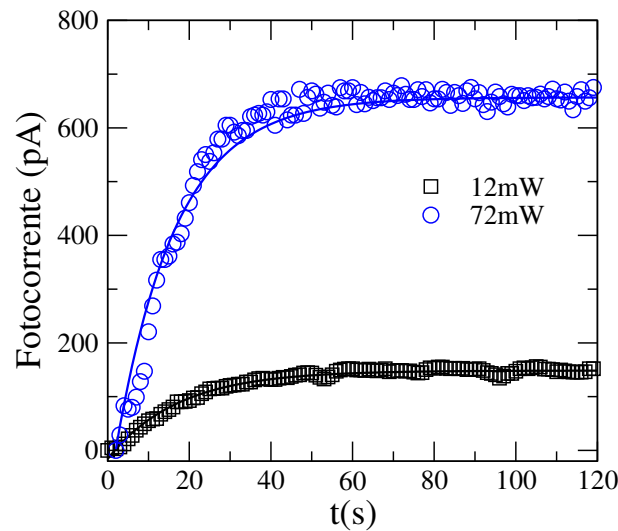
usando a equação:

$$I(t) = I_0 (1 - e^{-t/\tau}) \quad , \quad (7.6)$$

onde τ é a constante de tempo que caracteriza a evolução temporal de geração e injeção de portadores de carga na amostra.

Na figura 7.8, é apresentada a dependência da constante de tempo, τ , em função da voltagem aplicada na amostra de 8CB dopado com fulereno ($c = 0,1\%$), nas temperaturas de $T = 304$ K (fase esmética) e $T = 311$ K (fase nemática). A potência de excitação foi de 12 mW. Na fase esmética, vemos que há uma redução no valor da constante de tempo, indicando que estado estacionário é atingindo mais rapidamente à medida que a voltagem aumenta. De fato, as flutuações na ordem esmética tendem a ser suprimidas com o aumento do campo elétrico aplicado, aumentando assim o transporte de cargas na amostra. Um comportamento distinto é observado para a amostra na fase nemática, com a constante de tempo diminuindo à medida que a tensão aplicada aumenta. Isto pode estar associado com o fato de que, acima de uma tensão característica da ordem de 2V, efeitos ligados à instabilidade de Carr-Helfrich tornam se importantes, tais como a emergência de escoamento turbulento no interior da amostra, bem como a redução na ordem orientacional [23].

Figura 7.9: Evolução temporal da fotocorrentes na amostra de 8CB dopada com 0,1% em massa de fulereno, para diferentes potências de excitação: $P_i = 12$ mW (quadrados) e $P_i = 72$ mW (círculos). A amostra foi mantida na temperatura correspondente à fase esmética ($T = 304$ K) e a voltagem aplicada foi de $V = 2,10$ V. Note que o valor estacionário apresenta uma forte dependência com a intensidade do feixe de excitação.

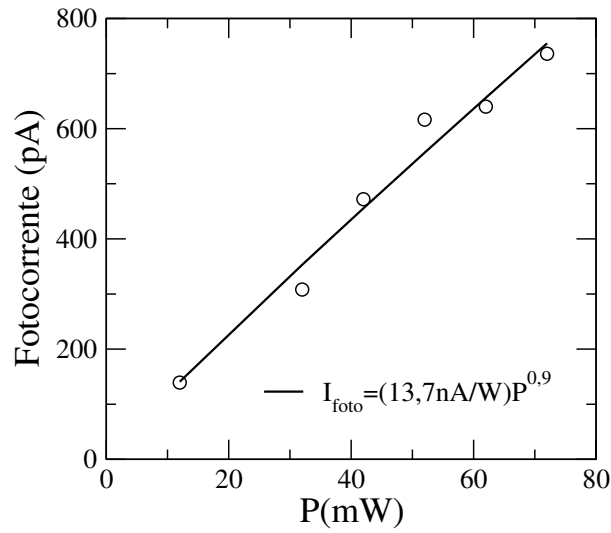


Fonte: Autora, 2014.

É interessante caracterizar também como o fenômeno de fotocorrente na amostra de 8CB dopado com fulereno depende da intensidade do feixe de excitação. Na figura 7.9, é apresentada a evolução temporal da corrente foto-induzida na temperatura de $T = 304$ K (fase esmética), para diferentes potências de excitação. As medidas foram realizadas sob

a aplicação de tensão de $V = 2, 10$ V. Como podemos observar, o valor do estado estacionário da fotocorrente depende significativamente da intensidade do feixe de excitação, indicando que a taxa de combinação e recombinação dos portadores de carga depende de sua densidade.

Figura 7.10: Fotocorrente em função da potência de excitação para a amostra 8CB dopada com 0,1% em massa de fulereno. A temperatura da amostra foi mantida em $T = 304$ K, de forma que amostra se encontra na fase esmética. A voltagem aplicada entre os terminais do porta amostra foi de $V = 2, 10$ V. A linha sólida representa o ajuste com $I_{foto} \propto P_i^{0,9}$.



Fonte: Autora, 2014.

De forma a caracterizar como a fonte de excitação afeta a geração de cargas e, por sua vez, o valor estacionário da fotocorrente, é mostrado na figura 7.10 a fotocorrente no estado estacionário como função da potência incidente, nas mesmas condições da figura 7.9. Como podemos observar, o valor da fotocorrente cresce quase que linearmente com a potência incidente, com $I_{foto} \propto P_i^{0,9}$. Este comportamento é similar ao observado em sistemas poliméricos, onde a taxa de recombinação não corresponde a um processo bi-molecular. Isto corresponde ao fato de que um dos portadores de carga (elétron ou buraco) apresenta uma mobilidade maior que o outro [144].

Os resultados obtidos nesse capítulo revelam que o cristal líquido 8CB apresentam propriedades eletrônicas que inviabilizam a formação de grades fotorefrativas, mesmo quando dopado com um agente doador de elétrons, como o fulereno. De fato, a condutividade da amostra é baixa, sendo da ordem de 100 pA/V, o que implica que os processos dissipativos desempenham um papel predominate no transporte eletrônico da amostra investigada. Os resultados presentes neste capítulo podem ser úteis na caracterização e compreensão das propriedades de transporte de amostras líquido-cristalinas sob orientação homeotrópica.

Considerações Finais e Perspectivas

Este trabalho teve como propósito investigar os efeitos associados à adição de fulereno C_{60} sobre as propriedades ópticas, térmicas e eletrônicas de cristais líquidos nas fases nemática e esmética. Utilizando diferentes técnicas experimentais, foi possível determinar como a adição de fulereno altera as propriedades físicas do composto investigado, tais como a difusividade térmica, o índice de refração não-linear e a fotocondutividade.

Utilizando a técnica de varredura Z resolvida no tempo, foi possível investigar os processos de difusão de calor nas amostras de cristal líquido puro e dopado com traços de fulereno. Em particular, foi observado que a adição de fulereno reduz o tempo de formação de lente térmica, aumentando a difusão de calor nas amostras, especialmente na fase esmética. Este resultado está associado ao fato de que a adição de fulereno aumenta o livre caminho médio dos modos hidrodinâmicos responsáveis pela difusão de calor. Além disso, foi determinada a dependência com a temperatura da difusividade térmica e do parâmetro de distorção de fase que caracteriza a formação da lente térmica. Nossos resultados mostraram que a inserção de fulereno reduz a temperatura de transição nemática-esmética-A, que pôde ser atribuído ao surgimento de acoplamento entre a ordem esmética e a concentração das partículas C_{60} . Foi observado ainda que a redução crítica da difusividade térmica permanece nas amostras dopadas, indicando que a inclusão de fulereno ao sistema não favorece um acoplamento não-dissipativo entre os modos de Goldstone à medida que o comprimento de correlação diverge, de forma que a condução de calor é governada por processos de curto alcance.

No contexto das propriedades hidrodinâmicas de cristais líquidos, foi investigado como a adição de fulereno afeta a transição de Freedericksz nas amostras de 8CB. Usando a técnica de determinação da auto-modulação de fase por meio dos anéis de difração, foi observado que a transição de Freedericksz óptica é de segunda ordem, com o número de crescendo continuamente à medida que a intensidade do feixe de excitação cresce acima do limiar de intensidade de Freedericksz. A dependência da auto-modulação de fase com o ângulo de incidência também foi determinada. Os resultados obtidos mostram que a inserção de fulereno afeta significativamente a resposta óptica não-linear das amostras de 8CB, com o índice de refração não-linear sendo cerca de três vezes maior na amostra dopada.

Além das propriedades termo-ópticas e hidrodinâmicas dos cristais líquidos, foram in-

vestigados os processos de geração e injeção de carga nas amostras de 8CB dopado com fulereno, bem como a formação de grades holográficas nestes sistema. Usando a técnica de holografia em tempo real, foi observado um acoplamento entre os feixes incidentes, caracterizado pela oscilação das intensidades medidas, com uma diferença de fase de π . Contudo, nenhuma transferência de energia entre os feixes pôde ser observada nas fases nemática e esmética, indicando que não há a formação de uma grade fotorefrativa. O estudo da propriedades eletrônicas utilizando a técnica de fotoexcitação contínua dos portadores de cargas foi realizado, a fim de verificar como ocorre a difusão destes portadores de cargas em amostras líquido-cristalinas, bem como avaliar a viabilidade destas amostras para aplicações em gravações holográficas. O estudo de fotocorrente mostrou que a geração e transporte de cargas nestes materiais é cerca de cem vezes inferior a observada em amostras que apresentam resposta fotorefrativa. A dependência da fotocorrente com a potência do feixe de excitação também foi investigada, onde uma dependência sub-linear foi observada.

Os resultados obtidos neste trabalho podem ser relevantes tanto para o desenvolvimento de novos dispositivos como para o uso de cristais líquidos esméticos como material base em diferentes aplicações. A partir deste trabalho, foi possível verificar que a adição de fulereno C_{60} em amostras líquido-cristalinas desempenha um papel importante nas propriedades destes sistemas, especialmente quando se encontram na fase esmética-A. Devido a sua estrutura estratificada e complexidade viscoelástica, as propriedades físico-químicas de cristais líquidos esméticos têm sido pouco investigadas, de forma que este trabalho tende a esclarecer e explorar como a inserção de agentes não-mesogênicos doadores de elétrons afetam as propriedades ópticas, térmicas e eletrônicas de sistemas esméticos.

É importante salientar que os resultados obtidos aqui abrem a possibilidade de encontrar uma rica fenomenologia associada à inserção de outros tipos de dopantes em sistemas esméticos. De fato, o domínio das técnicas experimentais usadas neste trabalho abre a perspectiva de investigar uma ampla variedade de amostras. Um exemplo disso é a possibilidade de estudar como a dinâmica de difusão de calor na fase esmética é modificada pela presença de nanopartículas de ouro com diferentes formas geométricas, tais como nanobastões, nanoesferas e nanopirâmides. Isto porque os modos hidrodinâmicos de sistemas líquido-cristalinos são sensíveis tanto a forma geométrica do agente dopante, bem como ao tipo de interação existente entre as moléculas da matriz líquido-cristalina e o dopante.

Outro ponto que pode ser explorado é como a inserção de nanopartículas ferroelétricas afetam as propriedades ópticas lineares e não-lineares de cristais líquidos. Em particular, tais nanopartículas geram um campo elétrico local que tende a reforçar ou perturbar a ordem líquido-cristalina, desempenhando assim um papel significativo tanto na transição de Freedericksz, quanto na difusão de calor nestes sistemas. Além disso, há a perspectiva de investigar os limiares de concentração de nanopartículas nos quais os efeitos de desordem na ordem líquido-cristalina tornam-se relevantes para as propriedades ópticas de cristais líquidos. Este tipo de investigação é crucial para o desenvolvimento de matrizes líquido-cristalinas com resposta óptica não-linear otimizada para cada tipo de aplicação eletro-óptica.

No que diz respeito a inserção de fulereno em sistemas líquido-cristalinos na fase

esmética-A, há vários pontos que ainda precisam ser explorados. Um bom exemplo disso, é que os resultados obtidos neste trabalho não esclarecem como o fulereno interage com as moléculas calamíticas do 8CB, nem como ocorre o empacotamento destas nanopartículas de carbono no interior das camadas esméticas. Assim, medidas de espalhamento dinâmico de luz visível e difração de raios-x podem trazer alguma informação que esclareça se a nanoesfera de fulereno interage predominantemente com a parte rígida das moléculas calamíticas, ou com o grupo lateral. Tal informação pode ser fundamental para desenvolver estratégias eficientes de modificação das propriedades físico-químicas de cristais líquidos esméticos.

Referências Bibliográficas

- [1] Zhang, M. and Jang, C.-H. *Bull. Korean. Chem. Soc.* **34**(10) (2013).
- [2] Sen, A., Kupcho, K. A., Grinwald, B. A., VanTreeck, H. J., and Acharya, B. R. *Sensors and Actuators B* **178**, 222–227 (2013).
- [3] Ding, X. and Yang, K.-L. *Sensors and Actuators B* **173**, 607–613 (2012).
- [4] Goncharenko, I. A. and Kireenko, V. P. *Measurement Techniques* **56**(5) (2013).
- [5] Wang, T.-J., Chaung, C.-K., Li, W.-J., Chen, T.-J., and Chen, B.-Y. *Journal of Lightwave Technology* **31**(22) (2013).
- [6] Ho, W. F., Chan, H. P., and Yang, K.-L. *IEEE Sensors Journal* **13**(7) (2013).
- [7] Nguyen, T. H. and Popescu, G. *Biomedical Optics Express* **4**(9) (2013).
- [8] Petti, L., Rippa, M., Fiore, A., Manna, L., and Mormile, P. *Optical Materials* **32**, 1060–1065 (2010).
- [9] Huang, K. *Statistical Mechanics*. Jonh Wiley & Sons, Inc., 2^a edition, (1987).
- [10] Reinitzer, F. *Monatsh. Chem.* **9**, 421 (1888).
- [11] Reinitzer, F. *Liquid Crystals* **5**, 7 (1989).
- [12] Lehmann, O. *Z. Phys. Chem* **4**, 462 (1889).
- [13] Vorlander, D. *Z. Phys. Chem.* **105**, 211 (1923).
- [14] Friedel, G. *Ann. Physique* **18**, 273 (1922).
- [15] Upadhyaya, K., www.lcinet.kent.edu/ilcs/main/page137/page135/page134/page213/page213.html, acesso em 03 de Maio de 2013.
- [16] Debnath, S., www.lcinet.kent.edu/ilcs/main/page137/page135/page134/page224/page224.html, acesso em 03 de Maio de 2013.
- [17] Oseen, C. W. *Arkiv För Matematik, Astronomi Och Fysik* **19A**, 1 (1925).

- [18] Oseen, C. W. *Trans. Faraday Soc.* **29**, 883 (1933).
- [19] Frank, F. C. *Discuss. Faraday Soc.* **25**, 19 (1958).
- [20] Maier, W. and Saupe, A. *Z. Naturforsch.* **A 13**, 564 (1958).
- [21] Maier, W. and Saupe, A. *Z. Naturforsch.* **A 14**, 882 (1959).
- [22] Maier, W. and Saupe, A. *Z. Naturforsch.* **A 15**, 287 (1960).
- [23] de Gennes, P. G. and Prost, J. *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford Science Publications, 2^a edition, (1993).
- [24] Kawamoto, H. *Proceedings of the IEEE* **90**(4) (2002).
- [25] Lechner, B. J., Marlowe, F. J., Nester, E. O., and Tults, J. *Proc. IEEE* **59**, 1566–1579 November (1971).
- [26] de Oliveira, R., Lourenco, B. H. G., Jr., J. S., Andery, N. P., and Jr., L. S. In *Termômetro de Cristal Líquido Colestérico* (, Salvador - Brasil, 2008).
- [27] Termine, R., De Simone, B. C., and Golemme, A. *Applied Physics Lett* **78** (2001).
- [28] Anczykowska, A., Bartkiewicz, S., Nyk, M., and Myśliwiec, J. *Applied Physics Lett* **99**, 191109 (2011).
- [29] Hu, W., Srivastava, A. K., Lin, X.-W., Liang, X., and Wu, Z.-J. *Applied Physics Lett* **100**, 111116 (2012).
- [30] Khoo, I. C. *Liquid Crystals*. Jonh Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2^a edition, (2007).
- [31] Kaczmarek, M., Buchnev, O., and Nandhakumar, I. *Appl Phys Lett* **92**, 103307–103309 (2008).
- [32] Qi, H. and Hegman, T. *J. Mater. Chem.* **18**, 3288–3294 (2008).
- [33] Khatua, S., Manna, P., Chang, W.-S., Tcherniak, A., Friendlander, E., Zubarev, E., and Link, S. *J. Chem.* **114**, 7251–7257 (2010).
- [34] Kurochkin, O., Buchnev, O., Iljin, A., Park, S., Kwon, S., Grabar, O., and Reznikov, Y. *Journal of Optics A* **11**, 024003 (2009).
- [35] Stark, H. *Physics Rep.* **351**, 387–474 (2001).
- [36] Gupta, M., Satpathy, I., and Pratibha, R. *Journal of Colloid Interface Sci.* **352**, 292–298 (2010).
- [37] Sun, S., Gibbons, W. M., and Shannon, P. J. *Liquid Crystals* **12**, 869 (1992).
- [38] Jánossy, I., Lloyd, A. D., and Wherrett, B. S. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **179**, 1 (1990).

- [39] Kosa, T. and Jánossy, I. *Optics Letters* **20**, 1230 (1995).
- [40] Chen, C. P., Kim, K. H., Yoon, T.-H., and Kim, J. *Jpn. J. Applied Physics* **48**(6), 062401 (2009).
- [41] Jin, A. J., Veum, M., Stoebe, T., Chou, C. F., Ho, J. T., Hui, S. W., Surendranath, V., and Huang, C. C. *Physical Review E* **53**, 3639 (1996).
- [42] Okutan, M., Eren San, S., Basaran, E., and Yakuphanoglu, F. *Physics Letters A* **339**, 461–465 (2005).
- [43] Eren San, S., Koysal, O., Okutan, M., and Ecevit, F. N. *Dyes and Pigments* **76**, 13–16 (2008).
- [44] Sun, X., Ren, C., Pei, Y., and Yao, F. *Journal of Physics D: Applied Physics* **41**, 245105 (2008).
- [45] Khoo, I. C. *Physics Reports* **471**, 221–267 (2009).
- [46] Abbasov, M. and Carlisle, G. O. *Journal of Nanophotonics* **2**(10), 023510 (2008).
- [47] Atyabi, F., Khodaverdi, E., and Dinarvand, R. *Int. J. Pharm.* **339**, 213–221 (2007).
- [48] Formariz, T., Urban, M., Silva - Júnior, A., Gremião, M., and Oliveira, A. *Rev. Bras. Ciên. Farmac.* **41**, 301–313 (2005).
- [49] Neto, A. M. Figueredo and Salinas, S. R. A. *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals, Phase Transitions and Structural Properties*. Oxford University Press, Oxford, (2005).
- [50] Freedericks, V. and Tsvetkov, V. *Phy. Z. Soviet Union* **6**, 490 (1934).
- [51] Lubensky, T. C. *Physical Review A* , 2497 (1970).
- [52] Belayev, V. V. *Viscosity of Nematic Liquid Crystals*. Cambridge International Science Publishing, Moscow: Fizmatlit, (2009).
- [53] Landau, L. D. and Lifshitz, E. M. *Statistical Physics*. 3^a edition, (1980).
- [54] Oswald, P. and Pieranski, P. *Nematic and Cholesteric Liquid Crystals*, volume 1. Taylor & Francis, Boca Raton, (2005).
- [55] Kobayashi, K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **13**, 137 (1971).
- [56] McMillan, W. L. *Physical Review A* **A 4**, 1238 (1971).
- [57] McMillan, W. L. *Physical Review A* **6**, 936 (1972).
- [58] de Gennes, P. G. *Solid State Communications* **10**, 753 (1972).
- [59] Bruinsma, R. and Safinya, C. R. *Physical Review A* **43**(10) (1991).

- [60] Dasgupta, C. *Physical Review Letters* **55**, 1771 (1985).
- [61] Dasgupta, C. *J. Physical Chem. A* **48**, 957 (1987).
- [62] Garland, C. W. and Nounesis, G. *Physical Review E* **49**, 2964 (1994).
- [63] Qian, S., Iannacchione, G., and Finotello, D. *Physical Review E* **57**(4) (1998).
- [64] Jerome, B. *Reports on Progress in Physics* **54**, 391 (1991).
- [65] Mauguin, C. *C. R. Acad. Sci. Paris* **156**, 1246 (1913).
- [66] Janning, J. L. *Applied Physics Letters* **21**(4), 1736 (1972).
- [67] Sonin, A. A. *The surface Physics of Liquid crystals*. Gordon and Breach Publishers, Luxembourg, 1^a edition, (1995).
- [68] Selinger, J. V. and Nelson, D. R. *Physical Review A* **37**, 1736 (1988).
- [69] Stewart, I. W. *The Static and Dynamic Continuum Theory of Liquid Crystals*. Taylor & Francis, London, 1^a edition, (2004).
- [70] Ouchi, Y., Lee, J., Takezoe, H., Fukuda, A., Kondo, K., Kitamura, T., and Mukoh, A. *Japenese Journal of Applied Physics* **27**, L725 (1988).
- [71] Rieker, T. P., Clark, N. A., Smith, G. S., Parmar, D. S., Sirota, E. B., and Safinya, C. R. *Physical Review Letters* **59**, 2658 (1987).
- [72] Ouchi, Y., Lee, J., Takezoe, H., Fukuda, A., Kondo, K., Kitamura, T., and Mukoh, A. *Japenese Journal of Applied Physics* **27**, L1993 (1988).
- [73] Takatoh, K., Hasegawa, M., Kodan, M., Itoh, N., hasegawa hasegawa hasegawa hasegawa, R., and Sakamoto, M. *Alignment Technologies and Applications of Liquid Crystal Device*. Taylor & Francis, New York, 1^a edition, (2005).
- [74] Durand, G. *C.R.Acad. Sci.* (275B), 629 (1972).
- [75] Hurault, J. P. *Journal of Chemical Physics* **59**, 2068 (1973).
- [76] Zhao, L.-M., Yue, G.-K., Zhou, Y.-S., and Wang, F.-H. *Optics Letters* **21**, 17593 (2013).
- [77] Chen, W., Feller, M. B., and Shen, Y. R. *Physical Review Letters* **63**, 2665 (1989).
- [78] Feller, M. B., Chen, W., and Shen, Y. R. *Physical Review A* **43**, 6778 (1991).
- [79] Khoo, I. C. *Physical Review A* **23**, 2077 (1981).
- [80] Durbin, S., Arakelian, S., and Shen, Y. *Physical Review Letters* **47**, 1411 (1981).
- [81] Herman, R. and Serinko, R. *Physical Review A* **194**, 1757 (1979).

- [82] Khoo, I. C., Lindquist, R., Michael, R., Mansfield, R., and Lopresti, P. *Appl Phys Lett* **69**, 3853 (1991).
- [83] Tabiryan, N., Sukhov, A., and Zel'dovich, B. Y. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **136**, 1 (1986).
- [84] Simoni, F. and Franscescangeli, O. *Journal of Physics Condens. Matter* **11**, R439 (1999).
- [85] Freedericksz, V. and Zolina, V. *Trans. Faraday Soc* **29**, 919 (1933).
- [86] Freedericksz, V. and Repiewa, A. *Z. Physik* **42**, 1927 (532).
- [87] Khoo, I. C. *Liquid Crystal - Physical Properties and Nonlinear Optical Phenomena*. Jonh Wiley & Sons, Inc., New York, 1^a edition, (1995).
- [88] Khoo, I. C. and Wu, S. T. *Optics and Nonlinear Optics of Liquid Crystals*, volume 1 of *Series in Nonlinear Optics*. World Scientific, Singapore, 1^a edition, (1993).
- [89] Chen, A. G. and Brady, D. J. *Optics Letters* **17**(6), 441 (1992).
- [90] Lee, C.-R., Mo, T.-S., Cheng, K.-T., Fu, T.-L., and Fuh, A.-G. *Applied Physics Lett* **83**(21) (2003).
- [91] Frey, L., Kaczmarek, M., Jonathan, J.-M., and Roosen, G. *Optical Materials* **18**, 91–94 (2001).
- [92] Piccardi, A., Alberucci, A., and Assanto, G. *Electronics Letters* **46**(11) (2010).
- [93] Piccardi, A., Alberucci, A., and Assanto, G. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **558**, 168–175 (2012).
- [94] Hartley, G. *Nature* **140**, 281 (1937).
- [95] Griffiths, J. *Chem. Soc. Rev.* **1**, 481–493 (1972).
- [96] Kundu, S. and Kang, S.-W. *Optics Express* **21**(25) (2013).
- [97] Wei, D., Bortolozzo, U., Huignard, J., and Residori, S. *Optics Express* **21**(17) (2013).
- [98] Bohm, N., Materny, A., Kiefer, W., Steins, H., Muller, M., and Schottner, G. *Macromolecules* **29**, 2599–2604 (1996).
- [99] Gunter, P. and Huignard, J. *Photorefractive Materials and Their Applications*, volume I and II. (1989).
- [100] Bauman, D. and Moryson, H. *Journal of Molecular Structure* **404**, 113–120 (1997).
- [101] Leadbetter, A. J., Durrant, J. L. A., and Rugman, M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **34**, 231 (1976).

- [102] McMillan, W. L. *Physical Review A* **7**, 1419 (1973).
- [103] Hornback, J. *Organic Chemistry*, Thomson, 2nd edition, (2006).
- [104] Pavlovich, V. S. and Shpilevsky, E. M. *Journal of Applied Spectroscopy* **77**(3) (2010).
- [105] Marinelli, M., Mercuri, F., Foglietta, S., Zammit, U., and Scudieri, F. *Physical Review E* **54**, 1604 (1996).
- [106] Pindak, R., Sprenger, W. O., Bishop, D. J., Osheroff, D. D., and Goodby, J. W. *Physical Review Letters* **48**, 1736 (1982).
- [107] Stoebe, T., Mach, P., and Huang, C. C. *Physical Review Letters* **73**, 1384 (1994).
- [108] Pan, L., McCoy, B. K., Wang, S., Weissflog, W., and Huang, C. C. *Physical Review Letters* **105**, 117802 (2010).
- [109] Ostapenko, T., Wiant, D. B., Sprunt, S. N., Jákli, A., and Gleeson, J. T. *Physical Review Letters* **101**, 247801 (2008).
- [110] Rondelez, F., Urbach, W., and Hervet, H. *Physical Review Letters* **41**, 1058 (1978).
- [111] Urbach, W., Hervet, H., and Rondelez, F. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **46**, 209 (1978).
- [112] Sheik-Bahae, M., Said, A. A., and Stryland, E. W. *Optics Letters* **14**(17), 955 (1989).
- [113] Sheik-Bahae, M., Said, A. A., and Wei, T. *IEEE J. Quantum Electron* **26**(4), 760 (1990).
- [114] Alves, S., Bourdon, A., and Neto, A. M. F. *Journal of the Optical Society of America B* **20**(4), 713 (2003).
- [115] Gordon, J. P. and et. al. et. al. *Journal of Applied Physics* **36**(1), 3 (1965).
- [116] Sheldon, S. J., Knight, L. V., and Thorne, J. M. *Applied Optics* **21**(9), 1663 (1982).
- [117] Carter, C. A. and Harris, J. M. *Applied Optics* **23**(3), 476 (1984).
- [118] Li, J., Gauza, S., and Wu, S.-T. *Journal of Applied Physics* **96**, 19 (2004).
- [119] Marinelli, M., Mercuri, F., Zammit, U., and Scudieri, F. *Physical Review E* **58**, 5860 (1998).
- [120] Zammit, U., Paoloni, S., Mercuri, F., NewAuthor4, and Scudieri, F. *AIP Advances* **2**, 012135 (2012).
- [121] Lelidis, I. *Physical Review Letters* **86**, 1267 (2001).
- [122] Denolf, K., Roie, B. V., Glorieux, C., and Thoen, J. *Physical Review Letters* **97**, 107801 (2006).

- [123] Morikawa, J., Hashimoto, T., Kishi, A., Shinoda, Y., Ema, K., and Takezoe, H. *Physical Review E* **87**, 022501 (2013).
- [124] Mercuri, F., Zammit, U., and Marinelli, M. *Physical Review E* **57**, 596 (1998).
- [125] Marinelli, M., Gosh, A. K., and Mercuri, F. *Physical Review E* **63**, 061713 (2001).
- [126] Hohenberg, P. C. and Halperin, B. I. *Review Modern of Physics* **49**, 435 (1977).
- [127] Eichler, H. J., Hilliger, G., Macdonald, R., and Meindl, P. *Physical Review Letters* **78**, 4753 (1997).
- [128] Conti, C., Peccianti, M., and Assanto, G. *Physical Review Letters* **92**, 113902 (2004).
- [129] Pereira, J. R. D., Mansanares, A. M., Palangana, A. J., and Baesso, M. L. *Physical Review E* **64**, 012701 (2001).
- [130] Khoo, I. C. *Optics Letters* **20**, 2137 (1995).
- [131] Sun, X., Pei, Y., Yao, F., Zhang, M., and Hu, C. *Applied Pyhsics Letters* **90**, 201115 (2007).
- [132] de Oliveira, I. N. and Lyra, M. L. *Physical Review E* **65**, 051711 (2002).
- [133] Ratna, B. R. and Shashidhar, R. *Pramana* **9**, 278 (1976).
- [134] Fujii, S., Komura, S., Ishii, Y., and Lu, C.-Y. D. *Journal of Physics: Condensed Matter* **23**, 235105 (2011).
- [135] Simoni, F., Lucchetta, D. E., Lucchetti, L., Ong, H. L., Serak, S. V., and Tabiryan, N. *Optics Letters* **38**(6), 878 (2013).
- [136] Ostroverkhova, O. and Moerner, W. E. *Chemical Review* **104**, 3267 (2004).
- [137] Yeh, N. and Yeh, P. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **21**, 421 (2013).
- [138] Yu, F. T. S. and Yin, S., editors. *Photorefractive optics*. Academic Press Inc. Ltda., California, (2000).
- [139] Yeh, P. *Introduction to Photorefractive Nonlinear Optics*. (1993).
- [140] Yet, P. *Introduction to photorefractive nonlinear optics*. Wiley, New York, (1993).
- [141] Frejlich, J. *Photorefractive materials*. Wiley-Interscience, New Jersey, (2007).
- [142] Funahashi, M. and Hanna, J. *Physical Review Letters* **78**, 2184 (1997).
- [143] Klysubun, P. and Indebetouw, G. *Journal of Applied Physics* **91**, 897 (2002).
- [144] Wiederrecht, G. P. and Wasielewski, M. R. *J. Nonlin. Opt. Phys. Mater.* **8**, 107 (1999).

Anexos **A**

Artigos publicados

Effects of fullerene addition on the thermo-optical properties of smectic liquid crystals at the vicinity of the nematic–smectic-*A* phase transition

Lidiane Omena, Pedro B. de Melo, Maria S. S. Pereira, and Italo N. de Oliveira

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

(Received 28 March 2014; published 27 May 2014)

The present work is devoted to the study of the thermo-optical properties of liquid crystals doped with traces of fullerene C_{60} at the vicinity of the nematic–smectic-*A* phase transition. By using the time-resolved Z-scan technique, we measure the temperature dependence of the thermo-optical coefficient and the thermal diffusivity. Our results reveal that the critical behavior of the thermal diffusivity is strongly affected by the fullerene addition. We provide a detailed discussion under the light of the distinct mechanisms behind the thermal transport in liquid-crystal samples.

DOI: [10.1103/PhysRevE.89.052511](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.89.052511)

PACS number(s): 64.70.M–, 42.70.Df, 61.30.Eb

I. INTRODUCTION

The characterization of phase transitions and critical phenomena involving liquid crystals constitutes a challenging topic in soft-matter physics, being a subject of theoretical and experimental investigations for several decades [1–5]. Indeed, liquid-crystalline systems exhibit a large variety of unusual phase sequences which are strongly affected by external fields [6,7], surface anchoring [8], confinement [9], and finite-size effects [10]. In this context, the smectic-*A* (SmA) to nematic (*N*) phase transition plays an important role due to the rich phenomenology associated with the continuous or discontinuous nature of such transition, which is determined by the nematic range of the investigated compound [11–13]. In particular, the nematic range of smectogenic compounds reflects the coupling strength between the nematic and smectic order parameters that delimits the crossover from continuous to discontinuous transition via a Gaussian tricritical point [11]. As a consequence, the equilibrium and dynamical thermal parameters may exhibit an isotropic or a weakly anisotropic critical behavior at the *N*-SmA transition [11,14]. In fact, the study of the effective critical behavior of thermal parameters of liquid crystals has attracted a renewed interest due to their major relevance for electro-optical devices based on electronic and optical properties of liquid-crystal samples [15].

It is well known that the introduction of guest particles may induce dramatical changes in the phase transitions of liquid-crystal hosts [16–20]. A prominent example is the pronounced shift in nematic-isotropic and smectic-nematic transition temperatures due to the addition of ferroelectric nanoparticles [16,17,20]. In particular, it was observed that the local electric field of guest particles reinforces the nematic order parameter, resulting in the enhancement of nematic-isotropic transition temperature [16,21]. However, it was demonstrated that this effect only persists at small concentrations of ferroelectric nanoparticles; otherwise, the particles-induced inhomogeneity becomes predominant and the transition temperatures tend to decrease as a typical quenched disorder phenomenon [17,20]. The reduction of nematic–smectic-*A* transition temperature has also been reported for liquid-crystal samples doped with azo-dyes [19] or containing nonmesogenic impurities [22,23]. Concerning the critical behavior at the nematic–smectic-*A* phase transition, high-resolution calorimetric studies revealed that the critical

exponent of specific heat is sensitive to the concentration and coating of guest magnetic particles [18]. Similar results were obtained for critical exponents of the elastic constant and rotational viscosity by using dynamic light scattering in a liquid-crystalline system containing ferroelectric nanoparticles at the vicinity of the nematic–smectic-*A* phase transition [17].

Recently, special attention has been devoted to the control and amplification of the electronic and optical properties of liquid crystals due to their potential application in optical devices [24–26]. Among the great variety of methods used to modify the properties of liquid-crystal matrices, the addition of electron donor-acceptor molecules has been demonstrated as an excellent alternative for electro-optical purposes, such as data storage and coherent image amplification [25–28]. In particular, it has been reported that the insertion of fullerene C_{60} in nematic liquid crystals leads to a dramatic improvement of the photorefractive response of the samples, being characterized by a large enhancement in the diffraction efficiency of writing beams [29–32]. Indeed, fullerene C_{60} enhances the photocharge generation in nematic samples due to the formation of charge-transfer complexes upon photoexcitation, contributing to the formation of a space-charged field that is responsible for the spatial modulation of the refractive index [26,28]. Further, the introduction of fullerene has also been used to modify the structural organization of cholesteric samples from the formation of twist-bond defects upon low-intensity illumination [33]. Concerning the thermal properties, polarizing optical microscopy and differential scanning calorimetry investigations have not identified any significant contribution associated with the fullerene addition at the nematic-isotropic phase transition [34]. Although the effects associated with the addition of fullerene on the optical properties of nematic liquid crystals have been widely explored, thermal parameters of smectic liquid crystals doped with fullerene have not been investigated so far.

In the present work, we study the thermo-optical properties of liquid crystals doped with traces of fullerene C_{60} at the vicinity of the nematic–smectic-*A* phase transition. By using the time-resolved Z-scan technique, we measure the temperature dependence of the thermo-optical coefficient and the thermal diffusivity of pure and fullerene-doped 8CB samples. Our results show that the introduction of fullerene affects the SmA-*N* transition temperature, as well as the heat diffusion of liquid-crystal hosts, especially at the smectic

phase. Further, we analyze the effects of fullerene addition in the critical behavior of thermal diffusivity under light of the mechanisms behind the heat transport in smectic samples.

II. MATERIAL AND METHODS

We chose the compound 4-octyl-4'-cyanobiphenyl (8CB) as our liquid-crystal sample. It presents an isotropic-nematic phase transition at $T_{NI} = 313.5$ K and a nematic-smectic-A transition at $T_{AN} = 306.5$ K. This compound exhibits a good chemical stability upon laser exposure and it was purchased from Sigma-Aldrich, being used without further purification. The fullerene C_{60} was also purchased from Sigma-Aldrich and its concentration in the liquid-crystal samples was varied in the range of 0–0.4 wt. %. No phase separation was observed at these concentrations. Homeotropic samples were prepared by treating cleaned glass surfaces with surfactant. Spacers were used to maintain the cell thickness at $\ell_0 = 100$ μm . The cells were filled by capillarity action in the isotropic phase of 8CB ($T \approx 323$ K) and slowly cooled down to room temperature. Samples were observed under a crossed-polarized microscope to ensure alignment and uniformity. Samples were placed in a temperature-controlled oven within the accuracy of 0.1 K, with the sample temperature being varied in steps of $\Delta T = 0.2$ K, in a rate of 0.1 K/min. After reaching the target temperature, the measurement was performed after a waiting time of 20 min in order to certify that the system has reached the equilibrium configuration.

The time-resolved Z-scan technique was implemented using a linear polarized cw diode-pumped solid-state (DPSS) laser at $\lambda = 532$ nm as the light source. The laser beam presented a Gaussian profile with a well-defined vertical polarization and the laser power used to excite the sample was $P = 0.8$ – 1.7 mW. The laser beam was focused by a lens with a focal length of 15 cm, which provided a minimum waist of $w_0 = 40$ μm , resulting in a confocal distance $z_c = 9.45$ mm. A mechanical chopper was used to modulate the laser beam, producing square-wave pulses with a duration of 70 ms. The sample was excited at normal incidence in order to avoid reorientation of the orientational order. The sample was moved back and forth along the z axis around the beam waist of the laser during the measurement, with a single displacement step of 5 mm.

III. THERMAL LENS BACKGROUND

The time-resolved Z-scan technique is an efficient method to investigate the thermal properties in low absorbing liquid-crystal samples from the emergence of the thermal lens effect [35,36]. In particular, the thermal lens effect consists in the conversion of the absorbed energy into heat when a Gaussian laser beam passes through the sample, which behaves itself as a lenslike optical element due to the temperature-induced change in the optical path. More specifically, the local heating of the liquid-crystal sample modifies its birefringence, resulting in a self-focusing or defocusing of the beam center. Further, the formation time of the thermal lens can be used to determine the thermal diffusivity of the sample [35]. By considering the aberration model to describe the optical path

change in the thermal lens effect, the transient transmittance in the far field can be expressed as [37]

$$I(\tau) = I(0) \left\{ 1 - \frac{\theta}{2} \tan^{-1} \left[\frac{2\gamma}{(3 + \gamma^2) + (9 + \gamma^2) \left(\frac{\tau_c}{2\tau} \right)} \right] \right\}^2, \quad (1)$$

with $\gamma = z/z_c$, where z is the sample position in relation to the position of minimum beam waist ($z = 0$) and z_c is the confocal parameter. θ is the thermal-induced phase shift of the beam wave front after it passage through the sample. τ is the exposure time of the sample during each square pulse, while τ_c is the characteristic time for the formation of the thermal lens. The parameters τ_c and θ can be directly obtained from the fitting of the experimental data for the transient transmittance by using Eq. (1). θ and τ_c are free parameters which can be associated with the sample and experimental setup parameters as follows:

$$\theta = - \left[\frac{P_i A \ell_0}{\kappa \lambda} \right] \frac{dn_o}{dT} \quad (2)$$

and

$$\tau_c = \frac{w^2}{4D}. \quad (3)$$

Here, w is the beam radius at the sample, defined as $w = w_0 \sqrt{1 + \gamma^2}$, and D is the thermal diffusivity. P_i is the incident laser power, A is the absorption coefficient at the excitation wavelength, and κ is the thermal conductivity. n_o is the ordinary refractive index of the liquid-crystal samples, which can be defined as [38]

$$n_o = \bar{n} - \frac{1}{3} \Delta n(T), \quad (4)$$

where $\bar{n}$ is the average refractive index and $\Delta n(T)$ is the liquid-crystal birefringence, which exhibits a strong dependence on the sample temperature T , due to its relation with the orientational order parameter [38]. Previous works have reported that the average refractive index exhibits a linear decrease as the temperature is enhanced, with $d\bar{n}/dT \approx -10^{-4} \text{K}^{-1}$ [38]. Once such a contribution is around two orders of magnitude lower than the variation rate of the liquid-crystal birefringence with temperature [$d\Delta n(T)/dT$], the thermal variations in the optical path are mainly associated with the variation in the birefringence of liquid-crystal samples. As a consequence, the temperature effects on the beam phase shift θ can be directly attributed to the birefringent thermo-optical coefficient. In what follows, we will use the above description to analyze the effects of the fullerene addition on the thermo-optical properties of liquid crystals close to the nematic-smectic-A phase transition.

IV. RESULTS

In Fig. 1 we show the time evolution of the far-field transmittance for pure 8CB samples and 8CB liquid crystals doped with fullerene at a concentration of 0.1 wt. %. The transient transmittances were recorded for distinct temperatures of samples placed at the position $z = \sqrt{3}z_c$. For the undoped sample, one can observe that a self-focusing behavior ($d\Delta n/dT < 0$) takes place at the nematic and smectic phases

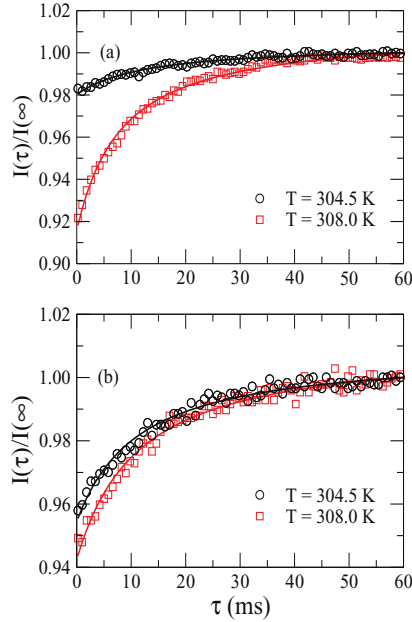


FIG. 1. (Color online) Transient intensities of time-resolved Z-scan measurements in (a) pure 8CB and (b) fullerene-doped 8CB samples at distinct temperatures: $T = 308$ K (red squares) and $T = 304.5$ K (black circles), corresponding to nematic and smectic phases, respectively. The concentration of fullerene in the doped sample was $c = 0.1$ wt. %. Solid lines represent the fitting curves using Eq. (1). In both cases, we observe that the phase shift is less pronounced in the smectic phase.

that is characterized by the increase of the far-field transmittance with the exposure time ($\theta < 0$), as shown in Fig. 1(a). We notice that the phase shift is smaller in the smectic phase, with a slow relaxation to the steady-state regime in both phases. Indeed, the temperature-induced changes in the liquid-crystal birefringence are more pronounced in the nematic phase. This feature is due to the fact that the smectic phase exhibits an additional quasi-long-range translational order. Although the smectic layers impose restrictions to the molecular motion through them, it has been demonstrated that the thermal conductivity is slightly affected by the emergence of the layered structure [39,40], which exhibits a small discontinuity due to the coupling between smectic and nematic order parameters [40,41]. A similar behavior is observed in the fullerene-doped 8CB sample, with the self-focusing of the laser beam ($\theta < 0$) and a smaller phase shift in the smectic phase when compared with the nematic one, as exhibited in Fig. 1(b). However, the evolution to the steady-state regime in the smectic phase seems to be affected by the fullerene addition, with a reduction of the characteristic time for the formation of the thermal lens and the heat diffusion occurring in a more efficient way.

Let us now characterize the effects of the fullerene addition on the thermal properties of smectic phase. In Fig. 2, we present a comparison between the transient intensities of pure

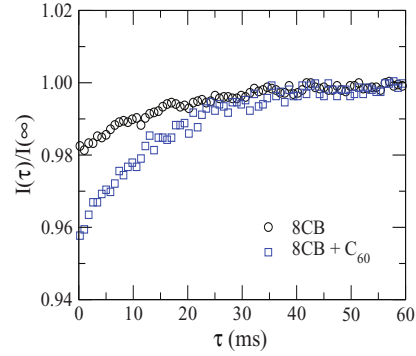


FIG. 2. (Color online) Transient intensities of pure (black circles) and fullerene-doped (blue squares) 8CB samples at the smectic phase, with $T = 304.5$ K. The concentration of fullerene in the doped sample was $c = 0.1$ wt. %. Although the phase shift is higher in the doped sample, one can notice that the steady-state regime is reached faster in such a system, indicating that the addition of fullerene reduces the characteristic time for the formation of the thermal lens.

and fullerene-doped 8CB sample at $T = 304.5$ K, well below the SmA-N transition temperature. Here, one can clearly note that the steady-state regime is reached faster in the doped sample, indicating that the fullerene guest increases the heat diffusion in the smectic phase. In fact, the addition of fullerene enhances the mean free path of hydrodynamic modes responsible for the heat conduction in the liquid-crystal samples, once the mean diameter of the fullerene balls ($d_f \approx 7$ Å) is almost five times smaller than the smectic layer thickness ($d_s \approx 32$ Å). It is important to stress that the transient in the far-field transmittance at normal incidence is associated with the thermal diffusion, because the optical torque responsible for the director reorientation is null at this excitation geometry [42].

Using Eq. (1), one can obtain the phase shift and the thermal diffusivity of pure and fullerene-doped 8CB samples by fitting the time evolution of the far-field transmittance. In Fig. 3, we exhibit the temperature dependence of the phase shift θ at the vicinity of the nematic-smectic-A phase transition. Again, we consider pure and fullerene-doped 8CB samples. The phase shifts were rescaled by the power of the incident laser beam in order to allow a better analysis of the photothermal process. In the pure 8CB sample, one can note that the absolute value of the phase shift decreases as the temperature is reduced, but a small discontinuity is observed at the nematic-smectic-A transition temperature, as shown in Fig. 3(a). Such a behavior is associated with the strong coupling between the thermal fluctuations of the optical axis and the smectic order parameter, once the phase shift reflects the rate of variation of the sample birefringence with temperature, as defined in Eq. (2). In fact, the nematic-smectic-A phase transition presents a crossover from continuous to tricritical behavior in compounds exhibiting a small nematic range, which is characterized by a McMillan ratio $0.93 < T_{AN}/T_{NI} < 1$ [11,14,40]. Indeed, the McMillan ratio for 8CB is $T_{AN}/T_{NI} = 0.977$, and a small discontinuity in nematic order parameter may take

OMENA, DE MELO, PEREIRA, AND DE OLIVEIRA

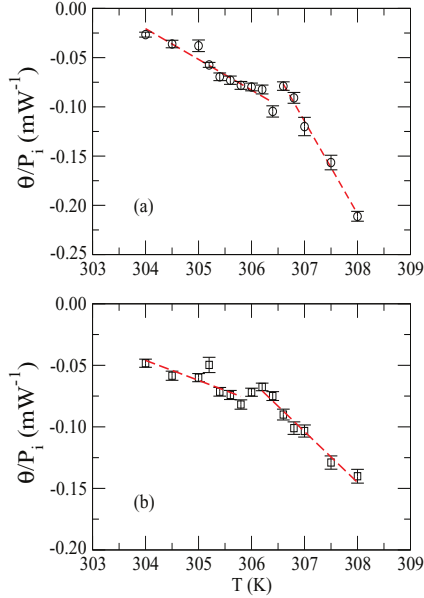
PHYSICAL REVIEW E **89**, 052511 (2014)

FIG. 3. (Color online) Beam phase shift in units of the incident laser power as a function of the temperature, for (a) pure 8CB sample and (b) 8CB containing fullerene at a concentration of 0.1 wt. %. Red dashed lines are just to guide the eyes. Notice that the insertion of fullerene reduces the discontinuity associated with the nematic-smectic-A phase transition.

place at the transition, due to the coupling between smectic order parameter and the thermal fluctuations in the nematic order [43]. As a consequence, an abrupt change in the slope $d\Delta n/dT$ is observed at the transition temperature, resulting in a discontinuous variation of the thermo-optical coefficient. For the 8CB sample doped with fullerene ($c = 0.1$ wt. %), we observe that the discontinuity at the phase transition is reduced, which takes place at a temperature slightly lower than the transition temperature T_{AN} of the pure 8CB sample. Further, we notice that the addition of fullerene at this concentration induces a small enhancement in the absolute value of beam phase shift in the smectic phase.

In order to determine the effects of fullerene addition in the SmA-N phase transition, we exhibit in Fig. 4 the transition temperature, $T_{AN}(c)$, as a function of the fullerene concentration. The transition temperatures were estimated from the polarized optical microscopy of the samples. As one can notice, the SmA-N transition temperature presents a linear decrease as the concentration of fullerene is enhanced, indicating that the introduction of such a nonmesogenic compound modifies the effective interaction that gives rise to the smectic phase. Indeed, previous works have reported that the addition of nonmesogenic materials in the liquid-crystal sample tends to reduce the SmA-N transition temperature [22], due to the emergence of an additional term in the free energy associated with the coupling between the smectic order parameter and the solute concentration. More specifically, it was shown that $T_{AN}(c) = T_{AN}(0) - \Gamma c$, where $T_{AN}(0)$

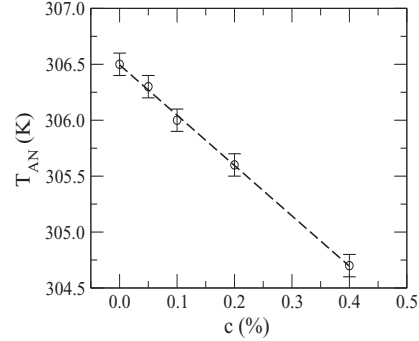


FIG. 4. Smectic-nematic transition temperature as a function of the fullerene weight concentration. The dashed line is the linear regression using the expression $T_{AN}(c) = T_{AN}(0) - \Gamma c$.

is the transition temperature of the pure sample and Γ is a coefficient representing the coupling between smectic order parameter and the concentration of the nonmesogenic guest [22,23].

In Fig. 5, we present the effective thermal diffusivity as a function of the reduced temperature, $t = [T - T_{AN}(c)]/T_{AN}(c)$, for pure and fullerene-doped ($c = 0.1$ wt. %)

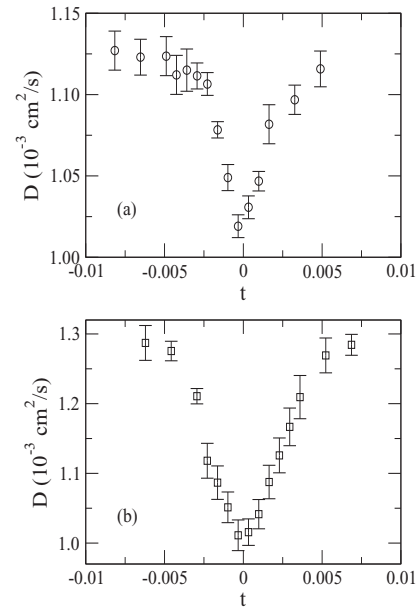


FIG. 5. Temperature dependence of the effective thermal diffusivity of (a) pure and (b) fullerene-doped 8CB samples at the vicinity of the nematic-smectic-A phase transition. The concentration of fullerene in the doped sample was $c = 0.1$ wt. %. Notice that the addition of fullerene does not modify the vanishing critical behavior of the thermal diffusivity at the SmA-N phase transition, indicating that heat diffusion is governed by short-range processes.

052511-4

8CB samples. The thermal diffusivity was computed by using Eq. (3), from the estimation of the characteristic time for the formation of the thermal lens during the laser exposure. In a pure 8CB sample, it is observed that the effective thermal diffusivity exhibits a critical behavior at the nematic–smectic-A phase transition, vanishing at the transition temperature. Such behavior is similar to that reported by previous works using photopyroelectric and thermal wave techniques [14,15]. In particular, the vanishing critical behavior of the thermal diffusivity is usually associated with the divergence of the specific heat at the transition, while the thermal conductivity stays finite [14]. In fact, the divergence of the correlation length and the emergence of long-range correlations does not affect the thermal conductivity, which is governed by short-range processes [44]. A similar scenario is observed in Fig. 5(b), with the thermal diffusivity presenting a critical vanishing at the transition temperature of the doped sample. Although the fullerene inclusion is expected to suppress the critical divergence of the specific heat similar to that reported for 8CB containing small quartz spheres at very low concentrations [45], the vanishing critical behavior of the thermal diffusivity still holds. In this case, the addition of fullerene does not favor a nondissipative coupling between Goldstone modes whose relaxation rates go to zero as the correlation length diverges, which would give rise to a divergent critical behavior of the thermal conductivity at the nematic–smectic-A phase transition [46]. At temperatures where the smectic order is well established ($t < -0.005$), we can notice that the thermal diffusivity is higher in the fullerene-doped sample than in the pure one, indicating the enhancement in the heat diffusion due to the fullerene addition.

V. SUMMARY AND CONCLUSIONS

In summary, we have studied the effects of the addition of fullerene in the thermo-optical properties of 8CB liquid-crystal samples at the vicinity of the nematic–smectic-A phase transition. By using the time-resolved Z-scan technique, we characterized the formation of a thermal lens in pure and doped samples. Our results showed that the addition of fullerene induces a reduction in the nematic–smectic-A transition temperature, which may be attributed to the emergence of a coupling between the smectic order parameter and the concentration of guest particles. Similar results have been reported for 8CB samples containing distinct nonmesogenic impurities [22,23]. Further, we showed that the critical vanishing behavior of the thermal diffusivity still holds as the fullerene is added in liquid-crystal samples. Such a result indicates that the insertion of such guest particles does not favor a nondissipative coupling between long-lived Goldstone modes, with the heat diffusion being governed by short-range processes. The present results suggest that the insertion of fullerene may induce significant modifications in the thermo-optical properties of liquid-crystal samples, a feature that can be explored in future applications of such a guest-host system in electro-optical devices.

ACKNOWLEDGMENTS

We are grateful to M. L. Lyra and C. Jacinto for useful discussions. This work was partially supported by Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Fluidos Complexos (INCT-FCx), CAPES, CNPq/MCT, FAPEAL, and FINEP (Brazilian Research Agencies).

- [1] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon Press, Oxford, 1993).
- [2] R. Pindak, W. O. Sprenger, D. J. Bishop, D. D. Osheroff, and J. W. Goodby, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 173 (1982).
- [3] T. Stoebe, P. Mach, and C. C. Huang, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1384 (1994).
- [4] L. D. Pan, B. K. McCoy, S. Wang, W. Weissflog, and C. C. Huang, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 117802 (2010).
- [5] T. Ostapenko, D. B. Wiant, S. N. Sprunt, A. Jákli, and J. T. Gleeson, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 247801 (2008).
- [6] M. S. S. Pereira, M. L. Lyra, and I. N. de Oliveira, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 177801 (2009).
- [7] B. Wen and C. Rosenblatt, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 195505 (2002).
- [8] M. S. S. Pereira, I. N. de Oliveira, and M. L. Lyra, *Phys. Rev. E* **84**, 061706 (2011).
- [9] Z. Kutnjak, S. Kralj, G. Lahajnar, and S. Zumer, *Phys. Rev. E* **68**, 021705 (2003).
- [10] C. Bahr, *Int. J. Mod. Phys. B* **8**, 3051 (1994).
- [11] C. W. Garland and G. Nounesis, *Phys. Rev. E* **49**, 2964 (1994).
- [12] E. Anesta, G. S. Iannacchione, and C. W. Garland, *Phys. Rev. E* **70**, 041703 (2004).
- [13] F. Beaubois, T. Clavier, J. P. Marcerou, J. C. Rouillon, H. T. Nguyen, C. W. Garland, and H. Haga, *Phys. Rev. E* **56**, 5566 (1997).
- [14] M. Marinelli, F. Mercuri, S. Foglietta, U. Zammit, and F. Scudieri, *Phys. Rev. E* **54**, 1604 (1996).
- [15] J. Morikawa, T. Hashimoto, A. Kishi, Y. Shinoda, K. Ema, and H. Takezoe, *Phys. Rev. E* **87**, 022501 (2013).
- [16] F. Li, O. Buchnev, C. I. Cheon, A. Glushchenko, V. Reshetnyak, Y. Reznikov, T. J. Sluckin, and J. L. West, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 147801 (2006); **99**, 219901(E) (2007).
- [17] A. Mertelj, L. Cmok, M. Copic, G. Cook, and D. R. Evans, *Phys. Rev. E* **85**, 021705 (2012).
- [18] G. Cordoyiannis, L. K. Kurihara, L. J. Martinez-Miranda, C. Glorieux, and J. Thoen, *Phys. Rev. E* **79**, 011702 (2009).
- [19] D. Bauman and H. Moryson, *J. Mol. Struct.* **404**, 113 (1997).
- [20] A. Lorenz, N. Zimmermann, S. Kumar, D. R. Evans, G. Cook, M. F. Martínez, and H.-S. Kitzerow, *J. Phys. Chem. B* **117**, 937 (2013).
- [21] L. M. Lopatina and J. V. Selinger, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 197802 (2009).
- [22] K. Denolf, B. Van Roie, C. Glorieux, and J. Thoen, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 107801 (2006).
- [23] K. Denolf, G. Cordoyiannis, C. Glorieux, and J. Thoen, *Phys. Rev. E* **76**, 051702 (2007).
- [24] M. O'Neill and S. M. Kelly, *Adv. Mater.* **15**, 1135 (2003).
- [25] F. Simoni and O. Francescangeli, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, R439 (1999).
- [26] I. C. Khoo, *Phys. Rep.* **471**, 221 (2009).

OMENA, DE MELO, PEREIRA, AND DE OLIVEIRA

PHYSICAL REVIEW E **89**, 052511 (2014)

- [27] G. P. Wiederrecht, B. A. Yoon, and M. R. Wasielewski, *Science* **270**, 1794 (1995).
- [28] O. Ostroverkhova and W. E. Moerner, *Chem. Rev.* **104**, 3267 (2004).
- [29] I. C. Khoo, J. Ding, Y. Zhang, K. Chen, and A. Diaz, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3587 (2003).
- [30] X. Sun, C. Ren, Y. Pei, and F. Yao, *J. Phys. D* **41**, 245105 (2008).
- [31] X. Sun, Y. Pei, F. Yao, J. Zhang, and C. Hou, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 201115 (2007).
- [32] L. Song, W.-K. Lee, and X. Wang, *Opt. Express* **14**, 2197 (2006).
- [33] O. Trushkevych, P. Ackerman, W. A. Crossland, and I. I. Smalyukh, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 201906 (2010).
- [34] H. Duran, B. Gazdecki, A. Yamashita, and T. Kyu, *Liq. Cryst.* **32**, 815 (2005).
- [35] N. M. Kimura, A. de Campos, P. A. Santoro, M. Simes, S. L. Gómez, and A. J. Palangana, *Phys. Lett. A* **370**, 173 (2007).
- [36] J. R. D. Pereira, A. M. Mansanares, A. J. Palangana, and M. L. Baesso, *Phys. Rev. E* **64**, 012701 (2001).
- [37] C. A. Carter and J. M. Harris, *Appl. Opt.* **23**, 476 (1984).
- [38] J. Li, S. Gauza, and S.-T. Wu, *J. Appl. Phys.* **96**, 19 (2004).
- [39] F. Rondelez, W. Urbach, and H. Hervet, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1058 (1978).
- [40] M. Marinelli, F. Mercuri, U. Zammit, and F. Scudieri, *Phys. Rev. E* **58**, 5860 (1998).
- [41] U. Zammit, S. Paoloni, F. Mercuri, M. Marinelli, and F. Scudieri, *AIP Adv.* **2**, 012135 (2012).
- [42] P. Oswald and P. Pieranski, *Nematic and Cholesteric Liquid Crystals* (CRC Press, Boca Raton, 2005).
- [43] I. Lelidis, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1267 (2001).
- [44] F. Mercuri, U. Zammit, and M. Marinelli, *Phys. Rev. E* **57**, 596 (1998).
- [45] M. Marinelli, A. K. Ghosh, and F. Mercuri, *Phys. Rev. E* **63**, 061713 (2001).
- [46] P. C. Hohenberg and B. I. Halperin, *Rev. Mod. Phys.* **49**, 435 (1977).



Contents lists available at ScienceDirect

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/saa

Synthesis and spectroscopic characterization of a fluorescent pyrrole derivative containing electron acceptor and donor groups



A.K.A. Almeida^a, M.P. Monteiro^b, J.M.M. Dias^c, L. Omena^b, A.J.C. da Silva^a, J. Tonholo^a, R.J. Mortimer^d, M. Navarro^c, C. Jacinto^b, A.S. Ribeiro^{a,d}, I.N. de Oliveira^{b,*}

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

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

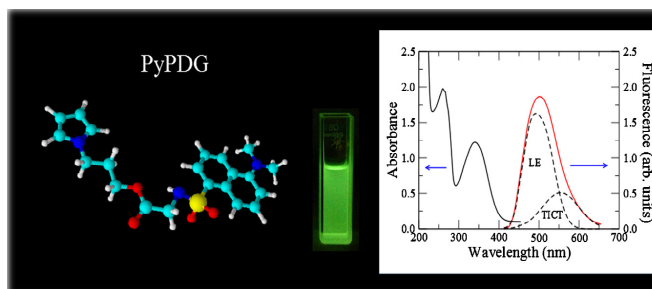
^c Departamento de Química Fundamental, CCEN, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife-PE, Brazil

^d Department of Chemistry, Loughborough University, LE11 3TU Leicestershire, United Kingdom

HIGHLIGHTS

- The synthesis of a new pyrrole derivative containing the dansyl group is reported.
- The emission of PyPDG is high sensitive to the temperature and polarity environment.
- The emission intensity of PyPDG enhances as the solvent temperature is increased.
- The fluorescence of PyPDG is analyzed in light of a thermally activated mechanism.
- We characterize the electrochemical and emission properties of the polymerized material.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 August 2013

Received in revised form 24 February 2014

Accepted 8 March 2014

Available online 20 March 2014

Keywords:

Dansyl

Pyrrole

Twisted Intramolecular Charge Transfer (TICT)

Fluorescence

Thermal effects

ABSTRACT

The synthesis and fluorescence characterization of a new pyrrole derivative (PyPDG) containing the electron donor–acceptor dansyl substituent is reported. The effects of temperature and solvent polarity on the steady-state fluorescence of this compound are investigated. Our results show that PyPDG exhibits desirable fluorescent properties which makes it a promising candidate to be used as the photoactive material in optical thermometry and thermography applications. Further, the electrochemical and emission properties of polymeric films obtained from the oxidation polymerization of PyPDG are also analyzed.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

Introduction

The synthesis of new organic π -conjugated compounds has attracted remarkable interest over the past decade due to the

possibility of exploring such materials in the design of new electro-optical devices [1–3]. In fact, highly conjugated compounds have been reported as an excellent alternative to sensing and imaging applications which require an active matrix with luminescent properties that are sensitive to the external conditions, such as the medium polarity [4,5] and the environment temperature [6,7]. In this context, the class of organic molecules containing

* Corresponding author. Tel.: +55 8232141778.

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

<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.03.012>

1386–1425/© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

electron donor and acceptor groups has played an important role once they present a rich phenomenology related to the mechanism of intramolecular charge transfer (ICT) [8]. In particular, dimethyl-amino-substituted aromatic compounds may exhibit a dual fluorescence upon a single excitation which is directly associated with a large charge separation and the emergence of highly polar excited states from the process of the Twisted Intramolecular Charge Transfer (TICT) [8]. Indeed, the TICT state corresponds to a rotational isomer stabilized by a polar medium in which a complete charge transfer has occurred [8,9]. In addition to the short wavelength emission arising from the locally excited (LE) state [10], the deexcitation from the TICT state takes place at a lower energy level, thus leading to a red-shifted second emission which is sensitive to the temperature, the polarity, and the viscosity of the solvent environment [8,10,11]. As a consequence, compounds presenting the TICT mechanism have been successfully used in distinct timely applications, such as in real-time microviscosity probes [12], molecular recognition [13], as well as in the imaging of living cells [14].

Since the prominent work reporting the assembly of a light-emitting diode based on a polymeric material [15], several studies have been devoted to the design of new π -conjugated polymers containing fluorescent groups in their architectures [16–18]. In particular, such systems exhibit optical and electronic properties similar to inorganic semiconductor materials, giving rise to a new generation of organic semiconductors with useful characteristics, such as mechanical flexibility, thermal stability, and low cost of production. In fact, a large variety of optoelectronic devices based on conjugated polymers has been demonstrated from the electronic transport and/or the light emission in these systems, including organic light emitting diodes (OLED) [19], organic field-effect transistors (OFET) [20,21], and photovoltaic devices [22,23]. Although many conjugated polymers have been explored in the development of optoelectronic devices, polypyrrole and its derivatives constitute an important class of polymeric compounds due to their low oxidation potential, high stability, and the good capability of being chemically modified without the loss of the conductive properties [24,25]. As a result, properly functionalized pyrrole derivatives have been identified as ideal photoactive materials for a large variety of chemosensing applications, such as DNA recognition [26], diagnosis of hepatitis C virus [27], electronic tongue [28], and gases detection [29].

An attractive feature of polymeric materials is the possibility to alter their electronic and spectral properties through the attachment of different functional groups in their polymeric backbone [30–32]. Such a desirable characteristic has been widely used in the fluorescent label technique, which explores the side attachment of fluorophore groups in the polymeric chain [33]. Among the large variety of fluorophore groups, dansyl probes have played an important role due to their high sensitivity to the environmental conditions which is associated with the formation of TICT states [18,4,34,35]. As a consequence, several practical applications have been realized from the covalent linkage of dansyl groups in a polymer backbone [18,36,37]. By using blends of electroluminescent polymers and polysilanes functionalized with dansyl moieties, it was demonstrated that blend-based OLEDs present an improved performance as compared with OLEDs based on single electroluminescent polymer [37]. Recently, the synthesis was reported of a fluorescent polythiophene derivative bearing a donor–acceptor dansyl substituent that exhibits fluorescent and electrochromic properties [17].

In the present work, we report the synthesis and spectroscopic characterization of a new pyrrole derivative containing the electron donor–acceptor dansyl substituent. 3-(*N*-pyrrolyl)propyl dansylglycinate (PyPDG) was prepared by simple route using dansylglycine as a precursor [38]. The effects of solvation and

temperature on the steady-state fluorescence of PyPDG are investigated. We show that the resultant compound preserves the fluorescent properties of the dansylglycine and presents an electrochemical response inherent to polypyrrole.

Experimental

Materials

Unless otherwise stated, all chemical reagents were purchased from Sigma–Aldrich, Vetec, or Acros and used as received. The solvents of analytical grade were dried by conventional procedures and distilled prior to use. The compounds were characterized by ^1H NMR spectroscopy, FTIR and elemental analysis.

Instrumentation

The ^1H NMR spectra were recorded using a Bruker spectrometer operating at a frequency of 400 MHz. The FTIR spectra were acquired with a Bruker IFS66 spectrophotometer using KBr pellets. The elemental analysis determinations were performed using a Carlo Erba equipment. Melting points were determined on a Micro Química MQAPF 301 melting point apparatus and are uncorrected.

Number- and weight-average molecular weights (M_n , M_w) were measured by size exclusion chromatography (SEC) against polystyrene (PS) standards, using a Polymer Laboratory PLGel 10 mm Mixed-C column, a Shodex RI-71RI detector, and a Shimadzu LC-10 AD pump, in THF, at a 1.0 mL min^{-1} flow rate. Cyclic voltammograms were recorded on an Autolab PGSTAT30 galvanostat/potentiostat by using a three-electrode cell.

Steady-state fluorescence and absorption

In order to investigate the solvation and thermal effects, the steady-state fluorescence of PyPDG was probed by exciting the sample with the Innova 90 CW Argon laser (Coherent) tuned at 457 nm. The excitation power was fixed at $P_0 = 5.2\text{ mW}$ in all measurements to allow a comparative analysis of the emission intensity. The emission was collected by an optical fiber connected to a monochromator Scintec, model 9057. The signal was detected by a photomultiplier tube model S-20 and it was amplified with a lock-in amplifier SR530 (Stanford Research Systems). By using a homemade electric oven with a precision of 0.1 K, the sample temperature was varied from 295 K up to 316 K, in steps of 3 K. The solutions of PyPDG presented a concentration of 1.0 mg/mL and all emission measurements were carried out at the same experimental conditions. Absorption spectra were obtained using a spectrophotometer Perkin Elmer LAMBDA 1050.

Synthesis

1-(3-Bromopropyl)pyrrole and 1-(3-iodopropyl)pyrrole were synthesized according to the procedure described in previous literature [38] and were obtained in 64% and 57% yield, respectively. The data of ^1H NMR, FTIR and elemental analysis are in agreement with those previously reported for both pyrrole derivatives [38].

3-(*N*-pyrrolyl)propyl dansylglycinate (PyPDG)

1-(3-Iodopropyl)pyrrole (0.66 g, 2.82 mmol) and 1,8-bis(dimethylamino)naphthalene (proton-sponge[®], 0.44 g, 2.09 mmol) were added to a solution of dansylglycine (0.63 g, 2.05 mmol) in 15 mL dry CH_3CN . The reaction mixture was stirred at 50°C for 1.5 h, and the white precipitate was removed by filtration. CH_3CN (15 mL) was added to the crude product, which was followed by stirring, and the precipitate was removed again by filtration. The

filtration step was repeated until no more precipitate was formed. The crude product was chromatographed on silica using CH_2Cl_2 as eluent to give 0.50 g (59% yield) of the compound as a pale yellow solid. M.p. 84.9–85.5 °C; ^1H NMR (400 MHz, methanol- d_4 , δ): 8.56 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 8.37 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 8.18 (dd, $J = 7.3$ and 1.2 Hz, 1H), 7.62–7.54 (m, 2H), 7.27 (dd, $J = 7.5$ and 1.2 Hz, 1H), 6.57 (m, 2H), 5.99 (m, 2H), 3.80–3.70 (m, 6H), 2.87 (s, 6H), 1.92–1.78 (m, 2H); FTIR (KBr): 3287 (s, ν (N–H)), 3098 (w, ν (C–H₂) pyrrole), 2928 (m, ν_{as} (C–H)), 2776 (m, ν_{as} (C–H)), 1752 (s, ν (C=O)), 1576 (w, ν_{as} (C=C)), 1325 (w, δ (N–H)), 1227 (m, δ (C–H, naphthalene)), 1160 (m, ν (C–O)), 789 (m, $\delta_{\text{out-of-plane}}$ (C–H, naphthalene)), 721 (s, $\delta_{\text{out-of-plane}}$ (C–H₂ pyrrole)) cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$: C 60.70, H 6.06, N 10.11, O 15.42, S 7.72; found: C 63.05, H 6.27, N 9.09, O 14.05, S 7.54.

Poly[3-(*N*-pyrrolyl)propyl dansylglycinate] (PPyPDG)

PyPDG (0.40 g; 1.01 mmol) dissolved in 100 mL dry CHCl_3 was added by dropwise to a FeCl_3 suspension (0.80 g; 5.04 mmol) in 20 mL dry CHCl_3 , under N_2 . The mixture was stirred for 48 h at room temperature. The polymer was precipitated by addition of CH_3OH , filtered, and purified by Soxhlet extraction with CH_3OH . The purified polymer was dried under vacuum at 50 °C for 6 h. A black solid (0.16 g) was obtained. ^1H NMR (400 MHz, dimethyl sulfoxide- d_6 , δ): 8.53, 8.35, 8.22, 8.12–7.97, 7.52, 7.37, 7.29, 2.83, 3.80–3.65, 1.78–1.90. FTIR (KBr): 3460 (s, ν (N–H)), 2928 (m, ν_{as} (C–H)), 2779 (m, ν_{as} (C–H)), 1752 (s, ν (C=O)), 1560 (w, ν_{as} (C=C)), 1322 (s, δ (N–H)), 1203 (m, δ (C–H, naphthalene)), 1143 (m, ν (C–O)), 791 (m, $\delta_{\text{out-of-plane}}$ (C–H, naphthalene)) cm^{-1} . $M_w = 2.67 \times 10^4$, $M_n = 1.93 \times 10^4$ and polydispersity index (M_w/M_n) of 1.38.

Film deposition

The polymer films were prepared by dissolving 1.0 mg PyPDG in CH_2Cl_2 (1.0 mL), followed by their coating onto ITO/glass (Delta Technologies, 8–12 Ω , coated area = 1.0 cm^2) electrodes via casting of the polymer solution onto the electrode (100 $\mu\text{L cm}^{-2}$). The films were then dried at room temperature. The polymer films had been rinsed with CH_3CN prior to the electrochemical analysis.

Electrochemistry

The polymer films deposited onto ITO/glass were characterized by cyclic voltammetry in 0.1 mol L^{-1} $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ solution as supporting electrolyte, using a Pt wire as the counter electrode and an Ag/Ag^+ (0.1 mol L^{-1} , CH_3CN) electrode as reference, at a scan rate of 20 mV s^{-1} . Cyclic voltammograms were acquired within the potential scan range of $-1.8 \leq E \leq 0.85$ V vs. Ag/Ag^+ (0.1 mol L^{-1} , $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$).

Results and discussion

Synthesis

The synthetic route to obtain PyPDG and its polymer was divided into three steps: the first one involved preparation of pyrrole derivatives, the second was the esterification step and the third was the polymerization of the monomer using FeCl_3 (Fig. 1). Pyrrole derivative was prepared by condensation of the primary amines with 2,5-dimethoxytetrahydrofuran, in glacial acetic acid, to give in one step *N*-substituted pyrrole. This method is applicable to a large variety of substituted aliphatic and aromatic amines and it has the advantages of simplicity, mild conditions and good yields from readily available starting

materials. 1-(3-Iodopropyl)-pyrrole was prepared by nucleophilic substitution of the brominated precursor. The esterification of the 1-(3-Iodopropyl)-pyrrole with dansylglycine using proton-sponge[®] as a selective proton abstractor affords PyPDG with good yield. Finally, the oxidative polymerization of PyPDG with FeCl_3 in CHCl_3 generates a black polymer (PPyPDG).

Fluorescence of PyPDG

In Fig. 2, we exhibit the absorption and emission spectra of PyPDG in toluene. In both cases, the sample temperature was kept at 295 K. From the absorption spectrum, we observe that the PyPDG presents two absorption bands at $\lambda_a = 260.5$ nm and $\lambda_b = 338.4$ nm, corresponding to the lowest $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions which are typical of the aminonaphthalene derivatives [39]. In particular, the absorption band centered at $\lambda_a = 260.5$ nm corresponds to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition from the fundamental state, S_0 , to the short-axis polarized state, 1L_a , while the absorption band centered at $\lambda_b = 338.4$ nm is associated with the transition from S_0 to the long-axis polarized state 1L_b . It is important to stress that the lowest absorption bands of the aminonaphthalene derivatives are associated with the formation of locally excited states (LE), which tend to be insensitive to the solvent polarity. In fact, we have not observed any effect associated with the solvent polarity on the absorption spectrum of PyPDG. Concerning with the fluorescence, we observe that PyPDG presents a broad emission spectrum ranging from 420 nm to 650 nm, with a maximum intensity at $\lambda_f = 501.9$ nm. The fluorescence spectrum of PyPDG is quite similar to the emission spectrum of dansylglycine (not shown), indicating a minor contribution of the pyrrole group to the emission state of PyPDG. The broad emission of PyPDG can be directly attributed to the radiative relaxation from the LE and TICT states, with the later being very sensitive to the polarity of the solvent. Indeed, it was previously reported that dansyl moieties exhibit a dual fluorescence which is characterized by a double exponential decay of the transient fluorescence intensity [40,41]. More specifically, the mixing of 1L_a and 1L_b polarized states of the aminonaphthalene group constitute the emitting state of PyPDG, with the emergence of a charge-transfer state from the promotion of a lone-pair electron of the amino group into a π^* -antibonding orbitals of the naphthalene ring [39,41]. As consequence, we observe a noticeable red shift in the emission of PyPDG as the polarity of the solvent is increased. Although the red shift in the fluorescence spectrum is typical of $\pi \rightarrow \pi^*$ electronic transition, several works have reported a red shift on the fluorescence phenomenon involving a TICT state [8]. The data of absorption and fluorescence from PyPDG are summarized in Table 1.

The Stokes shift $\nu_a - \nu_f$ can be used to estimate the variation in the dipole moment of the PyPDG molecule upon excitation [6]. In particular, we use the empirical polarity parameter E_T^N introduced by Reichardt and Welton [5,42], which reduces the effects associated with the error estimative of the Onsager cavity radius of the molecule of interest. Further, the E_T^N parameter provides a better description of the microscopic environment of molecular dipoles in solution rather than the other bulk polarity functions based on the permittivities and the refractive indices of the solvents, by including the formation of hydrogen bonding and the distinct mechanisms of the intramolecular charge transfer [42,43]. More specifically, the variation of molecular dipole moment can be obtained from:

$$\nu_a - \nu_f = 11307.6 \left[\left(\frac{\delta\mu}{\delta\mu_B} \right)^2 \left(\frac{a_B}{a} \right)^3 \right] E_T^N + \text{constant}. \quad (1)$$

Here, ν_a and ν_f are respectively the absorption and fluorescence maximum wavenumbers in cm^{-1} . $\delta\mu_B = 9$ D and $a_B = 6.2$ Å are

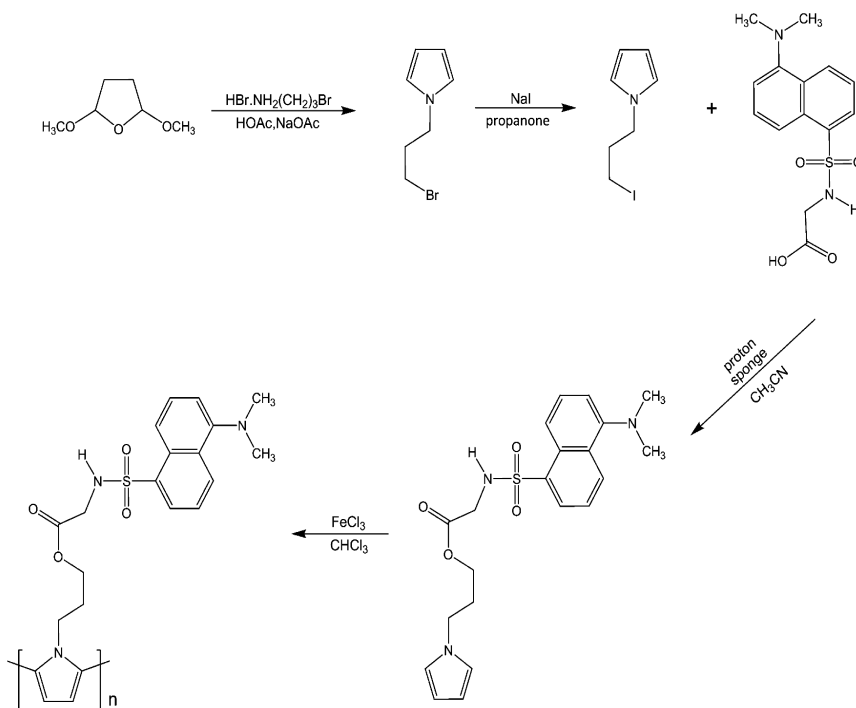


Fig. 1. Synthetic route for the preparation of 3-(N-pyrrolyl)propyl dansylglycinate (PyPDG) and polymerization of PyPDG, to obtain PPyPDG.

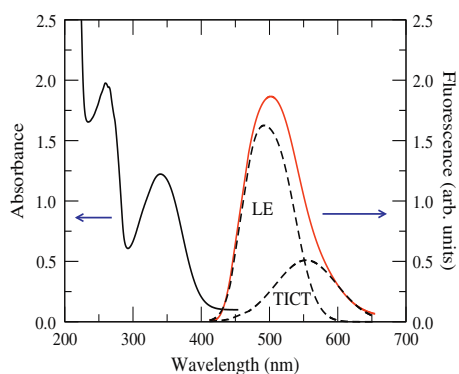


Fig. 2. Absorption (solid black line) and fluorescence (solid red line) of PyPDG in toluene. The dashed lines correspond to the Gaussian deconvolution of the fluorescence spectrum of PyPDG. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

respectively the dipole moment change upon excitation and the Onsager cavity radius of the betaine dye [5]. $\delta\mu$ and a corresponds to the variation of the dipole moment and the Onsager cavity radius of the molecule of interest. In Fig. 3, we present the Stokes shift of PyPDG as a function of the solvent polarity parameter E_T^N . By determining the slope m from linear regression of the data (dashed line), we can evaluate the dipole moment variation for PyPDG by using the following relation:

$$\delta\mu = \sqrt{\frac{\delta\mu_B^2 \times m \times a^3}{11307.6 \times a_B}} \quad (2)$$

From the molar mass and the density of PyPDG, $M_p = 415.50$ g/mol and $\rho_p = 1.21$ g/cm³, we estimate the Onsager cavity radius $a = 5.14$ Å and the variation of the dipole moment $\delta\mu = 3.48$ D for PyPDG molecule. This value is in good agreement with previous results reported for other dansyl derivatives [4,39,49]. However, the small variation of dipole moment indicates that the radiative decay from locally excited state corresponds to the main mechanism for the fluorescence spectrum of the dansyl

Table 1

Solvatochromic data and solvents parameters: λ_a (ν_a) and λ_f (ν_f) are the absorption and fluorescence peak wavelengths (wavenumbers), respectively. ($\nu_a - \nu_f$) is the Stokes shift. ϵ is the solvent dielectric constant and E_T^N is the Reichardt solvent parameter [5].

Solvent	ϵ	λ_a (nm)	λ_f (nm)	$(\nu_a - \nu_f)$ (cm ⁻¹)	E_T^N
Toluene	2.36	338.4	501.9	9626.5	0.099
Chloroform	4.81	338.9	512.0	9975.9	0.259
Dichloromethane	8.93	338.5	515.0	10124.6	0.309
Acetone	21.01	338.1	525.6	10551.1	0.355
Acetonitrile	36.64	338.4	528.2	10618.6	0.460

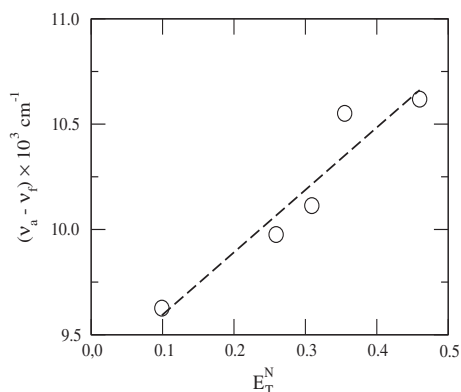


Fig. 3. Stokes shift as a function of the solvent polarity parameter E_T^N . The dashed line represents the linear regression of the data.

moiety. In this case, the deactivation of the TICT state is expected to occur through a non-radiative decay which tend to be more pronounced as the solvent temperature is enhanced.

In order to investigate the thermal effects on the fluorescence properties of the system, we show in Fig. 4 the emission spectra of the PyPDG dissolved in acetonitrile for different temperatures. For all measurements, the excitation laser power was fixed at $P_0 = 5.2$ mW and it was rigorously monitored in order to allow a comparative analysis of the measured spectra. As one can note, the emission intensity of PyPDG increases as the solvent temperature is raised, indicating that the reduction of the solvent viscosity does not play a major role in the fluorescence of this compound. Such a result contrasts with the typical behavior reported for molecular rotors based on the TICT phenomenon. Indeed, the emission intensity of molecular rotors decreases as the solvent viscosity diminishes due to the enhancement of the molecular torsional relaxation that induces the radiationless decay [12,44,45]. This is not the case of PyPDG, although it presents the pyrrolyl propyl as a very flexible group. In fact, the enhancement of emission intensity with the solvent temperature shows that the fluorescence of PyPDG takes place through a thermally activated mechanism. Further, we observe that the fluorescence peak wavelength is not shifted as the solvent temperature is raised and thus the thermochromic effect on this system can be disregarded.

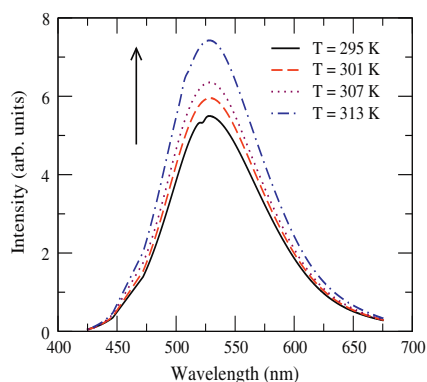


Fig. 4. Emission spectra of PyPDG in acetonitrile for different temperatures. Notice the increase of the emission intensity as the solvent temperature is raised.

The maximum of the emission intensity $I_{max}(T)$ can be directly related with fluorescence quantum yield Φ_f by [12]:

$$I_{max}(T) = \gamma \cdot c \cdot I_{exc} \cdot \Phi_f(T), \quad (3)$$

where γ represents the gain of the detection apparatus, c is the fluorophore concentration, and I_{exc} is excitation intensity. If a reference temperature T_0 is defined, we can compute

$$\frac{I_{max}(T)}{I_{max}(T_0)} = \frac{\Phi_f(T)}{\Phi_f(T_0)}. \quad (4)$$

By considering that the fluorescence of PyPDG is governed by a thermally activated mechanism, we can write the effective emission rate as [8]

$$k_f = k_0 + k_1 e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (5)$$

where E_a is the activation energy, k_0 is the residual emission rate at low temperature, while k_1 is the amplitude of the thermally activated contribution. Disregarding the thermal effects on the non-radiative decay from the excited state, it is straightforward to show that the quantum yield satisfies an Arrhenius relation which is given by:

$$\ln \left[\frac{\Phi(T)}{\Phi(T_0)} \right] = \frac{E_a}{k_B} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right). \quad (6)$$

In Fig. 5 we exhibit the Arrhenius plot for the quantum yields of the PyPDG as a function of temperature, in solvents with distinct polarities. As one can observe, the quantum yield increases in both solvents as the sample temperature is raised. By using Eq. (6), we can estimate the activation energy from the angular or linear coefficients of the linear regression (dashed lines). Here, we notice that the activation energy is very sensitive to the solvent polarity, presenting a higher value in acetonitrile ($E_a = 0.13$ eV) than that obtained in toluene ($E_a = 0.08$ eV). Such a result shows that the radiative decay process of PyPDG is favored in a non-polar environment, in agreement with previous solvatochromic analysis that revealed that the fluorescence phenomenon in PyPDG is governed by the radiative decay from the locally excited state. The enhancement of the fluorescence intensity of PyPDG as the environment temperature is increased opens the possibility of using such compound as the photoactive material in optical thermometry and thermography applications.

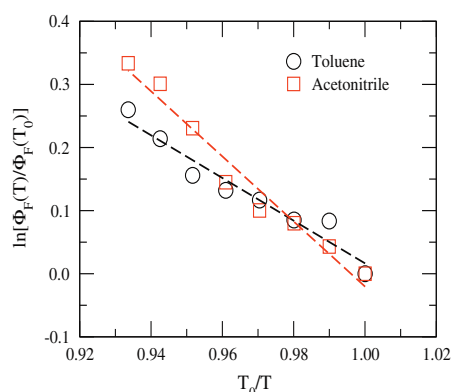


Fig. 5. Thermal dependence of the quantum yields of PyPDG in solvents with distinct polarities: toluene (circle) and acetonitrile (square). Dashed lines represent the linear regression by using Eq. (6).

Electrochemistry and fluorescence of PPyPDG

As we have presented above, PPyPDG presents a broad fluorescence spectrum which is sensitive to the polarity and temperature of the environment. The presence of pyrrole moiety on its molecular structure provides the possibility of producing polymeric films with interesting conductive and fluorescent properties. In order to characterize the conductive properties of PPyPDG, we present in Fig. 6 the cyclic voltammogram of the PPyPDG films deposited by casting onto ITO/glass electrodes. It was observed that PPyPDG films display an irreversible anodic wave with anodic peak potential (E_{pa}) at 0.52 V vs. Ag/Ag⁺ and a poorly defined redox pair in the cathodic region. Such a result is associated with *n*-doping of the polymer, a process in which the cation enters in the polymeric structure and neutralizes the negative charge formed during the reduction process.

The cyclic voltammetry can be used to estimate the relative position of HOMO and LUMO energy levels of the conjugated polymer, E_{HOMO}^{HOMO} and E_{LUMO}^{LUMO} , respectively. According to empirical relationship proposed in previous works [46,47], HOMO and LUMO energy levels can be obtained from the onset oxidation potential, E_{ox}^{onset} , and the onset reduction potential, E_{red}^{onset} , as follows:

$$E_{HOMO}^{HOMO} = -(E_{ox}^{onset} + 4.40) \text{ eV} \quad (7)$$

$$E_{LUMO}^{LUMO} = -(E_{red}^{onset} + 4.40) \text{ eV} \quad (8)$$

$$E_g^{ec} = (E_{LUMO}^{LUMO} - E_{HOMO}^{HOMO}) \text{ eV}, \quad (9)$$

where E_g^{ec} represents the electrochemical band gap energy. Here, the energy value of -4.40 eV corresponds to the HOMO/LUMO energy levels of the reference ferrocene/ferricenium redox pair [48]. Thus, the HOMO and LUMO energy levels as well as the electrochemical band gap energy of the PPyPDG films are respectively $E_{HOMO}^{HOMO} = -4.72$ eV, $E_{LUMO}^{LUMO} = -3.84$ eV, and $E_g^{ec} = 0.92$ eV. The data obtained from the PPyPDG cyclic voltammetry show that the electrochemical oxidation process involves the electron withdrawing from the HOMO of the polypyrrole moiety, while the reduction process involves the electron addition to the LUMO of the dansyl moiety. Therefore, a possible electronic transition between polypyrrole and dansyl groups ($E_g^{ec} = 0.92$ eV) could be expected for an absorption band at $\lambda_{onset} = 1347$ nm. Although, this electronic transition was not observed.

Optical band gap energy E_g^{opt} of PPyPDG was empirically calculated from the respective onset absorption wavelength λ_{onset} , determined from UV-Vis spectrum in CH₂Cl₂. PPyPDG shows an absorption band at $\lambda_{max} = 338$ nm (not shown), similar to the

PyPDG. The corresponding band gap energy was determined from λ_{onset} of PPyPDG as being $E_g^{opt} = 2.72$ eV. The electrochemical band gap, E_g^{ec} of the polymer is clearly lower than the optical gap. This discrepancy shows that the process of absorption and emission associated to the band at 338 nm must occur in strictly related electronic transitions by molecular orbitals HOMO/LUMO of the dansyl chromophore. The pyrrole group (PyPDG) or polymer chain (PPyPDG) is not associated with the fluorescence process. The Stokes shift observed between monomer and polymer emissions occurs due to the change in the molecular dipole moment of these molecules.

In Fig. 7a, we present the emission spectra of the PPyPDG and PyPDG dissolved in dichloromethane, at a temperature of $T = 23$ °C. As one can note, PPyPDG presents a broad emission band that almost covers the entire range of the visible spectrum, with a maximum intensity taking place at $\lambda_f = 562$ nm. Further, a large red shift is observed as compared to the fluorescence of PyPDG, which presents a maximum intensity at 512 nm. Such a red shift of the polymer emission is associated with the enhancement of conjugation length in the polymeric backbone. Due to the broad emission band of PPyPDG, it is interesting to characterize the chromatic sensation of human eyes to this specific fluorescence spectrum from the chromaticity diagram. In what follows, we use the CIE 1931 representation which is based on the tristimulus values of a color, representing the intensity combination of primary colors basis [50]. The chromaticity is represented by a point coordinate (*x*,*y*), which is obtained from the color match functions [51]. In

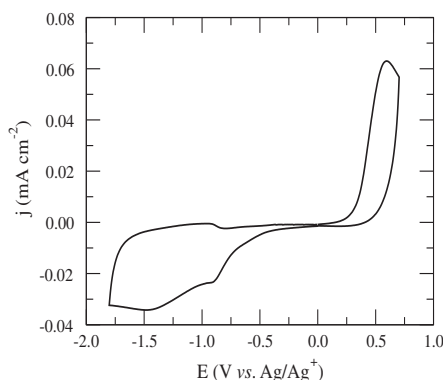


Fig. 6. Cyclic voltammogram of the PPyPDG film deposited onto ITO by casting, recorded in 0.1 mol L⁻¹ LiClO₄/CH₃CN, with $\nu = 0.02$ V s⁻¹.

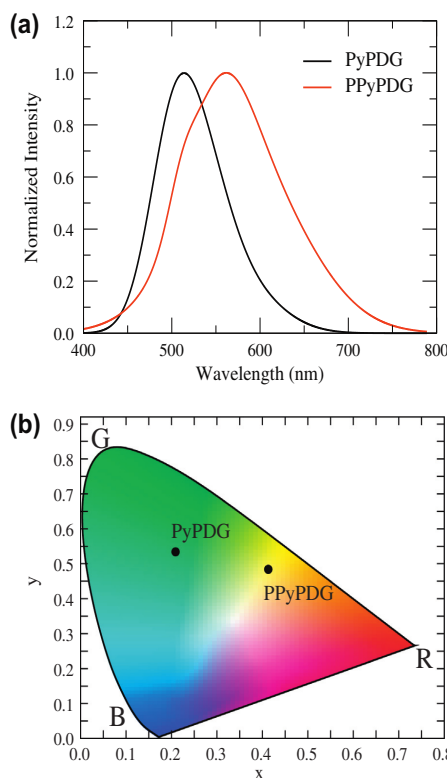


Fig. 7. (a) Emission spectra of PyPDG (black line) and PPyPDG (red line) in CH₂Cl₂, under a 457 nm laser excitation. (b) CIE 1931 chromaticity diagram for the emission of PyPDG and PPyPDG in CH₂Cl₂. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Fig. 7b, we show the CIE 1931 chromaticity diagram for the emission of PyPDG and PPyPDG in CH_2Cl_2 . The chromatic point coordinates are: ($x = 0.413$, $y = 0.484$) for the PPyPDG and ($x = 0.209$, $y = 0.537$) for the PyPDG. We observe that the fluorescence of PyPDG is located in the green region of the chromatic diagram, while the emission of PPyPDG is close to the yellow region.

Summary and conclusion

In summary, we have synthesized a new fluorescent pyrrole derivative (PyPDG) containing the electron donor–acceptor dansyl substituent from a simple route. The thermal and solvatochromic effects on the fluorescence spectra of PyPDG were investigated. We showed that the emission intensity of the PyPDG presents a pronounced enhancement as the solvent temperature is increased, indicating that the fluorescence of this compound consists of a thermally activated process. The variation in the dipole moment of PyPDG molecules upon a photoexcitation was also estimated from the Stokes shift of PyPDG fluorescence in different solvents. The dependence of emission spectra on the temperature and solvent polarity provides a clear evidence that the radiative relaxation from a locally excited state constitutes the major contribution to the fluorescence phenomenon of this compound. Our results show that PyPDG is a promising candidate to be used as a photoactive material in sensor applications, due to the high sensitivity of its fluorescent properties on the temperature and polarity of the environment. Further, we performed the electrochemical and emission characterization of the polymeric material (PPyPDG) obtained from the oxidative polymerization of PyPDG. A broadening and a shift in the emission band of PPyPDG was observed when compared to the original emission band of PyPDG. The resulting polymer is therefore a robust platform to produce light-emitting devices based on electronic properties of pyrrole group and the fluorescence of the dansyl moiety.

Acknowledgments

The authors wish to thank the granting authorities CNPq, CAPES, FINEP (FUNTEL and CTENERG Programs) and FAPEAL for financial support. The authors are particularly thankful to Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Fluidos Complexos (INCT-FCx), Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Nanotecnologia para Marcadores Integrados (INCT-INAMI), and INCT de NanoBioEstruturas e Simulação NanoBioMolecular (INCT – NANO(BIO)SIMES). We also wish to thank Dr. Mark Edgar and Mr. Mark D. Weller (Loughborough University) for NMR and GPC analysis.

References

- [1] S. Günes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, *Chem. Rev.* 107 (2007) 1324–1338.
- [2] Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 1–25.
- [3] U. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 1471–1507.
- [4] B. Ren, F. Gao, Z. Tong, Y. Yan, *Chem. Rev. Lett.* 307 (1999) 55–61.
- [5] C. Reichardt, T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, fourth ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [6] J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, second ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.
- [7] P.F. Aramendia, R.M. Negri, R.S. Román, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 3165–3173.
- [8] Z.R. Grabowski, K. Rotkiewicz, W. Rettig, *Chem. Rev.* 103 (2003) 3899–4031.
- [9] J. Santos-Pérez, C.E. Crespo-Hernández, C. Reichardt, C.R. Cabrera, I. Feliciano-Ramos, L. Arroyo-Ramírez, M.A. Meador, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 4157–4168.
- [10] M.V. der Auweraer, Z.R. Grabowski, W. Rettig, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 2083–2092.
- [11] M.A. Haidekker, T.P. Brady, D. Lichlyter, E.A. Theodorakis, *Biorg. Chem.* 33 (2005) 415–425.
- [12] S. Howell, M. Dakanali, E.A. Theodorakis, M.A. Haidekker, *J. Fluoresc.* 22 (2012) 457–465.
- [13] A. Ito, S. Ishizaka, N. Kitamura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 6641–6649.
- [14] X. Qian, Y. Xiao, Y. Xu, X. Guo, J. Qiana, W. Zhu, *Chem. Commun.* 46 (2010) 6418–6436.
- [15] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burn, A.B. Holmes, *Nature* 347 (1990) 539–541.
- [16] S.J. Evenson, M.J. Mumm, K.L. Pokhodnya, S.C. Rasmussen, *Macromolecules* 44 (2011) 835–841.
- [17] A.K.A. Almeida, J.M.M. Dias, A.J.C. Silva, M. Navarro, J. Tonholo, A.S. Ribeiro, *Syn. Met.* 171 (2013) 45–50.
- [18] E.C. Buruiana, A.L. Chibac, T. Buruiana, V. Musteata, *J. Lumin.* 131 (2011) 1492–1501.
- [19] S.R. Forrest, *Nature* 428 (2004) 911–918.
- [20] R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos Santos, J.L. Brédas, M. Lögdlund, W.R. Salaneck, *Nature* 397 (1999) 121–128.
- [21] H. Sirringhaus, N. Tessler, R.H. Friend, *Science* 280 (1999) 1741–1744.
- [22] G. Yu, J. Gao, J.C. Hummelen, F. Wudl, A.J. Heeger, *Science* 270 (1995) 1789–1791.
- [23] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, *Nat. Mater.* 4 (2005) 864–868.
- [24] J.R. Reynolds, A.R. Katritzky, J. Soloducho, S. Belyakov, G.A. Sotzing, M. Pyo, *Macromolecules* 27 (1994) 7225–7227.
- [25] S.-N. Ding, S. Cosnier, M. Holzinger, X. Wang, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1423–1426.
- [26] J. Travas-Sejdic, H. Peng, P.A. Kilmartin, M.B. Cannell, G.A. Bowmaker, R.P. Cooney, C. Soeller, *Syn. Met.* 152 (2005) 37–40.
- [27] T. Konry, A. Novoa, Y. Shemer-Avni, N. Hanuka, S. Cosnier, A. Lepellec, R.S. Marks, *Anal. Chem.* 77 (2005) 1771–1779.
- [28] A. Riul Jr., A.M. Gallardo Soto, S.V. Mello, S. Bone, D.M. Taylor, L.H.C. Mattoso, *Syn. Met.* 132 (2003) 109–116.
- [29] J. Jatana, M. Josowicz, *Nat. Mater.* 2 (2003) 19–24.
- [30] M. Gerard, A. Chaubey, B.D. Malhotra, *Biosens. Bioelectron.* 17 (2002) 345–359.
- [31] M. Asano, F.M. Winnik, T. Yamashita, K. Horie, *Macromolecules* 28 (1996) 5861–5866.
- [32] M.D. Disney, J. Zheng, T.M. Swager, P.H. Seeberger, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 13343–13346.
- [33] I. Grabchev, X. Qian, Y. Xiao, R. Zhang, *New J. Chem.* 26 (2002) 920–925.
- [34] A.J.C. da Silva, J.G. Silva Jr., S. Alves Jr., J. Tonholo, A.S. Ribeiro, *J. Braz. Chem. Soc.* 22 (2011) 1808–1815.
- [35] A.P.P. Praxedes, A.J.C. da Silva, R.C. da Silva, R.P.A. Lima, J. Tonholo, A.S. Ribeiro, I.N. de Oliveira, *J. Colloid Interface Sci.* 376 (2012) 255–261.
- [36] N. San-José, A. Gómez-Valdemoro, P. Estevez, F.C. García, F. Serna, J.M. García, *Eur. Polym. J.* 44 (2008) 3578–3587.
- [37] V. Cimrová, D. Výprachtický, H.-H. Hörhold, *J. Polym. Sci. A* 49 (2011) 2233–2244.
- [38] A.S. Ribeiro, A. Kanazawa, N.M.A.F. Navarro, J.C. Moutet, M. Navarro, *Tetrahedron: Asymmetry* 10 (1999) 3735–3745.
- [39] Y.-H. Li, L.-M. Chan, L. Tyer, R.T. Moody, C.M. Himel, D.M. Hercules, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 3118–3126.
- [40] B. Bednář, J. Trněná, P. Svoboda, Š. Vajda, V. Fidler, K. Procházka, *Macromolecules* 24 (1991) 2054–2059.
- [41] R. Métivier, I. Leray, B. Valeur, *Chem. Eur. J.* 10 (2004) 4480–4490.
- [42] M. Ravi, A. Samanta, T.P. Radhakrishnan, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 9133–9136.
- [43] M. Ravi, A. Samanta, T.P. Radhakrishnan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 91 (1995) 2739–2742.
- [44] N. Dash, G. Krishnamoorthy, *Spectrochim. Acta A* 95 (2012) 540–546.
- [45] S.K. Saha, P. a Purkayastha, A.B. Das, S. Dhara, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 199 (2008) 179–187.
- [46] J.L. Bredas, R. Silbey, D.X. Boudreau, R.R. Chance, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6555–6559.
- [47] D.M. deLeeuw, M.M.J. Simenon, A.R. Brown, R.E.F. Einerhand, *Syn. Met.* 87 (1997) 53–59.
- [48] A. Misra, P. Kumar, R. Srivastava, S.K. Dhawan, M.N. Kamalasanan, S. Chandra, *Indian J. Pure Appl. Phys.* 43 (2005) 921–925.
- [49] N. Tewari, N.K. Joshi, R. Rautela, R. Gahlaut, H.C. Joshi, S. Pant, *J. Mol. Liq.* 160 (2011) 150–153.
- [50] H.R. Kang, *Computational Color Technology*, SPIE Press, Washington, 1993.
- [51] E.M. Nascimento, F.M. Zanetti, M.L. Lyra, I.N. de Oliveira, *Phys. Rev. E* 81 (2010) 031713.